

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4036986号
(P4036986)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/20 (2006.01)

G O 3 F 7/20 G O 2

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 5 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願平10-327056
 (22) 出願日 平成10年11月17日(1998.11.17)
 (65) 公開番号 特開2000-187327(P2000-187327A)
 (43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)
 審査請求日 平成16年3月24日(2004.3.24)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-293986
 (32) 優先日 平成10年10月15日(1998.10.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 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、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含まず、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、及び

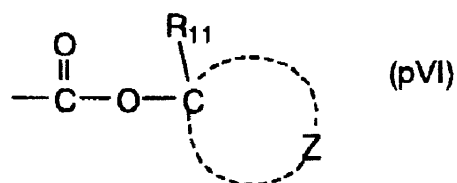
(i) 水酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つおよび炭素数6～28の脂環式炭化水素基を有する、低分子化合物又は(ii) 水酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つを有するナフタレン化合物

を含有することを特徴とする A r F 露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

式中、R₁₁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。

R₁₇ ~ R₂₁ 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、R₁₇ ~ R₂₁ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁ 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。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂



30

40

50

環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項2】

前記樹脂が、下記一般式(A)で表される、酸の作用により分解する基を含有することを特徴とする請求項1に記載のA r F露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

一般式(A) $-C(=O)-O-R_0$

式(A)中、 R_0 は、3級アルキル基、1-アルコキシエチル基、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-オキシシクロヘキシル基又はラクトン基を表す。

【請求項3】

(i)成分の低分子化合物の脂環式炭化水素基が、橋かけ部位を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のA r F露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】

(i)成分の低分子化合物の脂環式炭化水素基が、アダマンタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロウンデカン、ピネン、テルペン及びステロイドから選ばれることを特徴とする請求項1又は2に記載のA r F露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物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、A r F光により露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超L S I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、エキシマレーザ光を含む遠紫外線領域、特に250nm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】

【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L S I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(X e C l、K r F、A r F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、化学増幅系レジストがある。

【0003】

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

【0004】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、K r F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-に保護基としてアセタ-ル基やケタ-ル基を導入したポリマ-を用いたレジスト組成物が提

10

20

30

40

50

案されている。特開平 2 - 1 4 1 6 3 6、特開平 2 - 1 9 8 4 7、特開平 4 - 2 1 9 7 5 7、特開平 5 - 2 8 1 7 4 5 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 - 2 0 9 9 7 7、特開平 3 - 2 0 6 4 5 8、特開平 2 - 1 9 8 4 7 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 248 nm 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、本質的にな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。

【0005】

10

したがって *ArF* 光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平 7 - 1 9 9 4 6 7 号、同 7 - 2 5 2 3 2 4 号などがある。中でも特開平 6 - 2 8 9 6 1 5 ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に 3 級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0006】

さらに特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

20

【0007】

更にまた、ドライエッチ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部位を補うという施策も数多くなされている。

30

【0008】

一般的にはアクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させるという対応を取ってきたが、カルボン酸基の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらにレジストの膜ベリが顕著になったりするなど問題が多く、上記課題の解決には至っていない。さらに、特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 公報では HEMA やアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を、脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより現像性解決を目指したが、全く不十分であった。

【0009】

40

一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。但し、この系においても上記問題を抱えており、類似のアプローチによる改良が検討されている。

例えば、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p529-534 や Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p521-528 においてはノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基導入を検討している。しかし、現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られていない。

また、SPIE, 3049 巻、92~105 頁(1988)においては、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体で、カルボキシル基と *t*-ブチルエ

50

ステル基を有する重合体を含有する組成物が開示されている。しかし、この技術による時も、基板密着性および標準現像液適性のいずれも実用的に十分でないという欠点があった。

【0010】

更に、欧州特許公開第789278A2号明細書には、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体で、酸分解性基とカルボキシル基を含む樹脂を含有する組成物が開示されている。また、WO97/33198号明細書には、酸分解性基を有するノルボルネン環を有するモノマーを重合した樹脂を含有するフォトレジスト組成物が開示されている。また、特開平9-274318号には、さらにカルボン酸を使用するフォトレジスト組成物が開示されている。

10

【0011】

また、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、そのアルカリ可溶性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。

【0012】

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、改善が望まれている。

20

【0013】

一方、化学増幅系のフォトレジストにおいて、遠紫外光線透過性のコントロールを十分に行うことができ、定在波およびハレーションの低減が大きく、現像性、パターン形状等の良好な、かつ十分なドライエッチング耐性を有する化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物として、(A)酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂、(B)感放射線性酸発生剤および(C)(イ)親水性官能基を有し且つ炭素数5以上25以下のアリサイクリック系低分子化合物および(ロ)炭素数10以上40以下のナフタレン系低分子化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する感放射線性樹脂組成物(特開平9-274318号)が開示されている。

30

【0014】

しかしながら、上記の遠紫外光線透過性感放射線性樹脂組成物は、短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源とする露光に対しては感度がいまだ十分でなかった。即ち、ArFエキシマレーザーによる露光は高エネルギーであるため、露光時間が長くなると露光エネルギーにより、高価な露光装置の寿命が短くなるという問題が生じる。従って、感度が不十分であると露光時間が長くなり、露光装置の寿命が短くなる。上記組成物では、また現像欠陥の発生などの問題点もあった。

【0015】

【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の問題を解消し、且つ短波長光源に対して感度が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

40

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の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。

【0017】

50

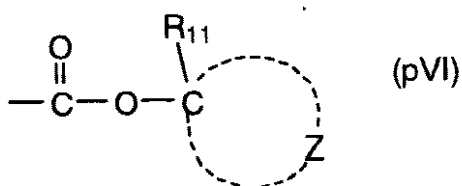
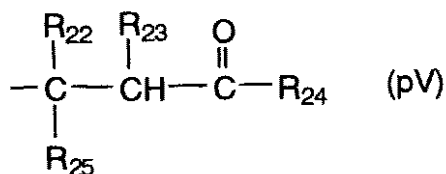
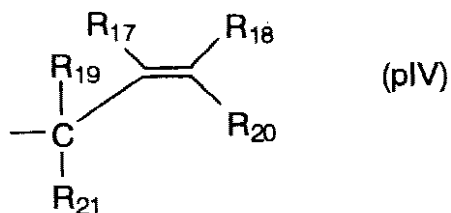
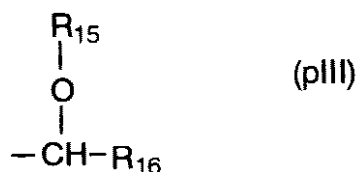
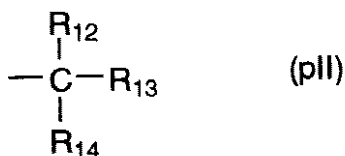
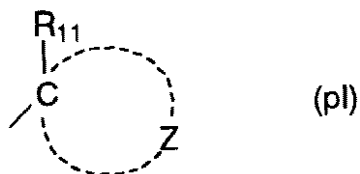
(1) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含まず、下記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、及び

(i) 水酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つおよび炭素数 6 ~ 2 8 の脂環式炭化水素基を有する、低分子化合物又は (i i) 水酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つを有するナフタレン化合物

を含有することを特徴とする A r F 露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



【 0 0 1 9 】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は *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

10

20

30

40

50

形成するのに必要な原子団を表す。

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

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

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

10

【0020】

(2) 前記樹脂が、下記一般式(A)で表される、酸の作用により分解する基を含有することを特徴とする上記(1)に記載のA r F露光用ボジ型フォトレジスト組成物。

一般式(A) $-C(=O)-O-R_0$

式(A)中、 R_0 は、3級アルキル基、1-アルコキシエチル基、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又はラクトン基を表す。

【0021】

【発明の実施の形態】

20

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〕(i) 親水性官能基および環状炭化水素基を有する低分子化合物〔化合物(i)と略す〕又は(ii) 親水性官能基を有するナフタレン化合物〔化合物(ii)と略す〕

【0022】

化合物(i)における親水性官能基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフォンアミド基、N-スルフォニルアミド基、N-アミノスルフォニルアミド基、ジスルフォニルイミド基等が挙げられる。これらのうち、水酸基およびカルボキシル基が好ましい。

なお、化合物(i)における環状炭化水素基の炭素数は5～30個が好ましく、より好ましくは6～28個、更に好ましくは8～27個、特に好ましくは10～25個である。炭素数が5個未満ではレジスト性能の必須要件であるドライエッチング耐性が劣化する傾向にあり、炭素数が30個を越えると、現像残渣が生じたり、本発明の効果である現像欠陥数が増加する場合などがあり、好ましくない。

30

化合物(i)における環状炭化水素基としては、好ましくは橋かけ部位を有する環状炭化水素基である。橋かけ部位を有する環状炭化水素基としては、アダマンタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロウンデカン、ピネン、テルペン、ステロイド等が挙げられる。

【0023】

化合物(i)としては、例えばシクロヘキシルカルボン酸、1,2-シクロヘキシルジカルボン酸、シクロペンチル酢酸、1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、1-アダマンタンメタノール、2-アダマンタンメタノール、1,3-ジアダマンタノール、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタンカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、3-ヒドロキシ-1-アダマンタンカルボン酸、3-メトキシ-1-アダマンタンカルボン酸、3-エトキシ-1-アダマンタンカルボン酸、3-ブトキシ-1-アダマンタンカルボン酸、3-アセトキシ-1-アダマンタンカルボン酸、3-ブロモ-1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、2-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、3-メチル-2-ノルボルナンメタノール、ミルタノール、カンファリクアシッド、シス-ビスシクロ[3.3.0]オクタン-2-カルボキシリクアシッド、2-ヒドロキシ-3-ピナノン、カンファニクアシッド、3-ヒドロキシ-4,7,7-トリメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-酢酸、1,5-デカリンジオール、

40

50

4, 8 - ビス(ヒドロキシ)トリシクロ[5.2.1.0²⁰]デカン、ボルネオール、1 - ノルアダマンタンカルボン酸、2 - ノルアダマンタンカルボン酸、2, 3 - ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ボルナン酢酸、2, 3 - ノルボルナンジオール、1, 3 - ノルボルナンジオール、2, 5 - ノルボルナンジオール、2, 6 - ノルボルナンジオール、4 - ペンチルビシクロ[2.2.2]オクタン - 1 - カルボン酸、ピナンジオール、コール酸、ケノデオキシコール酸、デヒドロコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、タウロコール酸、ウルソコール酸、3 - アセトキシコール酸、3 - アセトキシデオキコール酸、3 - ブチルカルボニロキシコール酸、3 - ブチルカルボニロキシデオキシコール酸等を挙げることができる。

これらの化合物(i)は、単独もしくは2種以上一緒に使用することができる。

10

【0024】

これらのうち、化合物(i)としては、1 - アダマンタンカルボン酸、2 - アダマンタンカルボン酸、1, 3 - アダマンタンジカルボン酸、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンタンカルボン酸、3 - メトキシ - 1 - アダマンタンカルボン酸、3 - エトキシ - 1 - アダマンタンカルボン酸、3 - ブトキシ - 1 - アダマンタンカルボン酸、3 - アセトキシ - 1 - アダマンタンカルボン酸、3 - プロモ - 1 - アダマンタンカルボン酸、1 - アダマンタン酢酸、2 - アダマンタン酢酸、1, 3 - アダマンタンジ酢酸、シス - ビシクロ[3.3.0]オクタン - 2 - カルボキシリックアシッド、トリシクロデカンジカルボン酸、4 - ペンチルビシクロ[2.2.2]オクタン - 1 - カルボン酸、3 - アセトキシコール酸、3 - アセトキシデオキコール酸、3 - ブチルカルボニロキシコール酸、3 - ブチルカルボニロキシデオキシコール酸が好ましい。

20

【0025】

化合物(ii)におけるナフタレン化合物の炭素数は10 ~ 30個が好ましく、より好ましくは10 ~ 28個、更に好ましくは10 ~ 25個、特に好ましくは10 ~ 22個である。炭素数が10個未満ではレジスト性能の必須要件であるドライエッチング耐性が劣化する傾向にあり、炭素数が30個を越えると、現像残渣が生じたり、本発明の効果である現像欠陥数が増加する場合などがあり、好ましくない。

また、化合物(ii)における親水性官能基としては、化合物(i)で挙げたのと同じ基を例示することができる。

【0026】

30

このような化合物(ii)としては、例えば1 - ナフタレンメタノール、2 - ナフタレンメタノール、1 - ナフトール、2 - ナフトール、1 - ナフタレンカルボン酸、2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - メトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ブトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - メトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - エトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - ブトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - アセトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - アセトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、8 - メトキシカルボニル - 1 - ナフタレンカルボン酸、8 - エトキシカルボニル - 1 - ナフタレンカルボン酸、8 - シクロヘキシル - 1 - ナフタレンカルボン酸、8 - ボロニルカルボニル - 1 - ナフタレンカルボン酸、8 - (1 - アダマンチル)カルボニル - 1 - ナフタレンカルボン酸、4 - クロロ - 1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、4 - プロモ - 1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、4 - クロロ - 1 - オキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - アセトアミド - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - スルフォニルアミド - 2 - ナフタレンカルボン酸、(1 - ナフトキシ)酢酸、(2 - ナフトキシ)酢酸、1 - ナフチル酢酸、2 - ナフチル酢酸、1, 2 - ナフタレンジメタノール、1, 3 - ナフタレンジメタノール、1, 4 - ナフタレンジメタノール、1, 5 - ナフタレンジメタノール、1, 6 - ナフタレンジメタノール、1, 7 - ナフタレンジメタノール、1, 8 - ナフタレンジメタノール、2, 3 - ナフタレンジメタノール、2, 6 - ナフタレンジメタノール、2, 7 - ナフタレンジメタノール、1, 2 - ジヒドロキシナフタレン、1, 3 - ジヒドロキシナフタレン、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 6 - ジヒド

40

50

ロキシナフタレン、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、(1, 2 - ナフトキシ)ジ酢酸、(1, 3 - ナフトキシ)ジ酢酸、(1, 4 - ジナフトキシ)ジ酢酸、(1, 5 - ナフトキシ)ジ酢酸、(1, 6 - ナフトキシ)ジ酢酸、(1, 7 - ナフトキシ)ジ酢酸、(1, 8 - ナフトキシ)ジ酢酸、(2, 3 - ナフトキシ)ジ酢酸、(2, 6 - ナフトキシ)ジ酢酸、(2, 7 - ナフトキシ)ジ酢酸、1, 2 - ナフタレンジカルボン酸、1, 3 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、1, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 2 - ナフチルジ酢酸、1, 3 - ナフチルジ酢酸、1, 4 - ナフチルジ酢酸、1, 5 - ナフチルジ酢酸、1, 6 - ナフチルジ酢酸、1, 7 - ナフチルジ酢酸、1, 8 - ナフチルジ酢酸、2, 3 - ナフチルジ酢酸、2, 6 - ナフチルジ酢酸、2, 7 - ナフチルジ酢酸；
【0027】

3 - ヒドロキシ - 1, 8 - ジカルボキシナフタレン、4 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、5 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、6 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、7 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、8 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、2 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、3 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、4 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、5 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、6 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、7 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、8 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、1 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、3 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、4 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、5 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、6 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、7 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、8 - カルボキシ - 2 - ナフトキシ酢酸、2 - カルボキシナフトキシ酢酸、3 - カルボキシナフトキシ酢酸、4 - カルボキシナフトキシ酢酸、5 - カルボキシナフトキシ酢酸、6 - カルボキシナフトキシ酢酸、7 - カルボキシナフトキシ酢酸、8 - カルボキシナフトキシ酢酸等を挙げることができる。

これらの化合物 (i i) は、単独でもしくは2種以上一緒に使用することができる。

【0028】

これらのうち好ましい化合物 (i i) としては、1 - ナフトール、2 - ナフトール、1 - ナフタレンカルボン酸、2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - メトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ブトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - メトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - エトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - ブトキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、(1 - ナフトキシ)酢酸、(2 - ナフトキシ)酢酸、1 - ナフチル酢酸、2 - ナフチル酢酸、1, 2 - ジヒドロキシナフタレン、1, 3 - ジヒドロキシナフタレン、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、4 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、5 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、6 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、7 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、8 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、2 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、3 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、4 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、5 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、6 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、7 - ヒドロキシカルボキシナフタレン、8 - ヒドロキシカルボキシナフタレンである。

【0029】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、前記化合物 (i) および化合物 (i i) からなる化合物は、現像液に対する溶解促進剤として作用し、分子量が1000以下の低分子化合物が好ましく、単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。

また、本発明におけるポジ型フォトリソ組成物においては、前記化合物 (i) および化合物 (i i) からなる溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明に係わる樹脂に対して 0.5 ~ 4.0 重量%であり、更に好ましくは 1 ~ 3.0 重量%であり、特に好ましくは 2 ~ 2.5 重量%である。4.0 重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0030】

〔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 (A) 光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される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 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0031】

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)、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 (1986)、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.Rudinstein 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27

10

20

30

40

50

1,851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0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mijs 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ツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

10

【0032】

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.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.Crivello 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。

【0033】

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。

20

【0034】

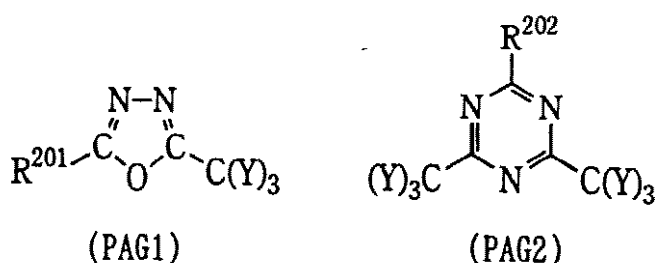
上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(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。

【0035】

【化3】

30



【0036】

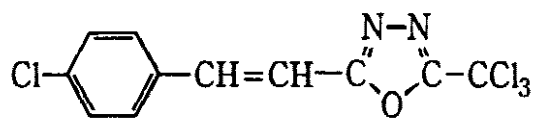
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

40

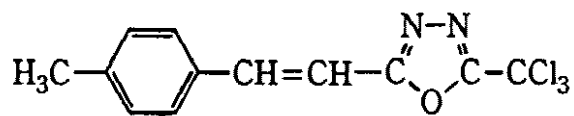
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0037】

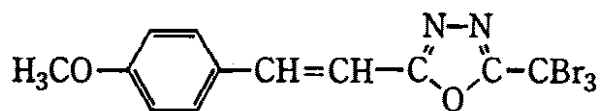
【化4】



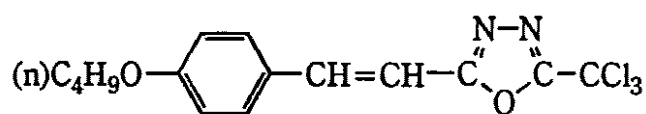
(PAG1-1)



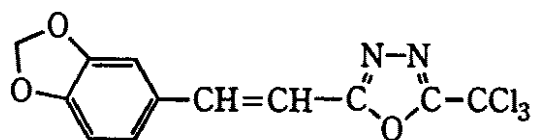
(PAG1-2)



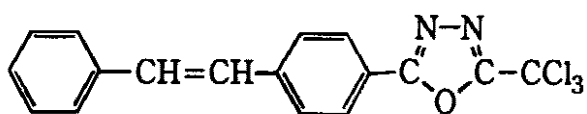
(PAG1-3)



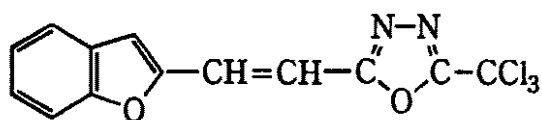
(PAG1-4)



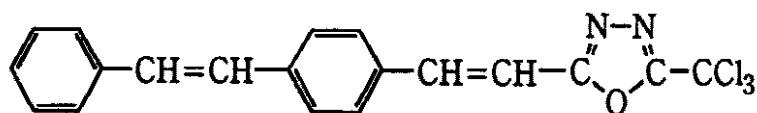
(PAG1-5)



(PAG1-6)



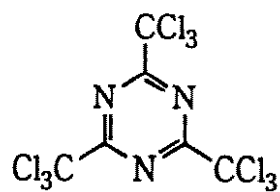
(PAG1-7)



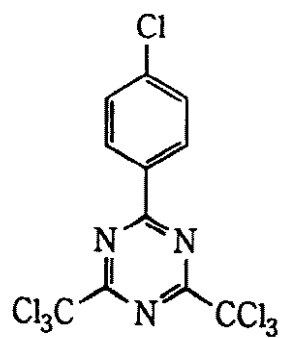
(PAG1-8)

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】

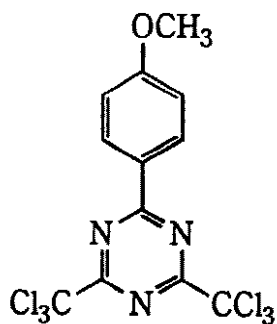


(PAG2-1)

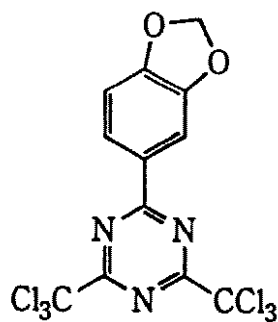


(PAG2-2)

10

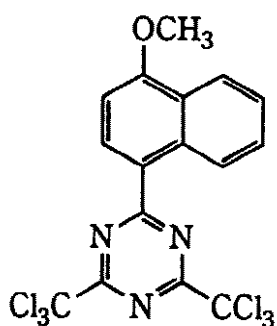


(PAG2-3)

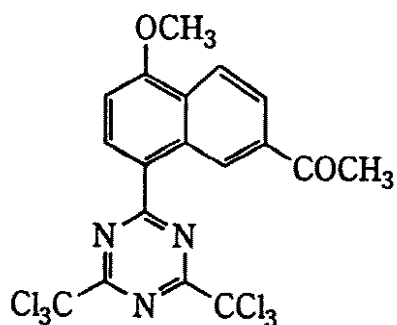


(PAG2-4)

20

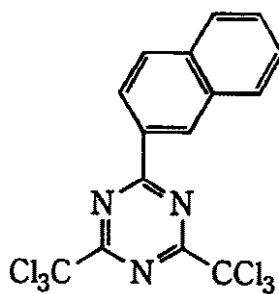


(PAG2-5)

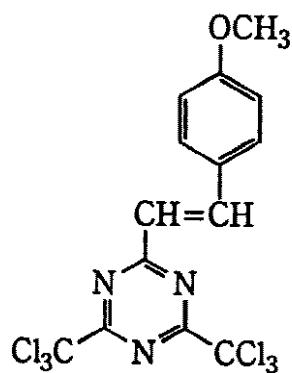


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

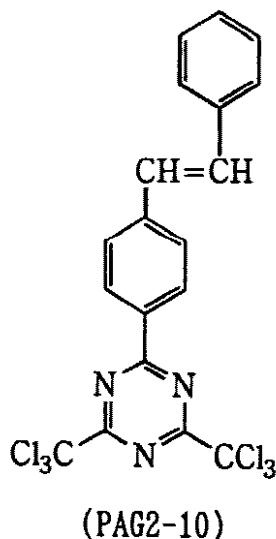
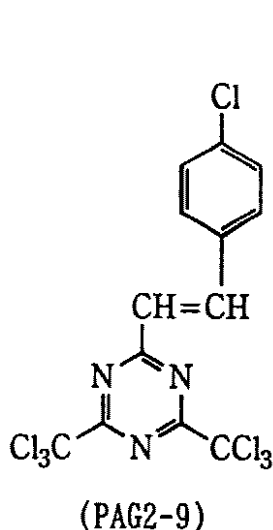


(PAG2-8)

40

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】



10

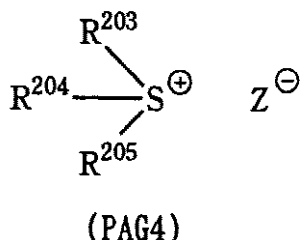
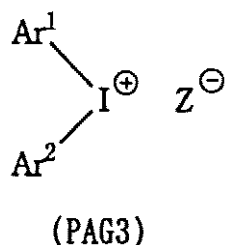
【 0 0 4 0 】

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

【 0 0 4 1 】

【 化 7 】

20



【 0 0 4 2 】

ここで式 Ar^1 、 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

【 0 0 4 3 】

R^{203} 、 R^{204} 、 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、アルコキシカルボニル基である。

40

【 0 0 4 4 】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 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。

【 0 0 4 5 】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 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。

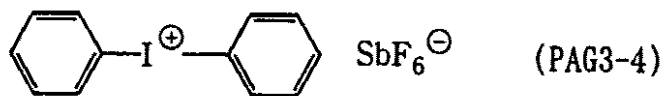
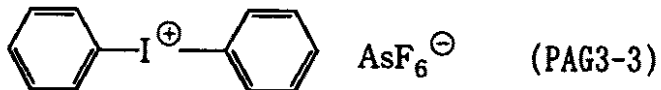
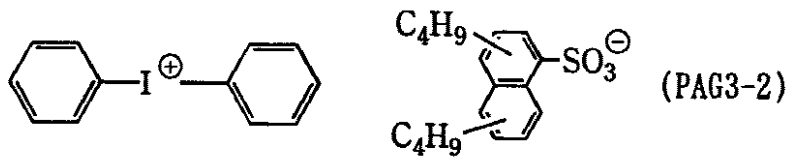
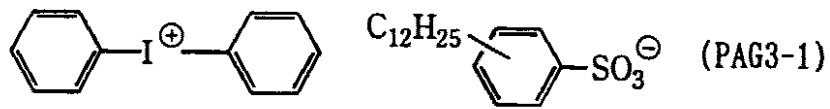
【 0 0 4 6 】

50

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

【 0 0 4 7 】

【 化 8 】

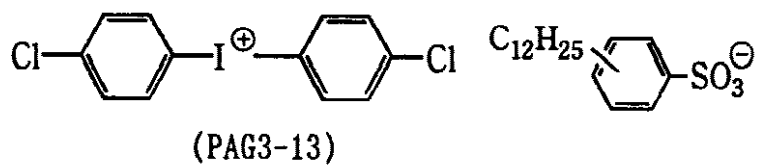
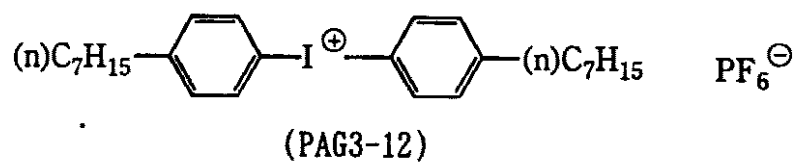
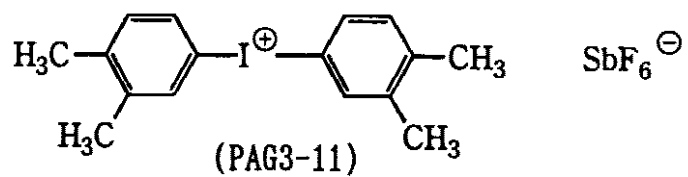
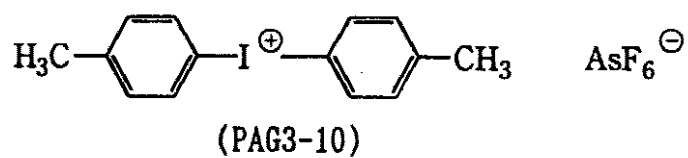
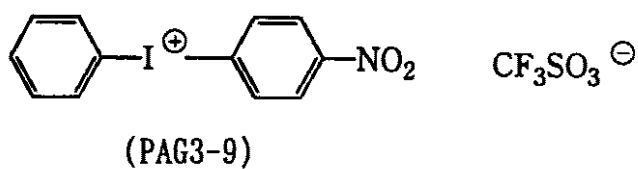
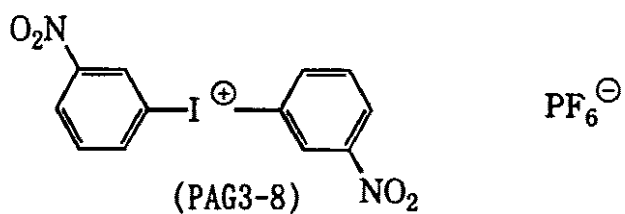
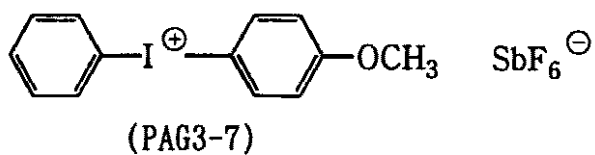
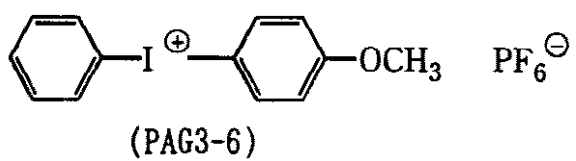
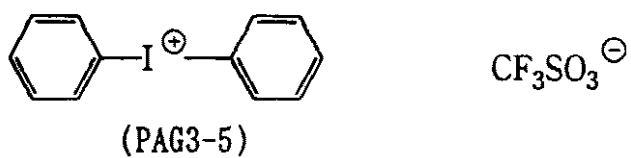


【 0 0 4 8 】

【 化 9 】

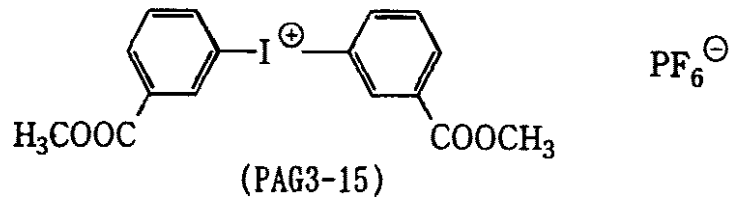
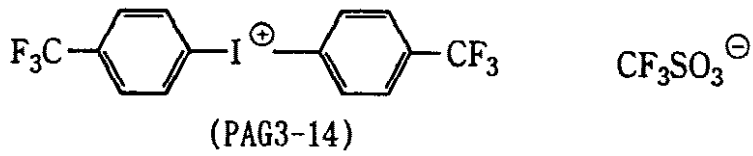
10

20

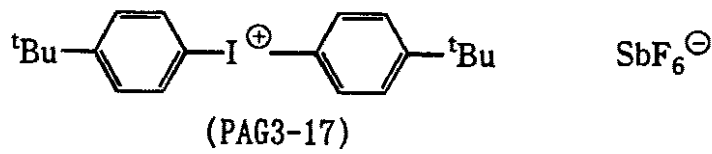
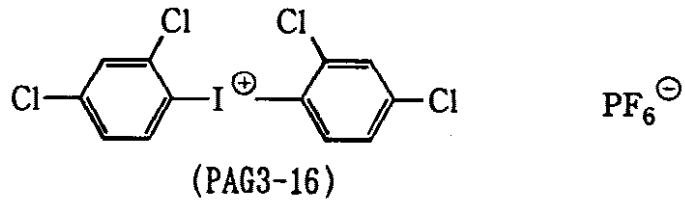


【 0 0 4 9 】

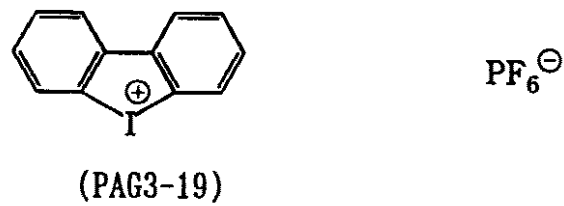
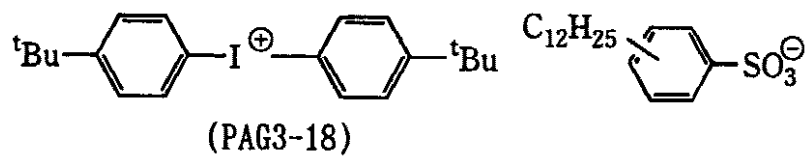
【 化 1 0 】



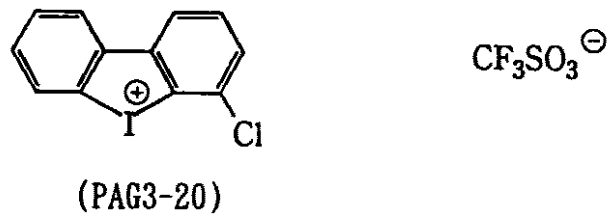
10



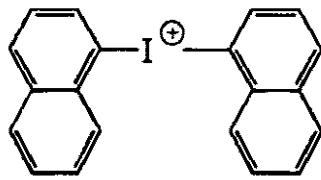
20



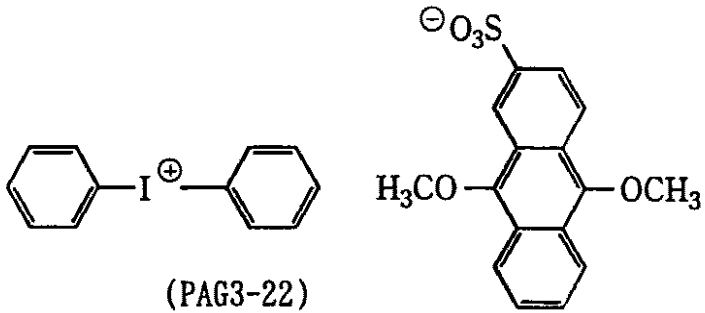
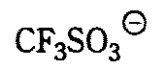
30



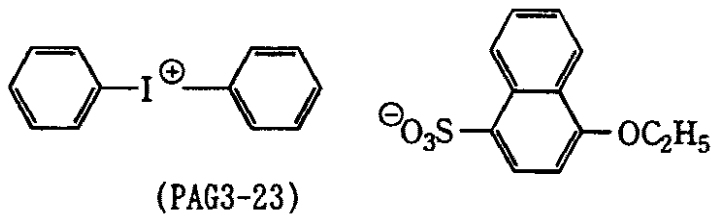
40



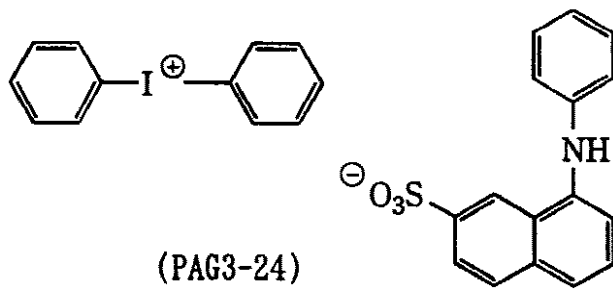
(PAG3-21)



(PAG3-22)



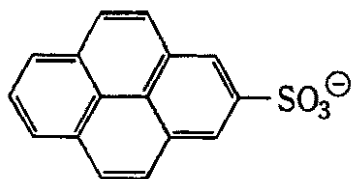
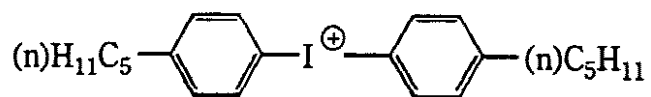
(PAG3-23)



(PAG3-24)

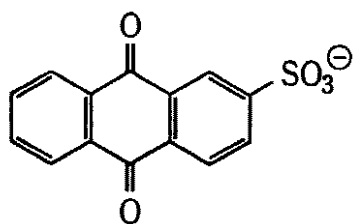
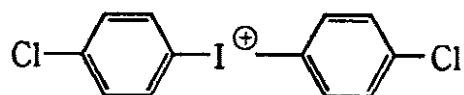
【 0 0 5 1 】

【 化 1 2 】



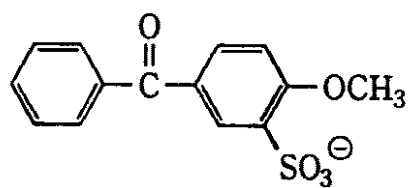
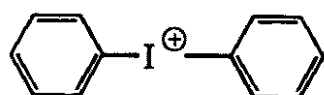
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

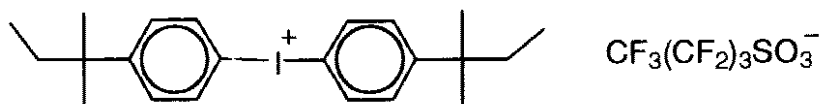


(PAG3-27)

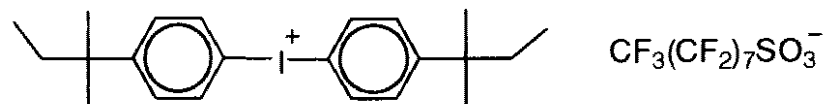
30

【 0 0 5 2 】

【 化 1 3 】



(PAG3-28)

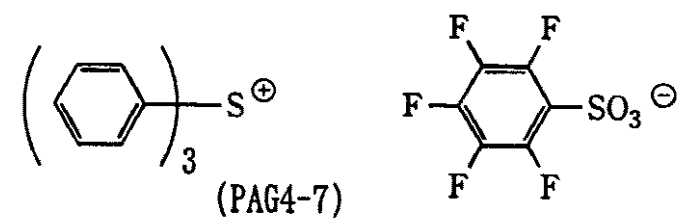
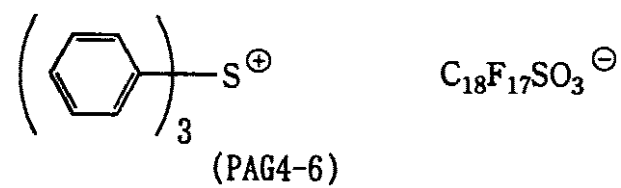
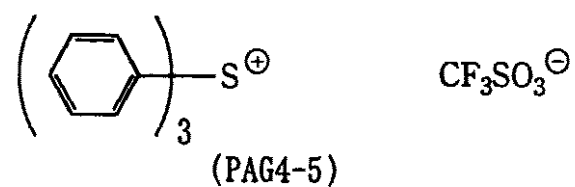
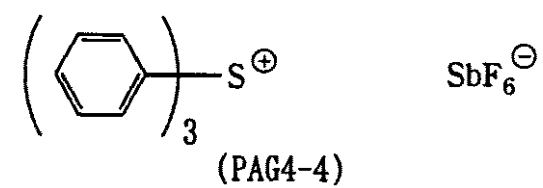
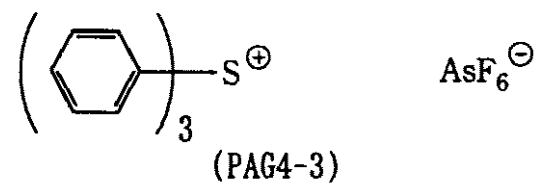
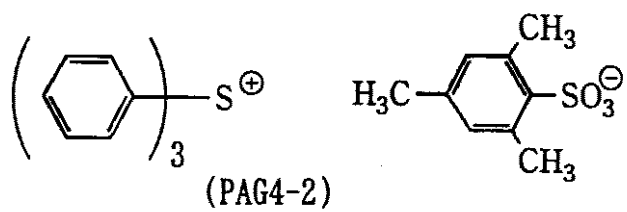
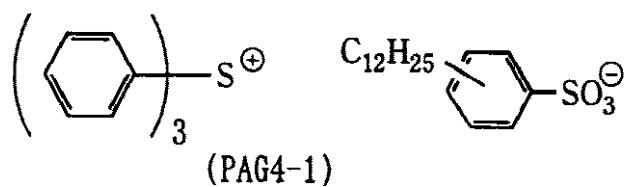


10

(PAG3-29)

【 0 0 5 3 】

【 化 1 4 】



【 0 0 5 4 】

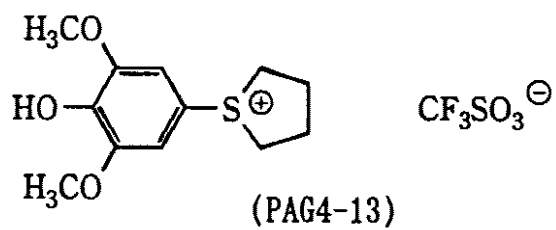
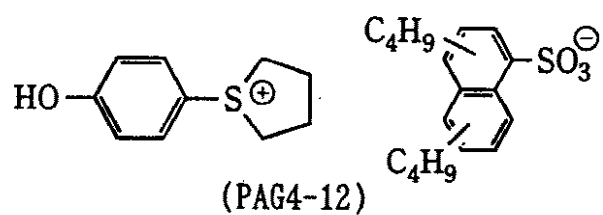
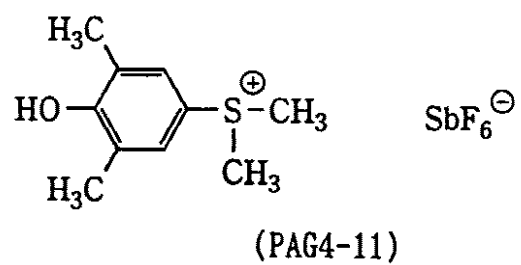
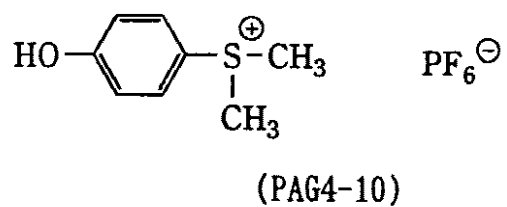
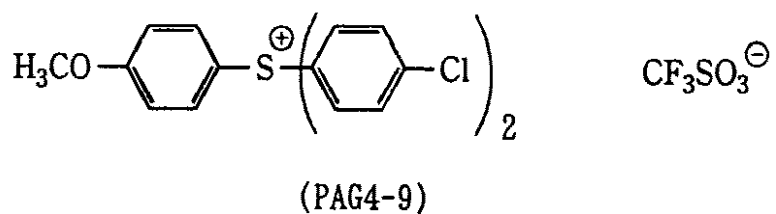
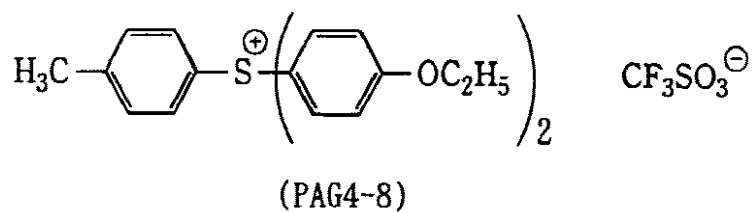
【 化 1 5 】

10

20

30

40



【 0 0 5 5 】

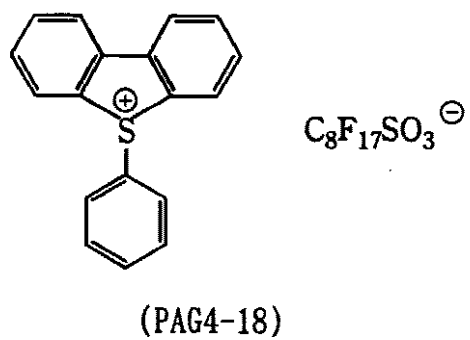
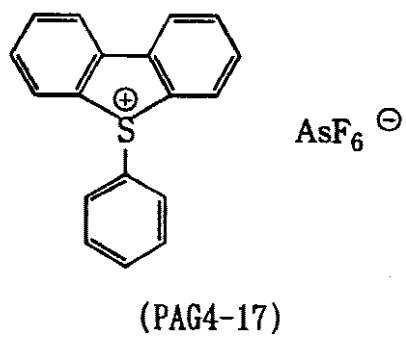
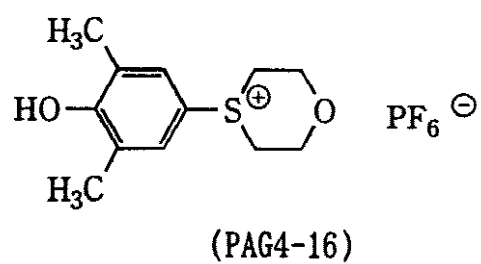
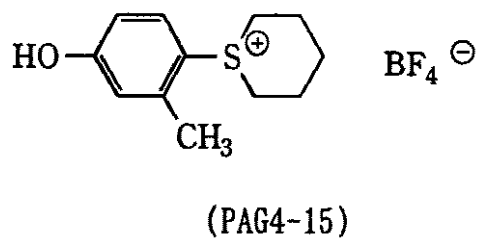
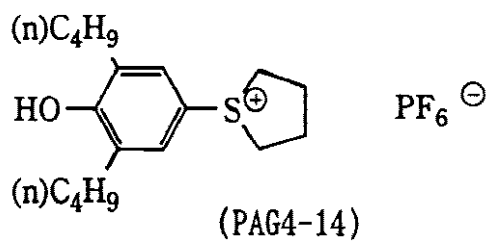
【 化 1 6 】

10

20

30

40



【 0 0 5 6 】

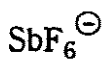
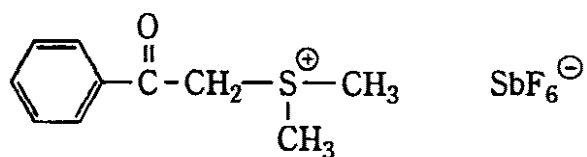
【 化 1 7 】

10

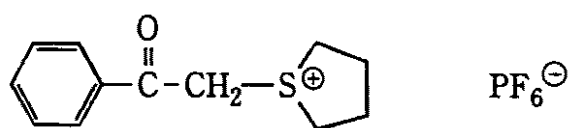
20

30

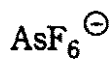
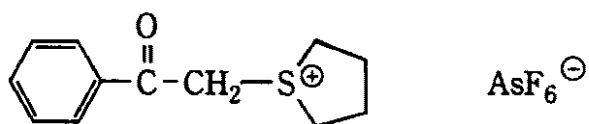
40



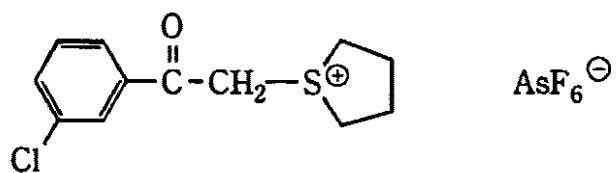
(PAG4-19)



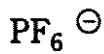
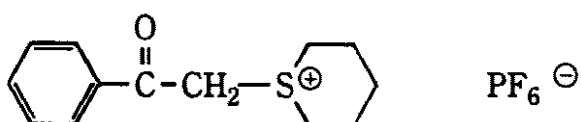
(PAG4-20)



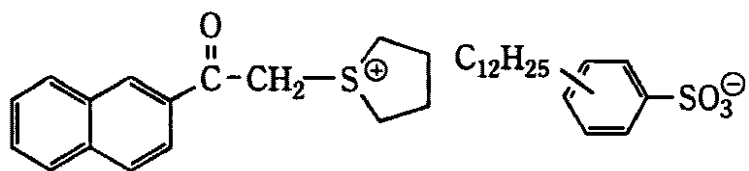
(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)



(PAG4-24)

【 0 0 5 7 】

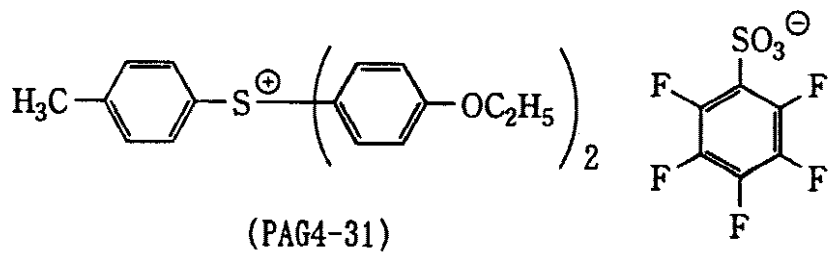
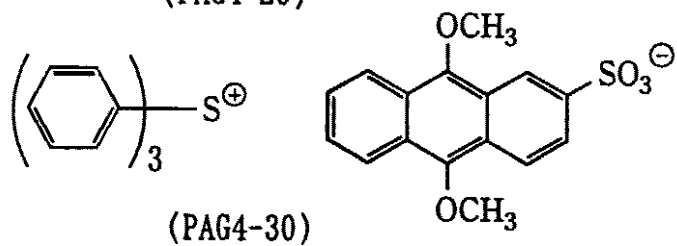
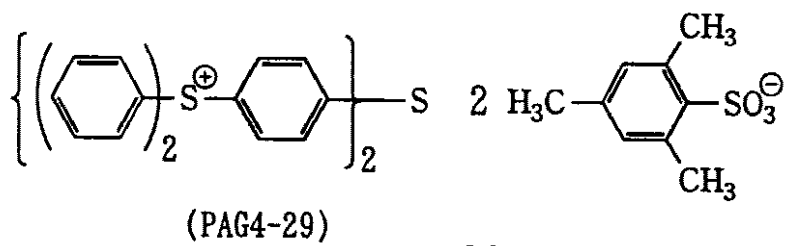
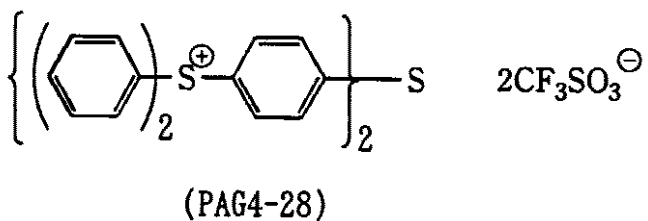
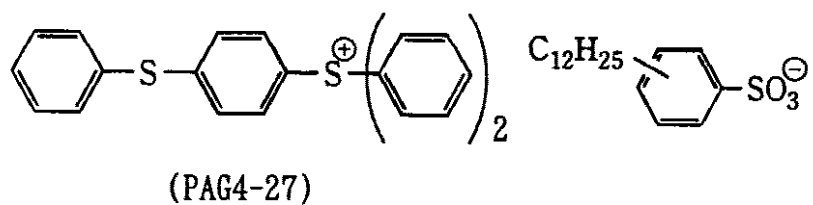
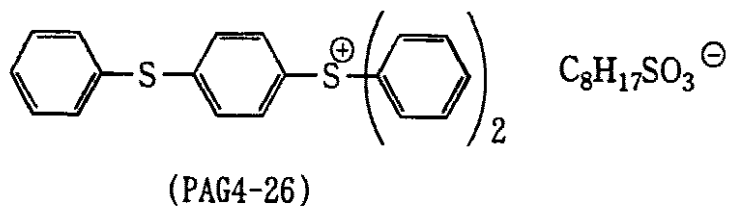
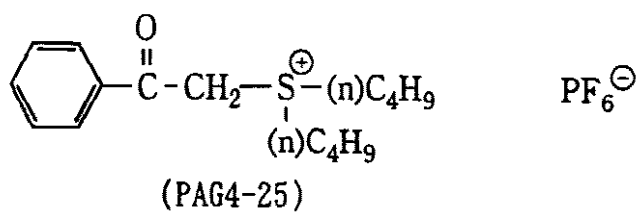
【 化 1 8 】

10

20

30

40



【 0 0 5 8 】

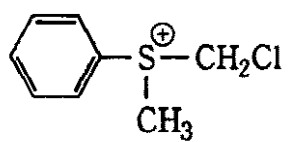
【 化 1 9 】

10

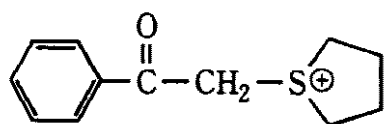
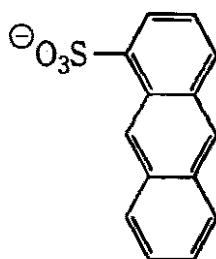
20

30

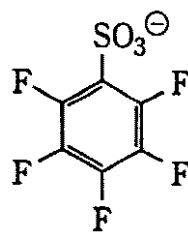
40



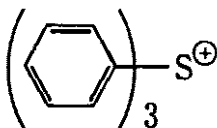
(PAG4-32)



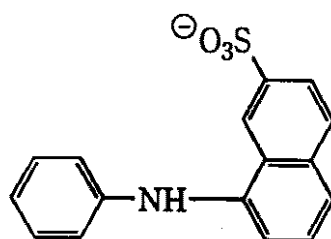
(PAG4-33)



10



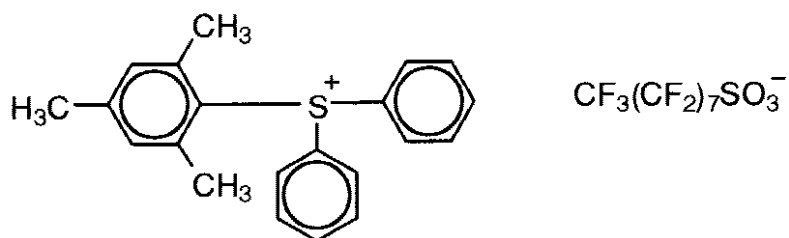
(PAG4-34)



20

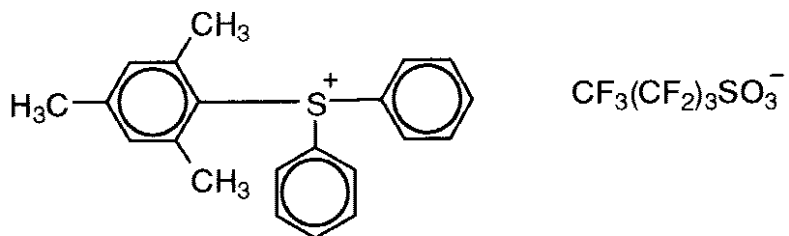
【 0 0 5 9 】

【 化 2 0 】

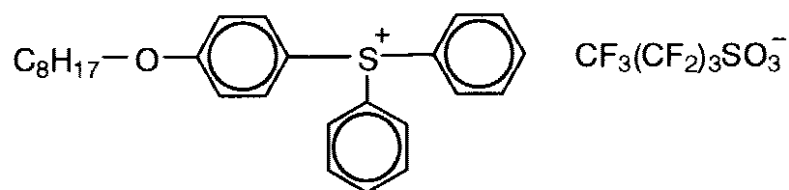


(PAG4-35)

10



(PAG4-36)



(PAG4-37)

20

【 0 0 6 0 】

一般式 (P A G 3)、(P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals 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。

30

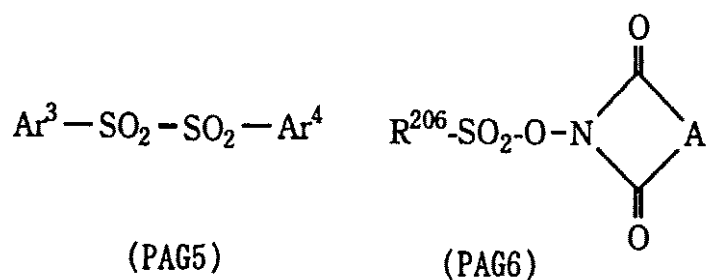
【 0 0 6 1 】

(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (P A G 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 0 6 2 】

【 化 2 1 】

40



【 0 0 6 3 】

式中、 Ar^3 、 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。 R^{206} は置換

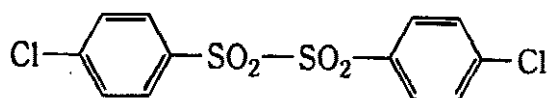
50

もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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

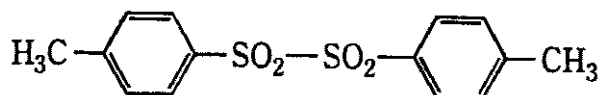
【 0 0 6 4 】

【 化 2 2 】

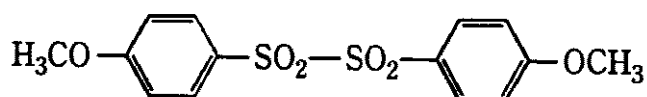


(PAG5-1)

10

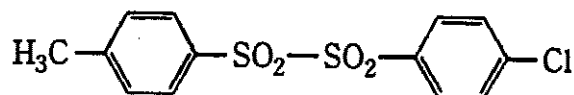


(PAG5-2)

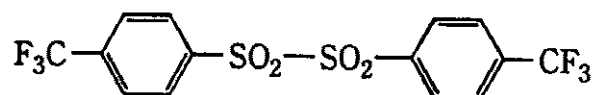


(PAG5-3)

20

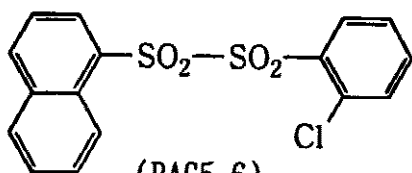


(PAG5-4)

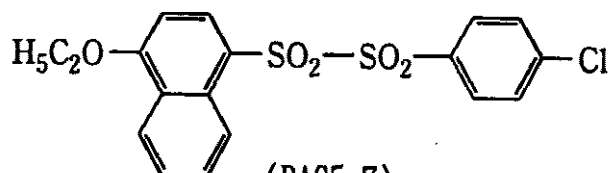


(PAG5-5)

30

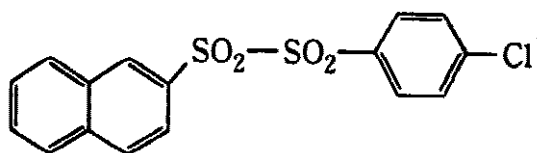


(PAG5-6)



(PAG5-7)

40

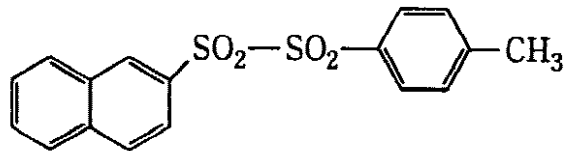


(PAG5-8)

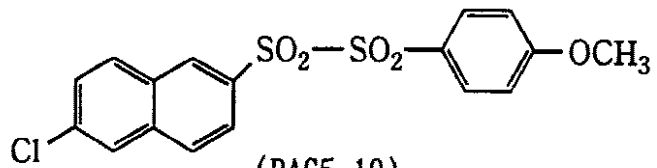
【 0 0 6 5 】

【 化 2 3 】

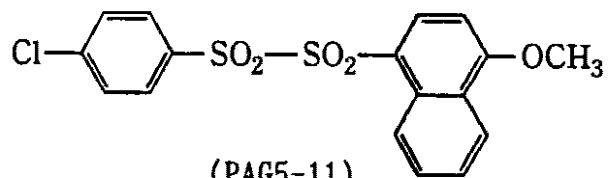
50



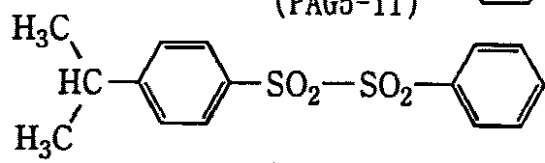
(PAG5-9)



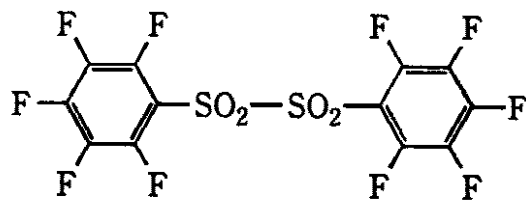
(PAG5-10)



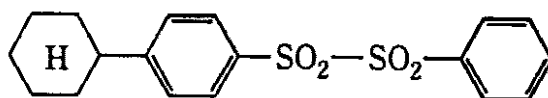
(PAG5-11)



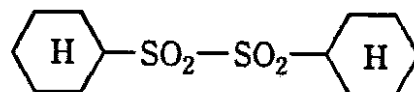
(PAG5-12)



(PAG5-13)



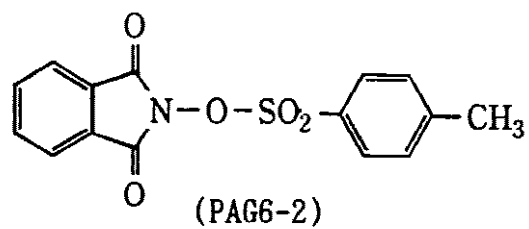
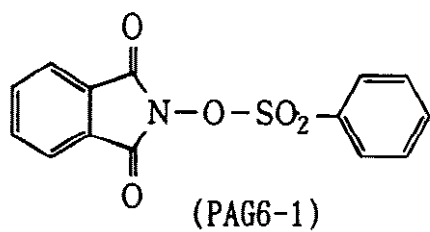
(PAG5-14)



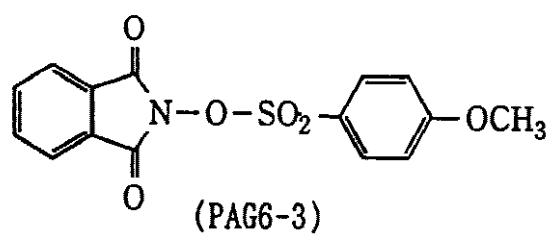
(PAG5-15)

【 0 0 6 6 】

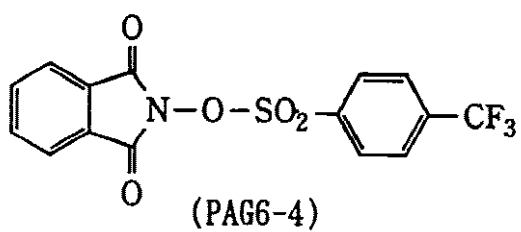
【 化 2 4 】



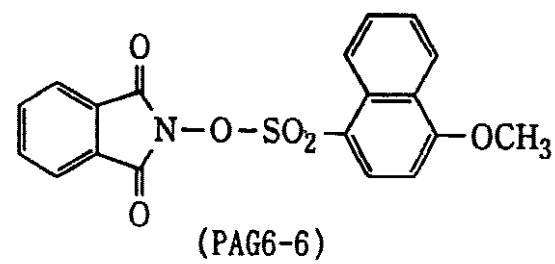
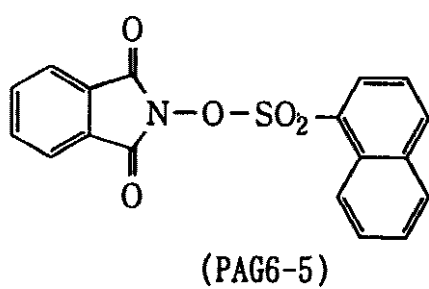
10



20



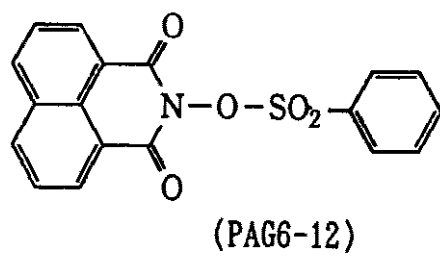
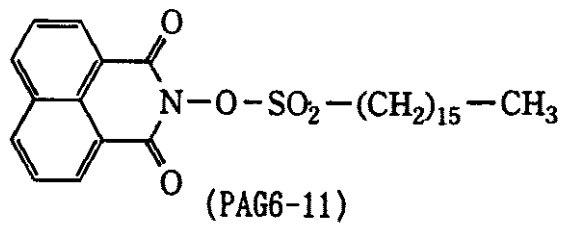
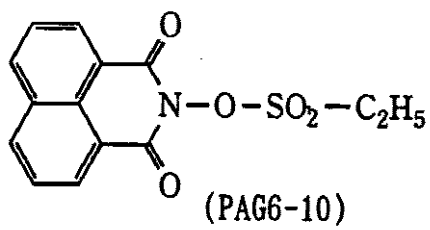
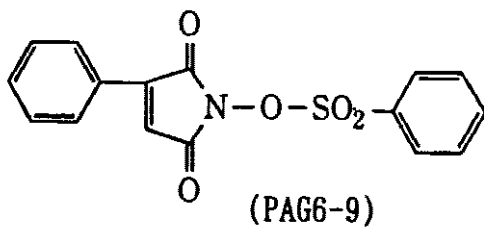
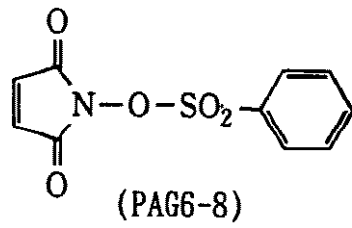
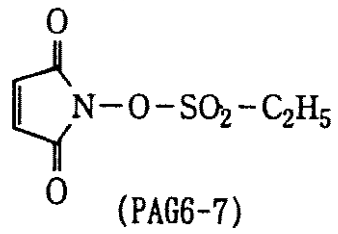
30



40

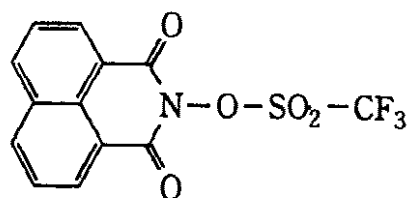
【 0 0 6 7 】

【 化 2 5 】

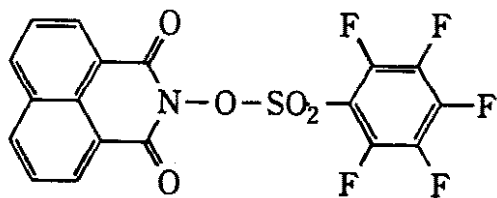


【 0 0 6 8 】

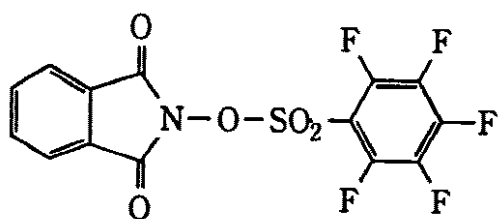
【 化 2 6 】



(PAG6-13)



(PAG6-14)



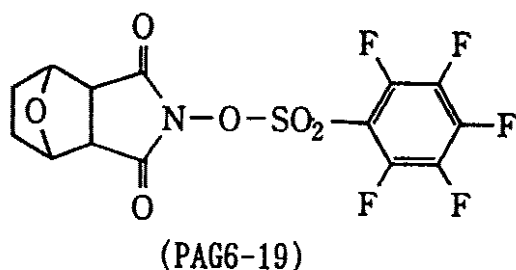
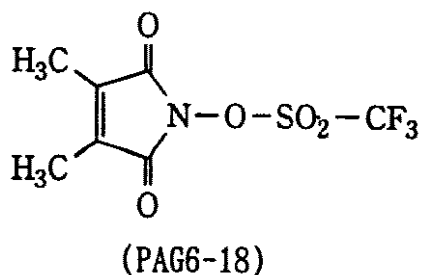
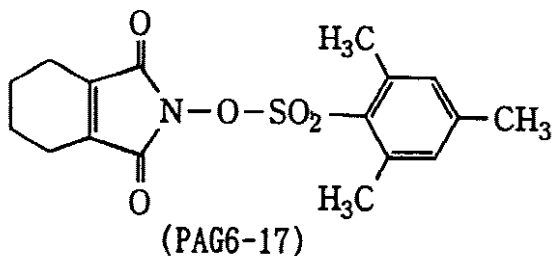
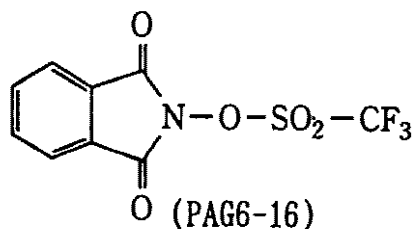
(PAG6-15)

【 0 0 6 9 】

【 化 2 7 】

10

20



【 0 0 7 0 】

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収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【 0 0 7 1 】

〔 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（pI）~（pVI）において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

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

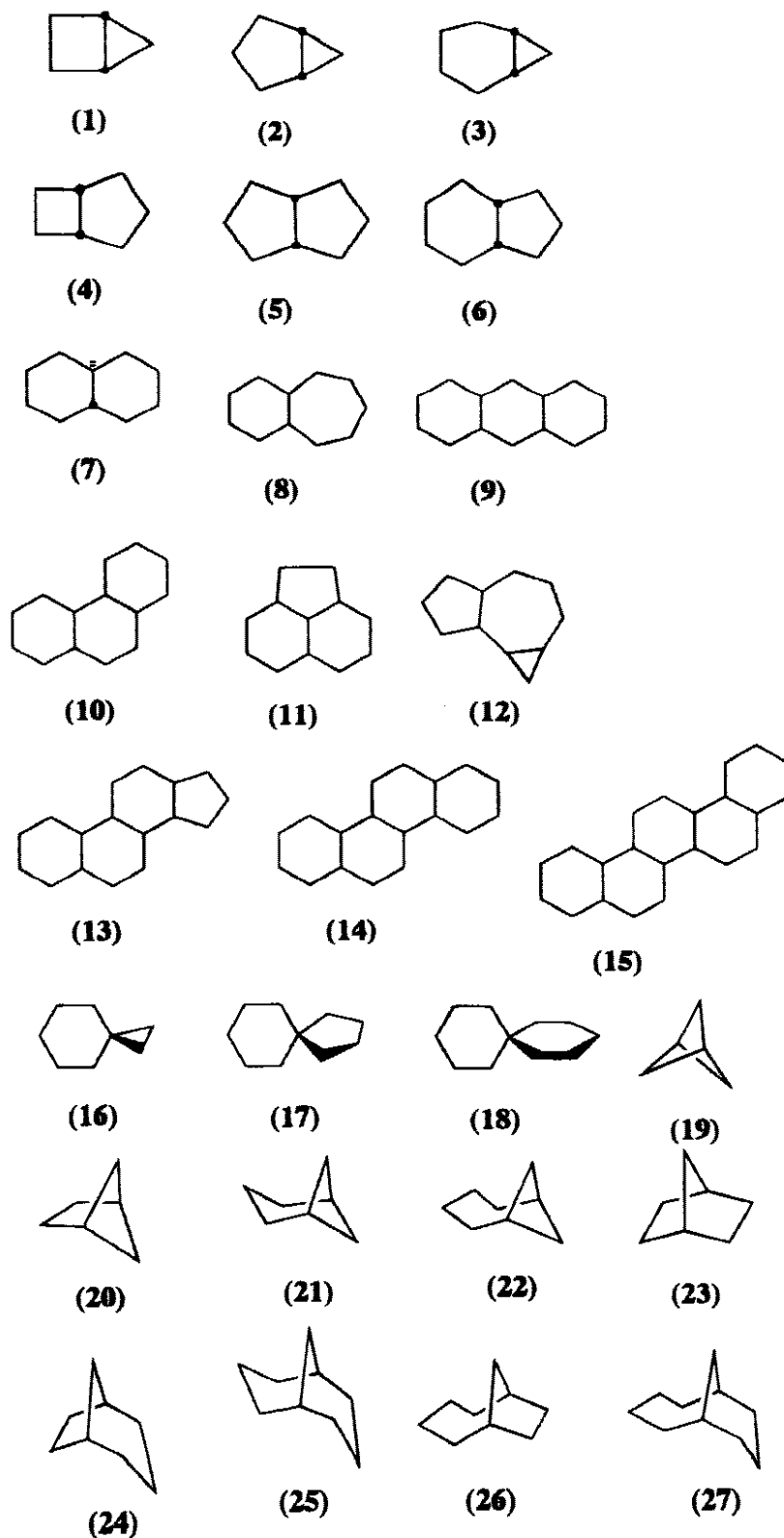
【 0 0 7 2 】

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

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。

【0073】

【化28】



10

20

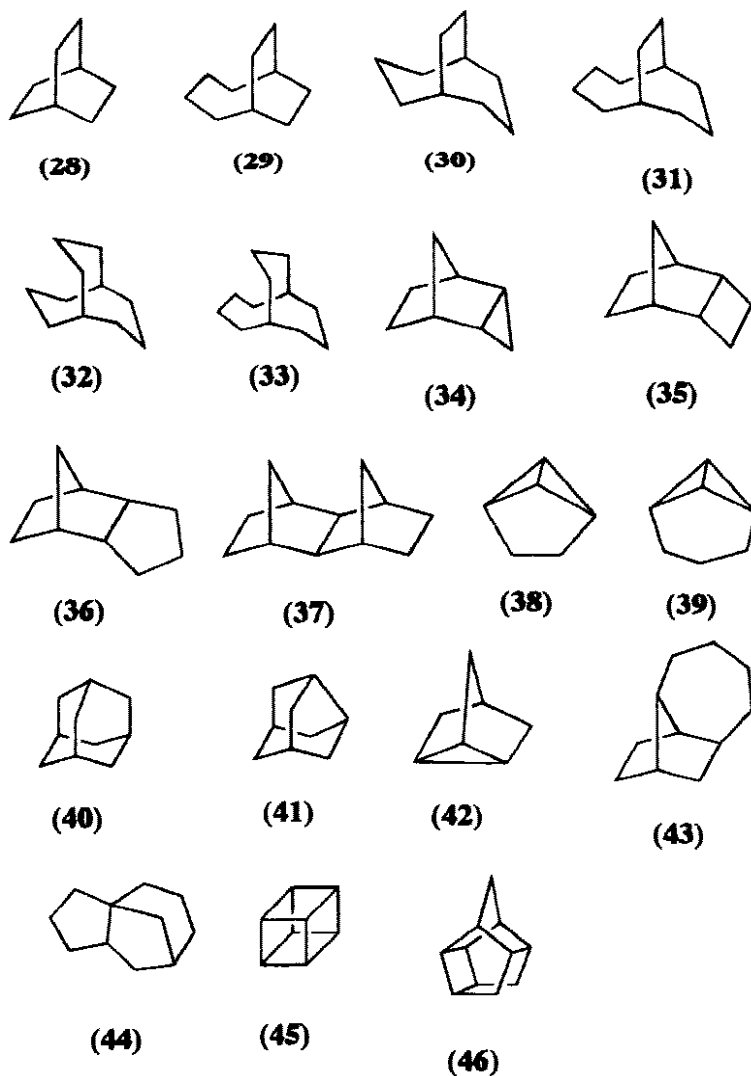
30

40

50

【 0 0 7 4 】

【 化 2 9 】



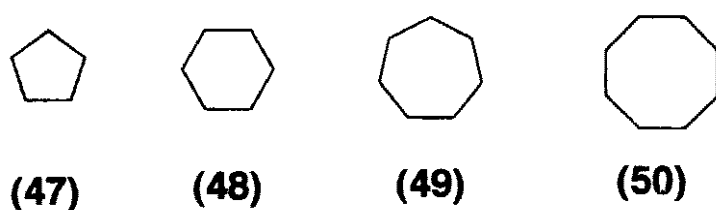
10

20

30

【 0 0 7 5 】

【 化 3 0 】



40

【 0 0 7 6 】

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 7 】

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、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ア

50

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。

【 0 0 7 8 】

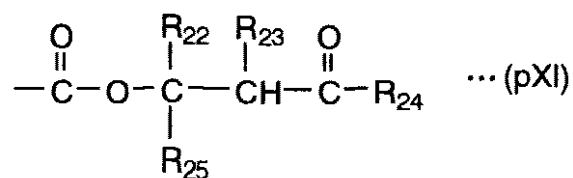
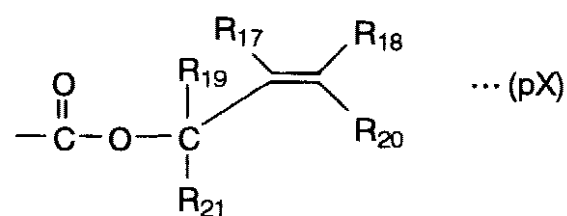
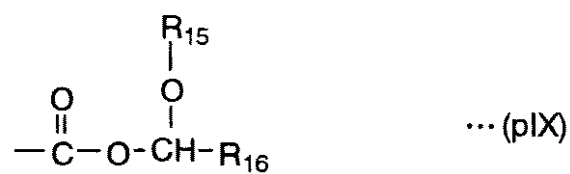
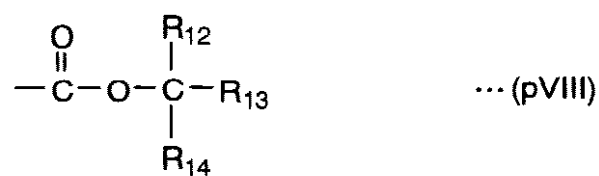
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

10

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

【 0 0 7 9 】

【 化 3 1 】



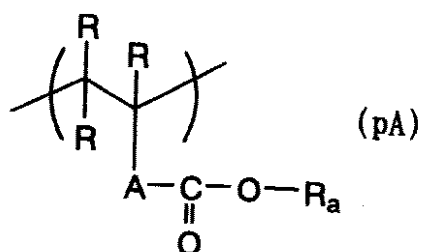
【 0 0 8 0 】

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

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

【 0 0 8 1 】

【化 3 2】



【 0 0 8 2 】

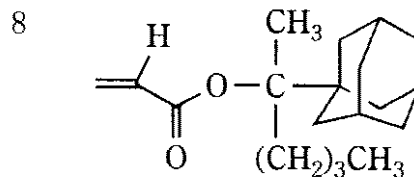
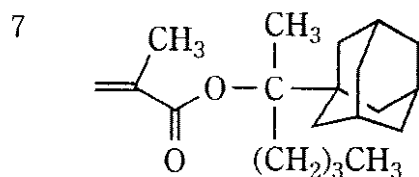
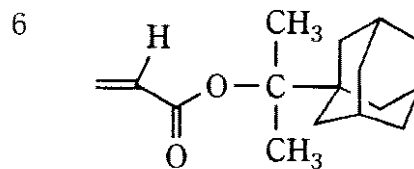
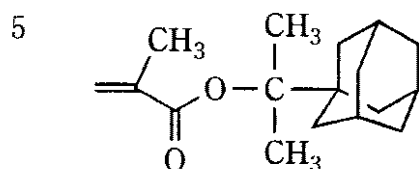
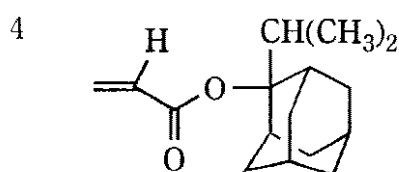
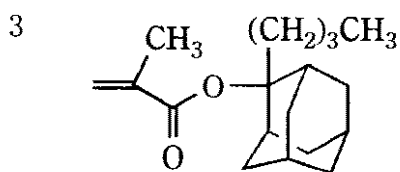
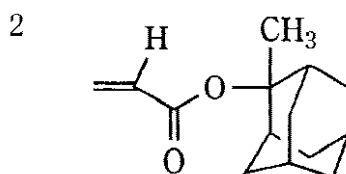
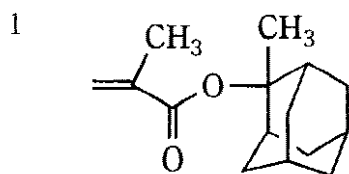
ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_aは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

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

【 0 0 8 3 】

【化33】



【 0 0 8 4 】

【化34】

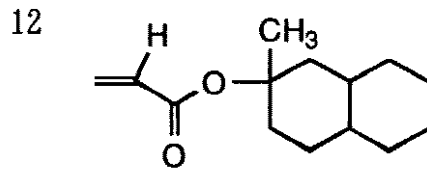
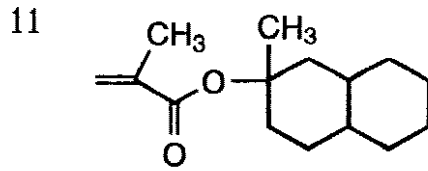
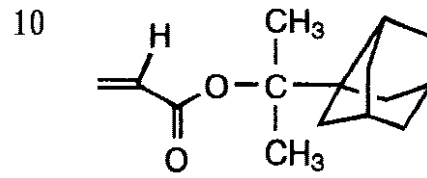
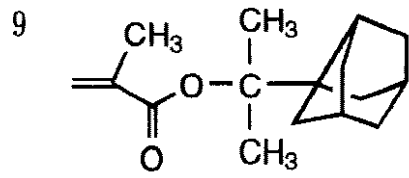
10

20

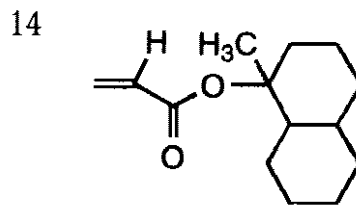
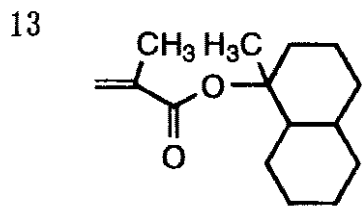
30

40

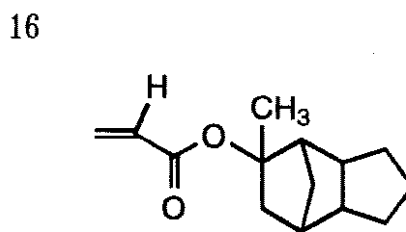
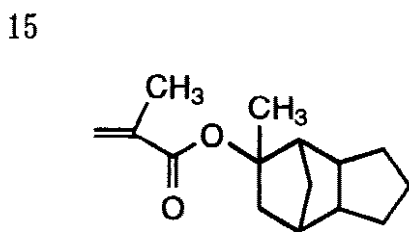
50



10



20

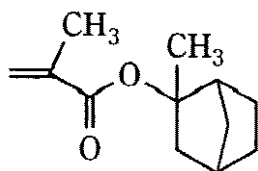


30

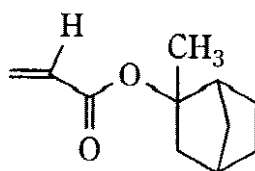
【 0 0 8 5 】

【 化 3 5 】

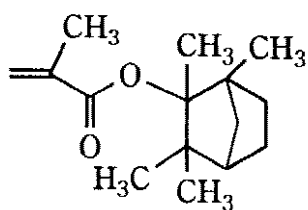
17



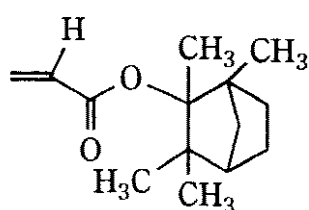
18



19

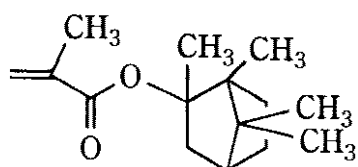


20

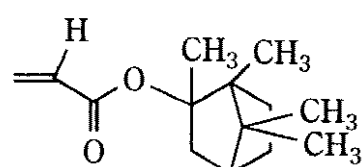


10

21

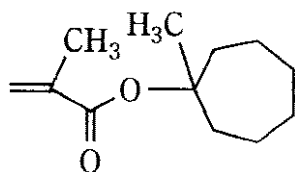


22

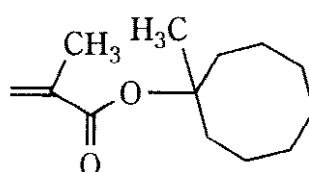


20

23



24

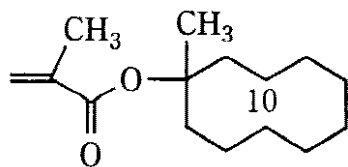


30

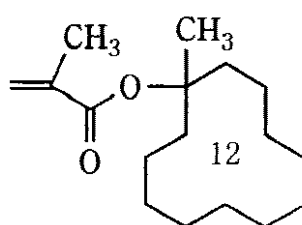
【 0 0 8 6 】

【 化 3 6 】

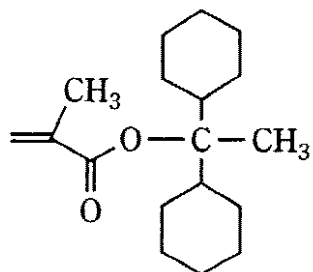
25



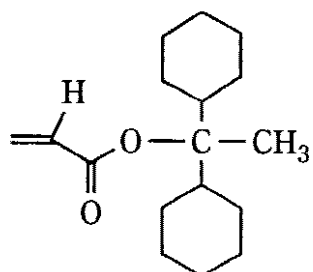
26



27

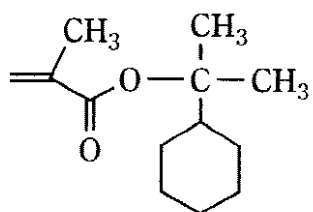


28

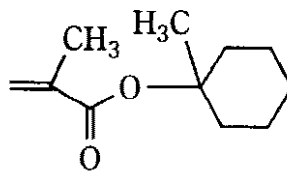


10

29



30

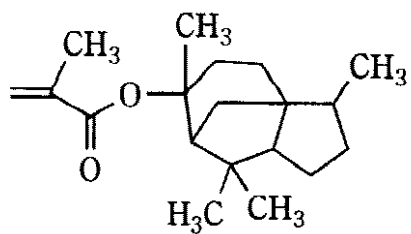


20

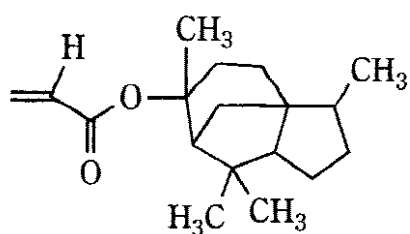
【 0 0 8 7 】

【 化 3 7 】

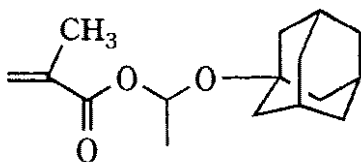
31



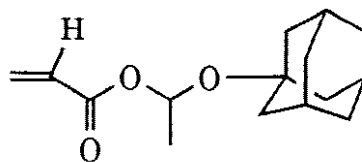
32



33

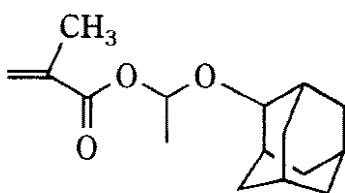


34

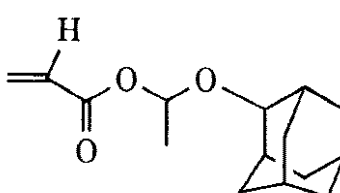


10

35



36

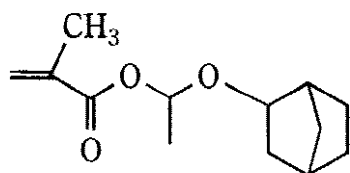


20

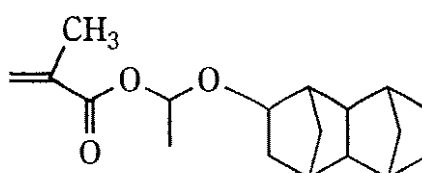
【 0 0 8 8 】

【 化 3 8 】

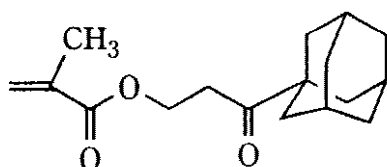
37



38

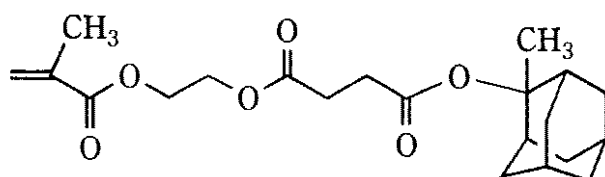


39



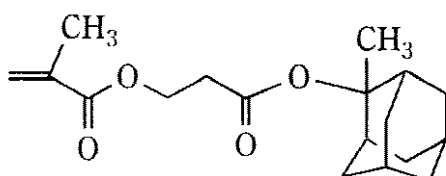
10

40



20

41



30

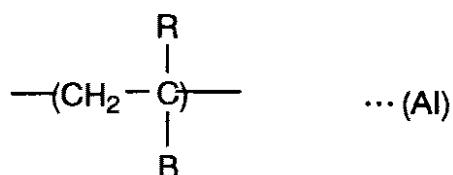
【 0 0 8 9 】

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。

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。

【 0 0 9 0 】

【 化 3 9 】



40

【 0 0 9 1 】

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_{c9} 又は - C O O R_{c11} を表す。

Y : 酸素原子、硫黄原子、- N H -、- N H S O₂ -、- N H S O₂ N H - から選ばれる
2 価の結合基、

R_{c9} : - C O O H、- C O O R_{c10} (R_{c10} は R_{c11} と同義のもの、および下記ラクトン

50

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、 $-CO-NH-R_{c11}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{c11}$ 又は下記ラクトン構造を表す。

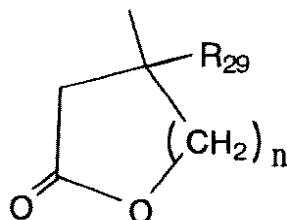
【0092】

R_{c11} ：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、スルホンアミド基、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。

【0093】

【化40】



【0094】

R_{29} は、置換基を有していてもよい、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。 n は、1～4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 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される基である。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。

【0095】

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。

【0096】

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、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0097】

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個のものが挙げることができる。

【0098】

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ることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のもの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ることができる。

【0099】

10

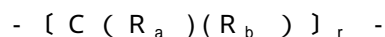
20

30

40

50

上記式 (A I)、(p A)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ることができる。



式中、

R_a 、 R_b ：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、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ることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。 r は1～10の整数を表す。

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、沃素原子等を挙げることができる。

上記Bとしては、酸分解性基、メバロニックラクトン基が好ましい。

【0100】

本発明における酸分解性樹脂は、上記のような一般式(A I)で表される繰り返し単位等の共重合成分に、上記一般式(p I)～(p V I)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-R₀で表される基が好ましい。

【0101】

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

【0102】

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

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

このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0103】

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-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)；

【0104】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2

10

20

30

40

50

- 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)；

【0105】

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；

10

【0106】

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；

【0107】

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；

20

【0108】

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)；

30

【0109】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0110】

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)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレートなど)又はモノアルキルエステル類；

40

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。

【0111】

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チング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらに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。

【0112】

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

50

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(pI)～(pVI)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。

【0113】

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。

10

【0114】

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(例えばラジカル重合)合成することができる。

【0115】

20

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。

【0116】

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び上記以外の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。

【0117】

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、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、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。

30

【0118】

上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、 γ -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。

40

【0119】

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。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

50

ーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリエーテル類、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、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラドFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンス-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。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。

【0120】

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、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは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。

【0121】

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、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、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

【0122】

【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をメシチレン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ド 50 g をメタノール 300 mL に溶解し、これに酸化銀 31 g 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ホン酸カリウム塩と塩交換し、目的物である (PAG 4 - 35) 40 g を回収した。

【0123】

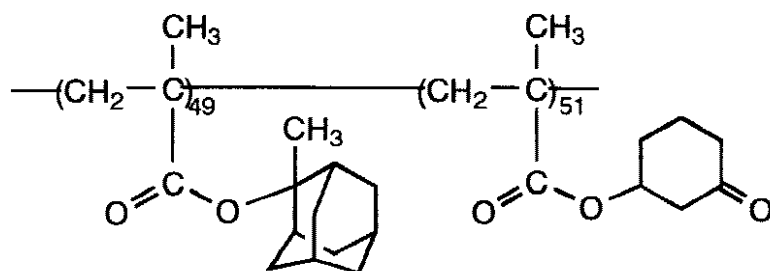
合成例 2 (樹脂 A の合成)

特開平 9 - 73173 号公報第 (27) 頁、例 7 に記載の合成法により、樹脂 A を合成した。即ち、メタクリル酸 2 - メチルアダマンチルモノマーとメタクリル酸 3 - オキソシクロヘキシルモノマーを 4 : 6 の割合で重合容器に仕込み、2 モル/L のトルエン溶液とした。このトルエン溶液に重合開始剤、AIBN を 5 モル% の量で添加し、80 で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。次式により表される 2 - メチルアダマンチルメタクリレート / 3 - オキソシクロヘキシルメタクリレート共重合体が得られた。得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 49 : 51、重量平均分子量 (Mw) が 15000、そして分散度 (Mw / Mn) が 2.4 であった。

樹脂 A

【0124】

【化 41】



【0125】

合成例 3 (樹脂 B の合成)

特開平 9 - 90637 号公報第 (18) 頁例 13 に記載の合成法により樹脂 B を合成した。即ち、メタクリル酸 (±) - メバロニックラクトンエステル / メタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル共重合体を合成した。

テフロンTM コーティングされたスターラバーを入れた十分に乾燥させた 100 mL のナス形フラスコに、4.96 g (25 ミリモル) のメタクリル酸 (±) - メバロニックラクトンエステル、5.87 g (25 ミリモル) のメタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、16.7 mL のジオキサン及び 1.23 g (9 ミリモル) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加し、窒素雰囲気下に 80 で 8 時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン (THF) で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む 1 リットルのメタノールに滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターで別し、0.1 mmHg 及び 45 で 16 時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再び THF に溶解させ、上記したものと同一沈殿 - 乾燥作業を 2 度繰り返し、目的とする白色の共重合体粉末を得た。収量 = 7.44 g (68.7%)。得られた共重合体の共重合比はラクトン : アダマンチル = 46.5 : 53.5 であり、重量平均分子量は、14000 (標準ポリスチレン換算) で、分散度 2.0 であった。

【0126】

合成例 4 ~ 7 (樹脂 C ~ F の合成)

上記合成例 9 あるいは 10 と同様の方法で、下記モノマーを下記モル比で仕込んだ樹脂を合成した。

樹脂 C : 前記モノマー具体例 5 とメバロニックラクトンメタクリレートの共重合体 (モル比 50 / 50) (重量平均分子量 : 13500)

樹脂 D : 前記モノマー具体例 11 と 3 - オキソシクロヘキシルメタクリレートとアクリル酸の共重合体 (モル比 50 / 40 / 10) (重量平均分子量 : 13000)

樹脂 E : 前記モノマー具体例 15 とメバロニックラクトンメタクリレートの共重合体 (モ

ル比 50 / 50) (重量平均分子量 : 14000)

樹脂 F : 前記モノマー具体例 33 とメバロニックラクトンメタクリレートの共重合体 (モル比 50 / 50) (重量平均分子量 : 14500)

【 0127 】

〔 実施例 〕

上記合成例で合成した表 1 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 および低分子化合物として、表 1 に示す各化合物の添加量を配合し、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 のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 10 のポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

10

【 0128 】

【 表 1 】

表 1

	樹脂	光酸発生剤	低分子化合物 (添加量、g)
実施例 1	A	PAG-1	1-アダマンタンカルボン酸 (0.15)
実施例 2	B	PAG-2	3-エトキシ-1-アダマンタンカルボン酸 (0.13)
実施例 3	C	PAG-1	トリシクロデカジカルボン酸 (0.10)
実施例 4	D	PAG-1	3-アセトキシコール酸 (0.12)
実施例 5	E	PAG-1	1-ナフトール (0.15)
実施例 6	F	PAG-1	1-ナフタレンカルボン酸 (0.13)
実施例 7	C	PAG-2	3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 (0.10)
実施例 8	A	PAG-2	2-ナフチル酢酸 (0.13)
実施例 9	B	PAG-2	1,5-ジヒドロキシナフタレン (0.16)
実施例 10	C	PAG-1	1,4-ジヒドロキシナフタレン (0.14)
比較例 1	A	PAG-1	—
比較例 2	R1	PAG-1	1-アダマンタンカルボン酸 (0.15)

【0129】

上記表 1 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 (PAG4-35) を表す。

〔比較例 1〕

上記実施例 1 において、低分子化合物として、1-アダマンタンカルボン酸を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型フォトリソ組成物溶液を調製した。

【0130】

〔比較例 2〕

上記実施例 1 の樹脂の代わりに、特開平 9-274318 号公報の段落 (0052) の実施例 1 で用いた樹脂、トリシクロデカニルメタアクリレートと *t*-ブチルメタアクリレートとメタクリル酸との共重合体 (A-1) [樹脂 R1] を用いた以外は、実施例 1 と同様に

10

20

30

40

50

してポジ型フォトリソ組成物溶液を調製した。

【0131】

(評価試験)

得られたポジ型フォトリソ組成物溶液をスピンコート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のポジ型フォトリソ膜を作成し、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130℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0132】

〔感度〕：0.35 μmのマスクパターンを再現する最低露光量(mJ/cm^2)をもって定義した。 10

【0133】

〔現像欠陥数〕：6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5 μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで130℃、60秒間乾燥した。次に、0.35 μmコンタクトホールパターン(Hole Duty比=1:3)のテストマスクを介してNikon ステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を130℃で90秒間行った。引き続き2.38% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。 20

上記評価結果を表2に示す。

【0134】

【表2】

表2 評価結果

	感度 (mJ/cm^2)	現像欠陥数
実施例 1	8	10
実施例 2	5	5
実施例 3	6	5
実施例 4	8	10
実施例 5	7	5
実施例 6	7	5
実施例 7	6	5
実施例 8	6	10
実施例 9	6	5
実施例 10	6	5
比較例 1	20	250
比較例 2	35	10000

30

40

50

【 0 1 3 5 】

表 2 の結果から明らかなように、比較例はいずれも、感度及び現像欠陥数の点で問題を含む。一方、本発明のポジ型フォトレジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、A r F エキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィに好適である。

【 0 1 3 6 】

【 発明の効果 】

本発明は、特に 1 7 0 nm ~ 2 2 0 nm という波長領域の光に対して十分好適であり、著しく向上した感度を有し、更に現像欠陥の改善が実現し、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 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平08-254828(JP,A)
特開平09-073173(JP,A)
特開平10-232495(JP,A)
特開平10-123712(JP,A)
特開平09-022117(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42