

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948506号  
(P3948506)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/039	601
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	501
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/30	502R

請求項の数 9 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願平11-321347	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成11年11月11日(1999.11.11)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-142212(P2001-142212A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年5月25日(2001.5.25)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年11月18日(2004.11.18)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(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

最終頁に続く

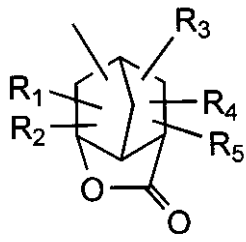
(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

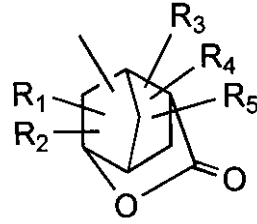
【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに  
 (B) 下記一般式(I-1)~(I-4)の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位、および、下記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、及び  
 (C) 下記(a)の溶媒を全溶剤に対して60~90重量%含有する溶剤、(a)プロピレングリコールモノメ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オネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選択される少なくとも1種の第1の溶媒、  
 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。

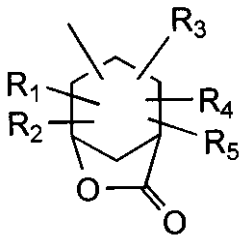
## 【化1】



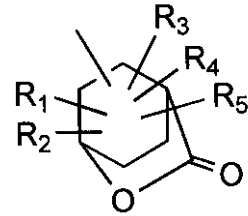
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

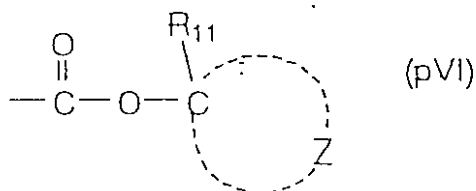
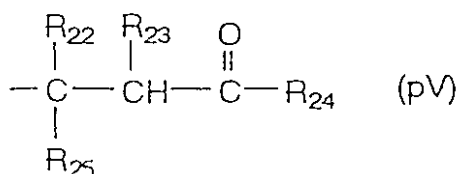
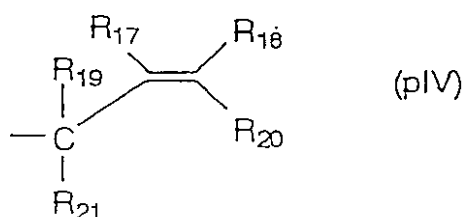
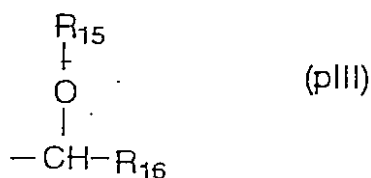
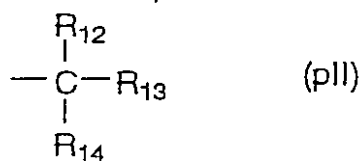
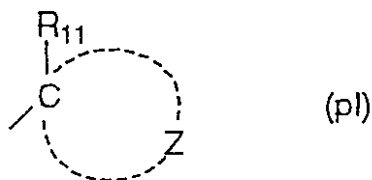
10

一般式 (I - 1) ~ (I - 4) 中 ;

R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

20

## 【化2】



一般式 (pI) ~ (pVI) 中;

$R_{11}$  は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基または *sec*-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$  のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐の

10

20

30

40

50

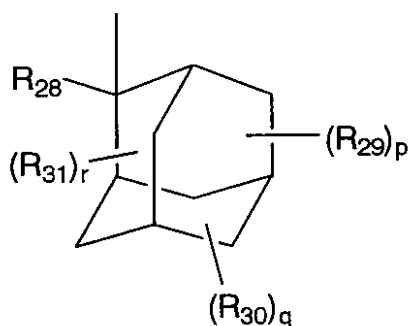
アルキル基または脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項 2】

前記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式 (II) で表される基であ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 3】



(II)

一般式 (II) 中、

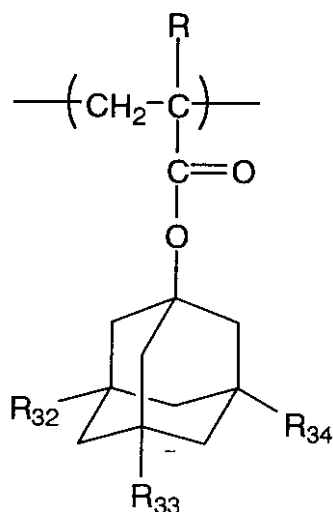
$R_{28}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{29} \sim R_{31}$  は、同じでも異なってもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。

$p, q, r$  は、各々独立に、0 又は 1 ~ 3 の整数を表す。

【請求項 3】

前記 (B) の樹脂が、下記一般式 (a) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化 4】



(a)

一般式 (a) 中、

$R$  は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 から 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。

$R_{32} \sim R_{34}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【請求項4】

更に(D)酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】

(A)の化合物が、スルホニウム又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項6】

(A)の化合物が、N-ヒドロキシイミドのスルホネート化合物又はジスルホニルジアゾメタン化合物であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

10

【請求項7】

露光光として、波長150nm~220nmの遠紫外線を用いることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項8】

請求項1~6のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物によりポジ型フォトレジスト膜を形成し、当該ポジ型フォトレジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】

20

露光光として波長150nm~220nmの遠紫外線を用いることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザ光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

40

【0003】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。

ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環

50

式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下TMAH）水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

#### 【0004】

特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く（特に現像性について）、改善が望ま

#### 【0005】

即ち、上記の遠紫外光線、短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー（193nm）を露光光源とする技術においても、いまだ現像性において改良の余地があった。具体的には、現像欠陥の発生や、エッジラフネスの発生という問題があった。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹して見えることをいう。更に、疎密依存性の問題においても改善の余地があった。最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるためレジストには様々な性能が求められており、その一つに、疎密依存性がある。即ち、デバイスにはラインが密集する部分と、逆にラインと比較しスペースが広いパターン、更に孤立ラインが存在する。このため、種々のラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易でなく、レジストによるその解決方法は明確ではないのが現状である。特に、前述の脂環式基を含有するレジスト系においては孤立パターンと密集パターンの性能差が顕著であり、改善が望まれている。

#### 【0006】

一方、従来ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系のポジ型フォトレジストの塗布溶剤には、グリコールエーテルと2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールのようなグリコールエーテルエステル、及びそれらのアセテート類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等がこれまでごく一般的に使われてきた。

しかしながら、これらの溶剤では、毒性、塗布性能、溶液の保存安定性、レジスト性能等において問題があり改良が望まれていた。

これらの塗布性能、溶液の保存安定性、並びにレジスト性能は、バインダーポリマーや光酸発生剤等の構成成分にかかる属性であると同時に、その溶媒によって大きく作用される特性であることが知られている。しかるに、レジスト溶剤には、塗布性能、溶液の保存安定性、安全性、レジスト性能、現像欠陥のすべての要件を同時に満足することが必要であるが、脂環式炭化水素骨格を有する重合体を用いた化学増幅レジストにおいては、これまでほとんど知られていなかったのが実状である。

#### 【0007】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、感度、解像力、基板との密着性が最近の要求性能に答えるものではなく、更に、現像欠陥の発生及びパターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られないため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、感度、解像力、耐ドライエッチング性、基板との密着性に優れ、更に現像の際の現像欠陥発生及びエッジラフネスの発生の問題を解消したポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。本発明の更なる目的は、疎密依存性に優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

10

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の溶剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

## 【0009】

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに(B) 下記一般式(I-1)~(I-4)の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、及び

20

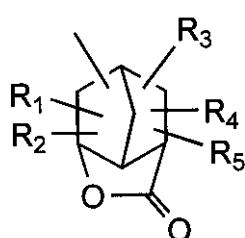
(C) 下記(a)の溶媒を全溶剤に対して60~90重量%含有する溶剤、

(a) プロピレングリコールモノメ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オネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選択される少なくとも1種の第1の溶媒、

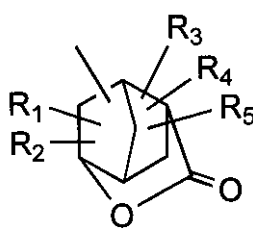
を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0010】

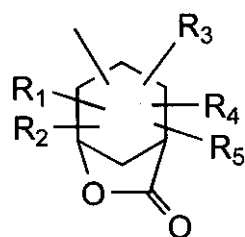
## 【化5】



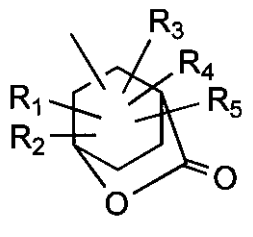
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

30

40

## 【0011】

一般式(I-1)~(I-4)中;

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の内の2つは、結合して環を

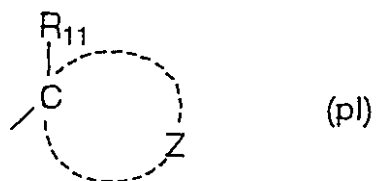
50

形成してもよい。

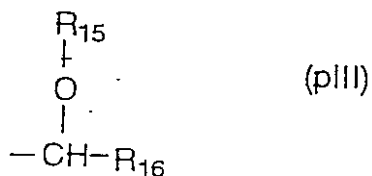
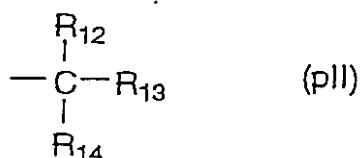
(2) (B)の樹脂が、更に下記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0012】

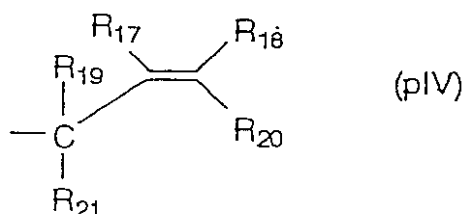
【化6】



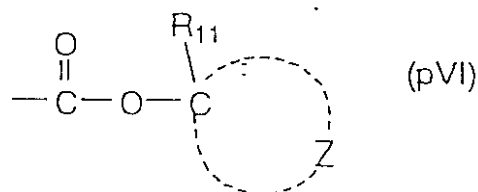
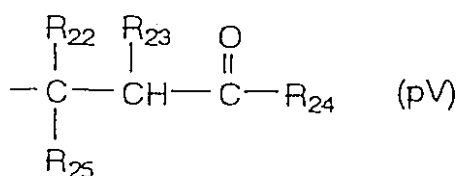
10



20



30



40

【0013】

一般式(pI)~(pVI)中；

R<sub>11</sub>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂

50

環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは $R_{15}$ 、 $R_{16}$ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

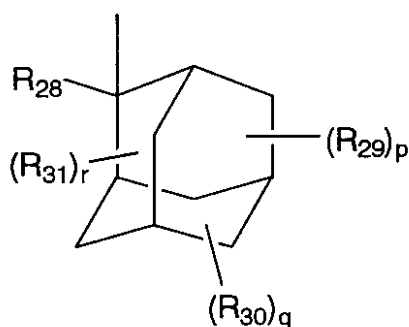
$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$ のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

(3) 前記一般式(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式(II)で表される基であることを特徴とする前記(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【化7】



(II)

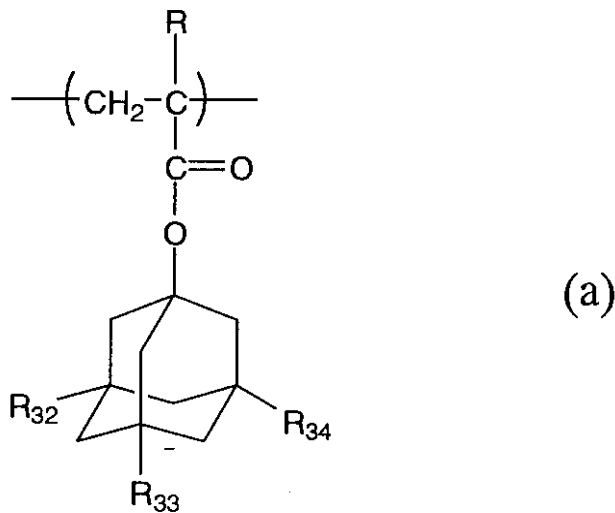
【0015】

一般式(II)中、 $R_{28}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{29} \sim R_{31}$ は、同じでも異なってもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は、各々独立に、0又は1～3の整数を表す。

(4) 前記(B)の樹脂が、下記一般式(a)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0016】

【化8】



10

## 【0017】

一般式(a)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R<sub>32</sub>~R<sub>34</sub>は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。R<sub>32</sub>~R<sub>34</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

(5) 更に(D)酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。 20

(6) (A)の化合物が、スルホニウム又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(7) (A)の化合物が、N-ヒドロキシミドのスルホネート化合物又はジスルホンジアゾメタン化合物であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(8) 露光光として、波長150nm~220nmの遠紫外線を用いることを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

30

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

<(A)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)>

本発明で用いられる(A)光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される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公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およ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。 40

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、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、イミノスルホ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、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

## 【0019】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. 50

Abadetal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Bartonetal, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

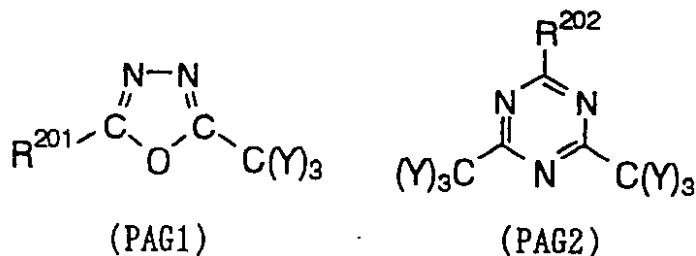
【0020】

上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0021】

【化9】



10

【0022】

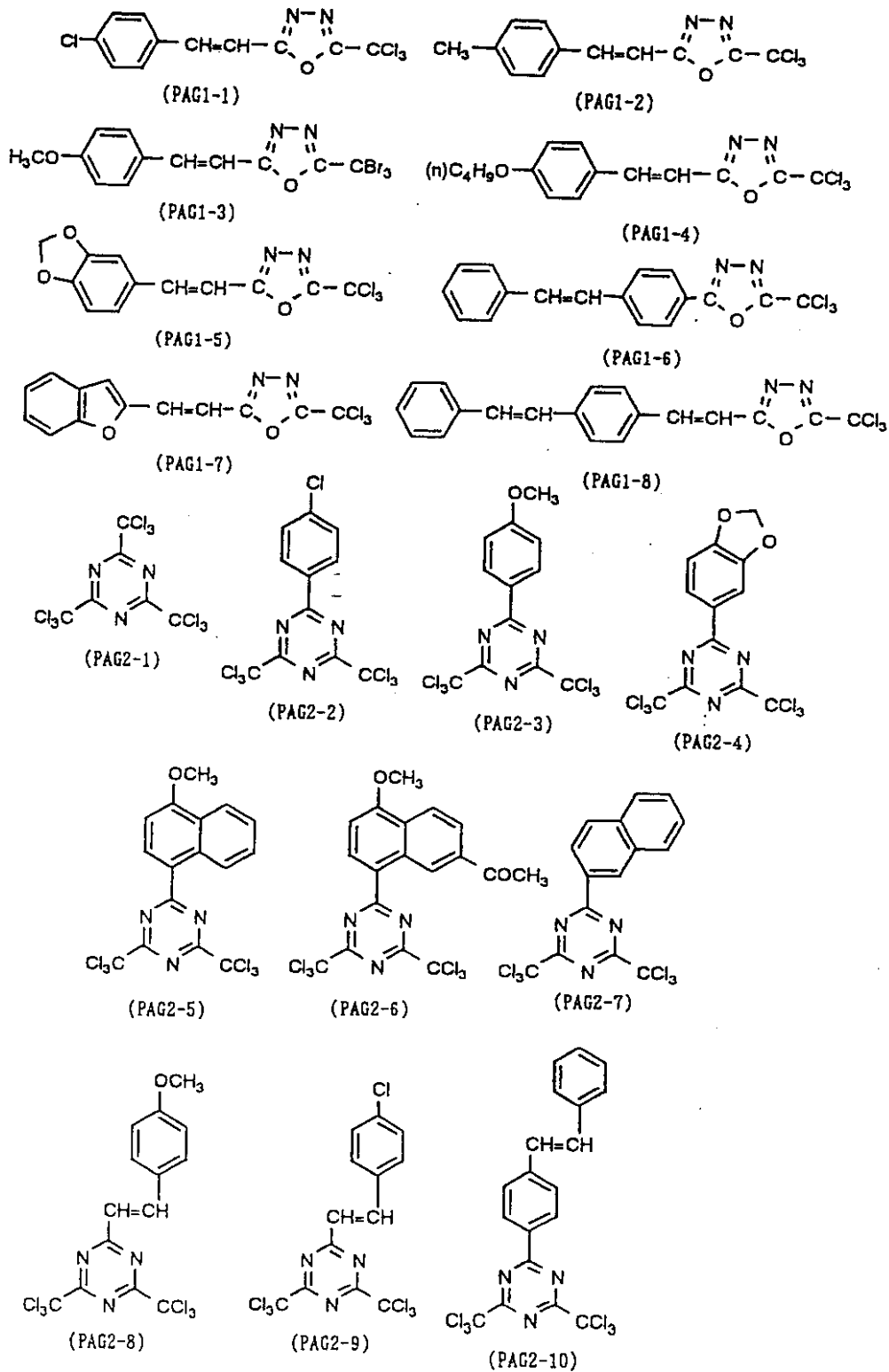
式中、 $\text{R}^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げるができるがこれらに限定されるものではない。

【0023】

【化10】

20



10

20

30

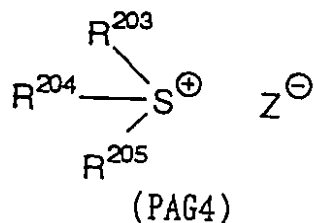
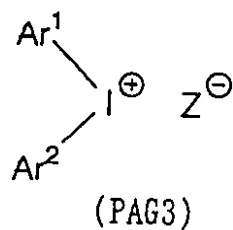
40

【 0 0 2 4 】

( 2 ) 下記の一般式 ( P A G 3 ) で表されるヨードニウム塩、または一般式 ( P A G 4 ) で表されるスルホニウム塩。

【 0 0 2 5 】

【 化 1 1 】



## 【0026】

ここで式  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。  $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 10

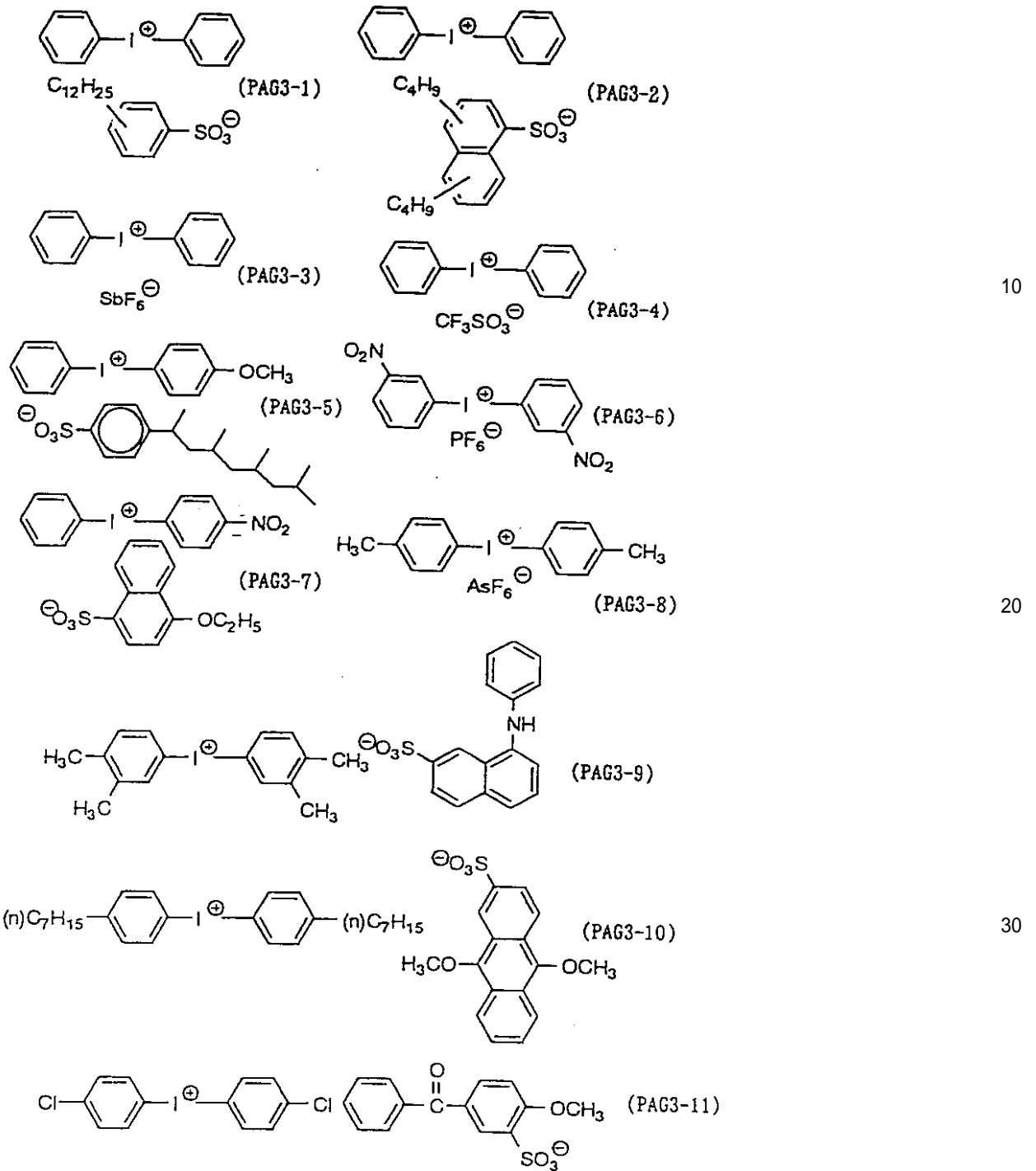
$\text{Z}^-$  は対アニオンを示し、例えば  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン等の置換ベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

また  $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  のうちの2つおよび  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 20

## 【0027】

## 【化12】



【 0 0 2 8 】

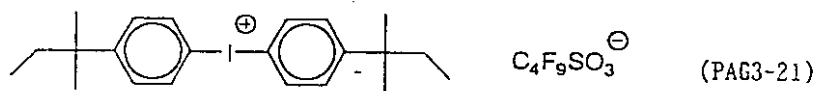
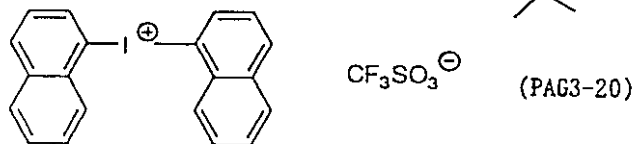
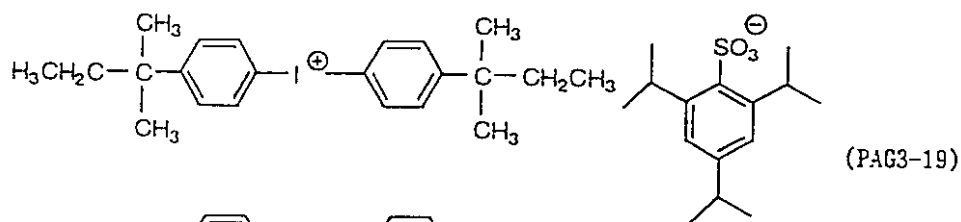
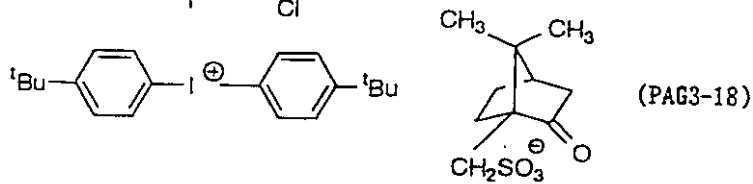
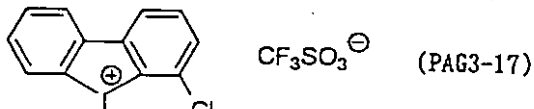
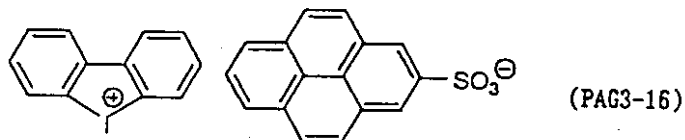
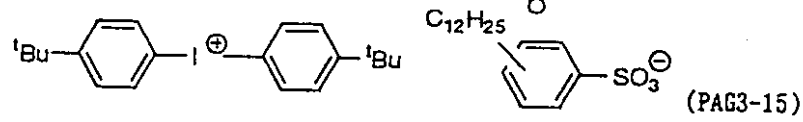
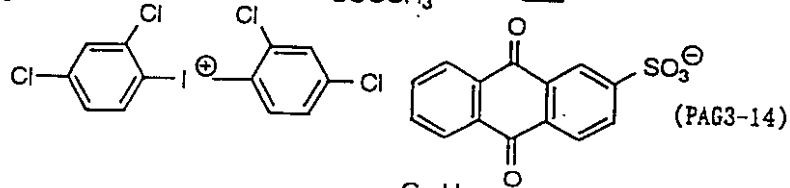
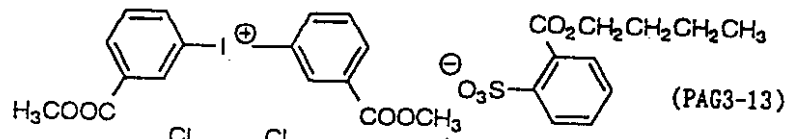
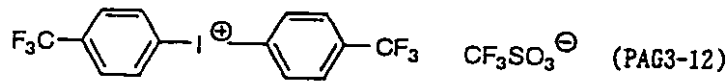
【 化 1 3 】

10

20

30

40



【 0 0 2 9 】

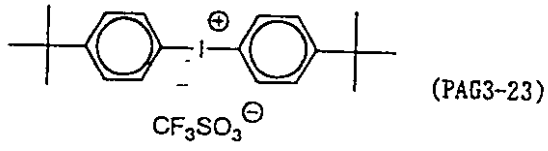
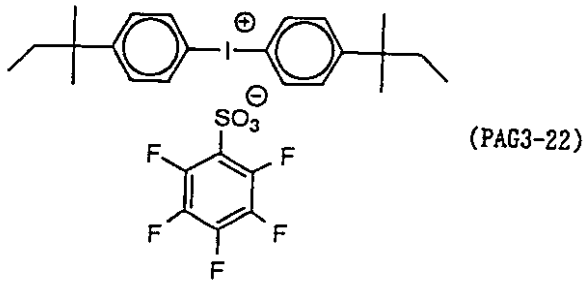
【 化 1 4 】

10

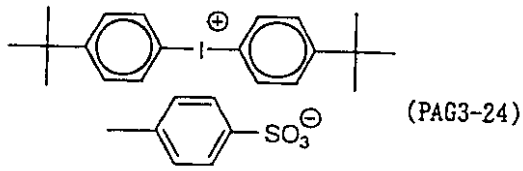
20

30

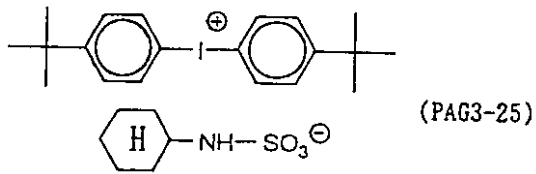
40



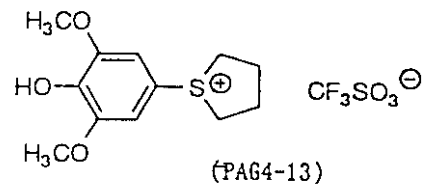
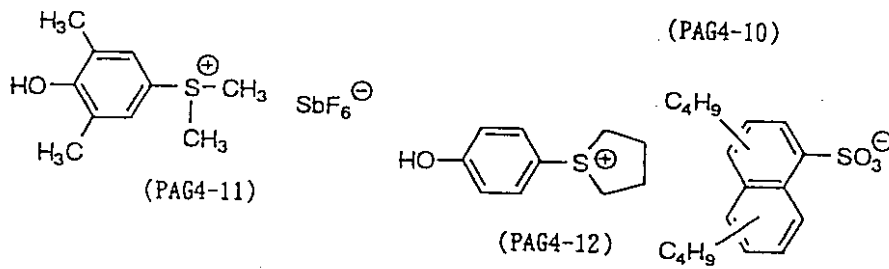
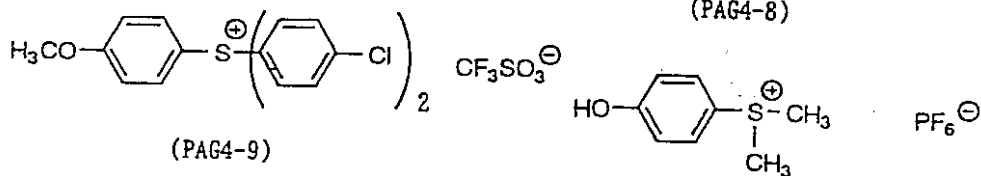
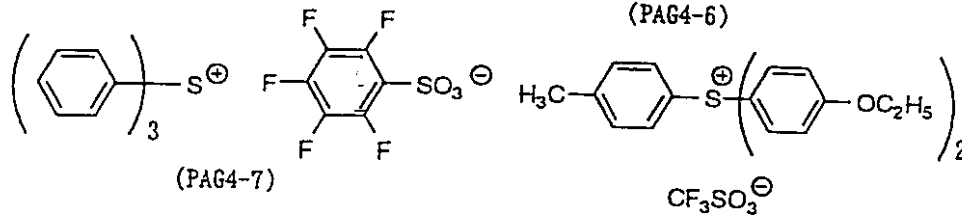
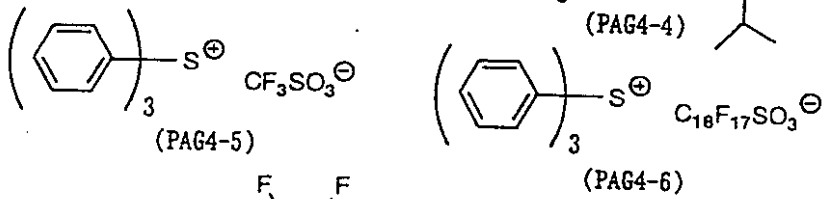
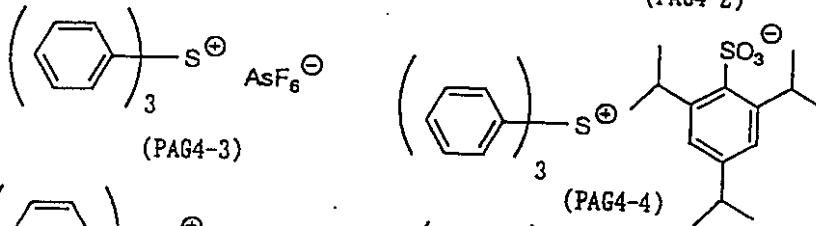
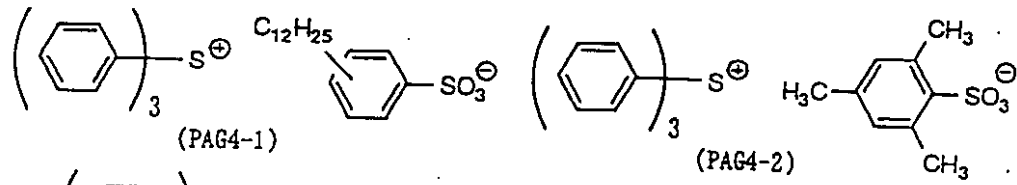
10



20



【 0 0 3 0 】  
【 化 1 5 】



【 0 0 3 1 】

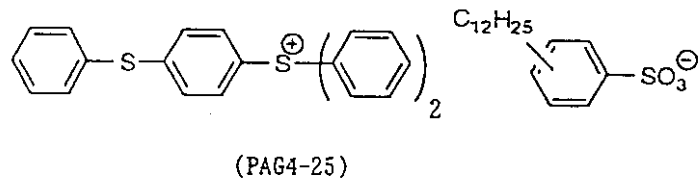
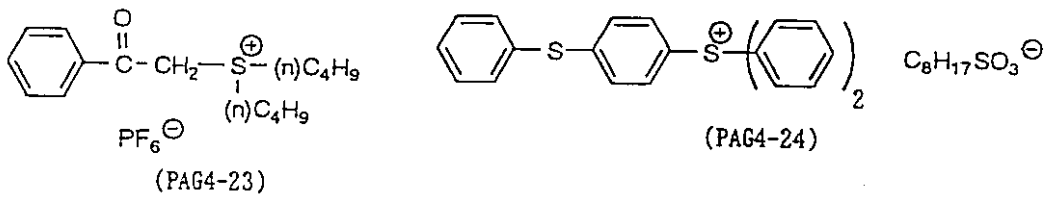
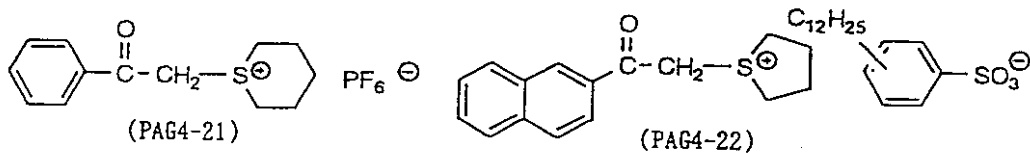
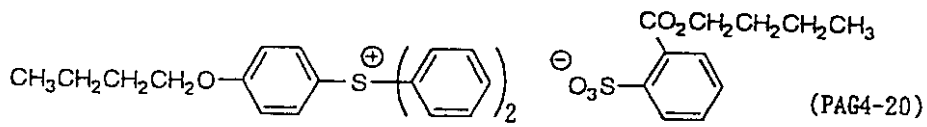
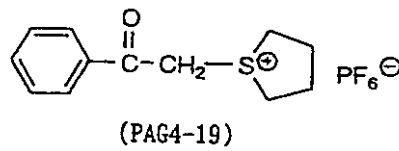
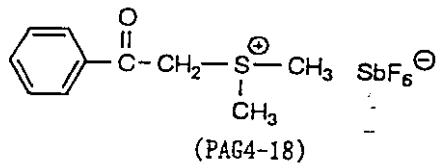
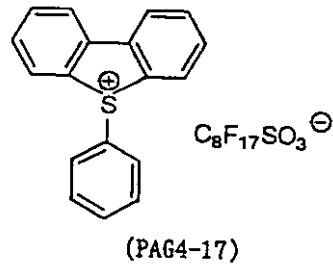
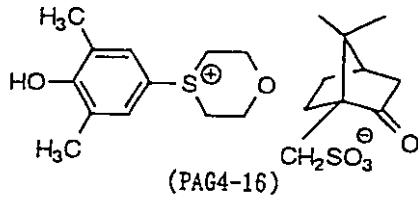
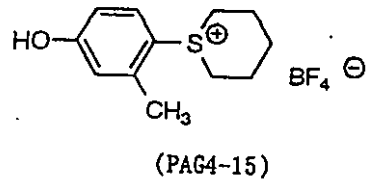
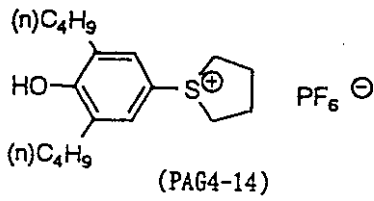
【 化 1 6 】

10

20

30

40



【 0 0 3 2 】

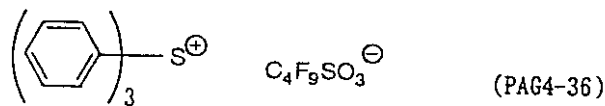
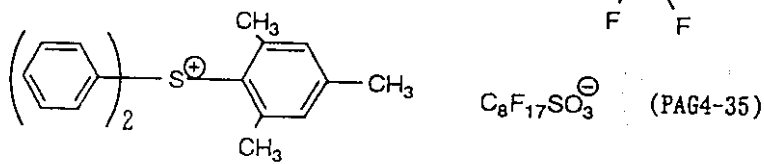
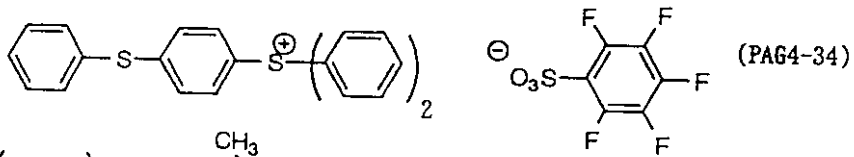
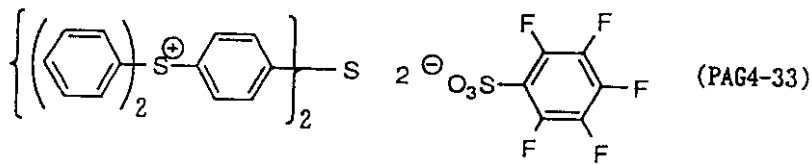
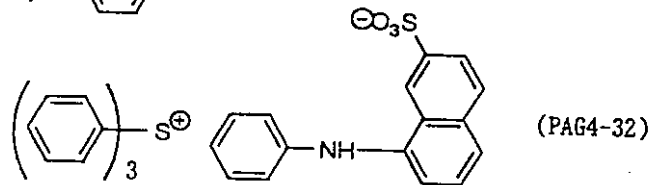
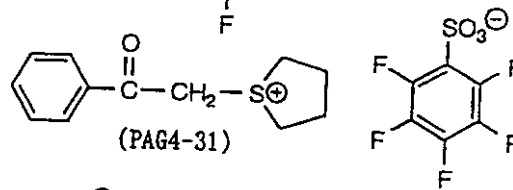
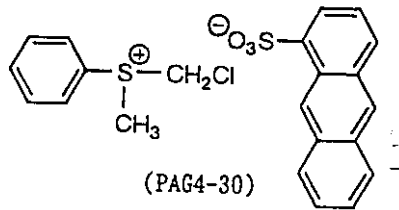
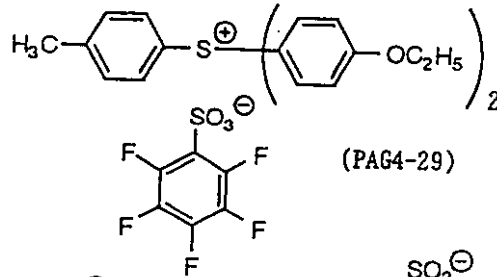
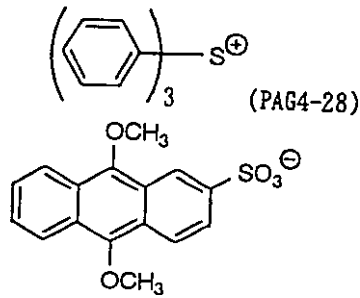
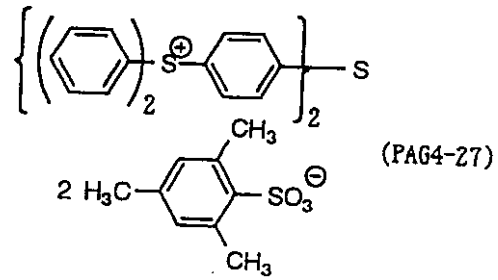
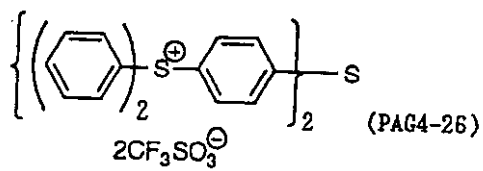
【 化 1 7 】

10

20

30

40



10

20

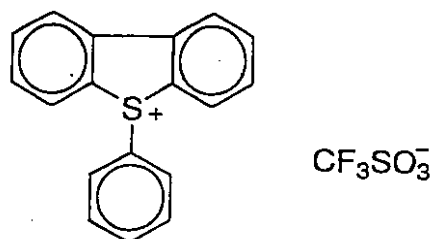
30

40

【 0 0 3 3 】

【 化 1 8 】

## PAG4-37



## 【0034】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goetha et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

10

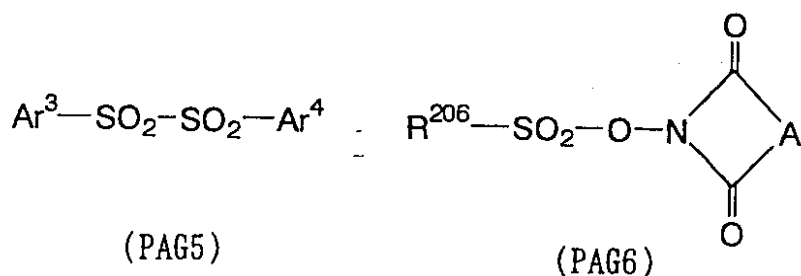
## 【0035】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミドスルホネート誘導体。

20

## 【0036】

## 【化19】



(PAG5)

(PAG6)

30

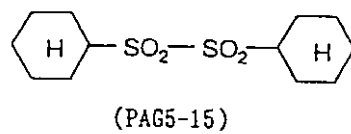
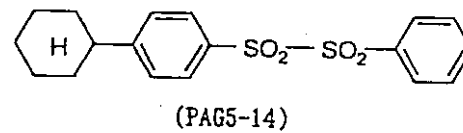
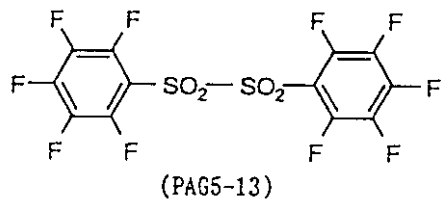
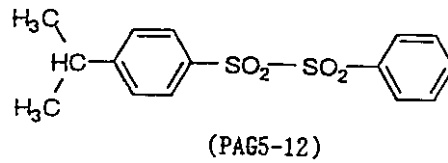
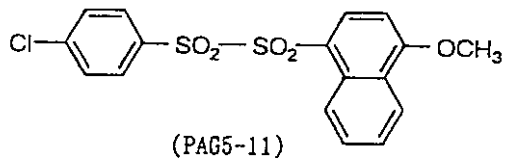
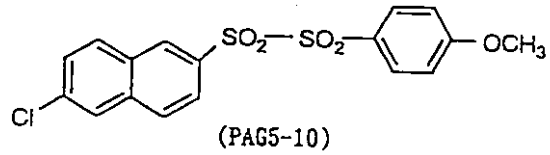
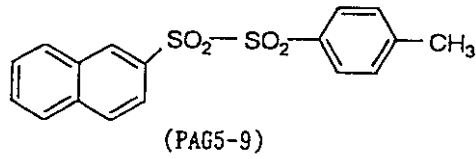
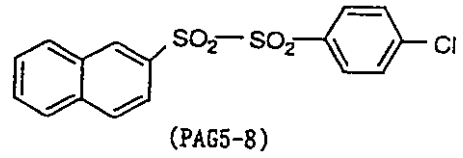
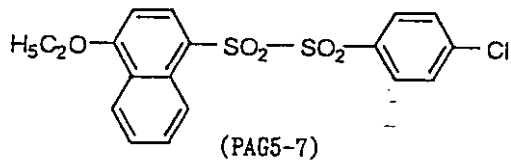
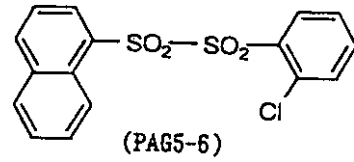
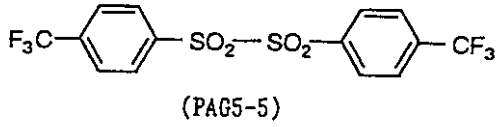
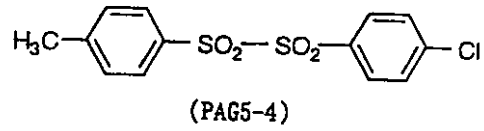
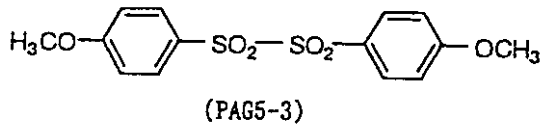
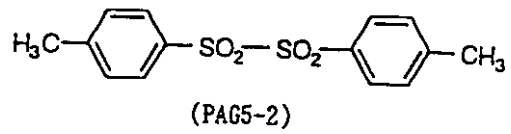
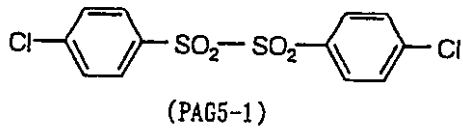
## 【0037】

式中、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>206</sup> は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0038】

## 【化20】

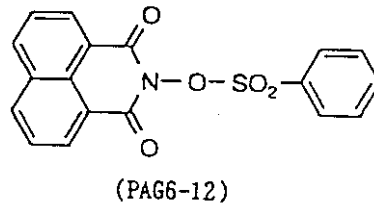
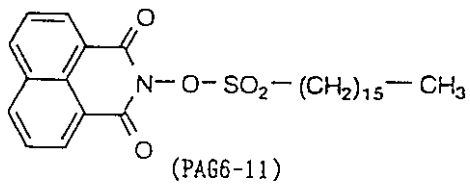
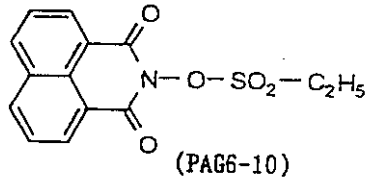
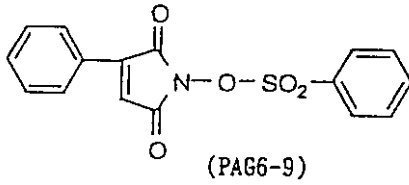
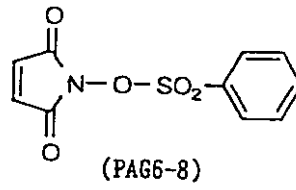
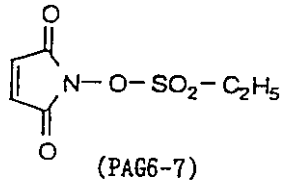
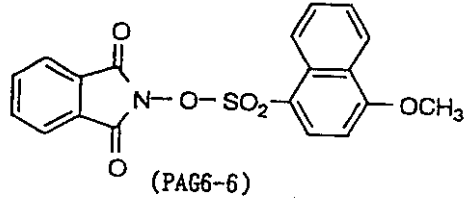
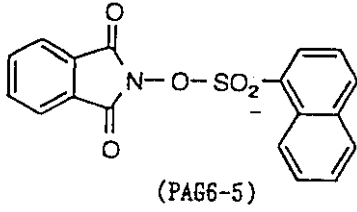
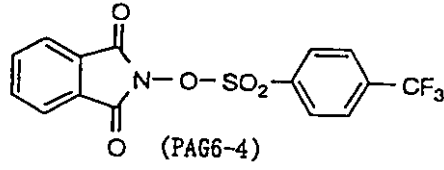
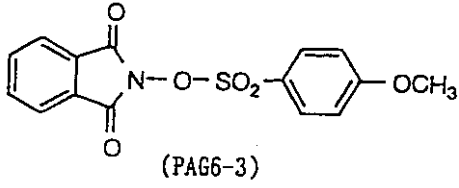
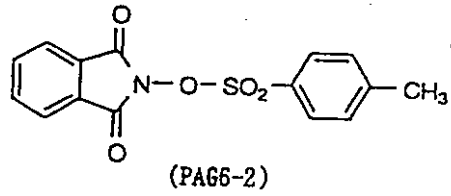
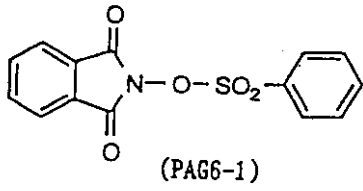


10

20

30

【 0 0 3 9 】  
【 化 2 1 】



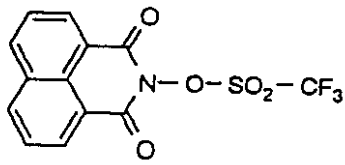
10

20

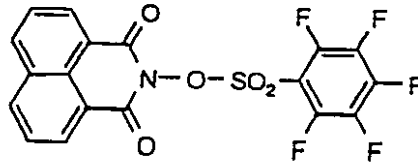
30

【 0 0 4 0 】

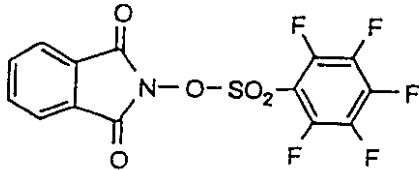
【 化 2 2 】



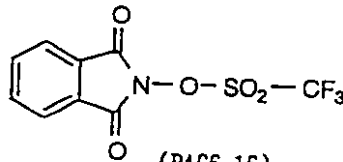
(PAG6-13)



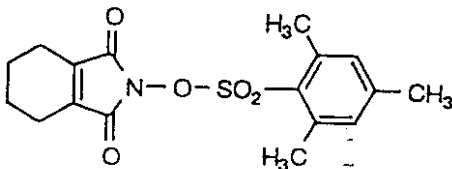
(PAG6-14)



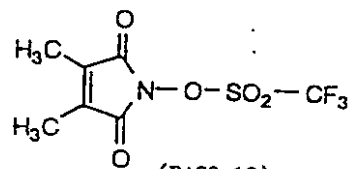
(PAG6-15)



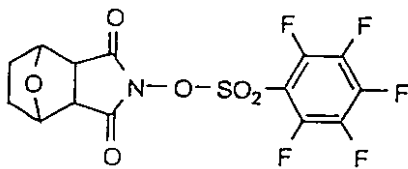
(PAG6-16)



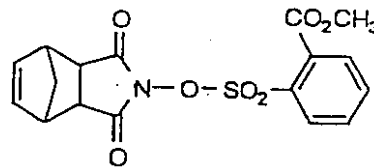
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



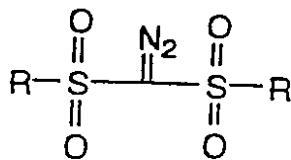
(PAG6-20)

【 0 0 4 1 】

( 4 ) 下記一般式 ( P A G 7 ) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 0 4 2 】

【 化 2 3 】



(PAG7)

【 0 0 4 3 】

ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

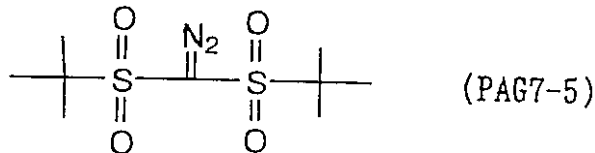
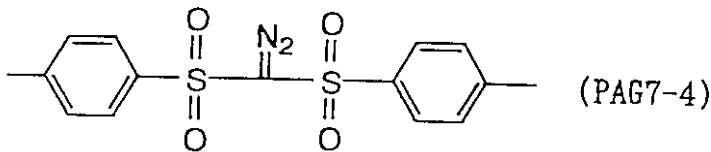
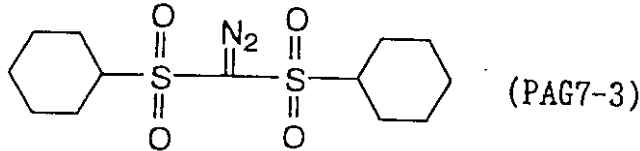
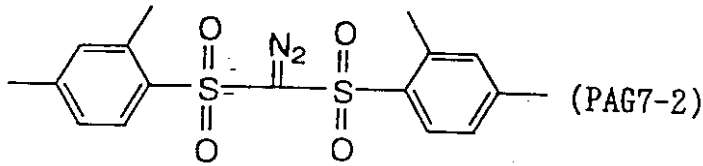
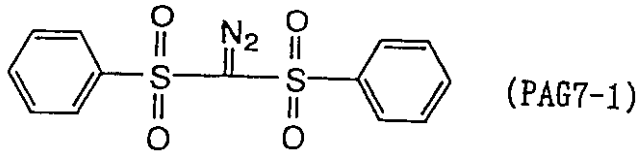
【 化 2 4 】

10

20

30

40



10

20

## 【0045】

本発明において、光酸発生剤としては、スルホニウム又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物（特に好ましくは（PAG3）又は（PAG4）で表される化合物）、N-ヒドロキシミドのスルホネート化合物（特に好ましくは（PAG6）で表される化合物）又はジスルホニルジアゾメタン化合物（特に好ましくは（PAG7）で表される化合物）であることが好ましい。これにより、感度、解像力が優れ、更に微細なパターンのエッジラフネスが優れるようになる。

30

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

## 【0046】

<（B）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂>

40

本発明の組成物に用いられる上記（B）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂（以下、単に「（B）の樹脂」ともいう）は、上記一般式（I-1）（I-4）で表される基を有する繰り返し単位を含む。

一般式（I-1）～（I-4）において、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-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、デシル基である。

50

$R_1 \sim R_5$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、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の炭素数3～8個のものが好ましい。

$R_1 \sim R_5$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、 $R_1 \sim R_5$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式(I-1)、(I-2)で、 $R_1 \sim R_5$ は、環状骨格を構成している炭素原子7個のうちいずれに連結していてもよい。

10

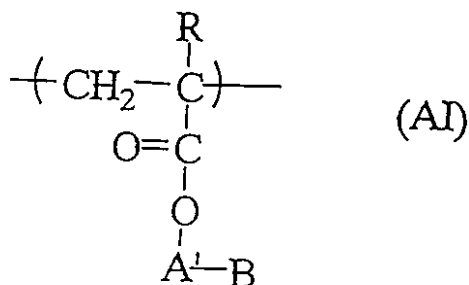
【0047】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

一般式(I-1)～(I-4)で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0048】

【化25】



20

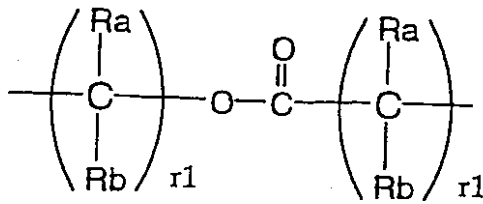
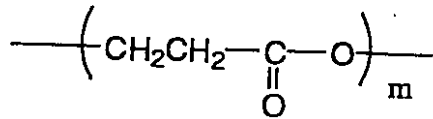
【0049】

一般式(AI)中、Rは、後述の一般式(a)の中のRと同義である。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。Bは、一般式(I-1)～(I-4)のうちいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

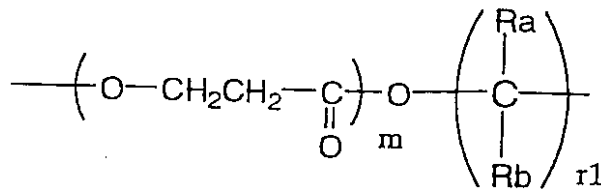
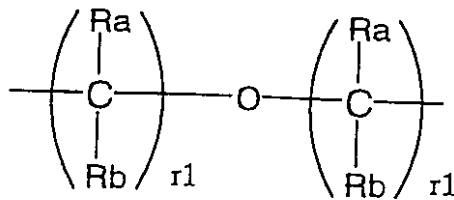
30

【0050】

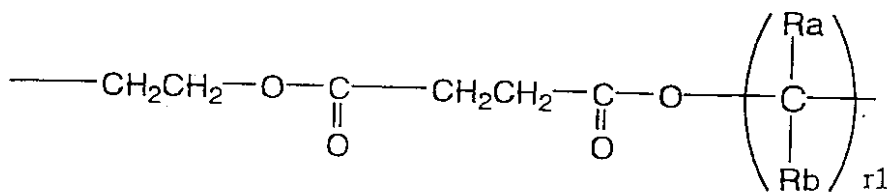
【化26】



10



20



30

## 【0051】

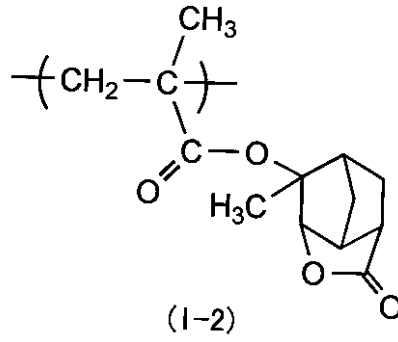
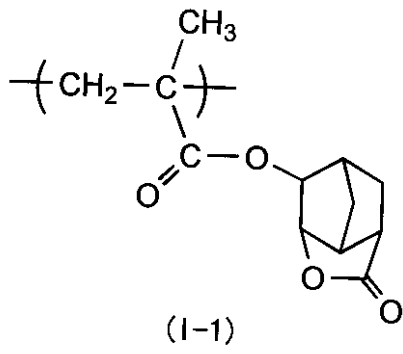
上記式において、Ra、Rb、r1は、各々後述のものと同義である。mは1～3の整数を表す。

以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

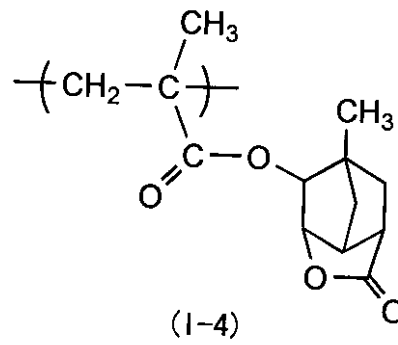
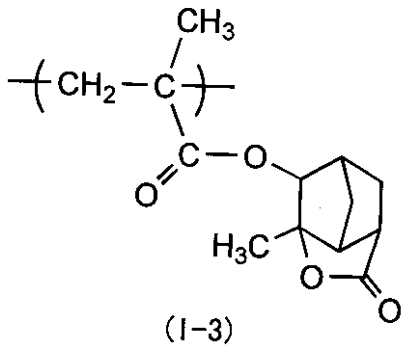
## 【0052】

## 【化27】

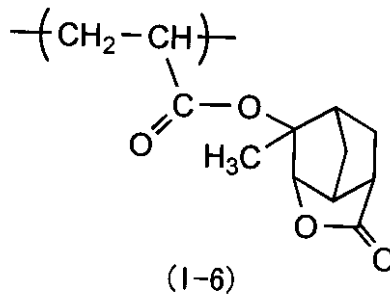
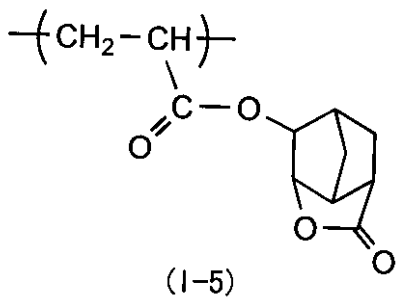
40



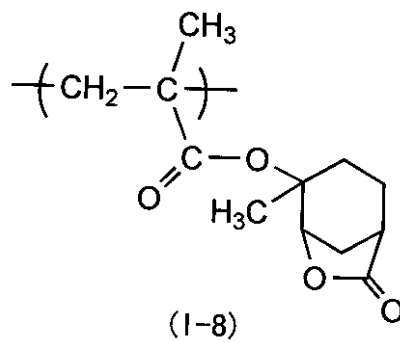
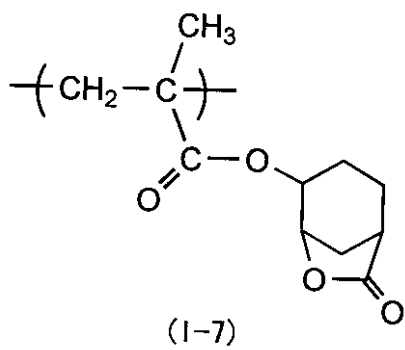
10



20



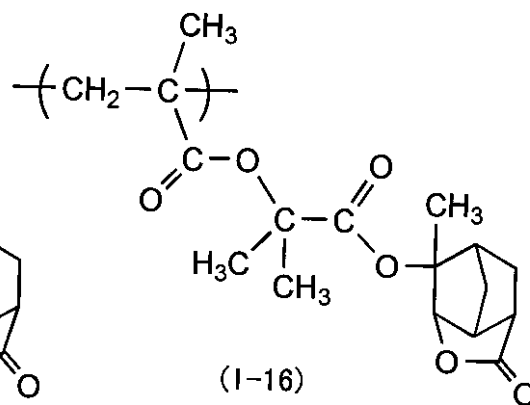
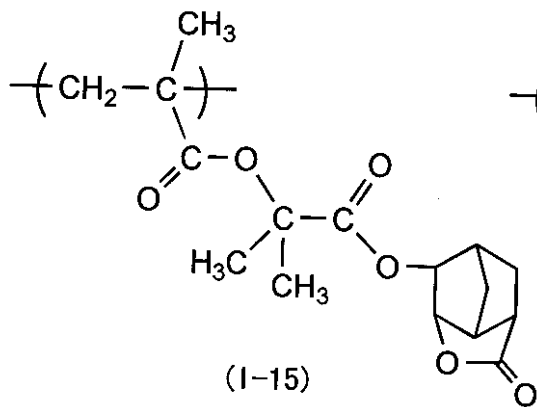
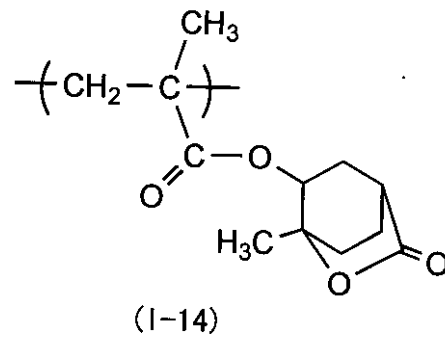
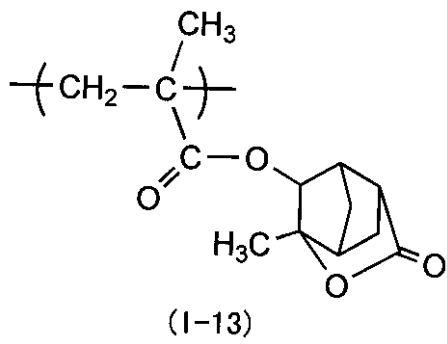
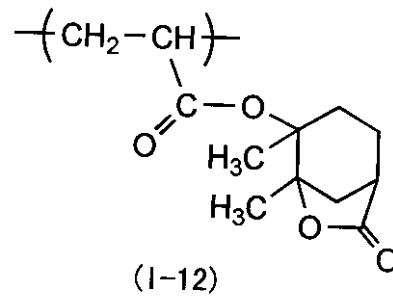
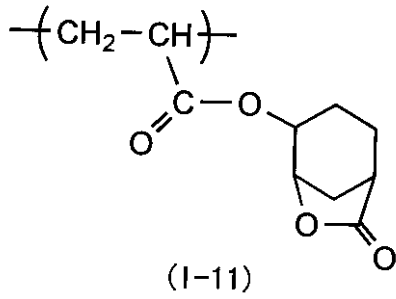
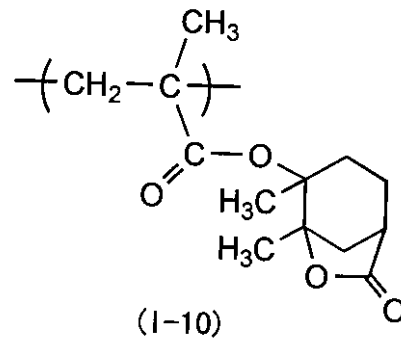
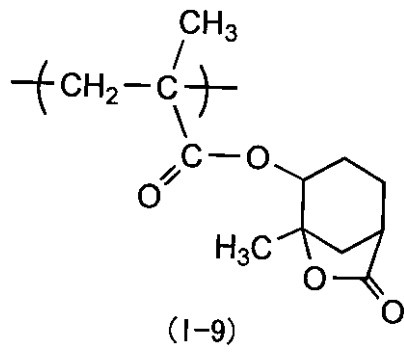
30



40

【 0 0 5 3 】

【 化 2 8 】



10

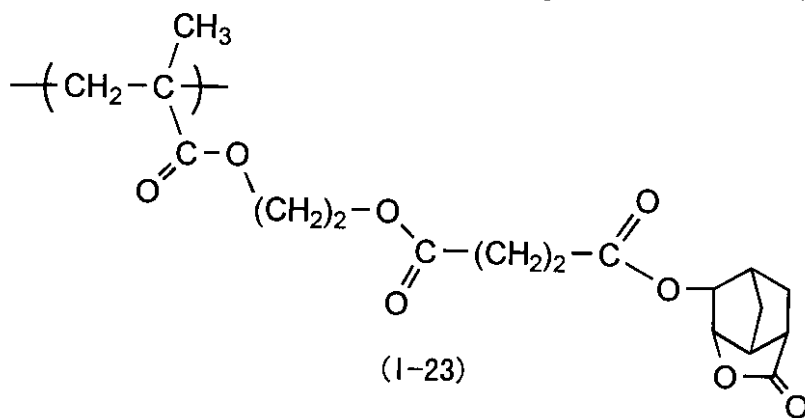
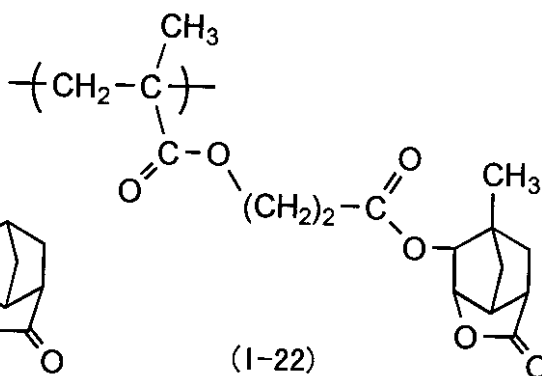
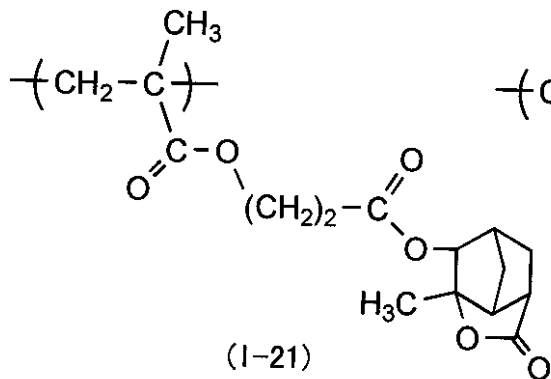
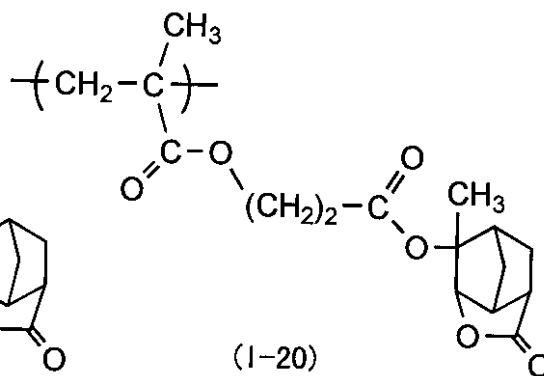
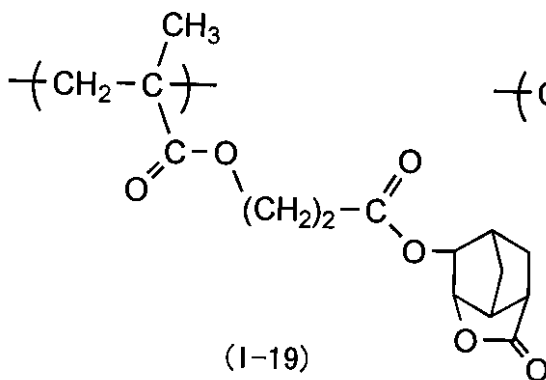
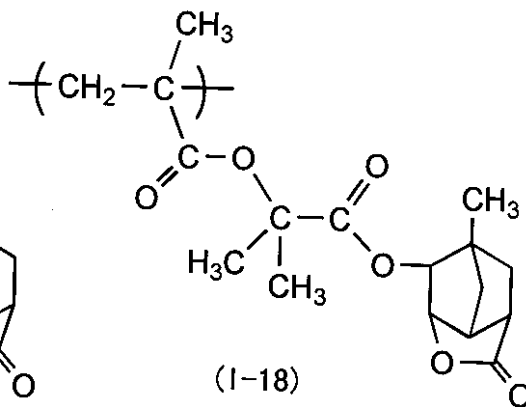
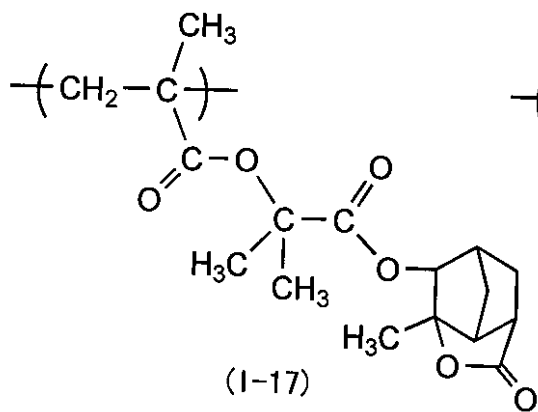
20

30

40

【 0 0 5 4 】

【 化 2 9 】



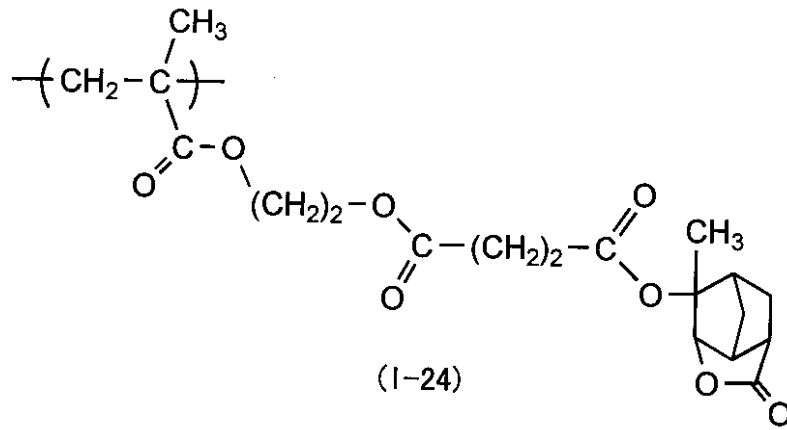
10

20

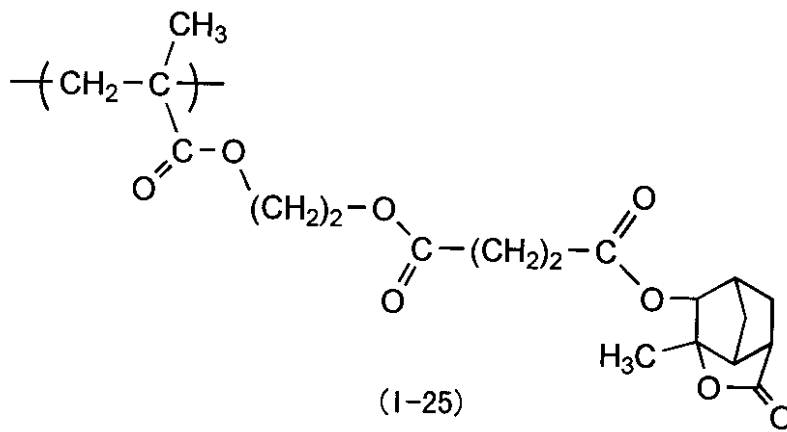
30

40

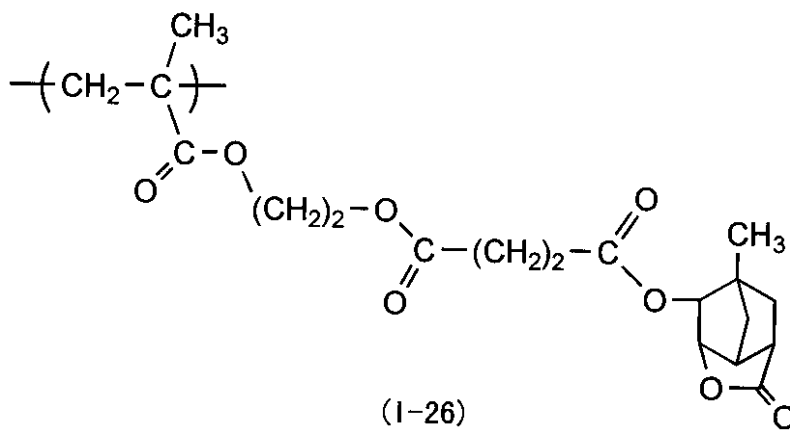
【 0 0 5 5 】  
【 化 3 0 】



10



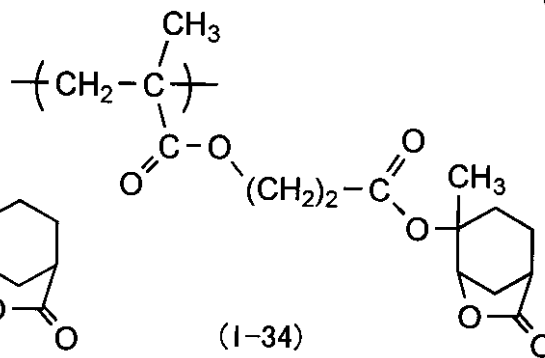
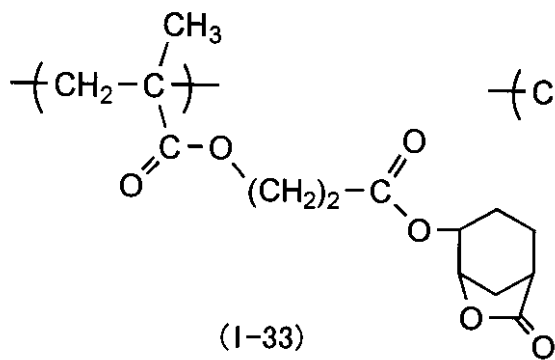
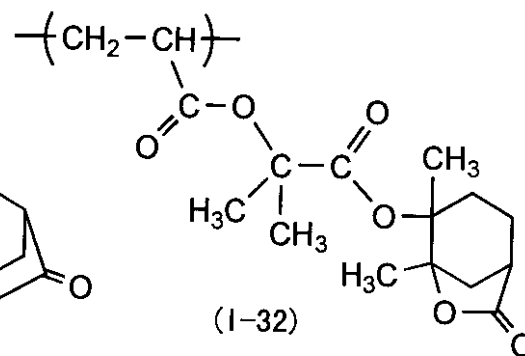
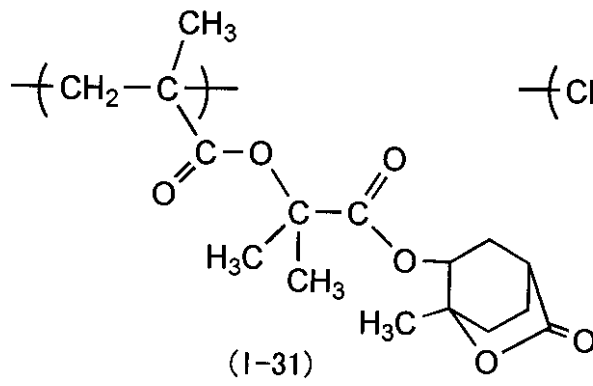
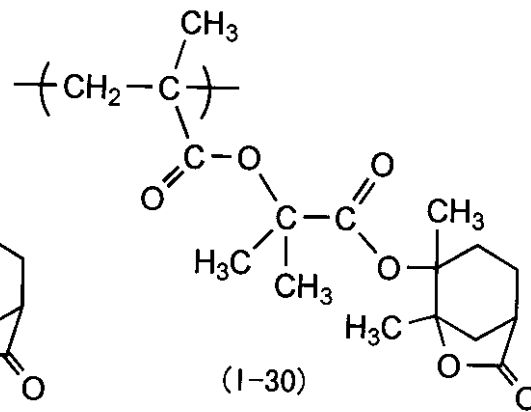
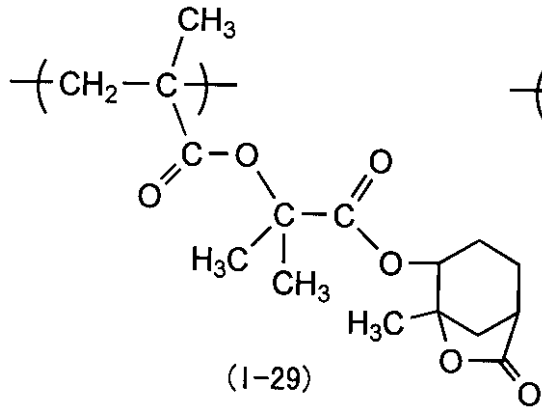
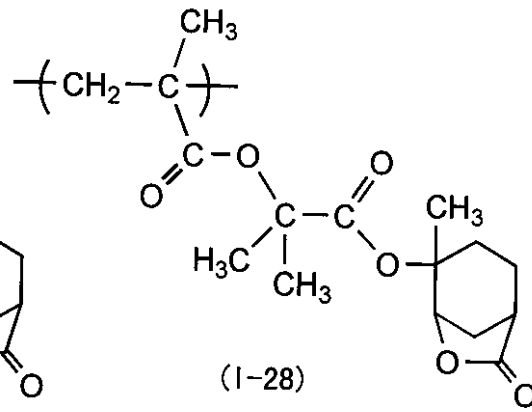
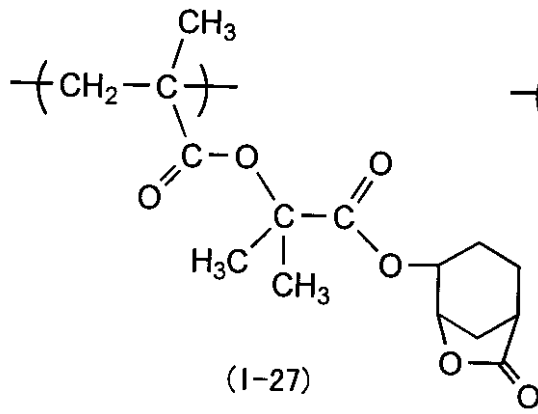
20



30

【 0 0 5 6 】

【 化 3 1 】



【 0 0 5 7 】

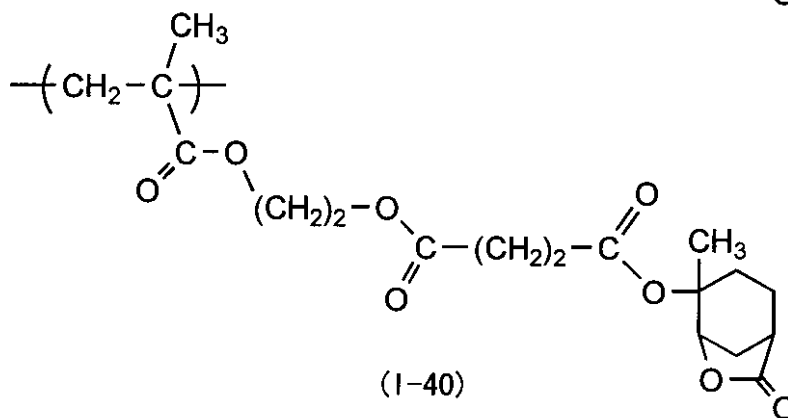
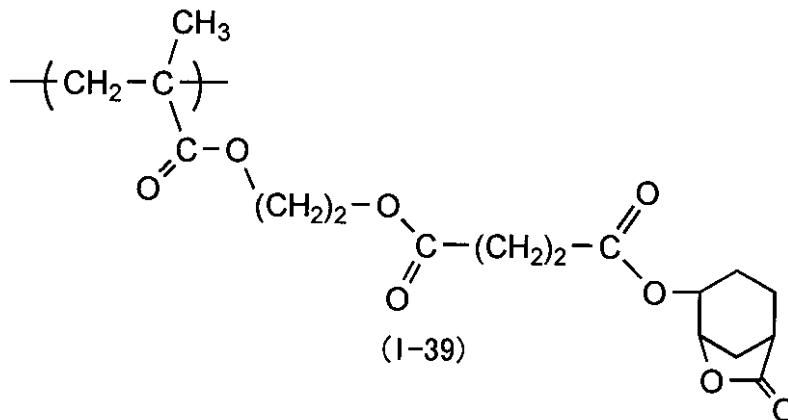
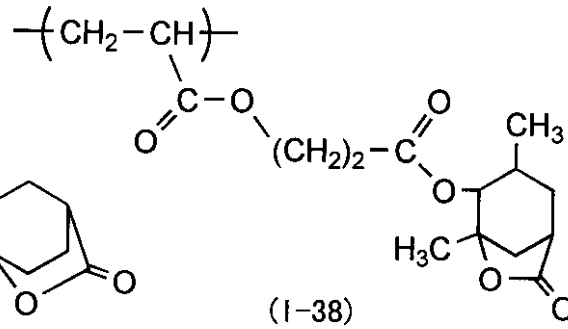
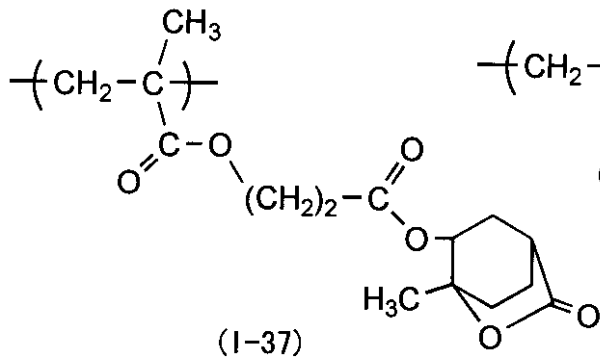
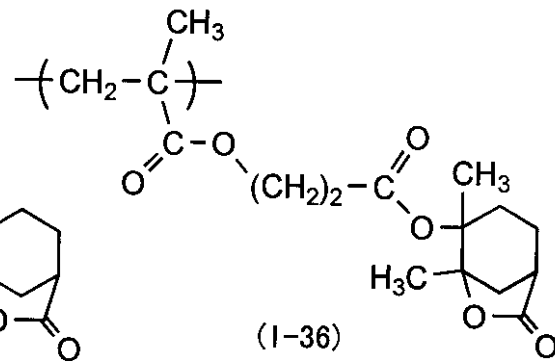
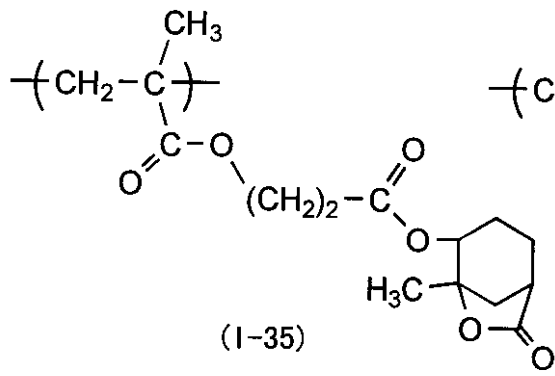
【 化 3 2 】

10

20

30

40



10

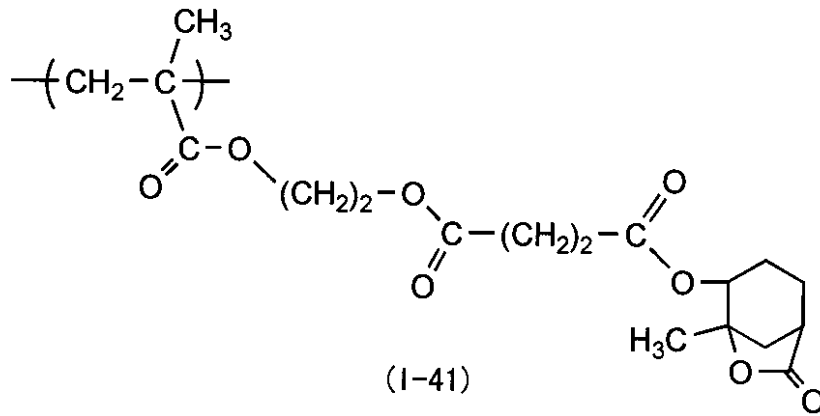
20

30

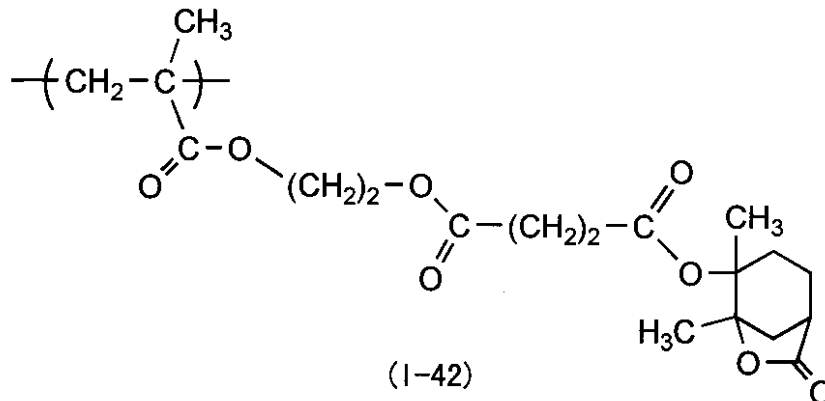
40

【 0 0 5 8 】

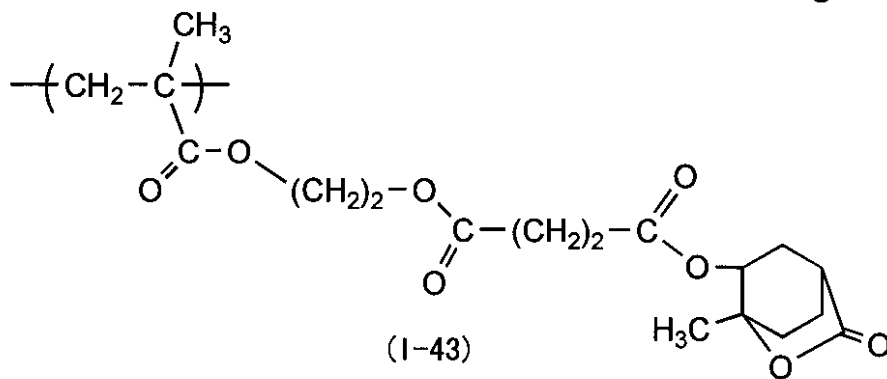
【 化 3 3 】



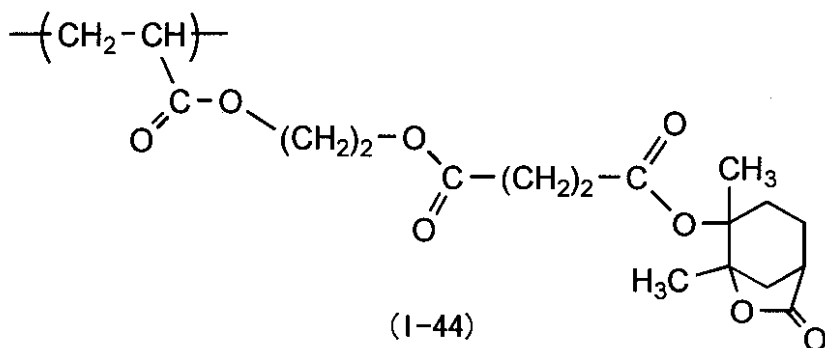
10



20



30



40

## 【 0 0 5 9 】

本発明においては、(B)の樹脂が、更に上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することが、本発明の効果をより顕著になる点で好ましい。

一般式(pI)~(pVI)において、R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル

50

基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

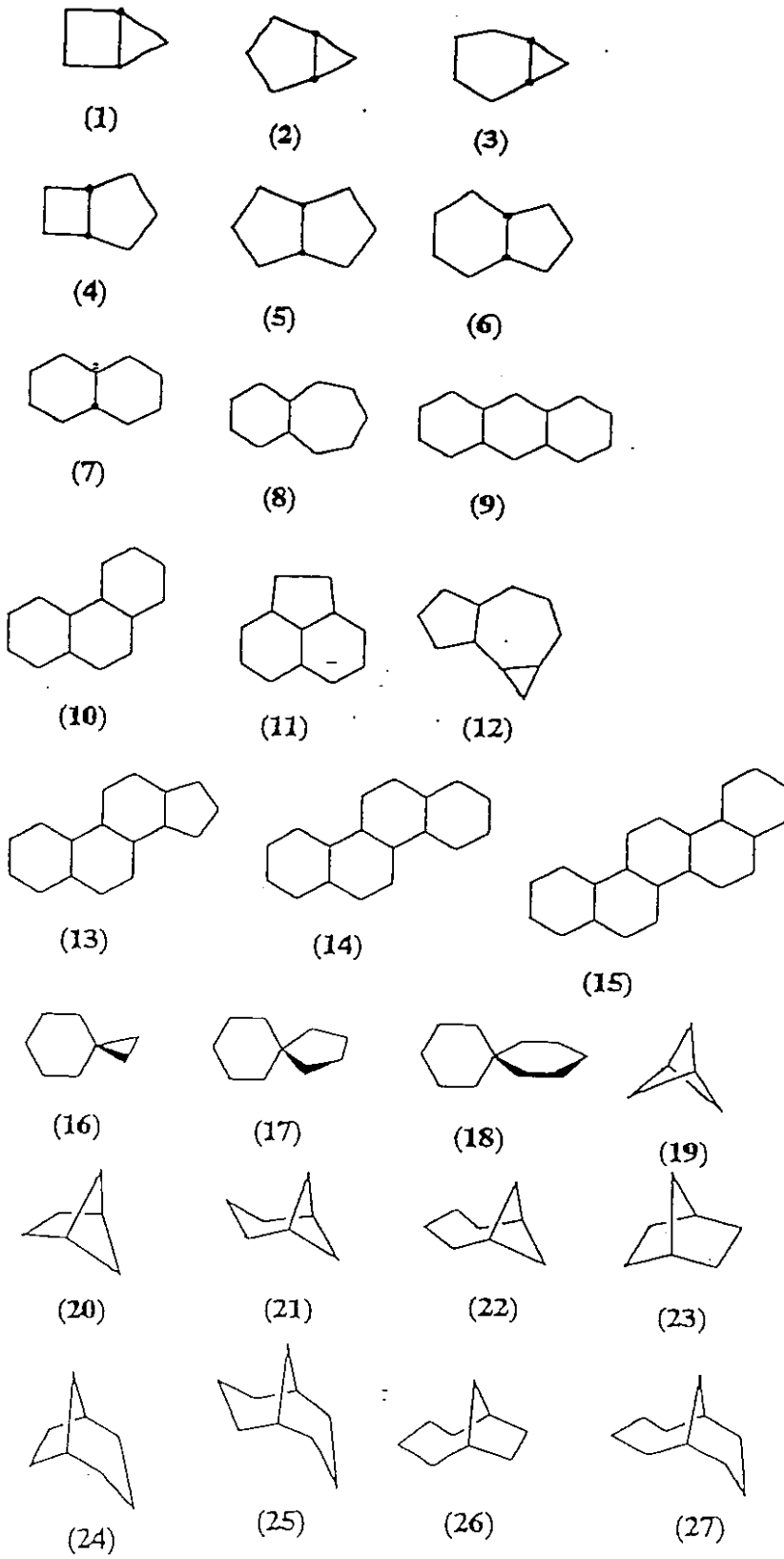
$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

10

以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0060】

【化34】



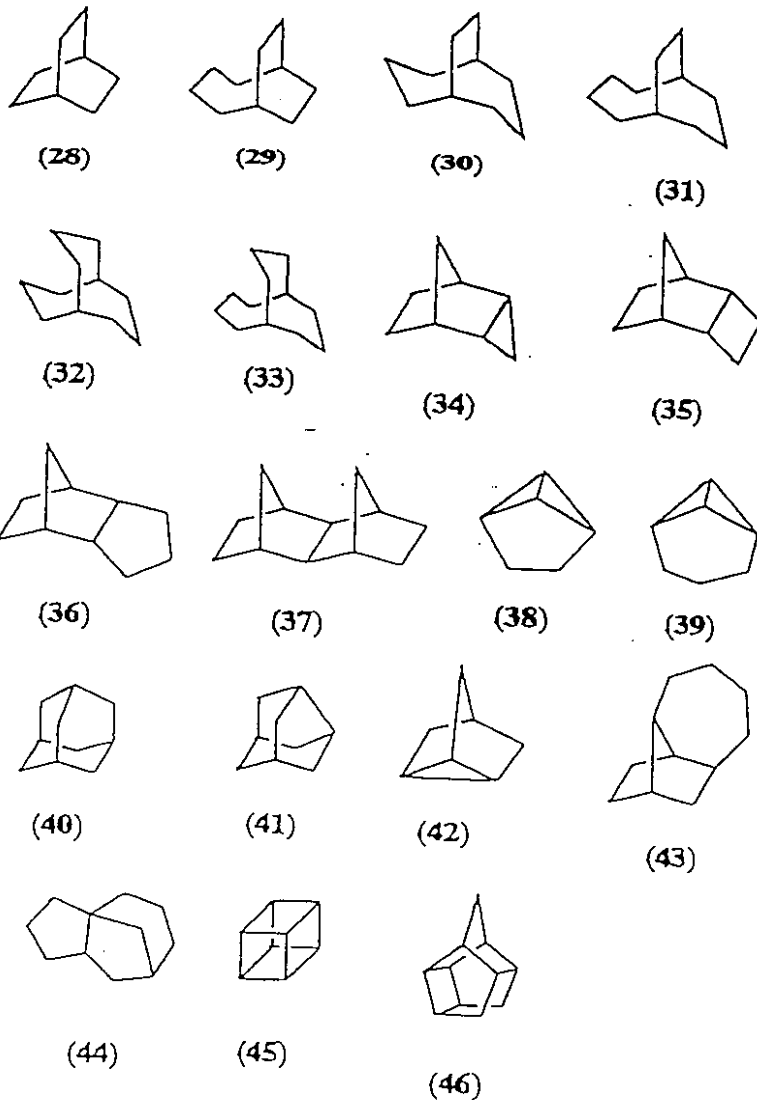
10

20

30

40

【 0 0 6 1 】  
【 化 3 5 】

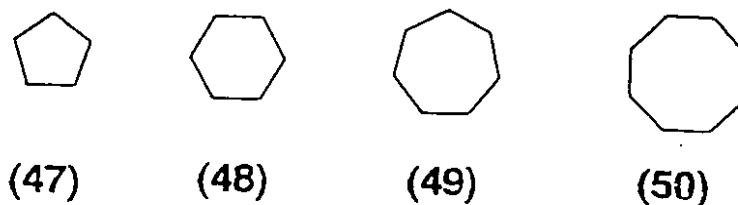


10

20

【 0 0 6 2 】

【 化 3 6 】



30

【 0 0 6 3 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【 0 0 6 4 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル

40

50

基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基（アルコキシカルボニル基のアルコキシ基も含む）としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。シクロアルキル基としては、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。

アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子等が挙げられる。

#### 【0065】

一般式(p I)～(p V I)で示される構造のなかでも、好ましくは一般式(p I)であり、より好ましくは上記一般式(I I)で示される基である。一般式(I I)中のR<sub>28</sub>のアルキル基、R<sub>29</sub>～R<sub>31</sub>におけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基は、前記脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が挙げられる。

#### 【0066】

上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

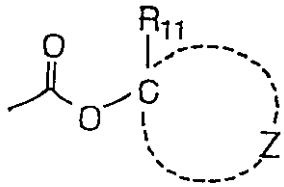
上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(p V I I)～(p X I)で表される基が挙げられる。

#### 【0067】

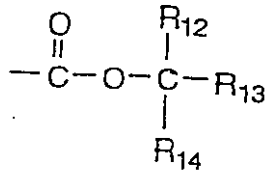
#### 【化37】

10

20

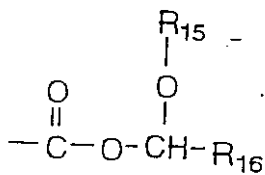


... (pVII)



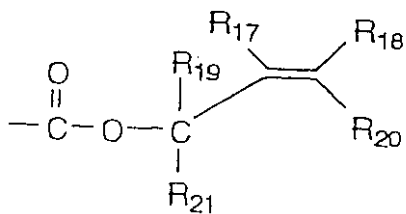
... (pVIII)

10



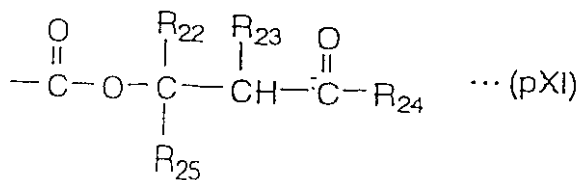
... (pIX)

20



... (pX)

30



... (pXI)

40

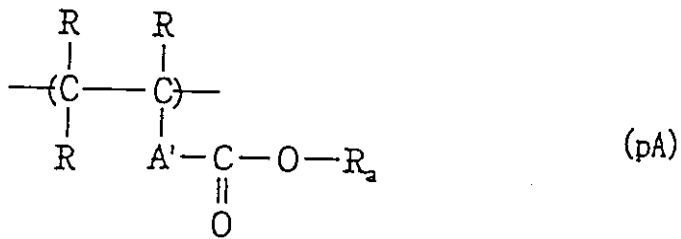
## 【 0 0 6 8 】

ここで、 $R_{11} \sim R_{25}$ ならびに $Z$ は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂を構成する、一般式 ( p I ) ~ ( p V I ) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 ( p A ) で示される繰り返し単位が好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 3 8 】



## 【0070】

一般式 (pA) 中；

R は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。この R のハロゲン原子、アルキル基は、後述の一般式 (a) の R と同様の例を挙げることができる。

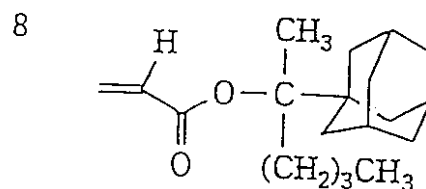
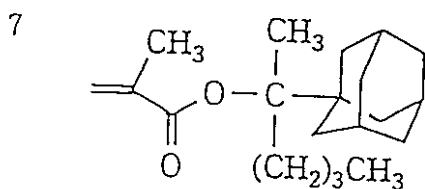
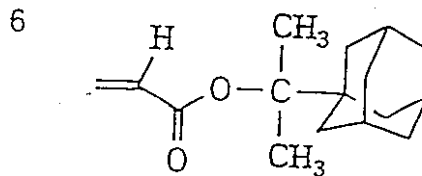
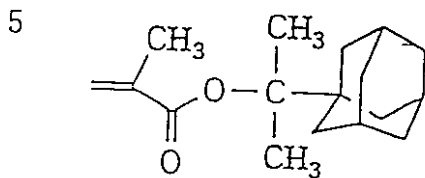
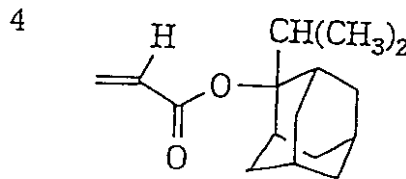
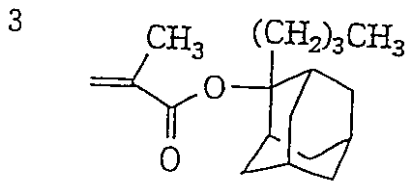
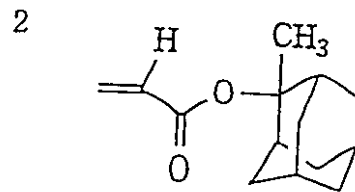
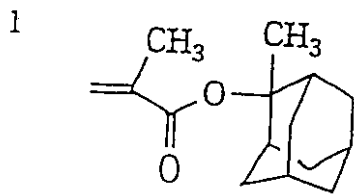
A' は、前記と同義である。

R<sub>a</sub> は、上記式 (pI) ~ (pVI) のいずれかの基を表す。

以下、一般式 (pA) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

## 【0071】

## 【化39】



## 【0072】

10

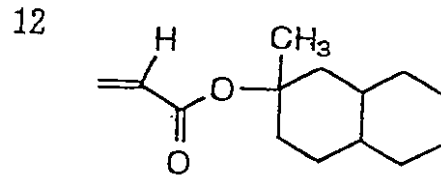
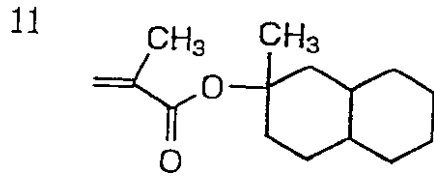
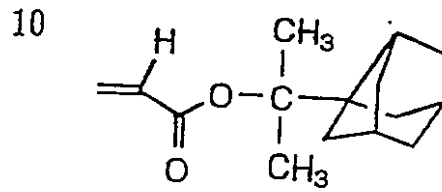
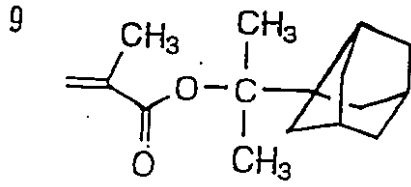
20

30

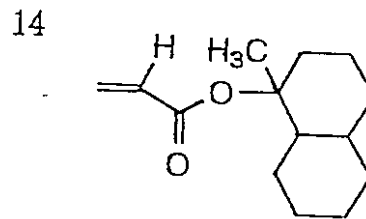
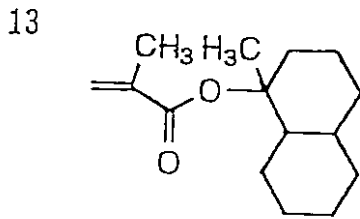
40

50

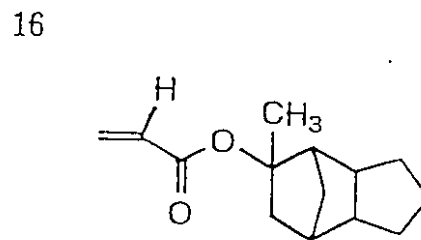
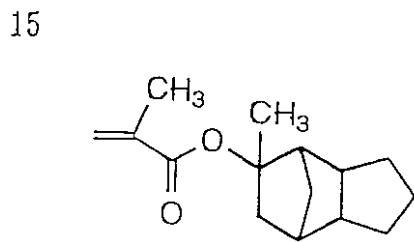
【化40】



10



20

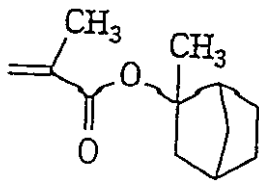


30

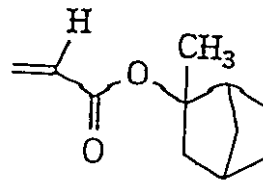
【0073】

【化41】

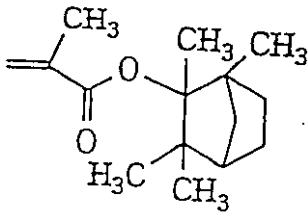
17



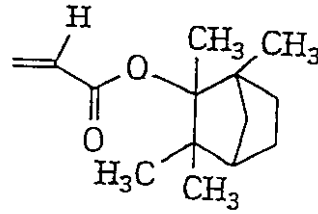
18



19

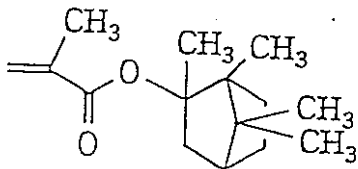


20

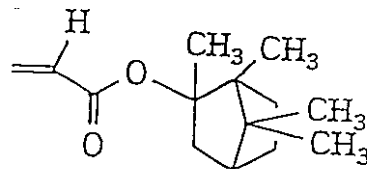


10

21

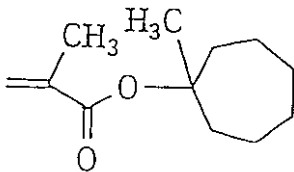


22

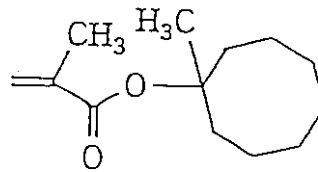


20

23



24

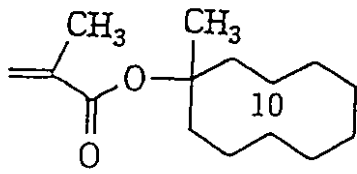


30

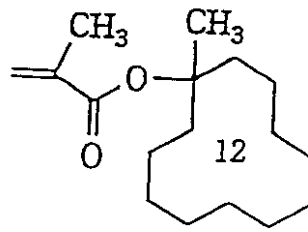
【 0 0 7 4 】

【 化 4 2 】

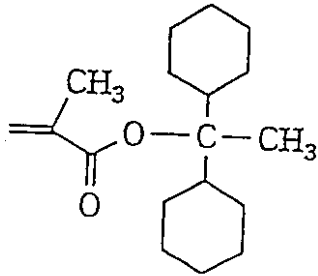
25



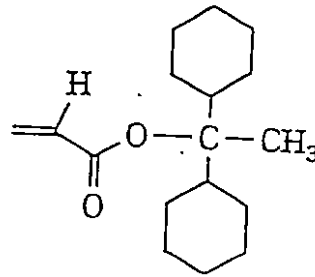
26



27

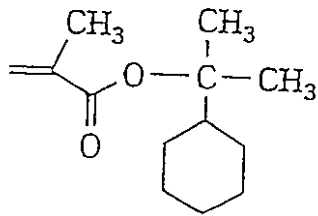


28

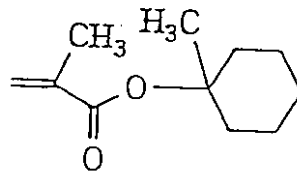


10

29



30

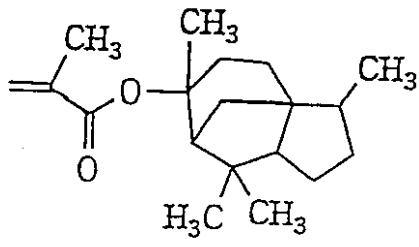


20

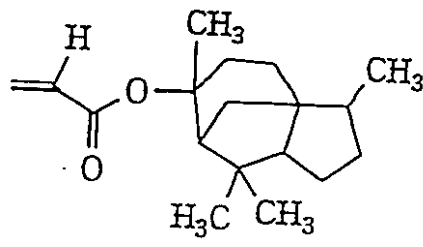
【 0 0 7 5 】

【 化 4 3 】

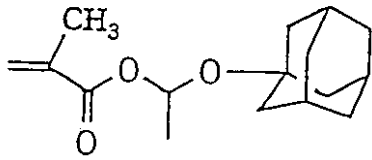
31



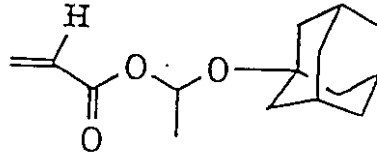
32



33

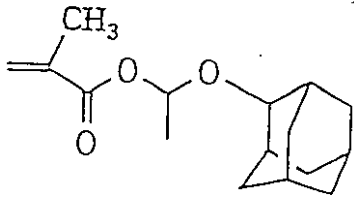


34

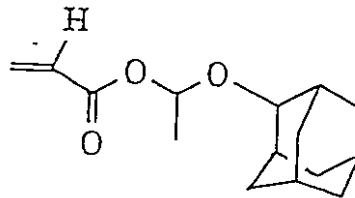


10

35



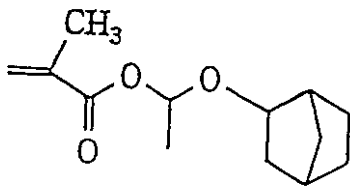
36



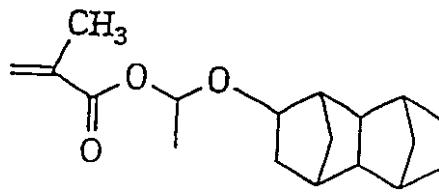
20

【 0 0 7 6 】  
【 化 4 4 】

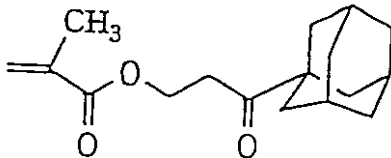
37



38

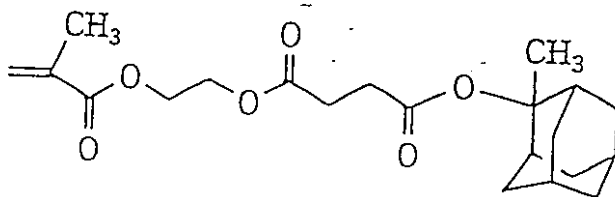


39



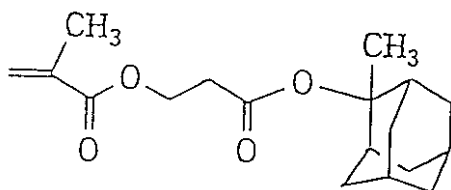
10

40



20

41



30

## 【0077】

(B)樹脂は、更に他の繰り返し単位を含んでもよい。

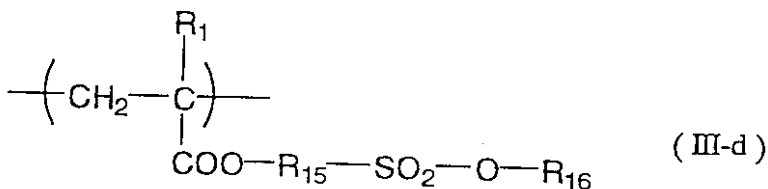
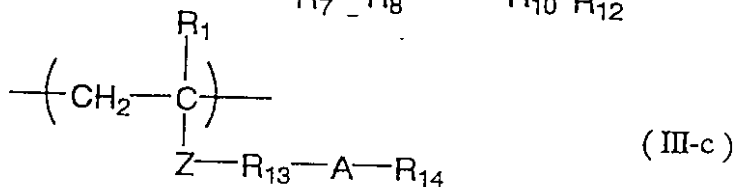
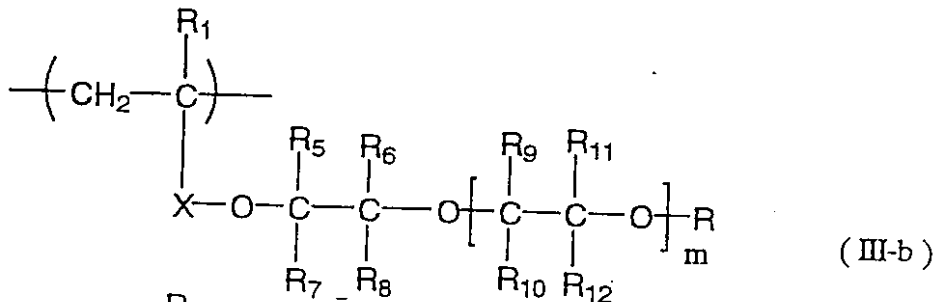
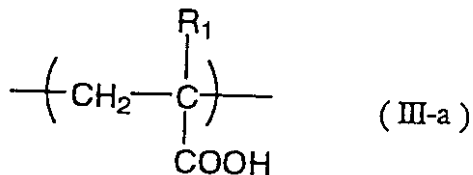
本発明における(B)樹脂は、他の共重合成分として、前記一般式(a)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、現像性や基板との密着性が向上する。一般式(a)におけるRの置換基を有していてもよいアルキルとしては、前記一般式(I-1)~(I-4)におけるR<sub>1</sub>と同じ例を挙げることができる。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。一般式(a)のR<sub>32</sub>~R<sub>34</sub>のうち少なくとも1つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

40

更に、本発明における(B)樹脂は、他の共重合成分として、下記一般式(III-a)~(III-d)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、コンタクトホールパターンへの解像力が向上する。

## 【0078】

【化45】



## 【0079】

上記式中、 $R_1$ は、前記Rと同義である。 $R_5 \sim R_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R$ は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $m$ は、1～10の整数を表す。 $X$ は、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。

$Z$ は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{13}$ は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{15}$ は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{14}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $R_{16}$ は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

$A$ は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

## 【0080】

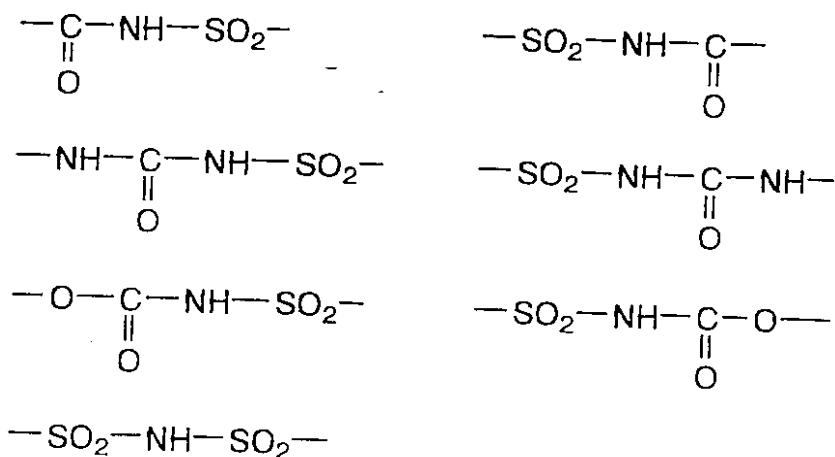
【化46】

10

20

30

40



10

## 【0081】

R<sub>5</sub> ~ R<sub>12</sub>、R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1 ~ 12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1 ~ 10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-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、デシル基である。

20

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>の環状のアルキル基としては、炭素数3 ~ 30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

## 【0082】

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアリール基としては、炭素数6 ~ 20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアラルキル基としては、炭素数7 ~ 20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。R<sub>16</sub>のアルケニル基としては、炭素数2 ~ 6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

30

## 【0083】

連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。

40

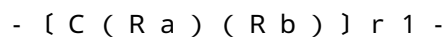
Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R<sub>13</sub>は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R<sub>15</sub>は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

X、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>においてアリーレン基としては、炭素数6 ~ 10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。

50

X、Z、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R a、R bは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、

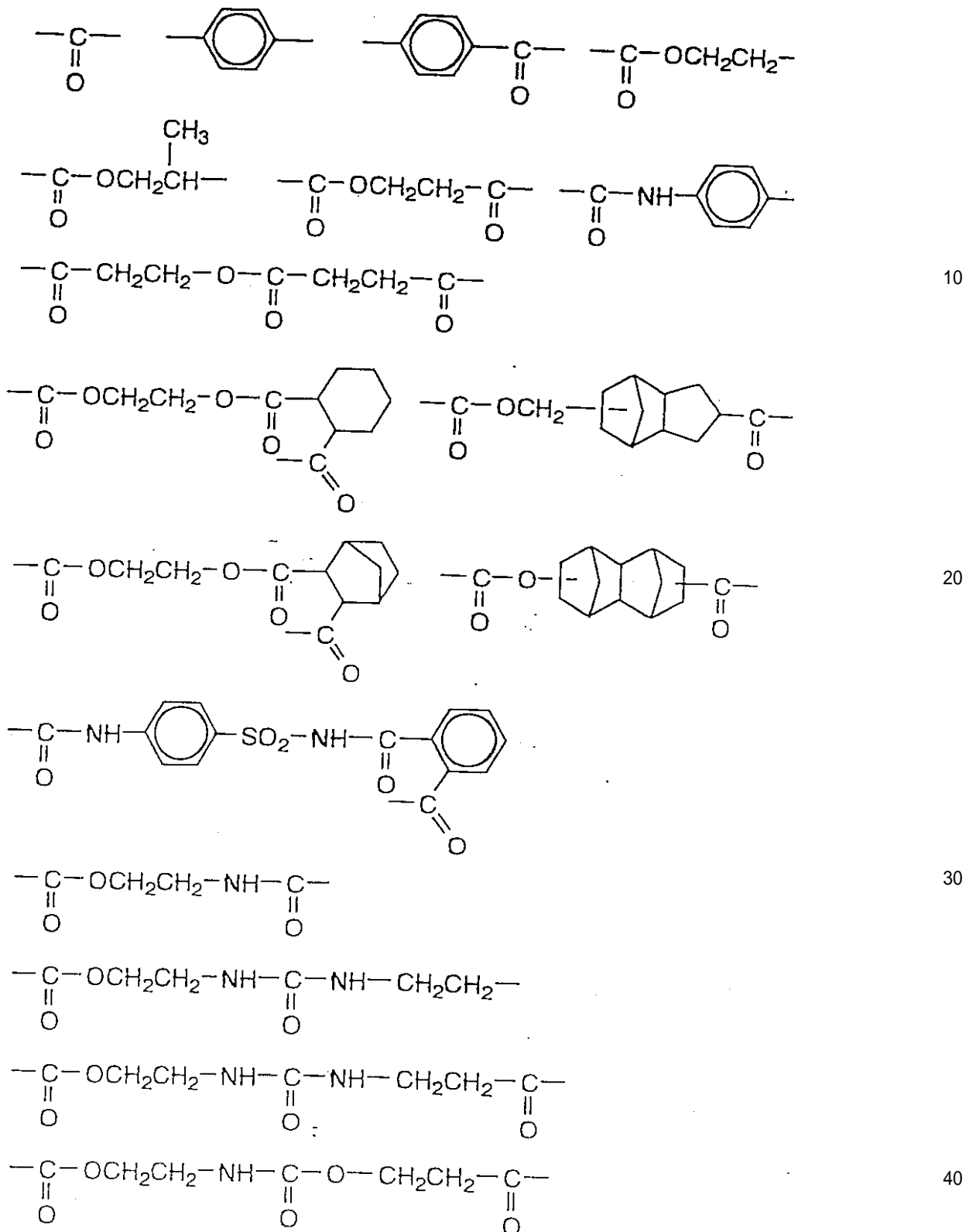
10

フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r 1は1～10の整数を表す。

連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0084】

【化47】



## 【 0 0 8 5 】

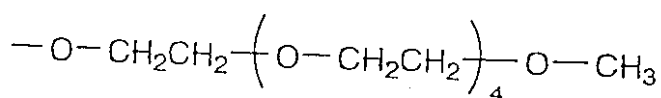
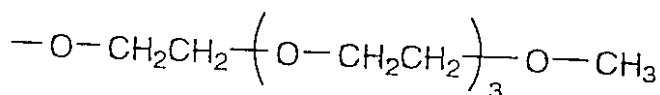
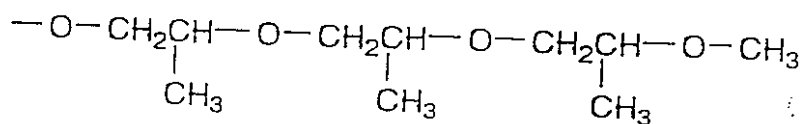
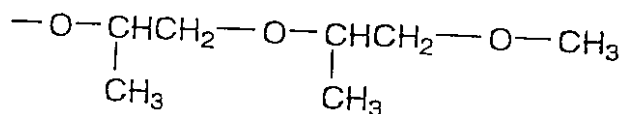
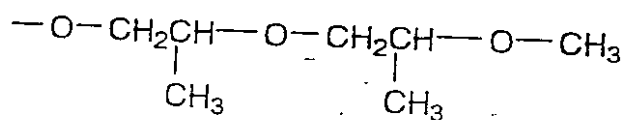
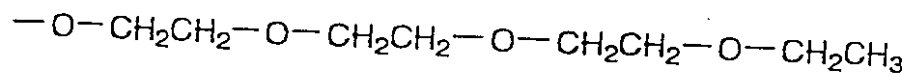
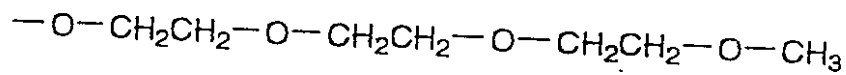
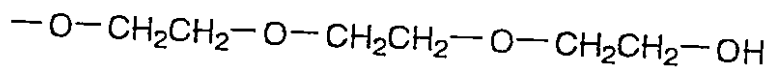
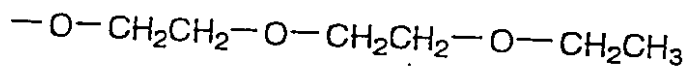
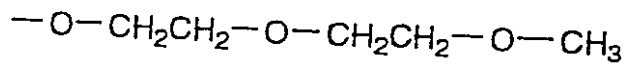
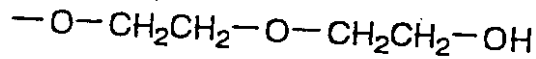
上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げるこ

ができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 6 】

以下、一般式 ( I I I - b ) における側鎖の構造の具体例として、X を除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【 化 4 8 】



## 【 0 0 8 7 】

以下、一般式 ( I I I - c ) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

10

20

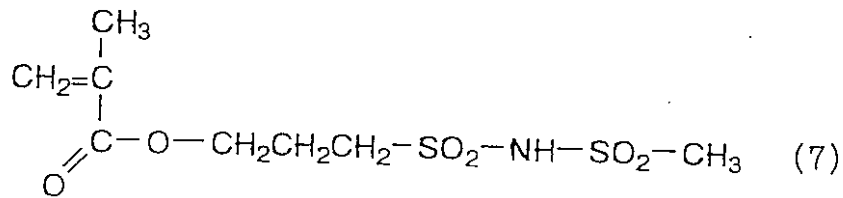
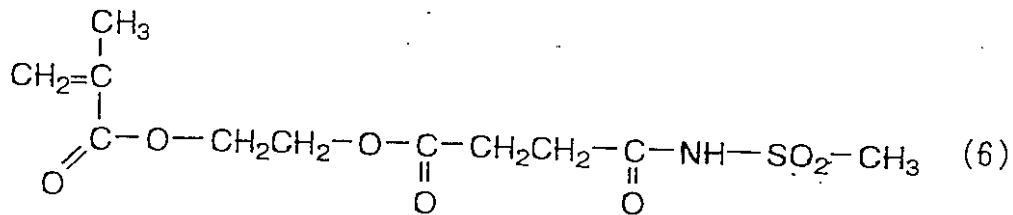
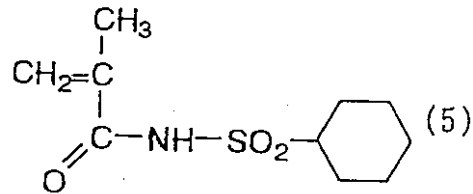
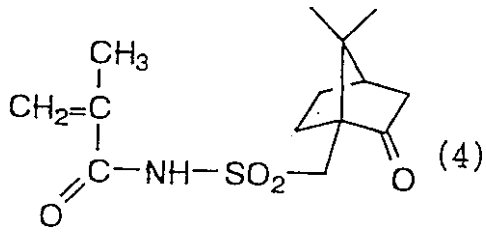
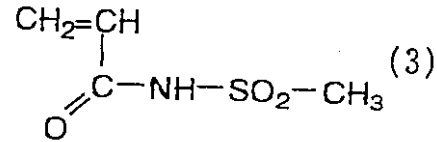
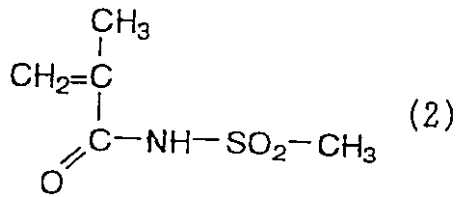
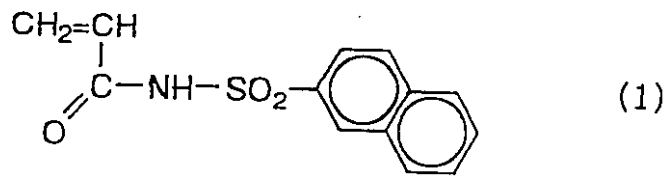
30

40

50

【 0 0 8 8 】

【 化 4 9 】



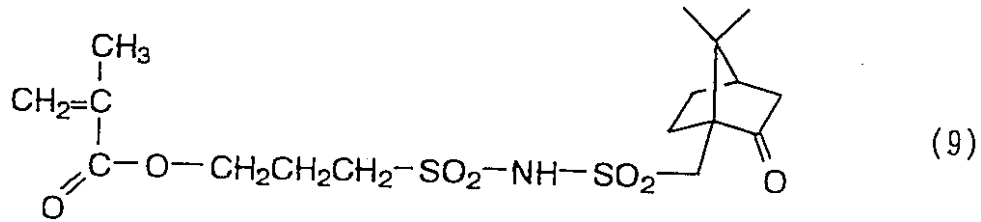
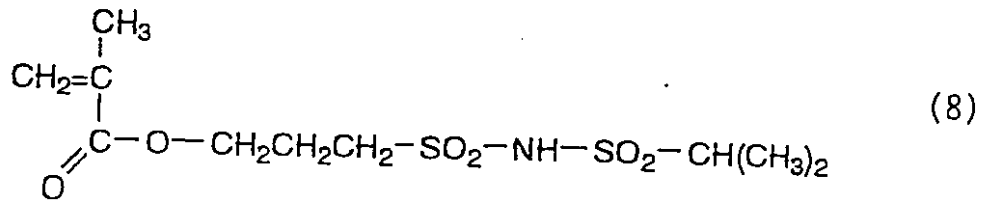
【 0 0 8 9 】

【 化 5 0 】

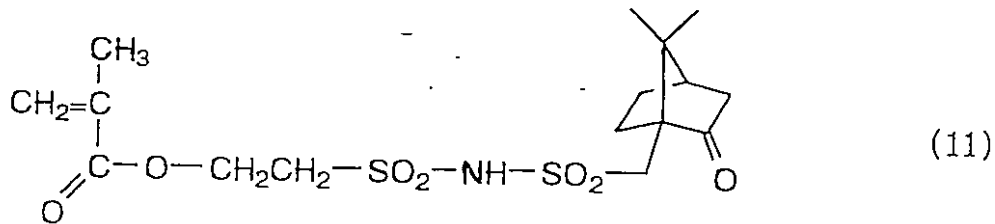
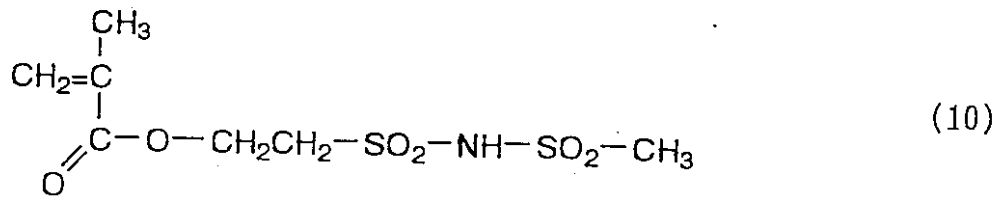
10

20

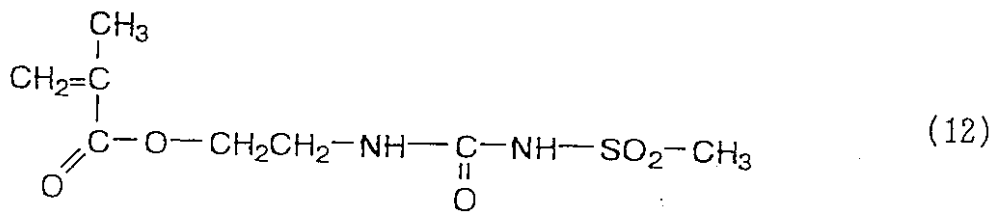
30



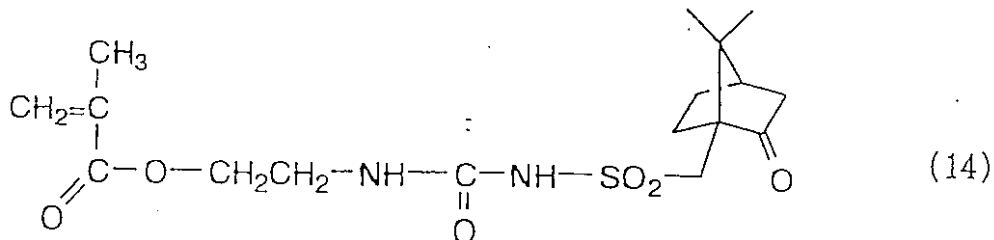
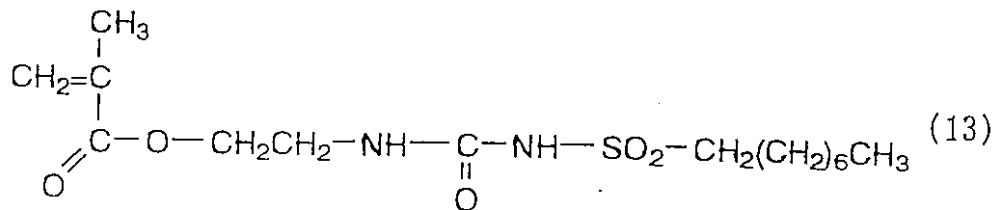
10



20



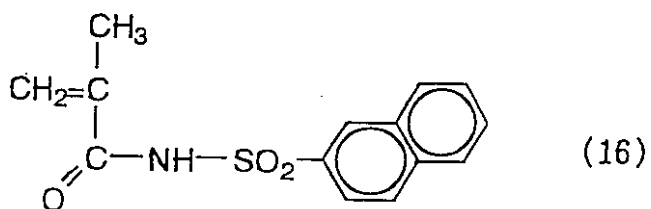
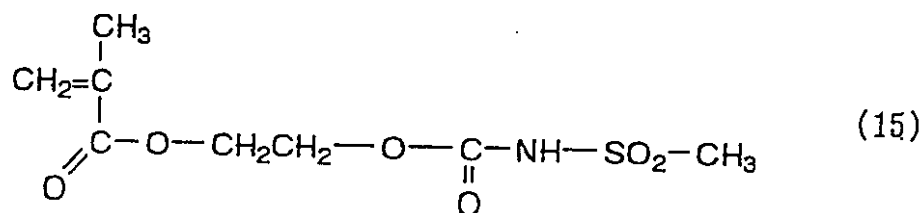
30



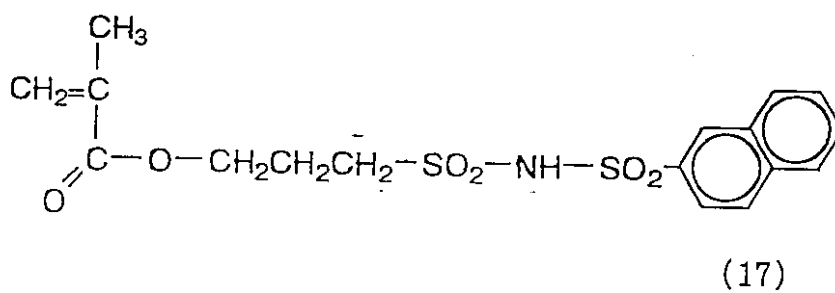
40

【 0 0 9 0 】

【 化 5 1 】



10



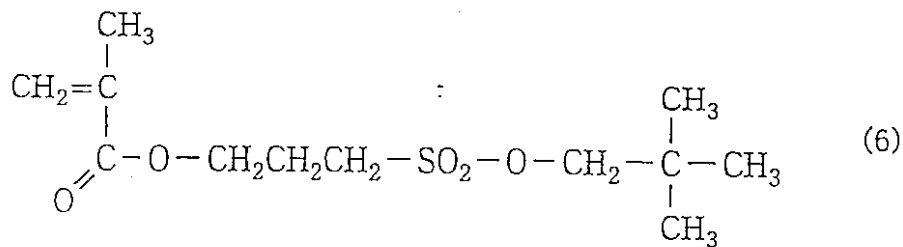
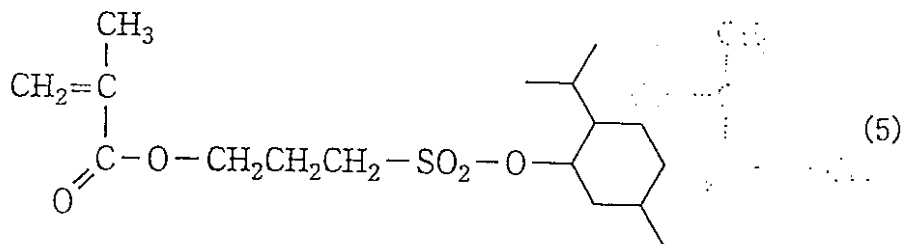
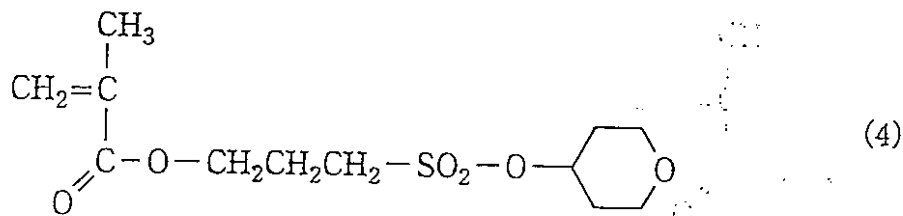
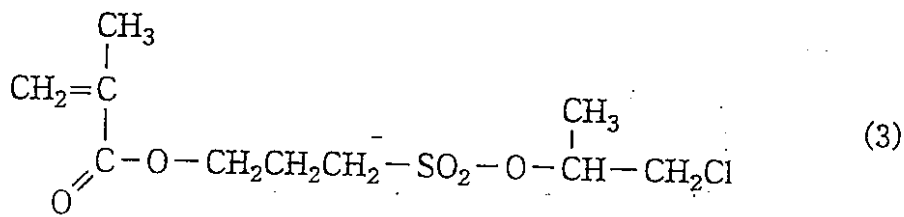
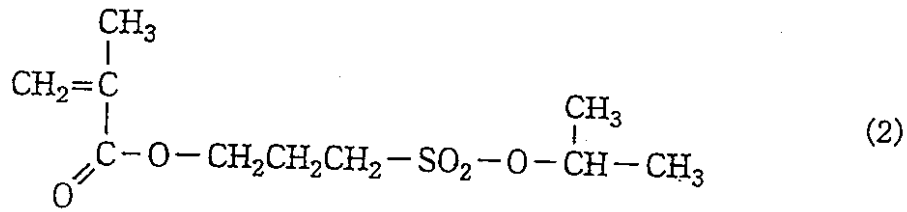
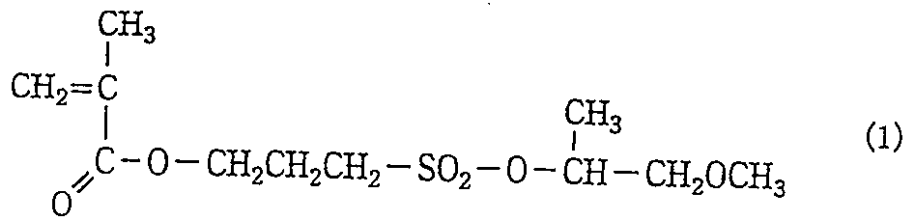
20

【0091】

以下、一般式(III-d)で示される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0092】

【化52】



【 0 0 9 3 】

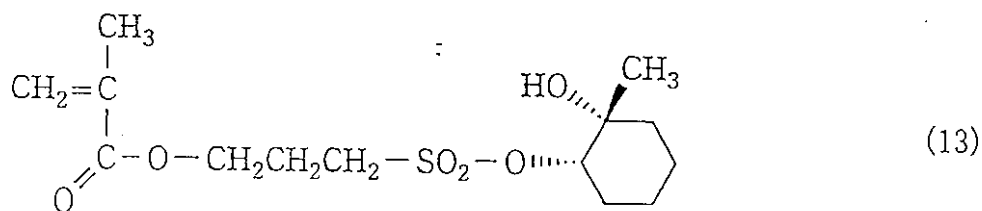
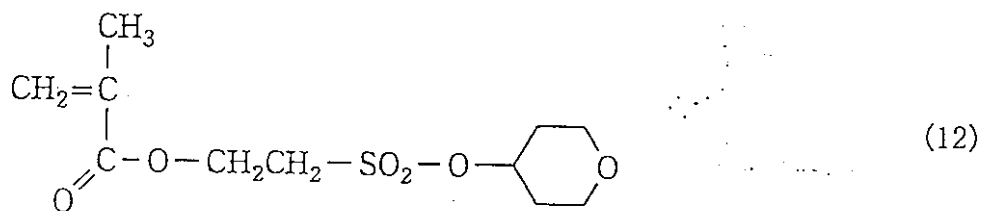
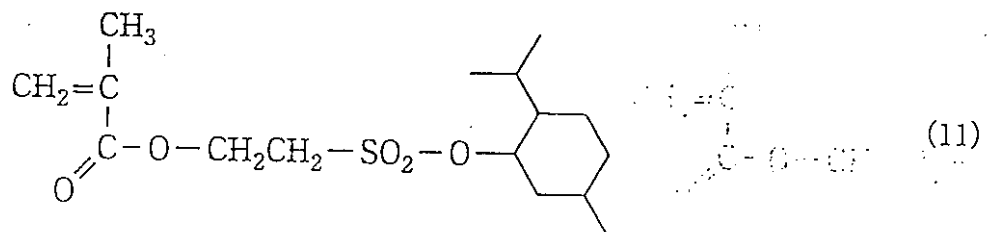
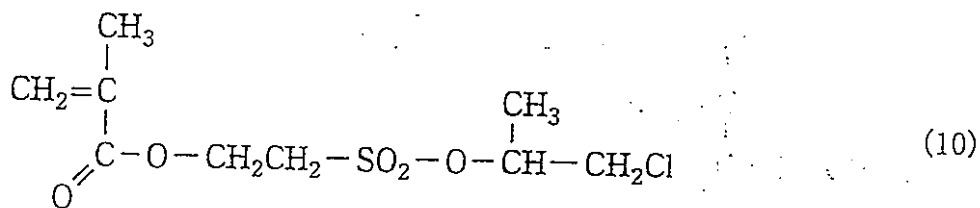
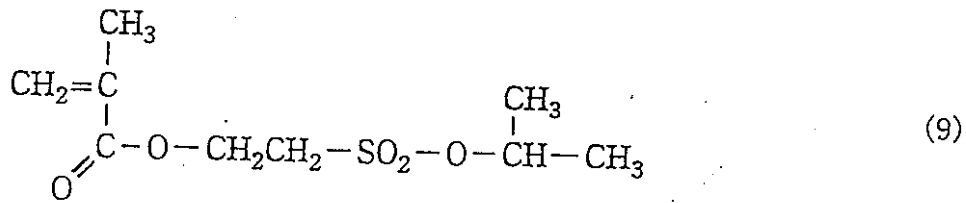
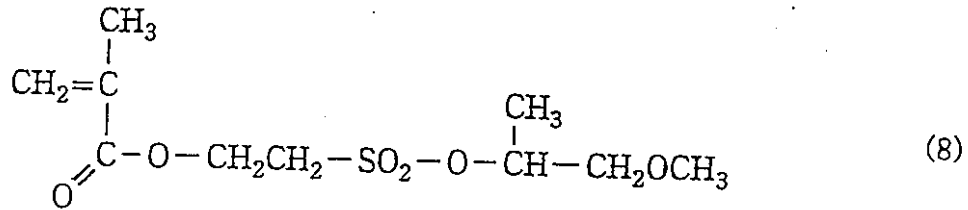
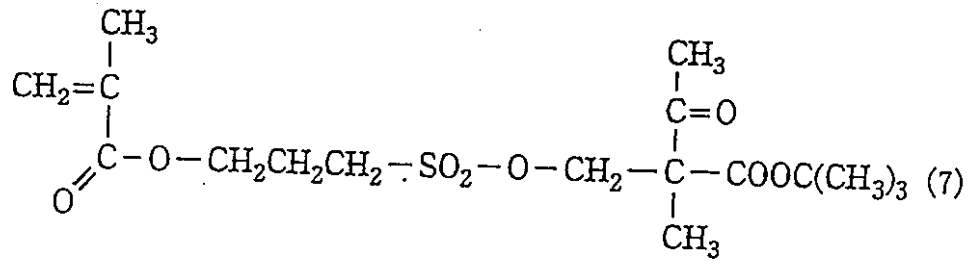
【 化 5 3 】

10

20

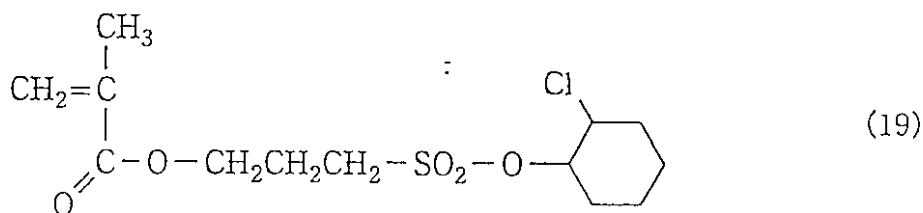
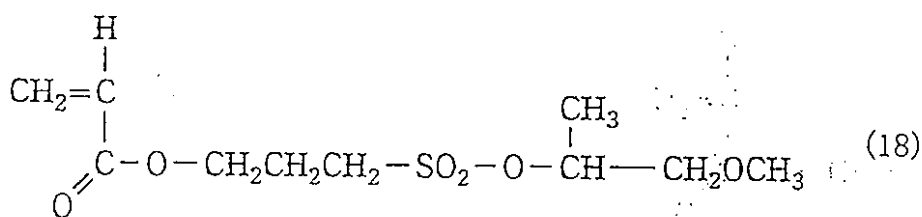
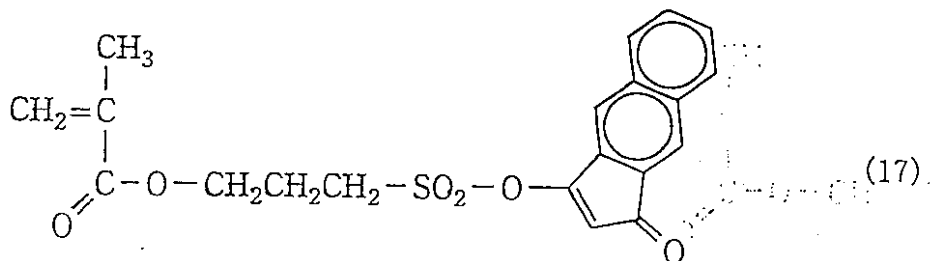
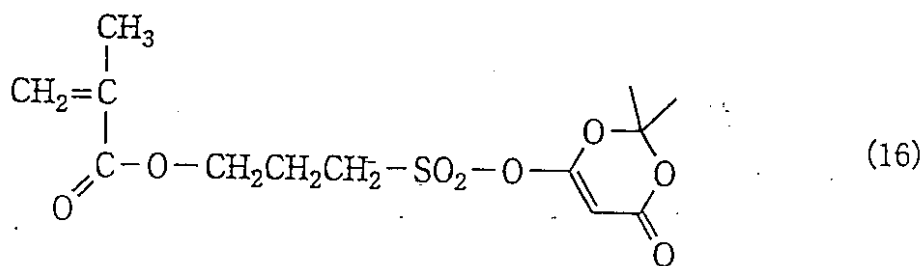
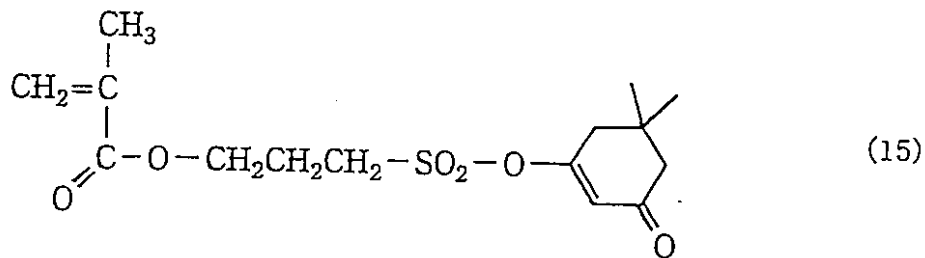
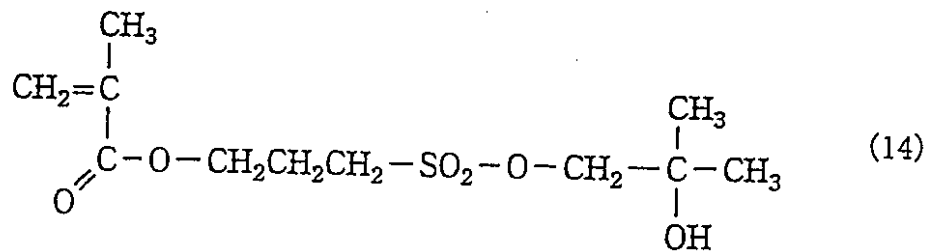
30

40



【 0 0 9 4 】

【 化 5 4 】



## 【 0 0 9 5 】

一般式 ( I I I - b ) において、 $R_5 \sim R_{12}$  としては、水素原子、メチル基が好ましい。  
 $R$  としては、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基が好ましい。 $m$  は、1 ~ 6 が好ましい。

一般式 ( I I I - c ) において、 $R_{13}$  としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 $R_{14}$  としては、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残基等

10

20

30

40

50

の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。

一般式(I I I - d)において、R<sub>15</sub>としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましい。R<sub>16</sub>としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1～8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1～4個のアルコキシ基等が好ましい。

10

本発明においては一般式(I I I - a)～一般式(I I I - d)の中でも、一般式(I I I - b)、一般式(I I I - d)で示される繰り返し単位が好ましい。

#### 【0096】

(B)の樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

#### 【0097】

このような繰り返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

これにより、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

このような共重合単量体としては、例えば、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挙げることができる。

#### 【0098】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、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、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、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2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、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)；

30

#### 【0099】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オク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、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、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)；

40

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等が

50

ある。)、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原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、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等;

【0100】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等;

アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、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、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等;

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、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等);

【0101】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、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、ビニルカプロエート、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、ビニルアセトアセテート、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ルカルボキシレート等;

イタコン酸ジアルキル類(例えば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等);フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレート等)又はモノアルキルエステル類;

その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

(B)の樹脂において、各繰り返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0102】

(B)の樹脂中、一般式(I-1)~(I-4)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30~70モル%であり、好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

また、一般式(pI)~(pVI)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、通常20~75モル%であり、好ましくは25~70モル%、更に好ましくは30~65モル%である。

(B)樹脂中、一般式(a)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0モル%~70モル%であり、好ましくは10~40モル%、更に好ましくは15~30モル%である。

また、(B)樹脂中、一般式(III-a)~一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.1モル%~30モル%であり、好まし

10

20

30

40

50

くは0.5~25モル%、更に好ましくは1~20モル%である。

【0103】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(I-1)~(I-4)のいずれかで表される基を含有する繰り返し単位及び一般式(pI)~(pVI)で表される基を有する繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

(B)の樹脂の重量平均分子量M<sub>w</sub>は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは1,500~500,000、更に好ましくは2,000~200,000、特に好ましくは2,500~100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

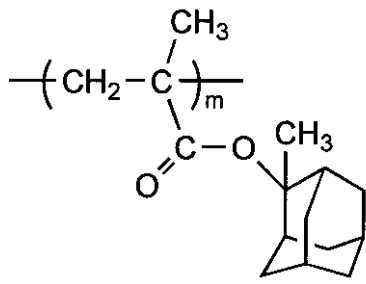
10

本発明に用いられる(B)の樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。

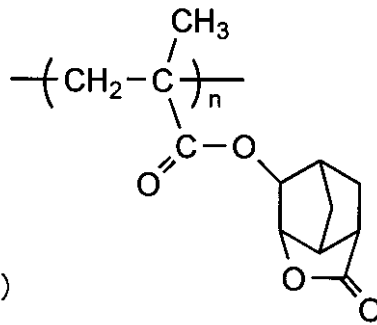
以下、本発明の(B)の樹脂の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0104】

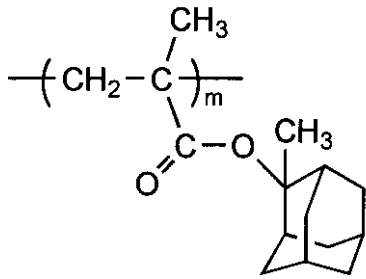
【化55】



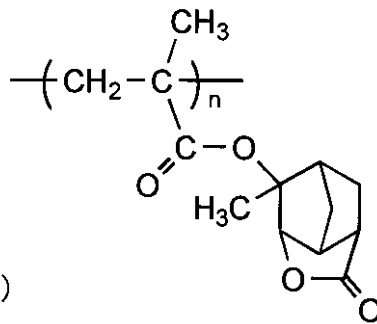
(1)



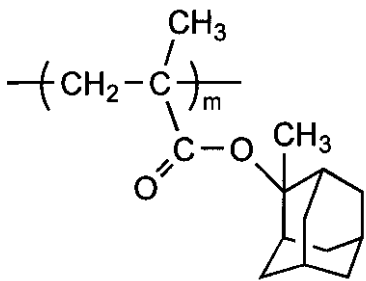
10



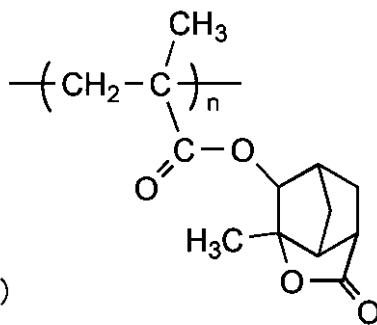
(2)



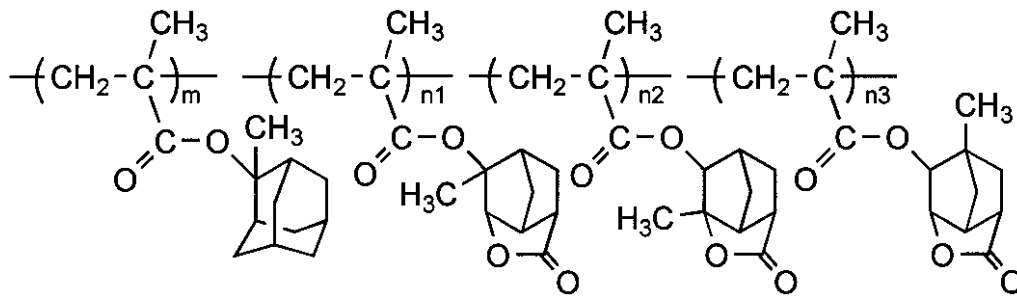
20



(3)



30

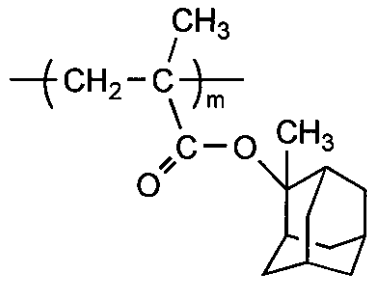


(4)

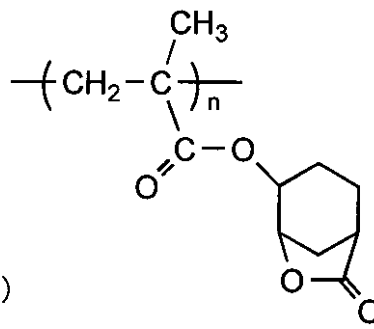
40

【 0 1 0 5 】

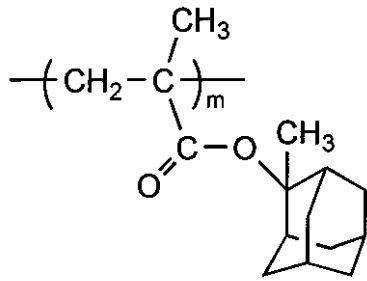
【 化 5 6 】



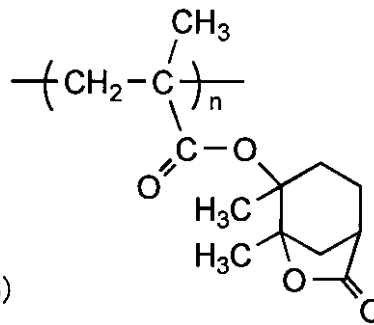
(5)



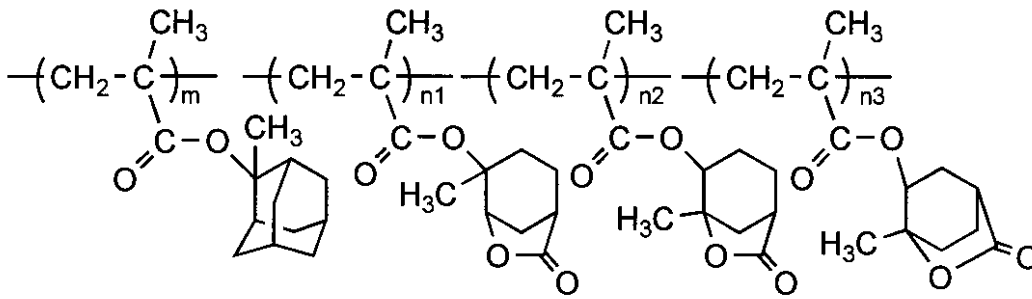
10



(6)

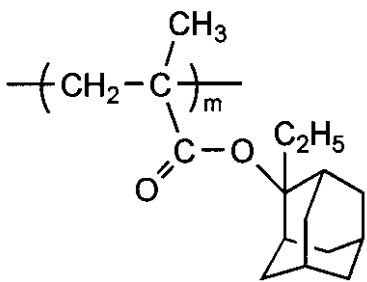


20

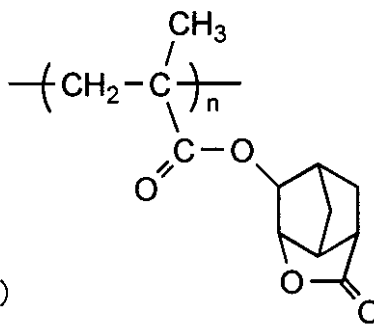


(7)

30



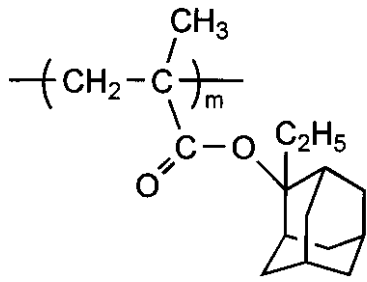
(8)



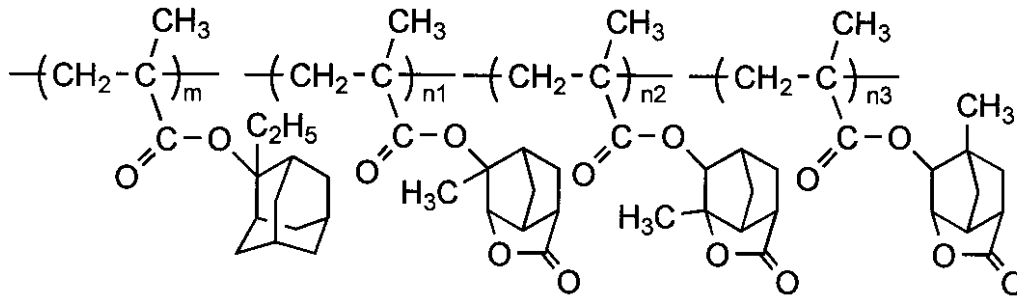
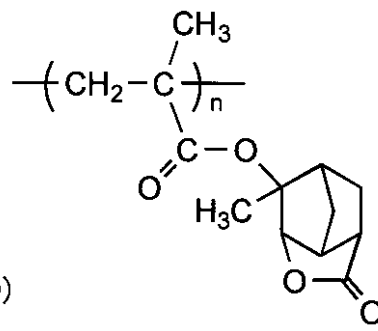
【 0 1 0 6 】

【 化 5 7 】

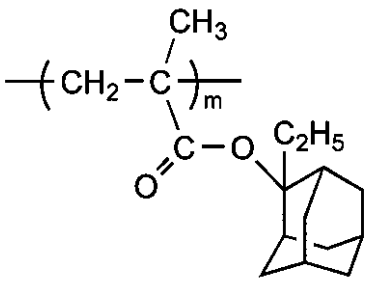
40



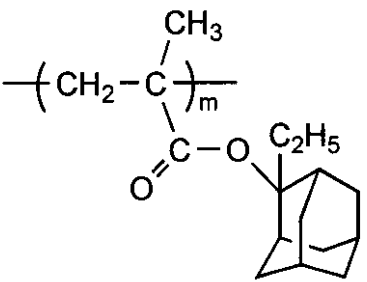
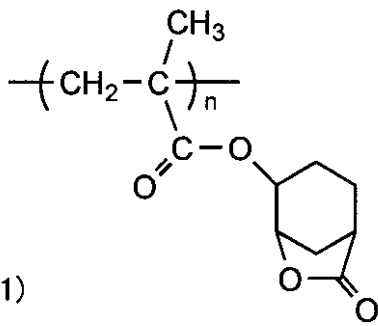
(9)



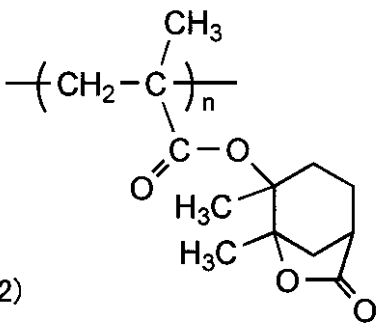
(10)



(11)



(12)



【 0 1 0 7 】

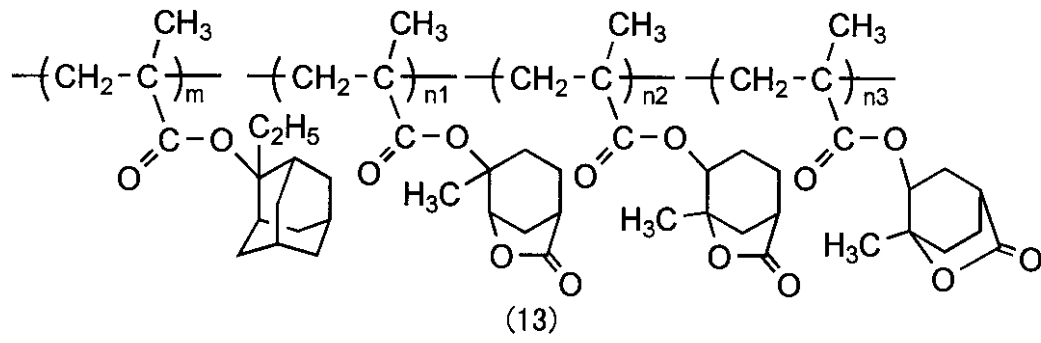
【 化 5 8 】

10

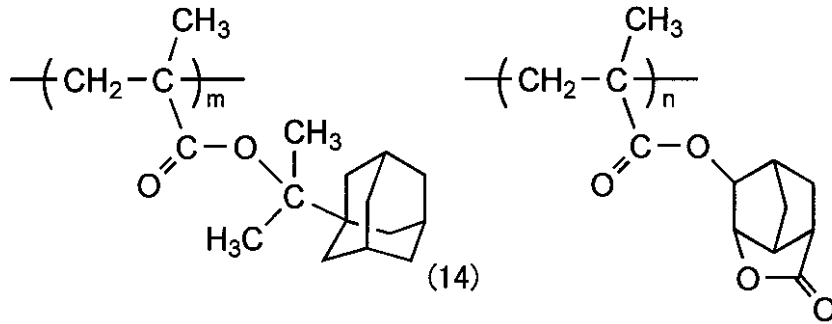
20

30

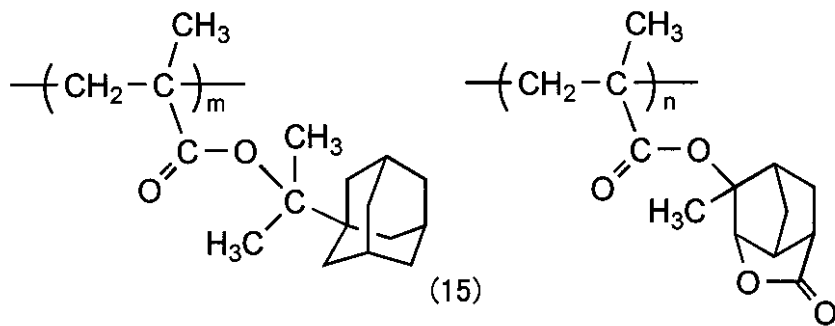
40



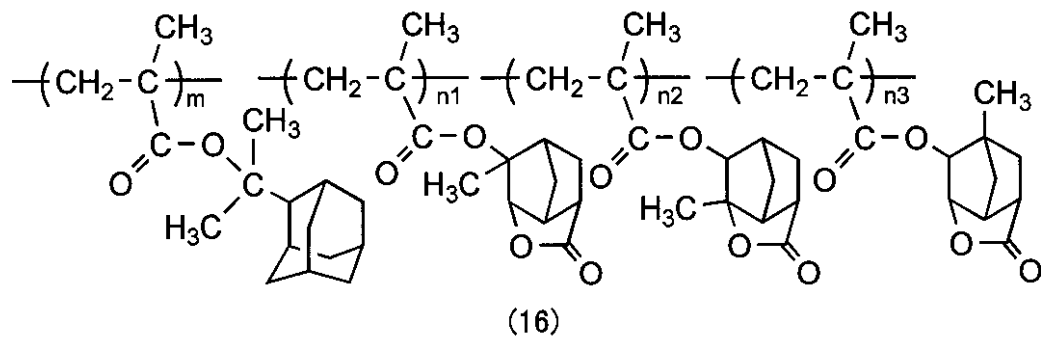
10



20



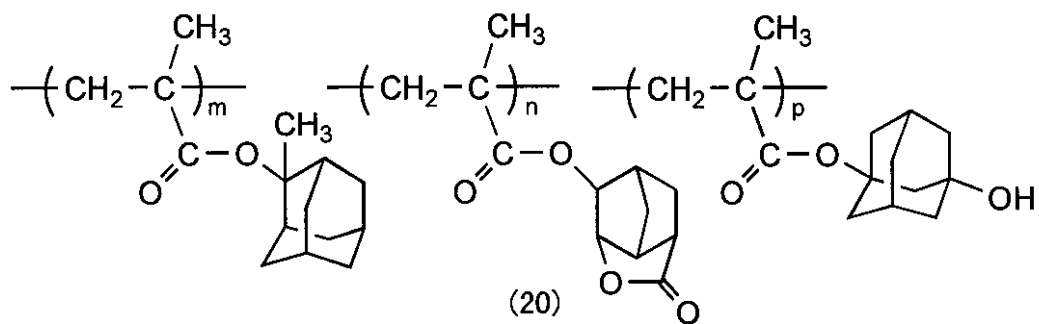
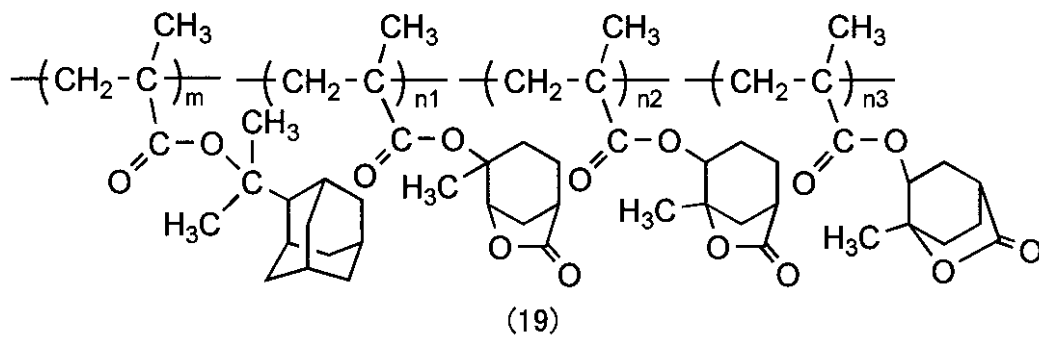
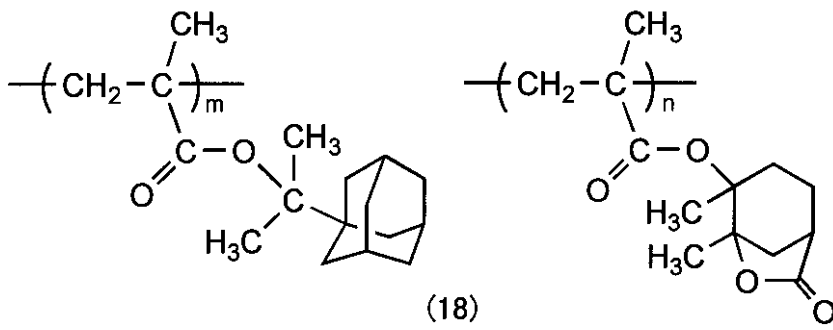
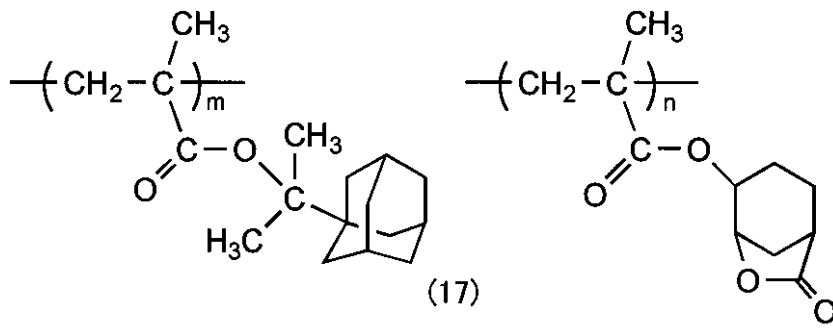
30



【 0 1 0 8 】

【 化 5 9 】

40



【 0 1 0 9 】

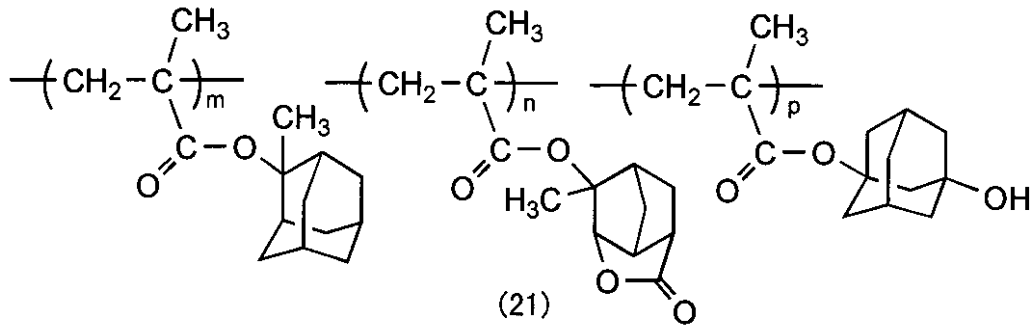
【 化 6 0 】

10

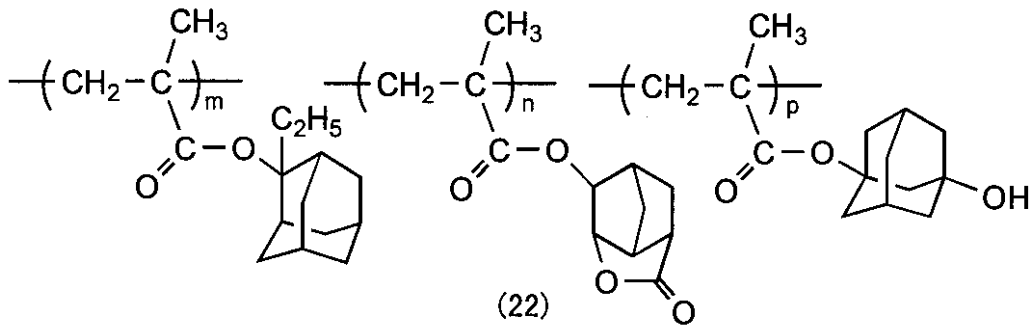
20

30

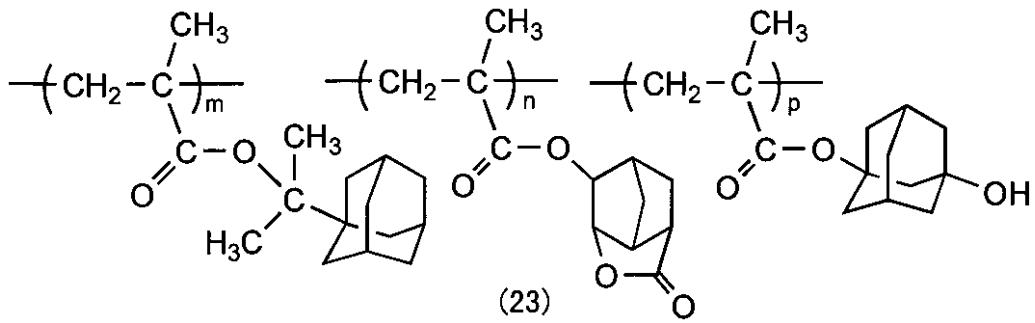
40



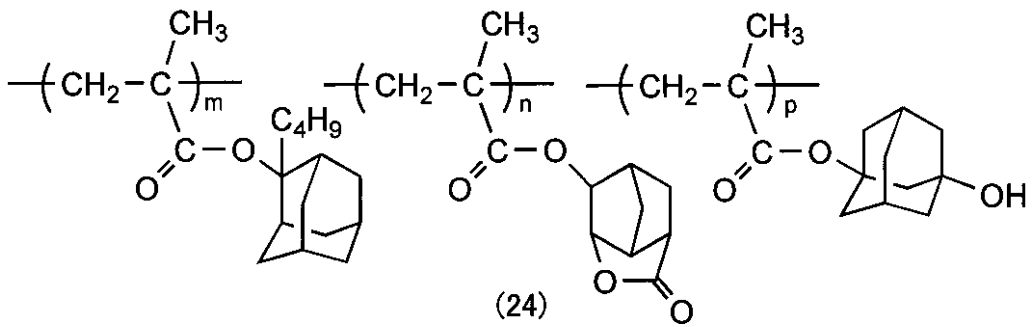
10



20



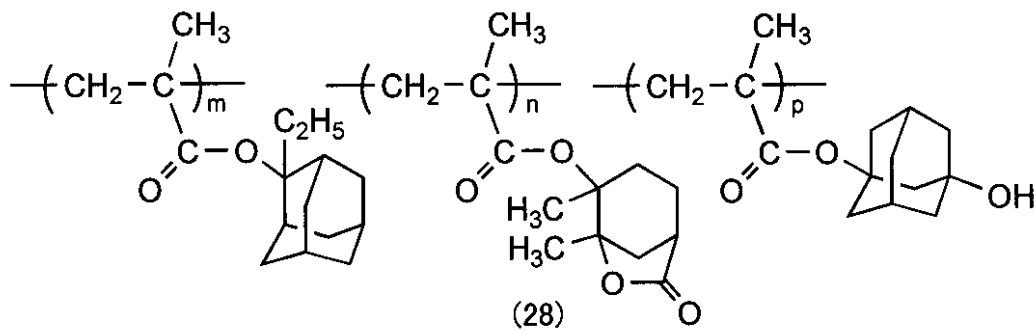
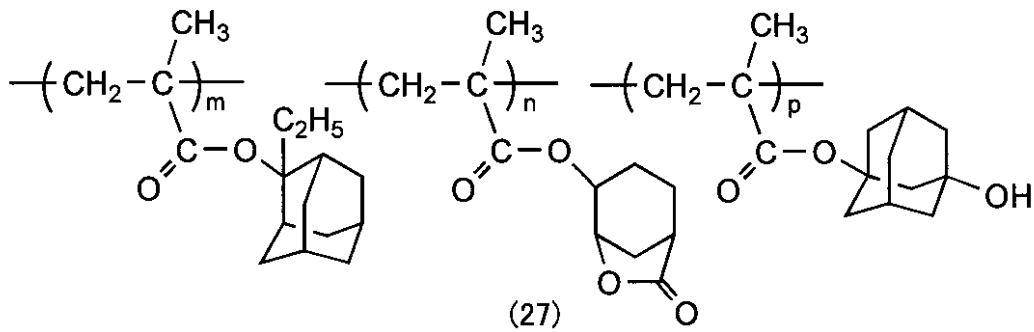
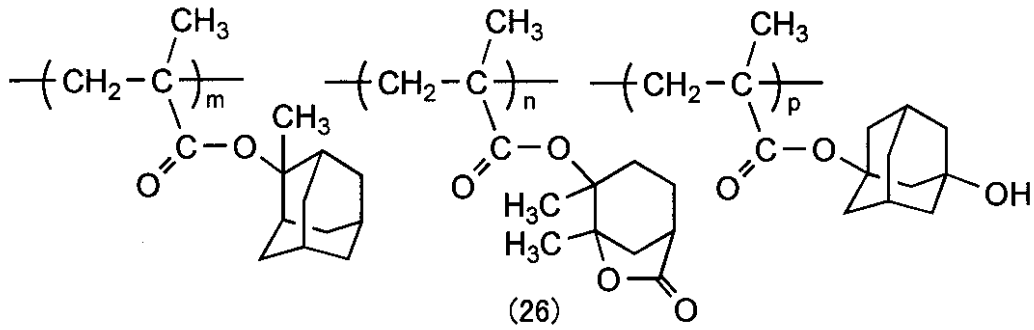
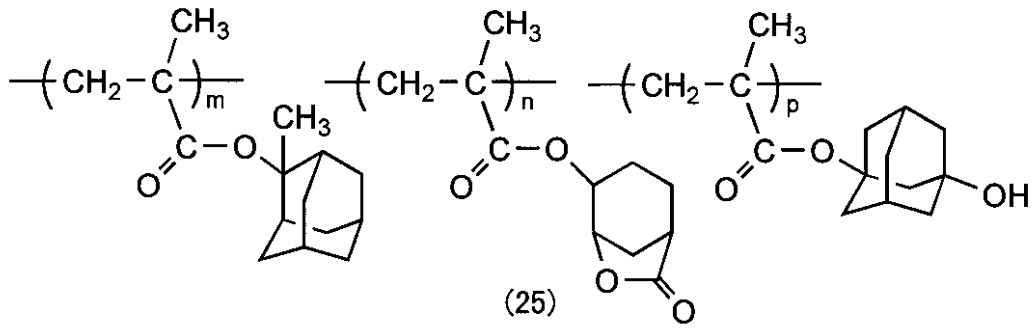
30



40

【 0 1 1 0 】

【 化 6 1 】



【 0 1 1 1 】

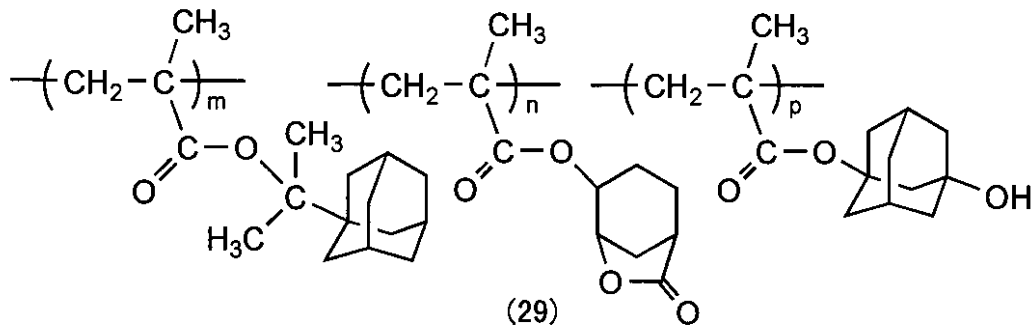
【 化 6 2 】

10

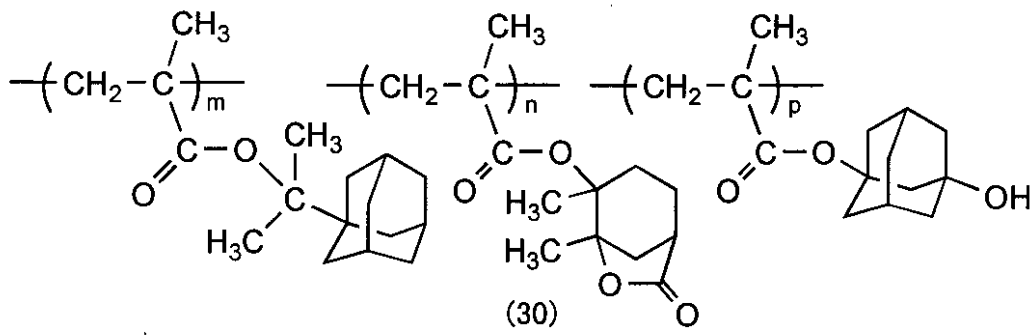
20

30

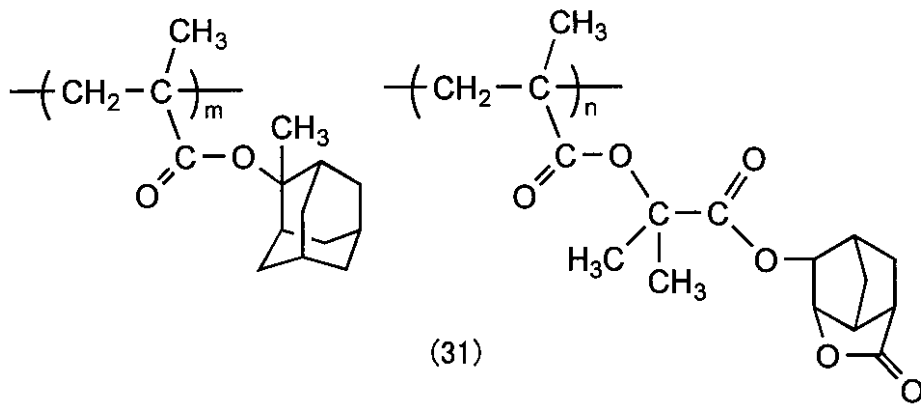
40



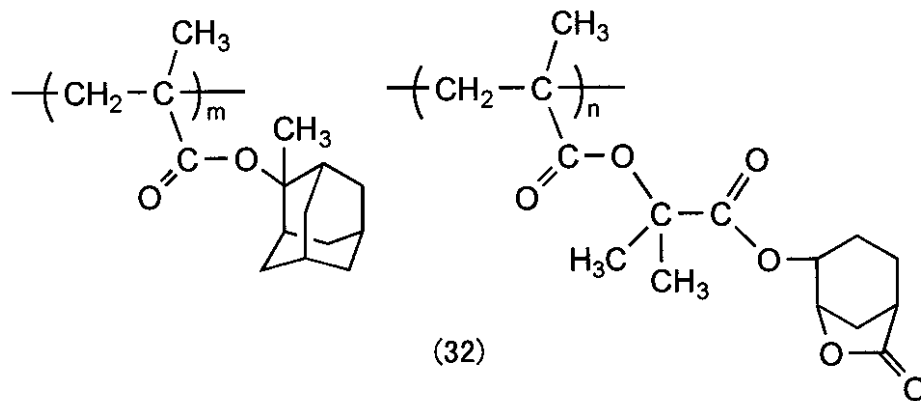
10



20



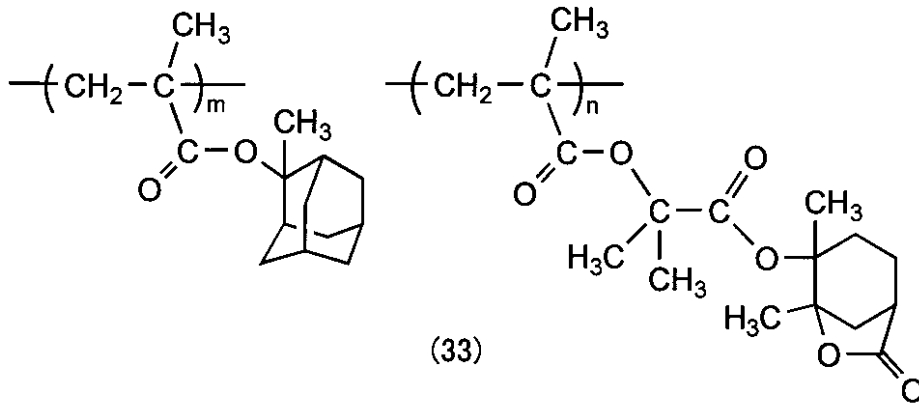
30



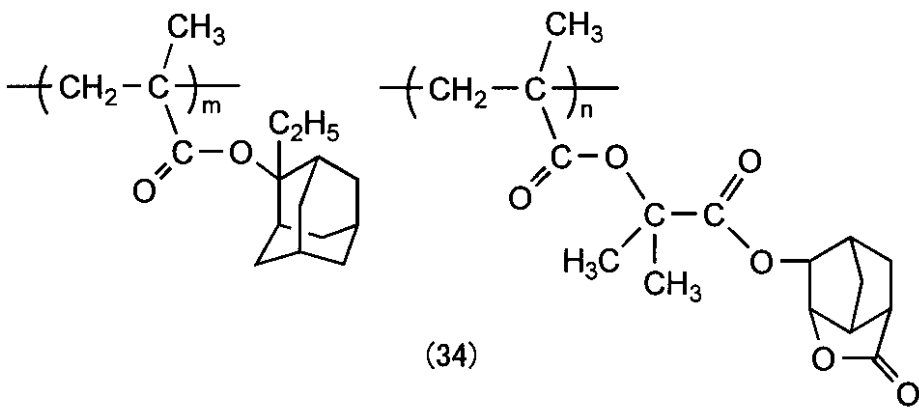
40

【 0 1 1 2 】

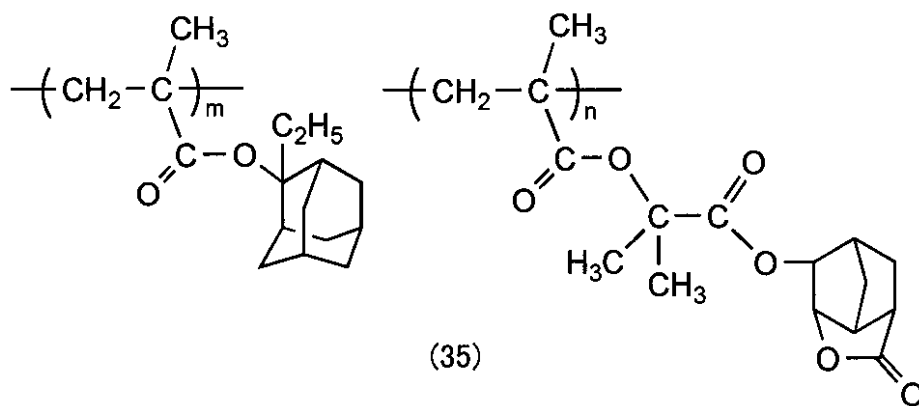
【 化 6 3 】



10



20

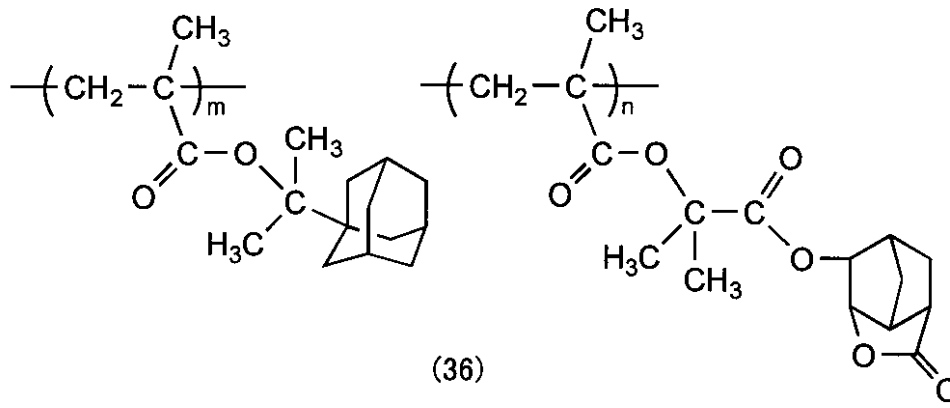


30

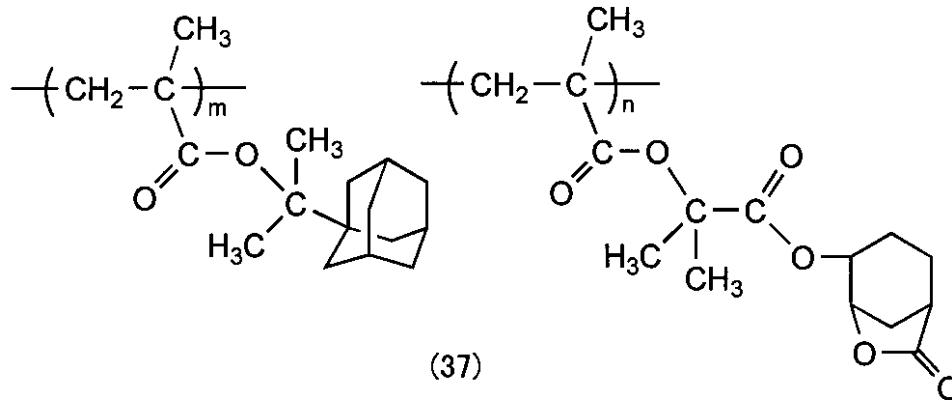
【 0 1 1 3 】

【 化 6 4 】

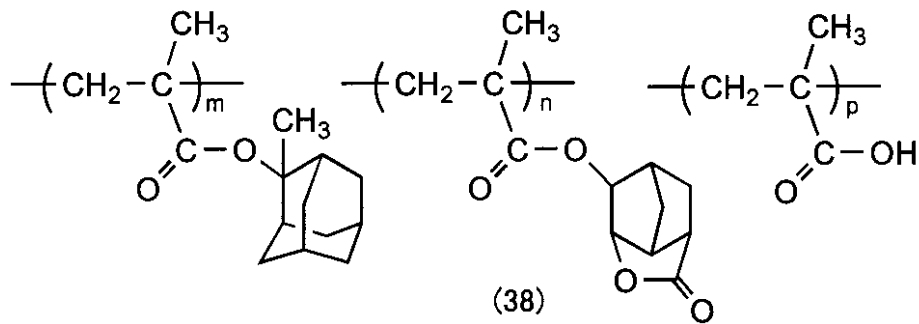
40



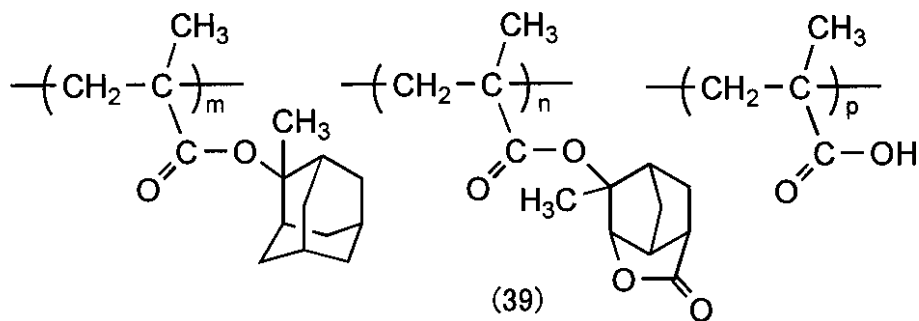
10



20



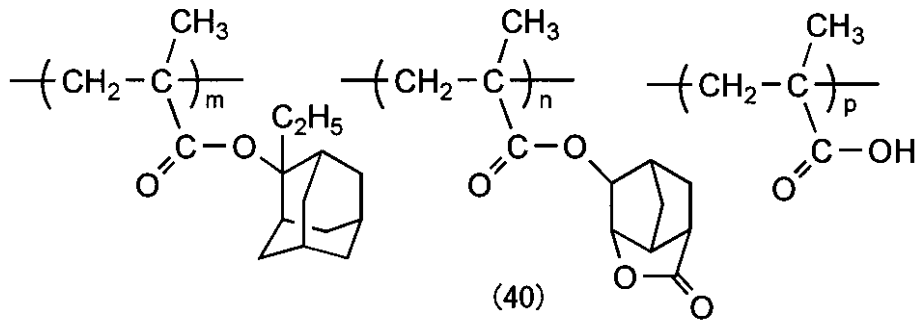
30



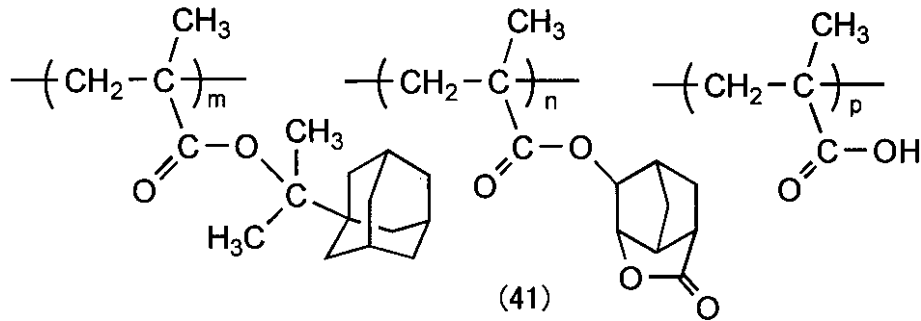
40

【 0 1 1 4 】

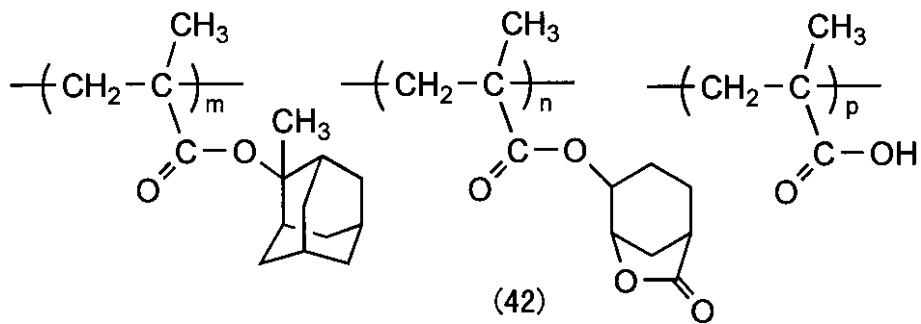
【 化 6 5 】



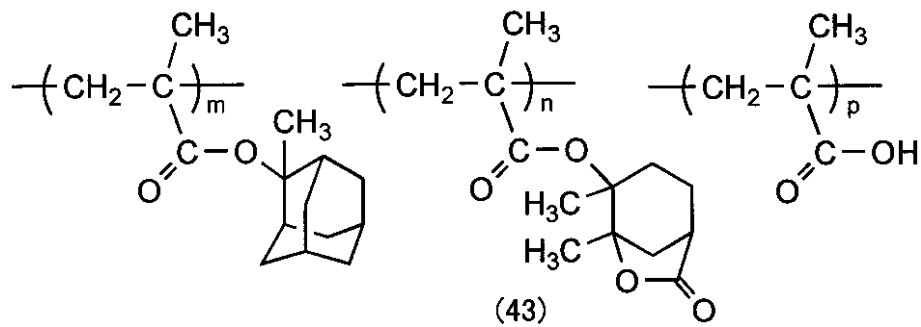
10



20



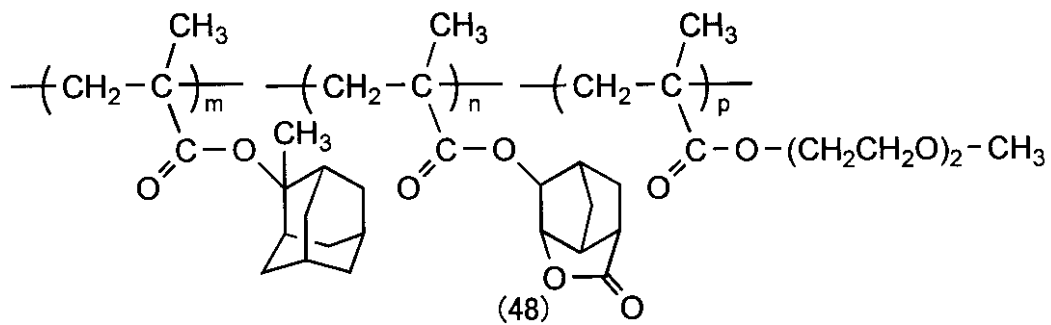
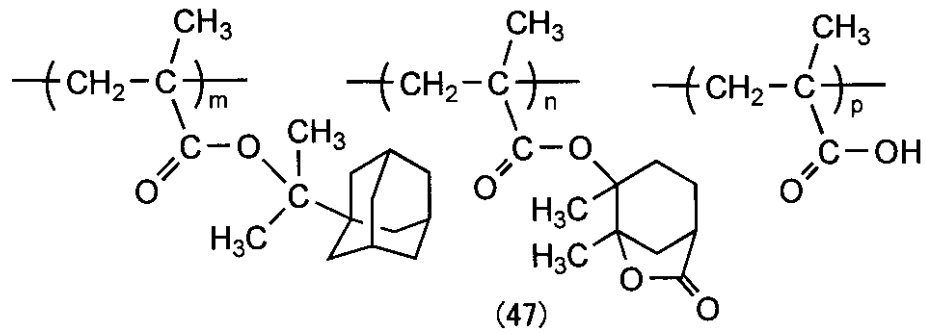
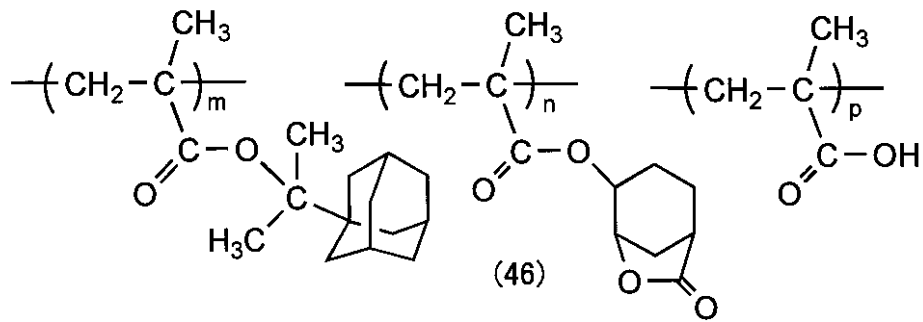
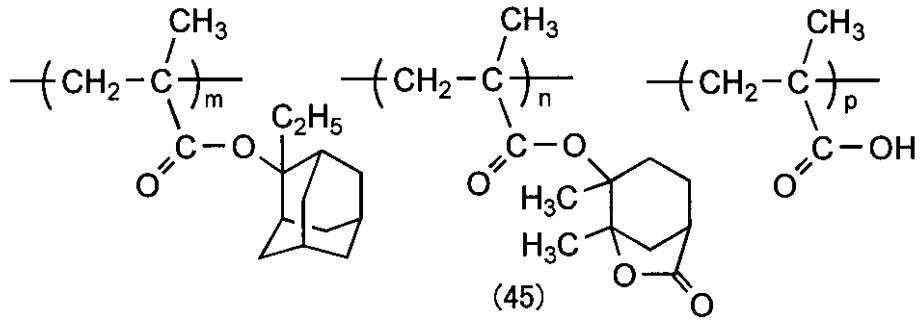
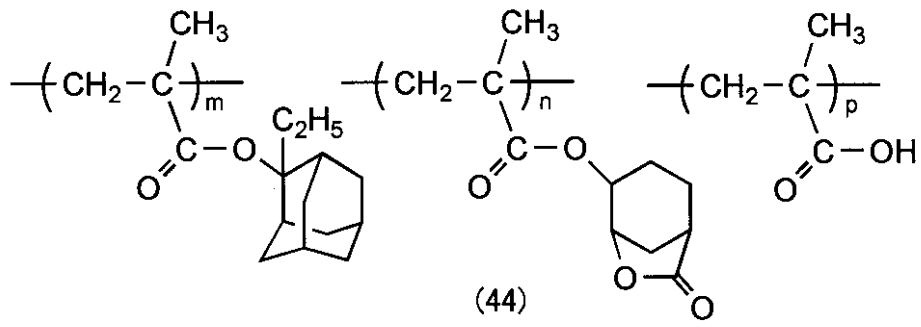
30



【 0 1 1 5 】

【 化 6 6 】

40



10

20

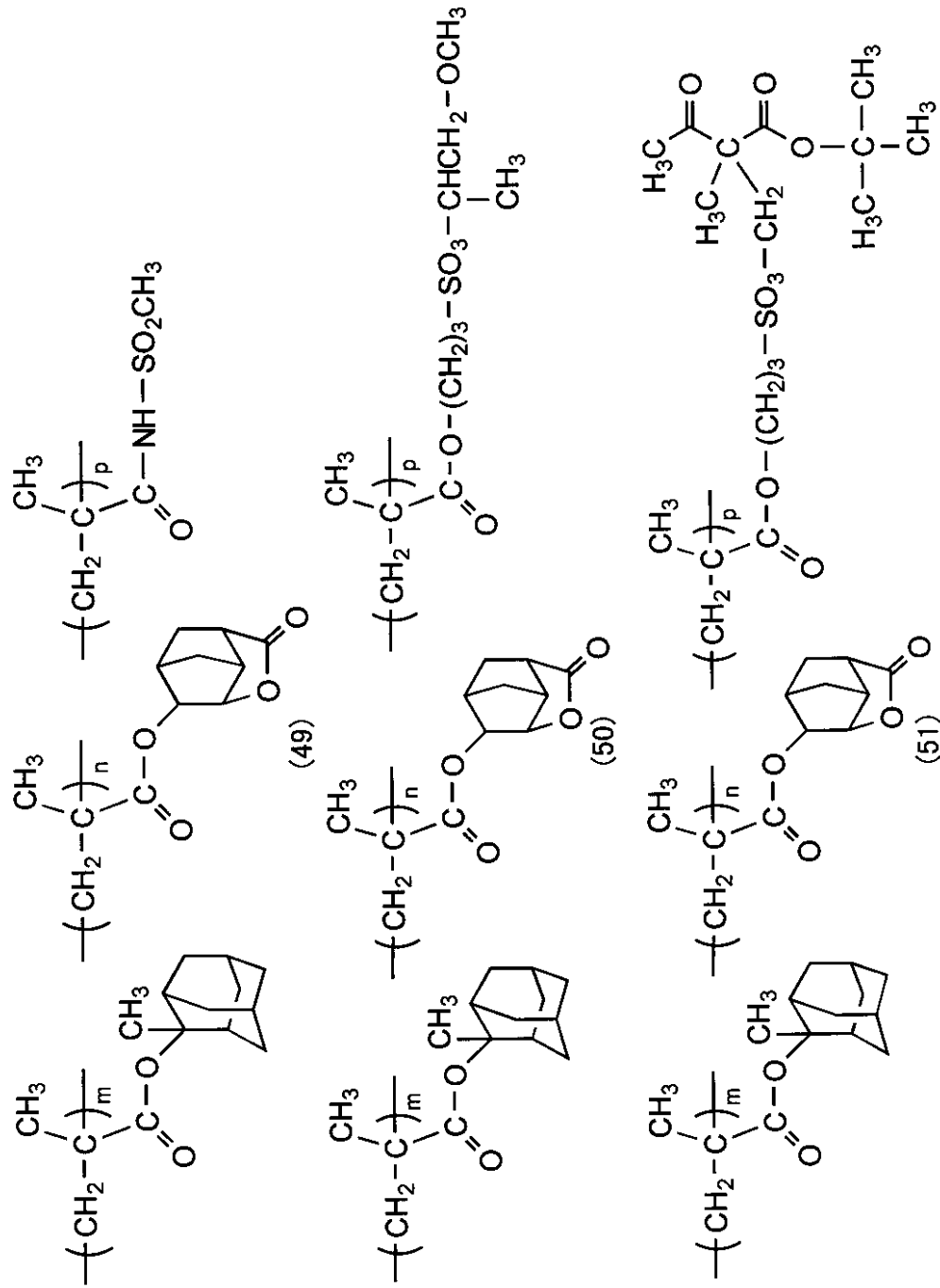
30

40

【 0 1 1 6 】

【 化 6 7 】

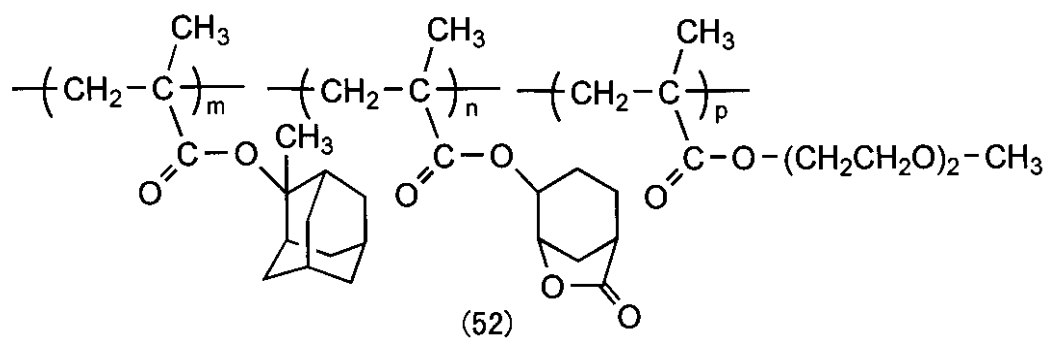
【 0 1 1 7 】  
【 化 6 8 】



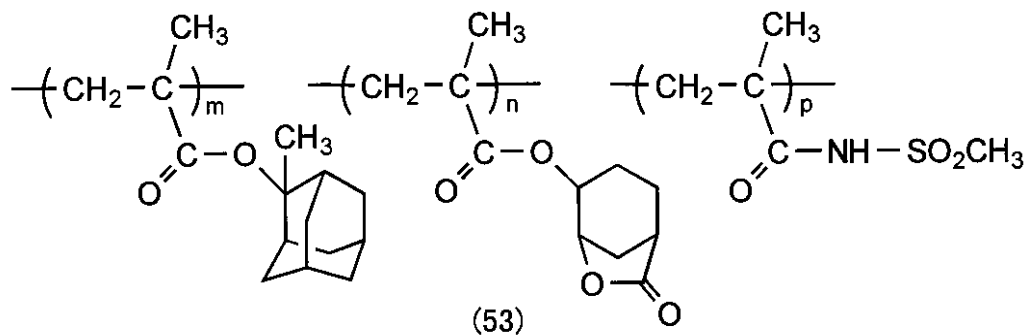
10

20

30



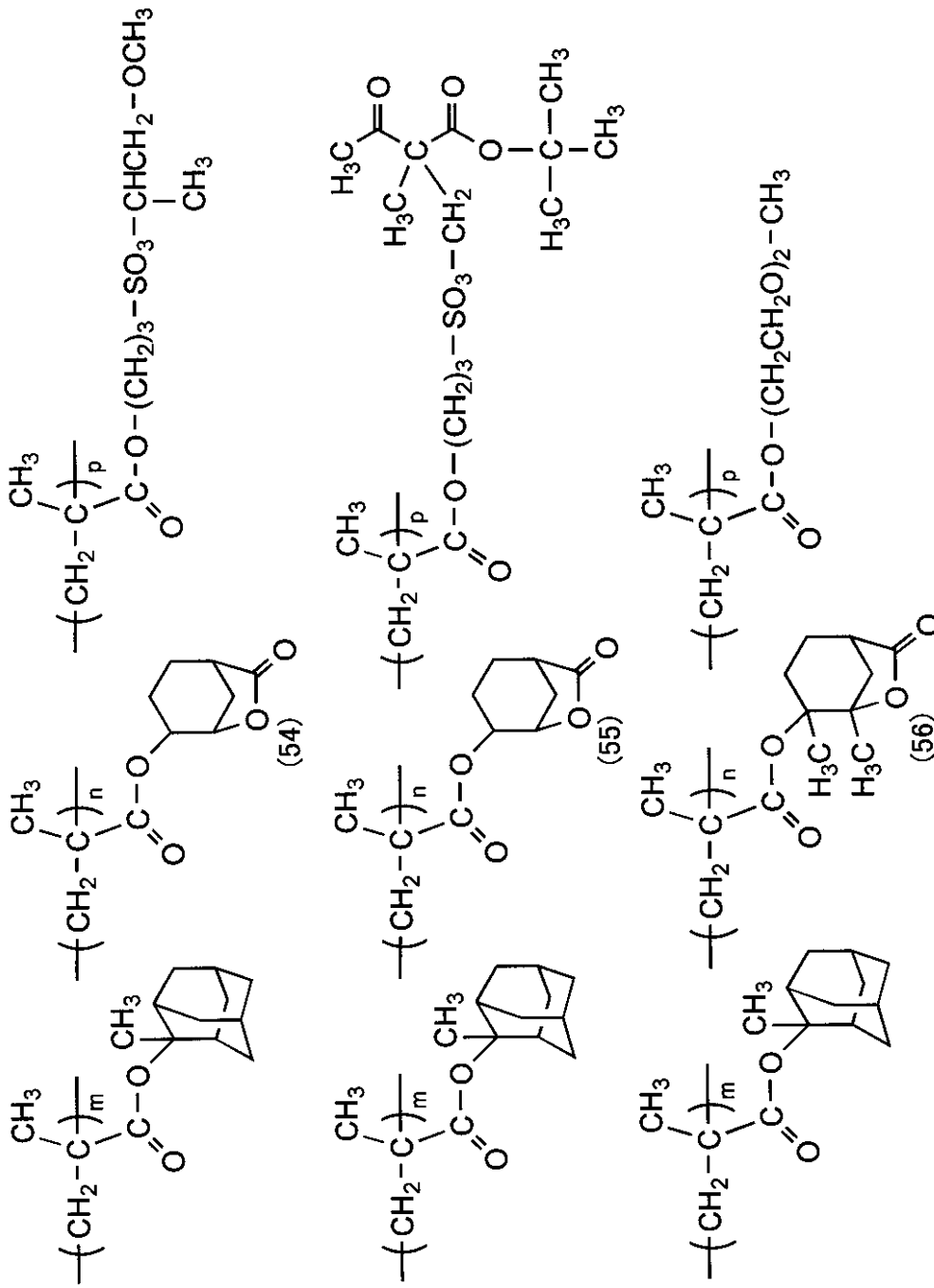
10



20

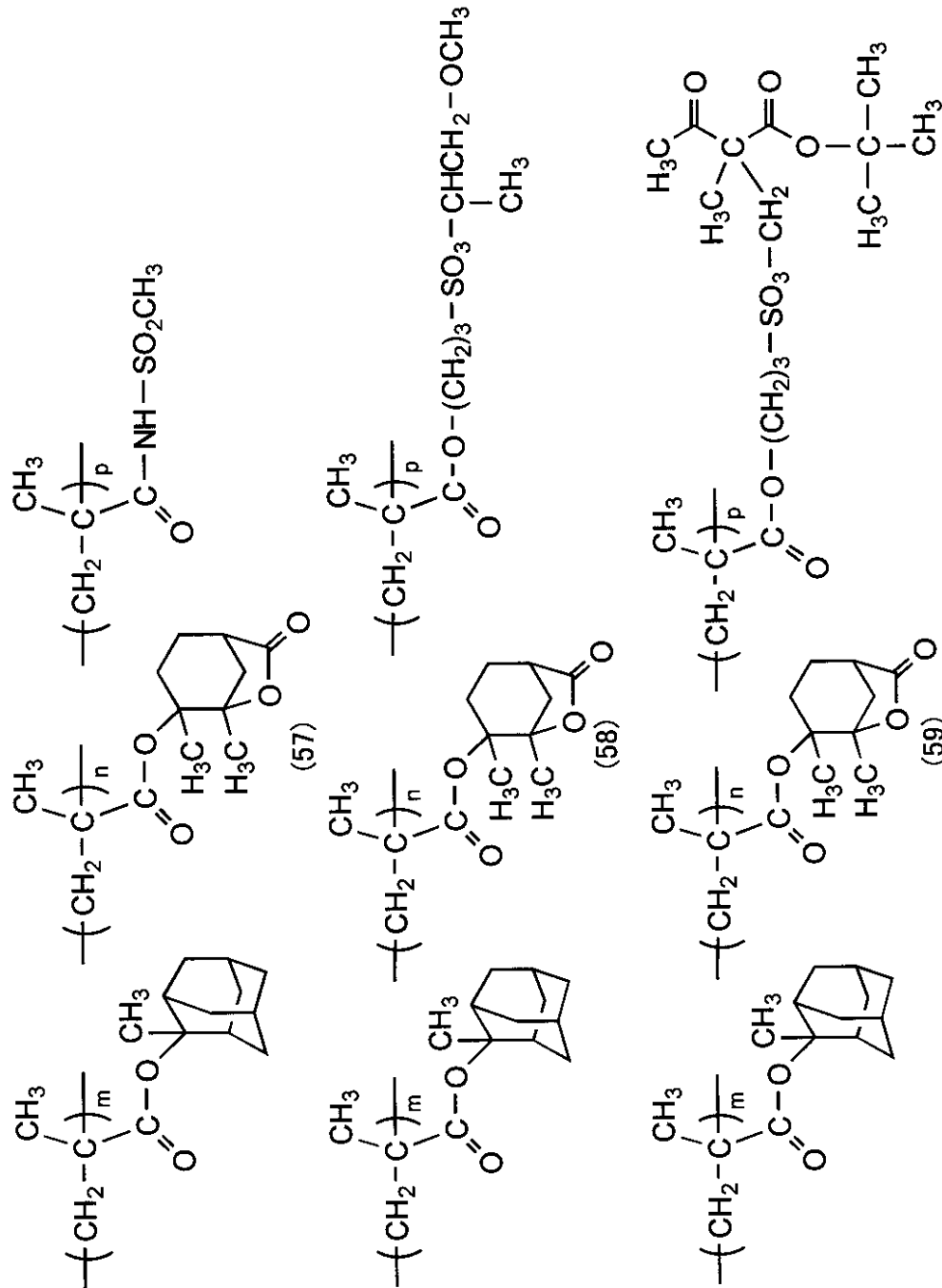
【 0 1 1 8 】

【 化 6 9 】



【 0 1 1 9 】

【 化 7 0 】



10

20

30

## 【 0 1 2 0 】

上記式中、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、また、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ はいずれも繰り返し数のモル比を示す。

(I-1) ~ (I-4) のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を  $n$  で示し、2種以上組み合わせた場合を  $n_1$ 、 $n_2$  などで区別した。(pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基を有する繰り返し単位は、 $m$  で示した。一般式 (III-a) ~ (III-d) で示される繰り返し単位は、 $p$  で示した。

一般式 (III-a) ~ (III-d) で示される繰り返し単位を含む場合、 $m/n/p$  は、(25 ~ 70) / (25 ~ 65) / (3 ~ 40) である。一般式 (III-a) ~ (III-d) で示される繰り返し単位を含まない場合、 $m/n$  は、(30 ~ 70) / (70 ~ 30) である。ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。規則的重合体でもよく、不規則的重合体でもよい。

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、(B) の樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中 40 ~ 99.99 重量% が好ましく、より好ましく

40

50

は50～99.97重量%である。

【0121】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0122】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記他に使用することのできる界面活性剤としては、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等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0123】

本発明で用いることのできる(D)酸拡散抑制剤は、露光後加熱及び現像処理までの経時での感度、解像度の変動を抑制する点で添加することが好ましく、好ましくは有機塩基性化合物である。有機塩基性化合物は、以下の構造を有する含窒素塩基性化合物等が挙げられる。

【0124】

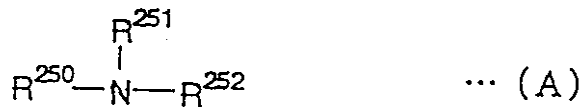
【化71】

10

20

30

40



## 【0125】

ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$ および $R^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6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 $R^{251}$ および $R^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

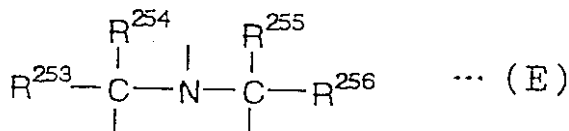
10

## 【0126】

## 【化72】



20



## 【0127】

(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ および $R^{256}$ は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

30

更に好ましい化合物は、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り、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。

40

好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,3-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

50

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、1, 5 - ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ - 7 - エン、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - ヒドロキシエチルモルホリン、N - ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11 - 52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報〔0005〕に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

特に好ましい具体例は、1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕 - 5 - ノネン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕 - 7 - ウンデセン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4 - ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1, 5 - ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ - 7 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲートが好ましい。

20

#### 【0128】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

(D)酸拡散制御剤(例えば含窒素塩基性化合物)の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%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。

#### 【0129】

<(C)溶剤>

30

本発明のボジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明では、(C)の第1の溶媒に下記に示す溶剤を混合して全溶剤として使用する。混合する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルアミルケトン、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、トルエン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、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、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N' - テトラメチルウレア、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、ジアセトンアルコール等が好ましく、これらの溶剤を(C)に加えて、少なくとも1種混合して使用する。

40

#### 【0130】

上記の中でも、(C)の第1の溶媒に混合する好ましい溶剤としては $\gamma$ -ブチロラクトン、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、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エチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、N - メチルピロリドン、メチルアミルケトン、エチルアミルケトン、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、

50

ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、テトラヒドロフランを挙げることができる。

(C)の第1の溶媒の使用量は、全溶剤に対して60～90重量%、好ましくは65～85重量%、更に好ましくは70～85重量%である。

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 $\mu$ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したものが挙げられる。

また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

#### 【0131】

上記レジスト液を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(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コータ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。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

現像液としては、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、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一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、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、テトラメ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等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 【0132】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

合成例1. 本発明の樹脂例(1)の合成

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと、6-endo-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-endo-カルボン酸-ラクTONの5-exo-メタクリレートとをモル比50/50の割合で仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mlを調整した。

6-endo-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-endo-カルボン酸-ラクTONの5-exo-メタクリレートは、6-endo-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-endo-カルボン酸をアセトキシ-ラクTON化した後、アセトキシ基をヒドロキシ基にアルカリ加水分解し、更にメタクリル酸クロリドでエステル化することにより合成したものをを用いた。J.Chem.Soc., 227(1959)

10

20

30

40

50

、Tetrahedron, 21, 1501 (1965)記載の方法によった。  
この溶液に和光純薬工業製V-65を3mol%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド10mlに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C<sup>13</sup>NMRから求めたポリマー組成は51/49であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7,200であった。

## 【0133】

合成例2~10, 本発明の樹脂の合成

合成例1と同様にして、表1に示す組成比、分子量の樹脂2~10を合成した。

## 【0134】

## 【表1】

合成例	本発明の樹脂 (樹脂例No)	組成比(モル比) m/n又はm/n/p	分子量
2	(5)	52/48	8,400
3	(6)	50/50	10,200
4	(8)	52/48	8,500
5	(17)	49/51	7,600
6	(20)	49/31/20	12,500
7	(28)	51/28/21	9,700
8	(38)	47/45/8	8,900
9	(45)	46/44/10	9,300
10	(54)	50/43/7	7,100

## 【0135】

比較例(樹脂A4)の合成

特開平10-274852号公報の第8頁に記載の合成法に準じ、同公報にA4として記載の化合物を以下のようにして合成した。

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルおよび -メタクリロイロキシ- -ブチロラクトンを、50:50のモル比(40.0g:29.0g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式で示される共重合体を得た。各単位の組成モル比は50:50で、重量平均分子量は約8,000だった。

## 【0136】

[実施例1~10・比較例]

[感光性組成物の調整と評価]

上記合成例で合成した樹脂1.4gと、光酸発生剤(PAG4-36)0.03g、4-ジメチルアミノピリジン1.5mg、メガファックF-176(大日本インキ(株)製)0.05gを配合し、固形分14wt%の割合で表2に記載した溶剤に溶解した後、0

10

20

30

50

．1  $\mu\text{m}$ のマイクロフィルタで濾過し、実施例1～10のポジ型レジストを調整した。  
表2に記載した溶剤を以下に示す。

【0137】

溶剤としては、

- S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- S2：プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート
- S3：3-メトキシプロピオン酸メチル
- S4：3-エトキシプロピオン酸エチル
- S5：乳酸エチル
- S6：メチルアミルケトン
- S8： $\gamma$ -ブチロラクトン
- S9：プロピレンカーボネート
- S10：ピルピン酸エチル

10

【0138】

本実施例、比較例において、光酸発生剤としてはトリフェニルスルホニウムトリフレートを使用した。また比較例として、特開平10-274852号公報の第8頁に記載の合成と同様な方法で合成した樹脂(A4)を用い、同様にポジ型レジストを調整した。

【0139】

(評価試験)

得られたポジ型フォトレジスト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4  $\mu\text{m}$ のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.6のI S I社製ArFステッパ)で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように現像欠陥、エッジラフネス及び疎密依存性を評価した。

20

【0140】

[現像欠陥数]

6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5  $\mu\text{m}$ に塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35  $\mu\text{m}$ コンタクトホールパターン(Hole Duty比=1:3)のテストマスクを介してNikonステッパNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き2.38% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

30

【0141】

[エッジラフネス]

エッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニター内で、ラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散(3 $\sigma$ )をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

40

【0142】

[疎密依存性]

線幅0.22  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン(密パターン)と孤立ラインパターン(疎パターン)において、それぞれ0.22  $\mu\text{m} \pm 10\%$ を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きいほど疎密依存性が良好なことを示す。

上記評価結果を表2に示す。

【0143】

【表2】

50

実施例	酸分解性樹脂	溶剤 (重量比)	現像 欠陥数	エッジラフネス (nm)	疎密 依存性
1	(1)	S 1 / S 5 (80/20)	5 5	1 1	1 . 0
2	(5)	S 3 / S 5 (75/25)	6 0	1 0	0 . 8
3	(6)	S 1 / S 6 (70/30)	7 0	1 2	1 . 0
4	(8)	S 2 / S 6 (70/30)	6 5	1 2	0 . 8
5	(1 7)	S 4 / S 6 (70/30)	7 5	1 1	1 . 0
6	(2 0)	S 1 / S 8 (90/10)	8 0	1 3	1 . 0
7	(2 8)	S 1 / S 9 (90/10)	7 5	1 1	0 . 8
8	(3 8)	S 2 / S 5 (70/30)	6 5	1 0	0 . 8
9	(4 5)	S 3 / S 6 (80/20)	7 0	1 2	1 . 0
1 0	(5 4)	S 4 / S 10(70/30)	7 5	1 1	1 . 0
比較例	(A 4)	S 1	5 0 0	2 6	0 . 4

10

20

## 【 0 1 4 4 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、A r F エキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

## 【 0 1 4 5 】

## 【 発明の効果 】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、特に 1 5 0 n m ~ 2 2 0 n m の範囲の遠紫外の波長領域の光に対して好適に適用され、感度、解像力、耐ドライエッチング性、基板密着性、更に現像欠陥やエッジラフネスの発生の防止が実現し、良好なレジストパターンプロファイルが得られ、更に疎密依存性にも優れる。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 青合 利明  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2000-159758(JP,A)  
特開平11-109632(JP,A)  
特開平11-012326(JP,A)  
特開2001-294570(JP,A)  
特開2001-188346(JP,A)  
特開2001-064273(JP,A)  
特開2000-026446(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

H01L 21/027