

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4105354号
(P4105354)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1
G 0 3 F 7/075	(2006.01) G 0 3 F 7/075 5 1 1
G 0 3 F 7/039	(2006.01) G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/004	(2006.01) G 0 3 F 7/004 5 0 4
C 0 8 F 230/08	(2006.01) C 0 8 F 230/08
C 0 8 L 43/04	(2006.01) C 0 8 L 43/04

請求項の数 8 (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2000-8042 (P2000-8042)
(22) 出願日	平成12年1月17日 (2000.1.17)
(65) 公開番号	特開2001-201860 (P2001-201860A)
(43) 公開日	平成13年7月27日 (2001.7.27)
審査請求日	平成17年10月14日 (2005.10.14)

(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	100115107 弁理士 高松 猛
(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(72) 発明者	水谷 一良 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 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

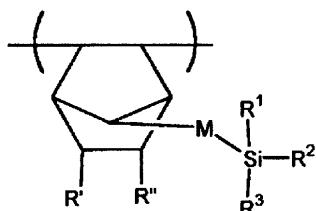
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(I)で表される繰り返し単位と、酸で分解して酸基を発生させることができ可能な基を有する繰り返し単位を有する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化 1】

(I)



10

R¹ ~ R³は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を示す。Mは単結合もしくは2価の連結基を表す。R'およびR''は同じでも異なっていても良く、水素原子、トリアルキルメチルシリル基、トリアルキルメチルシリルメチル基、トリクロロシリル基、トリアルコキシリル基、ジアルコキシリル基、-CO-A基(Aは、-OH、-OB、または-NHB基を表す。Bは直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

20

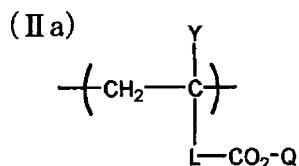
す。)を表す。R' と R'' は、アルキレン基、-CO-O-CO-、若しくは-CO-NR'''-CO-のいずれかの原子団を介して連結して環構造を構成していくても良い。R' と R'' は、一体化し、アルキレン基、-CO-O-CO-、若しくは-CO-NR'''-CO-のいずれかの原子団を構成し、それによって環構造を構成していくても良い(R''' は、水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは-O-SO₂-R'''' を示す。R'''' はアルキル基またはトリハロメチル基を表す)。

【請求項 2】

酸で分解して酸基を発生させることができ可能な基を有する繰り返し単位が、下記一般式(Ia)と(Ib)のうちいずれかであること特徴とする請求項 1 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

10

【化 2】

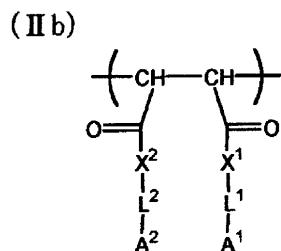


Y は、水素原子、又はメチル基、シアノ基、若しくは塩素原子から選ばれる基を表す。

L は、単結合又は2価の連結基を表す。Q は、水素原子又は酸で分解してカルボン酸を発生させることができ可能な基を表す。

20

【化 3】



X¹ と X² は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NHSO₂- から選ばれた基を表す。L¹ と L² はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。A¹ は、-Q 又は-COOQ を表すが、X¹ が酸素原子で、L¹ が単結合を表す場合には A¹ は Q を表す。A² は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、COOR'、-CO-NH-R''、置換されても良いアルキル基、置換されても良い環状炭化水素基、アルコキシ基、又は-COOQ を表す。(R'、R'' はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基を表す。) Q は、水素原子又は酸で分解してカルボン酸を発生させることができ可能な基を表す。

30

【請求項 3】

一般式(Ia)と(Ib)中のQ は、高分子化合物中、酸で分解してカルボン酸を発生させることができ可能な基を表すとともに、部分的に水素である上記請求項 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

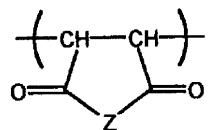
40

【請求項 4】

前記高分子化合物が、一般式(III)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化4】

(III)



Zは、酸素原子、又は=N-R³で表される基を表す。R³は、水素原子、又は水酸基、アルキル基、-OSO₂-R⁴若しくは-SO₂-R⁴で表される基、これらの中のいずれかである。R⁴はアルキル基又はトリハロメチル基を表す。R³、R⁴で総称するアルキル基は、直鎖でもよく、分岐を有していてもよい。

10

【請求項5】

- (A) 請求項1～4のいずれかに記載の高分子化合物と、
- (B) 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と、
- (C) 上記(A)および(B)を溶解させる有機溶剤と、
- を少なくとも含有する事を特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項6】

(D) 有機塩基性化合物を含有する事を特徴とする請求項5記載のポジ型フォトレジスト組成物。

20

【請求項7】

(E) 界面活性剤を含有する事を特徴とする請求項5又は6記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項8】

請求項1～7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レジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

30

【0002】

【従来の技術】

半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシードィングス、第116頁(1976年)(J.C. Strieter, Kodak Micro electronics Seminar Proceedings, 116 (1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現行プロセスの主流となっている。

40

【0003】

しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、さらに高密度化及び高集積化

50

を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。

【0004】

即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかないために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。

さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さと幅の比を大きくすることができなくなった。

10

【0005】

これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74 (1981) [Solid State Technology, 74 (1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッティングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO₂RIE (リアクティブイオンエッティング) によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

20

【0006】

この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

30

【0007】

以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトレジスト、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0008】

さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマーレーザー光、ArFエキシマーレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。この様な短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学增幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。

40

なかでもArFエキシマーレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、t-ブチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。

ArFエキシマーレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するポリシロキサンは、例えば特開平8-160623、特開平10-324748、特開平11-60733、特開平11-60734に開示されている。

しかしこれらのレジストは、超微細パターンの加工にむけての十分な解像力の不足、バタ

50

ーンの矩形性、ならびにラインパターンのエッジラフネスが悪く、さらには、2層レジストの上層レジストとして使用した場合、次の酸素プラズマ工程において、下層へのパターン転写時に寸法シフトが大きくなるという問題点を有していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度であって高解像力を有し、しかも矩形形状を有するフォトレジストを与えるポジ型レジスト組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、ラインパターンのエッジラフネスが少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するためには、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。

本発明のさらなる他の目的は酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポジ型化学增幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。

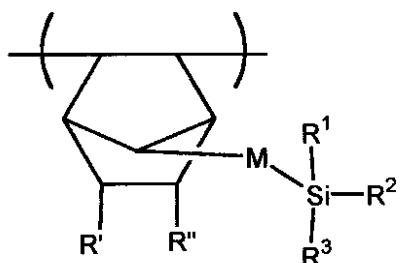
即ち、上記目的は、下記酸分解性樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより達成される。

(1) 一般式(I)で表される繰り返し単位と、酸で分解して酸基を発生させることができ基を有する繰り返し単位を有する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化5】

(I)



【0012】

R¹ ~ R³は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を示す。Mは単結合もしくは2価の連結基を表す。R'およびR''は同じでも異なっていても良く、水素原子、トリアルキルメチルシリル基、トリアルキルメチルシリルメチル基、トリクロロシリル基、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシメチルシリル基、-CO-A基(Aは、-OH、-OB、または-NHB基を表す。Bは直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。)を表す。R' と R'' は、アルキレン基、-CO-O-CO-、若しくは-CO-NR'''-CO-のいずれかの原子団を介して連結し、またはR' と R'' は、一体化してアルキレン基、-CO-O-CO-、若しくは-CO-NR'''-CO-のいずれかの原子団を構成し、それによって環構造を構成していくても良い。(R''は、水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは-O-SO₂-R''を示す。R''はアルキル基またはトリハロメチル基を表す)

(2) 酸で分解して酸基を発生させることができ基を有する繰り返し単位が、下記一

10

20

30

40

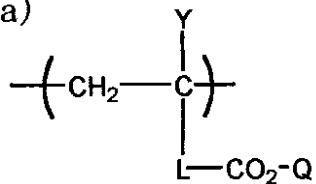
50

般式(IIa)と(IIb)のうちいずれかであること特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【化6】

(IIa)



10

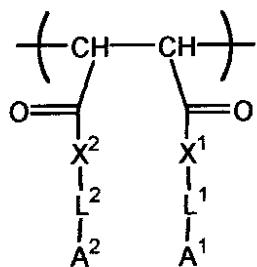
【0014】

Yは、水素原子、又はメチル基、シアノ基、若しくは塩素原子から選ばれる基を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Qは、水素原子又は酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表す。

【0015】

【化7】

(IIb)



20

【0016】

X¹とX²は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NH₂-から選ばれた基を表す。L¹とL²はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。A¹は、-Q又は-COOQを表すが、X¹が酸素原子で、L¹が単結合を表す場合にはA¹はQを表す。A²は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、COOR'、-CO-NH-R''、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良い環状炭化水素基、アルコキシ基、又は-COOQを表す。(R'、R''はそれぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。)Qは、水素原子又は酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表す。

30

(3) 一般式(IIa)と(IIb)中のQは、酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表すとともに、部分的に水素である場合を含めて総称している上記(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

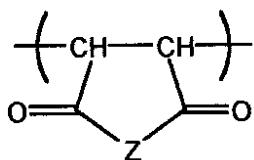
40

(4) 前記高分子化合物が、一般式(III)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】

【化8】

(III)



10

【0018】

Zは、酸素原子、又は=N-R³で表される基を表す。R³は、水素原子、又は水酸基、アルキル基、-OSO₂-R⁴若しくは-SO₂-R⁴で表される基、これらの中のいずれかである。R⁴はアルキル基又はトリハロメチル基を表す。R³、R⁴で総称するアルキル基は、直鎖でもよく、分岐を有していてもよい。

(5) (A) 上記(1)~(4)のいずれかに記載の高分子化合物と、

(B) 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と、

(C) 上記(A)および(B)を溶解させる有機溶剤と、

を少なくとも含有する事を特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(6) (D) 有機塩基性化合物を含有する事を特徴とする上記(5)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。 20

(7) (E) 界面活性剤を含有する事を特徴とする上記(6)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のポジ型フォトレジスト組成物で使用する高分子化合物(A)について説明する。

繰り返し単位(I)において、R¹~R³はそれぞれ独立に、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を示す。上記アルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。アルコキシ基としては、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、中でも最も好ましいのはメチル基である。

トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。

Mは、単結合もしくは2価の連結基を表す。上記Mにおける2価の連結基としては、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、スルフォンアミド基、ウレタン基、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が挙げられる。

【0020】

上記Mにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げる

30

40

40

50

ことができる。

- [C (Ra)(Rb)] r -

式中、 Ra 、 Rb は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1 ~ 10 の整数を表す。

10

M として好ましいのは、単結合、メチレン基、エチレン基、およびプロピレン基である。 R' および R'' は同じでも異なっていても良く、水素原子、トリアルキルメチルシリル基、トリアルキルメチルシリルメチル基、トリクロロシリル基、トリアルコキシリル基、ジアルコキシメチルシリル基、 - CO - A 基 (A は、 - OH 、 - OB 、または - NH B 基を表す。ここで B は直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。) を表す。 R' と R'' は、アルキレン基、 - CO - O - CO - 、 - CO - NR''' - CO - などを介し、環を形成しても良い。 R' と R'' は、両者一体でアルキレン基、 - CO - O - CO - 、 - CO - NR''' - CO - などを構成し、環構造を形成しても良い。 (R''' は、水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは - O - SO₂ - R'''' を示す。 R'''' はアルキル基またはトリハロメチル基を表す)

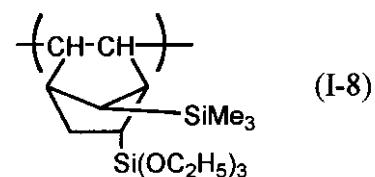
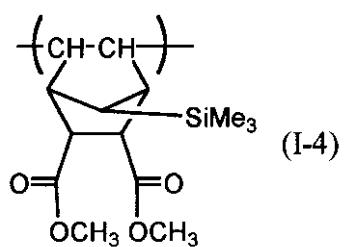
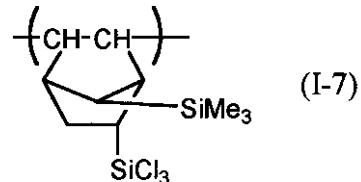
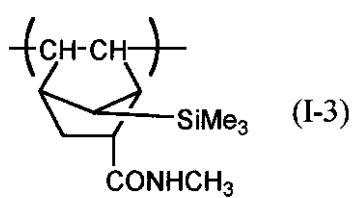
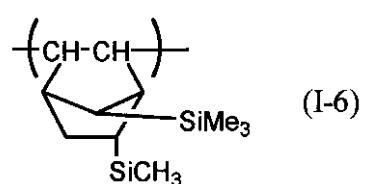
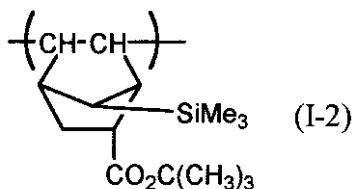
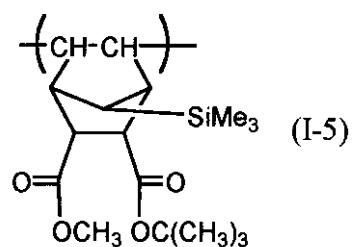
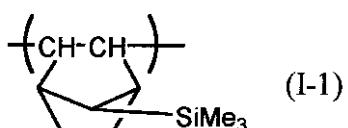
20

ここでトリアルキルメチルシリル基、トリアルキルメチルシリルメチル基のアルキル基はそれぞれ、前記 R¹ ~ R³ が総称するアルキル基の具体例と同一のものを挙げができる。 B , R''' , R'''' のアルキル基もそれぞれ、前記 R¹ ~ R³ が総称するアルキル基の範囲と範囲で同一である。

上記一般式 (I) で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが。本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0021 】

【 化 9 】



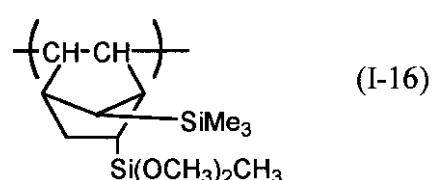
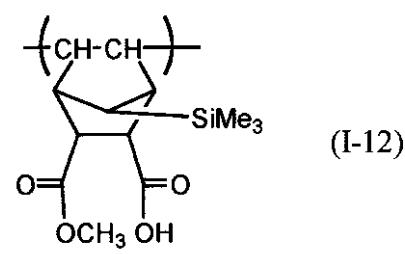
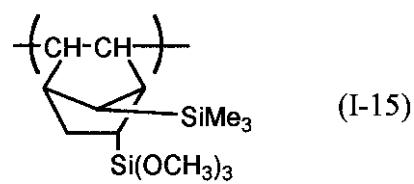
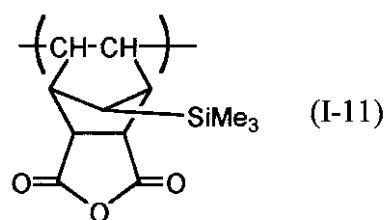
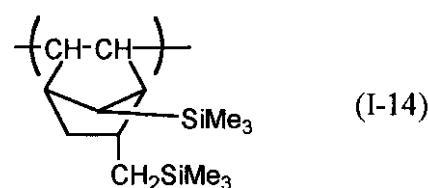
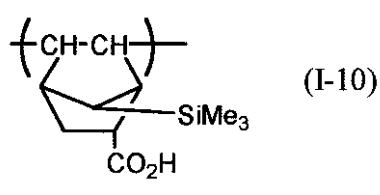
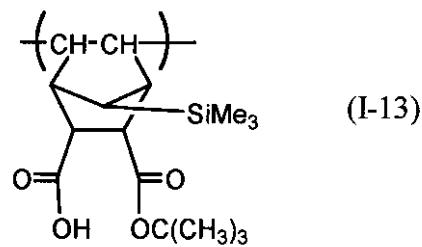
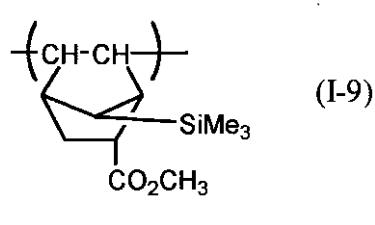
【0 0 2 2】
【化 1 0】

10

20

30

40



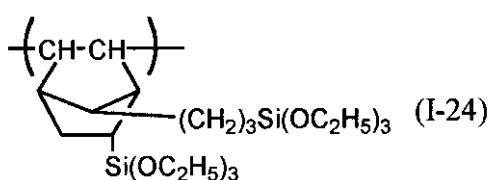
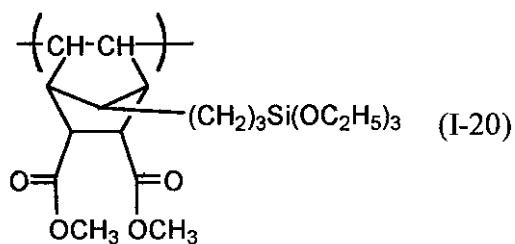
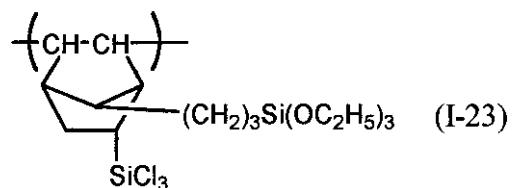
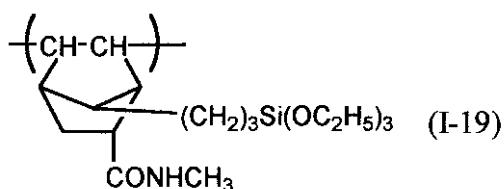
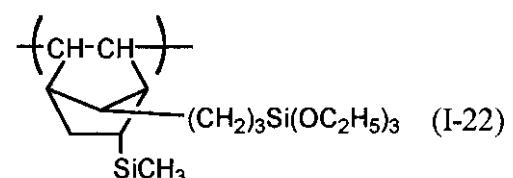
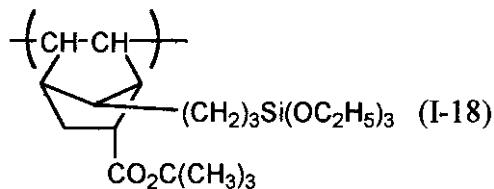
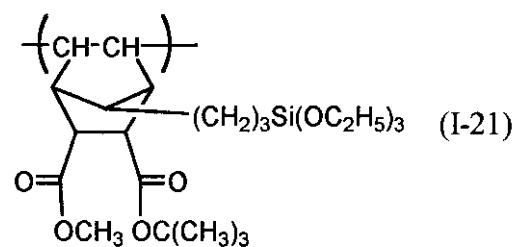
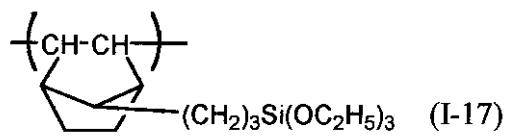
【 0 0 2 3 】
【 化 1 1 】

10

20

30

40



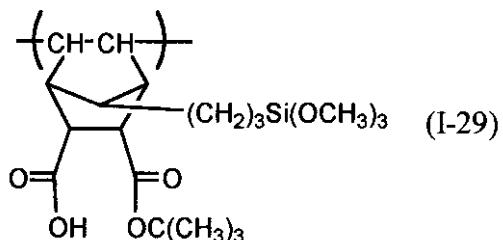
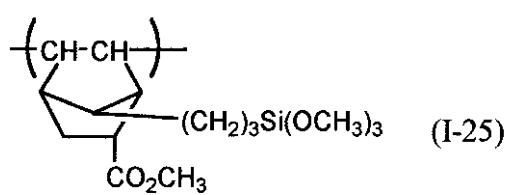
【 0 0 2 4 】
【 化 1 2 】

10

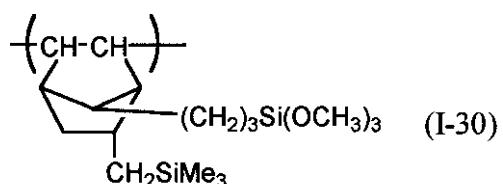
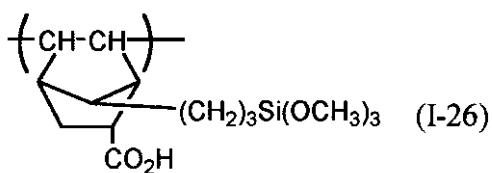
20

30

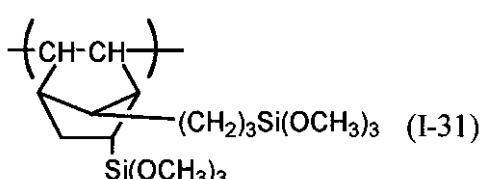
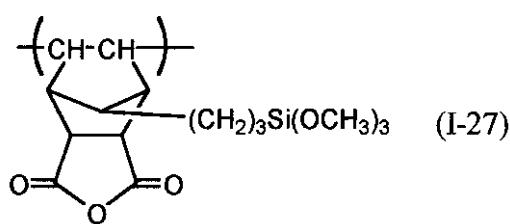
40



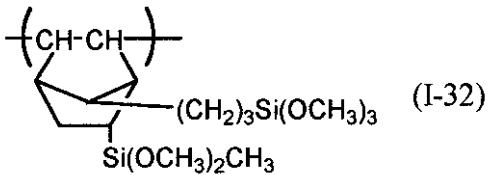
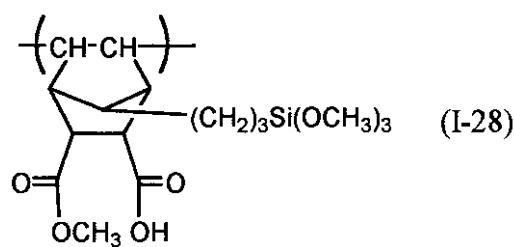
10



20



30



【 0 0 2 5 】

酸で分解して酸基を発生させることができ基を有する繰り返し単位は、一般式（Ⅰ）と共に重合可能なオレフィン性不飽和結合と、酸で分解して酸基を発生させることができ基とを共に有する単量体から誘導されるものである。

この様な繰り返し単位としては、たとえば繰り返し単位(IIa)または(IIb)から選ばれる少なくとも一方が好ましい。

繰り返し単位(IIa)において、Yは水素原子である。又はYは、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。Jは単結合もしくは2価の連結基を表す。

上記 L における 2 価の連結基としては、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、ウレア基より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が挙げられる。

[0 0 2 6]

上記上にあけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げよ。

40

50

ことができる。

- [C (R a) (R b)] r -

式中、 R a、 R b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、又はアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1 ~ 10 の整数を表す。

10

Q は水素原子または酸で分解してカルボン酸を発生させることができる基を表す。

酸で分解してカルボン酸を発生させることができる基は、露光により (B) 成分から発生した酸により、樹脂から分解 / 離脱して - COOH 基を発生する基である。具体的には、 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 - シクロヘキシルオキシエチル基等の 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、テトラヒドロフルフリル基、トリアルキルシリル基、 3 - オキソシクロヘキシル基、 2 - メチルーアダマンチル基、メバロニックラクトン残基、 2 - (ブチロラクトニルオキシカルボニル) - 2 - プロピル基等を挙げることができる。

20

【 0027 】

繰り返し単位 (IIb) において、 X¹ と X² はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 - NH - 、 - NH₂ から選ばれた基を表す。 L¹ と L² はそれぞれ独立に単結合もしくは 2 倍の連結基を表す。

上記 L¹ と L² における 2 倍の連結基としては、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、ウレア基よりの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が挙げられる。

上記 L¹ および L² におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

30

- [C (R a) (R b)] r -

式中、 R a、 R b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、又はアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1 ~ 10 の整数を表す。

【 0028 】

40

A² は、水素原子、シアノ基、水酸基、 - COOH 、 COOR¹¹ 、 - CO - NH - R¹² 、アルキル基、アルコキシ基、環状炭化水素基、又は - COOQ を表す。アルキル基、アルコキシ基、環状炭化水素基の場合は、置換基を有していてもよい。(なお、 R¹¹ 、 R¹² もそれぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。)

A² が総称するアルキル基、また、 A² の内訳である COOR¹¹ 、 - CO - NH - R¹² 、この R¹¹ と R¹² が総称するアルキル基としては、次の範囲が好ましい。すなわち、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - ブチル基、 i - ブチル基、 s - ブチル基、 t - ブチル基である。

同じくアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に

50

好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。同じくQは、繰り返し単位(IIa)のQと同様な基が挙げられる。

上記アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基等が挙げられる。

A²の環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、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ることができる。これらの環状炭化水素基の環を形成する結合の中に、エステル結合又はカルボニル結合を有していてもよい。

環状炭化水素基の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。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。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、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。

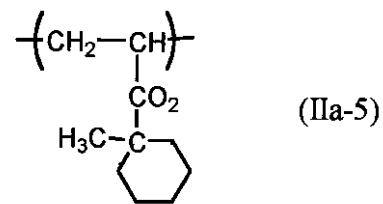
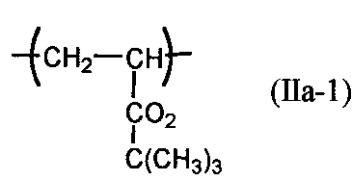
上記一般式(IIa)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0029】

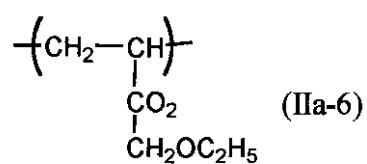
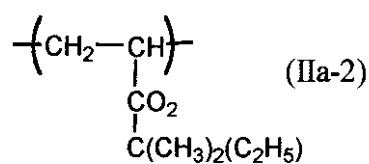
【化13】

10

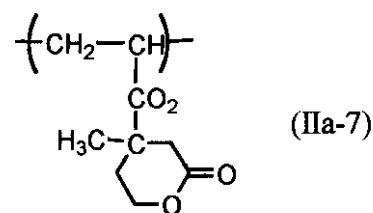
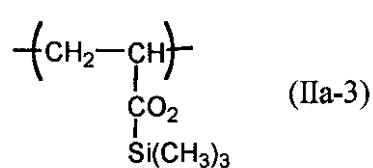
20



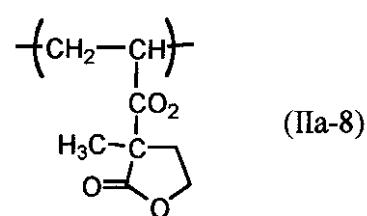
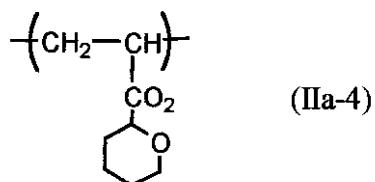
10



20

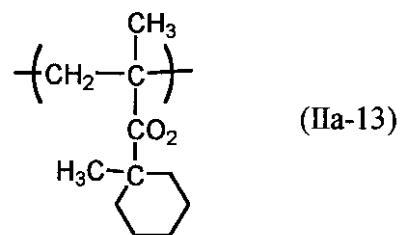
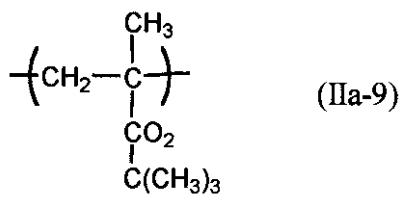


30

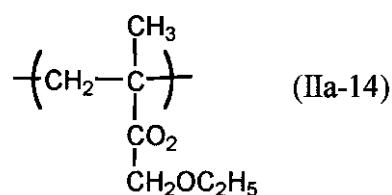
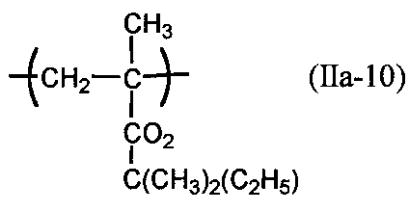


【 0 0 3 0 】
【 化 1 4 】

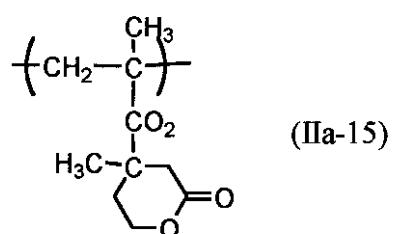
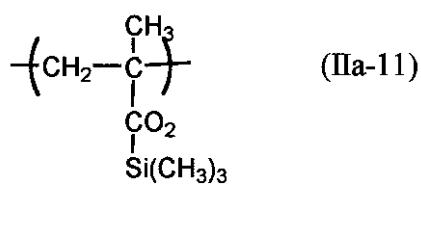
40



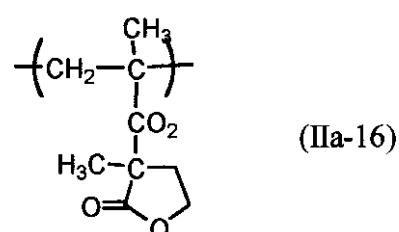
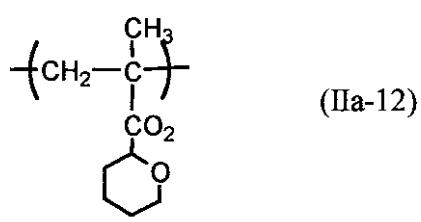
10



20



30



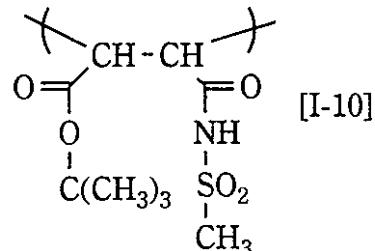
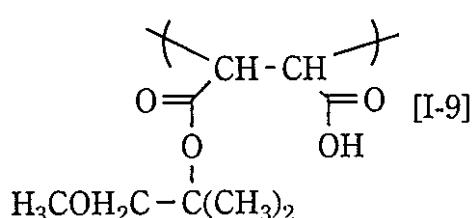
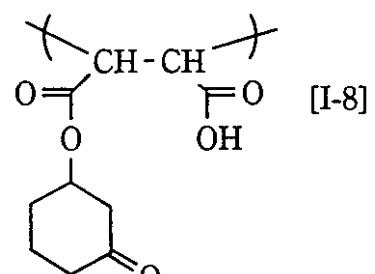
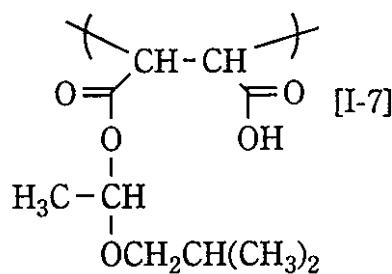
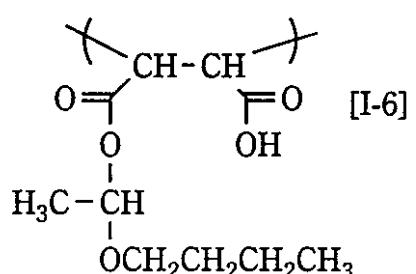
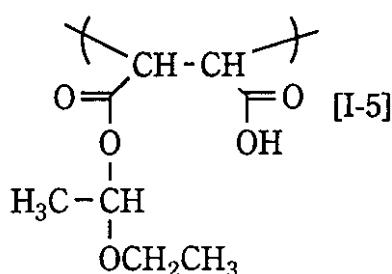
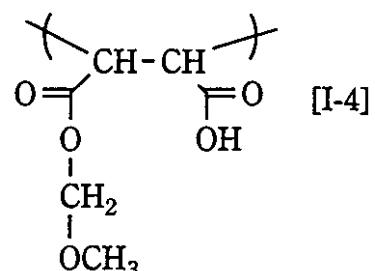
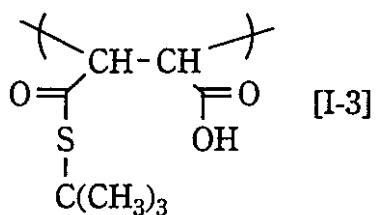
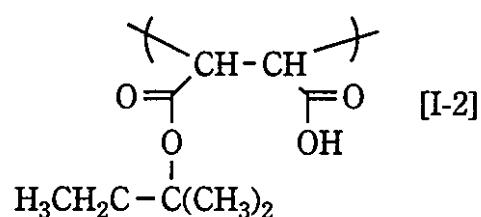
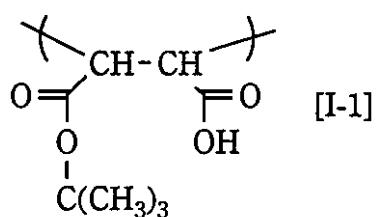
【0031】

上記一般式 (IIb) で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられる
が、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

40

【0032】

【化15】



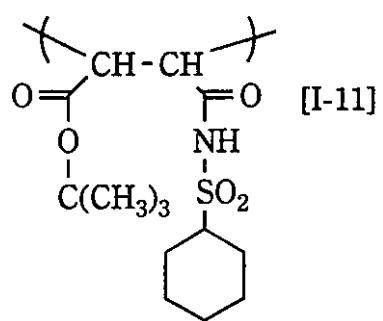
【 0 0 3 3 】
【 化 1 6 】

10

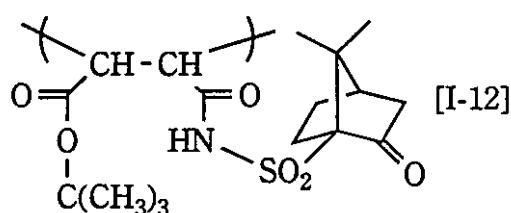
20

30

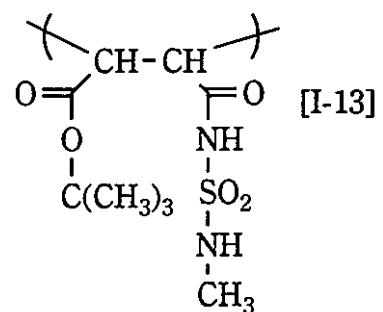
40



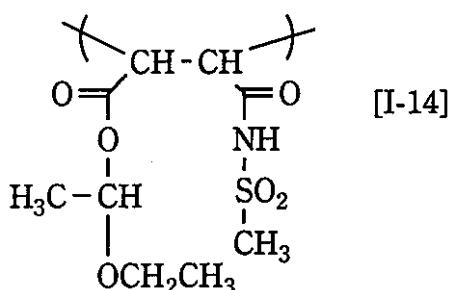
[I-11]



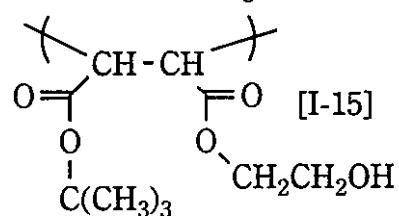
[I-12]



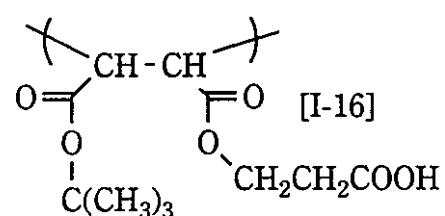
[I-13]



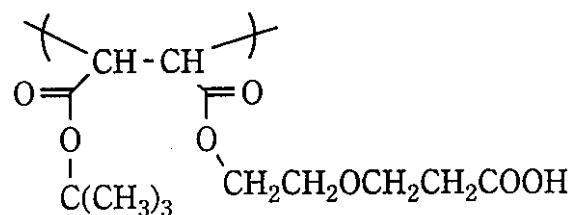
[I-14]



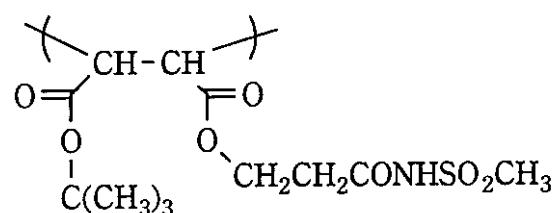
[I-15]



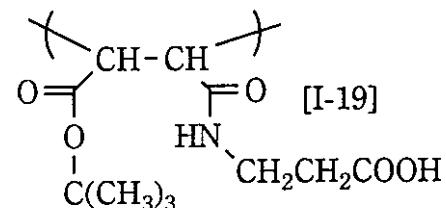
[I-16]



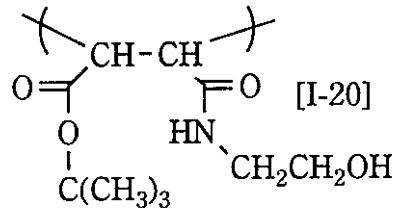
[I-17]



[I-18]

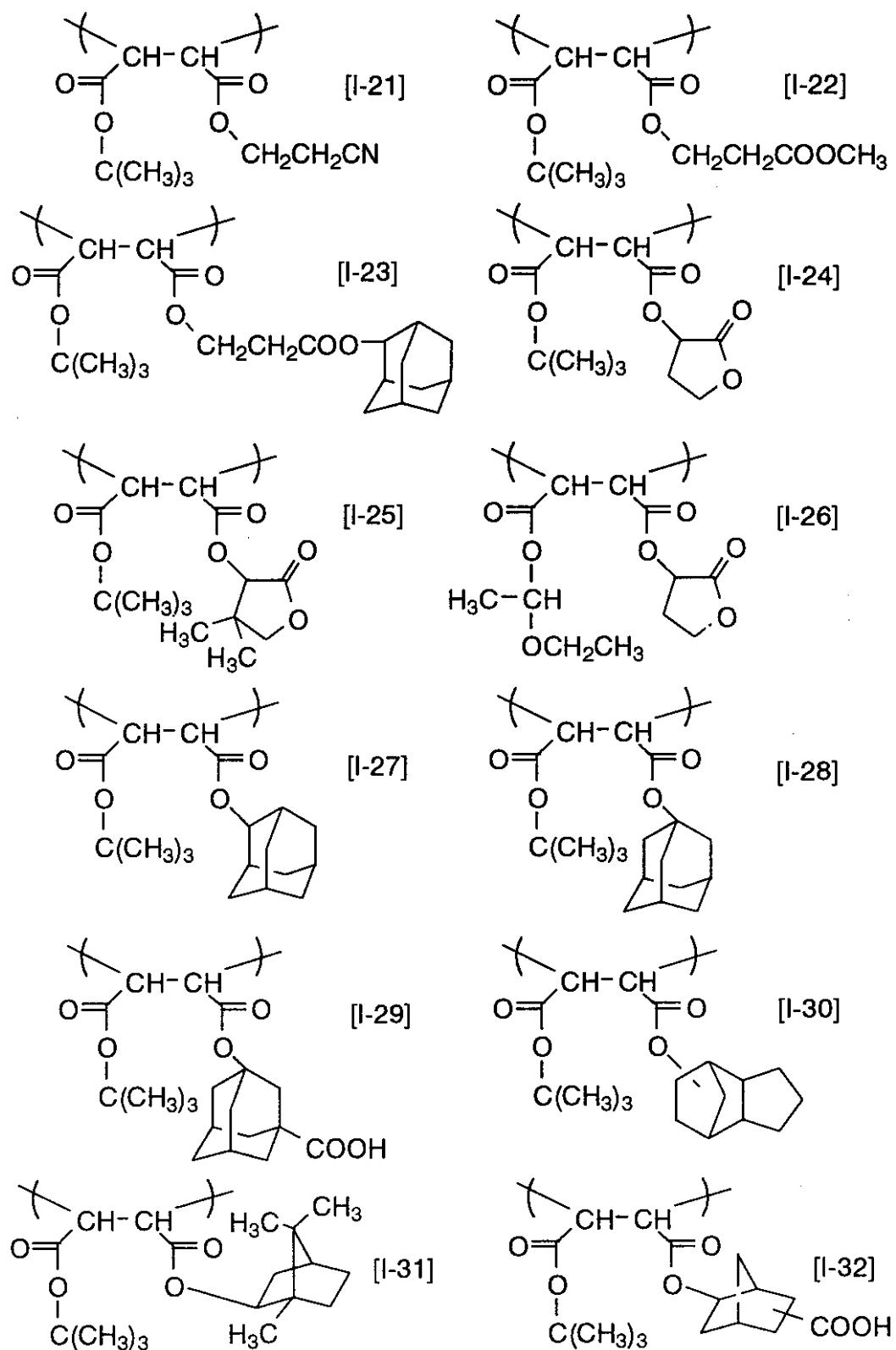


[I-19]

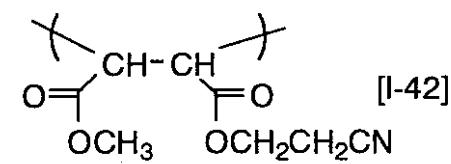
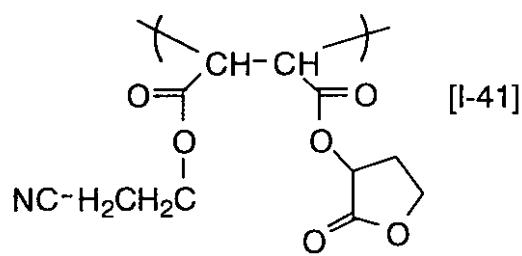
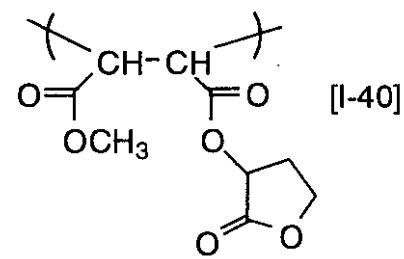
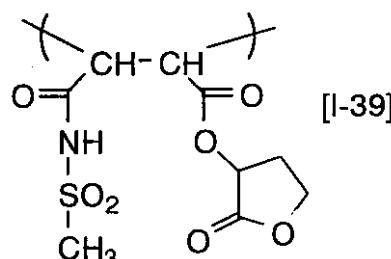
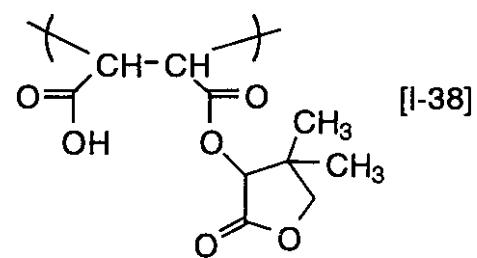
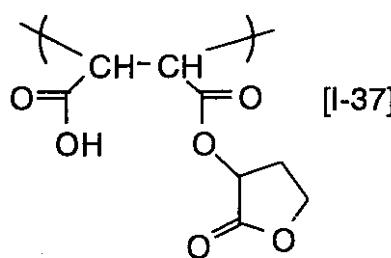
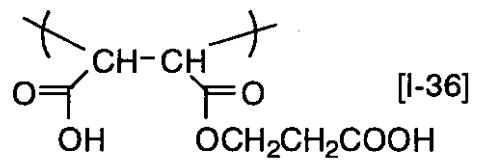
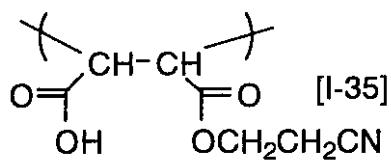
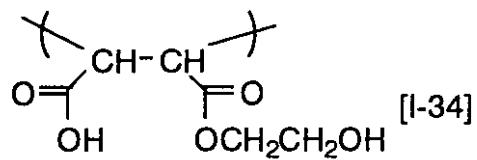
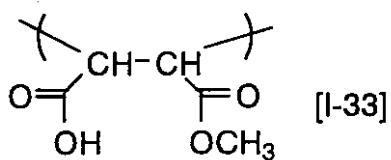


[I-20]

【0034】
【化17】



【0035】
【化18】

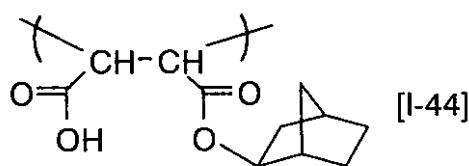
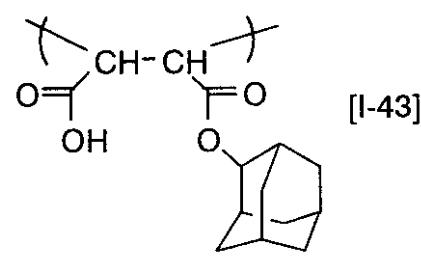


10

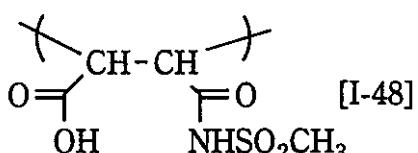
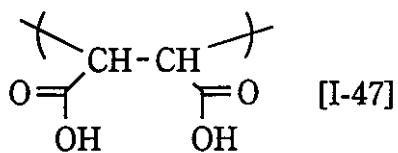
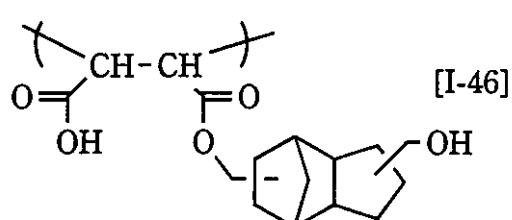
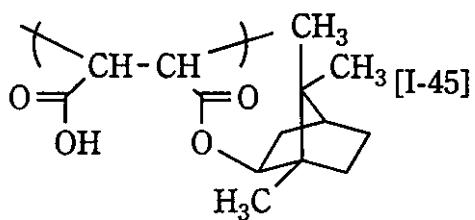
20

30

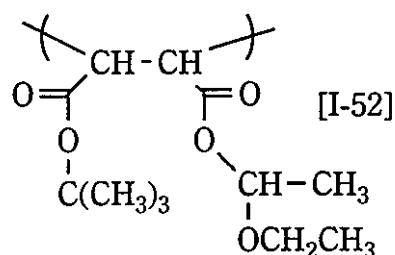
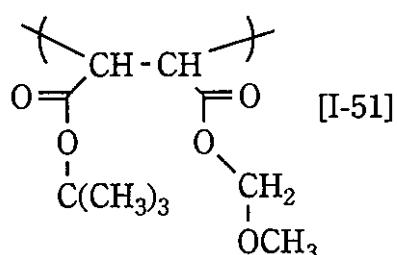
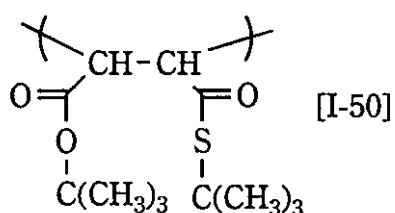
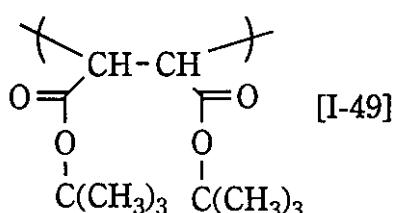
40



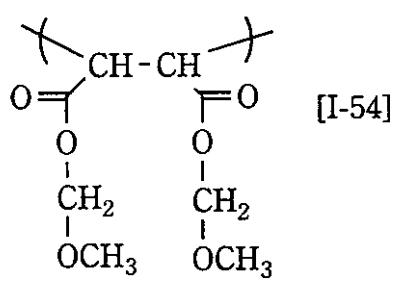
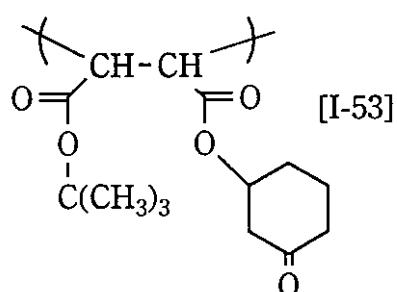
【 0 0 3 6 】
【 化 1 9 】



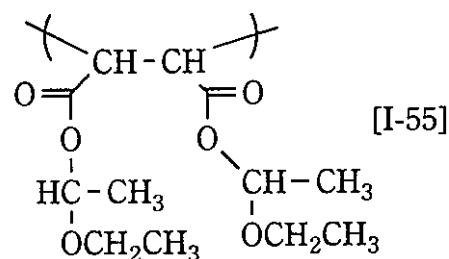
10



20

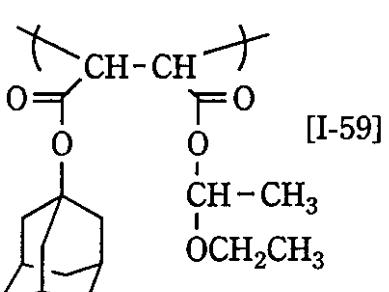
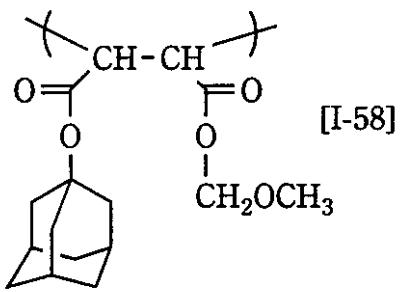
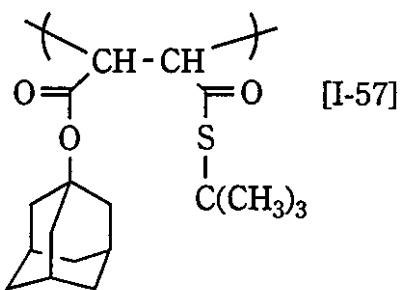
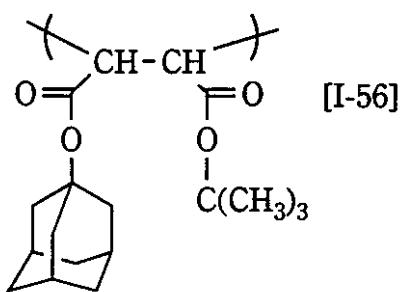


30

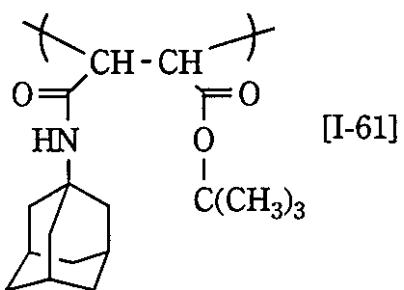
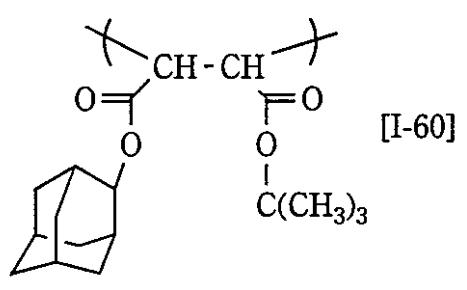


40

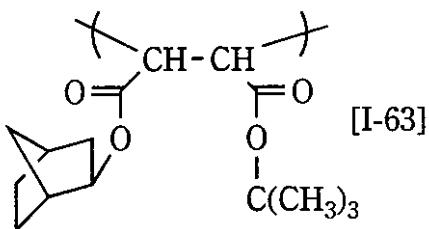
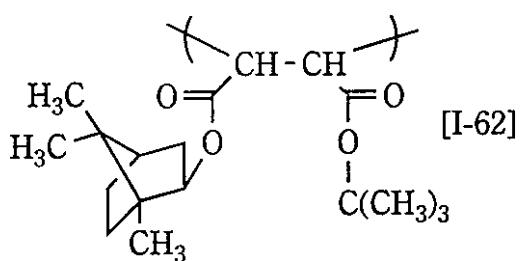
【 0 0 3 7 】
【 化 2 0 】



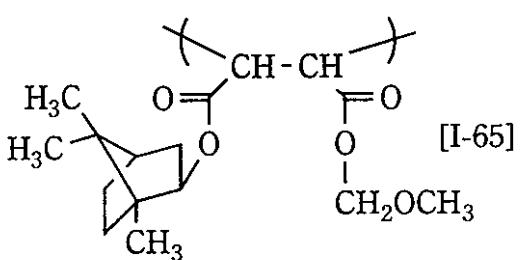
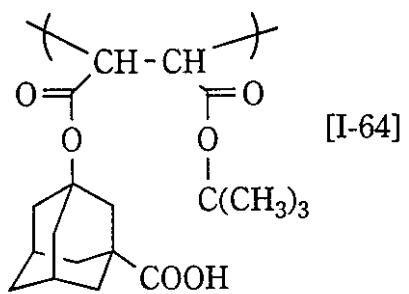
10



20



30



40

【0038】

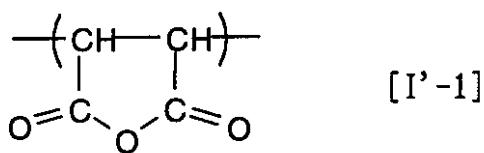
繰り返し単位(I-1)において、Zは、酸素原子、又は = N - R³を表す。R³は水素原子、水酸基、直鎖若しくは分岐を有するアルキル基、又は - OSO₂ - R⁴若しくは - SO₂ - R⁴を表す。R⁴はアルキル基、トリハロメチル基を表す。R⁴のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である

50

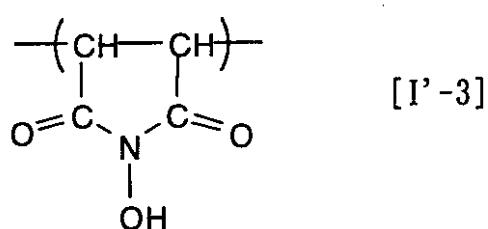
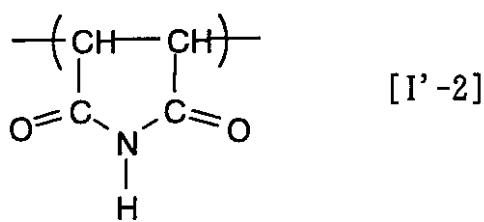
。上記一般式 (III) で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが。本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0039】

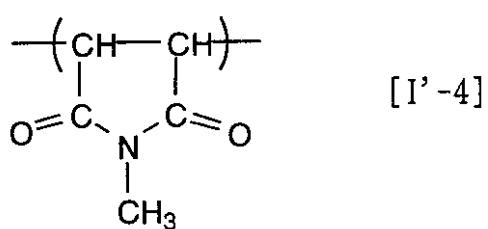
【化21】



10



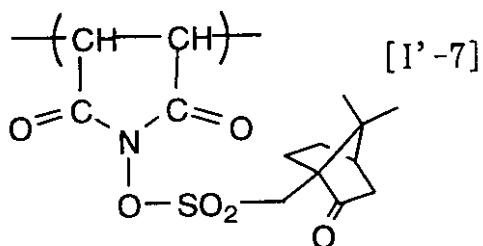
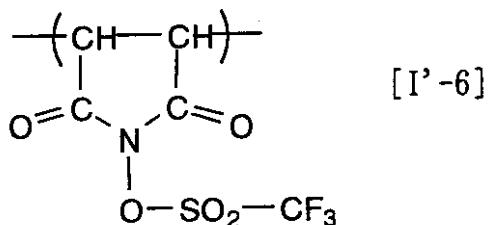
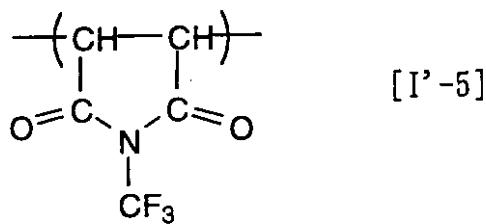
20



30

【0040】

【化22】



〔 0 0 4 1 〕

本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような单量体が該樹脂を構成する繰り返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記单量体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。

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）；

【 0 0 4 2 】

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

10

20

30

40

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) ;

【0043】

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;

【0044】

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;

【0045】

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、カブリル酸アリル、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;

【0046】

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) ;

【0047】

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ルカルボキシレートなど;

【0048】

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) ;

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0049】

本発明で使用する高分子化合物は、所望のレジストの酸素プラズマエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要用件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。

一般的に、本発明で使用する高分子化合物における、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、繰り返し単位を一分子で換算し、全繰り返し単位に対して10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。ま

10

20

30

40

50

た、酸で分解して酸基を発生させることができ基を有する繰り返し単位、好ましくは繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内の少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して5～50モル%であり、好ましくは10～40モル%である。繰り返し単位(II)の含有量は、全繰り返し単位に対して10～90モル%であり、好ましくは15～70モル%、さらに好ましくは20～60モル%である。

【0050】

本発明で使用する高分子化合物は、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体と、一般式(I)と共に重合可能なオレフィン性不飽和結合及び酸で分解して酸基を発生させることができ基を共に有する単量体を重合触媒存在下で共重合することによって得られる。プロック重合でもよく、グラフト重合でもよく、ランダム重合でもよい。規則的重合でも、不規則的重合でもよい。

例えば、一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位を含有する高分子化合物の場合は、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体および一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位に相当する単量体を、重合触媒存在下で共重合することによって得られる。重合触媒としてラジカル重合開始剤を用いる場合には、共重合性の観点から、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体および一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位に相当する単量体にさらに無水マレイン酸を共重合し、得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類との開環エステル化、あるいは加水分解を実施し、その後生成したカルボン酸部を所望の置換基に変換する方法も適用できる。

また、一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位、および一般式(III)で表される繰り返し単位を含有する高分子化合物の場合は、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体、一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位に相当する単量体、および一般式(III)で表される繰り返し単位に相当する単量体を重合触媒存在下で共重合することによって得られる。

別法として、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体に一般式(IIa)の繰り返し単位に相当する単量体にさらに無水マレイン酸を共重合するか、あるいは一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体に無水マレイン酸を共重合したのち、これら得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を部分的に、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類との開環エステル化、あるいは加水分解して合成する方法もある。

【0051】

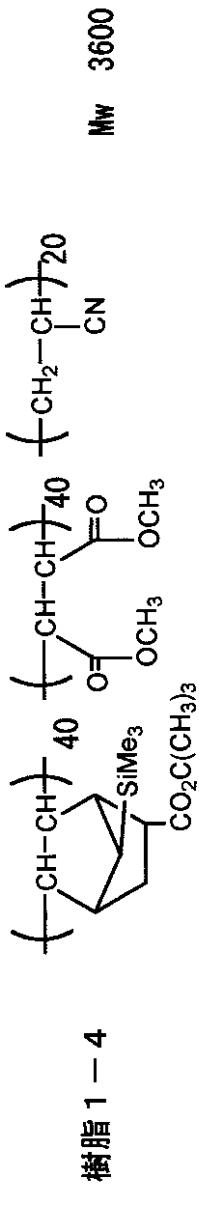
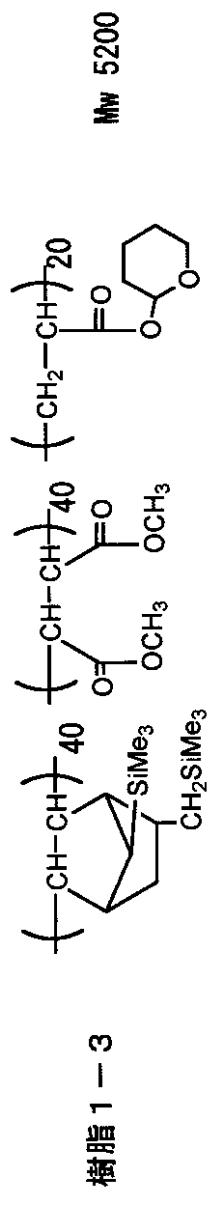
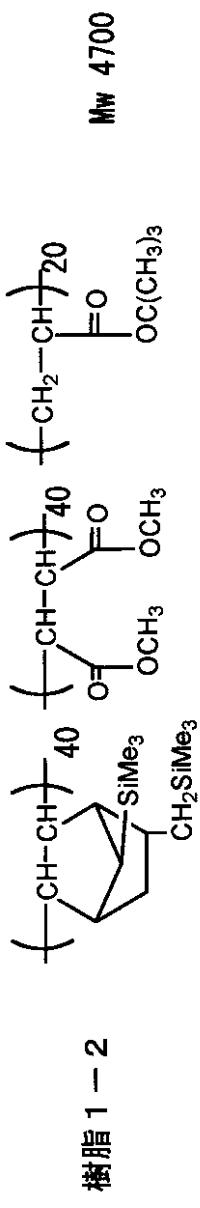
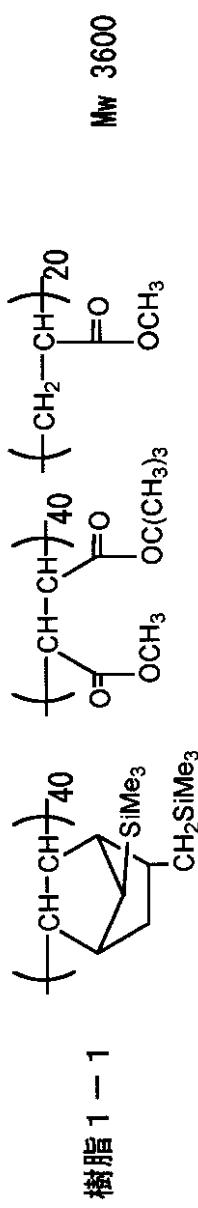
本発明で使用する高分子化合物の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッティング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、そこに含める高分子化合物の組成物全体中の配合量は、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。

以下、具体例を示すが、本発明に係る樹脂の範囲はこれに限定されない。

【0052】

【化23】

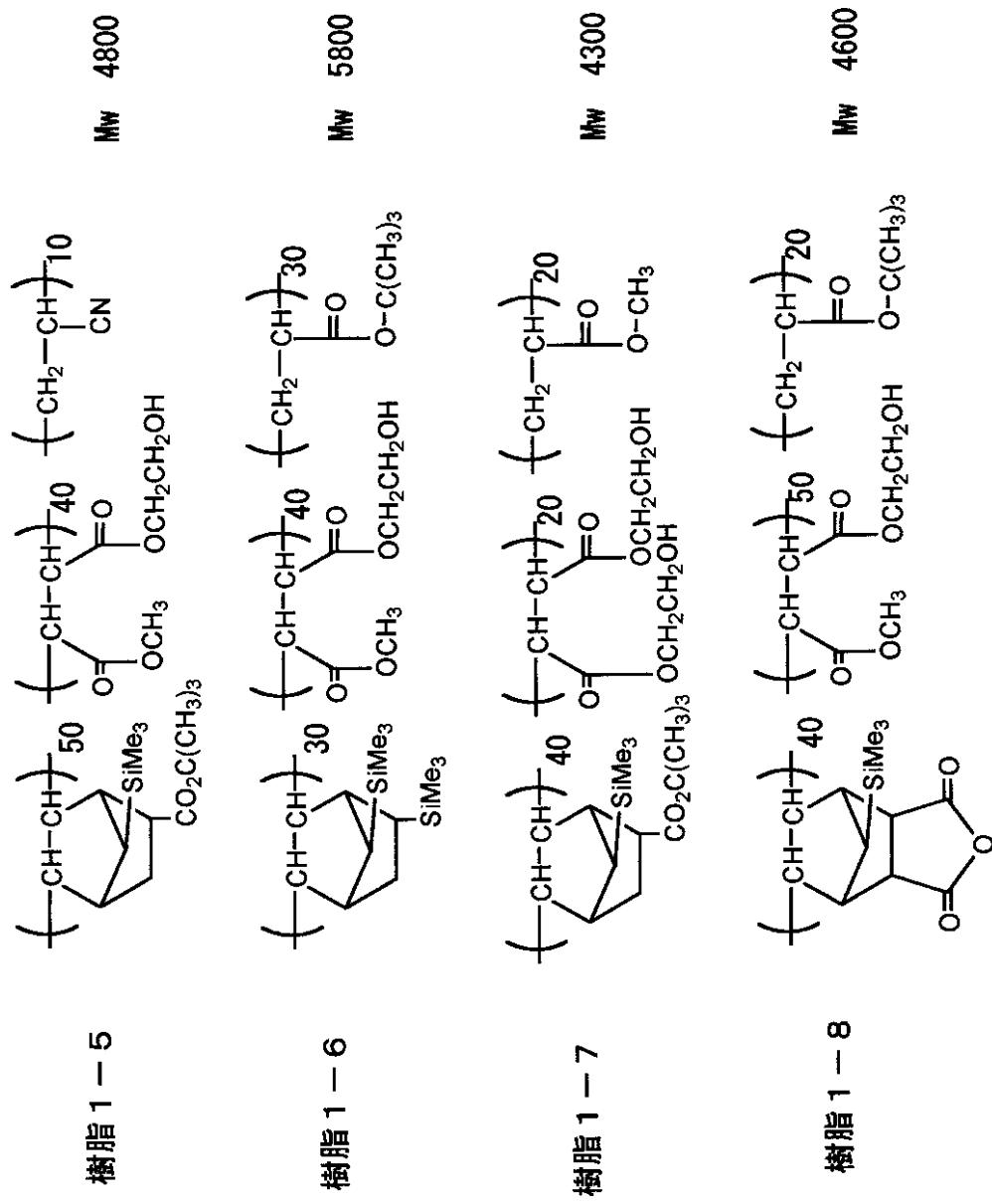


【 0 0 5 3 】
【 化 2 4 】

10

20

30

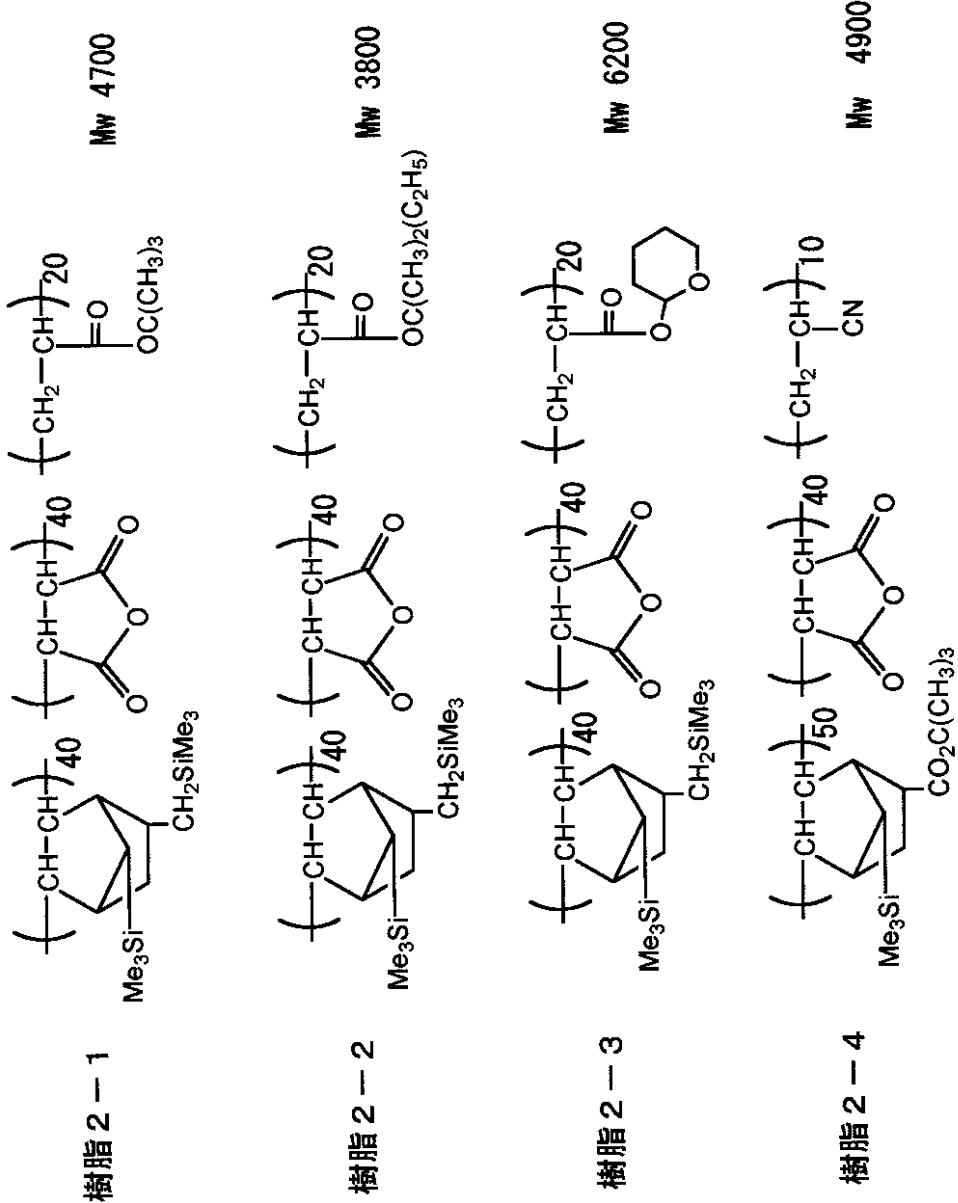


【0 0 5 4】
【化 2 5】

10

20

30

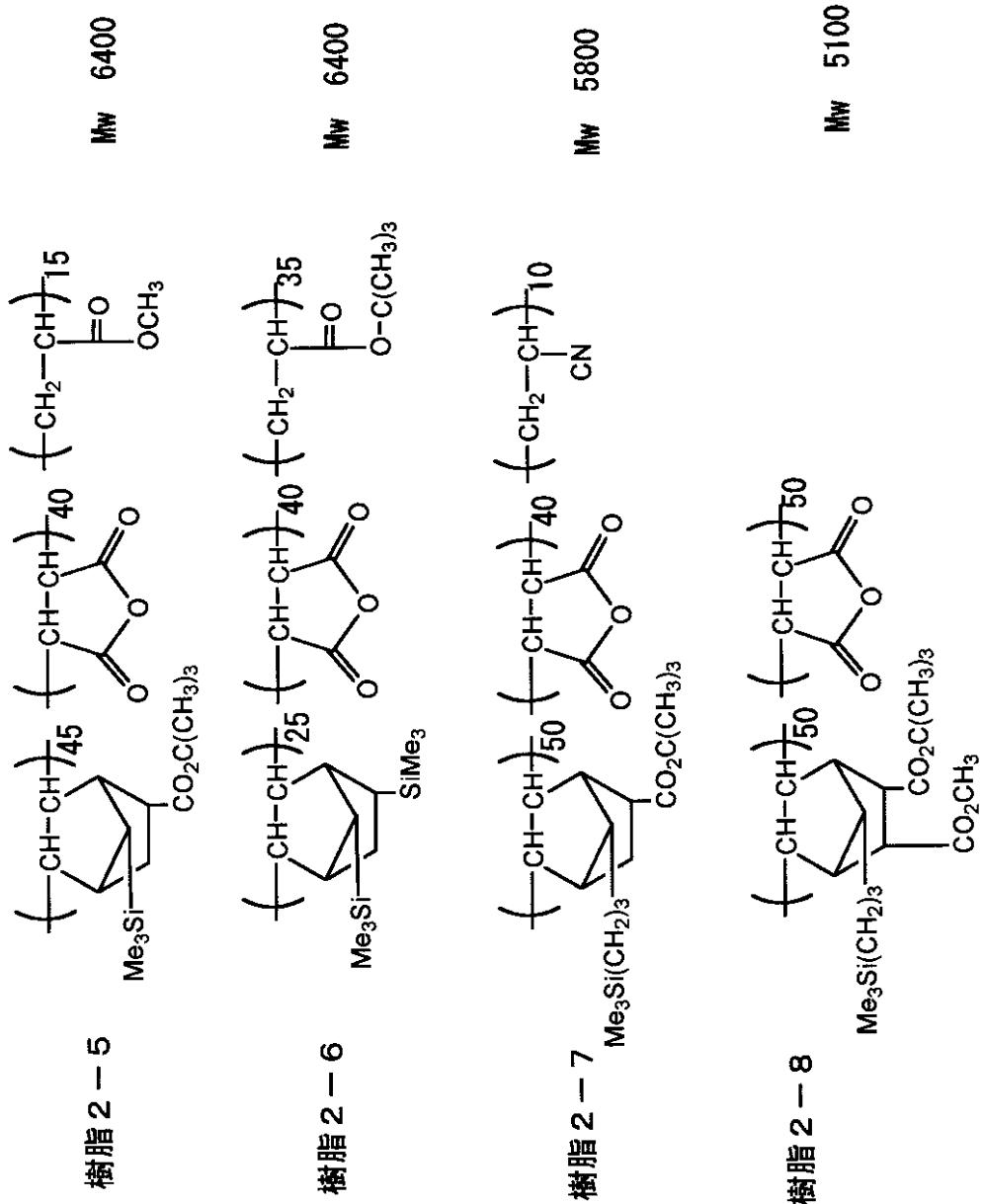


【0 0 5 5】
【化 2 6】

10

20

30



【 0 0 5 6 】

次に (B) 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について説明する。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、i 線、KrF エキシマーレーザー光、ArF エキシマーレーザー光、電子線、X 線、分子線またはイオンビームにより酸を発生させる化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して用いることができる。

なかでも、活性光線または放射線の照射により分解して有機スルホン酸を発生する化合物が好適に使用できる。

この様な化合物としては、以下のものが挙げられる。

(B1) 有機スルホン酸アニオンをカウンターアニオンとして有するスルホニウム塩化合物

(B2) 有機スルホン酸アニオンをカウンターアニオンとして有するヨードニウム塩化合物

(B3) 有機ジスルホン誘導体化合物

(B4) イミノスルホネート誘導体化合物

(B5) ジアゾジスルホン誘導体化合物

(B6) ジアゾケトスルホン誘導体化合物

以下これらについて、例示する。

【0057】

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(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、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ート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、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。

【0058】

10

20

30

40

50

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。

〔 0 0 5 9 〕

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。

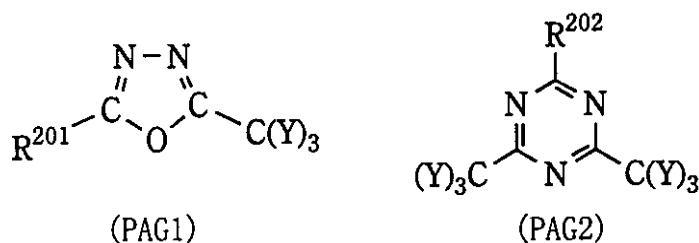
[0 0 6 0]

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。

[0 0 6 1]

【化 2.7】



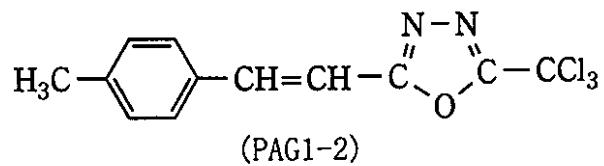
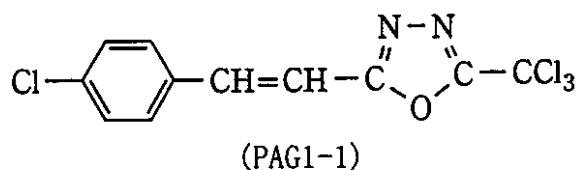
【 0 0 6 2 】

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。

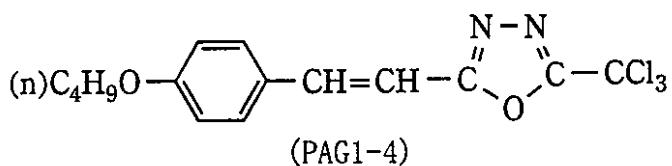
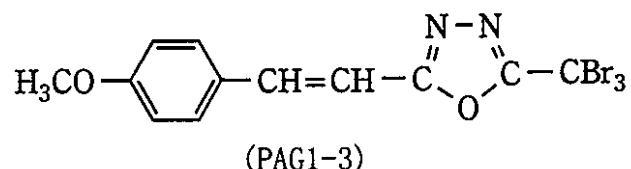
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

〔 0 0 6 3 〕

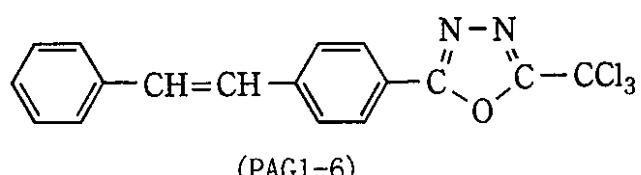
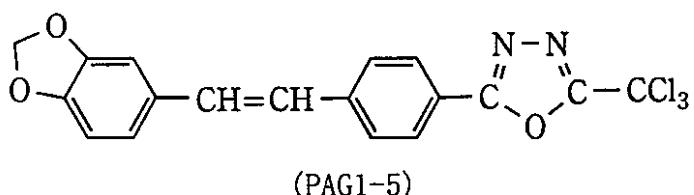
【化 2 8】



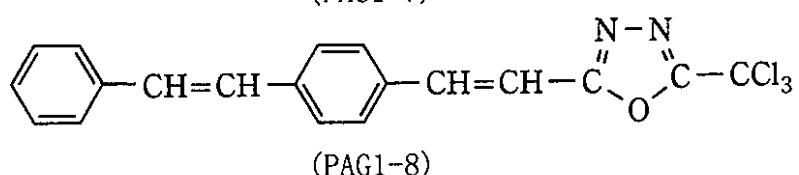
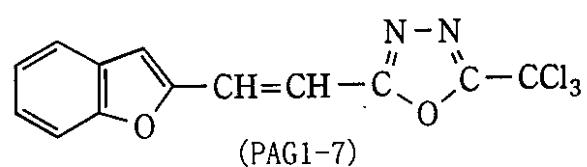
10



20

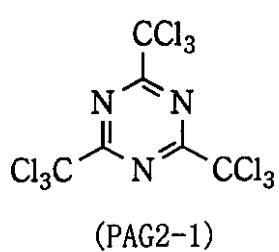


30

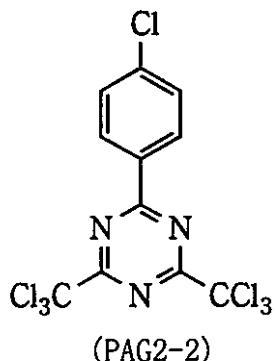


40

【 0 0 6 4 】
【 化 2 9 】

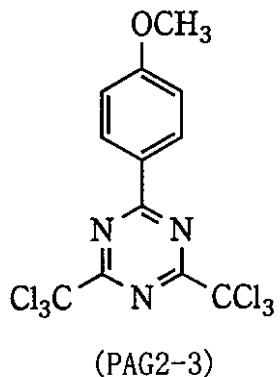


(PAG2-1)

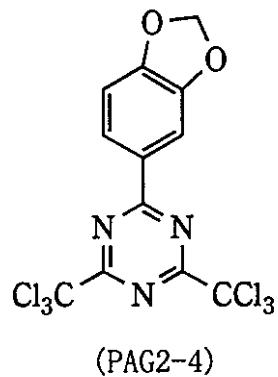


(PAG2-2)

10

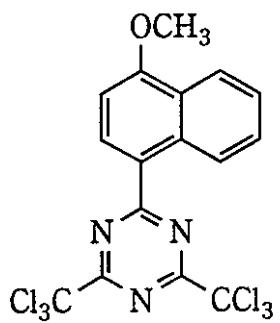


(PAG2-3)

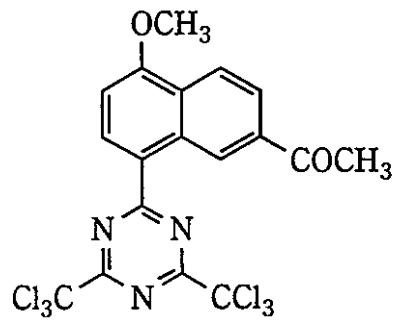


(PAG2-4)

20

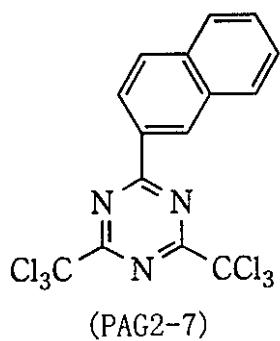


(PAG2-5)

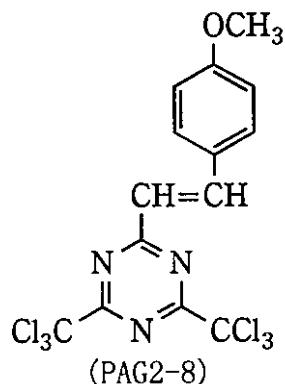


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

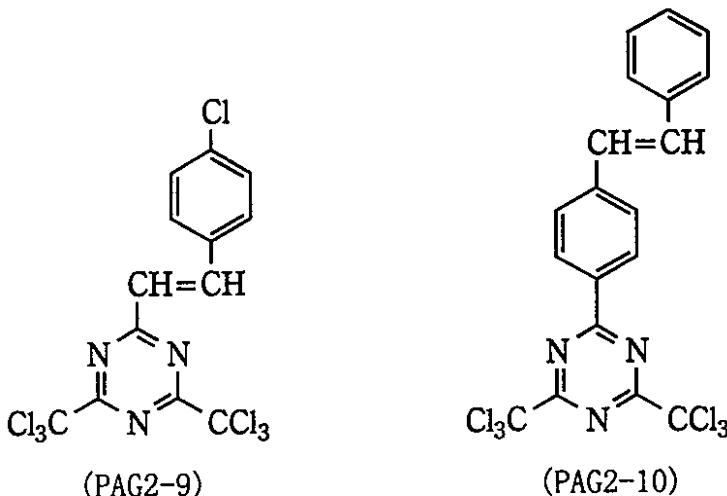


(PAG2-8)

40

【 0 0 6 5 】

【 化 3 0 】



10

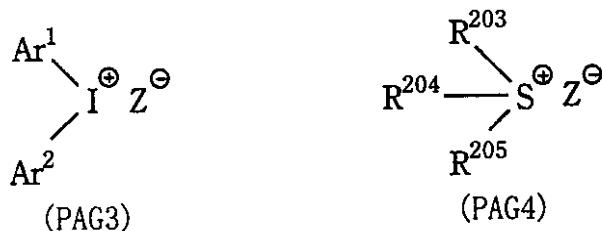
【0066】

(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。

【0067】

【化31】

20



30

ここで式 Ar¹、Ar²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、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0069】

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵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、ヒロド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。

40

【0070】

Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻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。

【0071】

またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²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。

50

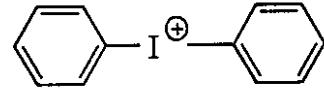
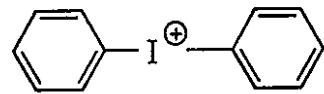
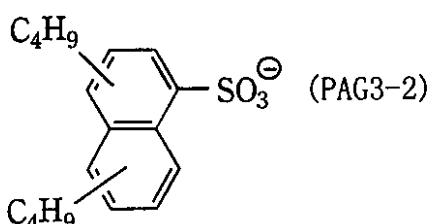
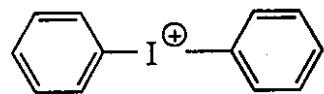
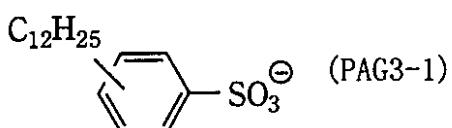
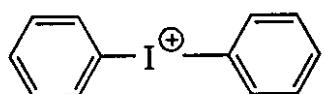
【0072】

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。

【0073】

【化32】

2

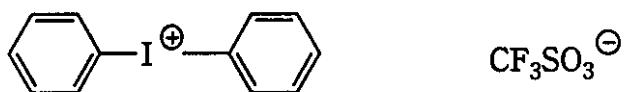


10

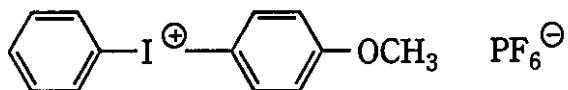
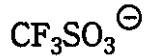
20

【0074】

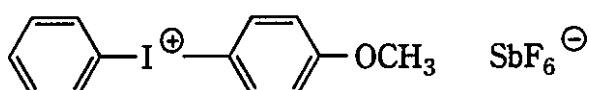
【化33】



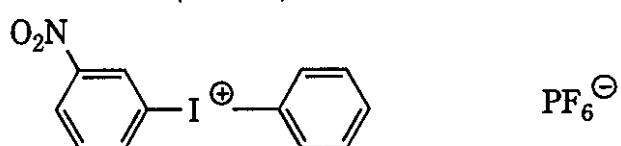
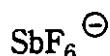
(PAG3-5)



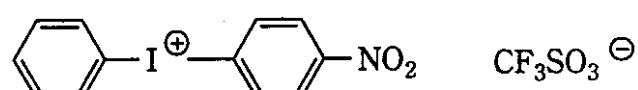
(PAG3-6)



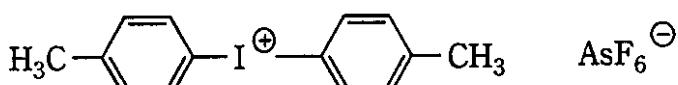
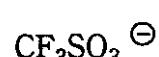
(PAG3-7)



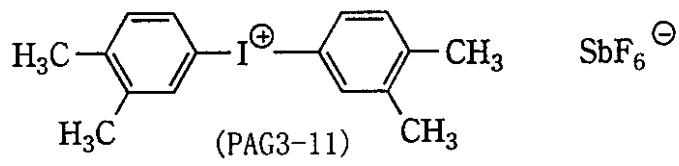
(PAG3-8)



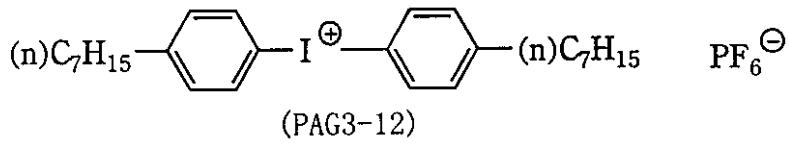
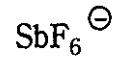
(PAG3-9)



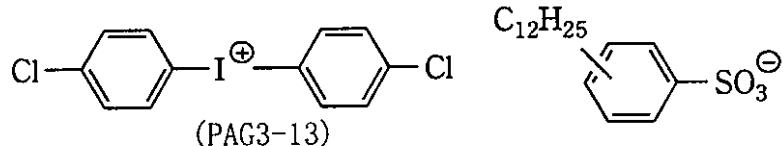
(PAG3-10)



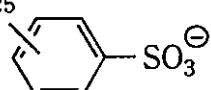
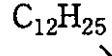
(PAG3-11)



(PAG3-12)

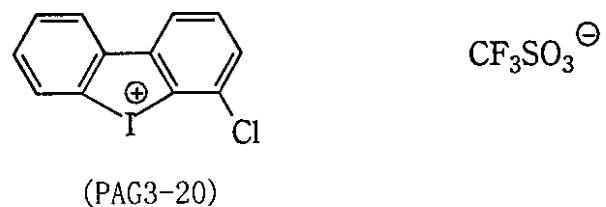
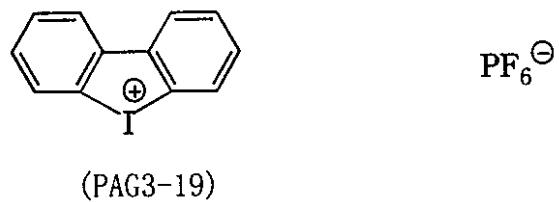
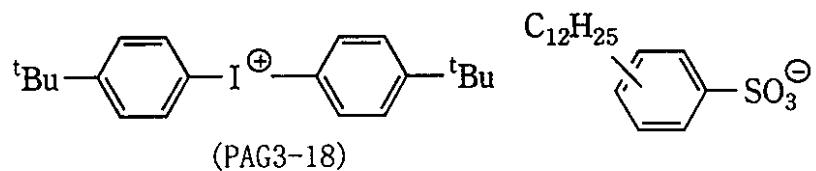
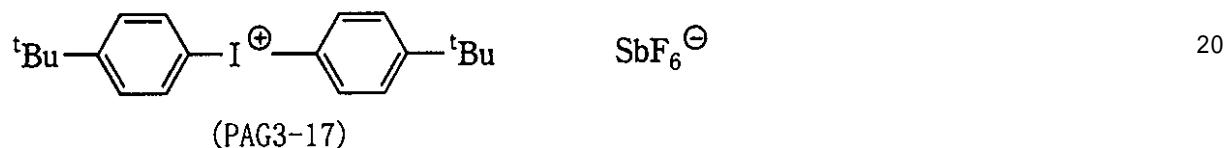
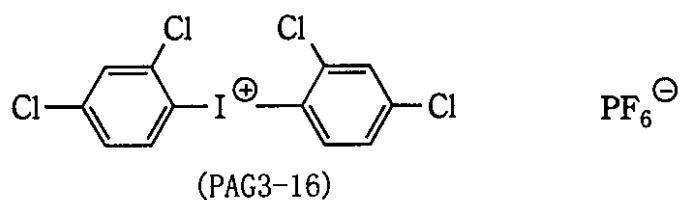
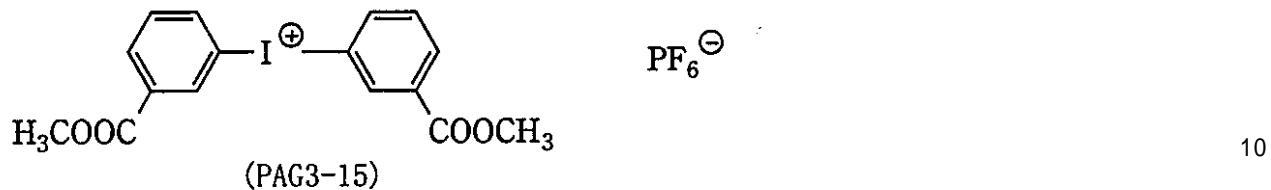
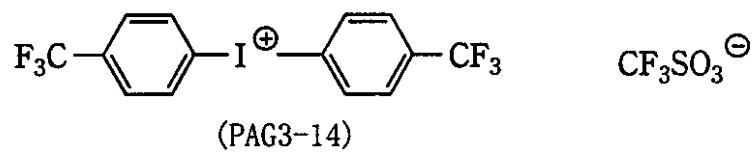


(PAG3-13)

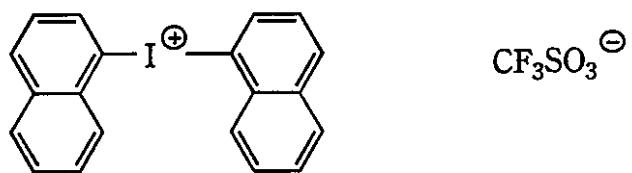


【0075】

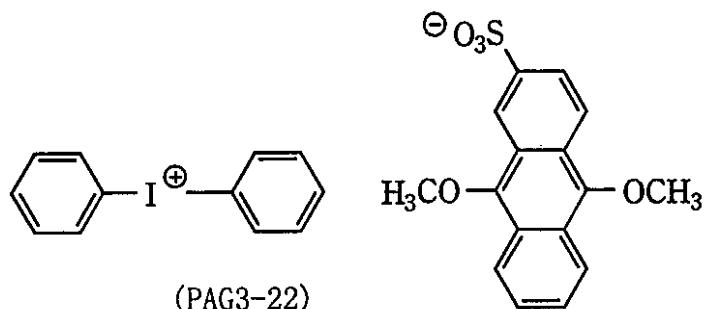
【化34】



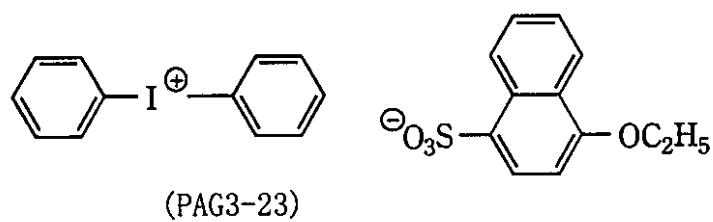
【0 0 7 6】
 【化35】



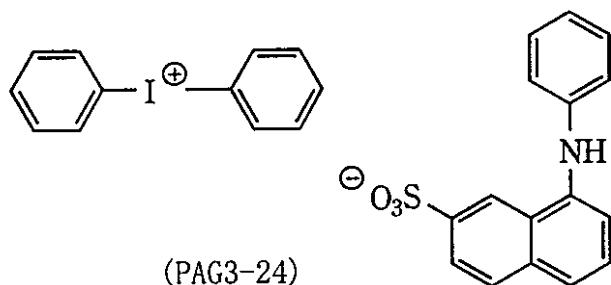
(PAG3-21)



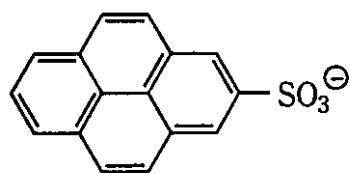
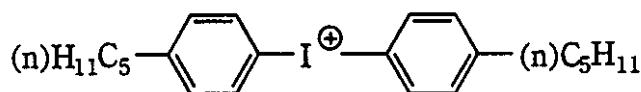
(PAG3-22)



(PAG3-23)

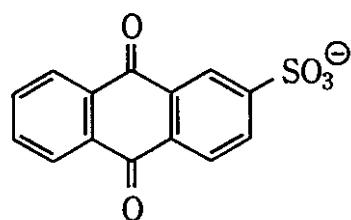
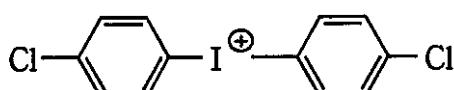


【 0 0 7 7 】
【 化 3 6 】



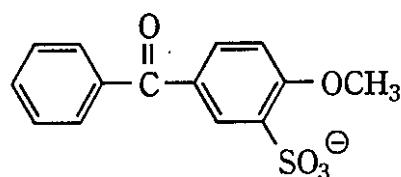
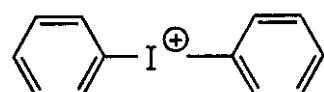
(PAG3-25)

10



20

(PAG3-26)

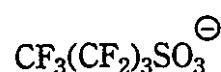
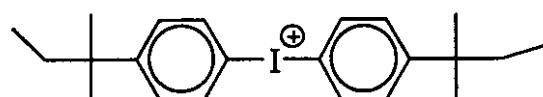


30

(PAG3-27)

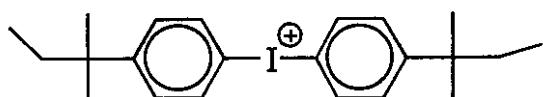
【 0 0 7 8 】

【 化 3 7 】



40

(PAG3-28)

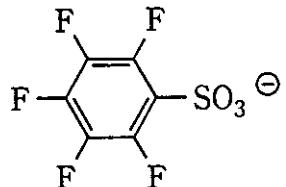
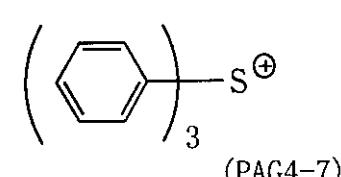
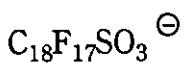
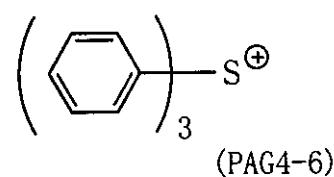
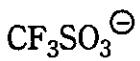
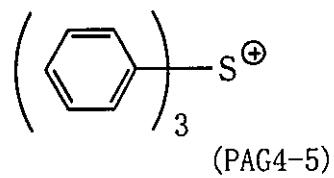
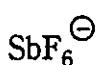
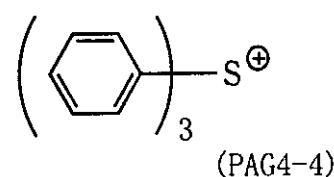
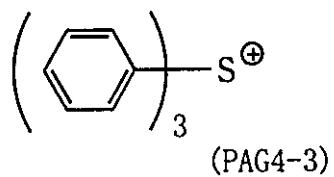
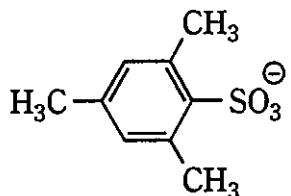
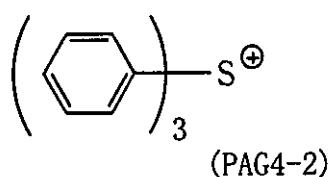
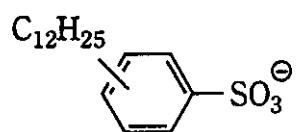
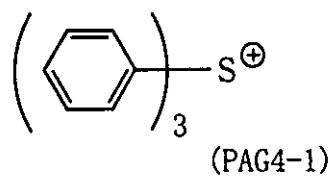


(PAG3-29)

50

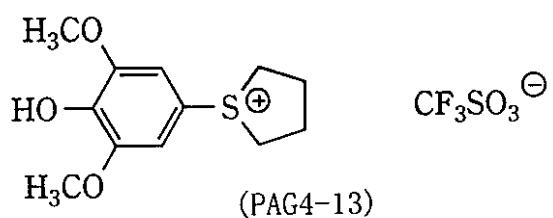
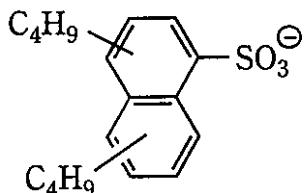
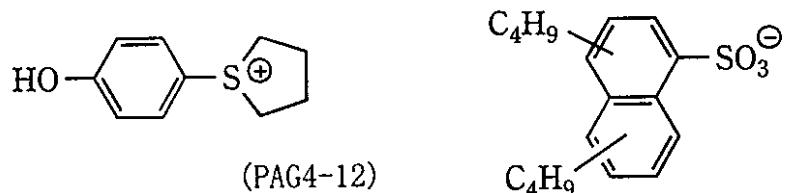
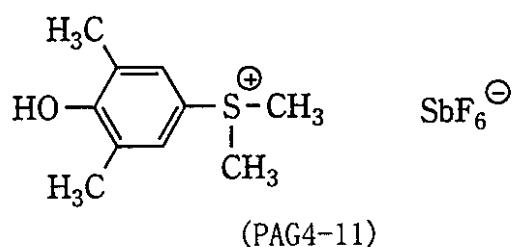
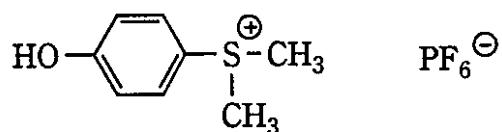
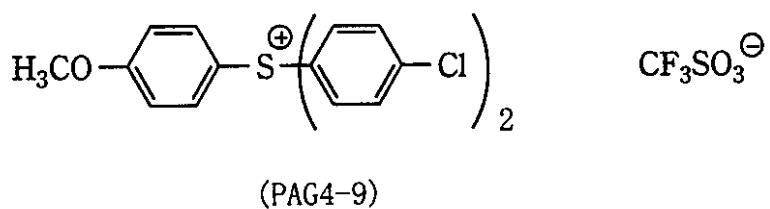
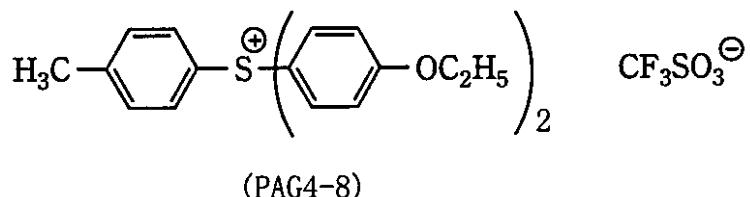
【0079】

【化38】

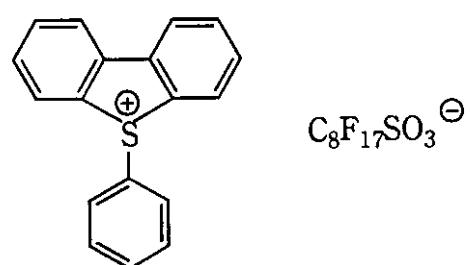
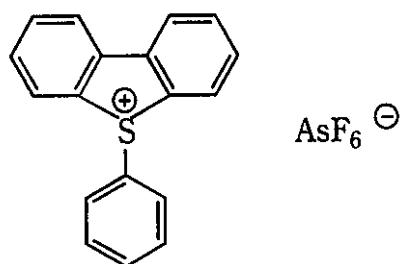
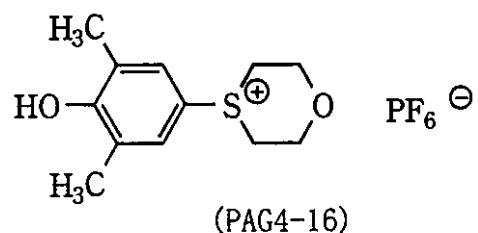
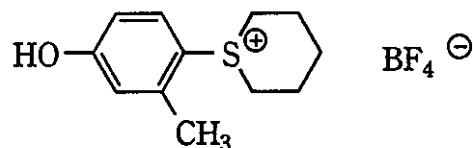
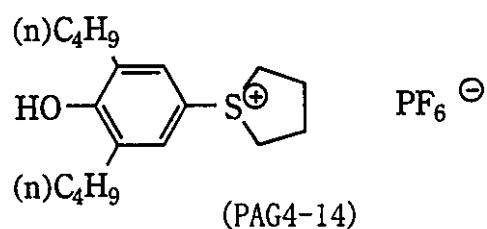


【0080】

【化39】



【0 0 8 1】
 【化 4 0】



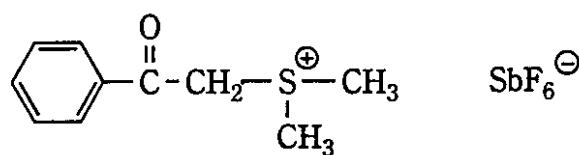
【 0 0 8 2 】
 【 化 4 1 】

10

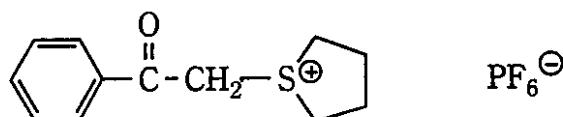
20

30

40

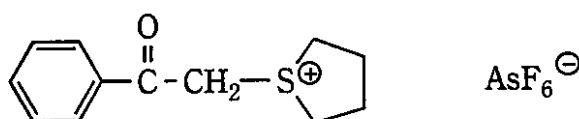


(PAG4-19)



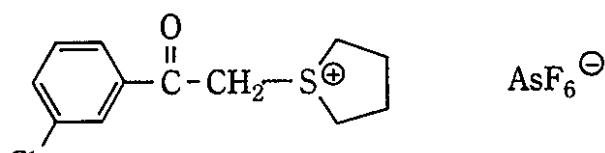
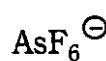
10

(PAG4-20)

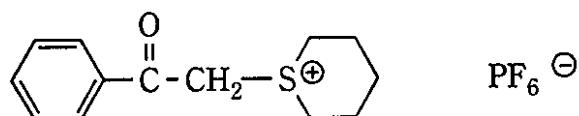
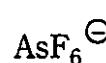


(PAG4-21)

20

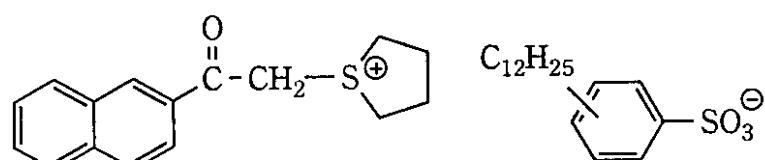
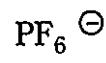


(PAG4-22)



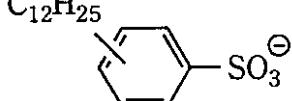
30

(PAG4-23)

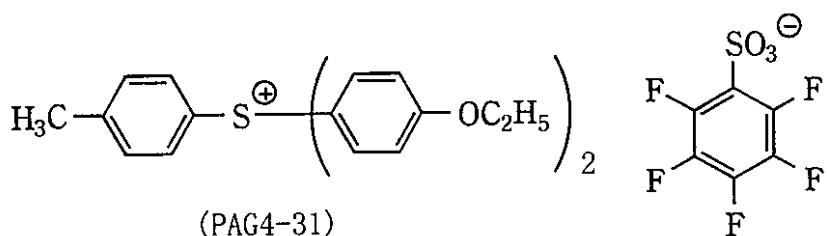
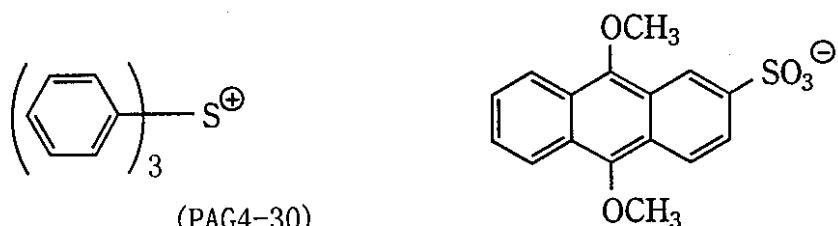
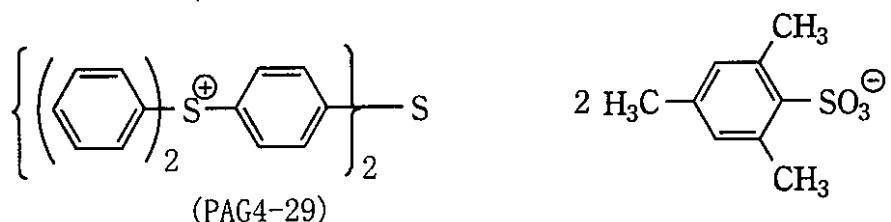
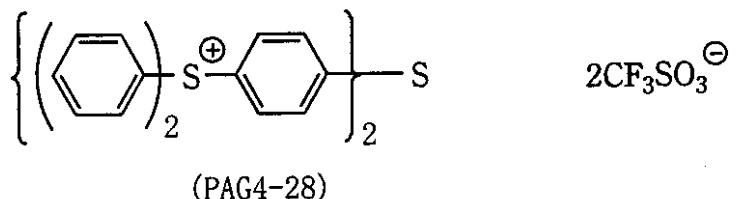
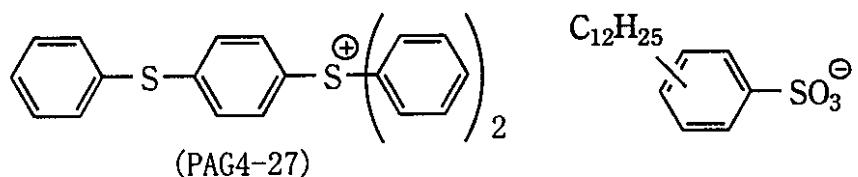
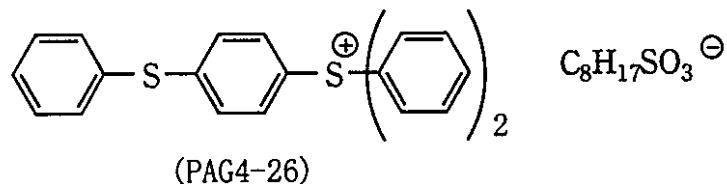
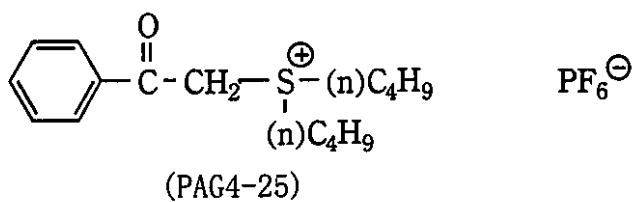


(PAG4-24)

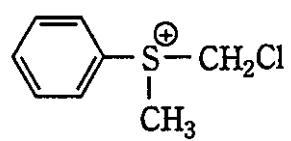
40



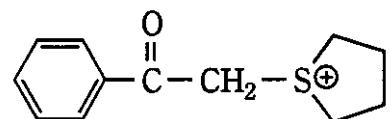
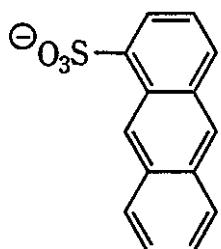
【 0 0 8 3 】
 【 化 4 2 】



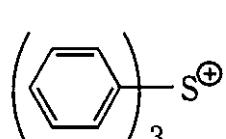
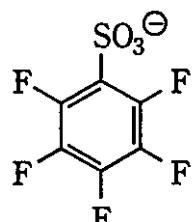
【0084】
【化43】



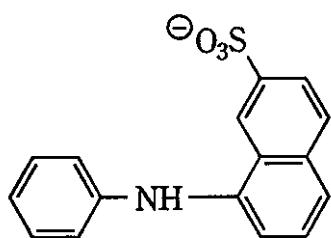
(PAG4-32)



(PAG4-33)



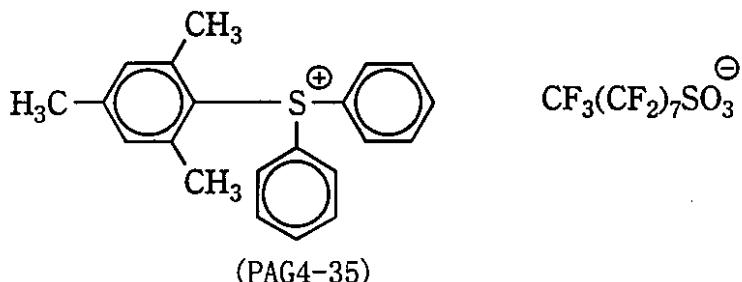
(PAG4-34)



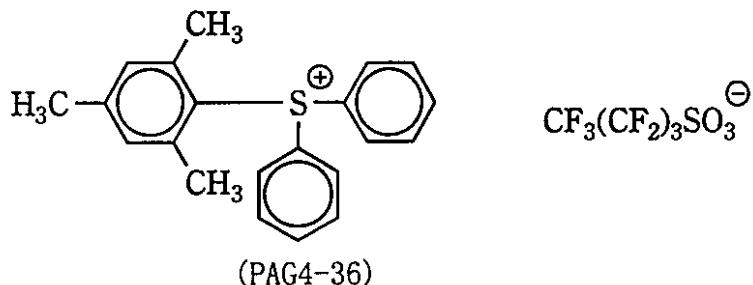
10

20

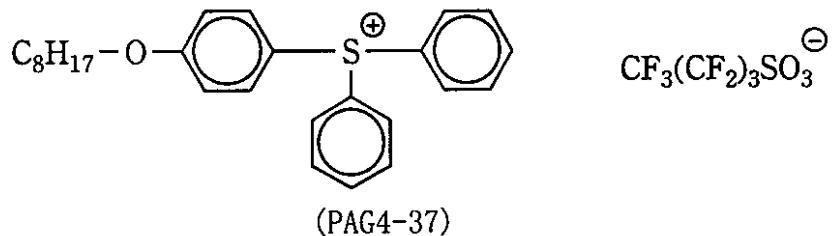
【 0 0 8 5 】
【 化 4 4 】



10



20



30

【0086】

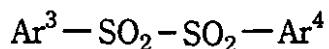
一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J.Org.Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J.Am.Chem.Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed., 18, 2677 (1980)、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。

【0087】

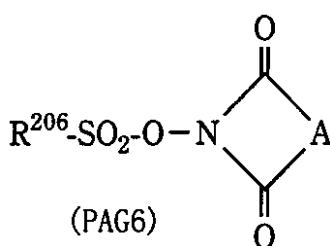
(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0088】

【化45】



(PAG5)



40

(PAG6)

50

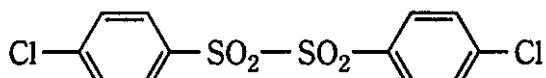
【0089】

式中、 $A r^3$ 、 $A r^4$ 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。

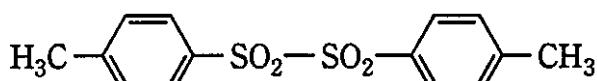
【0090】

【化46】

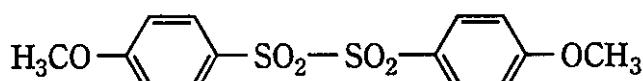


10

(PAG5-1)

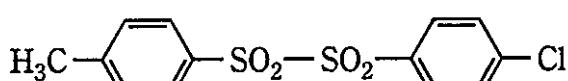


(PAG5-2)

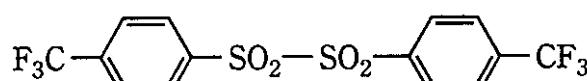


20

(PAG5-3)

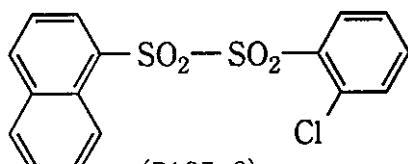


(PAG5-4)

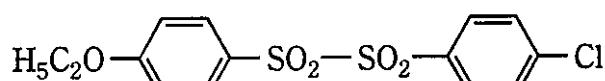


30

(PAG5-5)

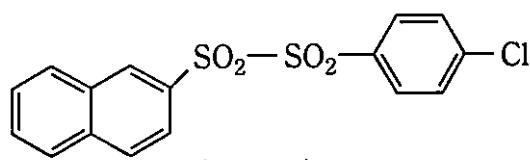


(PAG5-6)



40

(PAG5-7)

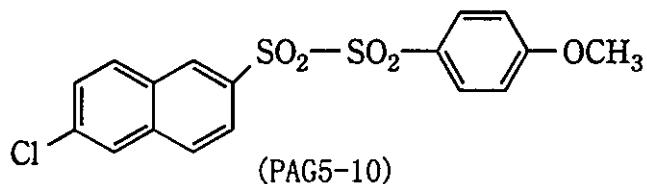
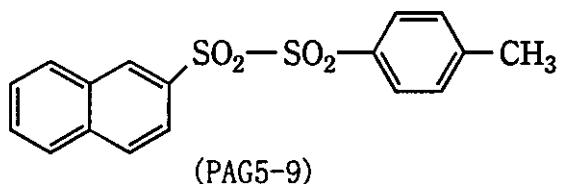


(PAG5-8)

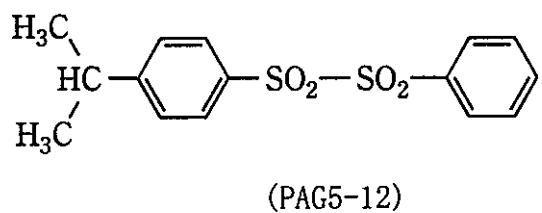
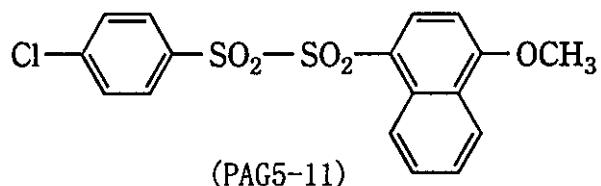
【0091】

50

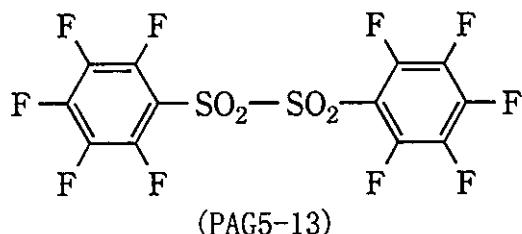
【化47】



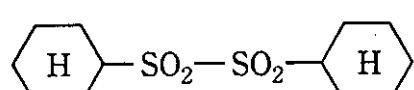
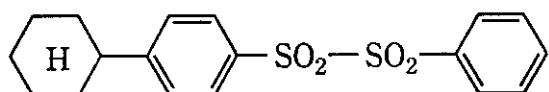
10



20



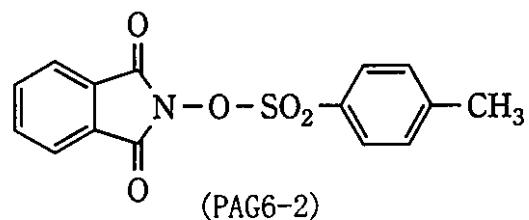
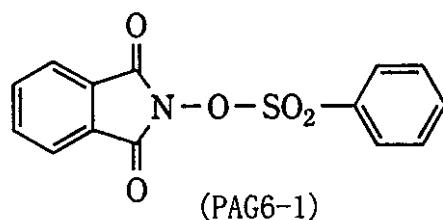
30



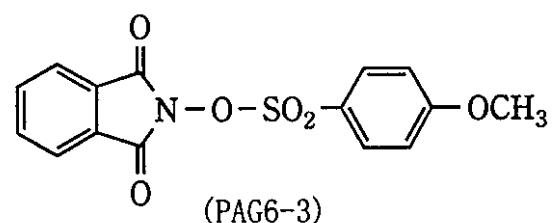
40

【0092】

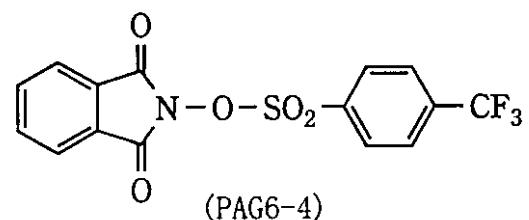
【化48】



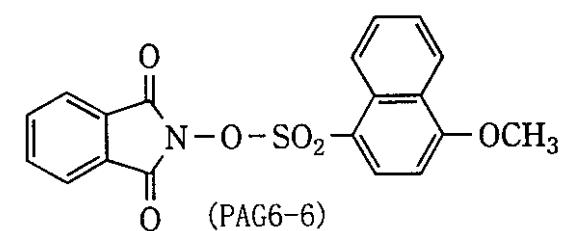
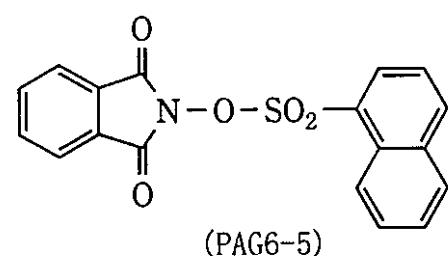
10



20

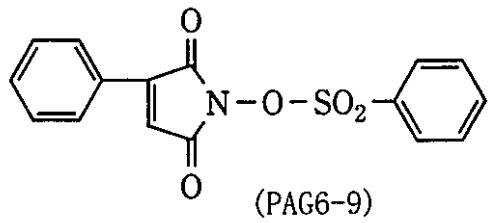
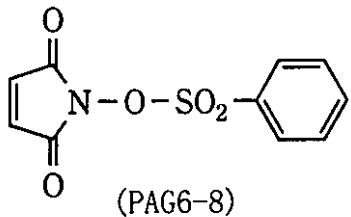
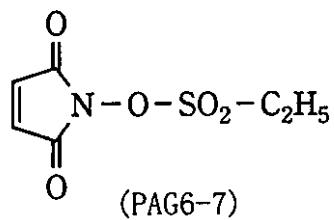


30

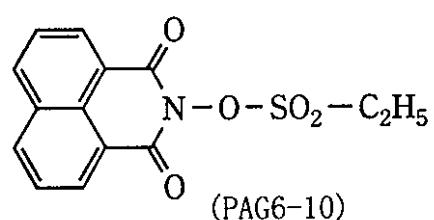


40

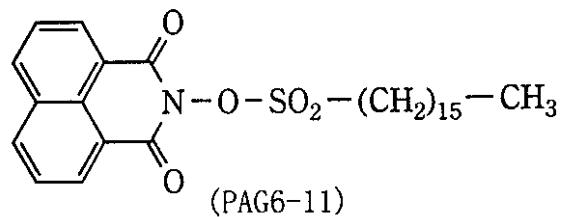
【 0 0 9 3 】
【 化 4 9 】



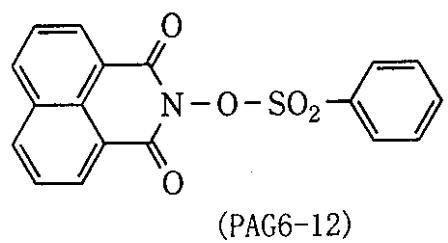
10



20

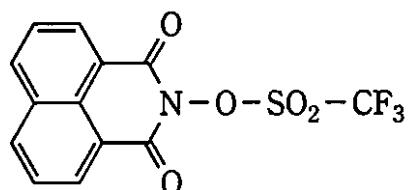


30

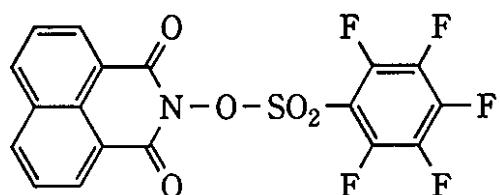


40

【 0 0 9 4 】
 【 化 5 0 】

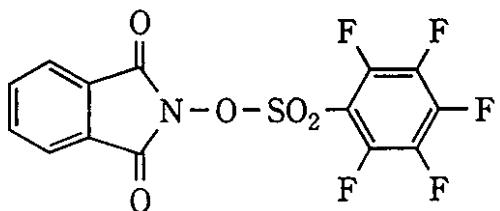


(PAG6-13)



10

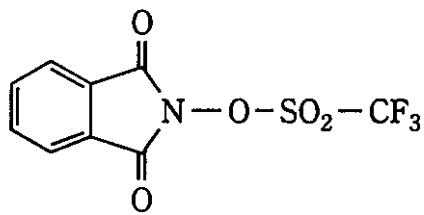
(PAG6-14)



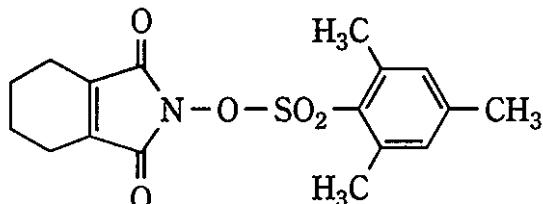
20

(PAG6-15)

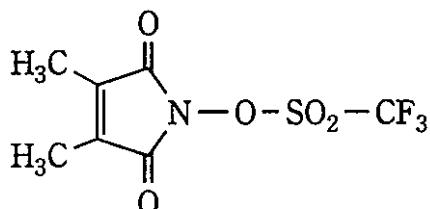
【 0 0 9 5 】
【 化 5 1 】



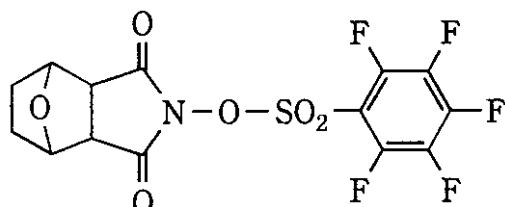
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

10

20

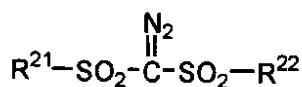
30

【0096】

(4) 下記一般式 (PAG7) で示されるジアゾジスルホン誘導体化合物

【0097】

【化52】



40

PAG 7

【0098】

ここで R^{21} , R^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。

ここでアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 20 までの直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基もしくはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基としては、炭素数 6 ~ 10 の置換基を有していても良いアリール基が好まし

50

い。ここで置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アセチル基などが挙げられる。

ジアゾジスルフォン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ヘプチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(オクチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ノニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(デシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ドデシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2、4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2、5-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3、4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2、4、6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2、4-ジフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2、4、6-トリフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-ニトロフェニルスルホニル)ジアゾメタン

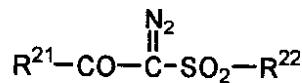
【0099】

(4) 下記一般式(PAG8)で示されるジアゾケトスルホン誘導体

【0100】

【化53】

/



PAG8

【0101】

ここでR²¹、R²²は、上記(PAG7)のR²¹、R²²と同義である。

ジアゾケトスルフォン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

メチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、

メチルスルホニル-4-ブロモベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-4-ブロモベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-2-メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3-メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3-メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3-クロロベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-クロロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-3-クロロベンゾイル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4-クロロフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4-フルオロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4-フルオロフェニル-ジアゾメタン

10

20

30

40

50

上記 (PAG1) ~ (PAG8) のそれぞれにおいて、活性光線または放射線の照射によりフッ素化有機スルホン酸を発生する化合物が、感度およびラインパターンのエッヂラフネスが良好なことから、特に好ましい。

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。

10

【0102】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、(E) 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少なくとも 1 種の界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物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、250 nm 以下、特に 220 nm 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。

20

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。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。

【0103】

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。

30

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。

【0104】

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、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。

【0105】

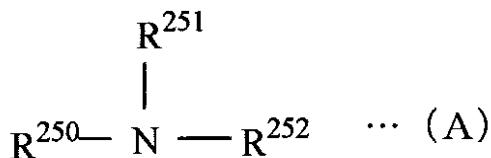
次に、本発明に用いられる (D) 有機塩基性化合物について説明する。

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を配合することができる。これにより、保存時の安定性向上及び P E D による線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) 構造を挙げることができる。

40

【0106】

【化 54】

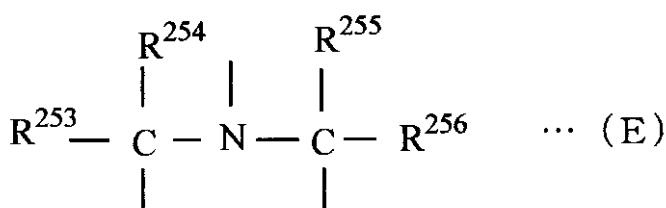
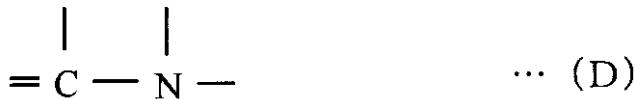
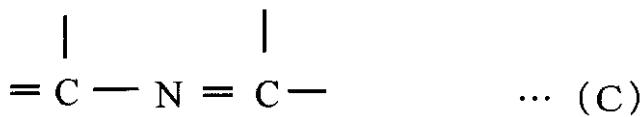
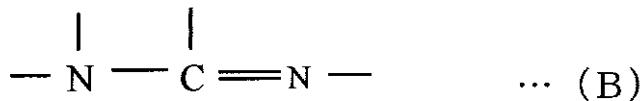


【0107】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一又は異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。 10

【0108】

【化55】



【0109】

上記式(E)中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一又は異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す。 40

【0110】

さらに好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換の 50

アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

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

【0111】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0112】

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、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0113】

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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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。

【0114】

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

10

20

30

40

50

ビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの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。

【0115】

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、マ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。

【0116】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト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、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

【0117】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッティングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッティング装置、及びエッティング条件にも依存するが、エッティング選択比（下層と上層レジストとのエッティング速度比）は10~100と充分大きく取ることができる。

また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FH-iシリーズあるいはオーリン社製O-iRシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンドルコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンドルコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。

得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより

10

20

30

40

50

、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0118】

次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマアッシングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平坂形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。

さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトエッチング操作においてなんら変質（硬化等）されていないので、各公知のフォトレジスト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0119】

【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1-1）（樹脂（1-1）の合成）>

一般式（I）で示す繰り返し単位を含む共重合体樹脂の例として既に示した樹脂1-1と構造式を同一とする樹脂（1-1）を下記のように合成した。

シクロペンタジエニルトリメチルシラン55.2g、アリルトリメチルシラン46gおよびトルエン300mlを窒素下、オートクレーブ中に仕込み、120に加熱した。10時間反応させた後、トルエンを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、中間体となるオレフィンを得た。収率32%。

この中間体オレフィン25.2g、無水マレイン酸9.8g、アクリル酸メチル4.3gを乾燥THF40gに加えた後、窒素気流下65に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬（株）製開始剤V-65を前記モノマーの総モル数の10mol%加え反応を開始させた。

6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、ヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しづつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン/アセトン（8/2）にて洗浄、乾燥した後、アセトン100mlに溶かし、そこへt-ブタノール10gおよび4-ジメチルアミノピリジン12.2gを添加し、80で6時間反応させた。

反応液の温度が20に下げたところでヨウ化メチル15gを加え、室温にて6時間反応させた。減圧で溶媒を留去し、濃縮させた後、ポリマーを蒸留水1Lに投入し、再沈した。

ついで減圧で乾燥を行い、樹脂（1-1）を得た。得られた樹脂（1-1）の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で3600であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPCの面積比で4%であった。

上記と同様な方法で樹脂（1-2）～（1-8）を得た。

なお、上記樹脂（1-1）～（1-8）の各繰り返し単位の構造（モル比率）と重量平均分子量は、前述の通りである。

10

20

30

40

50

【0120】

<合成例(2-1)(樹脂(2-1)の合成)>

シクロペニタジエニルトリメチルシラン55.2g、アリルトリメチルシラン46gおよびトルエン300m1を窒素下、オートクレーブ中に仕込み、120に加熱した。

10時間反応させた後、トルエンを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、中間体となるオレフィンを得た。収率32%。

この中間体オレフィン25.2g、無水マレイン酸9.8gおよびt-ブチルアクリレート12.8gを乾燥THF34gに加えた後、窒素気流下65に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬(株)製開始剤V-65を前記モノマーの総モル数の10m01%加え反応を開始させた。

6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しづつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン/アセトン(8/2)にて洗浄した後、乾燥して、樹脂(2-1)を得た。

得られた樹脂(2-1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で3800であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPCの面積比で3%であった。

上記と同様な方法で樹脂(2-2)~(2-8)を得た。各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量は前述のとおりである。

10

20

30

【0121】

(実施例1-1)

酸分解性ポリマー成分として樹脂(1-1)を2g、露光により酸を発生する化合物成分として、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート0.12gおよびDBU0.012g、下記の界面活性剤W-1をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.2gに溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過してシリコン含有レジストを得た。

シリコンウェハーにFHi-028Dレジスト(フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト)をキャノン製コーティング装置CDS-650を用いて塗布し、90、90秒ベークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したシリコン含有レジストを塗布、90、90秒ベークして0.20μmの膜厚で塗設した。

【0122】

こうして得られたウェハーをArFステッパーに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリノス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、感度33mJ/cm²で0.15μmのライン/スペースが解像していた。断面の矩形性は評価Aであった。

なお、断面の矩形性は次のようにして3段階評価にて比較した。すなわち、基板とレジストパターンの側壁との角度を測定し、80°以上90°以下をA評価、70°以上80°未満のものをB評価、70°未満のものをC評価とした。さらに上記ウェハーをアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッティング装置を用い、エッティングガスを酸素とし、圧力20ミリトール、印加パワー100mW/cm²の条件で15分間エッティング処理した。その結果を走査型電子顕微鏡で観察した。0.16μmパターンの寸法シフトは0.009μmであった。

ラフネスは、0.15μmのラインアンドスペースパターンにおけるラインエッジ部分のラフネスの大きさをSEMにて観察して目視評価した。良好な方から順にA,B,Cの3段階で評価し、ラインエッジにラフネス(凹凸)が殆ど見られないものをAとし、ラインエッジにラフネス(凹凸)が少し見られるものをBとし、ラインエッジにラフネス(凹凸)

40

50

) が明らかに見られるものを C とした。

【 0 1 2 3 】

【表 1】

表 - 1 (その 1)

実施例	(a)成分 樹脂構造	分子量	酸発生剤	溶剤	有機塩基 化合物	界面 活性剤
1 - 1	樹脂(1)	5 6 0 0	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフ ^ア ロビ ^ル フェニルスルホネート	PGMEA	D B U	W - 1
1 - 2	樹脂(2)	5 6 0 0	トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロエニルスルホネート	PGMEA	D B U	W - 1
1 - 3	樹脂(3)	5 1 0 0	ビス(p-t-アミルフェニル)ヨードニウム トシレート	PGMEA	T P I	W - 1
1 - 4	樹脂(4)	5 1 0 0	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフ ^ア ロビ ^ル フェニルスルホネート	EL	D M A P	W - 1
1 - 5	樹脂(5)	4 4 0 0	ジフェニルヨードニウム トリフレート	PGMEA	D B U	W - 2
1 - 6	樹脂(6)	4 4 0 0	トリフェニルスルホニウム p-ド ^テ シルフェニルスルホネート	EL	T P I	W - 3
1 - 7	樹脂(7)	6 4 0 0	トリフェニルスルホニウム ナノフルオロフ ^ア タノスルホネート	PGMEA	D B U	W - 2
1 - 8	樹脂(8)	6 4 0 0	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフ ^ア ロビ ^ル フェニルスルホネート	EL	D B U	W - 4
1 - 9	樹脂(1)	6 8 0 0	トリフェニルスルホニウム トシレート ジフェニルヨードニウム トリフレート (80/20)	PGMEA	T P I	W - 1
1 - 10	樹脂(1)	6 8 0 0	ビス(p-t-アミルフェニル)ヨードニウム 2,4,6-トリイソフ ^ア ロビ ^ル フェニルスルホネート	EL	D B U T P I (80/20)	W - 1
1 - 11	樹脂(1)	5 8 0 0	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリメチルフェニルスルホネート	EL PGEMA (80/20)	D B U	W - 1
1 - 12	樹脂(1)	5 8 0 0	トリフェニルスルホニウム p-ド ^テ シルフェニルスルホネート	EL	T P I	なし

【 0 1 2 4 】

【表 2】

表-1 (その2)

実施例	(a)成分 樹脂構造	分子量	酸発生剤	溶剤	有機塩基 化合物	界面 活性剤
2-1	樹脂(1)	4900	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフロロヒルフェニルスルホネート	PGMEA	DBU	W-1
2-2	樹脂(2)	4900	トリフェニルスルホニウム ヘンタフルオロエニルスルホネート	PGMEA	DBU	W-1
2-3	樹脂(3)	5100	ビス(p-t-アミルフェニル)ヨードニウム トシレート	PGMEA	TPI	W-1
2-4	樹脂(4)	5100	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフロロヒルフェニルスルホネート	EL	D MAP	W-1
2-5	樹脂(5)	4400	ジフェニルヨードニウム トリフレート	PGMEA	DBU	W-2
2-6	樹脂(6)	4400	トリフェニルスルホニウム p-トデシルフェニルスルホネート	EL	TPI	W-3
2-7	樹脂(7)	6400	トリフェニルスルホニウム ナノフルオロブタノスルホネート	PGMEA	DBU	W-2
2-8	樹脂(8)	6400	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソフロロヒルフェニルスルホネート	EL	DBU	W-4
2-9	樹脂(1)	6800	トリフェニルスルホニウム トシレート ジフェニルヨードニウム トリフレート (80/20)	PGMEA	TPI	W-1
2-10	樹脂(1)	6800	ビス(p-t-アミルフェニル)ヨードニウム 2,4,6-トリイソフロロヒルフェニルスルホネート	EL	DBU TPI (80/20)	W-1
2-11	樹脂(1)	5800	トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリメチルフェニルスルホネート	EL PGEMA (80/20)	DBU	W-1
2-12	樹脂(1)	5800	トリフェニルスルホニウム p-トデシルフェニルスルホネート	EL	TPI	なし

【0125】

溶剤

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

EL：乳酸エチル

有機塩基化合物

D MAP：4-ジメチルアミノピリジン

TPI：2,4,5-トリフェニルイミダゾール

DBU：1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

界面活性剤

10

20

30

40

50

W - 1 : メガファック F 176 (大日本インキ(株)製) (フッ素系)

W - 2 : メガファック R 08 (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。

(実施例 1 - 2 ~ 1 12、及び 2 - 1 ~ 2 - 12)

実施例 1 - 1 における酸分解性樹脂、酸発生剤、有機塩基性化合物の代わりに、それぞれ表 - 1 (その1, その2) に示した酸分解性樹脂、酸発生剤、有機塩基性化合物、界面活性剤、溶剤を同じく用いた以外は、実施例 1 - 1 と全く同じにしてポジ型フォトレジストを調整し、実施例 1 - 1 と同様にして露光、現像、エッチング処理を行った。

10

得られた性能について表 - 2 に示した。

【0126】

【表3】

表-2

実施例	解像力 μm	感度 mJ/cm ²	矩形性 SEM 観察目視	イッキング後 寸法シフト(μm)	ラフネス
1-1	0.15	33	A	0.009	A
1-2	0.16	26	B	0.009	B
1-3	0.16	43	A	0.008	A
1-4	0.16	44	B	0.008	B
1-5	0.15	29	B	0.008	A
1-6	0.17	33	A	0.009	A
1-7	0.16	26	A	0.008	B
1-8	0.17	54	B	0.008	A
1-9	0.16	26	B	0.008	B
1-10	0.16	35	A	0.008	A
1-11	0.17	57	A	0.007	B
1-12	0.16	49	B	0.010	A
2-1	0.15	35	B	0.009	B
2-2	0.16	23	A	0.008	A
2-3	0.15	43	A	0.008	A
2-4	0.16	46	B	0.007	B
2-5	0.15	27	A	0.008	B
2-6	0.17	35	A	0.009	A
2-7	0.16	26	B	0.007	B
2-8	0.16	53	A	0.008	B
2-9	0.15	16	B	0.007	B
2-10	0.16	33	A	0.006	A
2-11	0.16	52	A	0.006	A
2-12	0.16	46	A	0.010	C

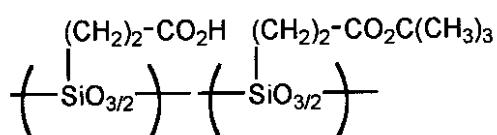
【0127】

<合成例(3-1) (下記(R1)の合成)>

【0128】

【化56】

(R1)



10

20

30

40

50

【0129】

2-シアノエチルトリクロロシラン 188.5 g (1.0 mol) をトルエン 200 g に溶解し、水 500 g 中へ室温で攪拌しながら滴下添加した。滴下終了後、反応溶液の還流温度で、5 時間攪拌熟成を行った。冷却後、反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水 1 リットルで有機層を水洗し、水層が中性になってから更に 2 回水洗を行った。有機層を分離し、濾過を行った後にトルエンをエバボレーターを用いてストリップしたところ、無色の油状物が得られたが、これを水中で晶出し、濾過、乾燥を行い、ポリ(2-ヒドロキシカルボニルエチル)シロキサンを収量 102.5 g (収率: 82%) で得た。

得られたポリマーの I R において、シアノ基特有の $2,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークがなく、カルボン酸特有の $1,650 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークがみられることと、 ^{13}C - NMR においても未反応のシアノ基が検出されなかったことにより、クロロシランの加水分解時に生じた塩酸酸性雰囲気下において、シアノ基は定量的にカルボン酸へ変換されていることがわかった。

また、得られたポリマーの重量平均分子量は、6,250 であった。

(比較例 1)

実施例 1-1 における酸分解性ポリシロキサンの代わりに、上記 (R1) を用いた以外は、実施例 1 と全く同じにしてポジ型フォトレジストを調整し、実施例 1-1 と同様にして露光、現像、エッチング処理を行った。

得られた性能について表-3 に示した。

【0130】

【表4】

10

20

表-3

比較例	解像力 μm	感度 mJ/cm^2	矩形性 観察目視	イッサンク後寸法シフト μm	ラフネス
1	0.18	67	C	0.015	C

30

【0131】

【発明の効果】

本発明は上記のような構成でなるから、高感度であって高解像力を有し、しかも矩形形状を有するフォトレジストを与えるポジ型レジスト組成物を提供することができる。ラインパターンのエッジラフネスが少ないポジ型レジスト組成物を提供することができる。酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型レジスト組成物を提供することができる。現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-125272(JP,A)
特開2001-159812(JP,A)
特表2002-526645(JP,A)
特開2001-154361(JP,A)