

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4040392号
(P4040392)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

| | |
|--------------|-------------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| G03F 7/039 | (2006.01) G03F 7/039 601 |
| G03F 7/004 | (2006.01) G03F 7/004 503A |
| C08F 20/24 | (2006.01) C08F 20/24 |
| C08F 22/38 | (2006.01) C08F 22/38 |
| C08F 28/02 | (2006.01) C08F 28/02 |

請求項の数 3 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-241946 (P2002-241946)
 (22) 出願日 平成14年8月22日 (2002.8.22)
 (65) 公開番号 特開2004-78105 (P2004-78105A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日 (2004.3.11)
 審査請求日 平成17年4月19日 (2005.4.19)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 百田 淳
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

最終頁に続く

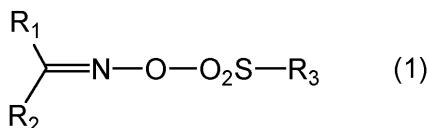
(54) 【発明の名称】ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 下記一般式(1)で表されるオキシムスルホネート化合物、
 (B) 下記一般式(X)で表される構造単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び、
 (C) 一般式(2)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含有するフルオロ脂肪族含有高分子化合物とを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】

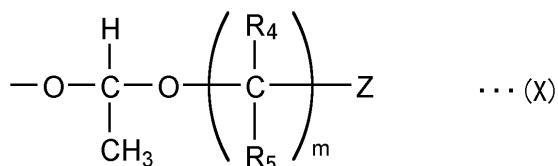


10

一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。R₁とR₂は結合して環を形成してもよい。R₃はアルキル基又はアリール基を表す。

また、R₁とR₂は、単結合又は連結基を介して、別の一般式(1)で表される化合物のR₁またはR₂と結合されていても良い。

【化2】

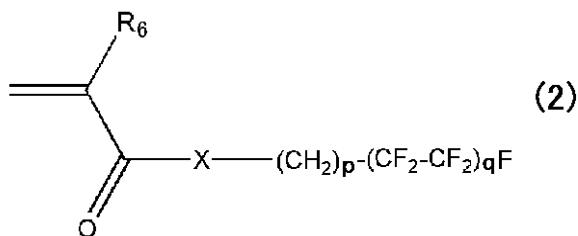


一般式(X)中、R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Zはアルキル基を表す。

mは1～20の整数を表す。

10

【化3】



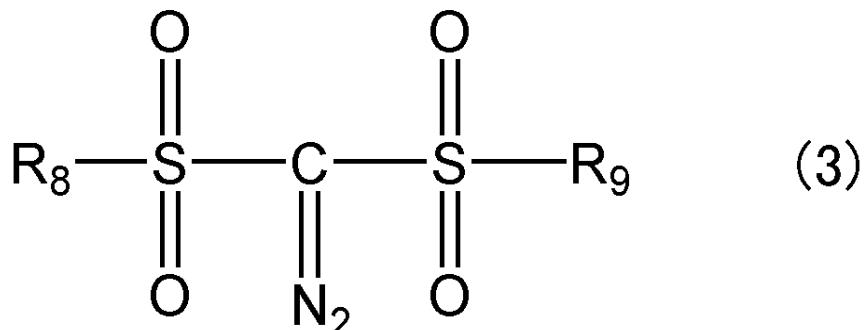
一般式(2)においてR₆は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R₇)-を表し、pは1以上6以下の整数、qは2～4の整数を表す。R₇は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

20

【請求項2】

更に下記一般式(3)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化4】



30

一般式(3)中、R₈及びR₉は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

40

【請求項3】

請求項1又は2に記載のフォトレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

50

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

また、化学増幅系レジスト組成物には、ストリエーションなどを無くし、塗布性を向上させるために、界面活性剤を配合することが一般的である。一般的な界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系界面活性剤のほか、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーやアクリル酸系若しくはメタクリル酸系（共）重合ポリマーなどをあげることができる。更に、特公平7-21626にはアルカリ可溶性樹脂、少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する有機溶剤、フッ素系界面活性剤及び放射線感応性物質よりなることを特徴とする半導体微細加工用レジスト組成物が開示されている。また、特開平7-246873号公報には特定構造の溶剤とフッ素系界面活性剤との組み合わせ及び特開2000-162768公報には特定構造のフッ素系界面活性剤を用いた化学増幅系フォトレジスト組成物が開示されている。10

【0004】

近年の微細化の流れ、及び高スループットへ向けて、露光によるエラーを減らすことが重要となってきているが、上述のような従来のレジストでは、現像時の欠陥発生の問題があり、そのため歩留まりの著しい低下を招いていた。20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、現像欠陥の発生を著しく低減したポジ型感光性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型感光性組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

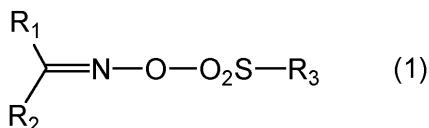
即ち、本発明に係るポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。30

【0007】

(A) 下記一般式(1)で表されるオキシムスルホネート化合物、
(B) 下記一般式(X)で表される構造単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び、
(C) 一般式(2)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含有するフルオロ脂肪族含有高分子化合物とを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0008】

【化5】



【0009】

一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。R₁とR₂は結合して環を形成してもよい。R₃はアルキル基又はアリール基を表す。

また、R₁とR₂は、単結合又は連結基を介して、別の一般式(1)で表される化合物のR₁またはR₂と結合されても良い。

【0010】

10

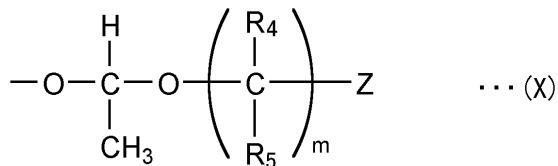
20

30

40

50

【化6】



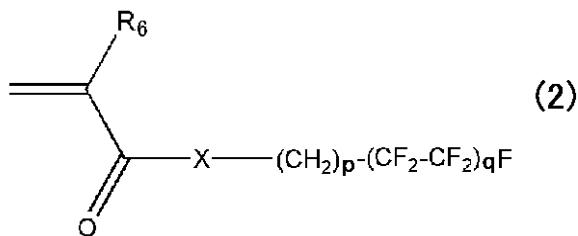
【0011】

一般式(X)中、R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Zはアルキル基を表す。

mは1～20の整数を表す。

【0012】

【化7】



10

20

【0013】

一般式(2)においてR₆は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R₇)-を表し、pは1以上6以下の整数、qは2～4の整数を表す。R₇は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

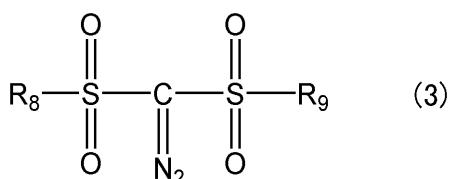
【0014】

(2)更に下記一般式(3)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

【化8】

30



【0016】

一般式(3)中、R₈及びR₉は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

【0017】

40

【発明の実施の形態】

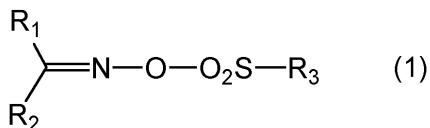
以下本発明を詳細に説明する。

【0018】

(1)一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)(A成分)

【0019】

【化9】



【0020】

上記一般式(1)で表される化合物は、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、エレクトロンビーム等、パターニングする際に使用される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)である。

一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。R₁とR₂は結合して環を形成してもよい。R₃はアルキル基又はアリール基を表す。

また、R₁とR₂は、単結合又は連結鎖を介して、別的一般式(1)で表される化合物のR₁またはR₂と結合されていても良い。

【0021】

R₁及びR₂としての各基は、好ましくは炭素数1～16であり、置換基を有していてもよい。

R₃としての各基は、好ましくは炭素数1～16、より好ましくは2～12であり、置換基を有していてもよい。

R₁、R₂、R₃としてのアルキル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、炭素数1～16個のアルキル基が好ましい。直鎖又は分岐アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ-t-ブチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロウンデシル基、1,1-ビストリフルオロメチルエチル基等が挙げられる。

環状アルキル基としては、炭素数3～8が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0022】

R₁及びR₂としてのアルケニル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、炭素数2～16個のアルケニル基が好ましい。直鎖又は分岐のアルケニル基としては、例えば、アリル基、メタリル基、ビニル基、メチルアリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1,3-ペンタジエニル基、5-ヘキセニル基、2-オキソ-3-ペンテニル基、デカペンタエニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。

環状アルケニル基としては、シクロブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、ビシクロ[4.2.4]ドデカ-3,7-ジエン-5-イル基等が挙げられる。

【0023】

R₁及びR₂としてのアルキニル基は、炭素数2～16が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、4-ヘキシニル基、2-オクチニル基、フェニルエチニル基、シクロヘキシルエチニル基等が挙げられる。

【0024】

R₁、R₂及びR₃としてのアリール基は、より好ましくは炭素数5～16であり、更に好ましくはフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数6～14個のものが挙げられる。

複素環基としては、好ましくは炭素数5～16であり、上記アリール基の環構成原子をハテロ原子で置き換えたものを挙げることができる、例えば、チオフェンフリル基、チエニル基等を挙げることができる。

【0025】

上記の各基が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、R₁としての

10

20

30

40

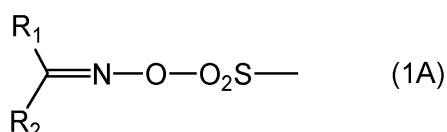
50

アルキル基と同様のもの、好ましくは炭素数1～4)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～14)、アルキルチオ基、アラルキル基(好ましくは炭素数6～14、例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基)、下記一般式(1A)で示される基等が挙げられる。

【0026】

【化10】

10



【0027】

上記式中、R₁及びR₂は、前記一般式(1)中のR₁及びR₂と同義である。

20

【0028】

R₁とR₂は、単結合又は連結鎖を介して、別の一般式(1)で表される化合物のR₁またはR₂と結合されていても良い。即ち、一般式(1)で表される化合物は、オキシムスルホネート構造が連結鎖を介して2つ又は3つ有するものも包含する。

連結鎖としては、例えば、アルキレン鎖(好ましくは炭素数1～10)、アルケニレン鎖(好ましくは炭素数1～10)、アルキニリン鎖(好ましくは炭素数1～10)、フェニレン、フリーレン、チエニレン、-O-、-S-、-N-、及び-CO-、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。

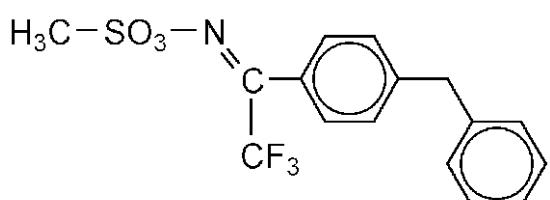
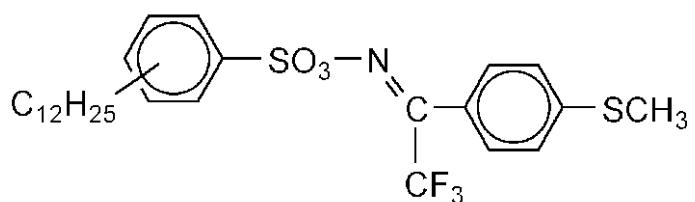
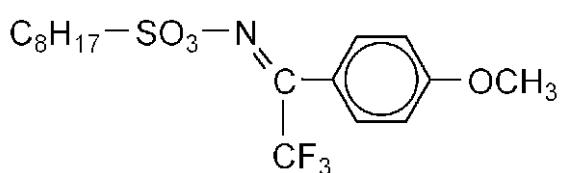
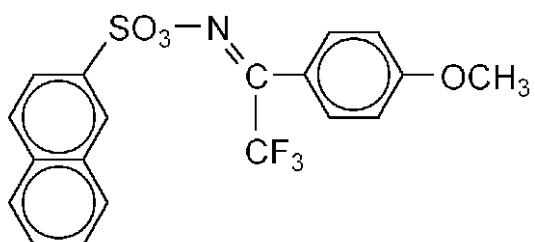
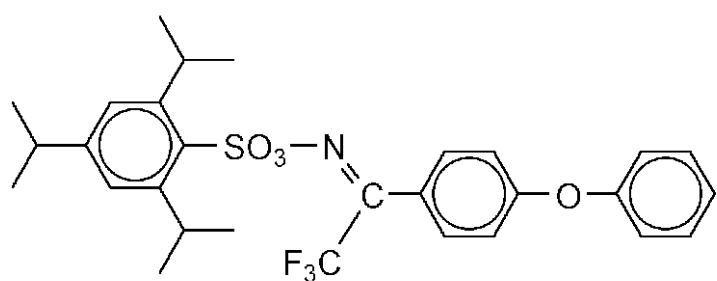
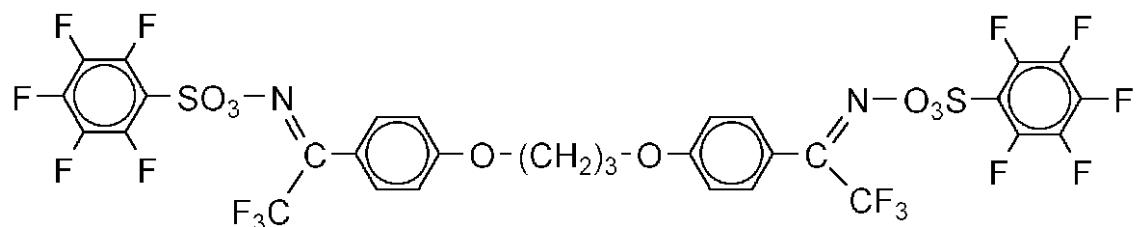
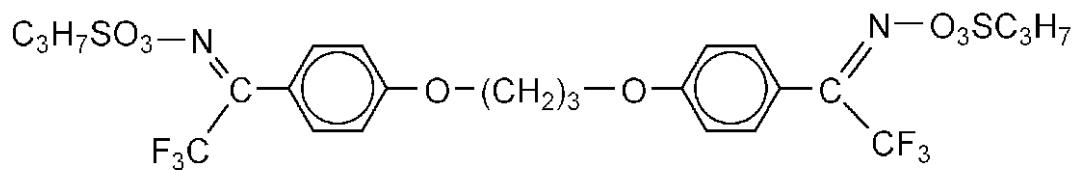
【0029】

一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

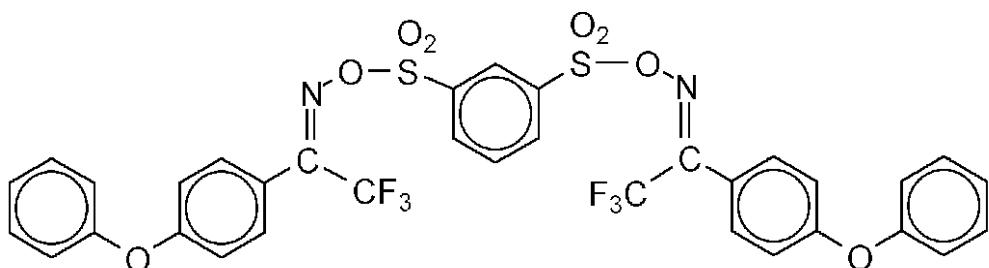
30

【0030】

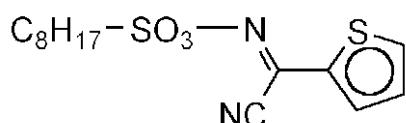
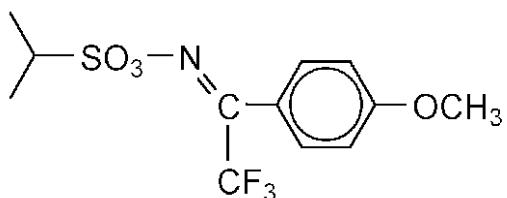
【化11】



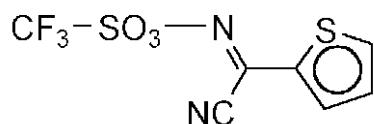
【0031】
【化12】



10



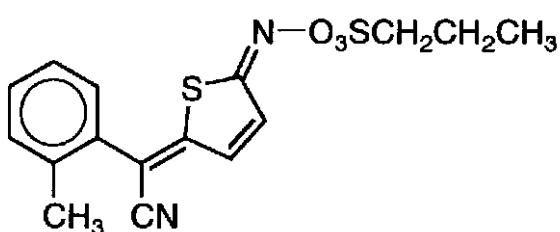
20



【 0 0 3 2 】

【化 1 3】

30



[0 0 3 3]

上記(b)成分である、一般式(1)で表される化合物は、例えばS.R.Sandler & W.Karo, *Organic functionalgroup preparations*, Vol.3, Academic Press)に記載された、例えば、ケトン類とヒドロキシルアミン又はその塩との反応、若しくは、「活性」メチレン基を亜硝酸又は重硝酸アルキルによりニトロソ化することにより合成されるオキシム化合物と、所望の酸八口ゲン化物との反応により得る事ができる。

40

(0 0 3 4)

上記一般式(1)で表される化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1~1.0質量%、好ましくは0.25~0.8質量%、更に好ましくは0.5~0.4質量%である。

(0 0 3 5)

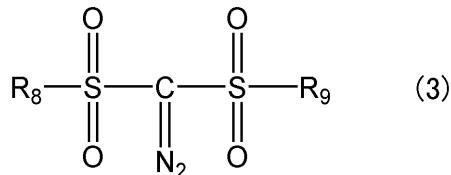
[2] 本発明のレジスト組成物は、放射線又は活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）として、更に下記一般式（3）で表されるジアゾジスルホン化

50

合物を含有することが好ましい。

【0036】

【化14】



10

【0037】

R_8 及び R_9 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

R_8 及び R_9 としてのアルキル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、また置換基を有していてもよい。直鎖又は分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 4、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基が挙げられる。

環状アルキル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 8、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

R_8 及び R_9 としてのアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくはフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。

20

【0038】

上記の R_8 及び R_9 におけるアルキル基、アリール基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、溴素原子）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等が挙げられる。アリール基については、置換基として更にアルキル基を挙げることができる。ここでアルキル基は上記で挙げたものと同様である。

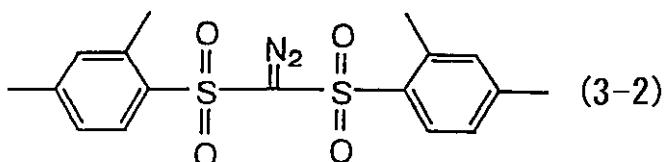
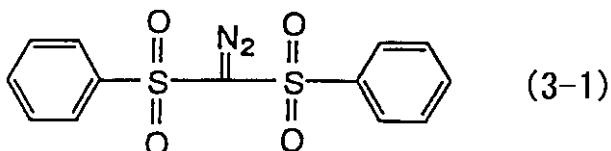
【0039】

一般式 (3) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

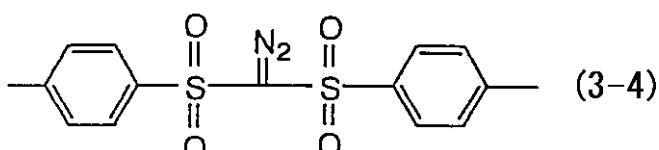
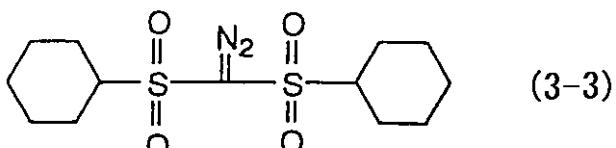
30

【0040】

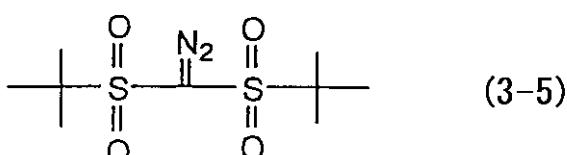
【化15】



10



20

**【 0 0 4 1 】**

また、一般式(3)で表される化合物は、例えば、特許第3024621号に開示されている、ビススルホニルメタンをトルエンスルホニルアジドでジアゾ化する方法で合成することができる。

30

【 0 0 4 2 】

上記一般式(3)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、0.01~7質量%、好ましくは0.05~5質量%、更に好ましくは0.1~3質量%である。

【 0 0 4 3 】

一般式(1)で表される化合物と一般式(3)で表わされる化合物の比率(質量比)は、好ましくは90/10~15/85、更に好ましくは80/20~20/80、特に好ましくは70/30~40/60である。

【 0 0 4 4 】

本発明においては、他の光酸発生剤を併用してもよい。

40

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【 0 0 4 5 】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物を挙げることができる。

50

【0046】

本発明の上記特定の酸発生剤の合計と併用しうる光酸発生剤の量は、一般式(1)及び一般式(3)で表わされる光酸発生剤の総量100質量部に対し、通常80質量部以下である。

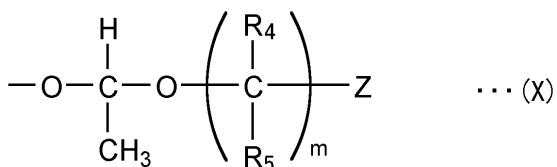
【0047】

[3]酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B成分)
本発明のレジスト組成物は、酸の作用により分解する基(酸分解性基)として一般式(X)
で表される構造単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が
増大する樹脂を含有する。

【0048】

10

【化16】



【0049】

一般式(X)中、R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Zはアルキル基を表す。

20

mは1~20の整数を表す。

【0050】

R₄及びR₅としてのアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、また、置換基を有していてもよい。

直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは1~20であり、例えは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。

分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは1~20であり、例えは、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。

30

環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3~30、さらに好ましくは3~20であり、例えは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられる。

【0051】

一般式(X)におけるZとしてのアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、また、置換基を有していてもよい。

【0052】

40

直鎖又は分岐アルキル基としては、好ましくは、炭素数1~10であり、例えは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基等を挙げることができる。

環状アルキル基としては、好ましくは、炭素数3~8であり、例えは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0053】

50

また、上記基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、上記のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等のアルコキカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げができる。10

これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

【0054】

上記の酸分解性基を有する樹脂は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物である。

【0055】

上記の酸分解性基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。20

【0056】

次に、酸分解性基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH、好ましくは-R⁰-COOHもしくは-Ar-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

ここで、-R⁰-は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0057】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- -メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。30

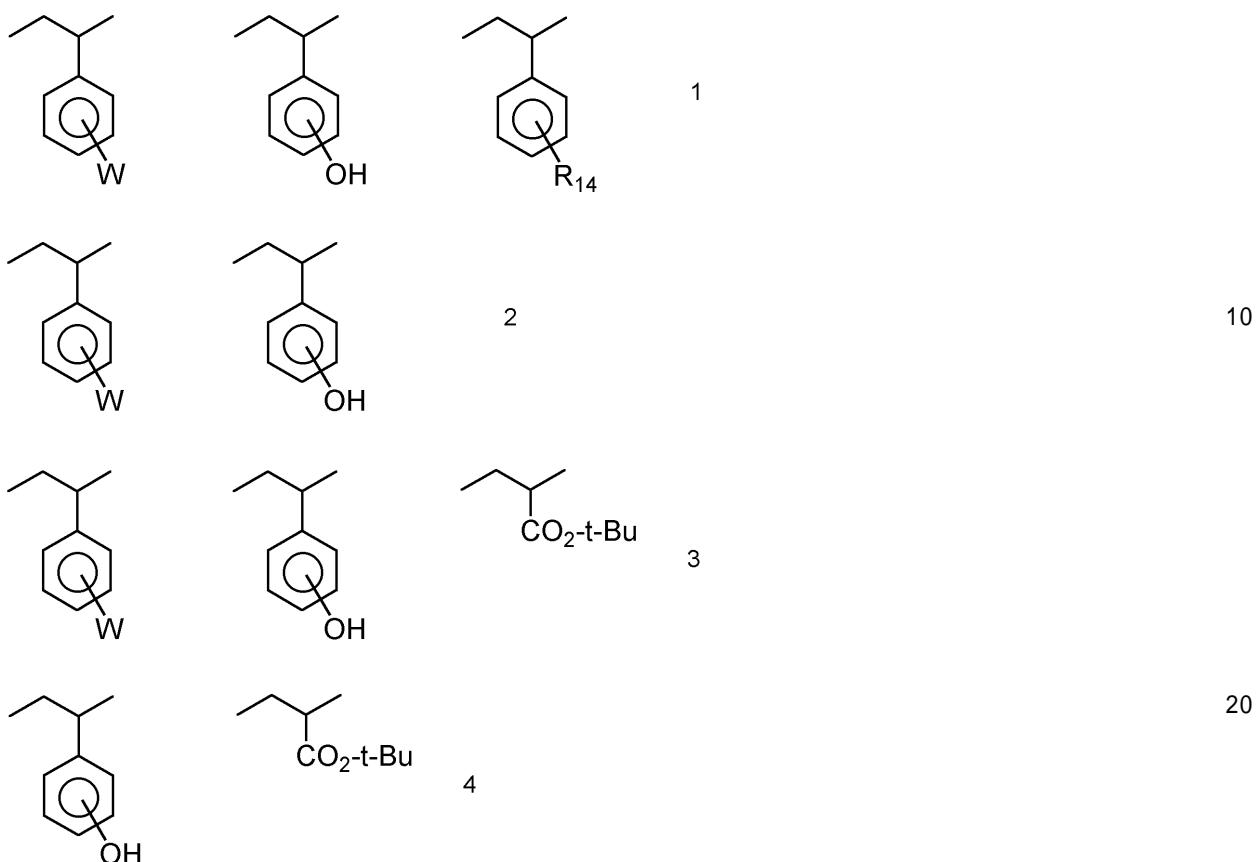
上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類、アルキルスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブチルスチレンがより好ましい。40

【0058】

本発明において、好ましく使用される樹脂としては、例えば下記に示されるようなものが挙げられる。これらの樹脂は、Krfエキシマレーザー露光によりパターン形成をする場合に特に好ましく使用することができる。

【0059】

【化17】



【0060】

上記式中、Wは上記一般式(X)で表される酸分解性基を表す。R¹⁴は酸安定基を表す。

【0061】

R¹⁴における酸の作用により分解しない基(酸安定基という)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。
30

R¹⁴の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましい。

【0062】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

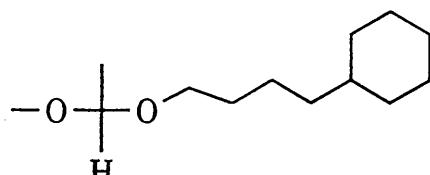
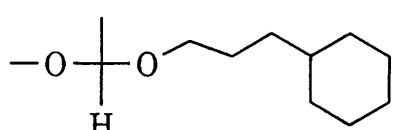
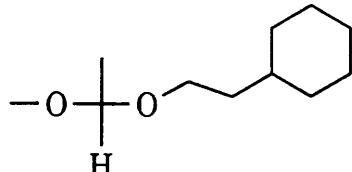
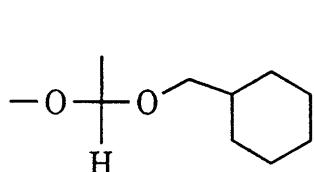
アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロプノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2~7個のものが好ましい。

【0063】

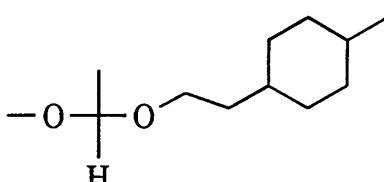
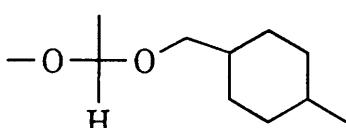
一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0064】

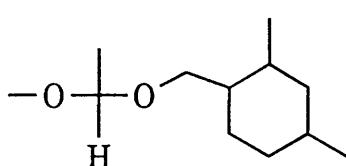
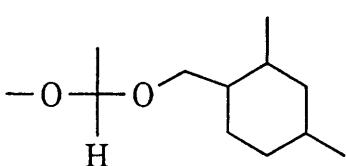
【化18】



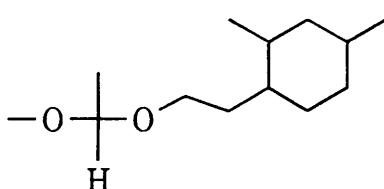
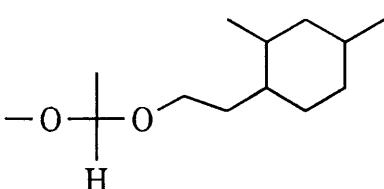
10



20



30



40

【0065】

本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%~50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~30モル%である。

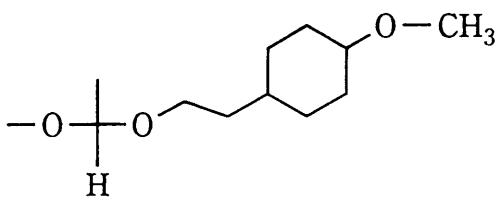
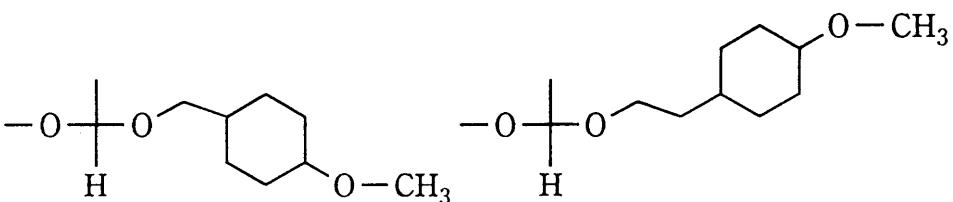
【0066】

本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0067】

上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂

50



と既知の方法により反応させることで得ることができる。

反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

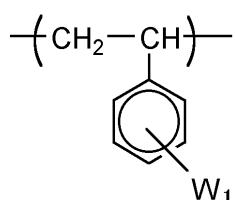
また、別 の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

【0068】

上記樹脂において、一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(VI)で示される構造単位を挙げることができる。

【0069】

【化19】



(VI)

10

20

【0070】

一般式(VI)における置換基W₁は、上記一般式(X)で示される基を表す。

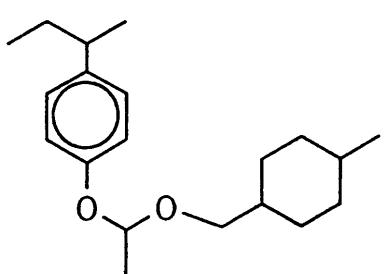
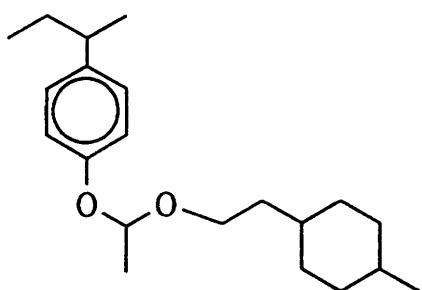
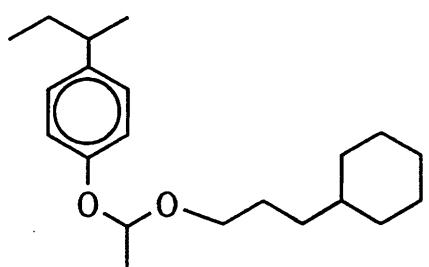
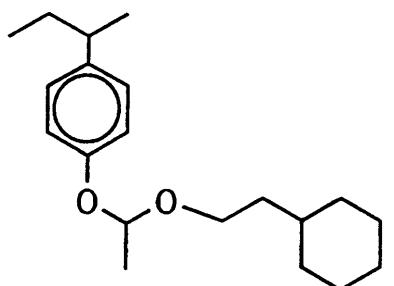
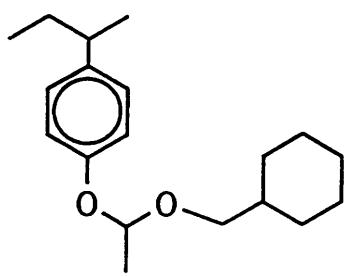
【0071】

このような一般式(VI)で示される構造単位の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

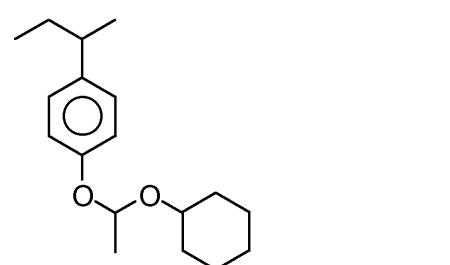
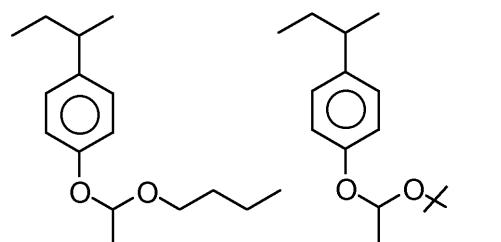
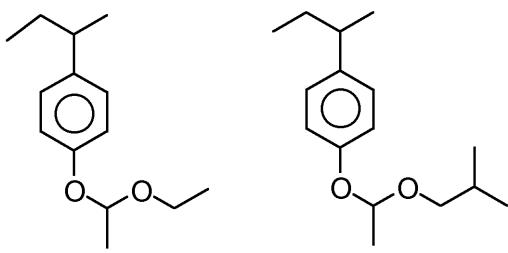
30

【0072】

【化20】



【0073】
【化21】



10



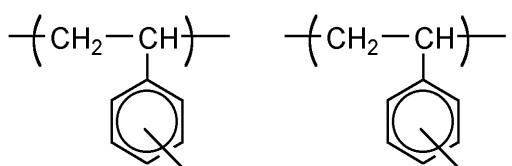
20

【0074】

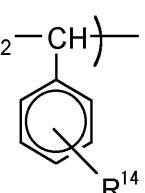
一般式(VI)と共に重合できる好ましい繰り返し単位としては、下記一般式(VII)、下記一般式(VIII)で表される構造単位を挙げることができる。

前述の構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することができる。また、この構造単位を導入することによって矩形性の優れたプロファイルを達成できる。さらには、一般式(VI)で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

30

【0075】**【化22】**

(VII)



(VIII)

【0076】

R¹⁴における酸の作用により分解しない基(酸安定基といふ)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。

R¹⁴の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましい。

【0077】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

40

50

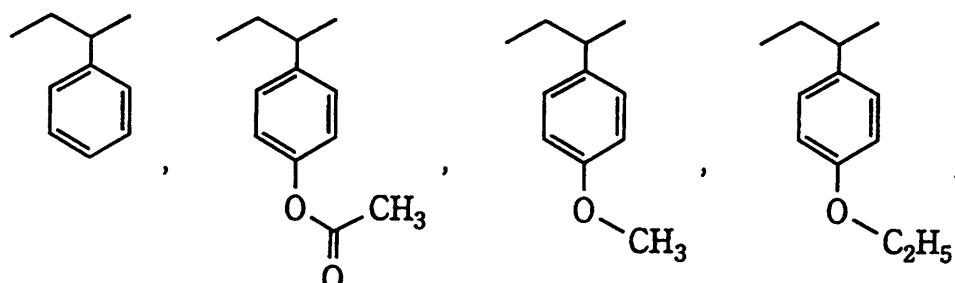
アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～7個のものが好ましい。

【0078】

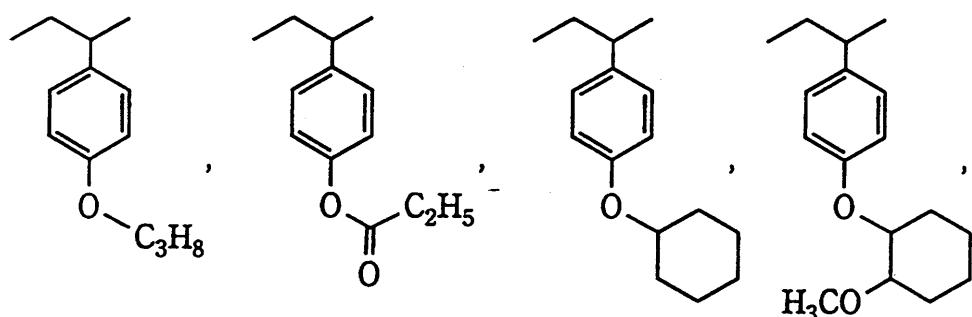
このような一般式(VIII)で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

【化23】



10



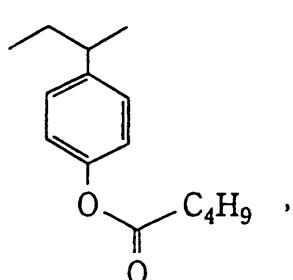
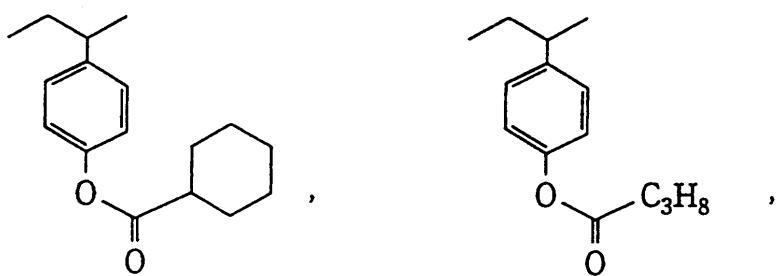
20



30

【0080】

【化24】



10

【0081】

これら一般式(VII)、又は一般式(VIII)で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

20

【0082】

本発明の樹脂としては、前記一般式(VI)、一般式(VII)からなるもの、前記一般式(VI)、前記一般式(VII)、前記一般式(VIII)からなるもの、一般式(VI)、一般式(VI)とt-ブチルアクリレートからなるもの等を挙げることができる。

20

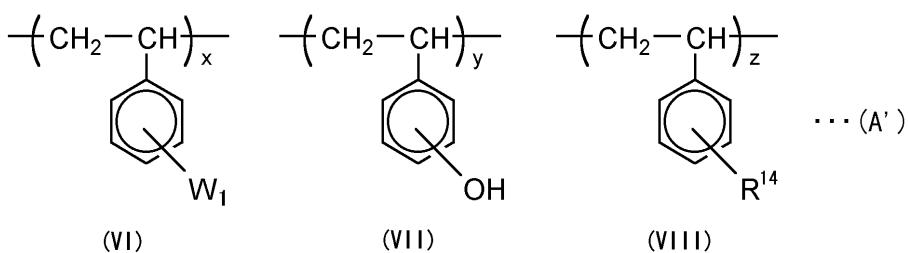
【0083】

尚、本発明の樹脂としては、下記に示す上記の一般式(VI)、一般式(VII)、一般式(VIII)からなるもの(樹脂(B'))を含むブレンドが好ましい。

【0084】

【化25】

30



【0085】

40

一般式(VI)～(VIII)中、R¹⁴は前記酸安定基を表す。W₁は前記一般式(X)で示される基を表す。

x、yは1～100、zは0～100、但し x + y + z = 100

【0086】

前記一般式(VI)、一般式(VII)からなる本発明の樹脂において、一般式(VI)で表される繰り返し単位の含有比率は、10モル%以上45モル%以下、好ましくは15モル%以上40モル%以下である。

【0087】

前記一般式(VI)、一般式(VII)とt-ブチルアクリレートからなる樹脂における各繰り返し単位の含有比率は、一般式(VI)が0モル%以上20モル%以下でt-ブチルア

50

リレートが5モル%以上25モル%以下、好ましくは、一般式(VI)が5モル%以上20モル%以下でt-ブチルアクリレートが10モル%以上20モル%以下である。

【0088】

本発明において、樹脂が含有していてもよい樹脂(B')のx、y、z比は下記条件を満足することが好ましい。

【0089】

$z = 0$ の場合

$0.05 < x / (x + y) < 0.50$ 、より好ましくは $0.1 < x / (x + y) < 0.45$ $z > 0$ の場合

1 $0.05 < x / (x + y + z) < 0.35$,

2 $0.005 < z / (x + y + z) < 0.25$,

3 $x = z$,

4 $0.5 < x / (x + z) < 0.95$

10

より好ましくは

1 $0.1 < x / (x + y + z) < 0.25$,

2 $0.01 < z / (x + y + z) < 0.15$,

3 $x = z$,

4 $0.5 < x / (x + y) < 0.85$

【0090】

本発明の樹脂は上記条件を満足することにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

20

【0091】

一般式(VI)、一般式(VII)又は一般式(VIII)で示される繰り返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰り返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせて樹脂中に存在させてもよい。

また本発明のポジ型フォトレジスト組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

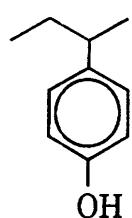
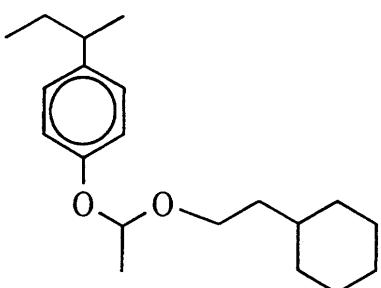
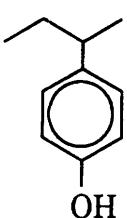
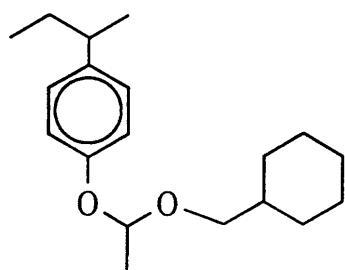
【0092】

このような本発明の樹脂の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

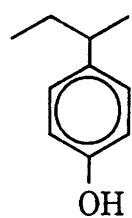
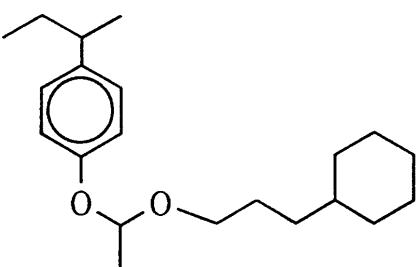
30

【0093】

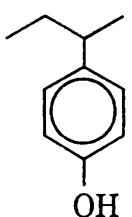
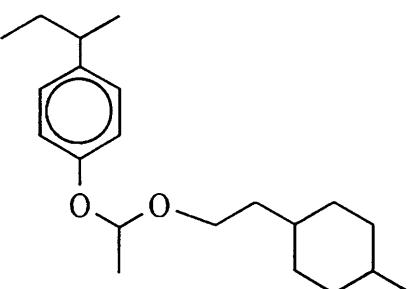
【化26】



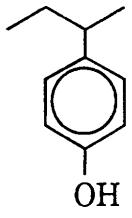
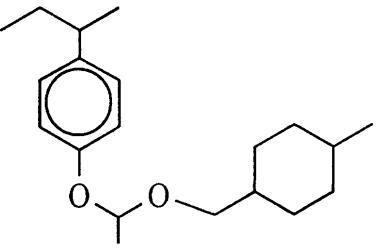
10



20

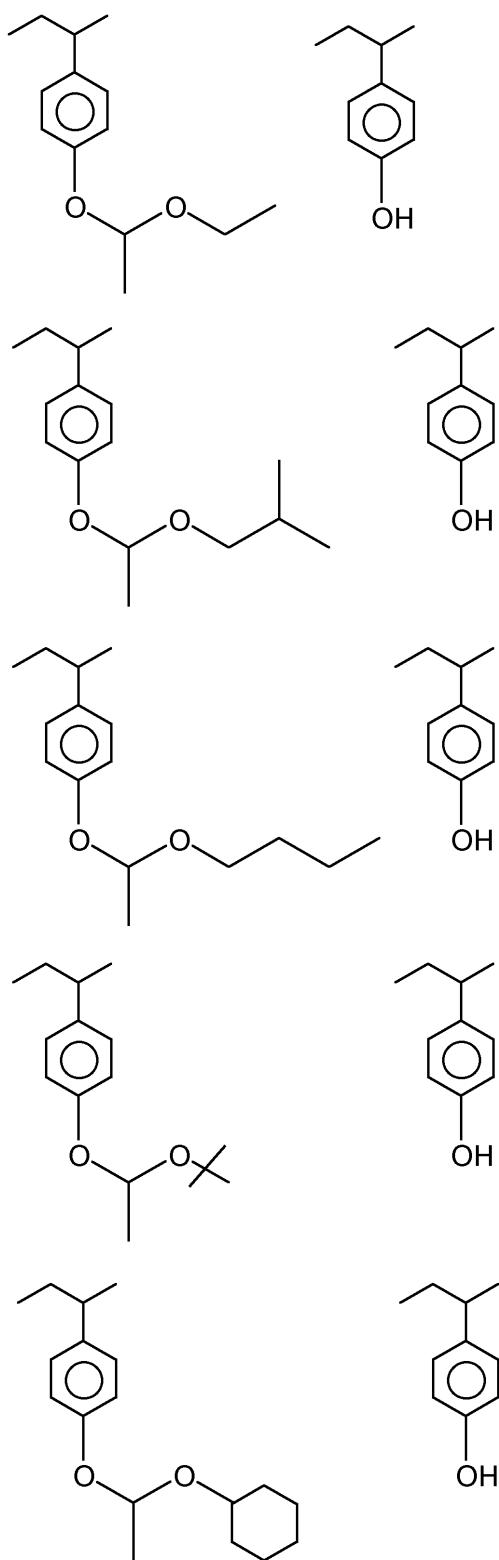


30

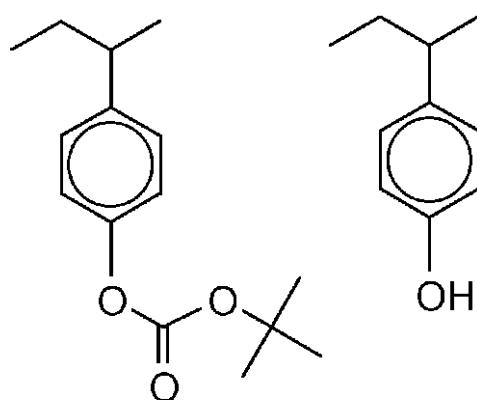


40

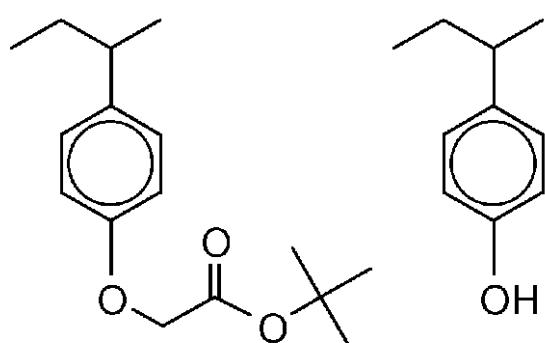
【0094】
【化27】



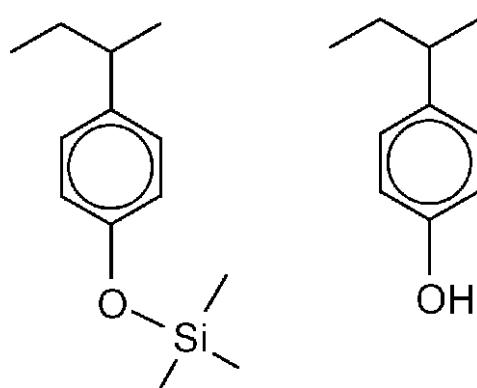
【 0 0 9 5 】
【 化 2 8 】



10



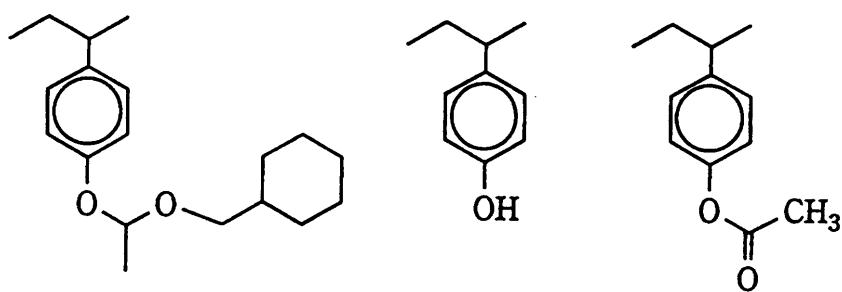
20



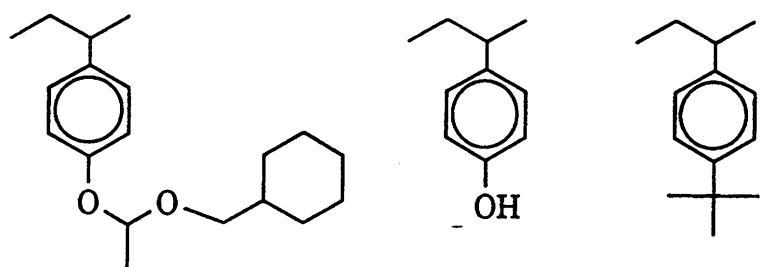
30

【0096】
【化29】

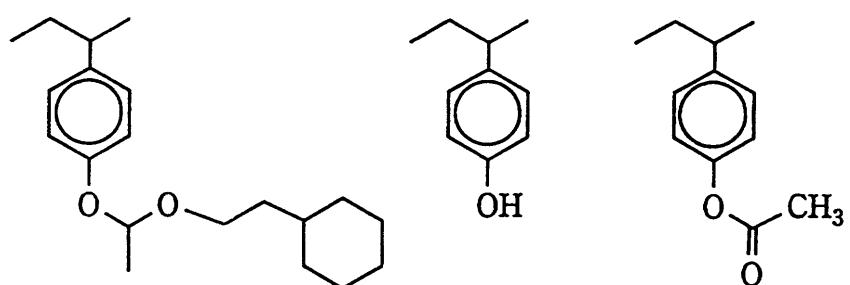
40



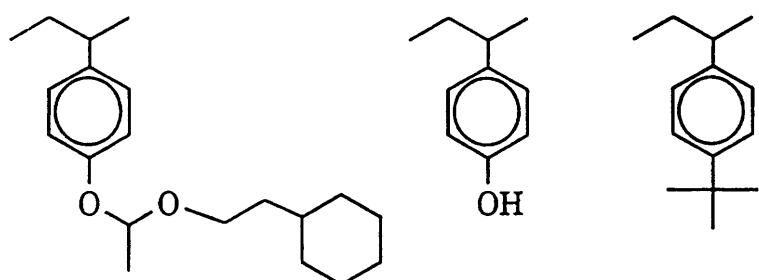
10



20



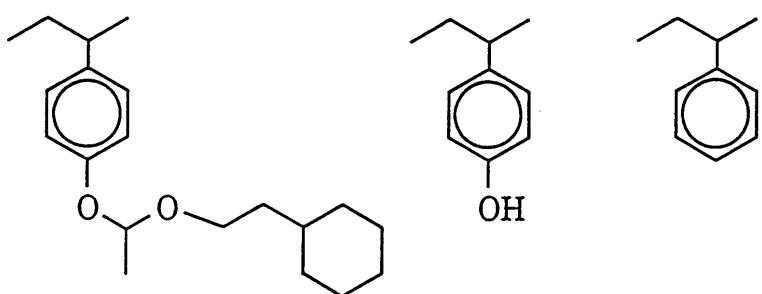
30



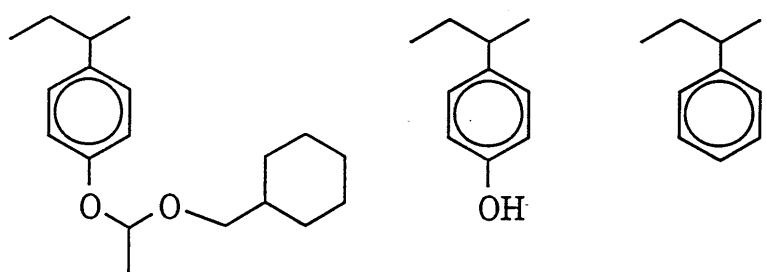
【0097】

【化30】

40



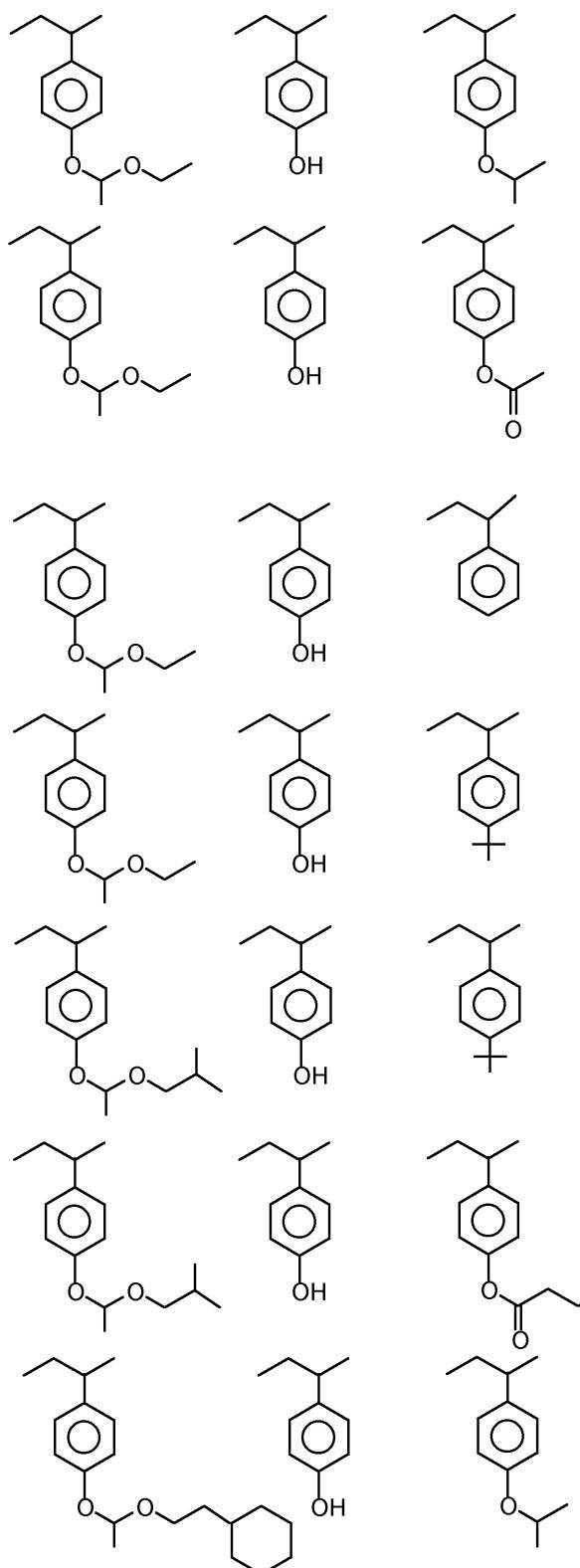
10



【0098】

【化31】

20



【0099】

上記樹脂の分子量は、重量平均 (M_w : ポリスチレン標準) で 2,000 以上、好ましくは 3,000 ~ 200,000 であり、より好ましくは 5,000 ~ 70,000 である。また、分散度 (M_w / M_n) は、好ましくは 1.0 ~ 4.0、より好ましくは 1.0 ~ 3.5、特に好ましくは 1.0 ~ 3.0 であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。

【0100】

上記樹脂のポジ型フォトレジスト組成物中（塗布溶媒を除く）の含有量は、好ましくは 5

0 ~ 99 質量%、更に好ましくは 75 ~ 98 質量%である。

【0101】

[4] フルオロ樹脂族含有高分子化合物 (C)

本発明で使用されるフルオロ脂肪族基含有高分子化合物 (C) は、上記一般式 (2) で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を有する重合体 (以降、フッ素系ポリマーともいいう) である。

本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記要件を満たすかぎり限定されないが、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、及びこれらに共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体が有用である。

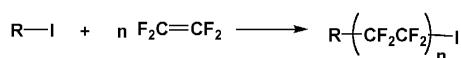
【0102】

本発明にかかるフッ素系ポリマーにおけるフルオロ脂肪族基の一つは、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) もしくはオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものである。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修: 石川延男、発行: 株式会社シーエムシー、1987) の 117 ~ 118 ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) の 747 - 752 ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、ヨウ化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテローゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である (Scheme-1 に例を示した)。

【0103】

【化32】

Scheme1



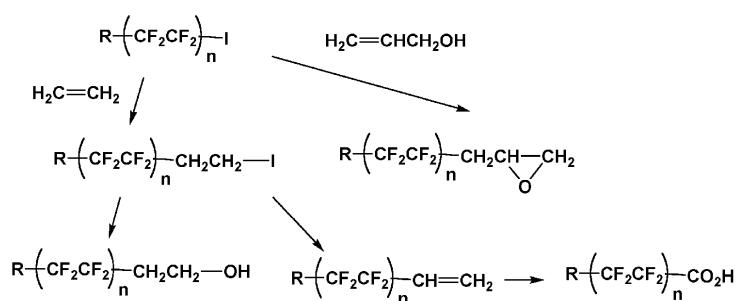
【0104】

得られた、末端ヨウ素化テロマーは通常、例えば [Scheme2] のごとき適切な末端化学修飾を施され、フルオロ脂肪族化合物へと導かれる。これらの化合物は必要に応じ、さらに所望のモノマー構造へと変換されフルオロ脂肪族基含有ポリマーの製造に使用される。

【0105】

【化33】

Scheme2



【0106】

本発明の一般式 (2) においては、R₆ は水素原子またはメチル基を表し、X は酸素原子、イオウ原子、または -N(R₇) - を表す。ここで R₇ は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。X は酸素原子がより好ましい。

一般式 (2) 中の p は 1 以上 6 以下の整数が好ましく、2 が特に好ましい。

10

20

30

40

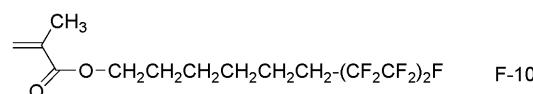
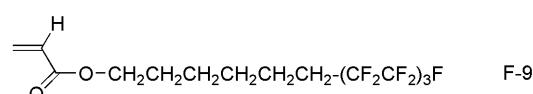
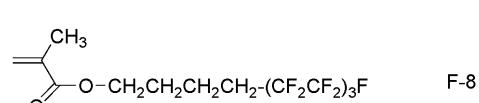
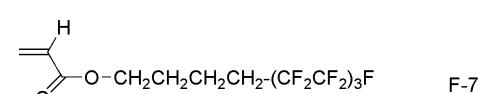
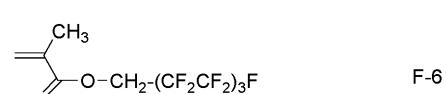
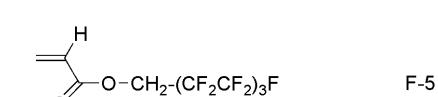
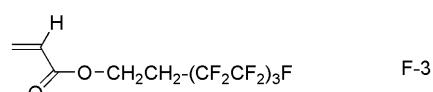
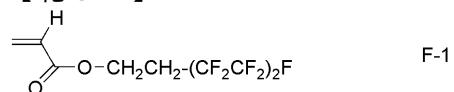
50

一般式(2)中のqは2~4であって、2~4の混合物を用いてもよい。

一般式(2)で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマーのより具体的なモノマーの例を以下にあげるがこの限りではない。

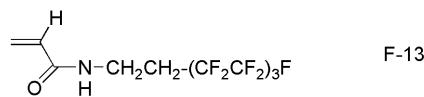
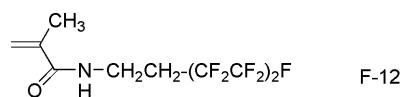
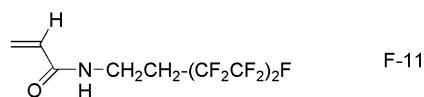
【0107】

【化34】

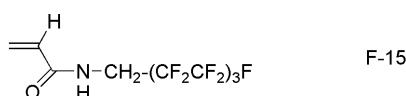
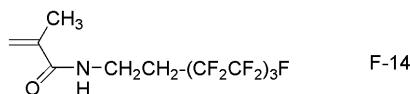


【0108】

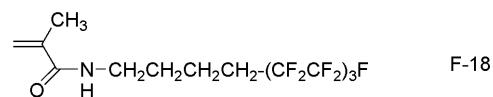
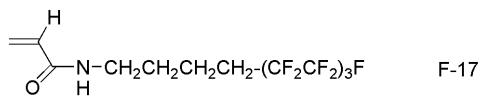
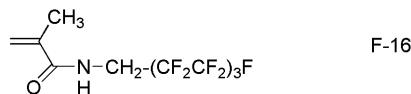
【化35】



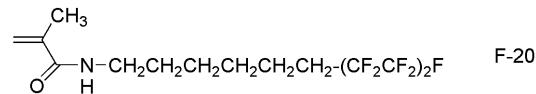
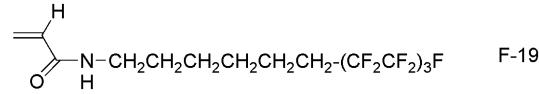
10



20

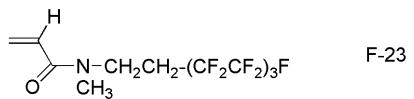
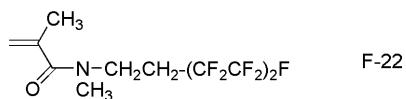
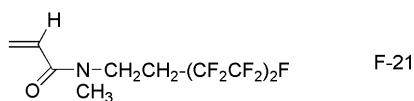


30

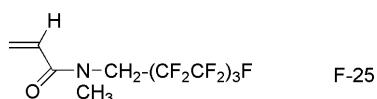
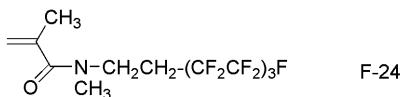


【 0 1 0 9 】

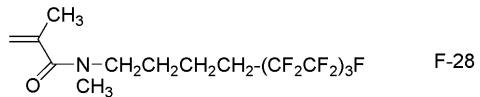
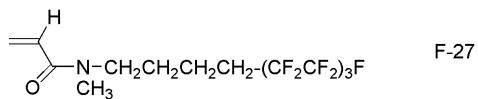
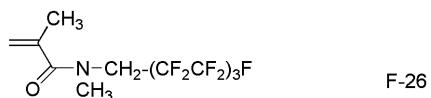
【 化 3 6 】



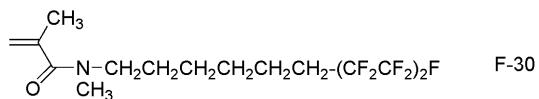
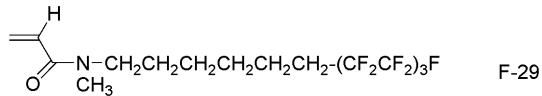
10



20

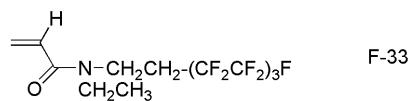
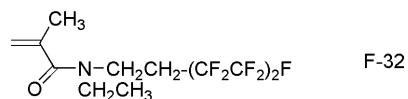
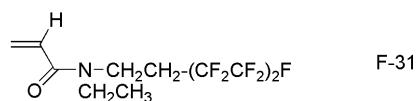


30

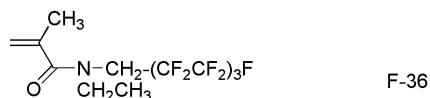
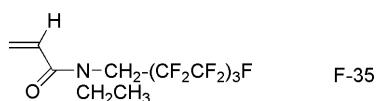
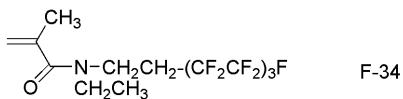


【 0 1 1 0 】

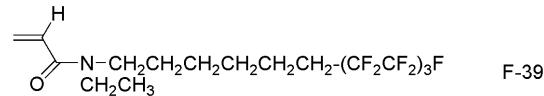
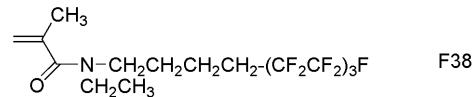
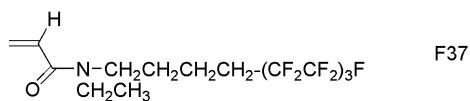
【 化 3 7 】



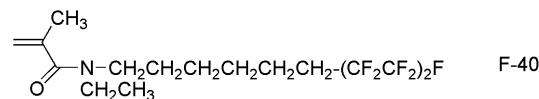
10



20

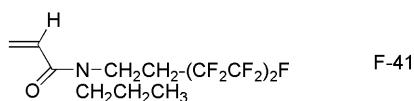


30

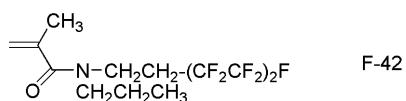


【 0 1 1 1 】

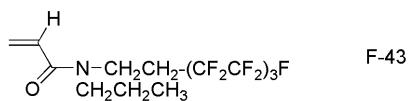
【 化 3 8 】



F-41

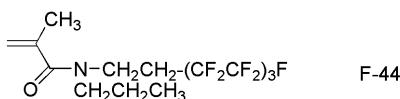


F-42

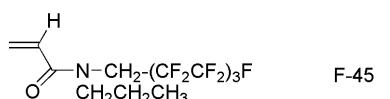


F-43

10

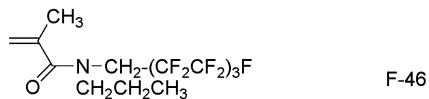


F-44

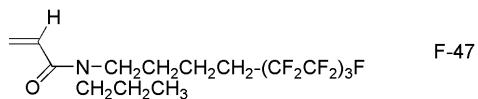


F-45

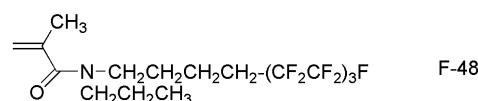
20



F-46

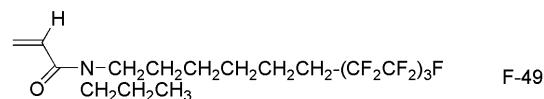


F-47

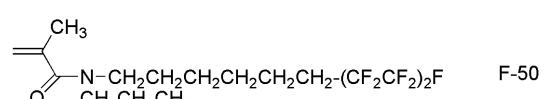


F-48

30



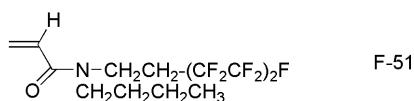
F-49



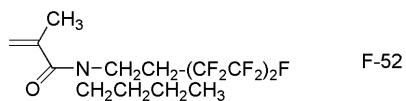
F-50

【 0 1 1 2 】

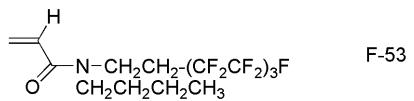
【 化 3 9 】



F-51

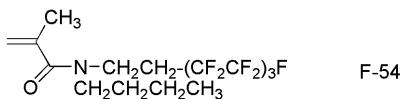


F-52

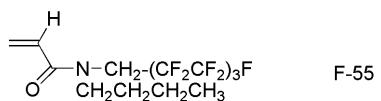


F-53

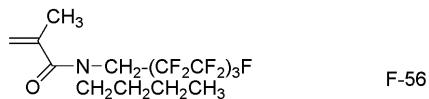
10



F-54

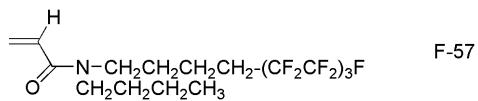


F-55

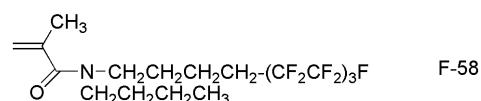


F-56

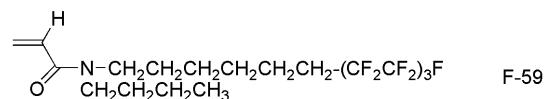
20



F-57

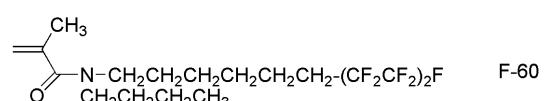


F-58



F-59

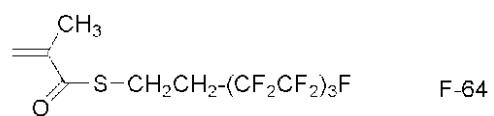
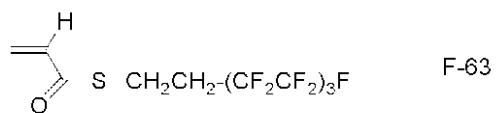
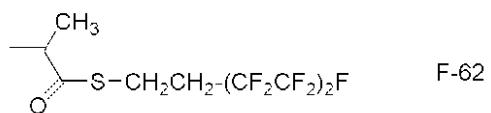
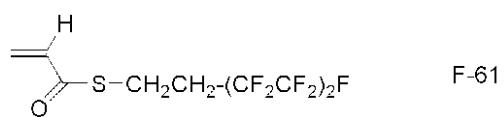
30



F-60

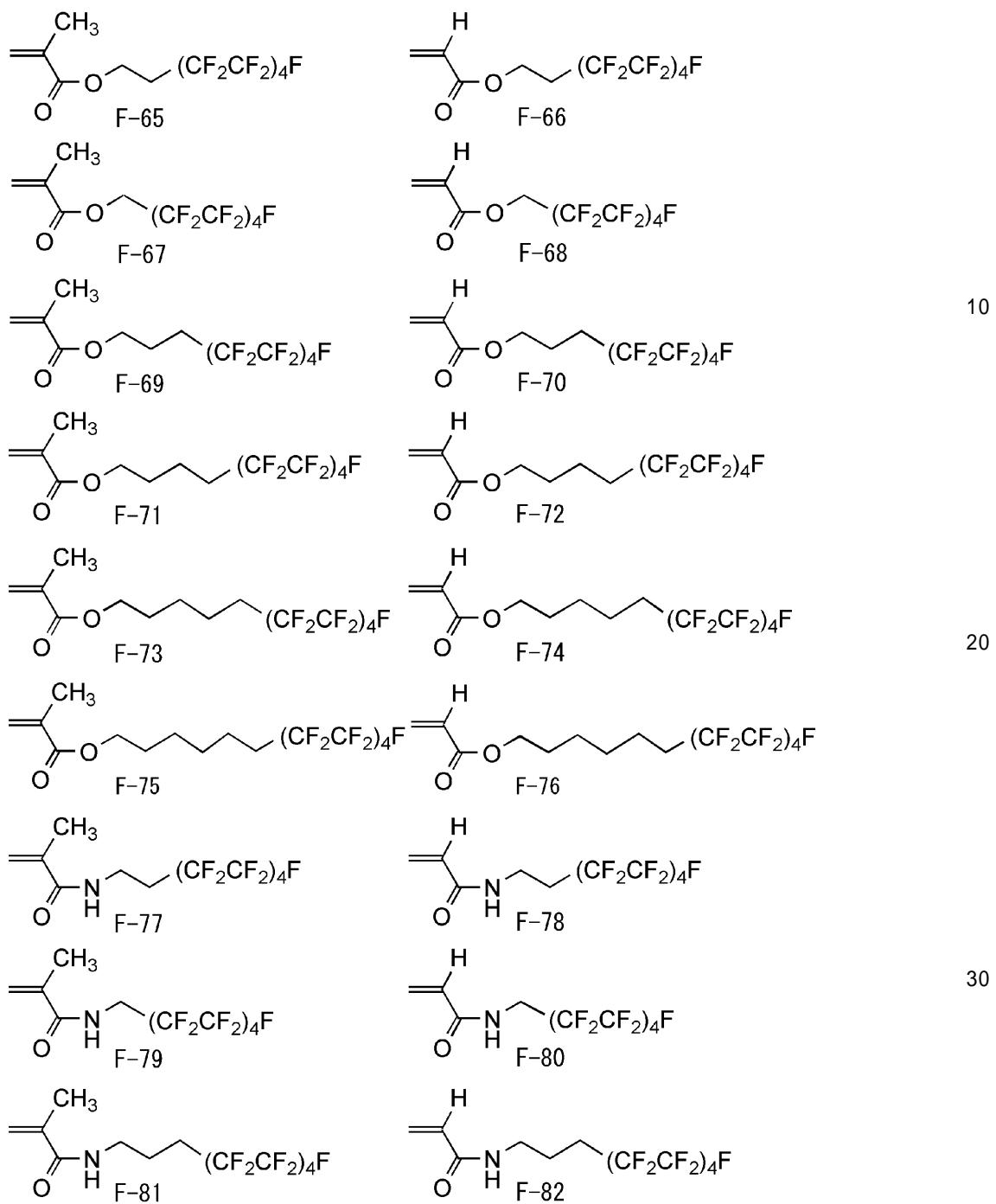
【 0 1 1 3 】

【 化 4 0 】



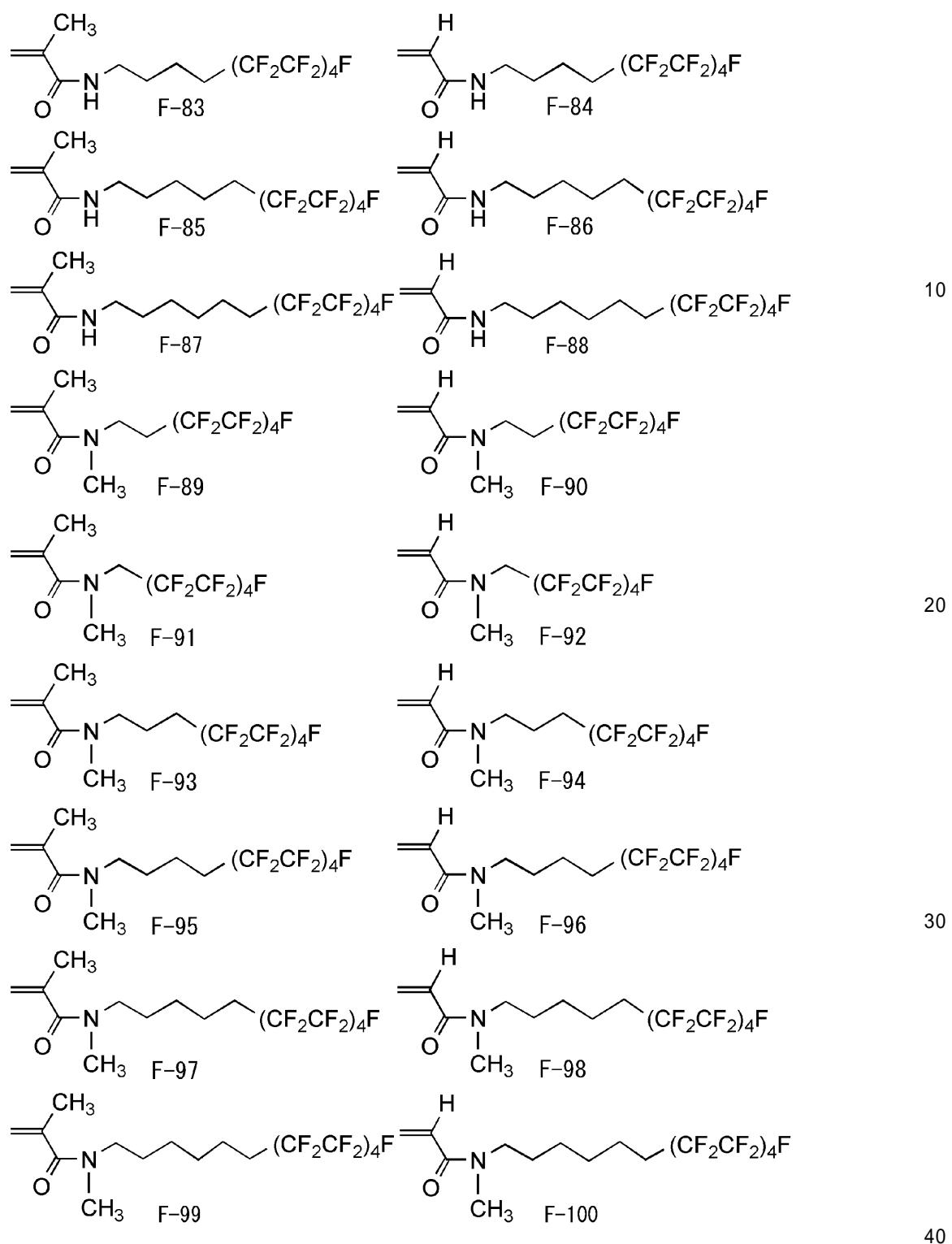
【 0 1 1 4 】

【 化 4 1 】



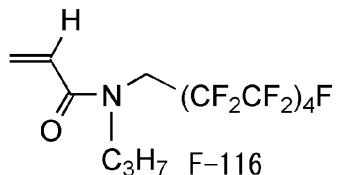
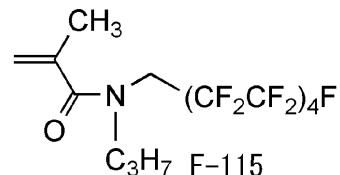
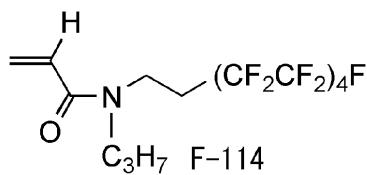
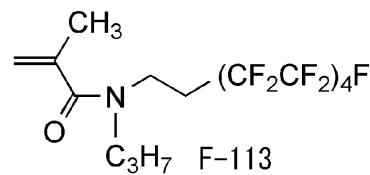
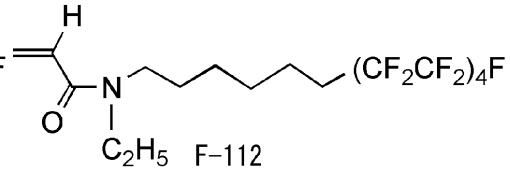
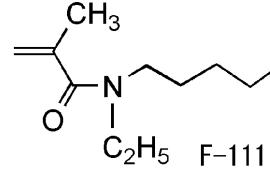
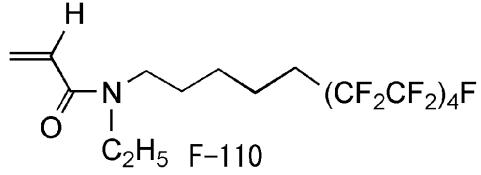
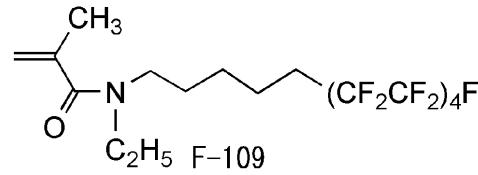
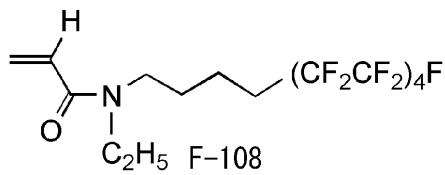
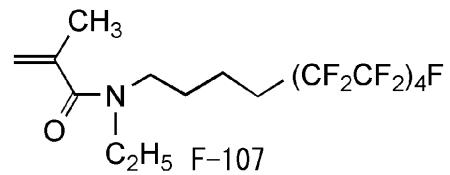
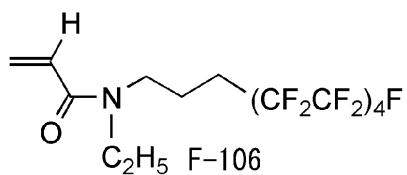
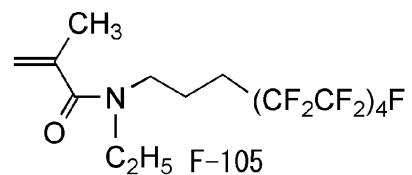
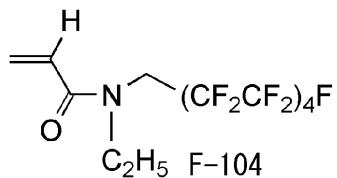
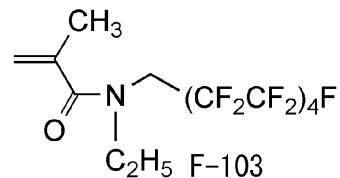
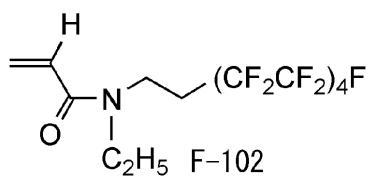
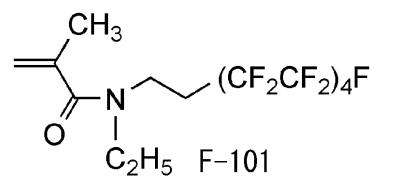
【0 1 1 5】

【化42】



【 0 1 1 6 】

【 化 4 3 】



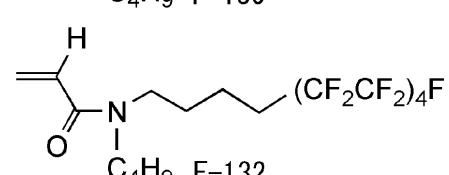
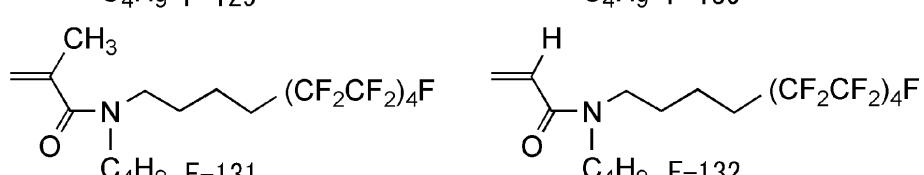
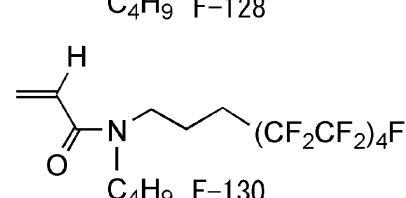
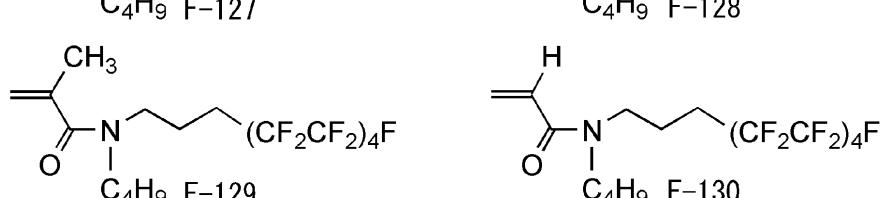
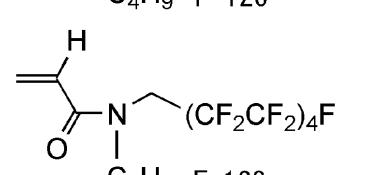
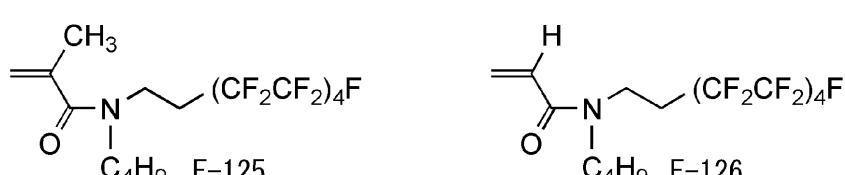
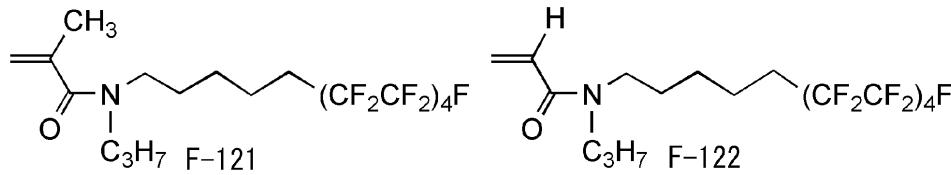
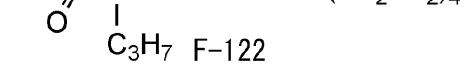
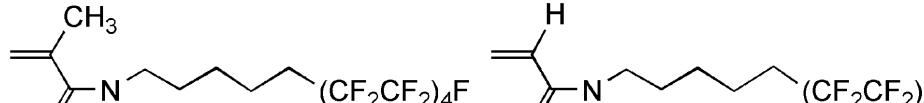
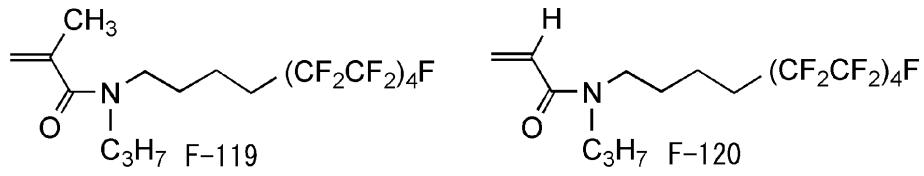
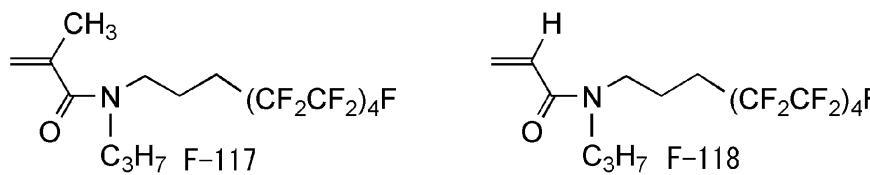
【 0 1 1 7 】
【 化 4 4 】

10

20

30

40



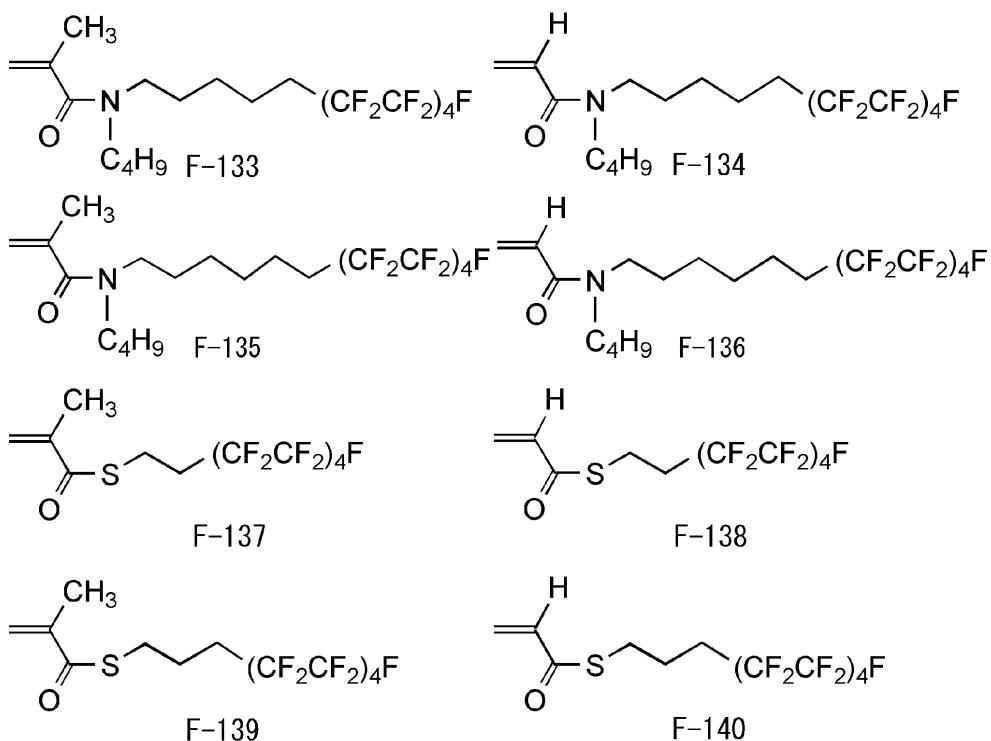
【 0 1 1 8 】

【 化 4 5 】

20

30

40



【0119】

尚、上記フッ素系ポリマーは、式(2)で表されるモノマーとポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体が好ましい。

ポリオキシアルキレン基は(O R)_xで表すことができ、Rは2~4個の炭素原子を有するアルキレン基、例えば-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-、または-CH(CH₃)CH(CH₃)-であることが好ましい。

前記のポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位はポリ(オキシプロピレン)におけるように同一であってもよく、また互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであっても良く、直鎖または分岐状のオキシプロピレンまたはオキシエチレン単位であったり、または直鎖または分岐状のオキシプロピレン単位のブロック及びオキシエチレン単位のブロックのように存在するものであっても良い。

このポリ(オキシアルキレン)鎖は1つまたはそれ以上の連鎖結合(例えば-CO-NH-Ph-NHCO-、-S-など: Phはフェニレン基を表す)で連結されたものも含むことができる。連鎖の結合が3つまたはそれ以上の原子価を有する場合には、これは分岐鎖のオキシアルキレン単位を得るための手段を供する。またこの共重合体を本発明に用いる場合には、ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は250~3000が適当である。

ポリ(オキシアルキレン)アクリレート及びメタクリレートは、市販のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名“プルロニック”[Pluronic(旭電化工業(株)製)、アデカポリエーテル(旭電化工業(株)製)“カルボワックス[Carbowax(グリコ・プロダクス)]、”トリトン“[Toriton(ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas製)]およびP.E.G(第一工業製薬(株)製)として販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリドまたは無水アクリル酸等と反応させることによって製造できる。別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート等を用いることもできる。

【0120】

好ましい共重合成分のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとしては、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートが、現像液に対する溶解性が向上することから好ましい。特に好ましい態様としては、一般式(2)で表されるモノマーとポリオキシエチレン(メ

30

40

50

タ) アクリレートとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとの3種以上のモノマーを共重合したポリマーである。ここでポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとは異なるモノマーである。

より好ましくは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとポリオキシプロピレン(メタ)アクリレートと一般式(2)で表されるモノマーとの3元共重合体である。

ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の0.5モル%以上20モル%以下、より好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

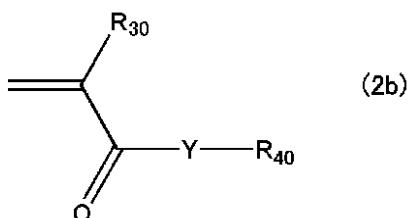
【0121】

更に、フッ素系ポリマーは、下記一般式(2b)で示されるモノマーを共重合成分として含有することが好ましい。 10

一般式(2b)

【0122】

【化46】



20

【0123】

(一般式(2b)において、R₃₀は水素原子またはメチル基を表し、Yは2価の連結基を表し、R₄₀は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。)

【0124】

一般式(2b)において、R₃₀は水素原子、メチル基を表し、Yは2価の連結基を表す。2価の連結基としては、酸素原子、イオウ原子、-N(R₅₀)-等が好ましい。ここでR₅₀は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましい。R₅₀のより好ましい形態は水素原子及びメチル基である。

30

Yは、酸素原子、-N(H)-、-N(CH₃)-がより好ましい。

R₄₀は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。R₄₀のアルキル基の置換基としては、水酸基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、アリールエーテル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等があげられるがこの限りではない。炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、直鎖及び分岐してもよいブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基等、また、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の单環シクロアルキル基及びビシクロヘプチル基、ビシクロデシル基、トリシクロウンデシル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデシル基、等の多環シクロアルキル基が好適に用いられる。

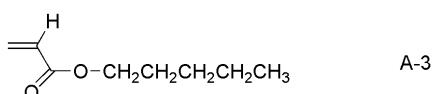
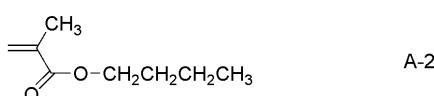
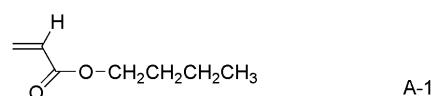
40

【0125】

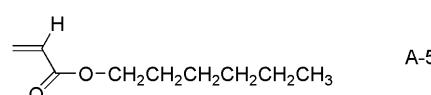
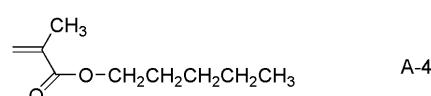
一般式(2b)で示されるモノマーのより具体的には次に示すモノマーがあげられるがこの限りではない。

【0126】

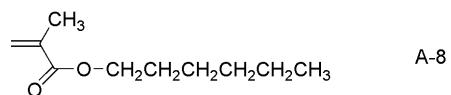
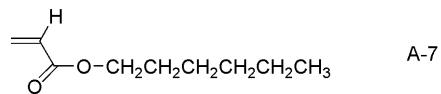
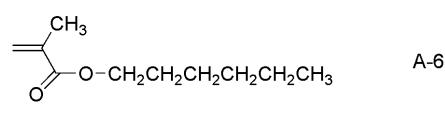
【化47】



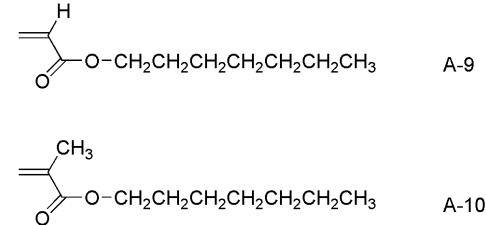
10



20

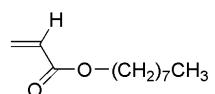


30

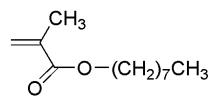


【 0 1 2 7 】

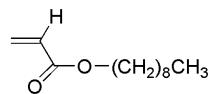
【 化 4 8 】



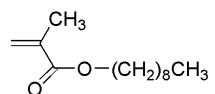
A-11



A-12

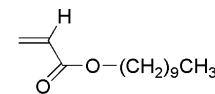


A-13

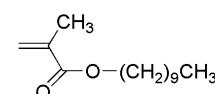


A-14

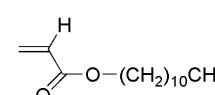
10



A-15

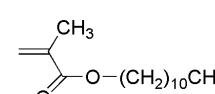


A-16

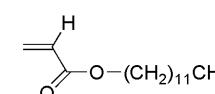


A-17

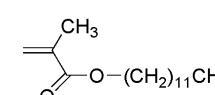
20



A-18



A-19

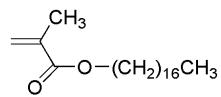
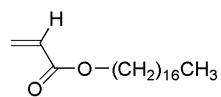
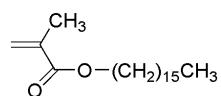
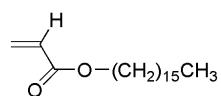
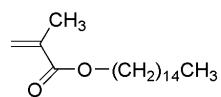
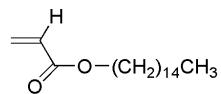
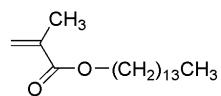
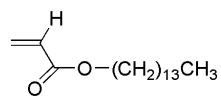
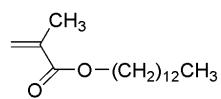
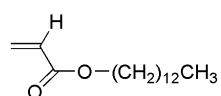


A-20

【 0 1 2 8 】

【 化 4 9 】

30



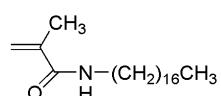
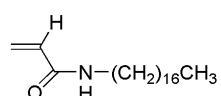
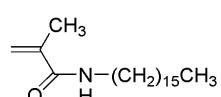
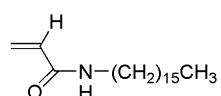
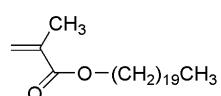
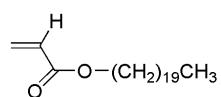
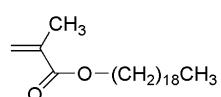
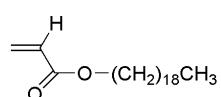
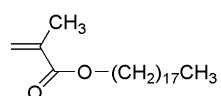
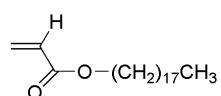
【 0 1 2 9 】

【 化 5 0 】

10

20

30



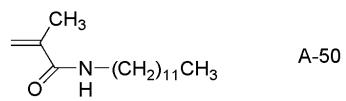
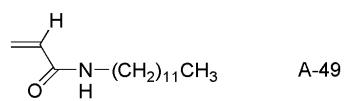
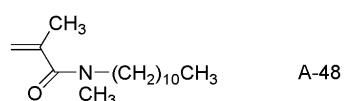
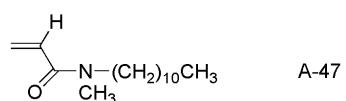
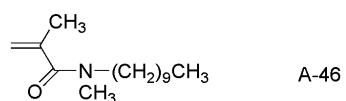
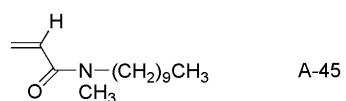
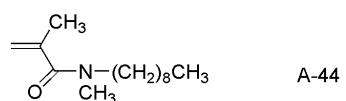
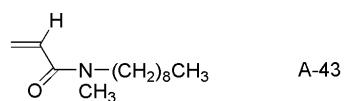
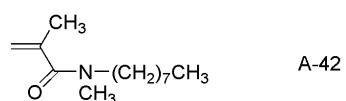
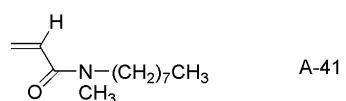
【 0 1 3 0 】

【 化 5 1 】

10

20

30



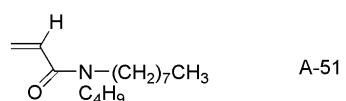
【 0 1 3 1 】

【 化 5 2 】

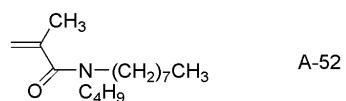
10

20

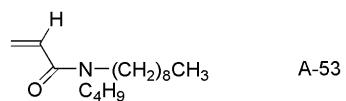
30



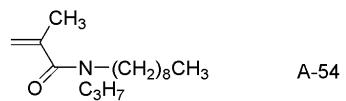
A-51



A-52

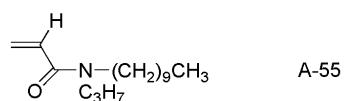


A-53

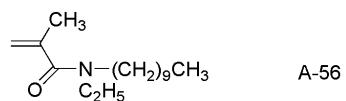


A-54

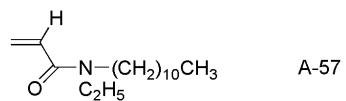
10



A-55

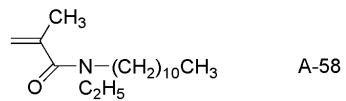


A-56

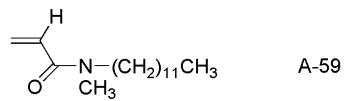


A-57

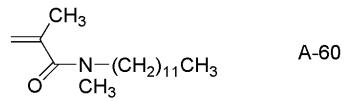
20



A-58



A-59

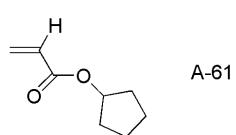


A-60

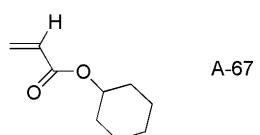
【 0 1 3 2 】

【 化 5 3 】

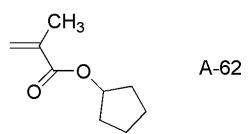
30



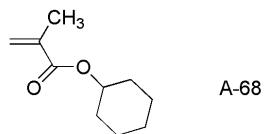
A-61



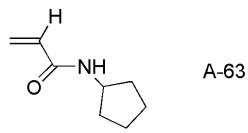
A-67



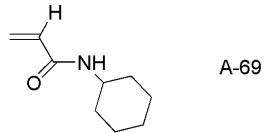
A-62



A-68

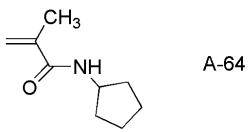


A-63

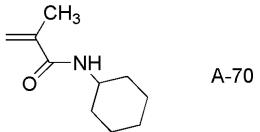


A-69

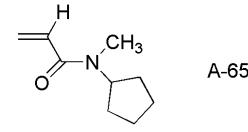
10



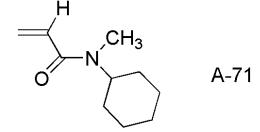
A-64



A-70

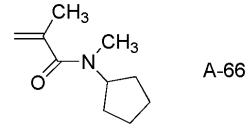


A-65

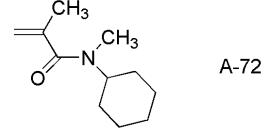


A-71

20



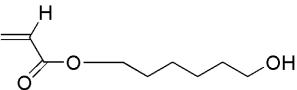
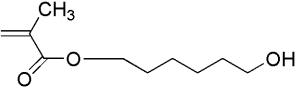
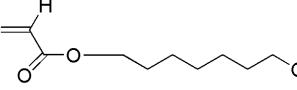
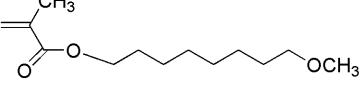
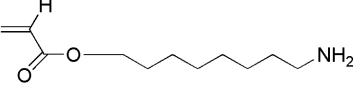
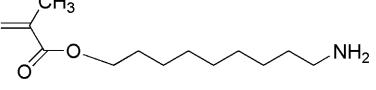
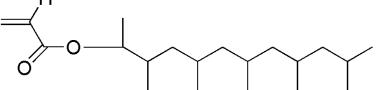
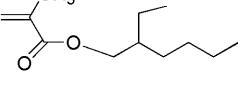
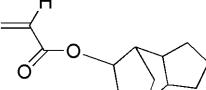
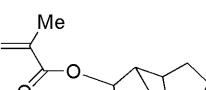
A-66



A-72

【 0 1 3 3 】

【 化 5 4 】

| | | |
|---|------|----|
|  | A-73 | |
|  | A-74 | |
|  | A-75 | |
|  | A-76 | 10 |
|  | A-77 | |
|  | A-78 | |
|  | A-79 | 20 |
|  | A-80 | |
|  | A-81 | |
|  | A-82 | 30 |

【0134】

好ましい成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートおよび一般式(2b)で表されるモノマーの他に、これらと共に重合可能なモノマーを反応させることができる。

この共重合可能なモノマーの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

このような単量体としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. B. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものを用いることができる。例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリラミド類、メタクリラミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等をあげることができる。

【0135】

具体的には、以下の単量体をあげることができる。

アクリル酸エステル類：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等、

メタクリル酸エステル類：

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、クロルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等、

【0136】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど。

10

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～3のもの）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルメタクリルアミドなど。

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど

【0137】

20

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど

ビニルエステル類：

ビニルビチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカブロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルラクテート、ビニル-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレートなど。

30

【0138】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど。

スマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類：

ジブチルスマレートなど

その他、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、スチレンなど。

40

【0139】

尚、従来、好んで用いられてきた電解フッ素化法により製造されるフッ素系化学製品の一部は、生分解性が低く、生体蓄積性の高い物質であり、程度は軽微ではあるが、生殖毒性、発育毒性を有する事が懸念されている。本発明によるフッ素系化学製品はより環境安全性の高い物質であるということも産業上有利な点であるといえる。

【0140】

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらの一般式(2)で示されるフルオロ脂肪族基含有モノマーの量は、該フッ素系ポリマーの全单量体に基づいて5モル%以上であり、好ましくは5～70モル%であり、より好ましくは7～60モル%の範囲で

50

ある。

本発明の必須成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/又はポリ(オキシアルキレン)メタクリレートの量は、該フッ素系ポリマーの全単量体に基づいて10モル%以上であり、好ましくは15~70モル%であり、より好ましくは20~60モル%である。

本発明で用いられる好ましい形態である一般式(2b)で表されるモノマーの量は、該フッ素ポリマーの全単量体に基づいて、3モル%以上であり、好ましくは5~50モル%であり、より好ましくは10~40モル%である。

【0141】

本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい重量平均分子量は、3000~1000，
10
000が好ましく、6,000~80,000がより好ましい。

【0142】

更に、本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい添加量は、感光性組成物(溶媒を除いた塗布成分)に対して0.001~10質量%の範囲であり、好ましくは0.001~5質量%の範囲であり、更に好ましくは0.01~2質量%、特に好ましくは0.01~1%の範囲である。

【0143】

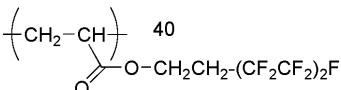
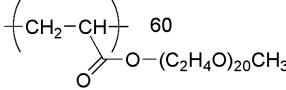
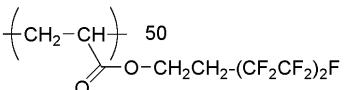
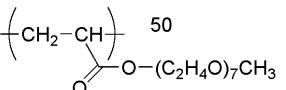
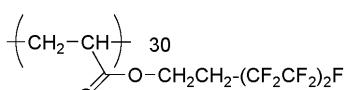
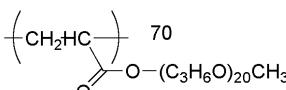
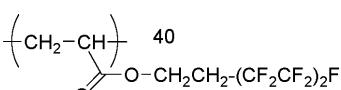
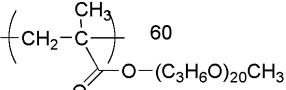
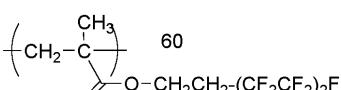
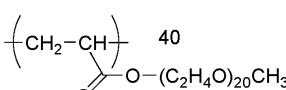
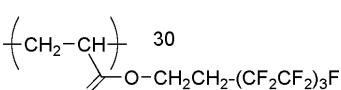
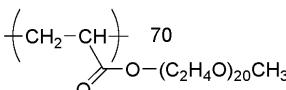
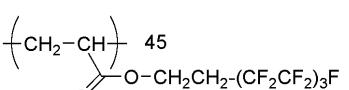
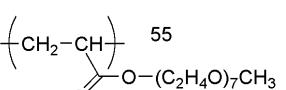
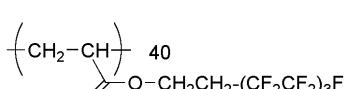
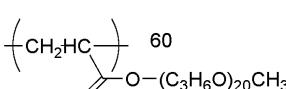
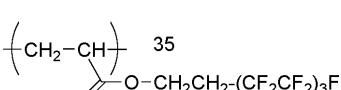
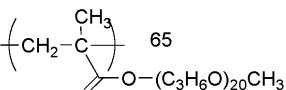
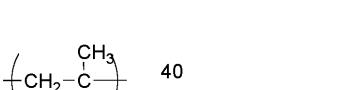
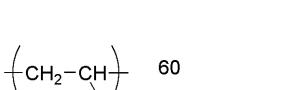
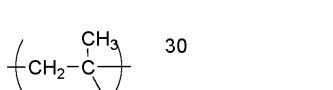
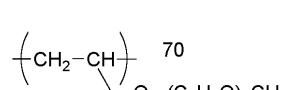
本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えば先にあげたフルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート等の単量体を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。各モノマーの重合性に応じ、反応容器にモノマーと開始剤を滴下しながら重合する滴下重合法なども、均一な組成のポリマーを得るために有効である。
20

【0144】

以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示すがこの限りではない。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。Mwは重量平均分子量を表す。

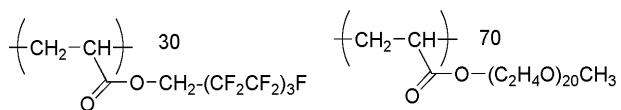
【0145】

【化55】

| | | | | | |
|---|----|---|----|-------------------|----|
|  | 40 |  | 60 | P-1 Mw 15,000 | |
|  | 50 |  | 50 | P-2 Mw 15,000 | |
|  | 30 |  | 70 | P-3 Mw 8,000 | 10 |
|  | 40 |  | 60 | P-4 Mw 30,000 | |
|  | 60 |  | 40 | P-5 Mw 20,000 | 20 |
| 【 0 1 4 6 】 | | | | | |
| 【 化 5 6 】 | | | | | |
|  | 30 |  | 70 | P-6 Mw 15,000 | |
|  | 45 |  | 55 | P-7 Mw 15,000 | 30 |
|  | 40 |  | 60 | P-8 Mw 7,000 | |
|  | 35 |  | 65 | P-9 Mw 20,000 | 40 |
|  | 40 |  | 60 | P-10 Mw 15,000 | |
|  | 30 |  | 70 | P-11 Mw 8,000 | 50 |

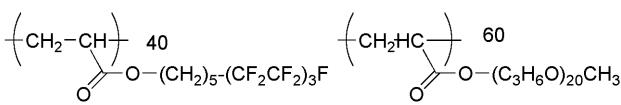
【 0 1 4 7 】

【 化 5 7 】

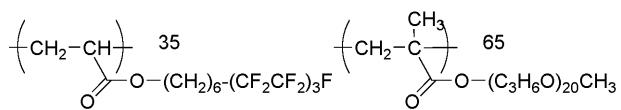
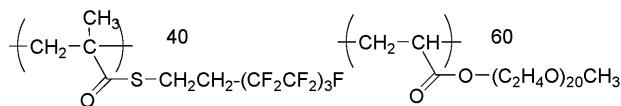
P-12
Mw 15,000

【 0 1 4 8 】

【 化 5 8 】

P-13
Mw 29,000

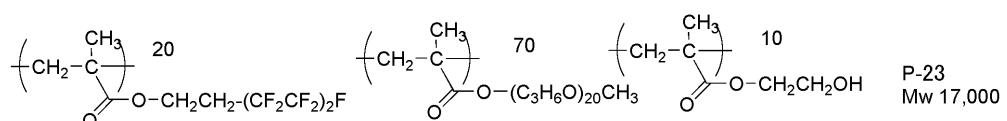
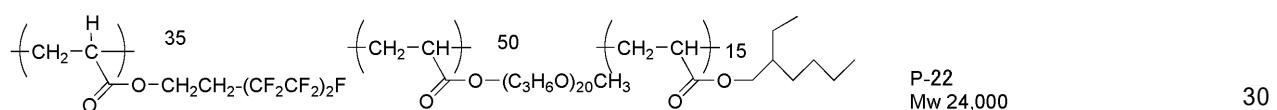
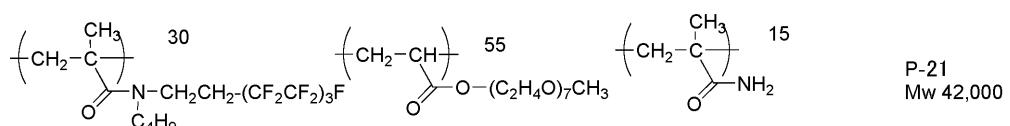
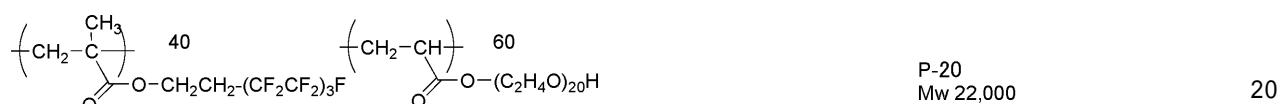
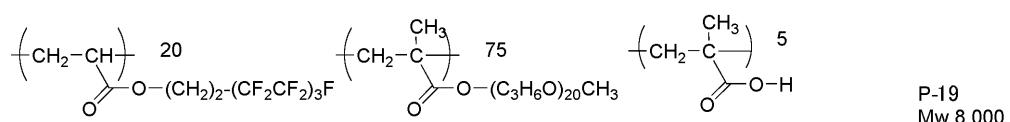
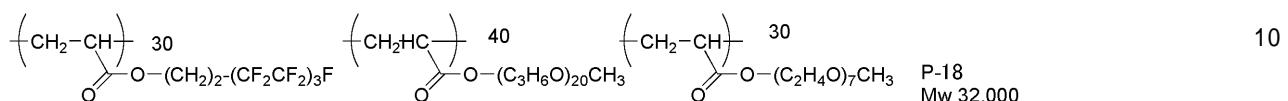
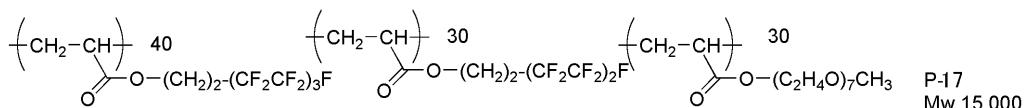
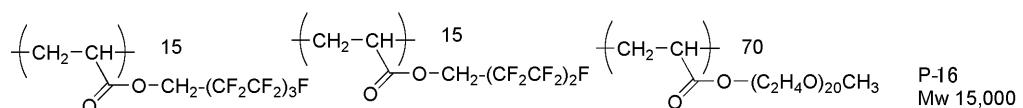
10

P-14
Mw 5,000P-15
Mw 32,000

20

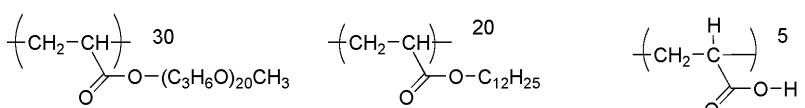
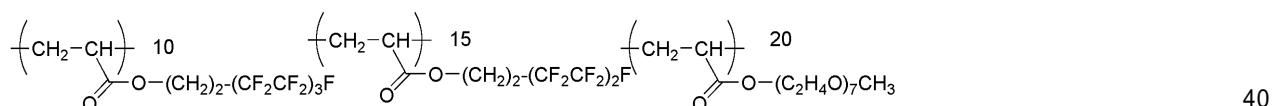
【 0 1 4 9 】

【 化 5 9 】



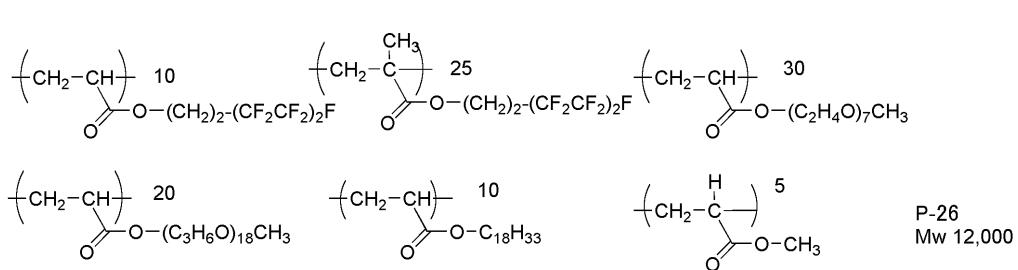
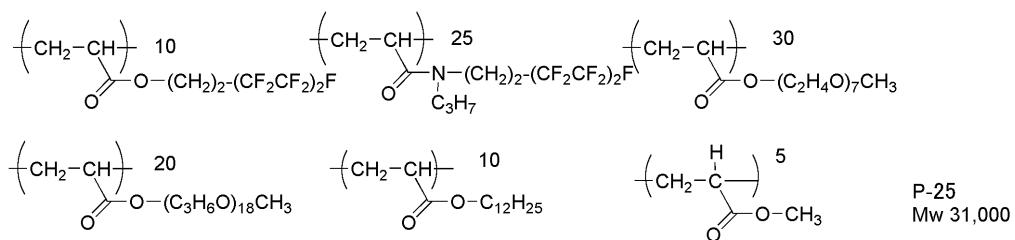
【 0 1 5 0 】

【 化 6 0 】



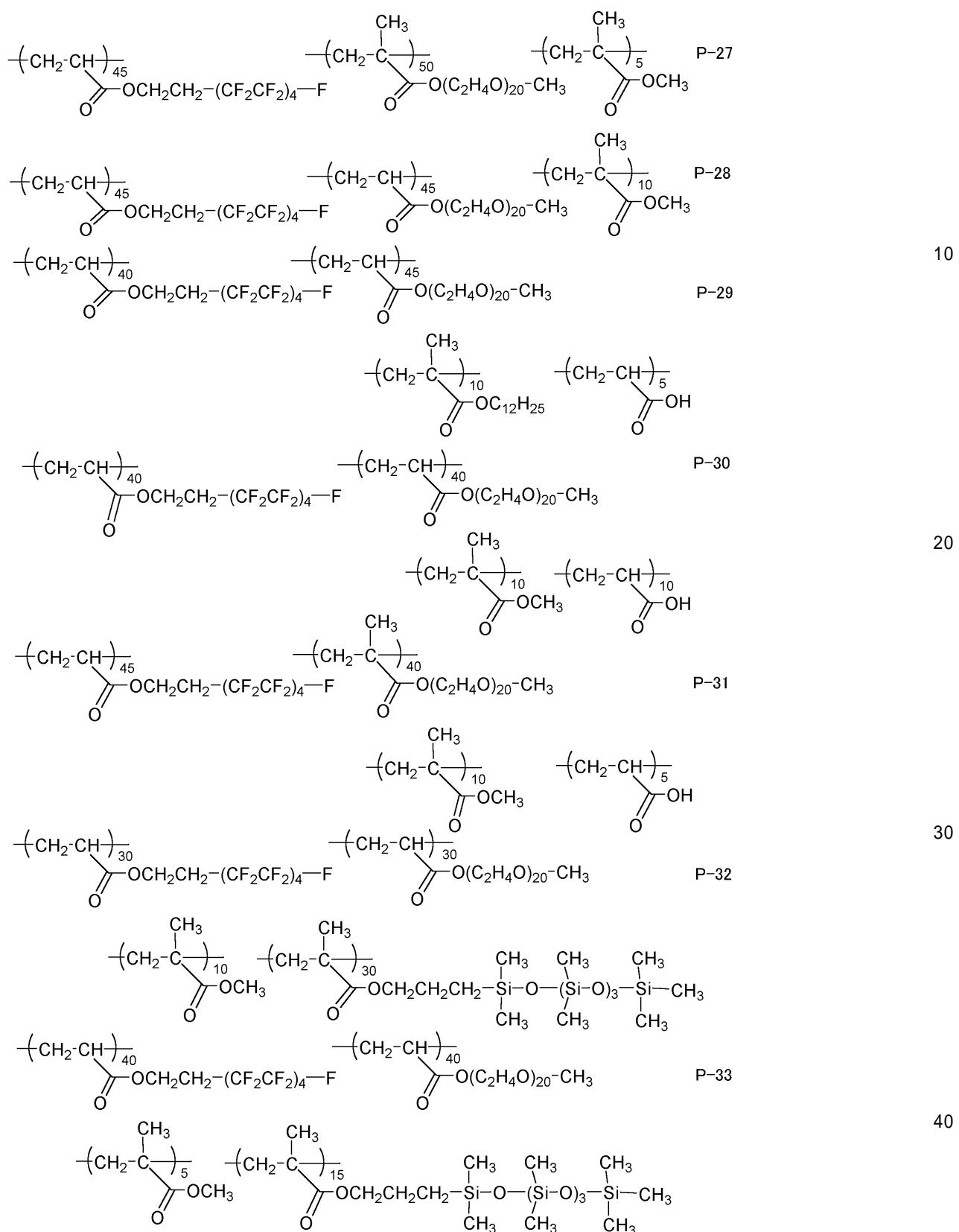
【 0 1 5 1 】

【 化 6 1 】



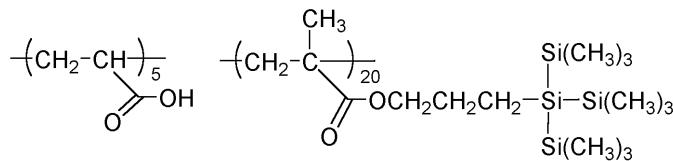
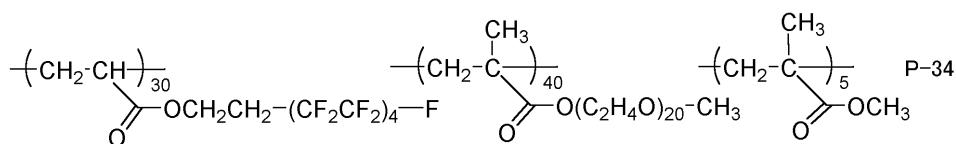
【 0 1 5 2 】

【 化 6 2 】

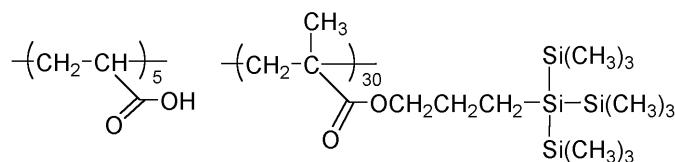
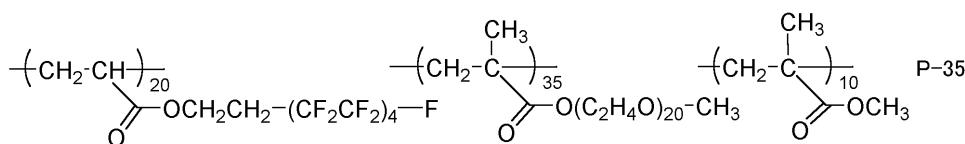


【 0 1 5 3 】

【 化 6 3 】



10



20

【0154】

[5] 本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上了し、かつ露光後の経時による線巾変化(PED)が更に少なくなるため好ましい。

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0155】

30

【化64】



【0156】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアミノアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで、R²⁵¹及びR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

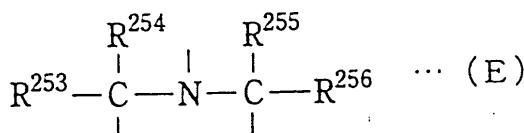
40

【0157】

【化65】



10



【0158】

(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一であっても異なっていてもよく、炭素数1～6のアルキル基を示す。)

【0159】

20

更に好ましい化合物は、環状アルキル基を含有する環状アルキルアミン、窒素含有環状化合物（環状アミン化合物ともいう）あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

【0160】

環状アルキル基を含有する環状アルキルアミンの好ましい具体例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペニチルアミン、ジシクロペニチルアミン、ジシクロペニチルメチルアミン、ジシクロペニチルエチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ジメチルシクロヘキシリルアミン、ジシクロヘキシリルアミン、ジシクロヘキシリルメチルアミン、ジシクロヘキシリルエチルアミン、ジシクロヘキシリルブチルアミン、シクロヘキシリル- t -ブチルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、1 - アダマンタンアミン、1 - ジメチルアミノアダマンタン、1 - ジエチルアミノアダマンタン、2 - アダマンタンアミン、2 - ジメチルアミノアダマンタン、2 - アミノノルボルネン、3 - ノルアダマンタンアミン等が挙げられる。

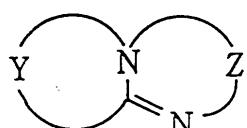
30

【0161】

環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

【0162】

【化66】



(F)

40

【0163】

式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

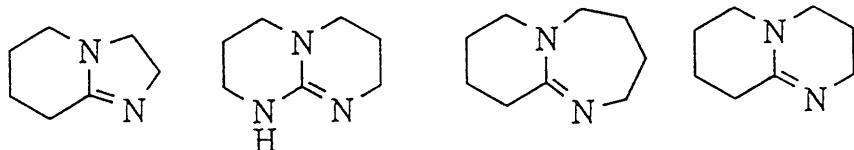
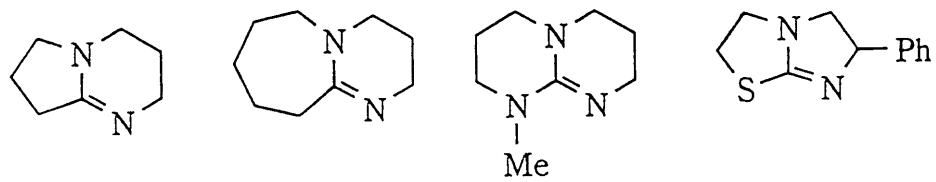
ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の

50

他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0164】

【化67】



10

【0165】

上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0166】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

20

【0167】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

【0168】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100質量部に対し、通常、0.001~10質量部、好ましくは0.01~5質量部である。

40

50

0.001質量部未満では上記効果が得られない。一方、10質量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0169】

本発明の化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0170】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。
具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスティアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、フローラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

【0171】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.01質量%~2質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%である。

これらの界面活性剤は1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0172】

さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学增幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。

好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0173】

10

20

30

40

50

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、',',''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0174】

本発明の化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペクタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0175】

上記化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーダー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0176】

本発明の化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液（通常0.1～10質量%）等がある。

【0177】

【実施例】

以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0178】

合成例1〔樹脂の合成例〕

樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することが出来る。

また、効率よく、また安定的に合成するため、以下に示すような脱水共沸法が好ましく用いることが出来る。ただし、これら合成法は一例であって、これらに限定されることはな

10

20

30

40

50

い。

【0179】

(1) (樹脂1の合成)

日本曹達製VP8000(1800g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(8200g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。

含水が十分低くなつたことを確認した後、シクロヘキサンエタノール(576.2g)にピリジニウム-p-トルエンスルホネート(9.0g)を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t-ブチルビニルエーテル(450.2g)を添加、室温にて5時間攪拌した。
10

反応液に水(3.6リットル)と酢酸エチル(7.2リットル)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂1)(30%PGMEA溶液)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは11000、Mw/Mnは1.10であった。

【0180】

(2) (樹脂2の合成)

日本曹達製VP15000(100g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。
20

含水が十分低くなつたことを確認した後、エチルビニルエーテル(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.03g)を添加、反応を停止させ、水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂2)(30%PGMEA溶液)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは18000、Mw/Mnは1.12であった。

【0181】

(3) (樹脂3の合成)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)16.2gと塩化イソピロピルをアセトン100ml中で溶解し、トリエチルアミン1.8gを反応液に添加し、50~55℃で5時間攪拌した。反応溶液を1000mlの水に移し、上層をデカンテーションにより除去した。得られた粘性の樹脂物質を75mlのアセトン中で溶解させて、その溶液を水500ml中に移した。その沈殿したゴム状の樹脂を減圧下で乾燥させ、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)15.4gを白色紺体として得た。
30

得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン構造単位とp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより90:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの重量平均分子量Mwは15500、分子量分布Mw/Mnは1.12であった。

上記のポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)15.0gとエチルビニルエーテル3.0gを酢酸エチル150mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸をその中に添加して、その後室温で6時間攪拌して、反応を進行させた。
40

反応後、合成生成物をトリエチルアミンで中和し、濃縮した。その粘性の油性残留物を100mlのアセトンに溶解し、さらに沈殿させるために3000mlの水中に移した。その沈殿させたポリマーをろ過し、水洗し、減圧乾燥させて、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)16.2gを白色紺体として得た。

得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン構造単位、p-ヒドロキシスチレン構造単位及びp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより30:60:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの
50

M_w は 1 8 0 0 0 、 M_w / M_n は 1 . 1 2 であった。

【 0 1 8 2 】

(4) (樹脂 4 の合成)

[合成例 4 - 1 ビニルエーテルの合成]

シクロヘキシリエチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて 1 2 時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるシクロヘキシリエチルビニルエーテル (X - 1) を得た。

[合成例 4 - 2]

常法に基づいて脱水、蒸留精製した p - t e r t - プトキシスチレンモノマー 3 9 . 6 g (0 . 2 2 5 モル) 及び t - B u スチレンモノマー 4 g (0 . 0 2 5 モル) をテトラヒドロフラン 1 0 0 m l に溶解した。窒素気流及び攪拌下、 8 0 °C にてアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 0 . 0 3 3 g を 2 . 5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1 2 0 0 m l に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 1 5 0 m l に溶解した。

これに 4 N 塩酸を添加し、6 時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 2 0 0 m l に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 1 2 0 °C 、 1 2 時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルスチレン) 共重合体アルカリ可溶性樹脂 R - 2 を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量は 9 6 0 0 であった。

[合成例 4 - 3]

合成例 4 - 2 で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 2 2 0 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 8 0 m l をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、合成例 4 - 1 で得られたビニルエーテル X - 1 を 5 . 0 g と p - トルエンスルホン酸 3 5 m g を加え、室温にて 1 時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係る本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 (樹脂 4) を得た。

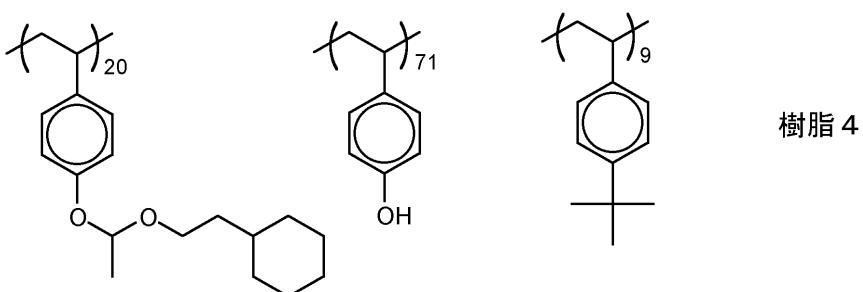
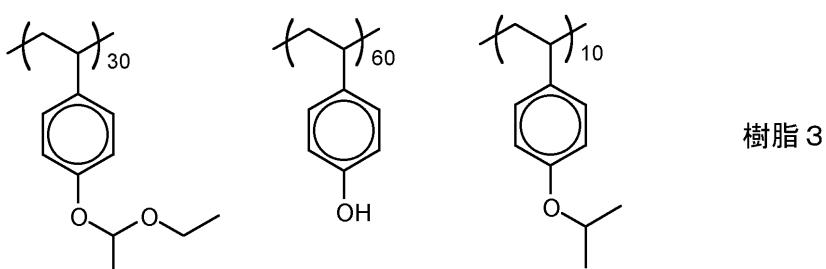
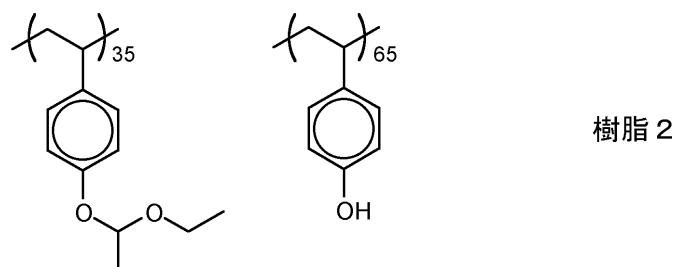
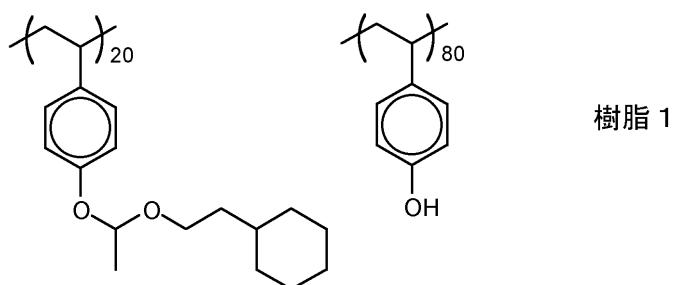
得られた樹脂の重量平均分子量は 1 1 0 0 0 であった。

【 0 1 8 3 】

上記の樹脂 1 ~ 4 の構造を以下に示す。尚、以下に示した樹脂中の繰り返し単位の比率はモル比で示してある。

【 0 1 8 4 】

【 化 6 8 】



【0185】

〔光酸発生剤の合成例〕

(1) (PAG 1の合成)

PAG 1は、特開2000-314956号の実施例86に記載の化合物を使用した。

(2) (PAG 2の合成)

PAG 2は、特表2000-517067号の例9に記載の化合物を使用した。

【0186】

(3) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-(トリイソプロピル)フェニルスルホネート化合物(PAG 3)の合成

トリフェニルスルホニウムヨージド17.5gをメタノール300m1に溶解し、これに酸化銀10.9gを加えて、室温にて4時間攪拌し、反応液をフィルター濾過した。

一方、2,4,6-(トリイソプロピル)ベンゼンスルホニルクロリド14.7gをメタノール100m1と水100m1の混合液に溶解し、氷冷下で10%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMABH)のメタノール溶液を滴下、さらに50にて1時間反応後、放冷した。そこへ、塩酸を加えて系を酸性にした後、先に示した反応液に添加し、室

10

20

30

40

50

温にて攪拌した。

その後、反応液を濃縮し、クロロホルムを加えTMAHで2回、水で2回洗浄した後、残渣を濃縮した。得られた固体をジイソプロピルエーテル／酢酸エチルにて再結晶することにより目的物（PAG3）を22g得た。

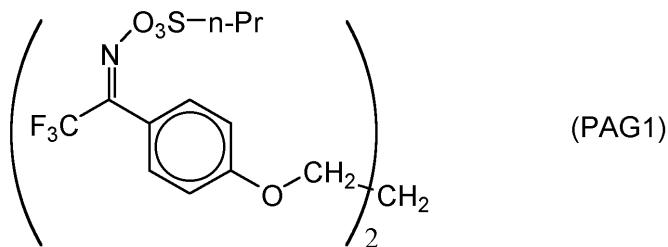
同様にして、各種化合物を得た。

【0187】

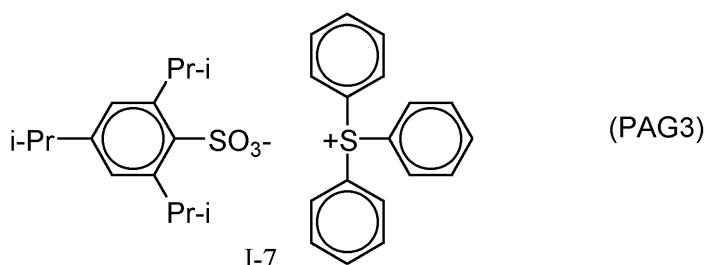
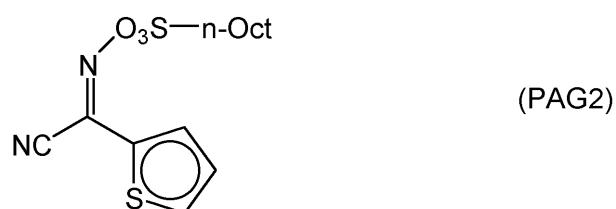
上記のPAG1～6の構造を以下に示す。

【0188】

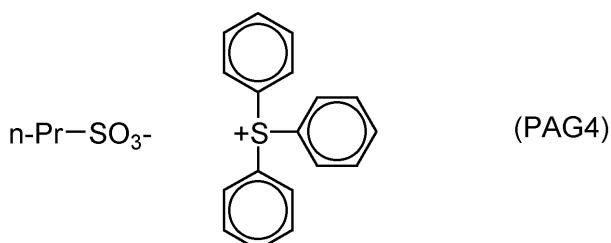
【化69】



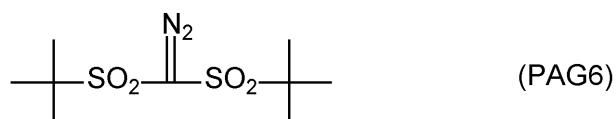
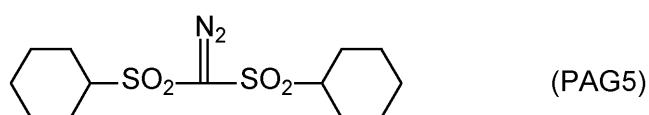
10



20



30



40

【 0 1 8 9 】

[フルオロ樹脂族含有高分子化合物（先に例示したP-27、28、30、34及び35）の合成]

P-27の合成

500mLのガラス反応容器に、F-66 23.3g、下記ポリエチレンモノマーPE-1 4.9g、メチルメタクリレート 0.5g、ドデシルメルカプタン 0.25gを

50

投入し、M E K 1 0 0 mL に溶解した。70 に加熱後、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を加え、窒素雰囲気下で4時間の共重合反応を行った後、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を加え、80 に昇温し、更に4時間反応を行った。得られた反応溶液の溶媒を留去、真空乾燥し、フルオロ脂肪族含有高分子化合物 P - 27 70 g を得た。表1のモノマー量で反応を行った以外は、P - 27 同様の方法で P - 28、P - 30、P - 34 及び P - 35 の合成を行った。

【0190】

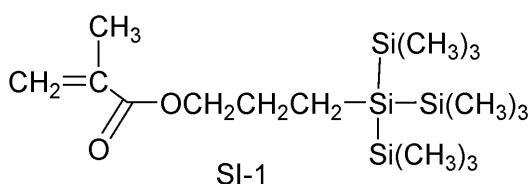
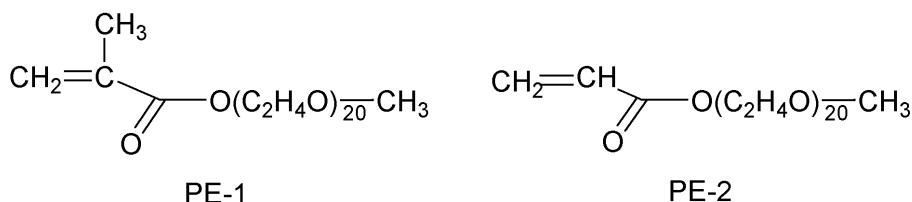
【表1】

表1.

| | モノマー1 | モノマー2 | モノマー3 | モノマー4 | モノマー5 |
|------|---------------|---------------|--------------------|----------------|---------------|
| P-28 | F-66 23.3g | PE-2 43.5g | メチルメタクリレート 1.0g | | |
| P-30 | F-66 20.7g | PE-2 38.7g | メチルメタクリレート 1.0g | アクリル酸 0.72g | |
| P-34 | F-66 15.5g | PE-1 39.2g | メチルメタクリレート 0.5g | アクリル酸 0.36g | SI-1 7.2g |
| P-35 | F-66 10.4g | PE-1 34.4g | メチルメタクリレート 1.0g | アクリル酸 0.36g | SI-1 10.8g |

【0191】

【化70】



【0192】

表2及び表3に記載した各成分を表に記載の質量比で、総質量が12質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA溶剤）で溶解し、0.1 μmのミクロフィルターでろ過し、ポジ型フォトレジストを調製した。

得られたレジスト液をスピンドル（東京エレクトロン製Mark8）を利用して、日産化学社製有機B A R C (D U V 4 2)を110 nm塗膜形成したシリコンウェハー上に塗布し、90 で90秒間乾燥し、0.5 μmの評価用レジスト膜を形成した。

【0193】

(現像欠陥の評価方法)

評価用レジスト膜をパターニングすることなく、110 で90秒間加熱処理を行い、2.38%のT M A H水溶液で現像、続いてリノン後、スピンドル乾燥を行い現像欠陥評価用ウェハーを作成した。このウェハーの表面異物の個数をK L A - 2 1 1 3 (K L A 社製)でカウントし、ゴミに起因する異物を除いた全個数を現像欠陥数とした。

【0194】

10

20

30

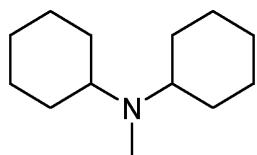
40

50

尚、実施例及び比較例の全てのレジストに、添加剤として下記の化合物を0.2質量部使用した。

【0195】

【化71】



10

【0196】

【表2】

表2 実施例

| | アルカリ可溶性樹脂 (質量部) | 光酸発生剤 (質量部) | | カルボ脂肪族含有 高分子化合物 (質量部) | 現像 欠陥数 | |
|----|--------------------|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|----|
| 1 | 樹脂1 (96.72) | PAG-1 (1.5) | PAG-4 (1.5) | P-27 (0.08) | 20 | |
| 2 | 樹脂1 (96.72) | PAG-1 (1.5) | PAG-4 (1.5) | P-35 (0.08) | 27 | |
| 3 | 樹脂2 (96.72) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-27 (0.08) | 22 | |
| 4 | 樹脂2 (96.72) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-28 (0.08) | 26 | |
| 5 | 樹脂2 (96.72) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-30 (0.08) | 33 | |
| 6 | 樹脂2 (96.76) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-35 (0.04) | 22 | |
| 7 | 樹脂2 (96.72) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-35 (0.08) | 21 | |
| 8 | 樹脂2 (96.64) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | P-35 (0.16) | 20 | |
| 9 | 樹脂2 (95.72) | PAG-1 (1.0) | PAG-3 (1.0) | PAG-5 (2.0) | P-35 (0.08) | 34 |
| 10 | 樹脂3 (94.72) | PAG-1 (4.0) | PAG-3 (1.0) | | P-34 (0.08) | 16 |
| 11 | 樹脂4 (95.72) | PAG-1 (1.0) | PAG-3 (1.0) | PAG-5 (2.0) | P-30 (0.10) | 18 |
| 12 | 樹脂4 (94.8) | PAG-1 (1.0) | PAG-3 (1.0) | PAG-5 (2.0) | P-35 (1.0) | 15 |
| 13 | 樹脂4 (94.72) | PAG-2 (1.0) | PAG-4 (2.0) | PAG-6 (2.0) | P-34 (0.08) | 29 |
| 14 | 樹脂4 (93.6) | PAG-2 (1.0) | PAG-4 (2.0) | PAG-6 (2.0) | P-28 (1.2) | 38 |

20

30

【0197】

【表3】

40

表3 比較例

| | アルカリ可溶性樹脂 (質量部) | 光酸発生剤 (質量部) | | アルカリ脂肪族含有高分子化合物 (質量部) | 現像欠陥数 |
|---|--------------------|----------------|----------------|--------------------------|-------|
| 1 | 樹脂1 (96.72) | PAG-1 (1.5) | PAG-4 (1.5) | | 202 |
| 2 | 樹脂1 (96.72) | PAG-1 (1.5) | PAG-4 (1.5) | | 305 |
| 3 | 樹脂2 (96.72) | PAG-1 (2.0) | PAG-3 (1.0) | | 750 |
| 4 | 樹脂2 (95.72) | PAG-1 (1.0) | PAG-3 (1.0) | PAG-5 (2.0) | 623 |
| 5 | 樹脂3 (94.72) | PAG-1 (4.0) | PAG-3 (1.0) | | 804 |
| 6 | 樹脂4 (95.72) | PAG-1 (1.0) | PAG-3 (1.0) | PAG-5 (2.0) | 250 |
| 7 | 樹脂4 (94.72) | PAG-2 (1.0) | PAG-4 (2.0) | PAG-6 (2.0) | 286 |

10

【0198】

表2及び表3の結果から明らかなように、本発明の組成物は現像欠陥が著しく少ないことがわかる。

【0199】

20

【発明の効果】

本発明によれば、現像欠陥の発生が著しく減じられたポジ型フォトレジスト組成物を提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 8 F 212/14 (2006.01) C 0 8 F 212/14

H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開2002-169295 (JP, A)

特開2002-139838 (JP, A)

特開2002-156759 (JP, A)

特開2000-314956 (JP, A)

特開2000-162768 (JP, A)

特開平10-097074 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42