

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3912761号  
(P3912761)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int.C1.

F 1

G03F 7/039 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01)G03F 7/039 601  
G03F 7/004 501

請求項の数 2 (全 60 頁)

(21) 出願番号

特願平11-30209

(22) 出願日

平成11年2月8日(1999.2.8)

(65) 公開番号

特開2000-227659 (P2000-227659A)

(43) 公開日

平成12年8月15日(2000.8.15)

審査請求日

平成16年10月29日(2004.10.29)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 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

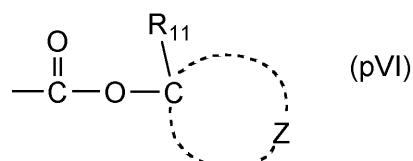
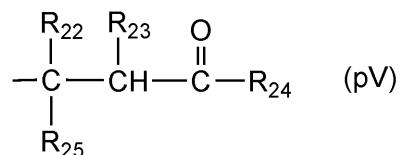
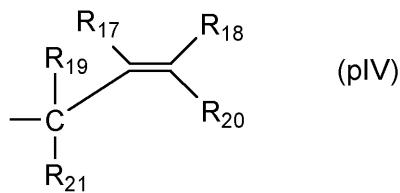
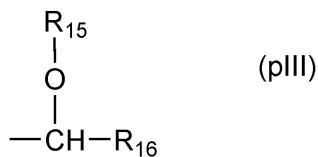
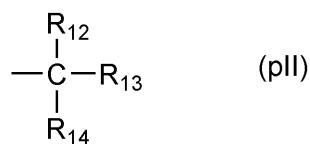
(54) 【発明の名称】遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、  
下記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも 1 つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、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、  
酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物及び  
フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤  
を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化1】



式中、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、イソブチル基又は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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>12</sub>～R<sub>14</sub>のうち少なくとも1つ、もしくはR<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>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<sub>19</sub>、R<sub>21</sub>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又は脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>22</sub>～R<sub>25</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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub>～R<sub>25</sub>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】

請求項1に記載の遠紫外線露光用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

10

20

30

40

50

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など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、エキシマレーザー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。

【0002】

10

【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など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、KrF、ArFなど)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、化学增幅系レジストがある。

【0003】

20

一般に化学增幅系レジストは、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。

【0004】

30

上記化学增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。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などがその例である。そのほかt-ブトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに提案されている。

これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適していても、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

40

【0005】

したがってArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッティング耐性付与の目的で脂環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

50

部位を補うという施策も数多くなされている。

【0006】

特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、その保護基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0007】

以上のように、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）、改善が望まれている。10

【0008】

一方、特開平8-248561号公報には光酸発生剤と、該光酸発生剤から発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤とからなる光反応性組成物が開示されている。S P I E . , v o l . 3 0 4 9 . , 7 6 ~ 8 2 p . には、193 nm リソグラフィー用化学增幅系レジストにおいて、酸発生剤、部分保護脂環式ポリマーと酸増殖剤を含有するものを開示している。

【0009】

しかしながら、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（193 nm）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、スカム（現像残さ）の発生という問題があった。更に、パターン形成ごとに線幅が変動してしまうという線幅再現性の問題においても改善の余地があった。20

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

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ミクロフォトファブリケーション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、現像の際の現像欠陥発生及びスカム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。30

本発明の更なる目的は、線幅再現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。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学增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添加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。

【0012】

（1）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、40

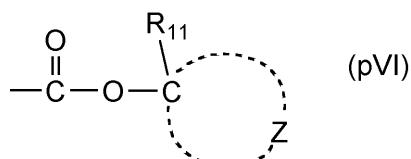
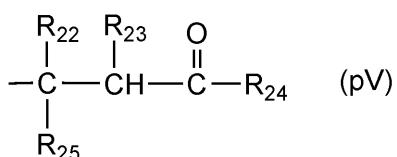
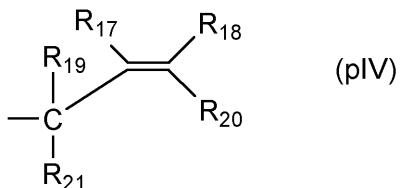
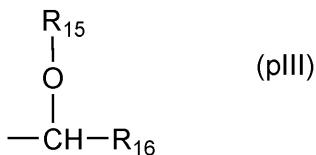
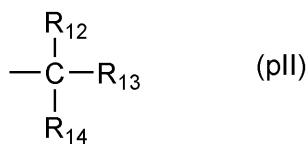
下記一般式（pI）～（pVI）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、及び

酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物

を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【化2】



## 【0014】

式中、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、イソブチル基又は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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>12</sub>～R<sub>14</sub>のうち少なくとも1つ、もしくはR<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>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<sub>19</sub>、R<sub>21</sub>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又は脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>22</sub>～R<sub>25</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又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub>～R<sub>25</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

## 【0015】

(2) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

10

20

30

40

50

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

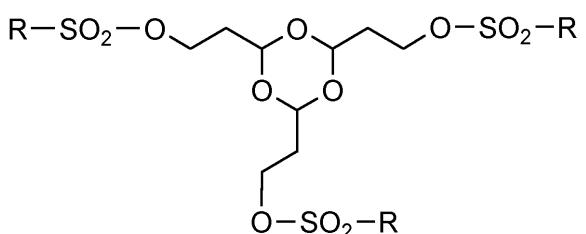
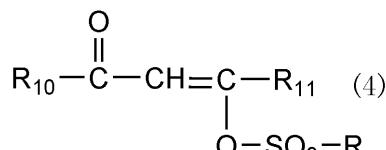
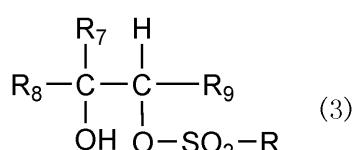
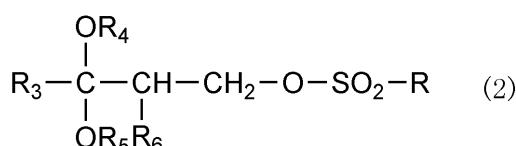
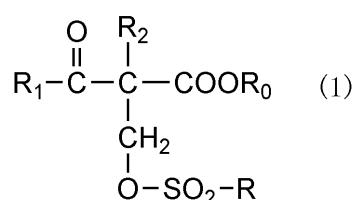
[1] 酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物(以下、スルホン酸発生化合物ともいう)

本発明において、スルホン酸発生化合物は、酸が存在しない場合には安定であるが、露光により光酸発生剤から発生した酸の作用により分解して、スルホン酸を生成するものである。ここで、スルホン酸発生化合物から生成する酸は、その酸の強度が大きいものが好ましく、具体的にはその酸の解離定数( $pK_a$ )として3以下が好ましく、より好ましくは2以下である。

スルホン酸発生化合物から発生する酸としては、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有するスルホン酸が好ましい。スルホン酸発生化合物としては、下記一般式(1)～(5)で表される化合物が好ましい。

## 【0017】

## 【化3】



## 【0018】

上記一般式(1)～(5)において、

Rは、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。

$\text{R}_0$ は、 $-\text{COOR}_0$ で酸の作用により分解する基を構成する基を表す。

$\text{R}_1$ は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。

$\text{R}_2$ は、アルキル基又はアラルキル基を表す。

$\text{R}_3$ は、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。

$\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は、各々独立にアルキル基を表し、 $\text{R}_4$ と $\text{R}_5$ が互いに結合して環を形成しても良い。

$\text{R}_6$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{R}_7$ は、水素原子、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。

$\text{R}_8$ は、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。

$\text{R}_9$ は、水素原子、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。

10

20

30

40

50

但し、 $R_9$ は、 $R_7$ と結合して環を形成しても良い。

$R_{10}$ は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーコキシ基又はアルケニルオキシ基を表す。

$R_{11}$ は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーコキシ基又はアルケニル基を表す。 $R_{10}$ と $R_{11}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0019】

上記式(1)から(5)において、アルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる

10

環状アルキル基としては、炭素数4～10個の環状アルキル基が挙げられ、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、シクロヘプチル基、アダマンチル基、ボロニル基、イソボロニル基、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等が挙げられる。

#### 【0020】

アリール基としては、炭素数6～14個のアリール基が挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、炭素数7～20個のアラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

20

アルコキシ基としては、炭素数1～8個のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素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、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

#### 【0021】

アリーコキシ基としては、炭素数6～14個のアリーコキシ基が挙げられ、具体的にはフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

アルケニルオキシ基としては、炭素数2～8個のアルケニルオキシ基が挙げられ、具体的にはビニルオキシ基、アリルオキシ基等が挙げられる。

30

#### 【0022】

上記各置換基にはさらに置換基を有してもよく、置換基としてはたとえば次のようなものを例示できる。すなわち、C1、Br、Fなどのハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシエチル基などのアリロキシアルキル基、炭素数2～5個のアルコキシカルボニル基、炭素数2～5個のアシルオキシ基等を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

#### 【0023】

$R_4$ と $R_5$ が互いに結合して形成する環としては、1,3-ジオキソラン環、1,3-ジオキサン環等が挙げられる。

40

$R_7$ と $R_9$ が互いに結合して形成する環としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。

$R_{10}$ と $R_{11}$ が互いに結合して形成する環としては、環内に酸素原子を含んでいてもよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環等が挙げられる。

酸分解性基としては、 $R_0$ としてt-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を表すものを挙げ

50

ることができる。

**【0024】**

上記 R、R<sub>0</sub>、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>の各々の好ましいものとして以下のものが挙げられる。

R；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、2，2，2-トリフルオロエチル基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、トルイル基、メシチル基、フルオロフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、樟脑基

R<sub>0</sub>；t-ブチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基

R<sub>1</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基

R<sub>2</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基

R<sub>3</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、互いに結合してエチレン基、プロピレン基を形成したもの

R<sub>6</sub>；水素原子、メチル基、エチル基

**【0025】**

R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>；水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、互いに結合してシクロペンチル環、シクロヘキシル環を形成したもの

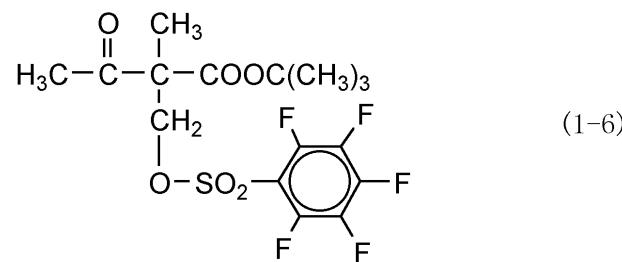
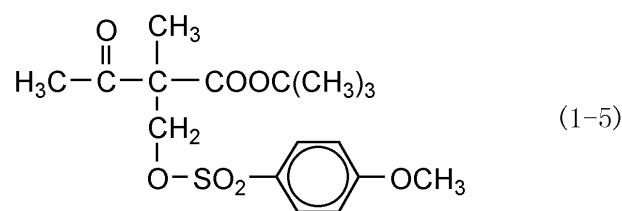
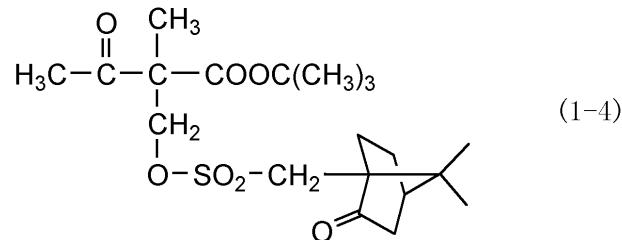
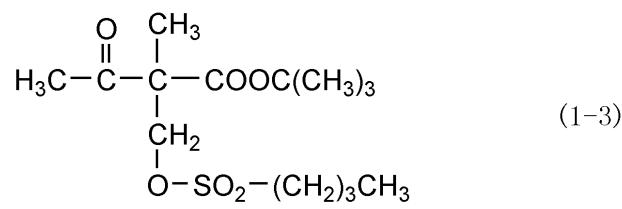
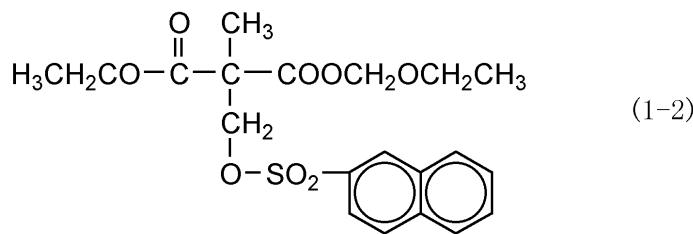
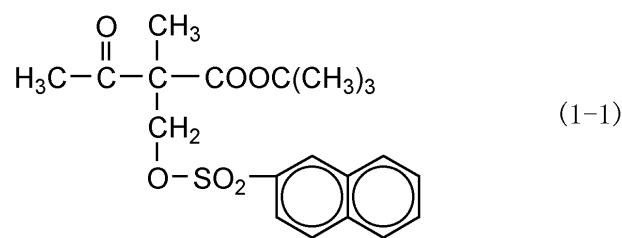
R<sub>8</sub>；メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基

R<sub>10</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニロキシ基、メチルビニロキシ基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの R<sub>11</sub>；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニル基、アリル基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの

以下、一般式(1)～(5)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

**【0026】**

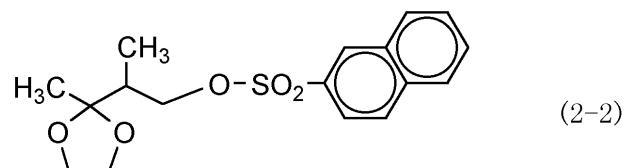
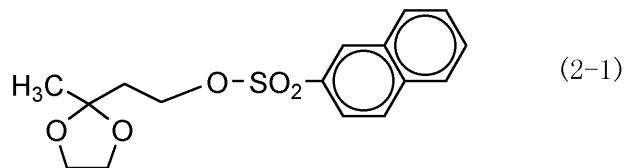
**【化4】**



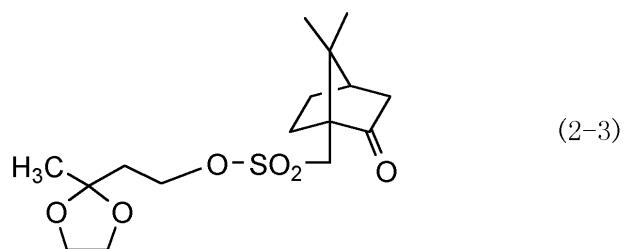
【 0 0 2 7 】

【 化 5 】

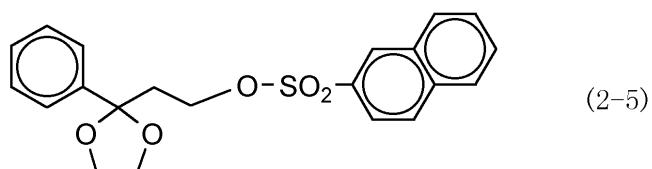
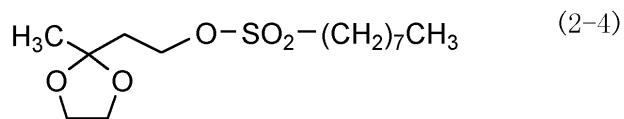
40



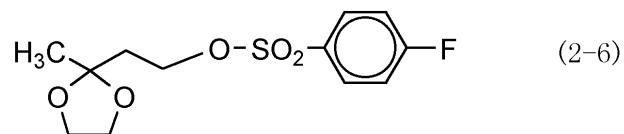
10



20

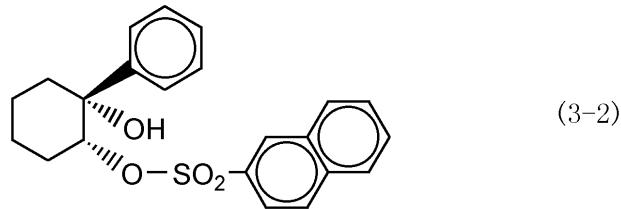
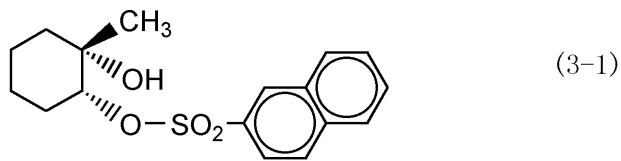


30

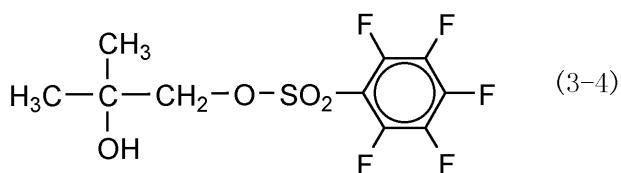
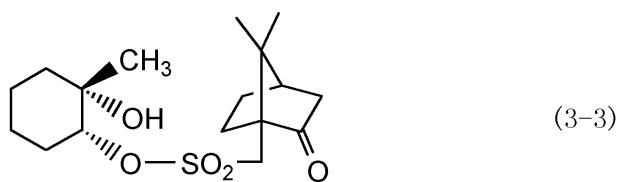


【 0 0 2 8 】

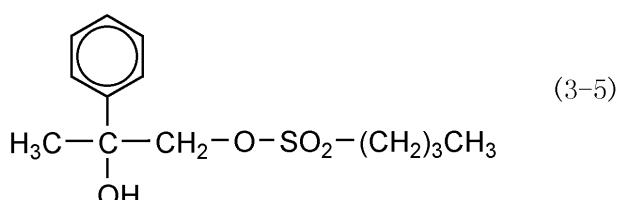
【 化 6 】



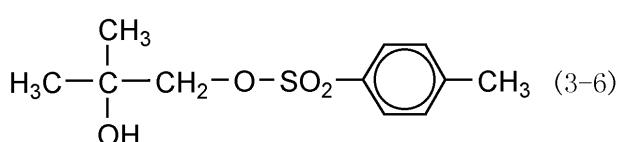
10



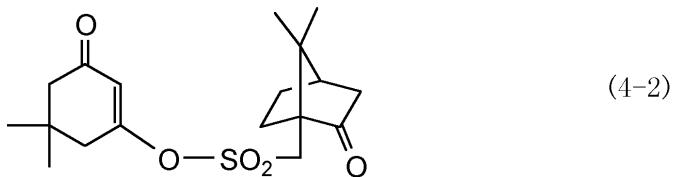
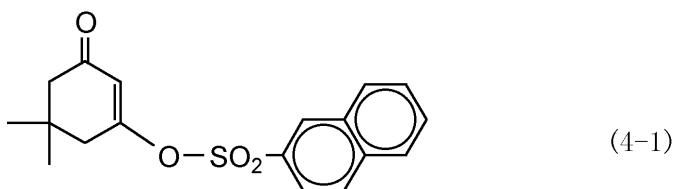
20



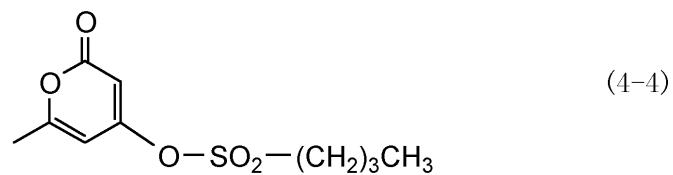
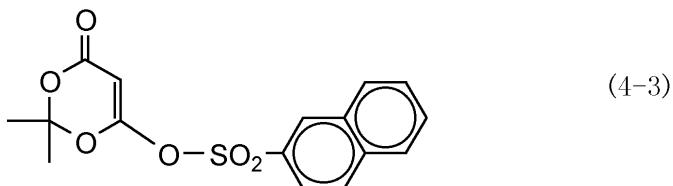
30



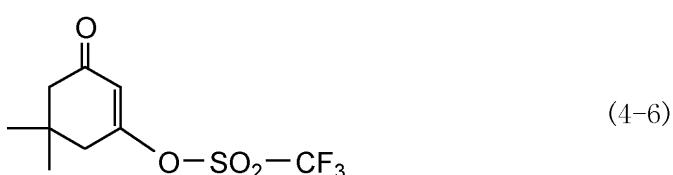
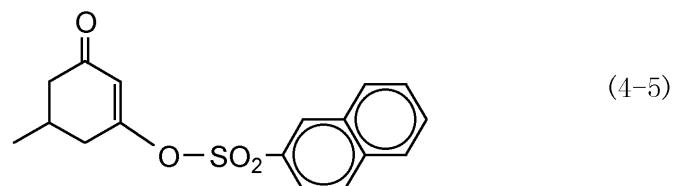
【 0 0 2 9 】  
【 化 7 】



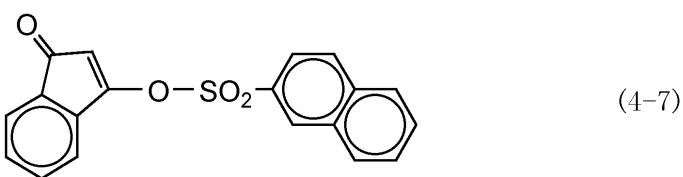
10



20



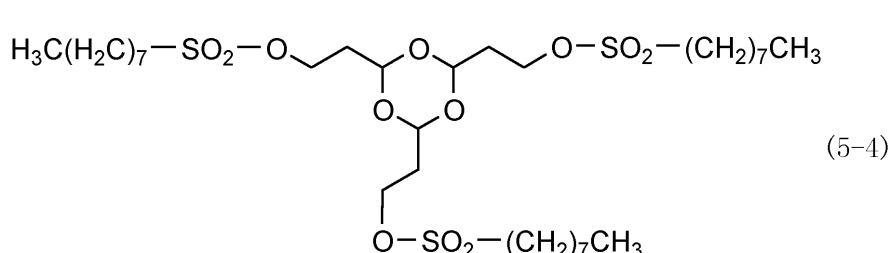
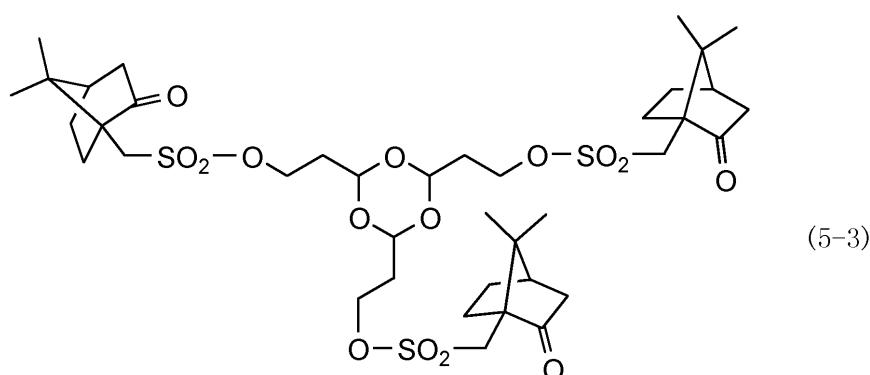
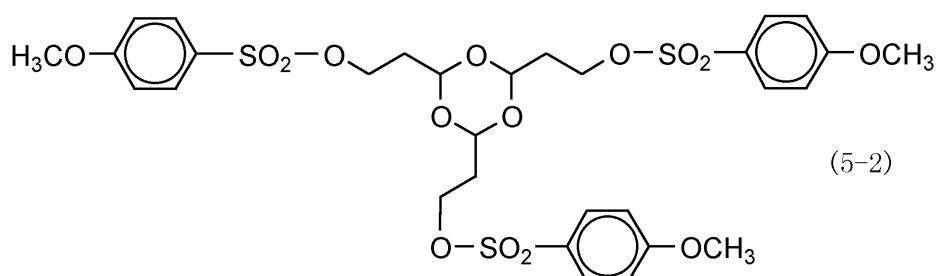
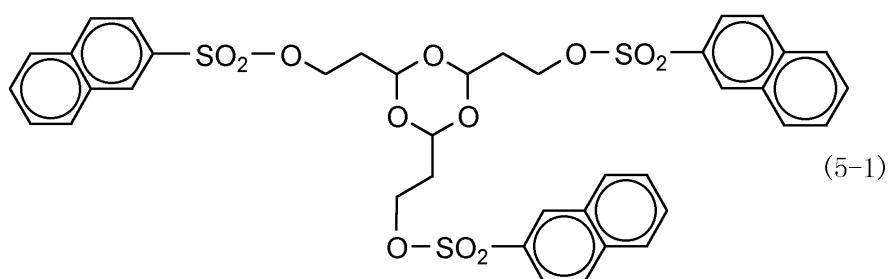
30



【 0 0 3 0 】

【 化 8 】

40



### 【0031】

本発明においては、スルホン酸発生化合物として上記一般式(4)で示される化合物が特に好ましい。

本発明において、上記スルホン酸発生化合物の組成物中の添加量としては、組成物の全固形分に対して、0.01～10重量%が好ましく、より好ましくは0.05～5重量%である。

### 【0032】

[2] 活性光線また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活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、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)、A

40

50

r F 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。

### 【0033】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、 T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、 C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、 Chem.&Eng.News, Nov.28, p31(1988) 10、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、 J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055(1978)、 W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789(1984)、 J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、 J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、 J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、 J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、 T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、 D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、 E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1(1985)、 Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、 B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、 D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., 3571(1965)、 P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695(1975)、 M.Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、 J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、 S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、 H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、 P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532(1972)、 S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、 E.Reichman et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130(6)、 F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、 G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、 W.J.Mijss et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、 Akzo、 H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-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、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。 30

### 【0034】

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、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982)、 S.P. 50

.Pappas et al., J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Criello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

**【0035】**

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al., Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al., 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。10

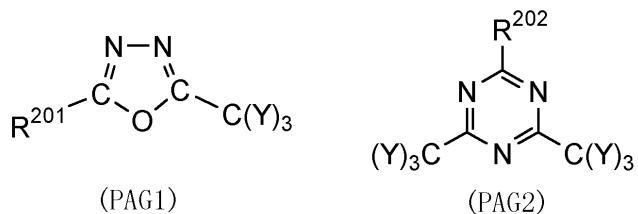
**【0036】**

上記活性光線また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。

**【0037】**

**【化9】**



**【0038】**

式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>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、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

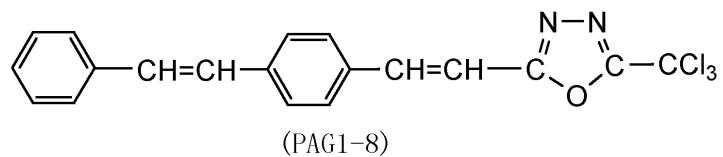
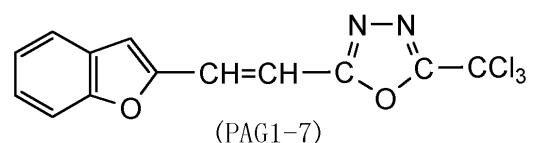
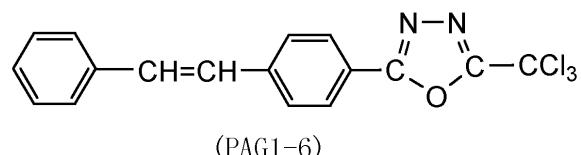
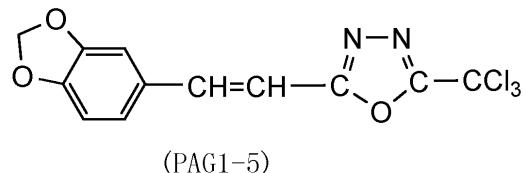
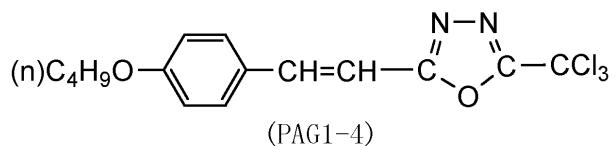
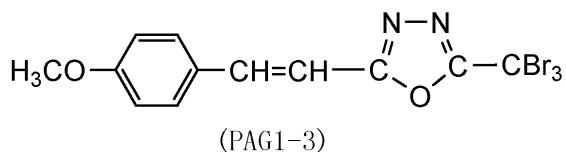
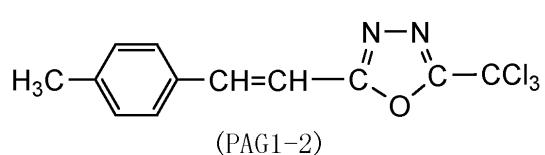
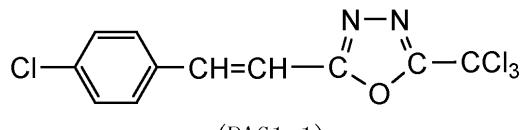
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。30

**【0039】**

**【化10】**

20

30

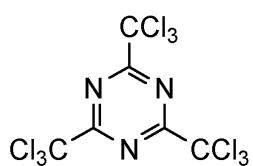


【 0 0 4 0 】  
【 化 1 1 】

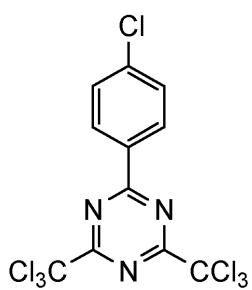
10

20

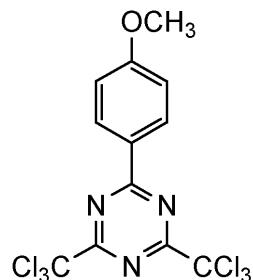
30



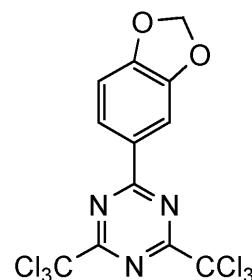
(PAG2-1)



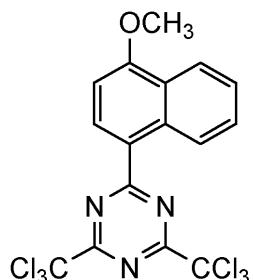
(PAG2-2)



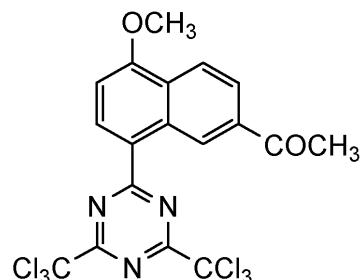
(PAG2-3)



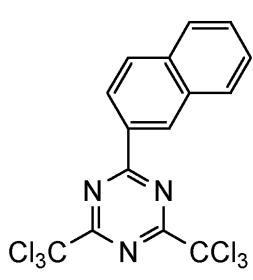
(PAG2-4)



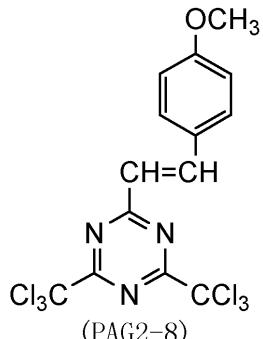
(PAG2-5)



(PAG2-6)



(PAG2-7)



(PAG2-8)

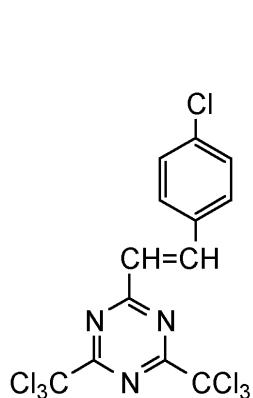
【 0 0 4 1 】

【 化 1 2 】

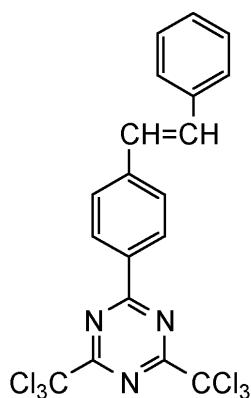
10

20

30



(PAG2-9)



(PAG2-10)

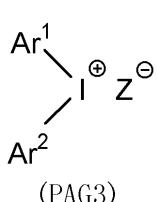
10

## 【0042】

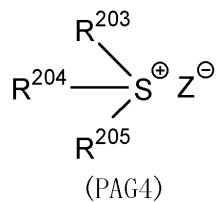
(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

## 【0043】

## 【化13】



(PAG3)



(PAG4)

20

## 【0044】

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。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

30

## 【0045】

$\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  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。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

30

## 【0046】

$\text{Z}^-$  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、ペンタフルオロ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等の縮合多核芳香族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、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。

40

## 【0047】

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。

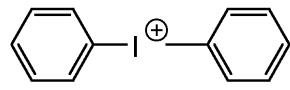
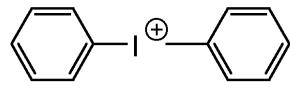
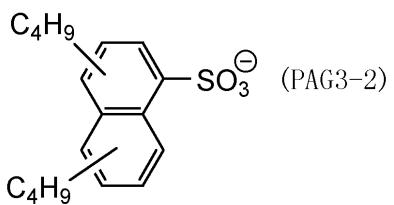
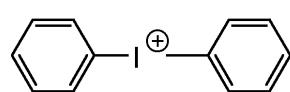
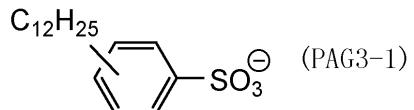
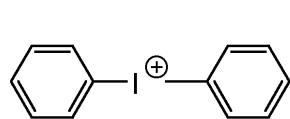
## 【0048】

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。

## 【0049】

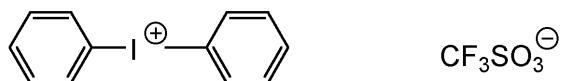
## 【化14】

50

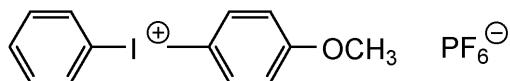
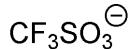


【 0 0 5 0 】

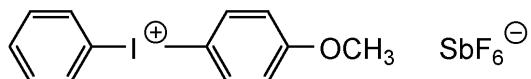
【 化 1 5 】



(PAG3-5)

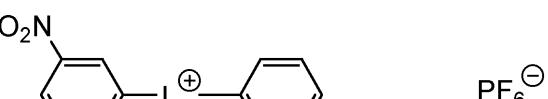


(PAG3-6)

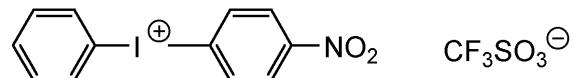


(PAG3-7)

10

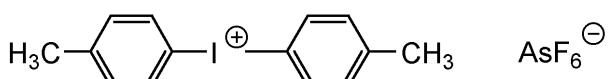


(PAG3-8)

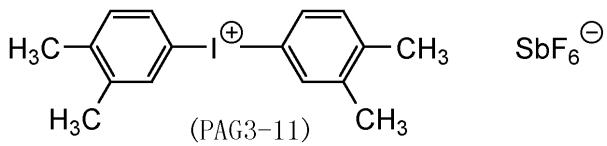
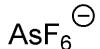


(PAG3-9)

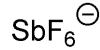
20



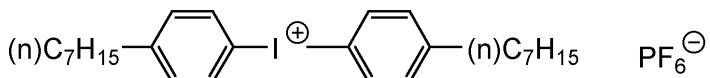
(PAG3-10)



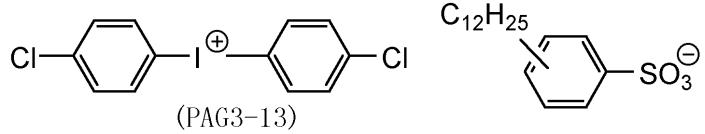
(PAG3-11)



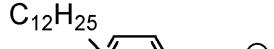
30



(PAG3-12)

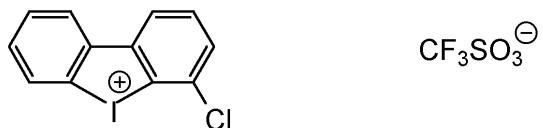
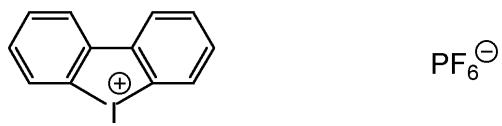
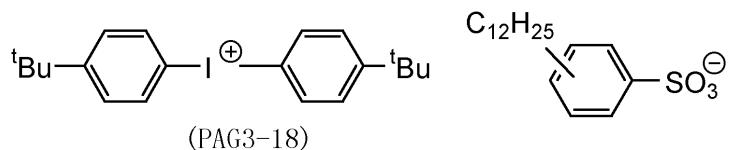
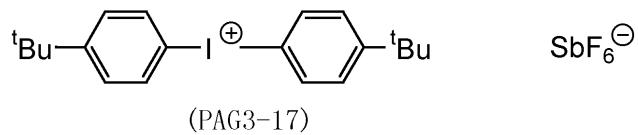
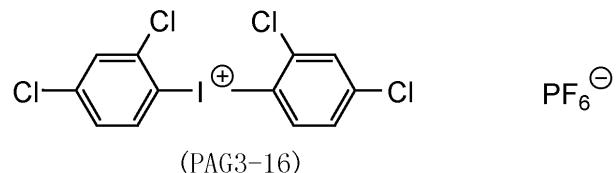
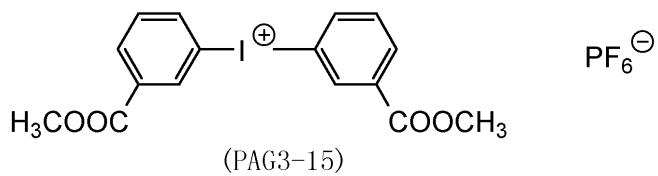
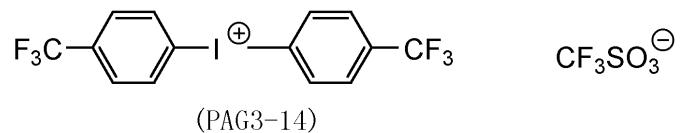


(PAG3-13)



【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】



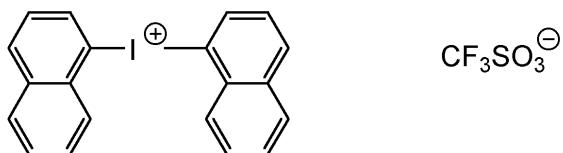
【 0 0 5 2 】

【 化 1 7 】

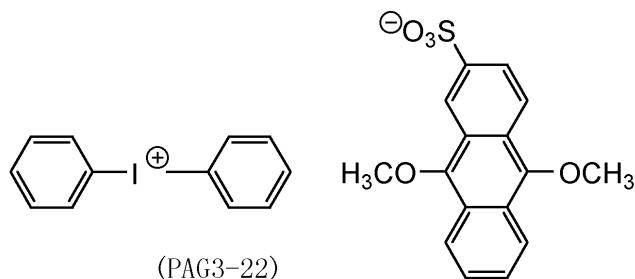
10

20

30

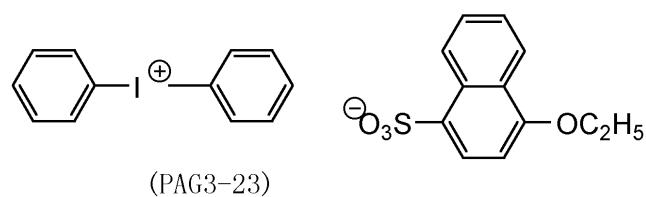


(PAG3-21)



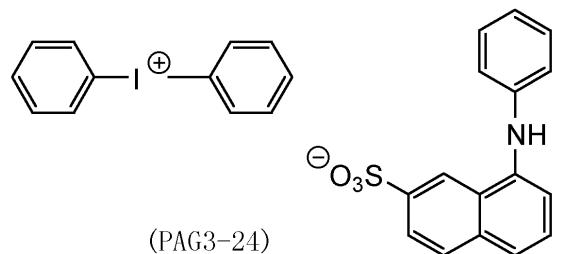
(PAG3-22)

10



(PAG3-23)

20

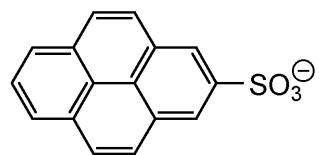
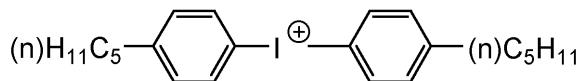


(PAG3-24)

30

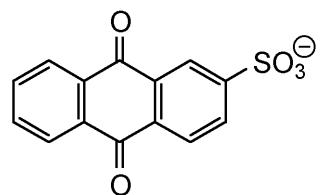
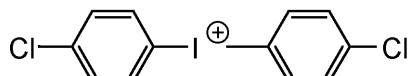
【 0 0 5 3 】

【 化 1 8 】



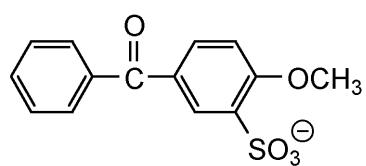
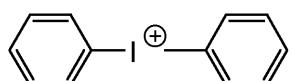
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

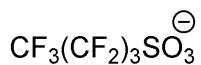
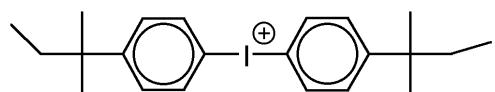


(PAG3-27)

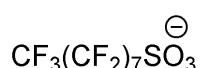
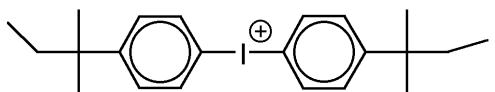
30

【0 0 5 4】

【化19】



(PAG3-28)

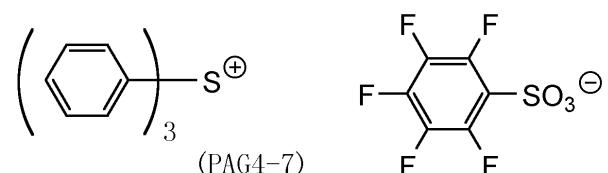
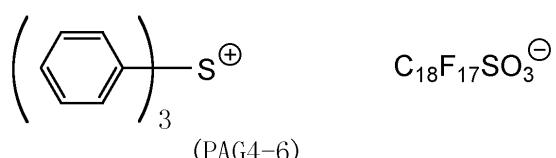
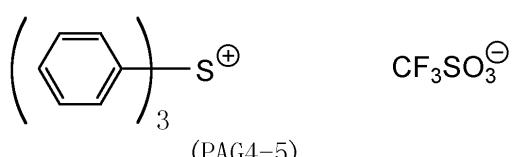
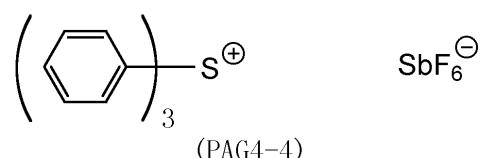
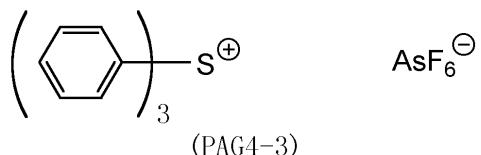
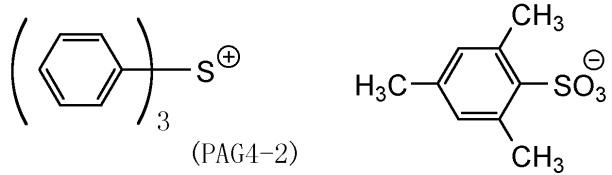
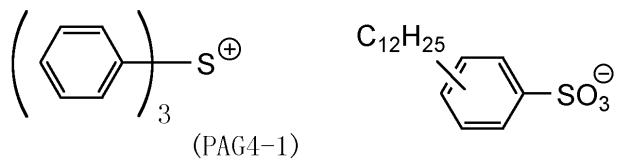


(PAG3-29)

40

【0 0 5 5】

【化20】



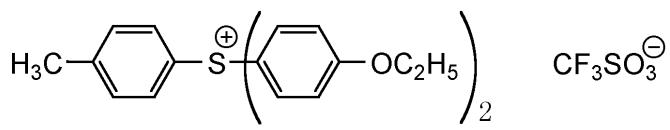
【 0 0 5 6 】

【 化 2 1 】

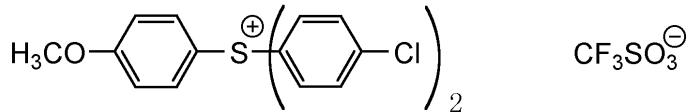
10

20

30

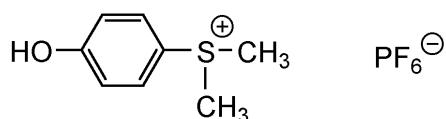


(PAG4-8)

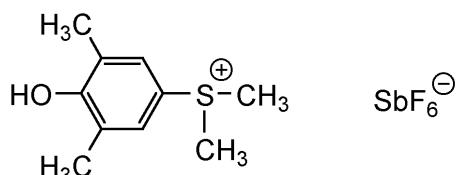


(PAG4-9)

10

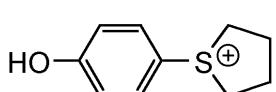


(PAG4-10)

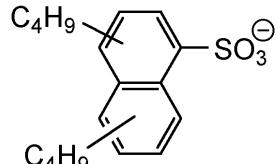


(PAG4-11)

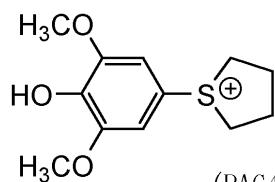
20



(PAG4-12)



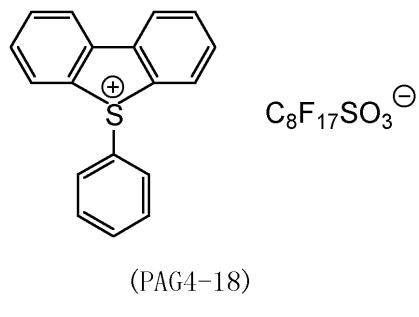
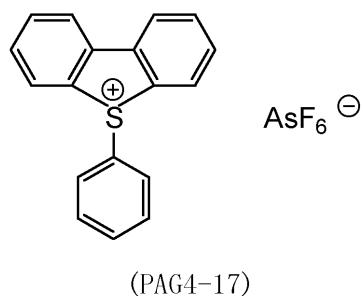
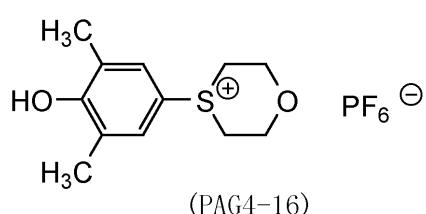
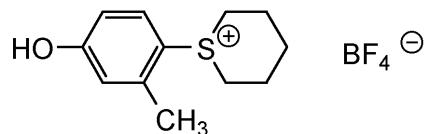
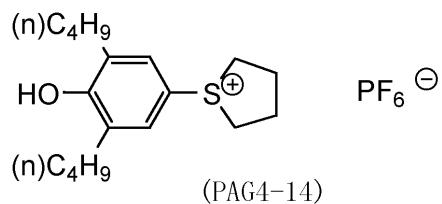
30



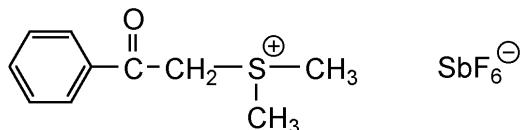
(PAG4-13)

【 0 0 5 7 】

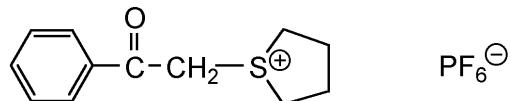
【 化 2 2 】



【 0 0 5 8 】  
 【 化 2 3 】

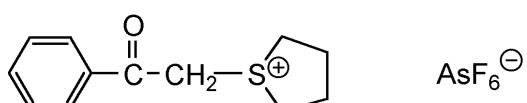


(PAG4-19)



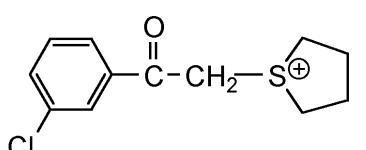
(PAG4-20)

10

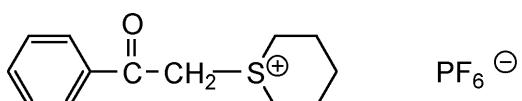


(PAG4-21)

20

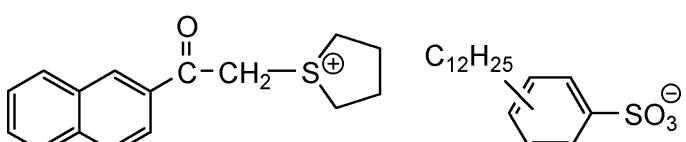


(PAG4-22)



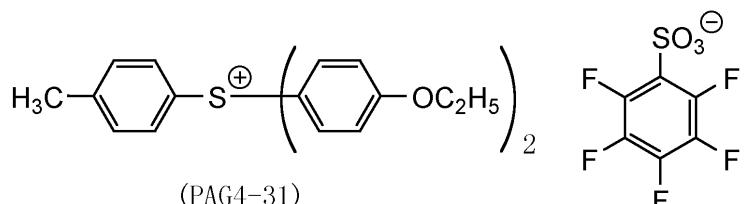
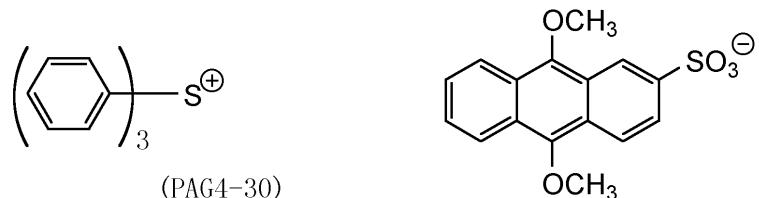
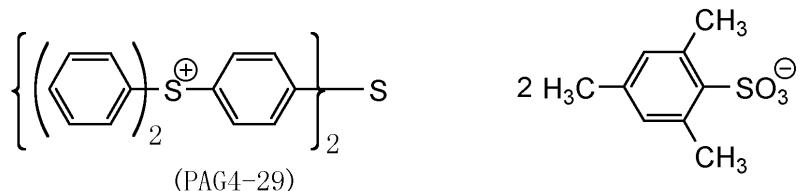
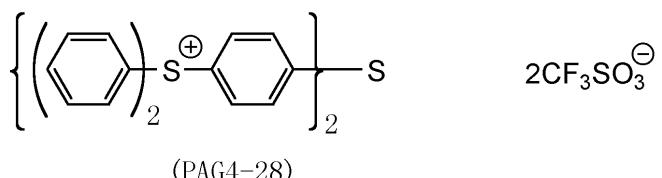
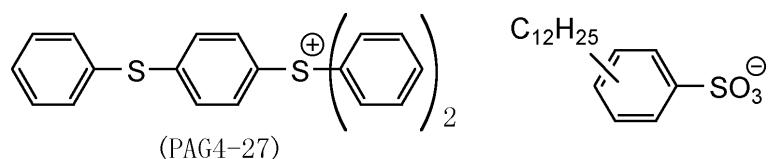
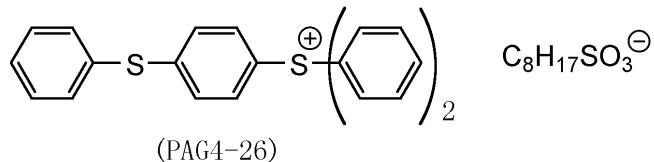
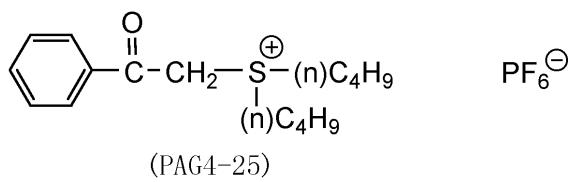
(PAG4-23)

30



(PAG4-24)

【 0 0 5 9 】  
【 化 2 4 】

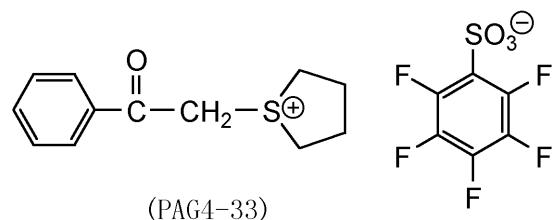
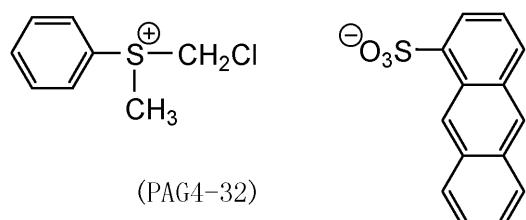


【 0 0 6 0 】  
【 化 2 5 】

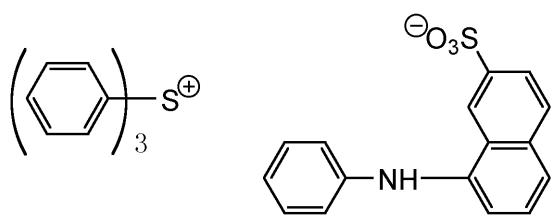
10

20

30

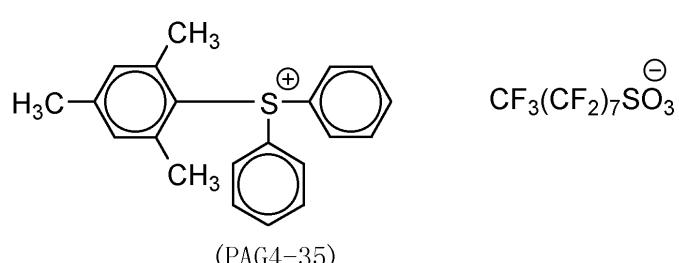


10

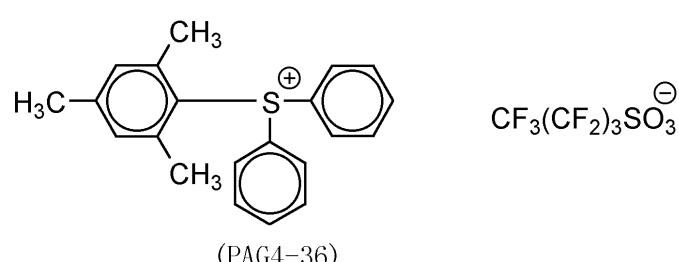


20

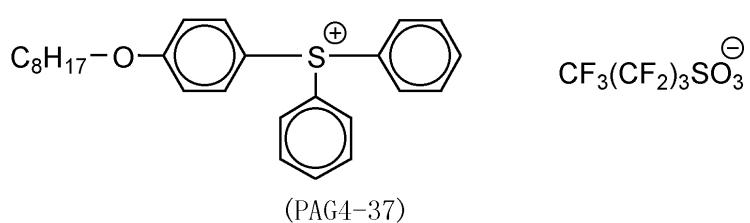
【0 0 6 1】  
【化26】



30



40



【0 0 6 2】

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.

50

Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycok et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas 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。

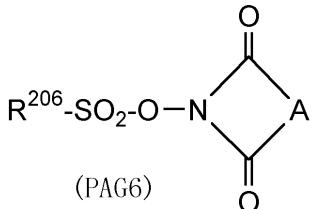
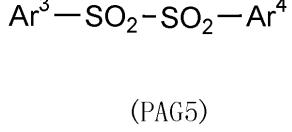
## 【0063】

(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) で表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【0064】

## 【化27】

10



## 【0065】

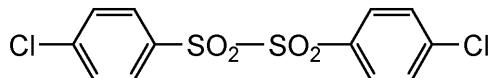
式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$  は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

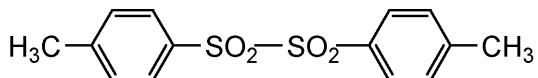
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0066】

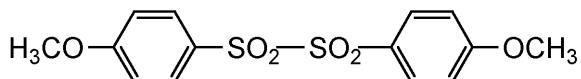
## 【化28】



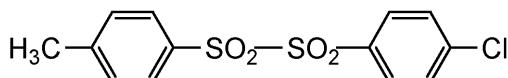
(PAG5-1)



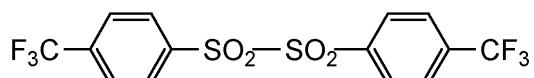
(PAG5-2)



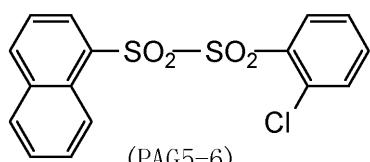
(PAG5-3)



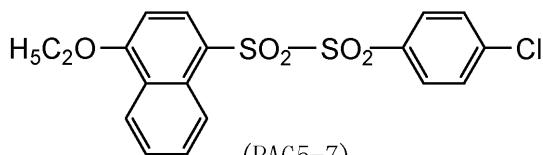
(PAG5-4)



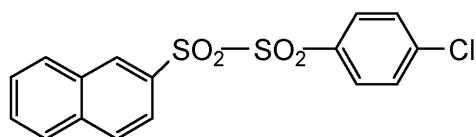
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

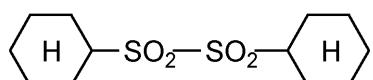
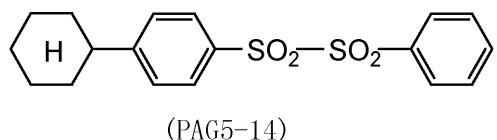
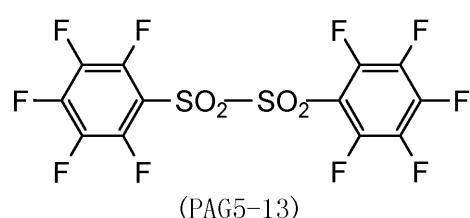
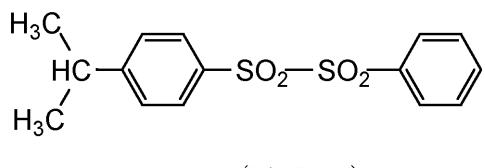
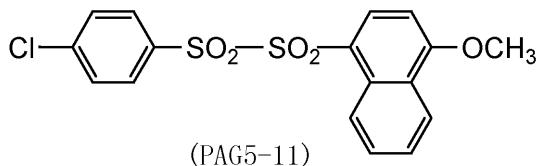
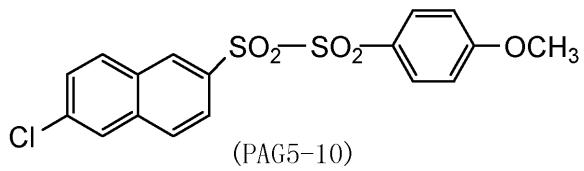
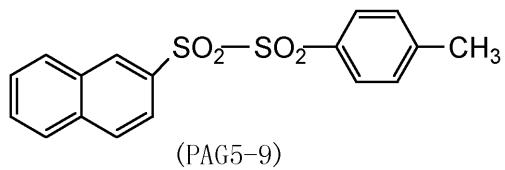
【 0 0 6 7 】

【 化 2 9 】

10

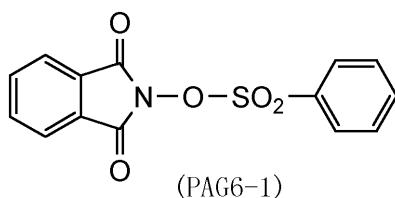
20

30

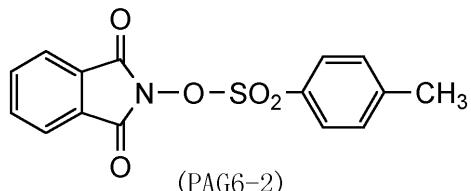


(PAG5-15)

【 0 0 6 8 】  
【 化 3 0 】

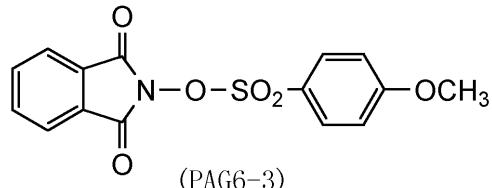


(PAG6-1)

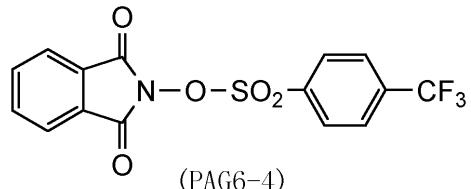


10

(PAG6-2)

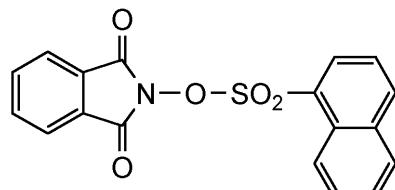


(PAG6-3)



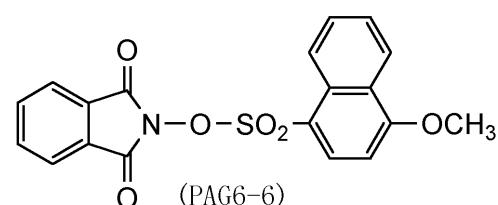
20

(PAG6-4)



30

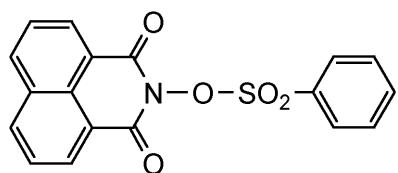
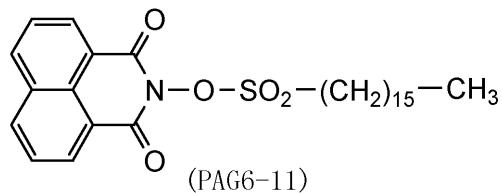
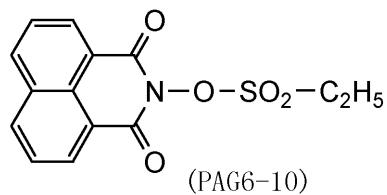
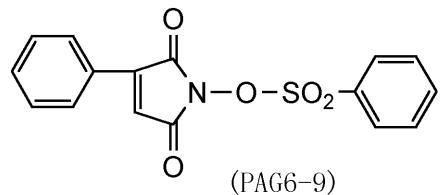
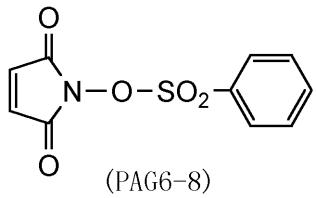
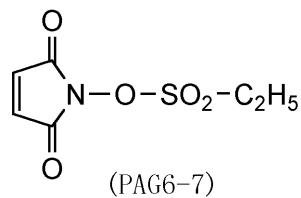
(PAG6-5)



(PAG6-6)

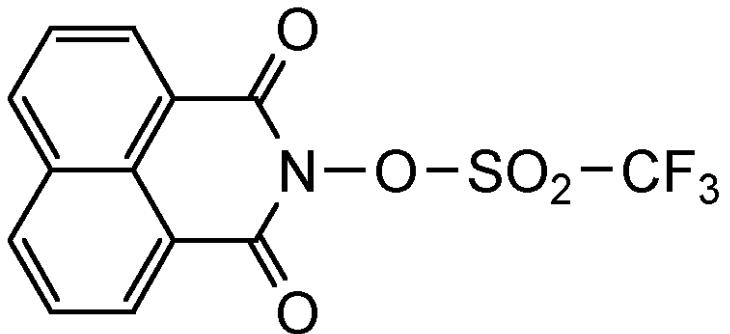
【 0 0 6 9 】

【 化 3 1 】



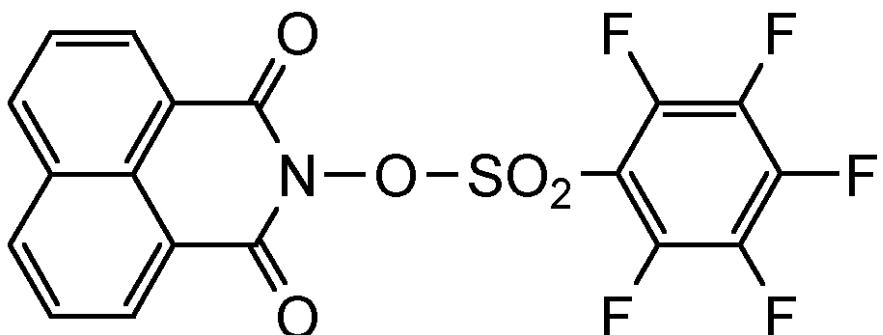
【 0 0 7 0 】

【 化 3 2 】



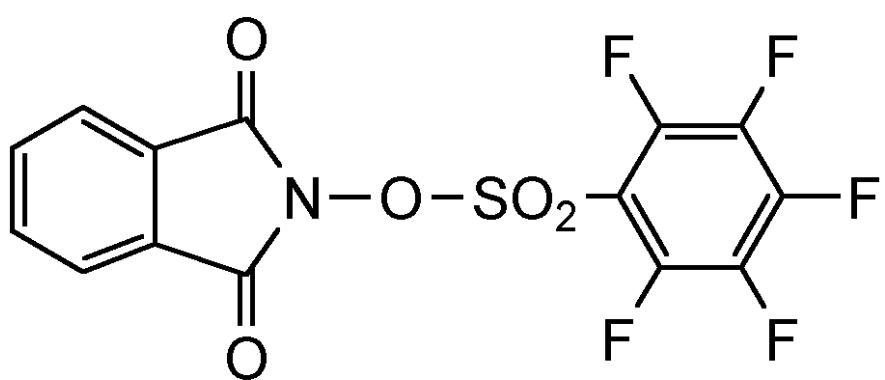
10

(PAG6-13)



20

(PAG6-14)

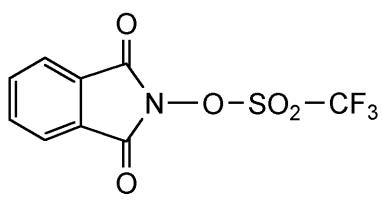


30

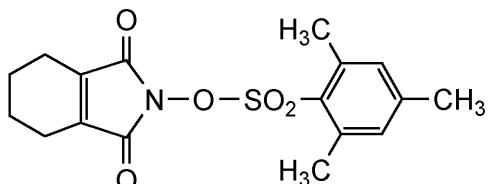
40

(PAG6-15)

【0071】  
【化33】

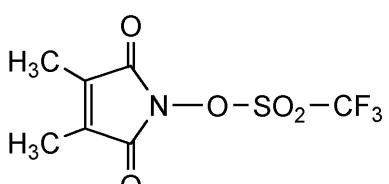


(PAG6-16)



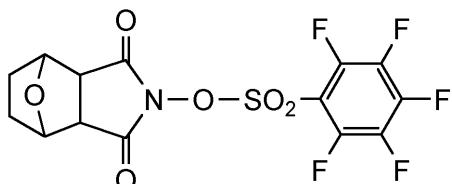
10

(PAG6-17)



20

(PAG6-18)



(PAG6-19)

30

## 【0072】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）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。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、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收が高くなりすぎ、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。

## 【0073】

[2] 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

一般式（p I）～（p V I）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-ブロピル基、イソブロピル基、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。

40

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）、アシリル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

## 【0074】

R<sub>11</sub>～R<sub>25</sub>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

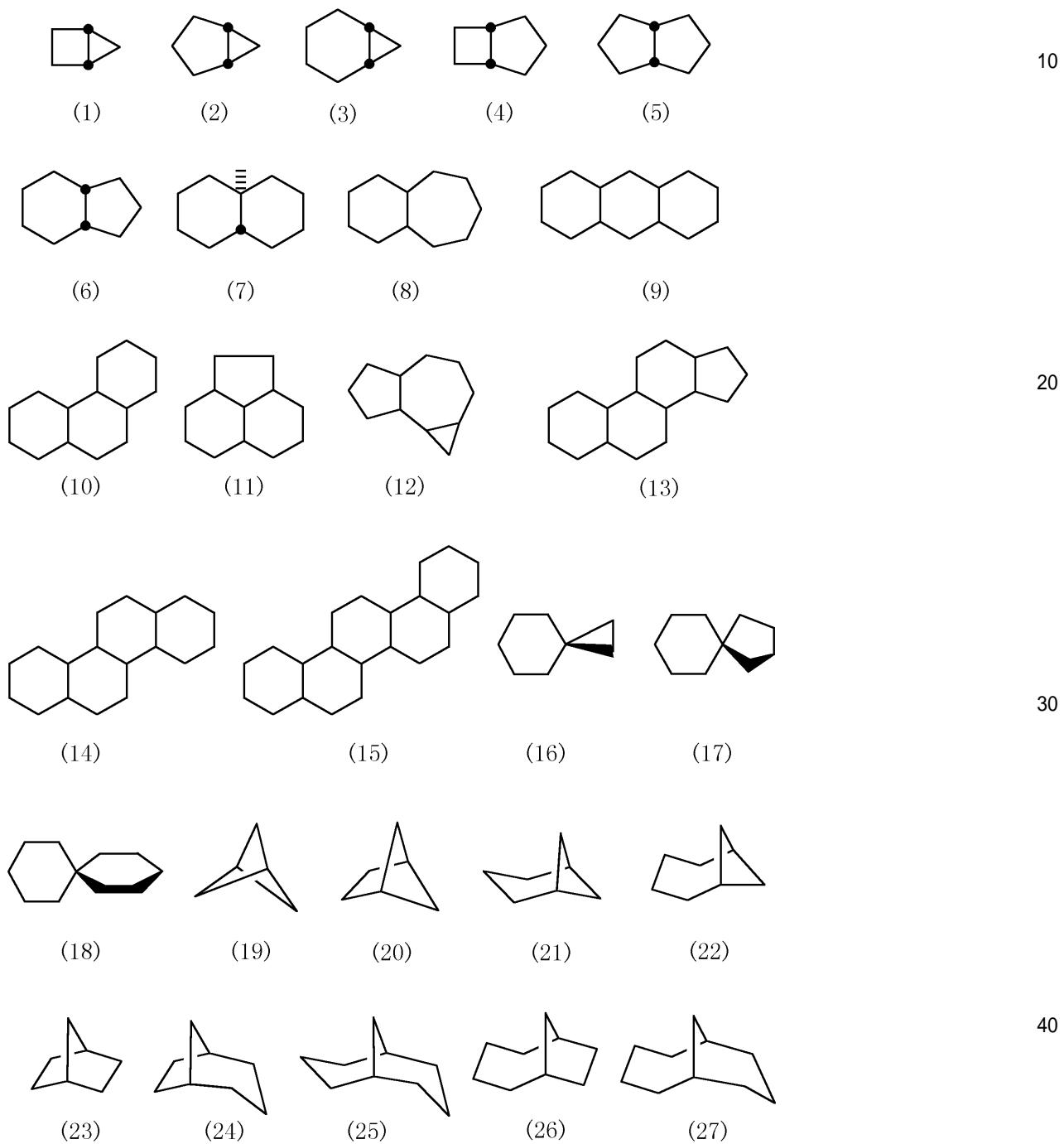
50

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。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

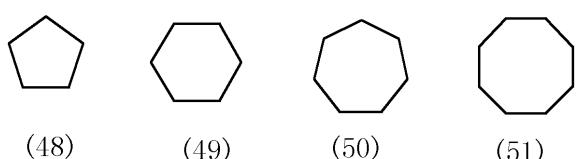
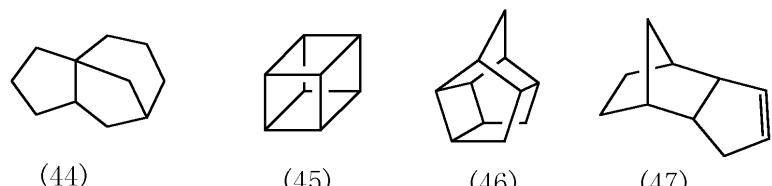
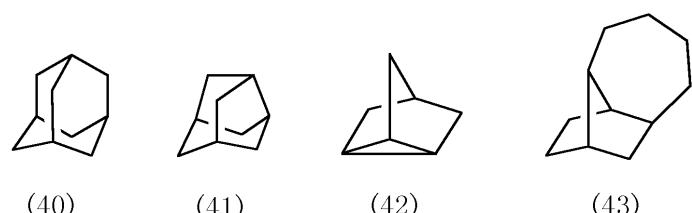
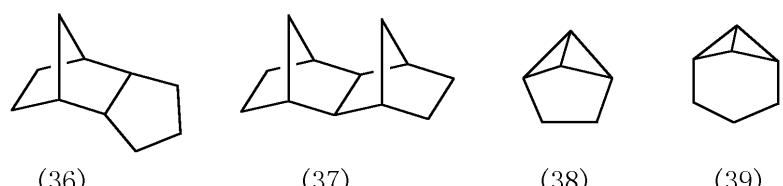
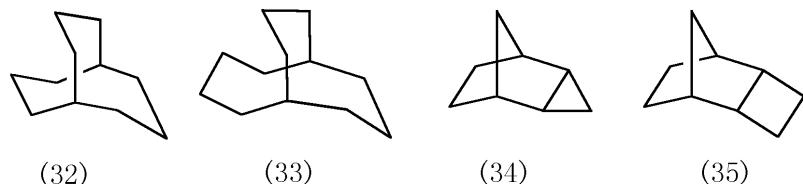
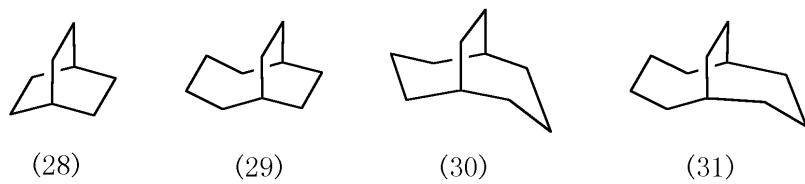
【0075】

【化34】



【0076】

【化35】



### 【 0 0 7 7 】

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 7 8 】

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、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、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、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。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。上記アルコキシ基としてはメトキシ

10

20

30

40

50

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。

【0079】

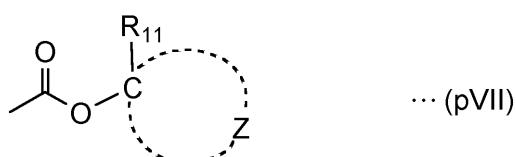
上記樹脂における一般式(ｐI)～(ｐV I)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

上記樹脂における一般式(ｐI)～(ｐV 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(ｐV I I)～(ｐX I)で表される基が挙げられる。

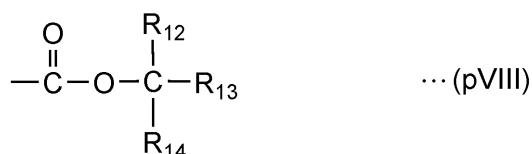
10

【0080】

【化36】

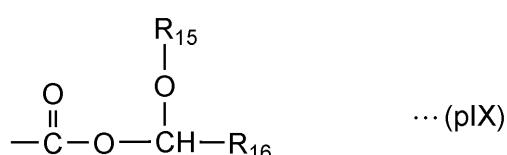


…(pVII)



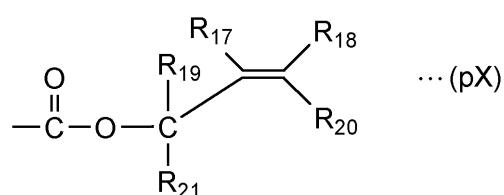
…(pVIII)

20



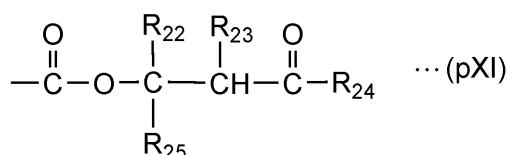
…(pIX)

30



…(pX)

40



…(pXI)

【0081】

ここで、R<sub>11</sub>～R<sub>25</sub>ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。

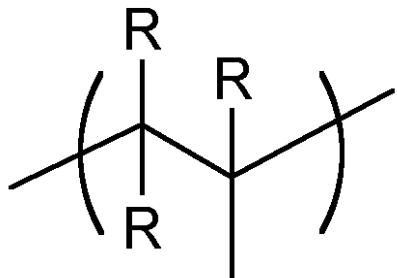
上記樹脂において、一般式(ｐI)～(ｐV I)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基

50

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。

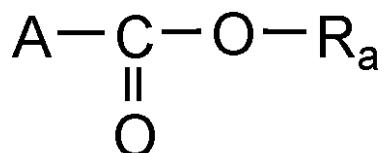
【0082】

【化37】



(pA)

10



【0083】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する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いてよい。Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、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、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

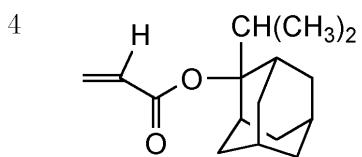
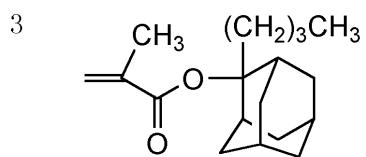
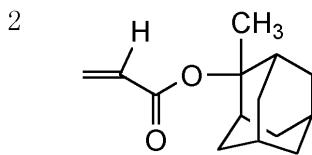
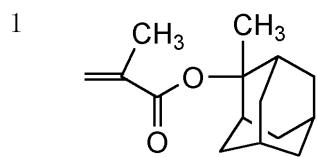
20

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

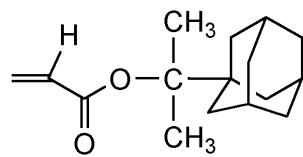
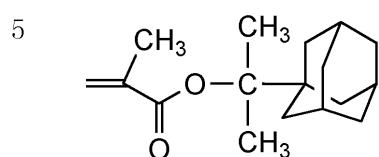
以下、一般式（pA）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0084】

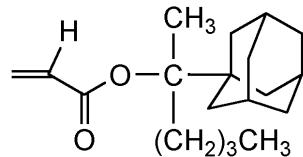
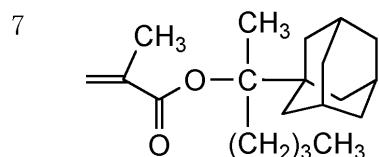
【化38】



10

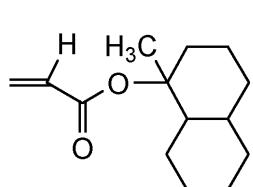
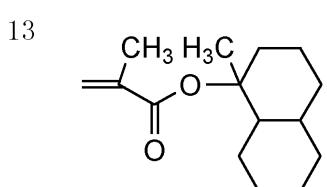
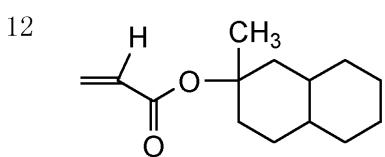
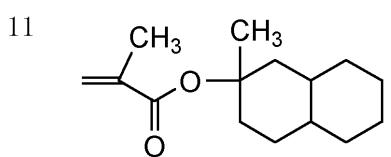
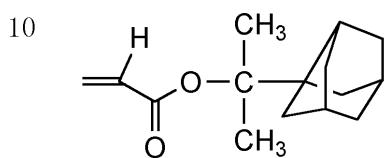
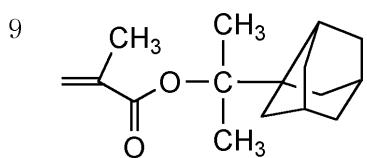


20



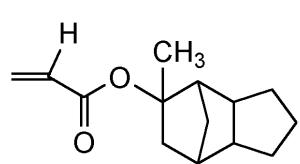
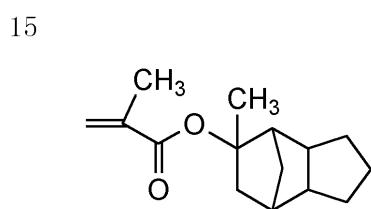
【 0 0 8 5 】

【 化 3 9 】



10

20

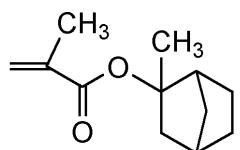


【 0 0 8 6 】

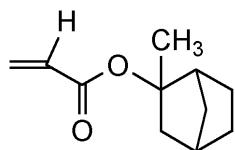
【 化 4 0 】

30

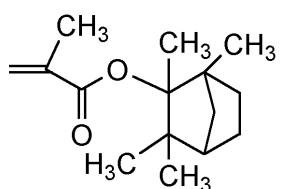
17



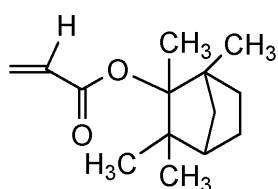
18



19

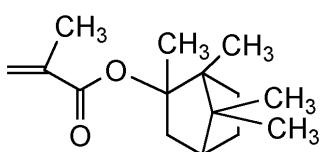


20

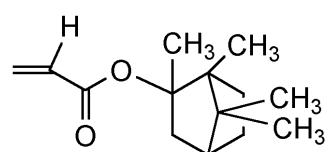


10

21

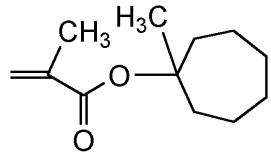


22

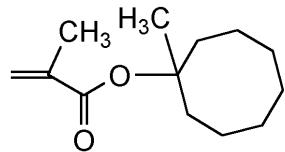


20

23



24

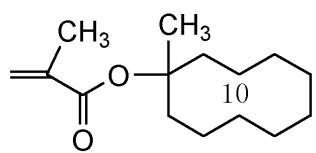


30

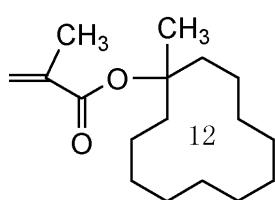
【 0 0 8 7 】

【 化 4 1 】

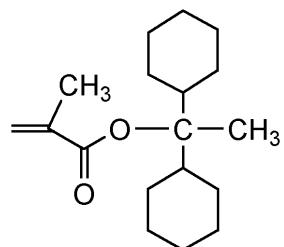
25



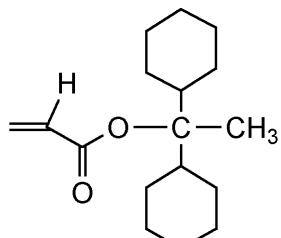
26



27

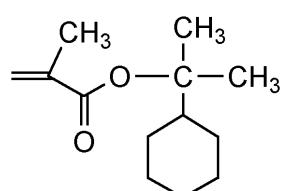


28

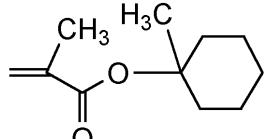


10

29



30

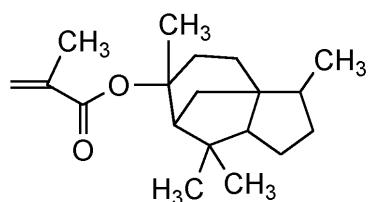


20

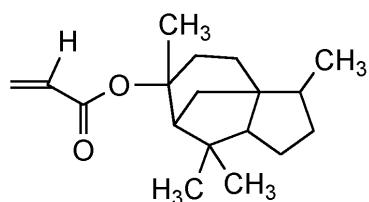
【0 0 8 8】

【化42】

31

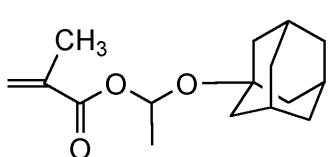


32

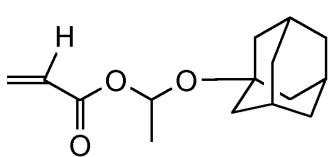


30

33

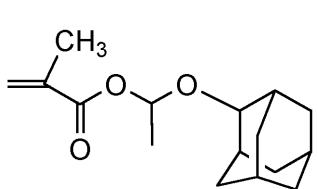


34

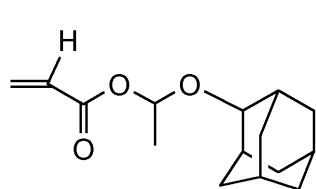


40

35



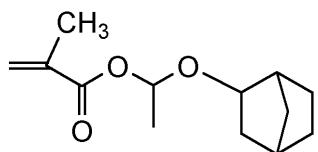
36



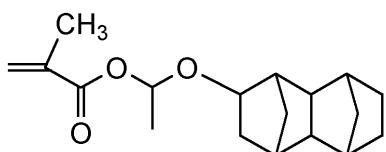
【0 0 8 9】

【化43】

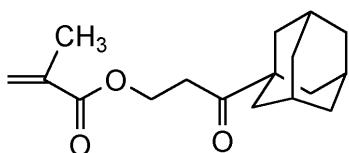
37



38

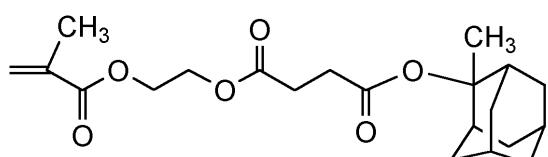


39



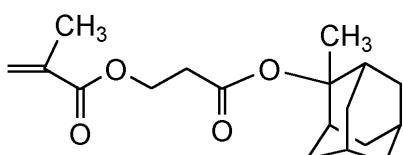
10

40



20

41



## 【0090】

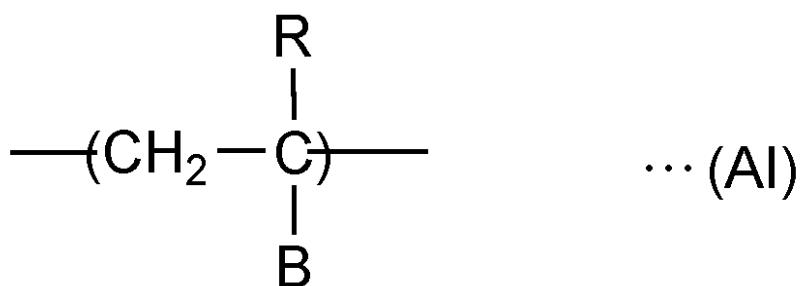
上記樹脂において、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を含んでもよい。

30

このような他の繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位である。

## 【0091】

## 【化44】



40

## 【0092】

R は、前記と同義である。B は、ハロゲン原子、シアノ基、酸の作用により分解する基、  
- C (= O) - Y - A - R c 9 又は - COOR c 11 を表す。

Y : 酸素原子、硫黄原子、- NH - 、- NH SO<sub>2</sub> - 、- NH SO<sub>2</sub> NH - から選ばれる 2 値の結合基、

50

Rc9 : -COOH、-COORc10 (Rc10はRc11と同義のもの、および下記ラクトン構造を表す。)、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-Rc11、-CO-NH-SO2-Rc11又は下記ラクトン構造を表す。

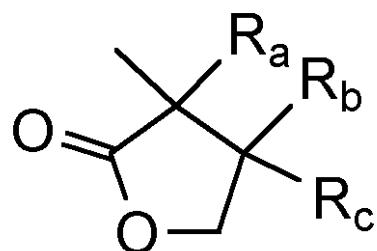
## 【0093】

Rc11 : 置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基、

A : 単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、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、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせ、を表す。

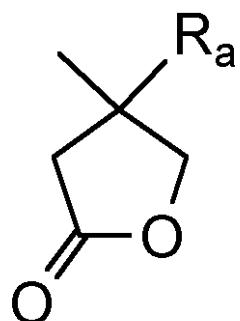
## 【0094】

## 【化45】



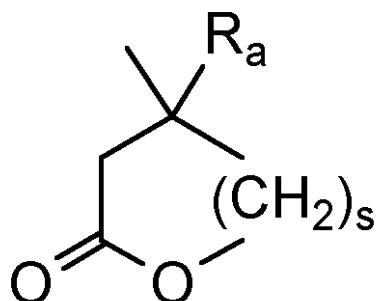
一般式 [III]

10



一般式 [IV]

20



一般式 [V]

30

## 【0095】

式中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、炭化水素基を表す。sは、2以上の整数を表す。

上記酸の作用により分解する基としては、好ましくは-C(=O)-X<sub>1</sub>-R<sub>0</sub>で表される

40

50

基である。ここで、 $R_0$ としては、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を挙げることができる。 $X_1$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-HNSO_2-$ 、 $-NHSO_2HN-$ を表すが、好ましくは酸素原子である。

#### 【0096】

上記アルキル基としては、炭素数1~10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1~6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、 $t$ -ブチル基である。

10

#### 【0097】

上記環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、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、ボロニル基、イソボロニル基、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等を挙げができる。

#### 【0098】

上記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個のものが挙げができる。

20

#### 【0099】

上記アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げができる。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個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

#### 【0100】

上記式(AI)、(pA)におけるAのアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げができる。

30

$-[C(R_{a1})(R_{b1})]^r-$

式中、

$R_{a1}$ 、 $R_{b1}$ ：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いてもよく、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、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。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個のものを挙げができる。 $r$ は1~10の整数を表す。

40

上記において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

上記Bとしては、酸分解性基、または $-COOL_c$ で示される基が好ましい。ここで、 $L_c$ は前述の一般式(III)~(V)で示されるラクトン基を表わす。

#### 【0101】

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基を表わすが、炭化水素基としては、炭素数1~8個のアルキル基、炭素数4~10個のシクロアルキル基、炭素数7~12個のアラルキル基が挙げられる。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、オクチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アラルキル

50

基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

上記 R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub> がアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基である場合、これらの基はさらに置換基を有してもよく、置換基としてはたとえば次のようなものを例示できる。すなわち、C<sub>1</sub>、Br、Fなどのハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシエチル基などのアリロキシアルキル基、トリメチルシリル基、トリメトキシリル基などのシリル基を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

#### 【0102】

10

現像液適性や本発明の目的を高度に達成させる観点等から、一般式〔III〕～〔V〕のR<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>として好ましくはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基であり、より好ましくはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基である。

sは2～6の整数が好ましく、より好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。

#### 【0103】

20

本発明における酸分解性樹脂は、上記のような一般式(AI)で表される繰り返し単位等の共重合成分に、上記一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基以外の酸分解性基を含有することが好ましい。このような併用可能な酸分解性基としては、上記-C(=O)-O-R<sub>0</sub>で表される基が好ましい。

#### 【0104】

酸分解性樹脂は、上記以外に、ドライエッティ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单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。

#### 【0105】

このような繰り返し単位としては、以下のような单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。

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)膜ベリ(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)ドライエッティング耐性、の微調整が可能となる。

30

このような共重合单量体としては、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個有する化合物などを挙げることができる。

#### 【0106】

40

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など)；

#### 【0107】

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

50

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など) ;

## 【0108】

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、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、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、シクロヘキシル基などがある。)、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など;

## 【0109】

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、シクロヘキシル基などがある。)、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、ブチル基などがある。)、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミドなど;

## 【0110】

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、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

## 【0111】

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など) ;

## 【0112】

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、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブロキシアセテート、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カルボキシレートなど;

## 【0113】

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など)；スマール酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルスマートレートなど)又はモノアルキルエステル類；

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がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共に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。

## 【0114】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッティ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、さらにはレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

## 【0115】

10

20

30

40

50

酸分解性樹脂中、一般式( p I ) ~ ( p V I )で表される部分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の含有量は、全単量体繰り返し単位中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、酸分解性樹脂中、一般式( p I ) ~ ( p V I )で表される部分構造で保護されたアルカリ可溶性基以外の酸分解性基を含有する繰り返し単位の含有量は、全単量体繰り返し単位中70モル%以下であり、好ましくは5~65モル%、更に好ましくは10~60モル%である。

密着性を付与するカルボキシル基の含有量は、樹脂中2.0ミリ当量/g以下であり、好ましくは1.8ミリ当量/g以下、更に好ましくは1.5ミリ当量/g以下である。

#### 【0116】

10

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、必須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。

#### 【0117】

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(Mw: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、より更に好ましくは2,500~100,000の範囲であり、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。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えはラジカル重合)合成することができる。

20

#### 【0118】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、酸分解性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、より好ましくは50~99.97重量%である。

#### 【0119】

次に本発明のポジ型フォトレジスト組成物に含有されるフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤について説明する。

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。

30

本発明のポジ型感光性組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られるばかりでなく、線幅再現性にも優れるようになる。

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)、フローラード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。

40

#### 【0120】

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1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0121】

本発明のポジ型フォト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、

50

染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、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。

#### 【0122】

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

#### 【0123】

上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、-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、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

#### 【0124】

上記他の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ができる。これら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。

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。

#### 【0125】

本発明のこのようなポジ型フォト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0.4~1.5μmが好ましい。

上記感光性組成物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）上にスピナー、コーティング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250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。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、特にArFエキシマレーザー（193nm）が好ましい。

#### 【0126】

本発明の感光性組成物の現像液としては、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、

10

20

30

40

50

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、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

#### 【0127】

##### 【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（光酸発生剤（PAG4-35）の合成）

ジフェニルスルフォキシド50gをメチレン800mLに溶解させ、ここに塩化アルミニウム200gを添加し、これを24時間80℃で攪拌した。反応終了後、反応液を氷2Lにゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸400mLを加え70℃で10分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム200gを蒸留水400mLに溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド72gを得た。

得られたスルフォニウムヨージド50gをメタノール300mLに溶解し、これに酸化銀31gを加えて、4時間攪拌した。反応液を濾過した後、ヘプタデカフルオロオクタンスルфон酸カリウム塩と塩交換し、目的物である（PAG4-35）40gを回収した。

#### 【0128】

##### 合成例2

##### 樹脂（1）の合成

2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレートとメバロニックラクトンメタクリレートを45/55の割合で仕込みテトラヒドロフランに溶解し、固体分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール4mol%加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したテトラヒドロフラン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を6時間加熱、攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール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比は46/54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9800であった。

以下同様に合成した。

#### 【0129】

##### 樹脂（2）～（7）の合成

上記樹脂（1）の合成と同様に、下記構造を有し、下記表1に記載のモル比率及び重量平均分子量の樹脂（2）から（7）を合成した。

#### 【0130】

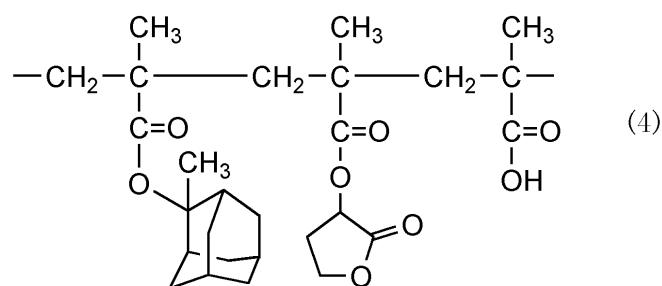
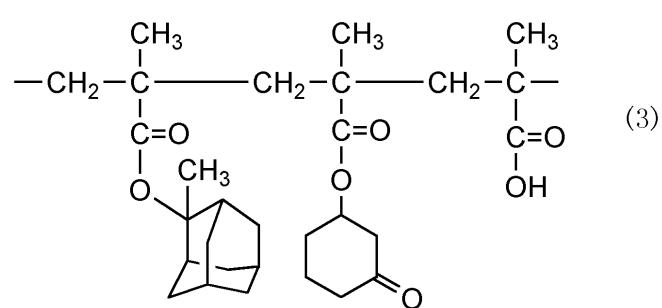
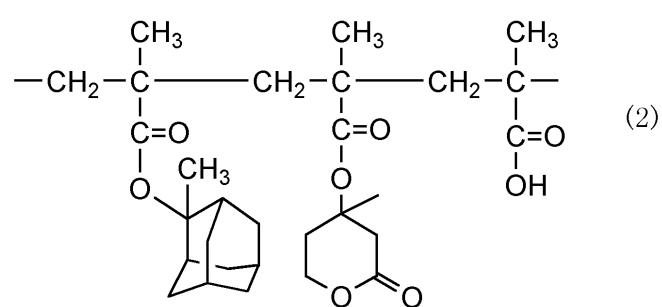
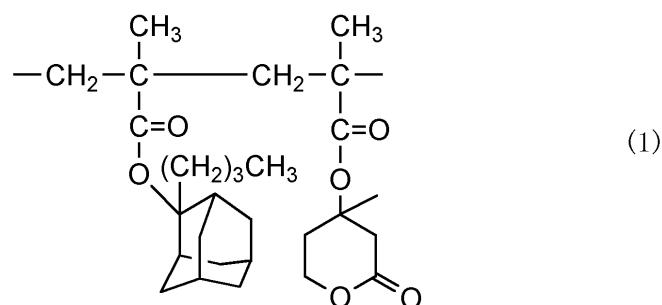
##### 【表1】

表1

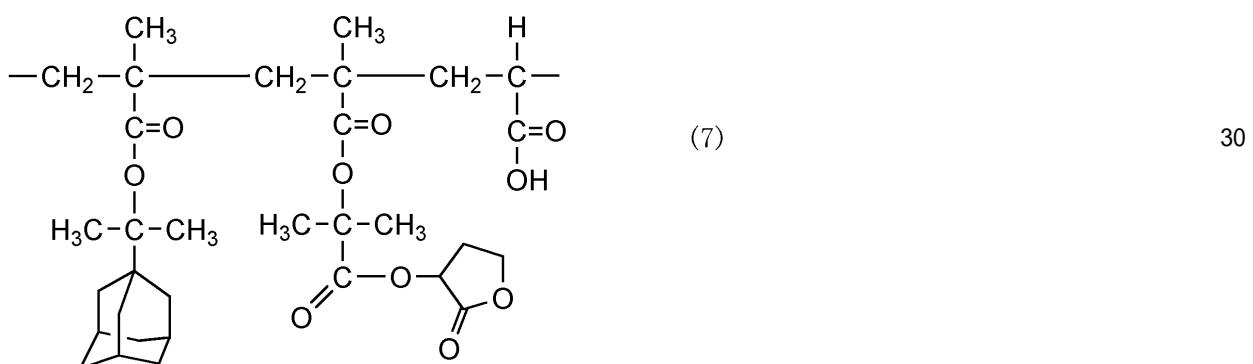
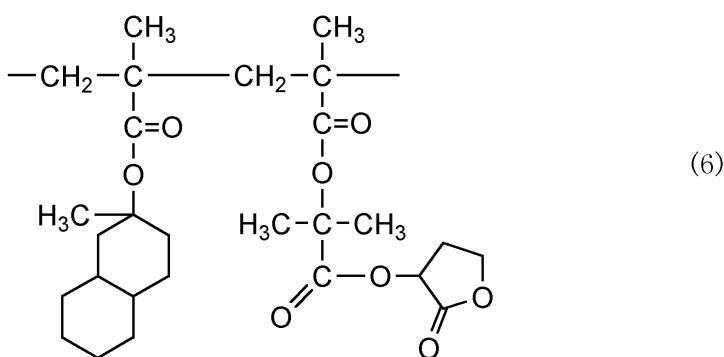
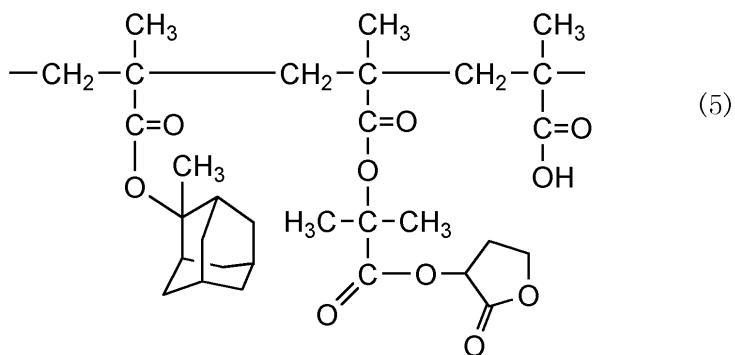
樹脂	脂環モノマー (mol%)	酸分解モノマー (mol%)	カルボン酸モノマー (mol%)	分子量
(2)	45	43	12	10300
(3)	43	42	15	9600
(4)	43	43	14	11200
(5)	44	44	12	10700
(6)	45	55		8900
(7)	42	44	14	10400

【0131】

【化46】



【 0 1 3 2 】  
【 化 4 7 】



【0133】

(スルホン酸発生化合物の合成)

化合物(1-1)

アセト酢酸t-ブチルエステル3.2gをテトラヒドロフランに溶解し、窒素気流下0℃に冷却した。次にナトリウムヒドリドを1.2当量加え、さらにヨウ化メチル4.0gを滴下しながら加えた。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、酢酸エチルで目的物を抽出し、濃縮した。

得られた化合物1.7gと3.7%ホルマリン水溶液1.3g、ジオキサン6mLを混合攪拌し、反応温度を10~20℃にコントロールしながらゆっくりと炭酸カリウム7gを加えた。炭酸カリウム添加終了後、そのまま反応温度を保ちながら8時間攪拌した。反応終了後反応液に重曹水を滴下し、酢酸エチルで目的物を含む混合物を抽出した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物(メチロール体)2.0gを回収した。

最後に2-ナフタレンスルフォニルクロリド8gと上で得たメチロール体6gをTHFに

50

溶解し、窒素気流下 0 ℃に冷却、ピリジン 5 g を滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 10 時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル / 水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (1 - 1) 8 g を得た。

#### 【0134】

化合物 (1 - 6)

ナフタレンスルフォニルクロリドの代わりにペンタフルオロベンゼンスルフォニルクロリドを使用した他は上記と同様にして化合物 (1 - 6) を合成した。

#### 【0135】

化合物 (2 - 3)

アセト酢酸エチルエステルをエチレングリコールを使用し、常法に従って環状ケタール化した後、水素化リチウムハイドライドで還元、アセトエタノールのケタール体を得た。これとカンファースルフォニルクロリドを THF に溶解し、窒素気流下 0 ℃に冷却、過剰のピリジンを滴下、滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 10 時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル / 水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (2 - 3) を得た。

#### 【0136】

化合物 (3 - 2)

フェニルシクロヘキセンを酸化オスミウム存在下で酸化し、シスジオールを合成した後、2 - ナフタレンスルフォニルクロリドと THF に溶解し、窒素気流下 0 ℃に冷却、過剰のピリジンを滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 10 時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル / 水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (3 - 2) を得た。

#### 【0137】

化合物 (4 - 1)

ジメドンと 1 . 2 当量のナフタレンスルフォニルクロリドピリジンをアセトニトリルに溶解し、窒素気流下 0 ℃に冷却、2 当量のピリジンを滴下した。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 8 時間攪拌した。反終了後、反応液を中和し、酢酸エチル / 水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (4 - 1) を得た。

#### 【0138】

化合物 (4 - 3)

ジメドンの代わりにメルドラム酸を使用した他は、化合物 (4 - 1) の合成と同様にして化合物 (4 - 3) を合成した。

#### 【0139】

化合物 (5 - 2)

Journal of Photopolymer Science and Technologies Vol. 11 No3 (1998)p505-6記載の方法に準じて化合物 (5 - 2) を合成した。

#### 【0140】

[実施例]

上記合成例で合成した表 2 に示す樹脂をそれぞれ 1 . 4 g と、光酸発生剤 0 . 18 g、1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (DBN) 10 mg、界面活性剤 (添加量は、組成物の全固形分に対して 1 重量 % ) およびスルホン酸発生化合物 (添加量は、組成物の全固形分に対して 2 重量 % ) として、表 2 に示す各化合物を配合し、それぞれ固形分 14 重量 % の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0 . 1 μm のミクロフィルターで濾過し、参考例 1 ~ 5 、実施例 6 ~ 10 及び比較例 1 のポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

#### 【0141】

表 2 において、PAG - 1 はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、PAG - 2 は、上記合成した (PAG 4 - 35) を表す。表 2 中の樹脂 R 1 としては、下記構造のものが挙げられる。

10

20

30

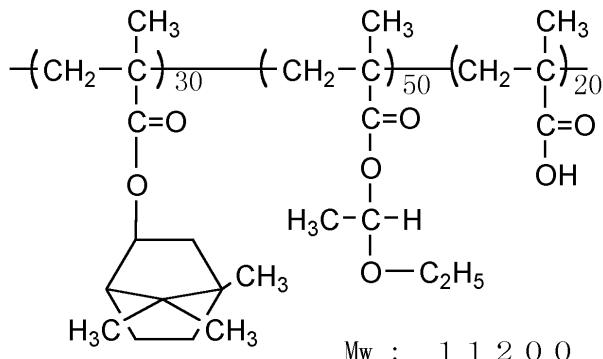
40

50

【0142】

【化48】

樹脂R1



【0143】

また、界面活性剤としては、

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコーン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

を表す。

【0144】

（評価試験）

得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンドルコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、120で90秒間乾燥、約0.5 μm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(193 nm)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、蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0145】

〔現像欠陥数〕：6インチのBarrett Si基板上に各レジスト膜を0.5 μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで120、60秒間乾燥した。次に、0.35 μmコントラ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ステッパー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秒間水洗しスピンドル乾燥した。こうして得られたサンプルをケールエー・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。

【0146】

〔現像残さ(スカム)の発生〕

線幅0.22 μmのレジストパターンにおける現像残さの残り具合で評価し、残さが観察されなかったものを○とし、かなりの量観察されたものを×とした。

【0147】

〔線幅再現性〕

線幅再現性(線幅変動率)は、目標の線幅に対する変動率で表わす。即ち、上記のように、目標の線幅0.20 μmのレジストパターンプロファイルを5回繰り返し作成し、走査型電子顕微鏡でそれらの実測線幅を測定し、それを基に下記式で各回の線幅変動率を計算し、その線幅変動率の5回の総和を線幅再現性として評価した。

線幅変動率 = | 実測線幅 - 目標の線幅 | × 100 / 目標の線幅

上記評価結果を表2に示す。

10

20

30

40

50

【0148】

【表2】

	酸分解性樹脂	光酸発生剤	スルホン酸発生化合物	界面活性剤	現像欠陥数	スカム	線幅変動率 (%)
参考例1	(1)	1	(1-1)	—	40	○	40
参考例2	(2)	2	(2-3)	—	40	○	35
参考例3	(3)	1	(3-2)	—	40	○	40
参考例4	(4)	2	(4-1)	—	15	○	20
参考例5	(2)	2	(2-3)	W-4	40	○	25
実施例6	(5)	1	(5-2)	W-1	40	○	15
実施例7	(6)	1	(1-6)	W-2	30	○	15
実施例8	(7)	1	(4-3)	W-3	10	○	5
実施例9	(4)	1	(4-1)	W-1	10	○	5
実施例10	(1)	1	(1-1)	W-3	30	○	15
比較例1	R1	1	(3-2)	—	15000	×	120

表2

【0149】

表2の結果から明らかなように、比較例は、現像欠陥数、スカムの発生の点で問題を含む。一方、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は現像欠陥発生、スカム発生の防止について満足がいくレベルにある。すなわち、ArF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。また、特定の界面活性剤を含む本発明のレジス

ト組成物は、現像欠陥ばかりでなく、線幅再現性にも優れる。

【0150】

【発明の効果】

本発明は、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、現像欠陥やスカム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、更に線幅再現性にも優れるポジ型フォトレジスト組成物を提供できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 大橋 秀和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平11-158118 (JP, A)

特開平11-015162 (JP, A)

特開平11-012326 (JP, A)

特開平10-307395 (JP, A)

特開平10-301285 (JP, A)

特開平10-274852 (JP, A)

特開平10-078658 (JP, A)

特開平09-073173 (JP, A)

特開平08-248561 (JP, A)

特開平07-134416 (JP, A)

特開平07-092680 (JP, A)

国際公開第98/037458 (WO, A1)

Takeshi Ohfugi et al., Acid amplification of chemically amplified resists for 193nm lithography, Proceedings of SPIE, 1997年, Vol.3049, p.76-82

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18