

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4411042号
(P4411042)

(45) 発行日 平成22年2月10日 (2010. 2. 10)

(24) 登録日 平成21年11月20日 (2009. 11. 20)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/039 (2006. 01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

請求項の数 6 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2003-327311 (P2003-327311)
 (22) 出願日 平成15年9月19日 (2003. 9. 19)
 (65) 公開番号 特開2005-91976 (P2005-91976A)
 (43) 公開日 平成17年4月7日 (2005. 4. 7)
 審査請求日 平成18年5月16日 (2006. 5. 16)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目2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 高橋 表
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
 審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

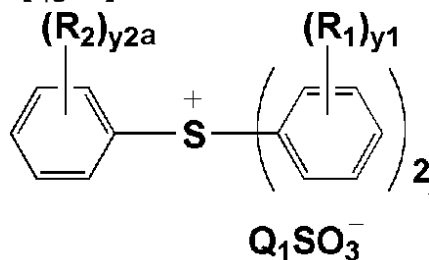
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び
 (B - 1) 下記一般式 (I) で表される化合物 (但し、 $y_2a = 5$ であり、5 つの R_2 が全て
 フッ素原子である場合を除く)
 を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



(I)

一般式 (I) 中、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_1 が複数個

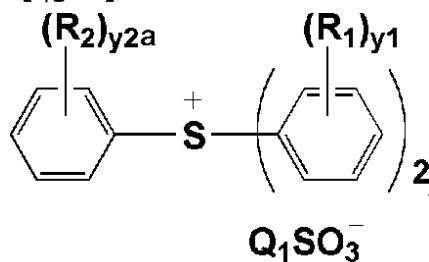
ある場合に、 R_1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_2 が複数個ある場合に、 R_2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基を表す。 y_1 は、互いに独立に、0～5を表す。 y_{2a} は、1～5を表す。但し、 $(R_2)_{y_{2a}}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上である。 Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

10

【請求項2】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
 (B-1) 下記一般式(I)で表される化合物及び
 (B-2) 下記一般式(II)又は(III)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化2】



20

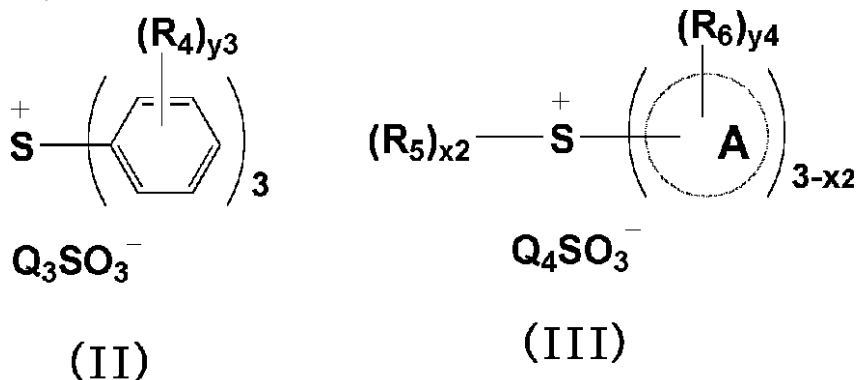
(I)

一般式(I)中、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、 R_1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_2 が複数個ある場合に、 R_2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基を表す。 y_1 は、互いに独立に、0～5を表す。 y_{2a} は、1～5を表す。但し、 $(R_2)_{y_{2a}}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上である。 Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

30

40

【化 3】



10

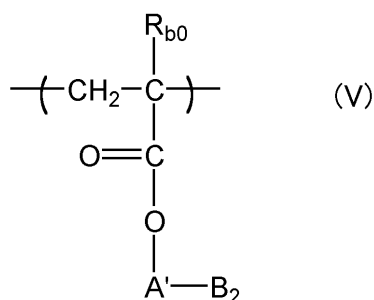
一般式 (II) 及び (III) 中、 R_4 は、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基又はアルコキシ基を表す。 R_4 が複数個ある場合に、 R_4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 は、アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 R_5 が複数個ある場合に、 R_5 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 が複数個ある場合に、それらの内の 2 つが互いに連結して環を形成してもよい。 R_6 は、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基又はアルコキシ基を表す。 R_6 が複数個ある場合に、 R_6 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 A は、芳香族基を表す。 x_2 は、1 ~ 3 を表す。 y_3 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 y_4 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 Q_3 及び Q_4 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

20

【請求項 3】

(A) 成分の樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、下記一般式 (V) 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 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



30

一般式 (V) 中、

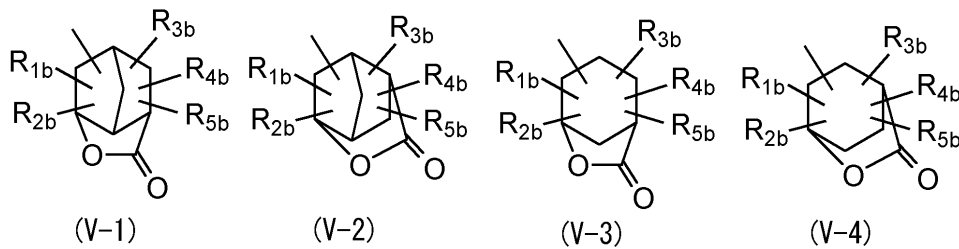
R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

40

B_2 は、下記一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。

【化 5】



10

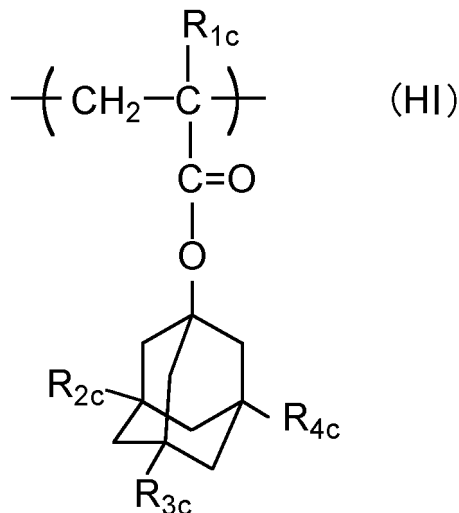
一般式 (V - 1) ~ (V - 4) において、

R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【請求項 4】

(A) 成分の樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、下記一般式 (H I) 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レジスト組成物。

【化 6】



20

30

一般式 (H I) 中、

R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【請求項 5】

更に、(C) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソレーション工程に使用されるポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

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

【 0 0 0 3 】

レジスト組成物として、例えば、特許文献 1（国際公開第 0 2 / 3 9 1 8 6 号パンフレット）には、硫黄原子（カチオン）にフッ素置換アルキル基が置換された特定構造の酸発生剤が記載されている。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2（特開 2 0 0 0 - 2 5 8 9 0 2 号公報）には、陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子、トリフルオロメチル基等を含む酸発生剤が記載されている。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来のレジスト組成物は、ラインエッジラフネスの更なる改良が望まれていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることをいう。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】国際公開第 0 2 / 3 9 1 8 6 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 2 5 8 9 0 2 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、ラインエッジラフネスが改良されたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明によれば、高感度、高解像力で、矩形なプロファイル、P E D 安定性に優れたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

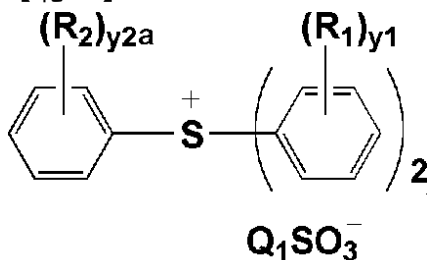
30

【 0 0 1 0 】

（ 1 ） （ A ） 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び（ B - 1 ） 下記一般式（ I ）で表される化合物（但し、 $y_2 a = 5$ であり、5つの R_2 が全てフッ素原子である場合を除く）を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 1 】

【化 1】



40

(I)

【 0 0 1 2 】

一般式（ I ）中、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアルコキ

50

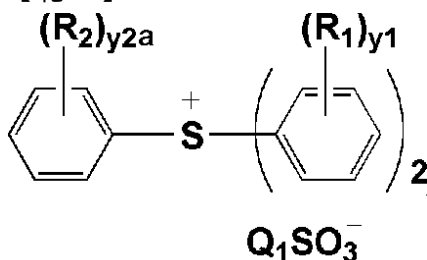
シ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、 R_1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_2 が複数個ある場合に、 R_2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基を表す。 y_1 は、互いに独立に、0～5を表す。 y_{2a} は、1～5を表す。但し、 $(R_2)_{y_{2a}}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上である。 Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

10

【0013】

(2) (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、
(B-1) 下記一般式(I)で表される化合物及び
(B-2) 下記一般式(II)又は(III)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化7】



20

(I)

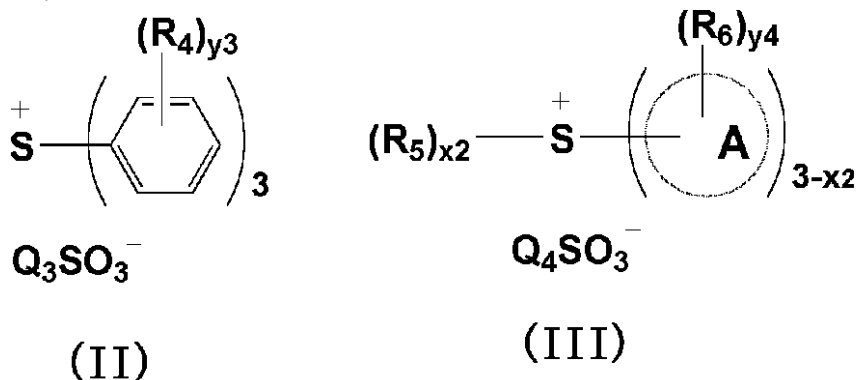
一般式(I)中、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、 R_1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_2 が複数個ある場合に、 R_2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基を表す。 y_1 は、互いに独立に、0～5を表す。 y_{2a} は、1～5を表す。但し、 $(R_2)_{y_{2a}}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上である。 Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

30

40

【0014】

【化 2】



10

【0015】

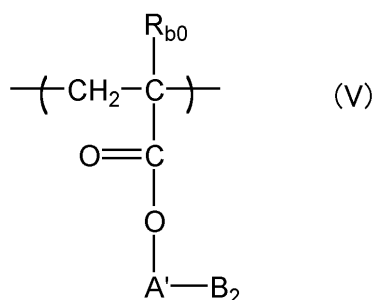
一般式 (I I) 及び (I I I) 中、 R_4 は、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基又はアルコキシ基を表す。 R_4 が複数個ある場合に、 R_4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 は、アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 R_5 が複数個ある場合に、 R_5 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 が複数個ある場合に、それらの内の 2 つが互いに連結して環を形成してもよい。 R_6 は、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基又はアルコキシ基を表す。 R_6 が複数個ある場合に、 R_6 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 A は、芳香族基を表す。 x_2 は、1 ~ 3 を表す。 y_3 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 y_4 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 Q_3 及び Q_4 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

20

【0016】

(3) (A) 成分の樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする (1) 又は (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 7】



30

一般式 (V) 中、

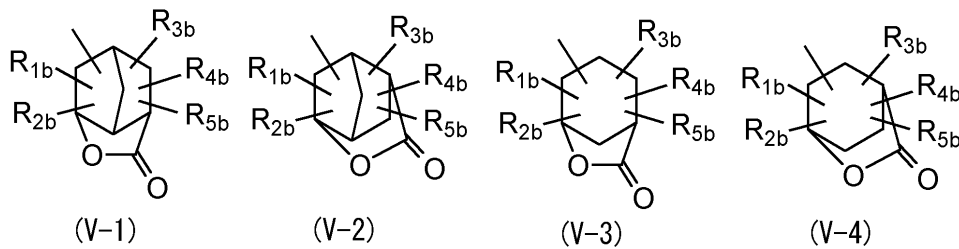
 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

40

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 個の基を表す。

 B_2 は、下記一般式 (V - 1) ~ (V - 4) のうちのいずれかで示される基を表す。

【化 8】



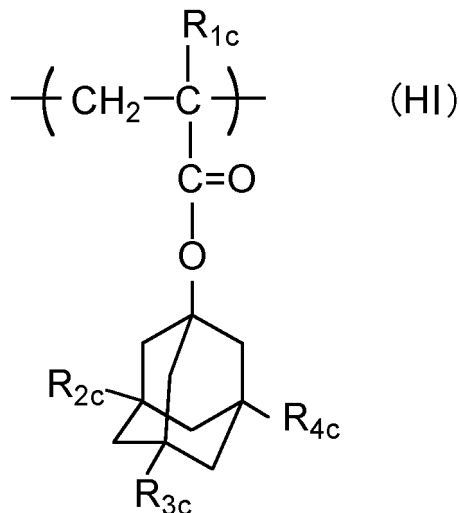
10

一般式 (V - 1) ~ (V - 4) において、

R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

(4) (A) 成分の樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、下記一般式 (H I) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 9】



20

30

一般式 (H I) 中、

R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

(5) 更に、(C) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 7 】

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

【 0 0 1 8 】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

【 0 0 1 9 】

(7) (A) 成分の樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することを特徴とする (1) または (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 0 】

(8) (A) 成分の樹脂が、2 - アルキル - 2 - アダマンチル基又は 1 - アダマンチル - 1 - アルキルアルキル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する樹脂であることを特徴とする (1) ~ (5) 及び (7) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

50

【 0 0 2 1 】

(9) (A) 成分の樹脂の脂環炭化水素構造の少なくとも 1 つが、ジヒドロキシアダマンタンであることを特徴とする (7) 又は (8) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明により、良好なラインエッジラフネスを有し、高感度、高解像力で、矩形なプロファイル、P E D 安定性に優れたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明は、上記 (1) ~ (7) に係る発明であるが、他の事項についても含めて記載している。

【 0 0 2 4 】

尚、本明細書に於ける基 (原子団) の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基 (無置換アルキル基) のみならず、置換基を有するアルキル基 (置換アルキル基) をも包含するものである。

【 0 0 2 5 】

〔 1 〕 (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有する。

【 0 0 2 6 】

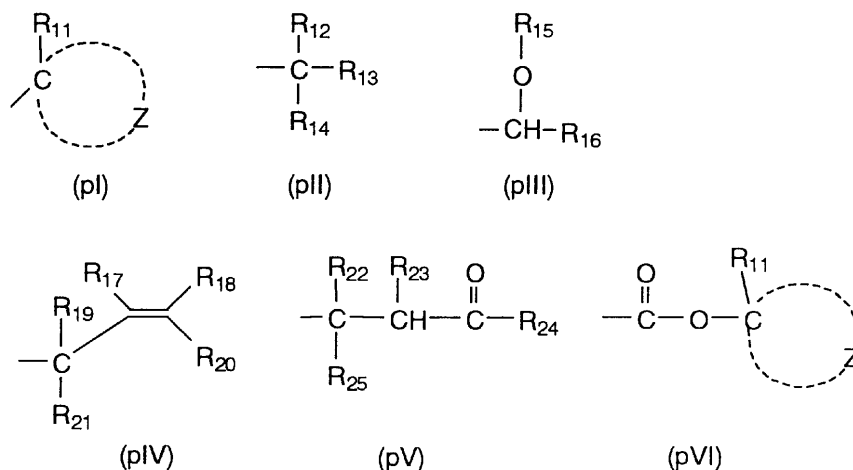
本発明のポジ型レジスト組成物に、A r F エキシマレーザー光を照射する場合に、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう) が好ましい。

【 0 0 2 7 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、例えば、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂が好ましい。

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



【 0 0 2 9 】

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

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 3 3 】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

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

【 0 0 3 6 】

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

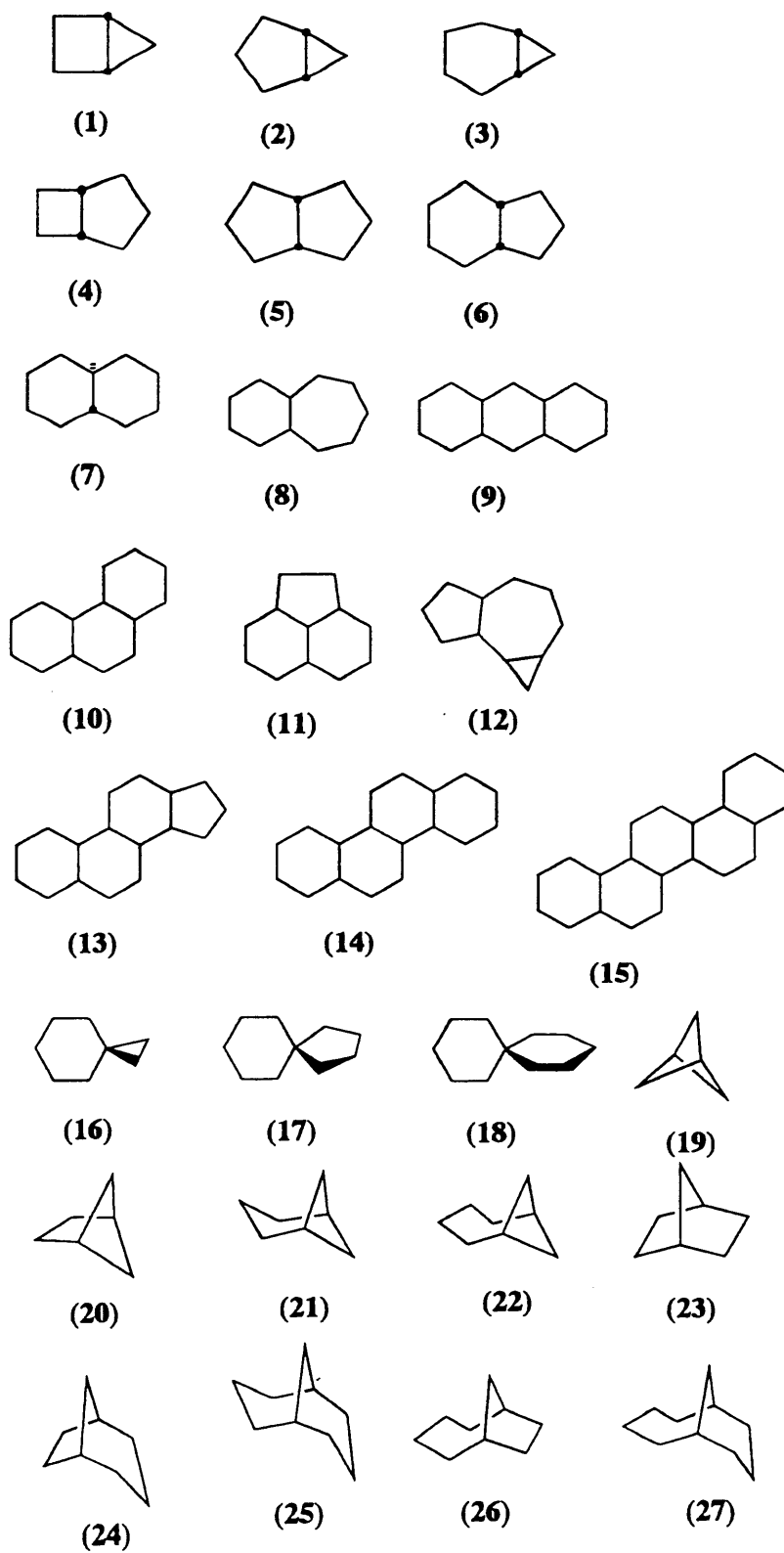
【 0 0 3 7 】

10

20

30

【化 4】



10

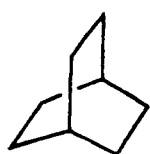
20

30

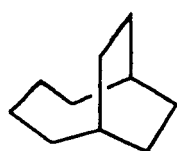
40

【 0 0 3 8 】

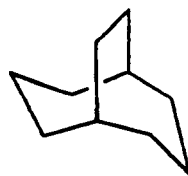
【化 5】



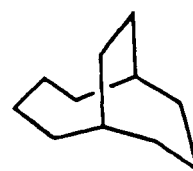
(28)



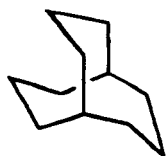
(29)



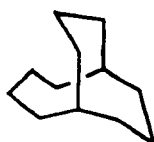
(30)



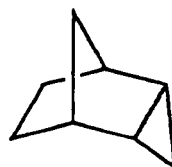
(31)



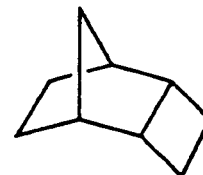
(32)



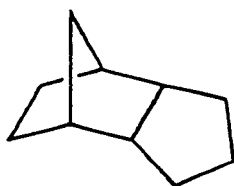
(33)



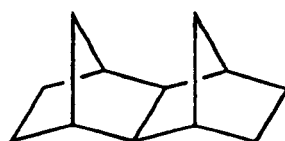
(34)



(35)



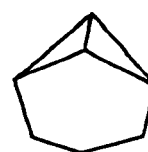
(36)



(37)



(38)



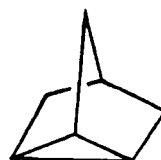
(39)



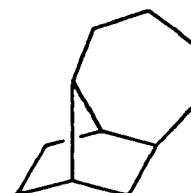
(40)



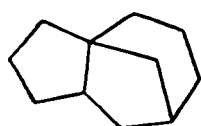
(41)



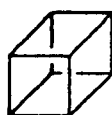
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)

【 0 0 3 9 】

10

20

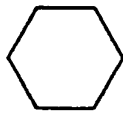
30

40

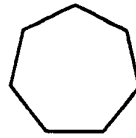
【化 6】



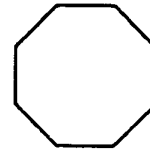
(47)



(48)



(49)



(50)

10

【 0 0 4 0 】

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

【 0 0 4 1 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、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。

20

【 0 0 4 2 】

上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

30

【 0 0 4 3 】

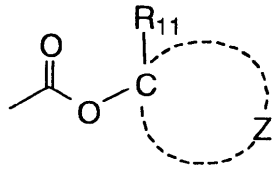
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

【 0 0 4 4 】

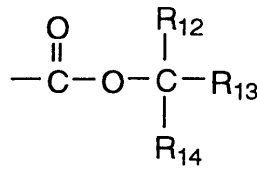
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

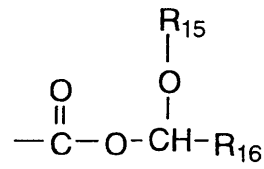
【化 7】



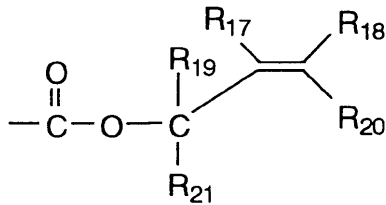
(pVII)



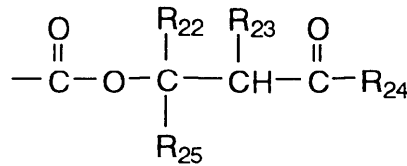
(pVIII)



(pIX)



(pX)



(pXI)

10

【 0 0 4 6 】

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

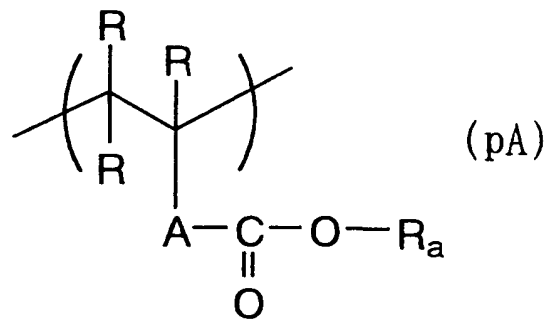
20

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

【化 8】



(pA)

30

【 0 0 4 9 】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。 R としてのアルキル基はアルコキシ基 (好ましくは炭素数 3 以下) などの置換基を有していてもよい。

40

【 0 0 5 0 】

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 A としてのアルキレン基は、アルキル基、アルコキシ基などの好ましくは炭素数 5 以下の置換基を有していてもよい。

【 0 0 5 1 】

R_a は、上記式 (pI) ~ (pVI) のいずれかの基を表す。

【 0 0 5 2 】

R_a は、2 - アルキル - 2 - アダマンチル基又は 1 - アダマンチル - 1 - アルキルアル

50

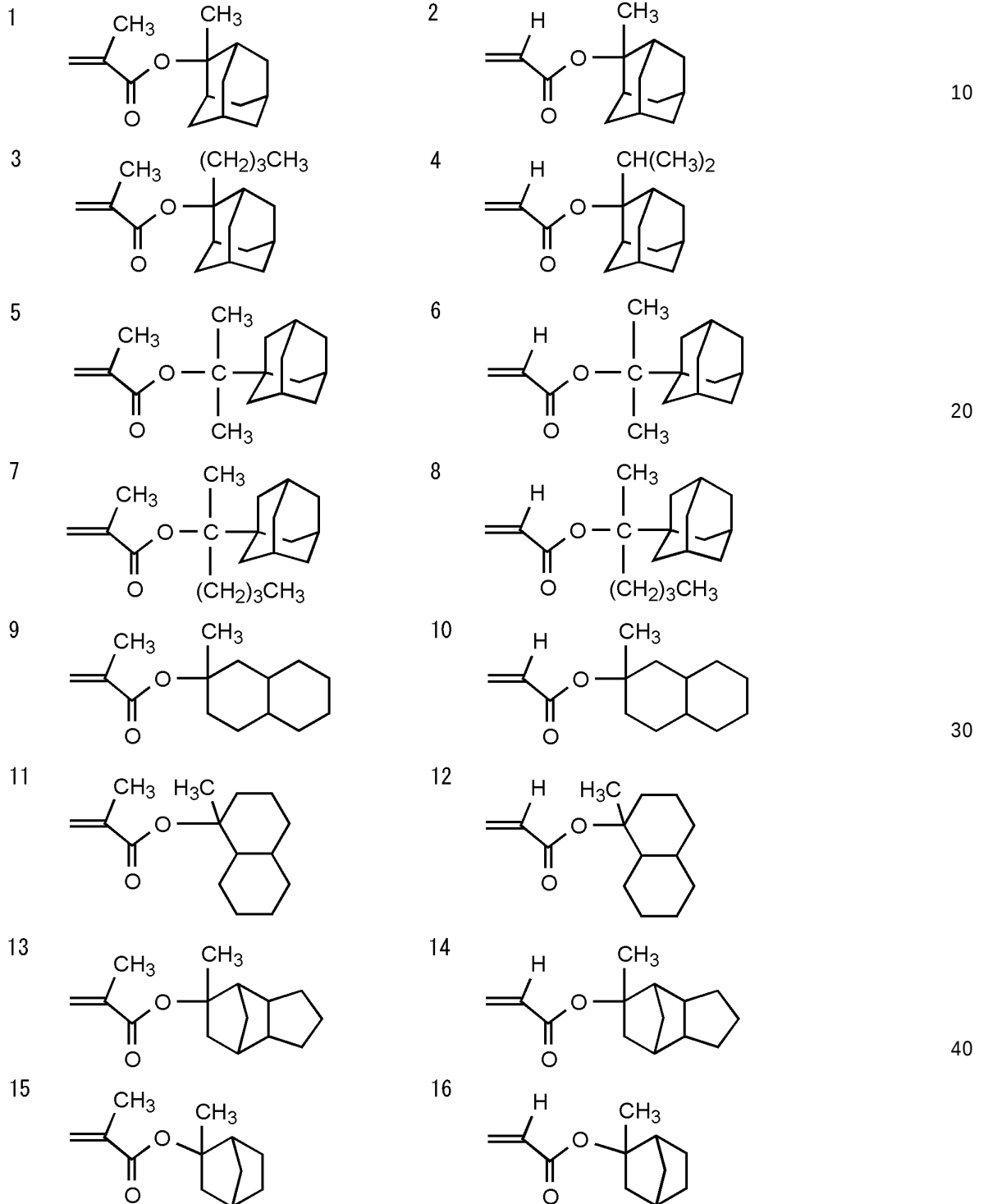
キル基を表すことが好ましい。これらの基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 8 が好ましく、炭素数 1 ~ 3 がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

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

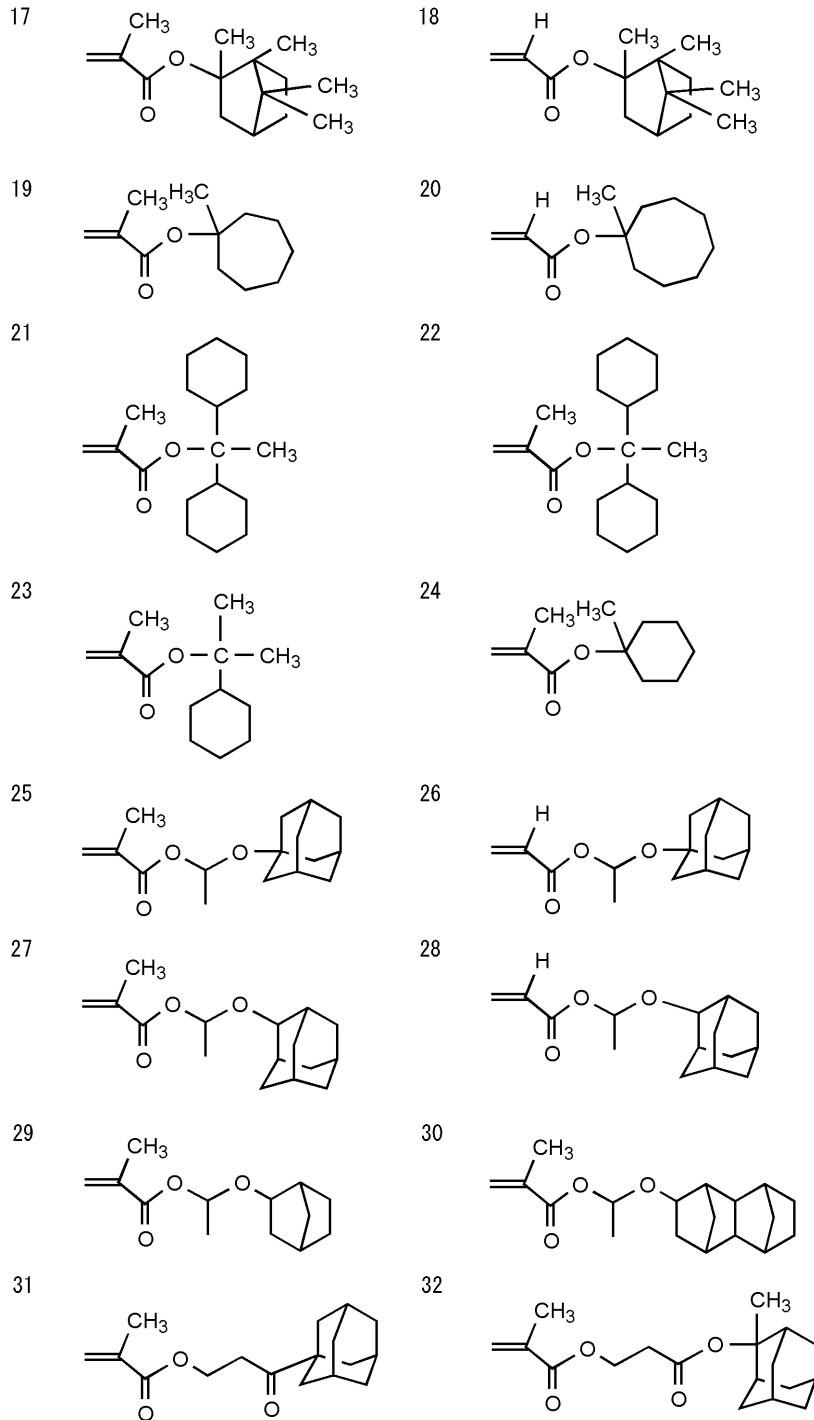
【 0 0 5 4 】

【 化 9 】



【 0 0 5 5 】

【化 10】



10

20

30

40

【0056】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記モノマー 1 ~ 4、32 によって形成される繰り返し単位のような 2 - アルキル - 2 - アダマンチル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0057】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記モノマー 5 ~ 8 によって形成される繰り返し単位のような 1 - アダマンチル - 1 - アルキルアルキル基によって保護されたアルカリ可溶基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0058】

本発明に係わる樹脂は、アルカリに対して不溶性或いは難溶性であり、酸の作用により

50

分解してアルカリ可溶性となる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を含有する。

【 0 0 5 9 】

酸分解性基は、前記一般式（ p I ）～一般式（ p VI ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位に含有することができる。

【 0 0 6 0 】

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される。

【 0 0 6 1 】

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げる
ことができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

10

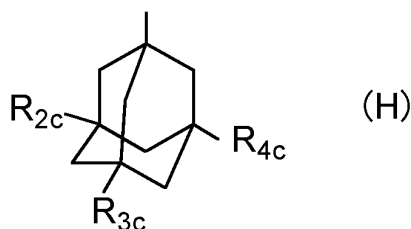
【 0 0 6 2 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に、下記一般式（ H ）で表される基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

20

【 化 1 1 】



【 0 0 6 4 】

30

一般式（ H ）中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【 0 0 6 5 】

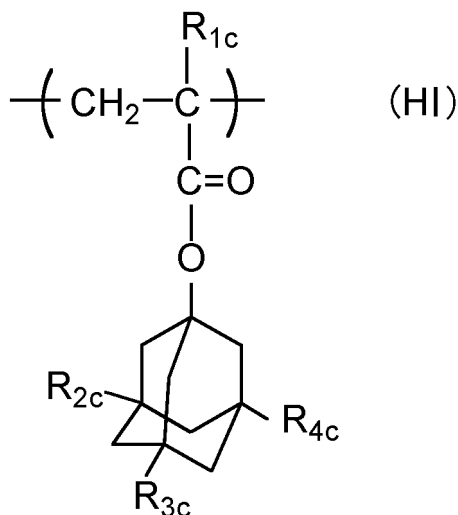
一般式（ H ）で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【 0 0 6 6 】

一般式（ H ）で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ H I ）で表される繰り返し単位等を挙げる
ことができる。

【 0 0 6 7 】

【化 1 2】



10

【0068】

一般式 (HI) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

【0069】

$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

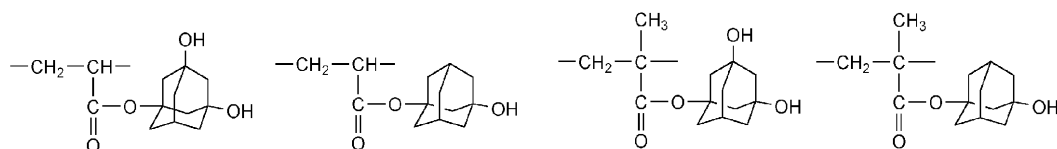
20

【0070】

以下に、一般式 (HI) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0071】

【化 1 3】



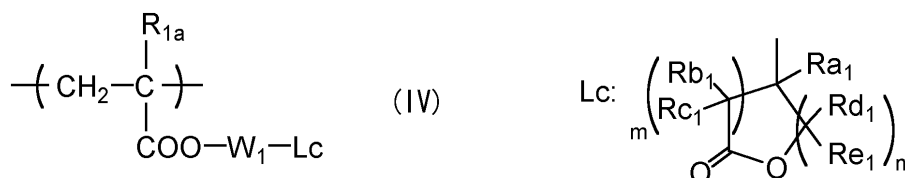
30

【0072】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0073】

【化 1 4】



40

【0074】

一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

【0075】

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

【0076】

$\text{Ra}_1, \text{Rb}_1, \text{Rc}_1, \text{Rd}_1, \text{Re}_1$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である

50

。

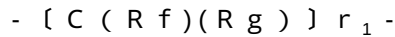
【 0 0 7 7 】

$R_{a_1} \sim R_{e_1}$ の炭素数 1 ~ 4 の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、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等を挙げることができる。

【 0 0 7 8 】

一般式 (IV) において、 W_1 の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。

【 0 0 7 9 】



10

上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。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 のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、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。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_1 は 1 ~ 10 の整数である。

【 0 0 8 0 】

20

以下、一般式 (IV) で示される繰り返し単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

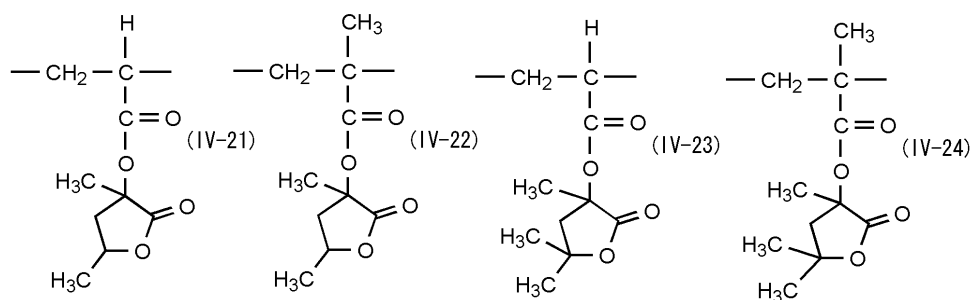
Chemical structures (IV-1) through (IV-20) are displayed, showing various polyacetaldehyde derivatives. The structures are arranged in a grid, with each structure labeled (IV-1) through (IV-20) below it. The structures represent different substituents on the polyacetaldehyde backbone, including various cyclic and acyclic groups, and different branching patterns.

【 0 0 8 2 】

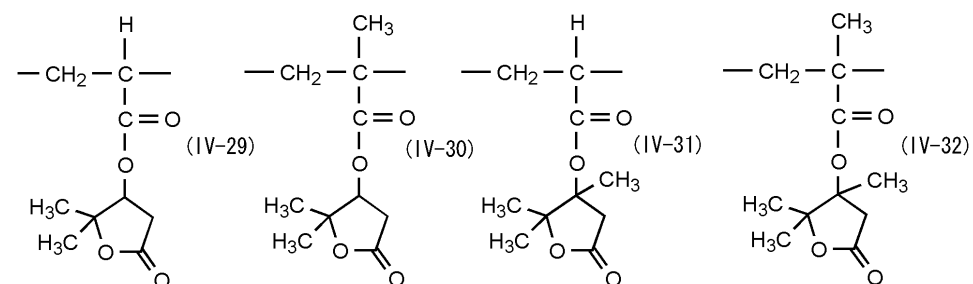
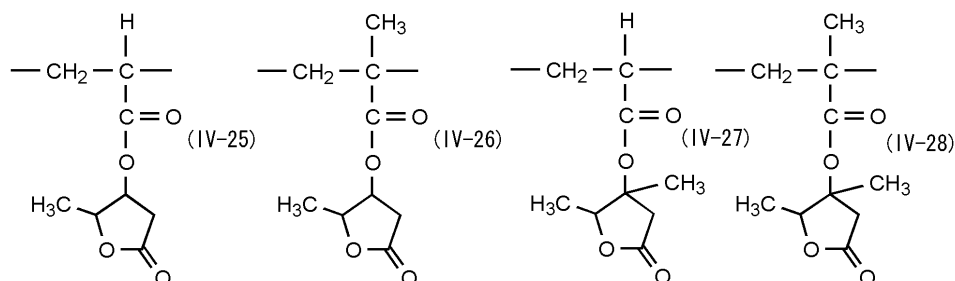
30

40

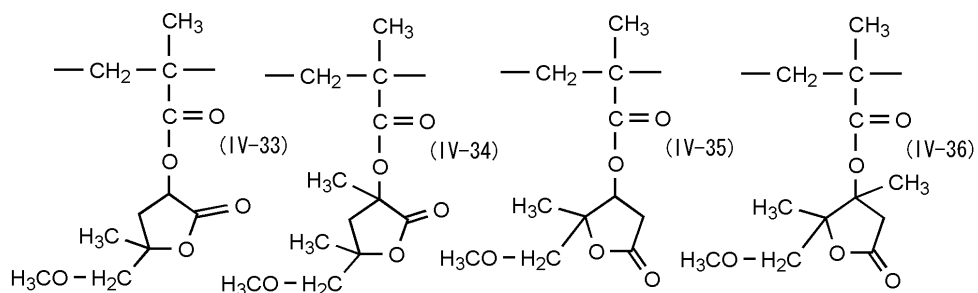
【化 16】



10



20



30

【0083】

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)~(IV-36)が好ましい。

【0084】

更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

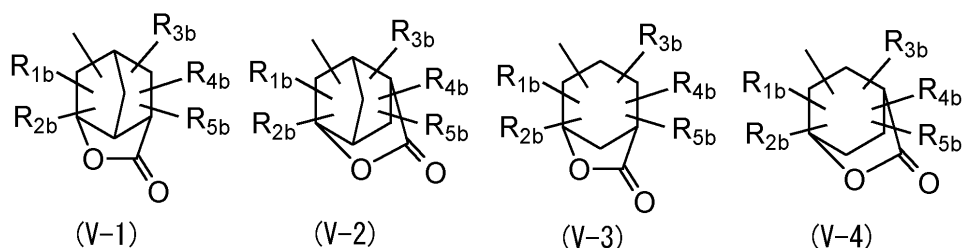
【0085】

また、下記一般式(V-1)~(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0086】

40

【化 17】



10

【0087】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0088】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

【0089】

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

20

【0090】

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

【0091】

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

30

【0092】

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

【0093】

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0094】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

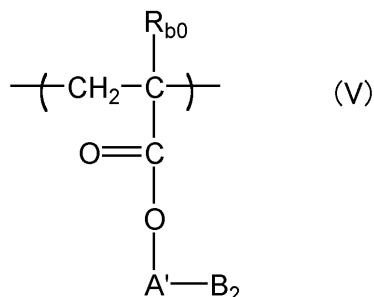
40

【0095】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0096】

【化 18】



10

【0097】

一般式(V)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

【0098】

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

【0099】

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

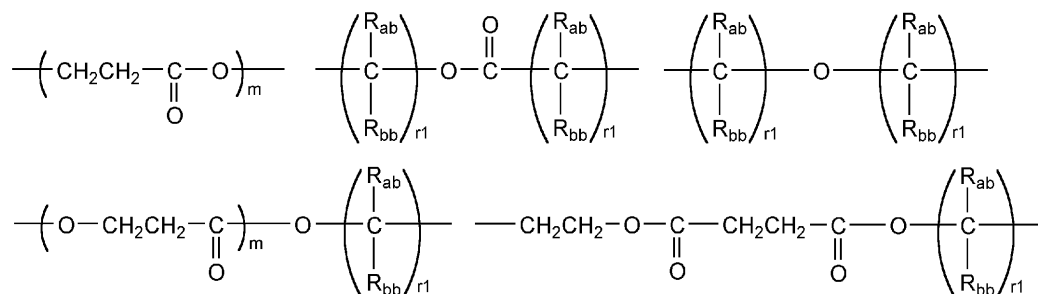
20

【0100】

B_2 は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0101】

【化 19】



30

【0102】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

【0103】

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。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、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。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。 $r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

40

【0104】

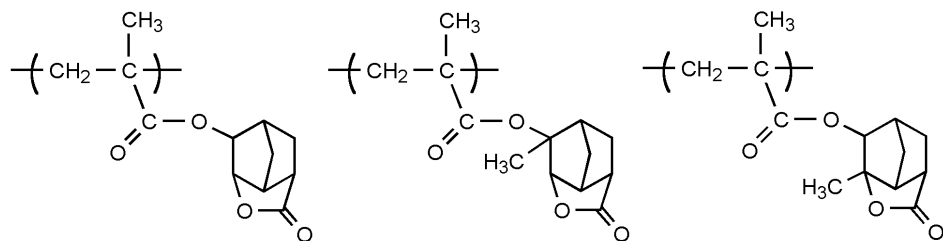
以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこ

50

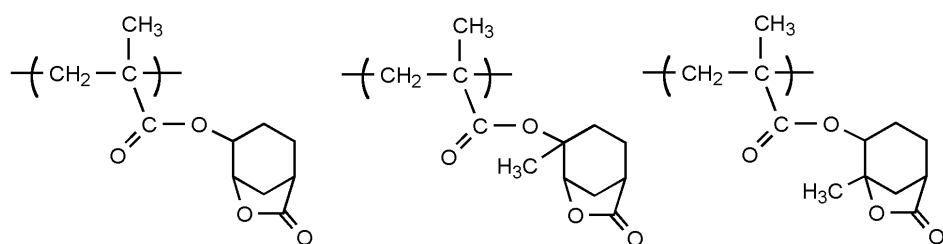
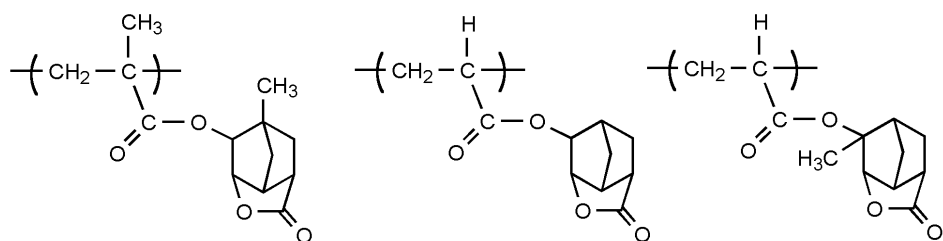
れらに限定されるものではない。

【 0 1 0 5 】

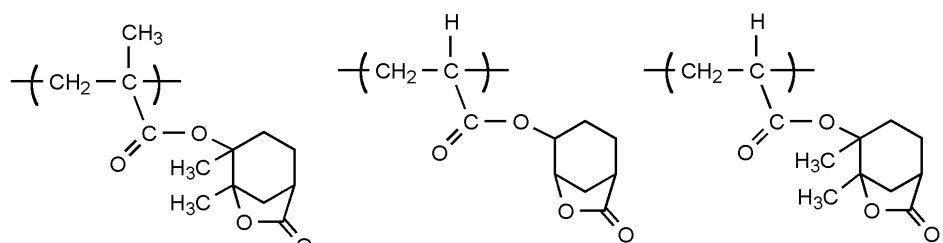
【 化 2 0 】



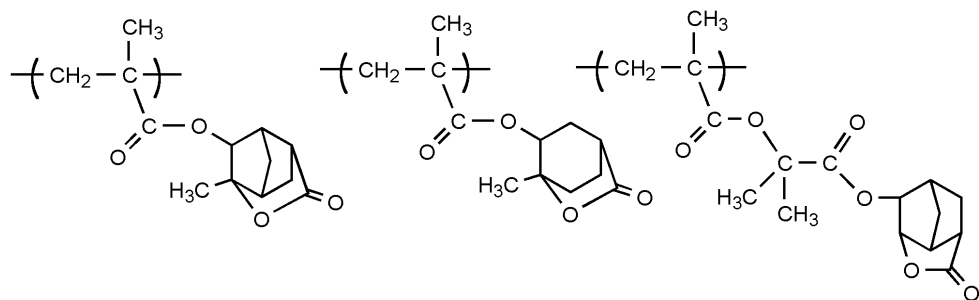
10



20



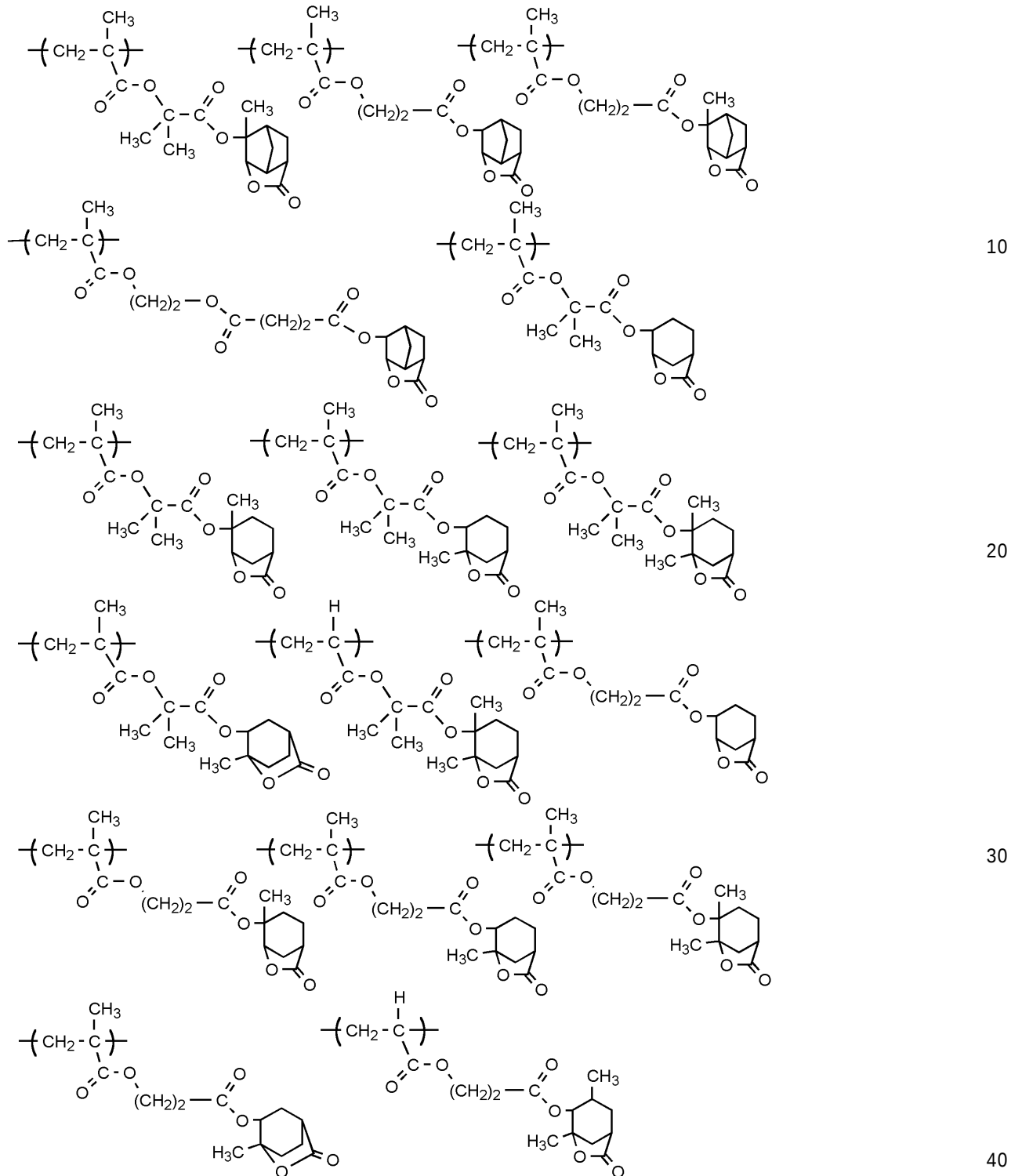
30



【 0 1 0 6 】

40

【化 2 1】

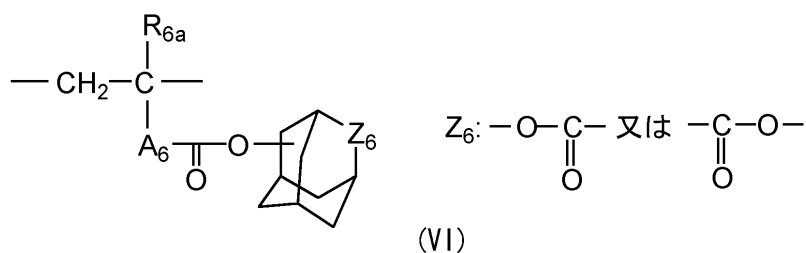


【 0 1 0 7 】

また、脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を含有することができる。

【 0 1 0 8 】

【化 2 2】



10

【0109】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

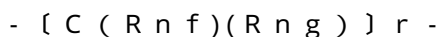
【0110】

R_{6a} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0111】

一般式 (VI) において、 A_6 の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。

【0112】



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。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 のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、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。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 の整数である。

30

【0113】

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 から 10 個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0114】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5)、アシル基 (例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基 (例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 (-CONHSO₂CH₃等) が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) 等で置換されていてもよい。

40

【0115】

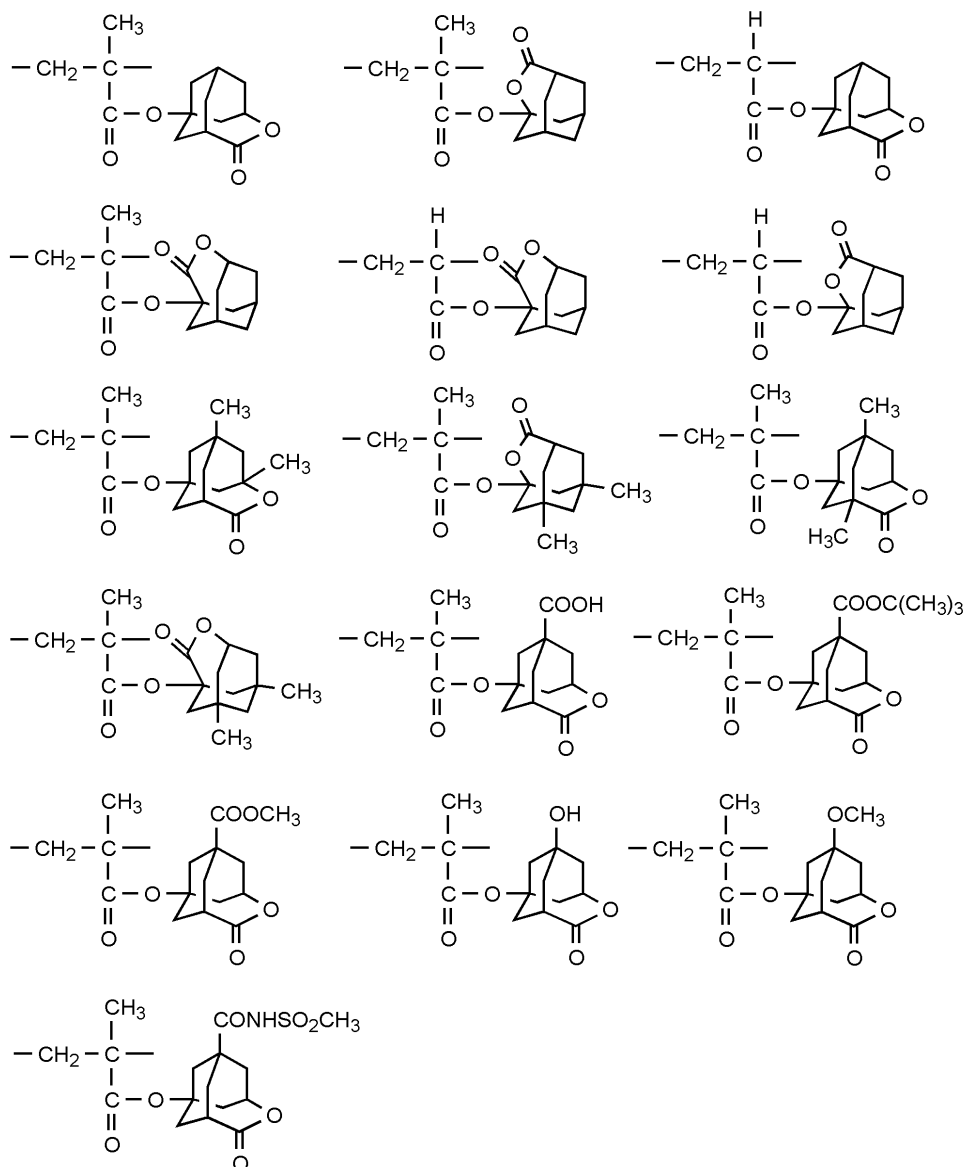
一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0116】

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

【0117】

【化 2 3】



10

20

30

【0 1 1 8】

(A) 成分である脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0 1 1 9】

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

40

【0 1 2 0】

これにより、酸分解性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、
- 等の微調整が可能となる。

50

【 0 1 2 1 】

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

【 0 1 2 2 】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

【 0 1 2 3 】

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が 1 ～ 10 のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 - t - オクチル、クロルエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 2 , 2 - ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5 - ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

10

【 0 1 2 4 】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が 1 ～ 10 のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2 , 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

20

【 0 1 2 5 】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数 1 ～ 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等がある。）、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数 1 ～ 10 のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N - ヒドロキシエチル - N - メチルアクリルアミド、N - 2 - アセトアミドエチル - N - アセチルアクリルアミド等。

30

【 0 1 2 6 】

メタクリルアミド類：

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

40

【 0 1 2 7 】

アリル化合物：

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

【 0 1 2 8 】

ビニルエーテル類：

50

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、ペンシルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【 0 1 2 9 】

ビニルエステル類：

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

10

【 0 1 3 0 】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

【 0 1 3 1 】

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

20

【 0 1 3 2 】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【 0 1 3 3 】

その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 1 3 4 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

30

【 0 1 3 5 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 3 0 ~ 7 0 モル % が好ましく、より好ましくは 3 5 ~ 6 5 モル % 、更に好ましくは 4 0 ~ 6 0 モル % である。

【 0 1 3 6 】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位のモル数に対して 9 9 モル % 以下が好ましく、より好ましくは 9 0 モル % 以下、さらに好ましくは 8 0

40

【 0 1 3 7 】

本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【 0 1 3 8 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 1 5 ~ 5 0 モル % が好ましく、2 0 ~ 4 0 モル % がより好ましい。

【 0 1 3 9 】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるい

50

は反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

【0140】

反応の濃度は、通常20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

10

【0141】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0142】

また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0143】

本発明に係る樹脂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、通常1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000である。

20

【0144】

分散度（ M_w/M_n ）は通常1～10であり、好ましくは1～5、更に好ましくは1～4の範囲のものが使用される。分散度の小さいもののほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0145】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0146】

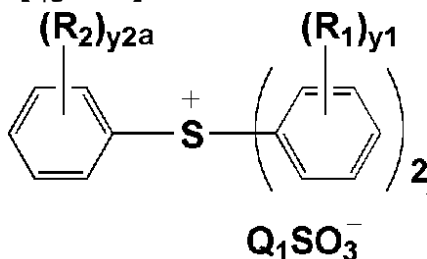
30

〔2〕（B-1）下記一般式（I）で表される化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式（I）で表される化合物を含有する。

【0147】

【化24】



40

【0148】

一般式（I）中、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、 R_1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_2 は、置換基を有し

50

ていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいフェニルチオ基を表す。 R_2 が複数個ある場合に、 R_2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基を表す。 y_1 は、互いに独立に、0～5を表す。 y_2a は、1～5を表す。但し、 $(R_2)_{y_2a}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上である。 Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

10

【0149】

$R_1 \sim R_2$ としてのアルキル基としては、好ましくは炭素数1～15個のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。 $R_1 \sim R_2$ としてのアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 又はこれらの組み合わせを介してベンゼン環に連結してもよい。

【0150】

$R_1 \sim R_2$ としての脂環炭化水素基としては、炭素数3～15個の脂環炭化水素基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等を挙げることができる。

20

【0151】

$R_1 \sim R_2$ としてのアルコキシ基としては、上記アルキル基に対応するアルコキシ基を挙げることができる。

【0152】

$R_1 \sim R_2$ としてのハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

【0153】

$R_1 \sim R_2$ のアルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、フェニルチオ基等は、置換基を有していてもよい。 $R_1 \sim R_2$ のアルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、フェニルチオ基等が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

30

【0154】

一般式(I)に於いて、 R_2 の少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換された脂環式炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基若しくはフッ素原子で置換されたフェニルチオ基である。

【0155】

R_2 は、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基であることが好ましい。フッ素原子で置換されたアルキル基は、フッ素原子で置換された上記アルキル基であり、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等を挙げることができる。

40

【0156】

一般式(I)に於いて、 $(R_2)_{y_2a}$ に含まれるフッ素原子の合計は、4以上であり、4～27であることが好ましく、4～18であることがより好ましい。

【0157】

Q_1 に於けるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*

50

e c - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

【0158】

Q₁に於けるシクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30個のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

【0159】

Q₁に於けるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14個のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

10

【0160】

Q₁としてのアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基は、フッ素原子を有するが、好ましいフッ素原子数は、1～20、より好ましくは3～8である。

【0161】

Q₁としてのアリール基が有するフッ化アルキル基は、炭素数1～5個のフッ化アルキル基が好ましく、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、モノフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。

【0162】

Q₁に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はフッ素アルキル基が置換したアリール基は、更なる置換基を有していてもよい。更なる置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子を除く）、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

20

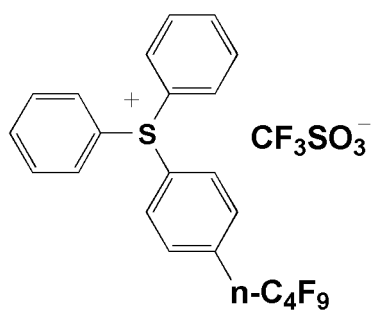
【0163】

以下、一般式(I)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

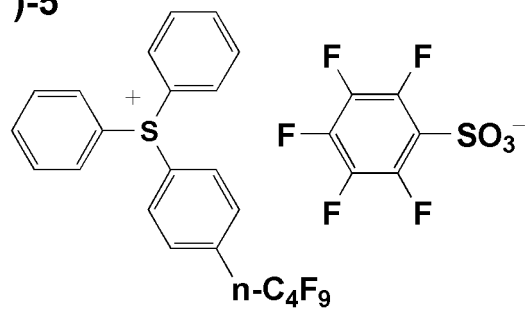
【0164】

【化 2 5】

(I)-1

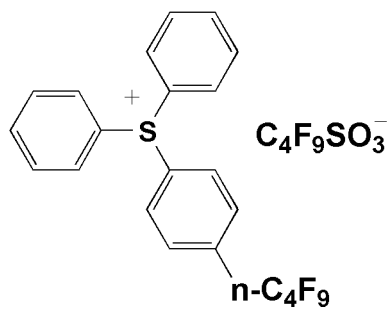


(I)-5

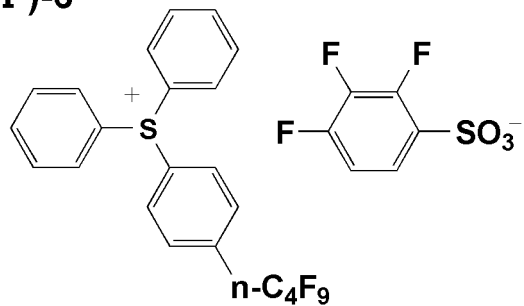


10

(I)-2

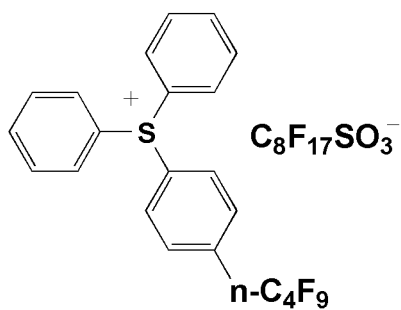


(I)-6

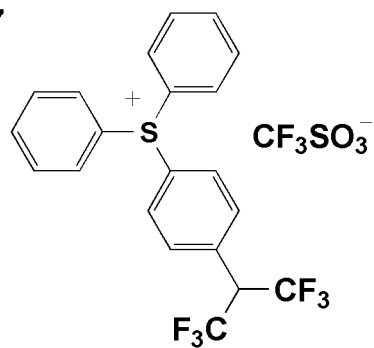


20

(I)-3

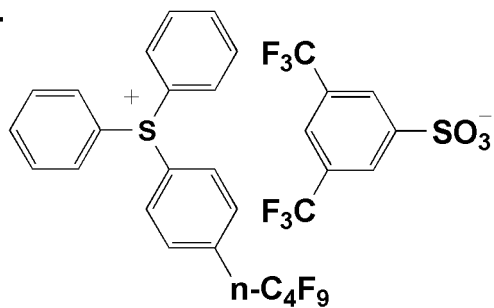


(I)-7

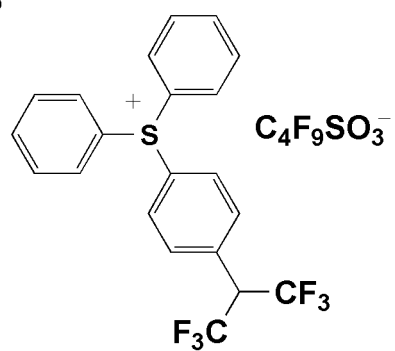


30

(I)-4



(I)-8

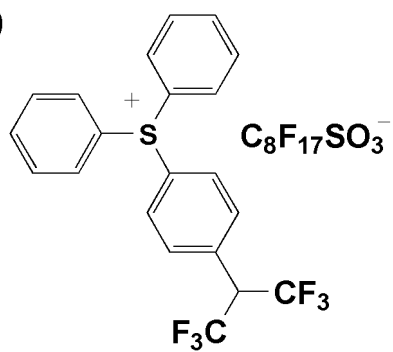


40

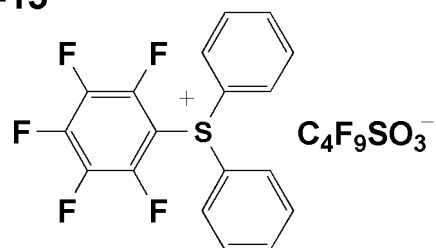
【 0 1 6 5 】

【化 2 6】

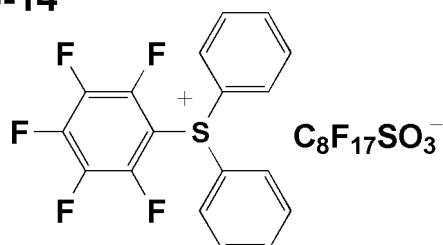
(I)-9



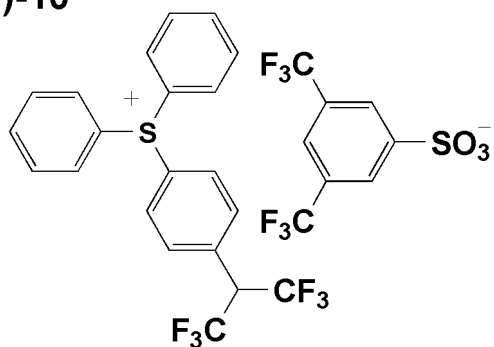
(I)-13



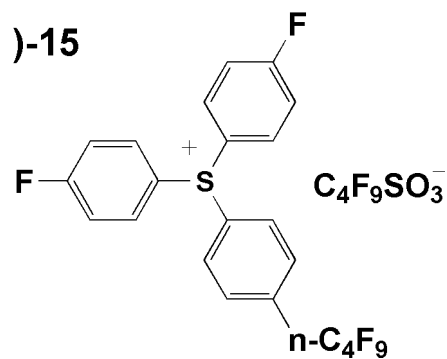
(I)-14



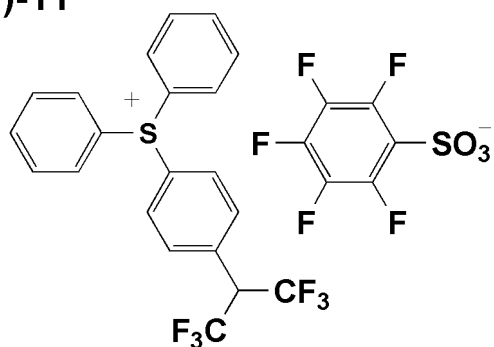
(I)-10



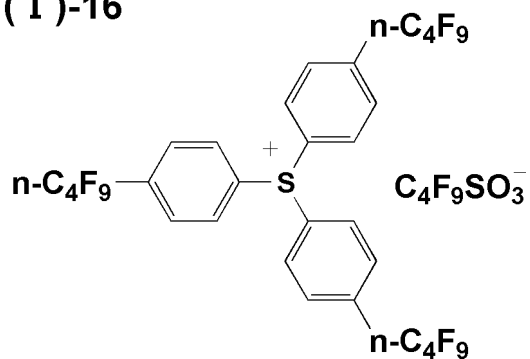
(I)-15



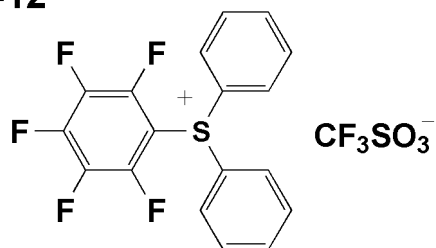
(I)-11



(I)-16



(I)-12



【 0 1 6 6】

10

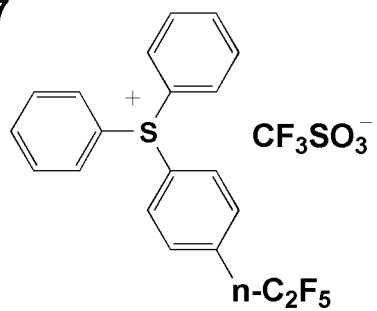
20

30

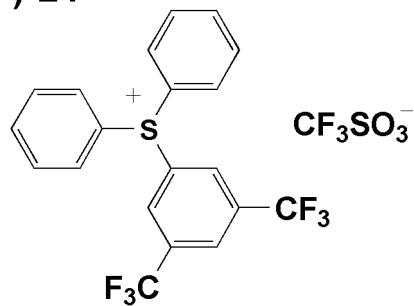
40

【化 2 7】

(I)-17

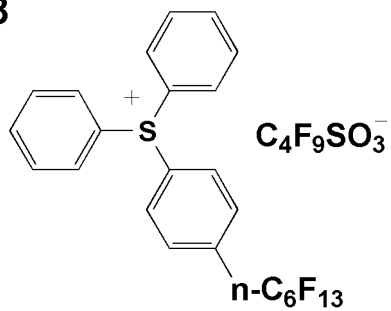


(I)-21

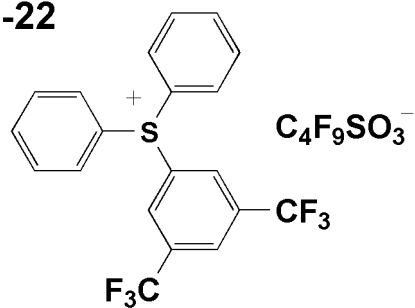


10

(I)-18

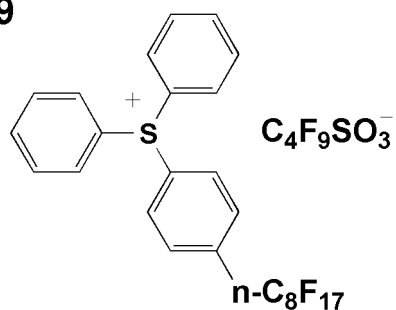


(I)-22

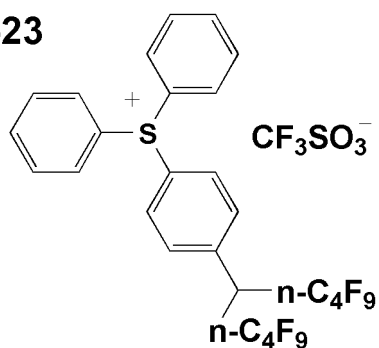


20

(I)-19

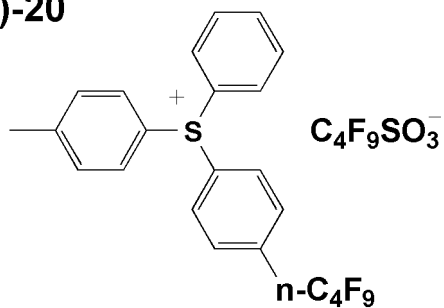


(I)-23

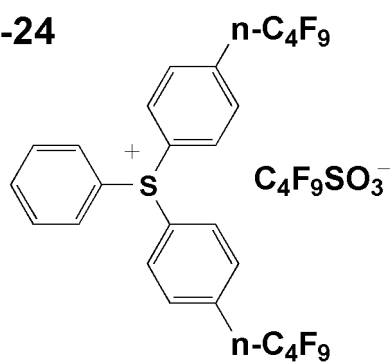


30

(I)-20



(I)-24

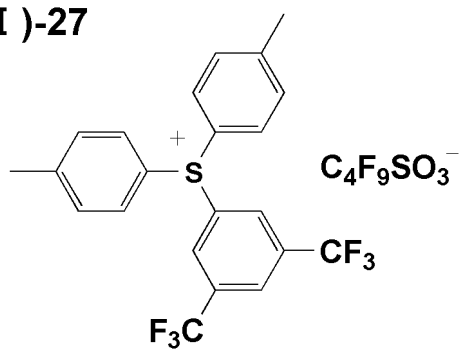


40

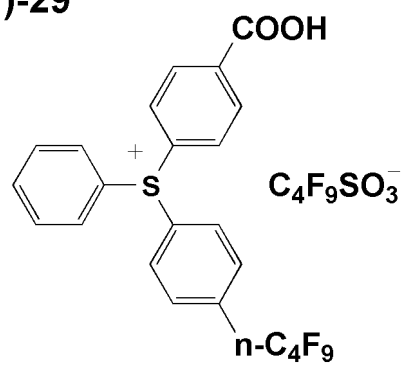
【 0 1 6 7】

【化 1 0】

(I)-27

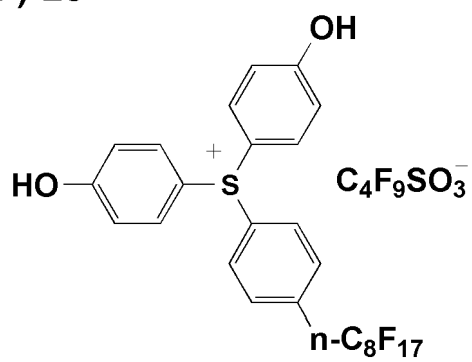


(I)-29

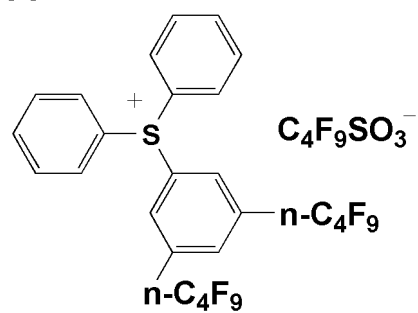


10

(I)-28

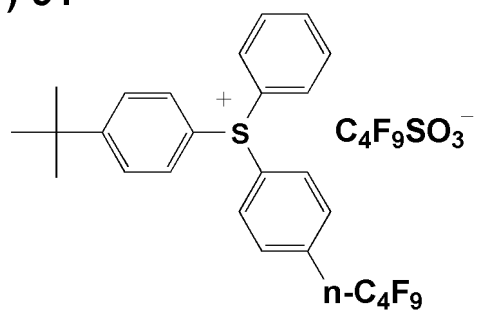


(I)-30



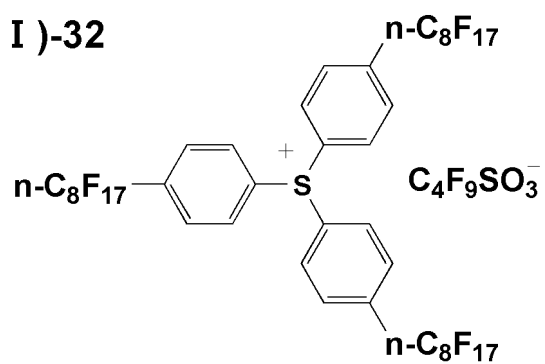
20

(I)-31



30

(I)-32

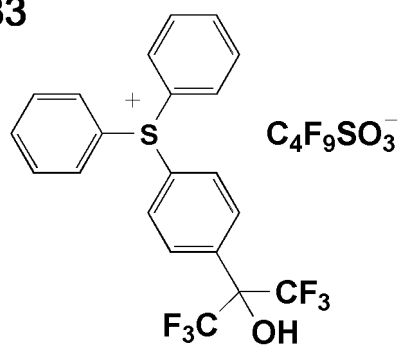


40

【 0 1 6 8】

【化 2 9】

(I)-33

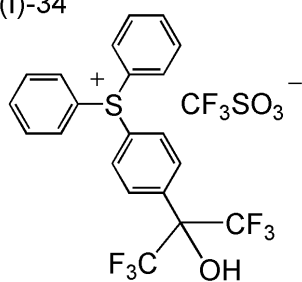


10

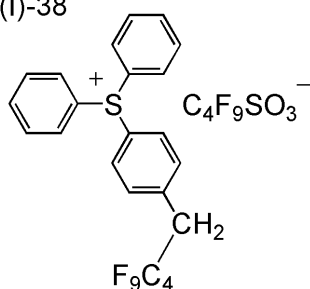
【 0 1 6 9】

【化 3 0】

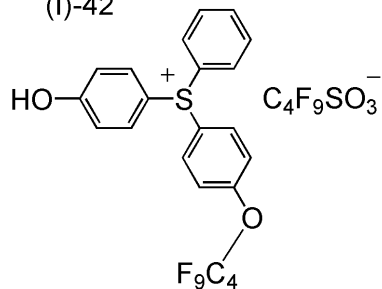
(I)-34



(I)-38

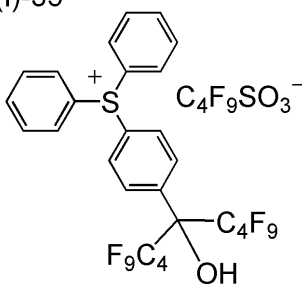


(I)-42

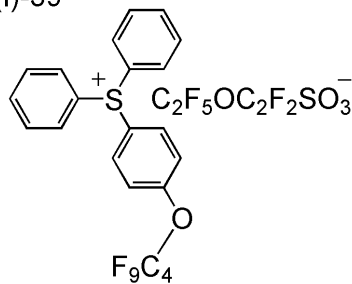


20

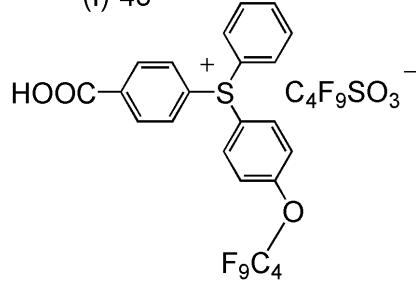
(I)-35



(I)-39

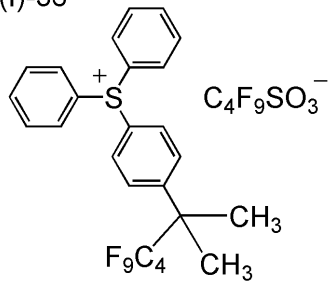


(I)-43

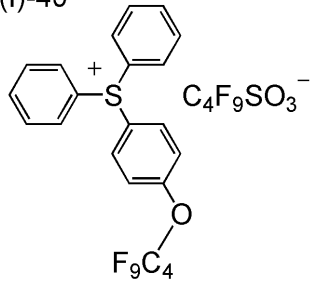


30

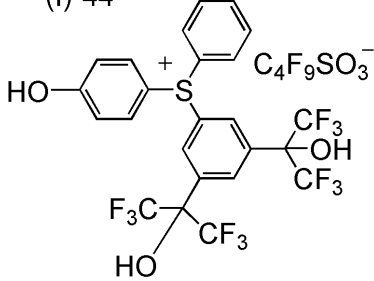
(I)-36



(I)-40

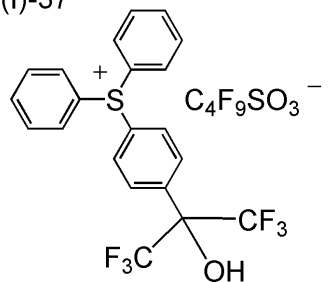


(I)-44

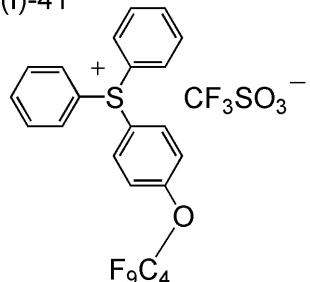


40

(I)-37



(I)-41



【 0 1 7 0】

50

一般式 (I) で表される化合物の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常 0.10 ~ 30 質量%、好ましくは 0.50 ~ 20 質量% である。

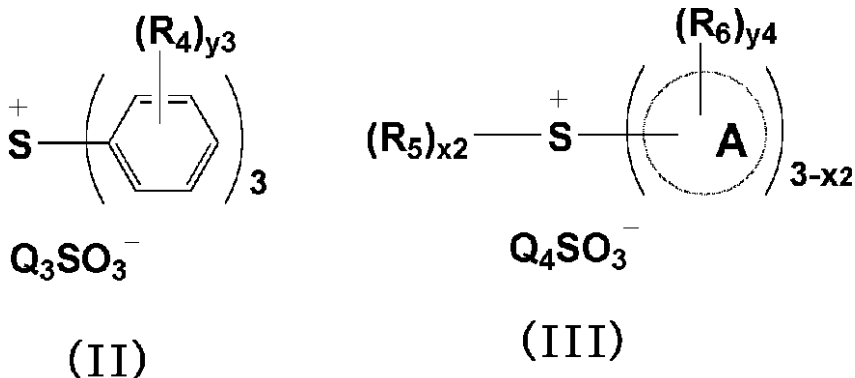
【0171】

(3) (B-2) 下記一般式 (II) 又は (III) で表される化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、下記一般式 (II) 又は (III) で表される化合物を含有することが好ましい。

【0172】

【化31】



10

20

【0173】

一般式 (II) 及び (III) 中、 R_4 は、水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基又はアルコキシ基を表す。 R_4 が複数個ある場合に、 R_4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 は、アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 R_5 が複数個ある場合に、 R_5 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R_5 が複数個ある場合に、それらの内の 2 つが互いに連結して環を形成してもよい。 R_6 は、水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基、水酸基、カルボキシ基又はアルコキシ基を表す。 R_6 が複数個ある場合に、 R_6 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 A は、芳香族基又はヘテロ環を表す。 x_2 は、1 ~ 3 を表す。 y_3 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 y_4 は、互いに独立に、0 ~ 5 を表す。 Q_3 及び Q_4 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

30

【0174】

$R_4 \sim R_6$ のアルキル基は、一般式 (I) に於ける $R_1 \sim R_2$ のアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0175】

$R_4 \sim R_6$ の脂環式炭化水素基は、一般式 (I) に於ける $R_1 \sim R_2$ の脂環式炭化水素基と同様のものを挙げることができる。

【0176】

R_4 及び R_6 のアルコキシ基は、一般式 (I) に於ける $R_1 \sim R_2$ のアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

40

【0177】

R_4 及び R_6 のアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 又はこれらの組み合わせを介してベンゼン環に連結するものを含む。

【0178】

R_5 のアルキル基は、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、フェニレン基又はそれらの組み合わせを介して更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アリール基 (好ましくはフェニル基)、脂環式炭化水素基 (好ましくは炭素数 6 ~ 15) 等と連結するものを含む。 R_5 のアルキル基、脂環式炭化水素基は、更に水酸基、アルコキシ基等の置換基を有するものを含む。 R_5 のアルキル基は、更に置換基として脂環式炭化水素基、

50

アリール基を有していてもよい。R₅の脂環式炭化水素基は、更に置換基としてアルキル基、アリール基、=Oを有するものを含む。

【0179】

R₅が複数個ある場合に、それらの内の2つが互いに連結して環を形成する際に、2個のR₅が互いに連結して形成する基としては、例えばブチレン基等を挙げることができる。

【0180】

Aとしての芳香族基又はヘテロ環（環内に酸素、硫黄又は窒素原子などヘテロ原子を含む環）は、単環であっても多環であってもよく、好ましくは炭素数5～20であり、例えば、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ナフタレン環、アントラセン環等を挙げることができる。

【0181】

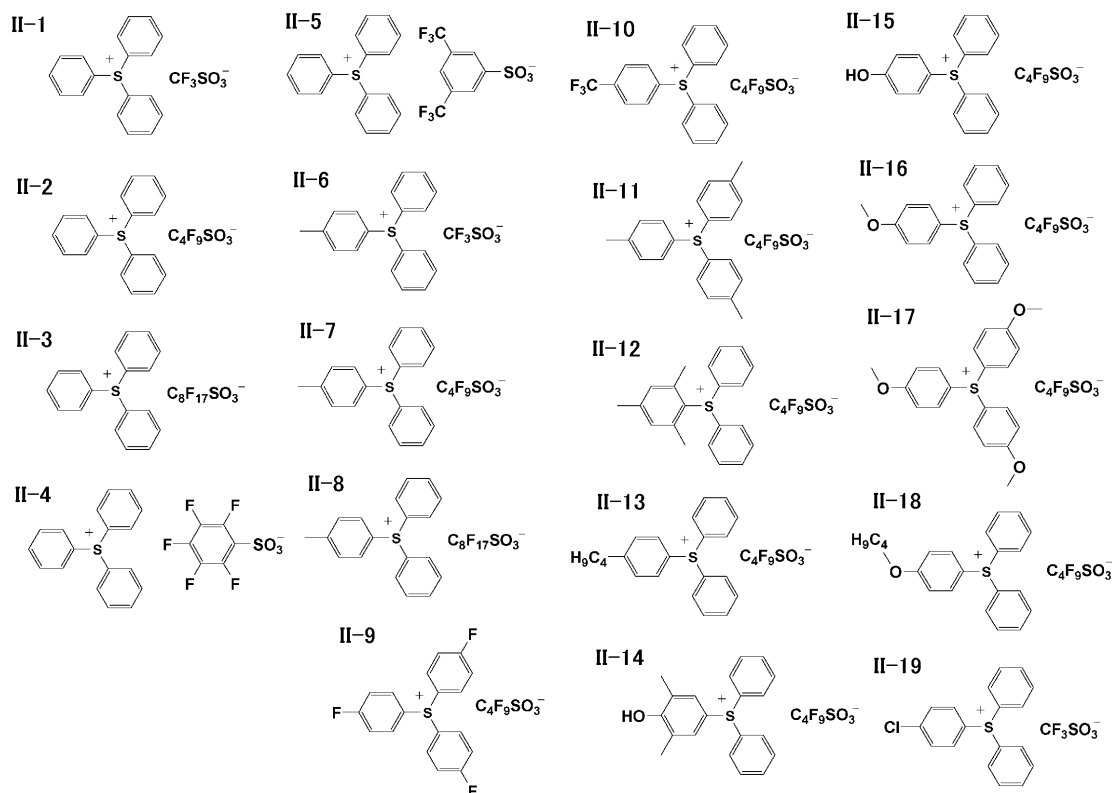
Q₃及びQ₄は、一般式（I）に於けるQ₁と同様のものである。

【0182】

以下に、一般式（II）～（III）で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0183】

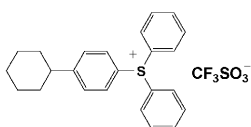
【化32】



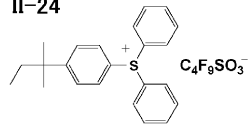
【0184】

【化 3 3】

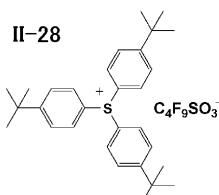
II-20



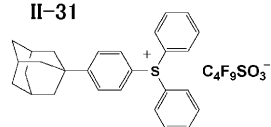
II-24



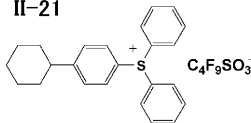
II-28



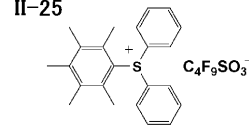
II-31



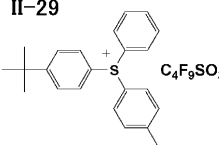
II-21



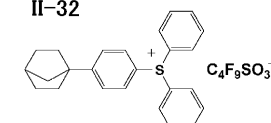
II-25



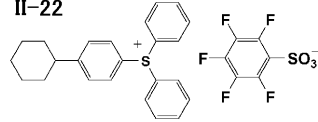
II-29



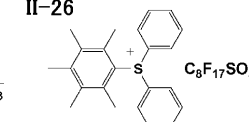
II-32



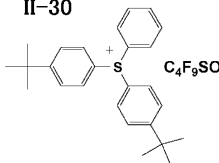
II-22



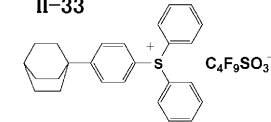
II-26



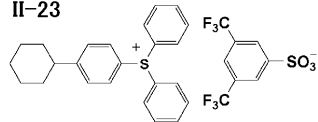
II-30



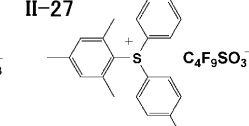
II-33



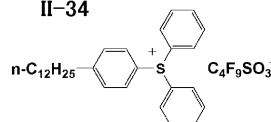
II-23



II-27



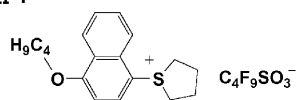
II-34



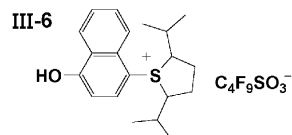
【 0 1 8 5】

【化 3 4】

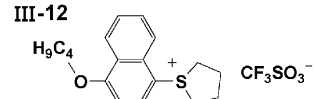
III-1



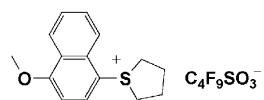
III-6



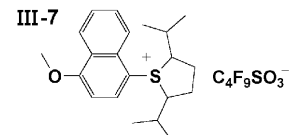
III-12



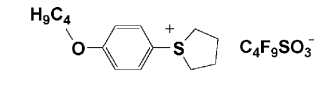
III-2



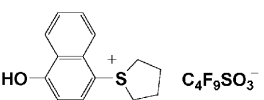
III-7



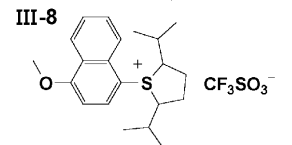
III-13



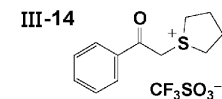
III-3



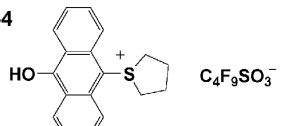
III-8



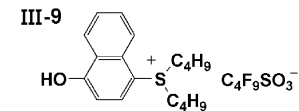
III-14



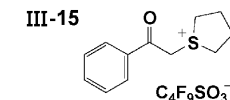
III-4



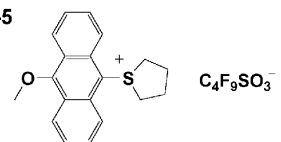
III-9



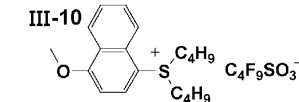
III-15



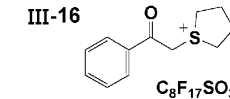
III-5



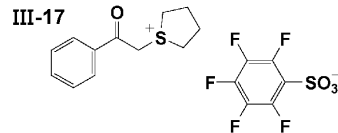
III-10



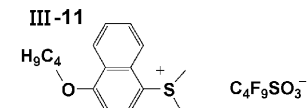
III-16



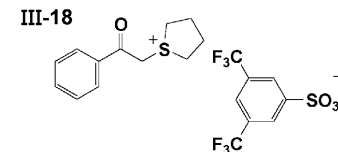
III-17



III-11



III-18



【 0 1 8 6】

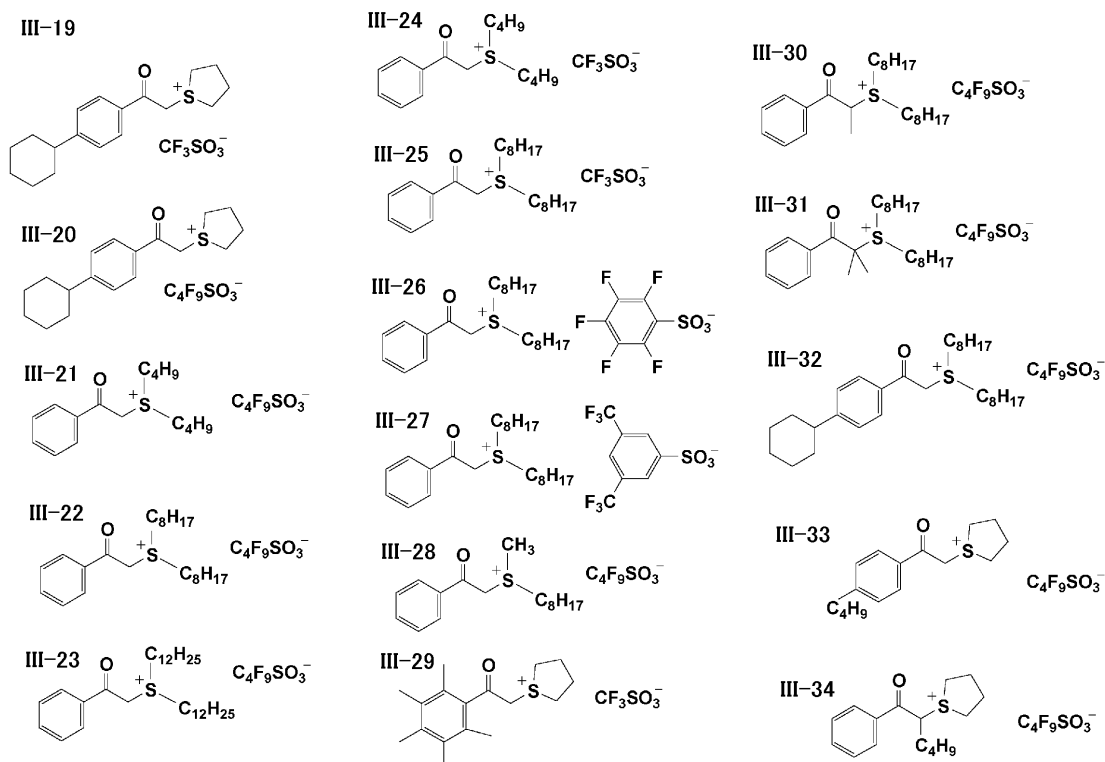
10

20

30

40

【化 3 5】

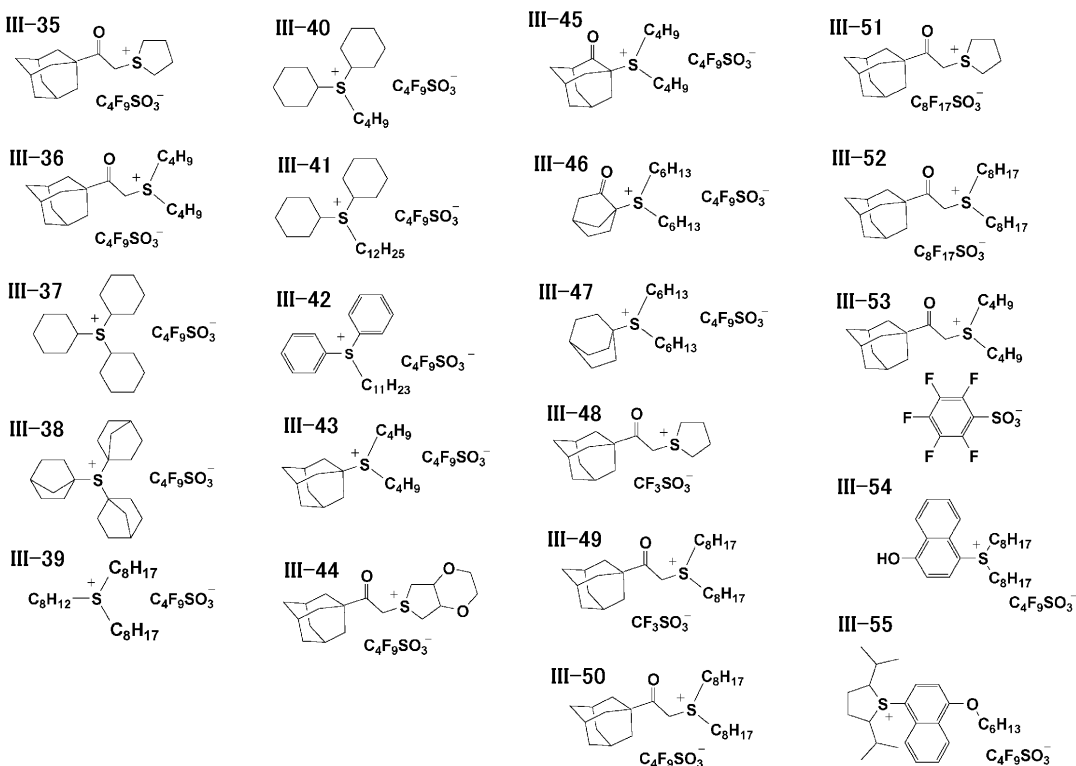


10

20

【 0 1 8 7 】

【化 3 6】



30

40

【 0 1 8 8 】

一般式 (I I) ~ (I I I) で表される化合物は、公知の方法により合成することができる。一般式 (I I I) で表される化合物、例えば、I I I - 21 の化合物は、フェナシルプロミド等のフェナシルハロゲン誘導体とスルフィドとを適当な溶剤中無触媒又は銀触媒の存在下で反応させ、フェナシルジアルキルスルホニウム塩を得た後、これえを対応するアニオンと塩交換することによって得ることができる。他の化合物も同様に、対応するハロゲン誘導体とスルフィドから、上記手順により得ることができる。

50

【 0 1 8 9 】

一般式 (I I) で表される化合物は、特開 2 0 0 0 - 4 7 3 8 7 号、3 6 頁、[0 0 9 8] 段落、1 6 - 2 7 行のスルホニウム化合物についての記載におけるのと同様にして合成することができる。

【 0 1 9 0 】

一般式 (I I) ~ (I I I) で表される化合物の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常 0 . 1 0 ~ 2 5 質量%、好ましくは 0 . 5 0 ~ 2 3 質量%、より好ましくは 1 . 0 ~ 2 0 質量%である。

【 0 1 9 1 】

[4] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する他の化合物

10

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、他の化合物 (光酸発生剤) を含有してもよい。

【 0 1 9 2 】

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

【 0 1 9 3 】

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

20

【 0 1 9 4 】

また、これらの活性光線又は放射線の照射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又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、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 1 9 5 】

30

さらに米国特許第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 1 9 6 】

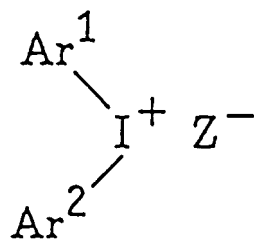
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物の中で、有効に用いられるものについて以下に説明する。

【 0 1 9 7 】

(1) 下記の一般式 (P A G 1) で表されるヨードニウム塩

【 0 1 9 8 】

【 化 3 7 】



40

(PAG1)

【 0 1 9 9 】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立にアリール基を示す。 Ar^1 、 Ar^2 の好ましい置換基

50

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

【0200】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペ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。

【0201】

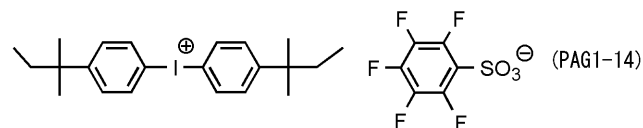
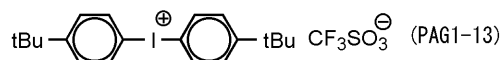
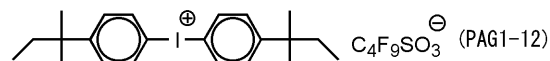
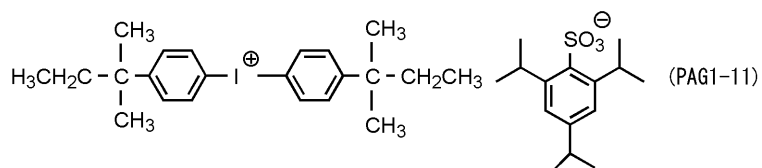
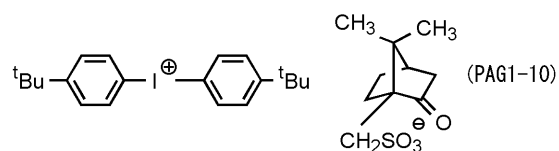
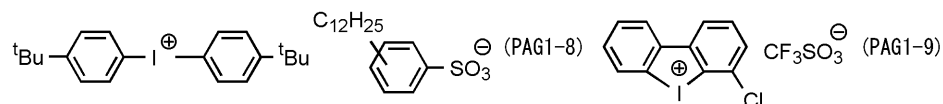
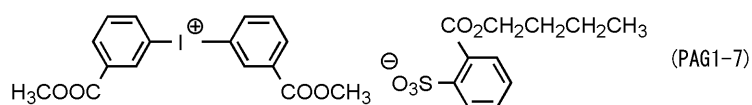
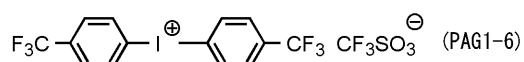
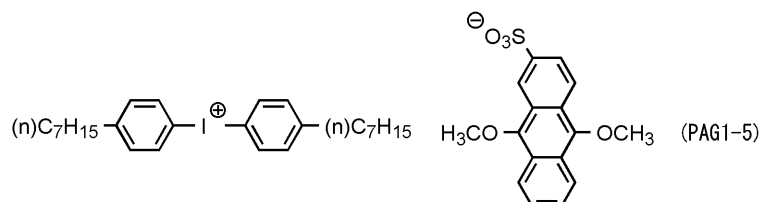
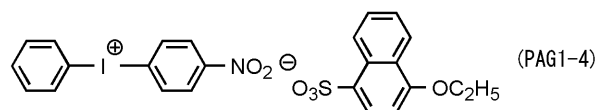
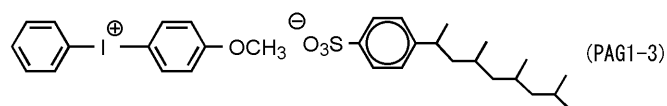
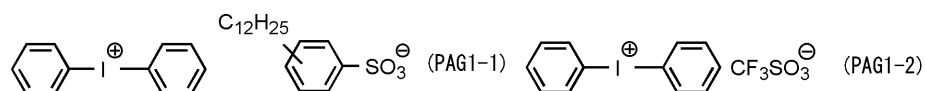
また、 Ar^1 及び Ar^2 は、単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0202】

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。

【0203】

【化 3 8】



【 0 2 0 4】

一般式 (P A G 1) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同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。

【 0 2 0 5】

(2) 下記一般式 (P A G 3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (P A G 4) で表されるイミノスルホネート誘導体

【 0 2 0 6】

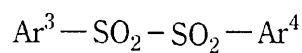
10

20

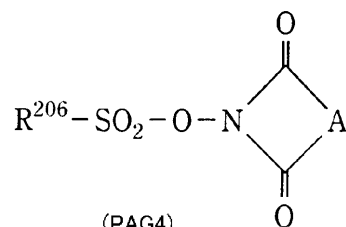
30

40

【化 3 9】



(PAG3)



(PAG4)

【 0 2 0 7 】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立にアリール基を示す。

【 0 2 0 8 】

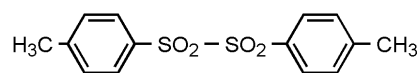
R^{206} はアルキル基又はアリール基を示す。Aはアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。

【 0 2 0 9 】

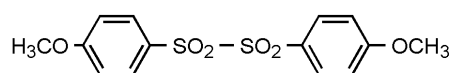
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 1 0 】

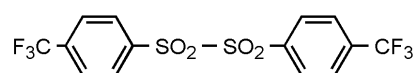
【化 4 0】



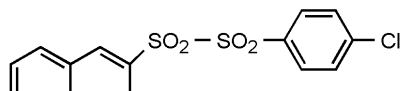
(PAG3-1)



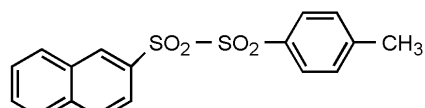
(PAG3-2)



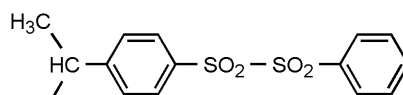
(PAG3-3)



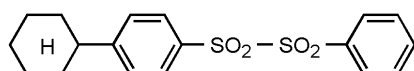
(PAG3-4)



(PAG3-5)



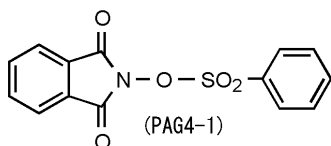
(PAG3-6)



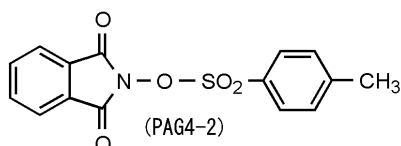
(PAG3-7)

【 0 2 1 1 】

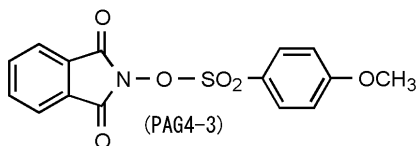
【化 4 1】



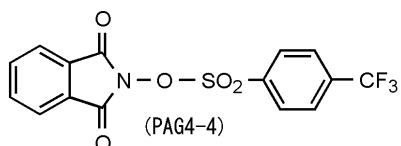
(PAG4-1)



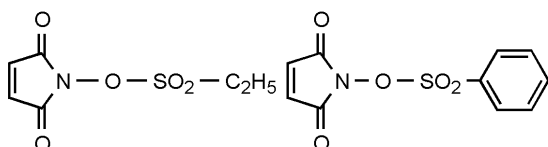
(PAG4-2)



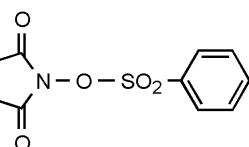
(PAG4-3)



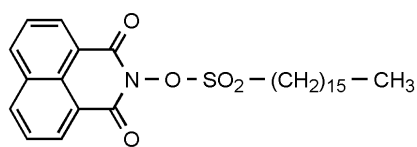
(PAG4-4)



(PAG4-5)



(PAG4-6)



(PAG4-7)

【 0 2 1 2 】

10

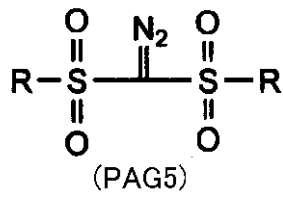
20

30

40

50

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体
 【0213】
 【化42】



10

【0214】

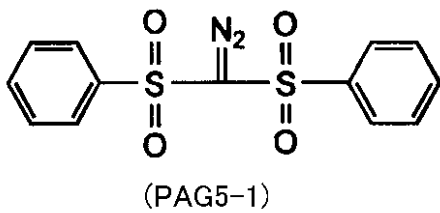
ここでRは、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアリール基を表す。

【0215】

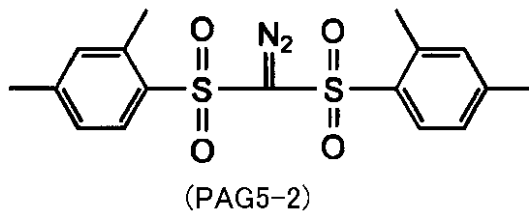
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0216】

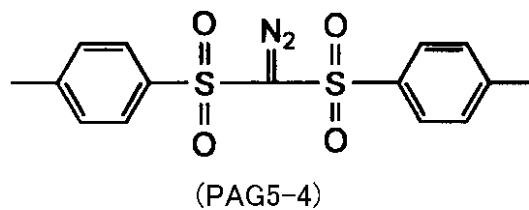
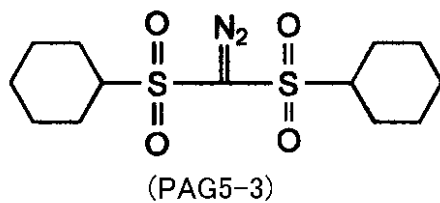
【化43】



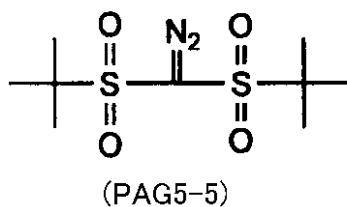
20



30



40



50

【 0 2 1 7 】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する他の化合物の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常 0 . 1 0 ~ 2 5 質量 %、好ましくは 0 . 5 0 ~ 2 3 質量 %、より好ましくは 1 . 0 ~ 2 0 質量 % である。

【 0 2 1 8 】

〔 5 〕 (C) 溶媒

本発明のポジ型レジスト組成物は、溶媒として混合溶剤を使用することが好ましい。この混合溶剤として、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートの内少なくとも 1 種 (A 群の溶剤ともいう) と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキルの内少なくとも 1 種 (B 群の溶剤ともいう) 及びノ又は γ - ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びシクロヘキサノンの内少なくとも 1 種 (C 群の溶剤ともいう) とを含有する混合溶剤を挙げることができる。即ち、混合溶剤としては、A 群の溶剤と B 群の溶剤との組み合わせ、A 群の溶剤と C 群の溶剤との組み合わせ、A 群の溶剤と B 群の溶剤と C 群の溶剤との組み合わせを用いることができる。

【 0 2 1 9 】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピ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エチルエーテルプロピオネートを好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 0 】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、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を好ましく挙げることができる。乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルを好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 1 】

上記 A 群の溶剤と B 群の溶剤の使用質量比率 (A : B) は、9 0 : 1 0 ~ 1 5 : 8 5 が好ましく、より好ましくは 8 5 : 1 5 ~ 2 0 : 8 0 であり、更に好ましくは 8 0 : 2 0 ~ 2 5 : 7 5 である。

【 0 2 2 2 】

上記 A 群の溶剤と C 群の溶剤の使用質量比率 (A : C) は、9 9 . 9 : 0 . 1 ~ 7 5 : 2 5 が好ましく、より好ましくは 9 9 : 1 ~ 8 0 : 2 0 であり、更に好ましくは 9 7 : 3 ~ 8 5 : 1 5 である。

【 0 2 2 3 】

この 3 種の溶剤を組み合わせる場合には、C 群の溶剤の使用質量比率は、全溶剤に対して 0 . 1 ~ 2 5 質量 % が好ましく、より好ましくは 1 ~ 2 0 質量 %、更に好ましくは 3 ~ 1 7 質量 % である。

【 0 2 2 4 】

本発明において、上記各成分を含む組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として 3 ~ 2 5 質量 % 溶解することが好ましく、より好ましくは 5 ~ 2 2 質量 % であり、更に好ましくは 7 ~ 2 0 質量 % である。

【 0 2 2 5 】

本発明におけるプロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを含有する混合溶剤の好ましい組み合わせとしては、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネ

ート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + シクロヘキサノン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + γ - ブチロラクトン

10

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + プロピレンカーボネート

20

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + シクロヘキサノン

である。

【0226】

特に好ましい溶剤の組み合わせとしては、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル

30

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + γ - ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + エチレンカーボネート

40

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコールモノメチルエーテル + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 乳酸エチル + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + 3 - エトキシエチルプロピオネート + プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート + プロピレングリコール

モノメチルエーテル + シクロヘキサノン

50

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+シクロヘキサノンである。

【0227】

上記の各混合溶剤は、他の溶剤を添加してもよい。このような他の溶剤の添加量は、一般的には、本発明の各混合溶剤100質量部に対し、30質量部以下である。他の溶剤としては、上記の各混合溶剤に必須な溶剤として例示した溶剤に加え、エチレンジクロライド、シクロペンタノン、メチルエチルケトン、トルエン、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を挙げることができる。

【0228】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の混合溶剤を使用することが好ましいが、必要に応じてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン等を単独の溶剤として使用することもできる。

【0229】

ポジ型レジスト組成物中の固形分濃度は、5～15質量%とすることが好ましく、7～11質量%とすることがより好ましい。

【0230】

〔6〕(D)含窒素塩基性化合物

次に本発明のポジ型レジスト組成物に好ましく使用することができる(D)含窒素塩基性化合物について説明する。(D)含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

【0231】

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。

【0232】

例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0233】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1,5-ジアザビスクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクトート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

【0234】

これらの中でも、1,5-ジアザビスクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0235】

(D) 含窒素塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001～1.0質量%、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.001～0.5質量%である。

【0236】

(D) 塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0237】

〔7〕(E) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(E) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

10

【0238】

本発明のポジ型レジスト組成物が上記(E) 界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【0239】

これらの(E) 界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書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

【0240】

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(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

30

【0241】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

【0242】

40

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異な

50

る2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0243】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

10

【0244】

(E)界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0245】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

20

【0246】

例えばProc.SPIE,2724,355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J.Photosci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

【0247】

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

30

【0248】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の全固形分を基準として、通常0.5~50質量%の範囲で用いられ、好ましくは0.5~40質量%、更に好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは0.5~20.0質量%の範囲で使用される。

【0249】

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

40

【0250】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0251】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシル基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

50

【0252】

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全質量(固形分)に対して、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0253】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

10

【0254】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1,2-ナフトキノ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。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0255】

使用方法

20

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を(C)溶媒に溶解し、フィルターで濾過し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

【0256】

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、加熱してレジスト膜を形成する。

【0257】

次いで、所定のマスクを通して露光し、加熱を行い現像する。このようにすると、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)等の活性光線及びX線、電子ビーム等の放射線が挙げられる。

30

【0258】

ポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

40

【0259】

さらに、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。

【0260】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%、pHは通常10.0~14.0である。

【実施例】

【0261】

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

50

されるものではない。

尚、実施例 6 及び実施例 7 は、「参考例」と読み替えるものとする。

【 0 2 6 2 】

合成例 1 (樹脂 (1) の合成)

2 - エチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを 5 5 / 4 5 の割合で仕込みメチルエチルケトン / テトラヒドロフラン = 5 / 5 に溶解し、固形分濃度 2 0 質量 % の溶液 1 0 0 m L を調製した。この溶液に和光純薬社製重合開始剤 V - 6 5 を 2 m o l % 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 6 0 に加熱したメチルエチルケトン 1 0 m L に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱、再度和光純薬社製重合開始剤 V - 6 5 を 1 m o l % 添加し、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 / イソプロピルアルコール = 1 / 1 (質量比) の混合溶媒 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (1) を回収した。

10

【 0 2 6 3 】

$C^{13}NMR$ から求めたポリマー組成比は 4 6 / 5 4 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 1 0 7 0 0 であった。

【 0 2 6 4 】

上記合成例 1 と同様の操作で樹脂 (2) ~ (1 2) を合成した。

【 0 2 6 5 】

以下に上記樹脂 (2) ~ (1 0) の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番である。)

20

【 0 2 6 6 】

【表 1】

表 1

樹脂	繰り返し 単位 1(ℓ%)	繰り返し 単位 2(ℓ%)	繰り返し 単位 3(ℓ%)	繰り返し 単位 4(ℓ%)	分子量
2	4 2	3 1	2 7	—	8300
3	4 2	3 0	2 8	—	10300
4	3 9	3 5	2 6	—	8900
5	4 6	2 2	3 0	2	12900
6	3 8	3 2	3 0	—	11300
7	5 0	2 0	2 0	1 0	11500
8	4 0	4 0	2 0	—	12300
9	4 0	4 0	2 0	—	11300
1 0	3 0	3 0	1 0	3 0	11500

30

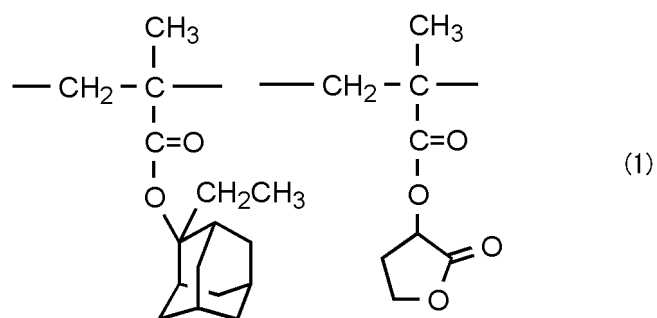
【 0 2 6 7 】

また、以下に上記樹脂 (1) ~ (1 0) の構造を示す。

40

【 0 2 6 8 】

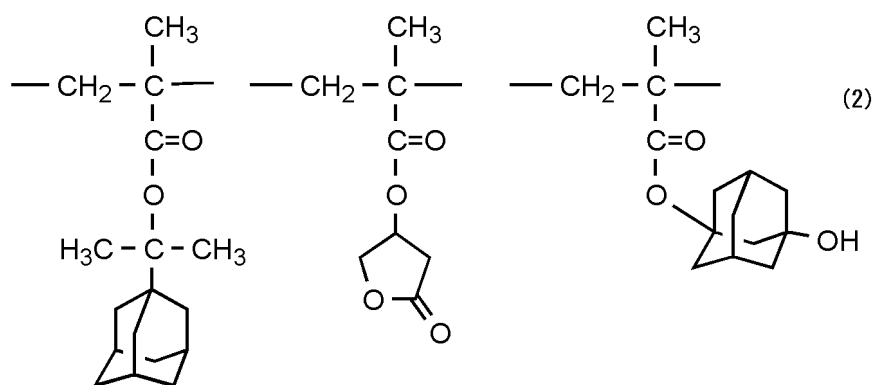
【化 4 4】



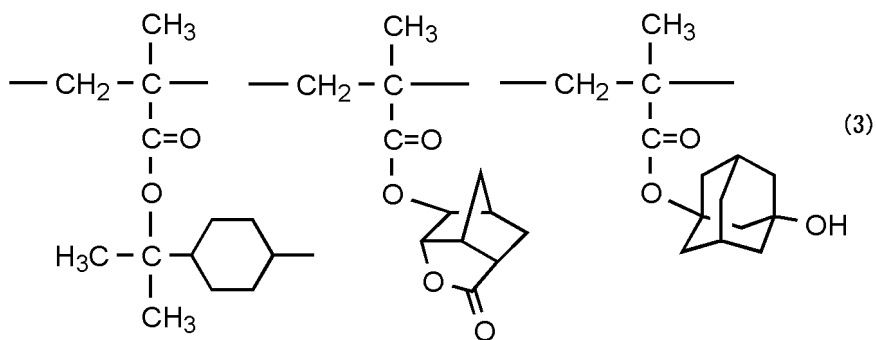
10

【 0 2 6 9】

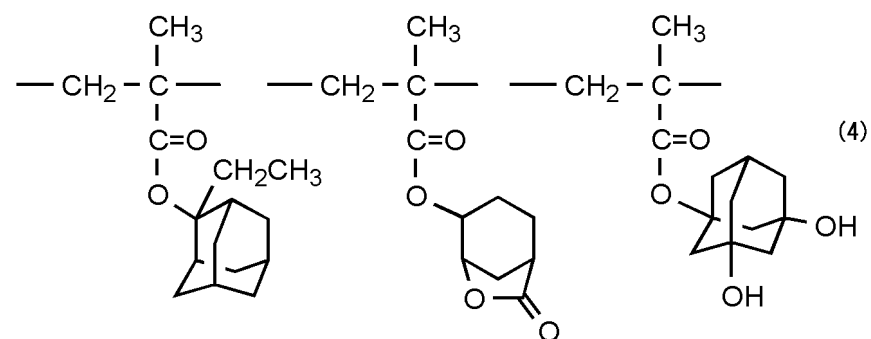
【化 4 5】



20



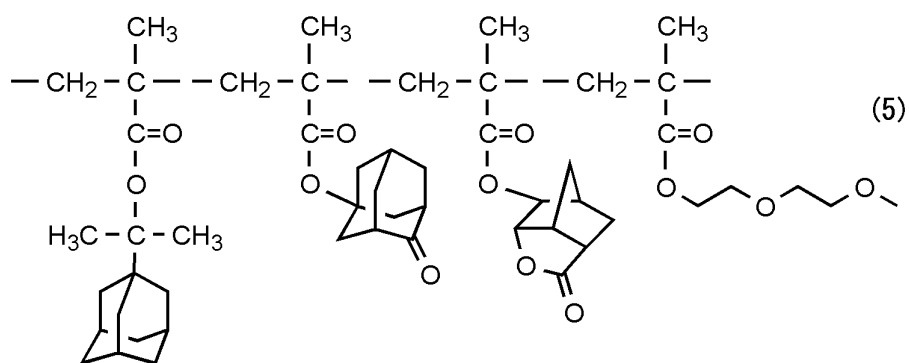
30



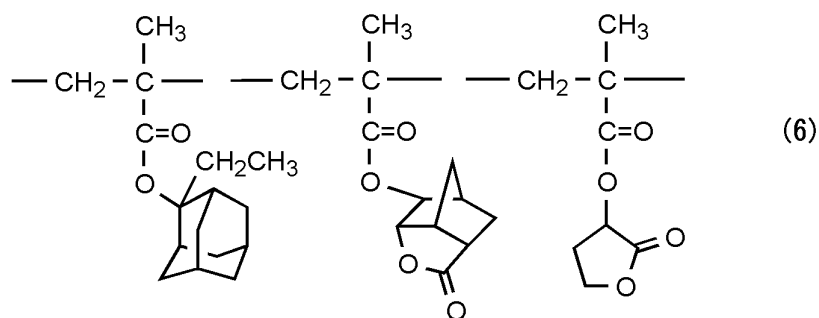
40

【 0 2 7 0】

【化 4 6】



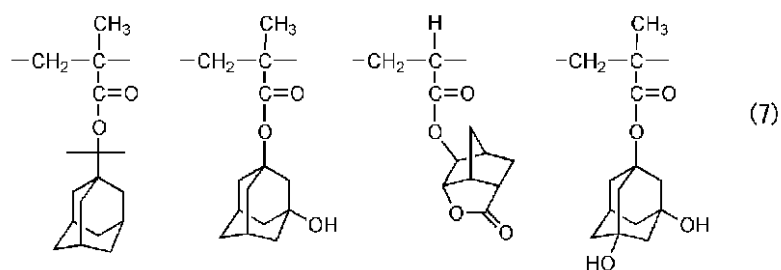
10



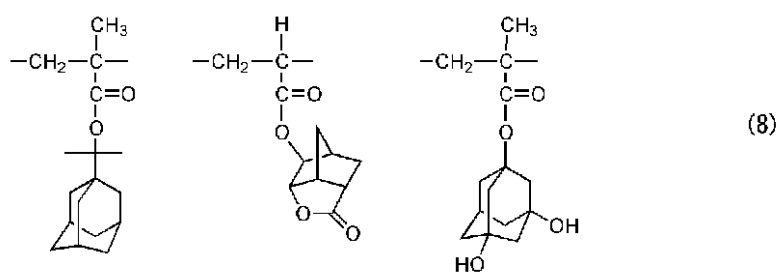
20

【 0 2 7 1】

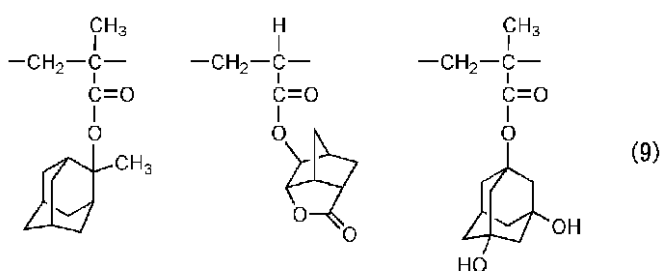
【化 4 7】



30



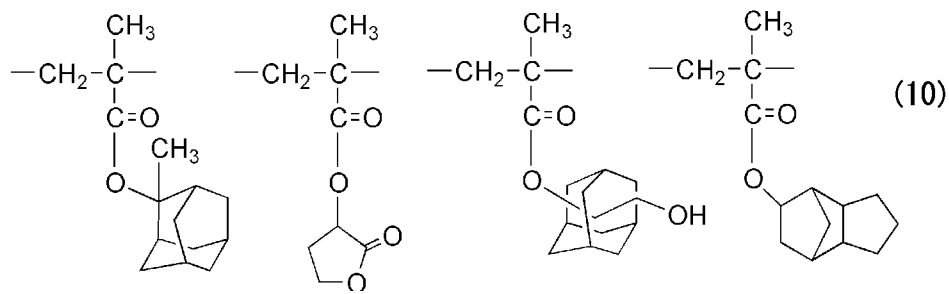
40



【 0 2 7 2】

50

【化 4 8】



10

【 0 2 7 3 】

以下に樹脂（１１）～（１２）の組成比、分子量を示す。

【 0 2 7 4 】

【表 2】

樹脂	ノルボルネン類 (モル%)	酸無水物 (モル%)	(メタ) アクリレート (モル%)	分子量 Mw
1 1	16	21	36/27	13900
1 2	18	17/3	30/32	13300

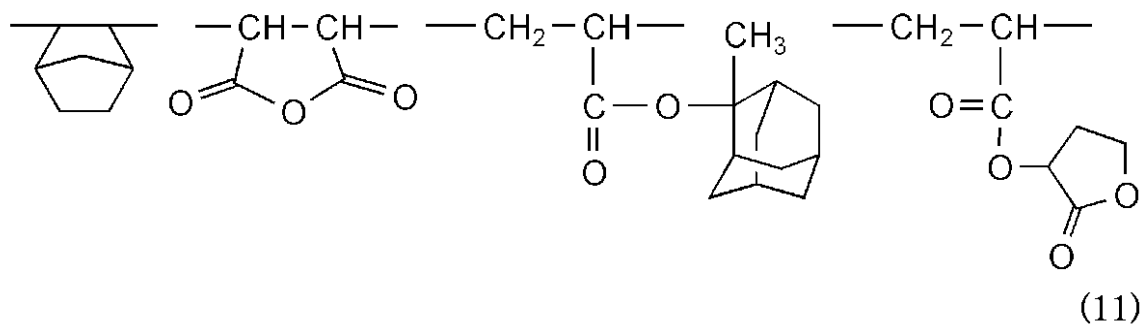
20

【 0 2 7 5 】

以下に樹脂（１１）～（１２）の構造を示す。

【 0 2 7 6 】

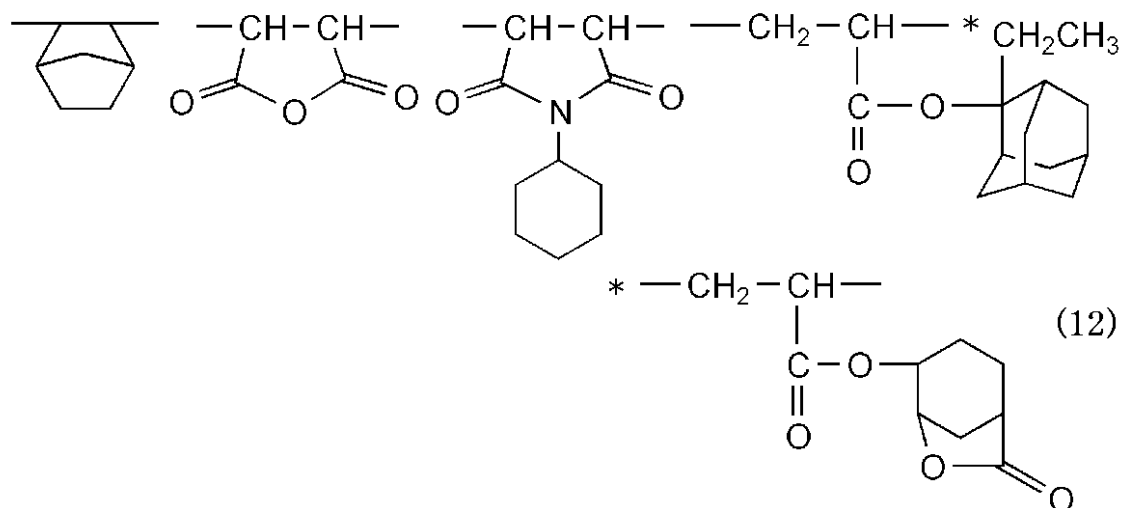
【化 4 9】



30

【 0 2 7 7 】

【化 5 0】



【 0 2 7 8】

合成例 2 (化合物 (I) - 1) の合成)

4-ノナフルオロブチルプロモベンゼン31.3g(0.075mol)から常法により調製されたグリニャール試薬のテトラヒドロフラン溶液に、ジフェニルスルホキシド6.1g(0.03mol)を添加した後、トリメチルシリルクロライド8.1g(0.075mol)を0~30℃で滴下し、3時間攪拌した。反応終了後、得られた反応液を12%臭化水素酸100mlに注入し、トルエン75mlで洗浄した後、ジクロロメタン75mlで3回抽出した。得られた目的物を濃縮乾固し、酢酸エチル100mlを加えて晶析させ、4-ノナフルオロブチルフェニルジフェニルスルホニウムプロマイドを7.5g得た。

【 0 2 7 9】

得られた4-ノナフルオロブチルフェニルジフェニルスルホニウムプロマイド5.6g(0.01mol)をメタノール50mlに溶解し、酸化銀2.3g(0.01mol)を加え室温で2時間攪拌した。得られた銀塩を濾過し、ノナフルオロブタンズルホン酸3.0g(0.01mol)を加え、室温で1時間攪拌した。得られた粗組成物を濃縮乾固して、ノルマルヘキサン100mlを加え晶析させ、化合物 (I) - 1 を7.60g得た。

【 0 2 8 0】

他の (I) の化合物は、合成例 2 と同様の合成方法により得た。

【 0 2 8 1】

合成例 3 (化合物 (PAG - A) の合成)

4-プロモフルオロベンゼン31.3g(0.075mol)から常法により調製されたグリニャール試薬のテトラヒドロフラン溶液に、ジフェニルスルホキシド7.2g(0.03mol)を添加した後、トリメチルシリルクロライド8.1g(0.075mol)を20~25℃で滴下し、3時間攪拌した。反応終了後、得られた反応液を12%臭化水素酸100mlに注入し、トルエン75mlで洗浄した後、ジクロロメタン75mlで3回抽出した。得られた目的物を濃縮乾固し、アセトン30mlを加えて晶析させ、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウムプロマイドを6.5g得た。

【 0 2 8 2】

得られたトリス(4-フルオロフェニル)スルホニウムプロマイド4.0g(0.01mol)をメタノール50mlに溶解し、酸化銀2.3g(0.01mol)を加え室温で2時間攪拌した。得られた銀塩を濾過し、ノナフルオロブタンズルホン酸3.0g(0.01mol)を加え、室温で1時間攪拌した。得られた粗組成物を濃縮乾固して、ノルマルヘキサン100mlを加え晶析させ、化合物 (PAG - A) を5.5g得た。

【 0 2 8 3】

合成例 4 (化合物 (PAG - B) の合成)

ジ(4-フルオロフェニル)スルホキシド7.2g(0.03mol)とフルオロベンゼン5.8g(0.06mol)をジクロロメタン50mlに溶解し、トリフルオロメタ

10

20

30

40

50

ンスルホン酸無水物 8.9 g (0.315 mol) を -78 ~ -80 で滴下した。徐々に室温まで温度を上昇させて2時間攪拌反応させた。水洗、濃縮して得られた粗生成物を酢酸エチル / n - ヘキサン混合溶媒 (3 : 1) で晶析させ、化合物 (PAG - B) を 8.8 g 得た。

【0284】

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 5

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

樹脂 1.03 g、

光酸発生剤 0.00035 mol、

含窒素塩基性化合物 1.65 mg 及び

界面活性剤 全体の 100 ppm

を表 3 に示すように配合し、それぞれ固形分が 11 質量% になるように表 3 に示す溶媒に溶解した後、0.1 μ m のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 10 と比較例 1 ~ 5 のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0285】

【表 3】

	樹脂	光酸 発生剤 (モル比)	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤	溶剤 (質量比)	PED 安定性 (nm)	ライン エッジ ラフネス (nm)	プロ ファイル	感度	解像力
実施例 1	(4)	(I)-1 /(II)-1 (4/1)	N-1	W-1	S-1/S-5 (3/2)	1.6	6.6	○	35.0	0.095
実施例 2	(8)	(I)-2 /(II)-2 (2/3)	N-2	W-1	S-1/S-5 (3/2)	1.6	6.8	○	37.0	0.095
実施例 3	(9)	(I)-4	N-3	W-1	S-1/S-10 (3/2)	2.1	6.9	○	30.5	0.100
実施例 4	(10)	(I)-7	N-4	W-1	S-1/S-5 /S-2 (3/1/3)	2.6	7.6	○	35.0	0.100
実施例 5	(11)	(I)-10	N-5	W-1	S-1/S-5 (3/2)	2.6	7.4	○	35.5	0.100
実施例 6	(8)	(I)-12	N-6	W-2	S-5	1.8	6.8	○	36.0	0.100
実施例 7	(9)	(I)-13	N-7	W-2	S-1/S-10 (2/3)	2.9	6.9	○	38.5	0.100
実施例 8	(12)	(I)-16	N-5	W-1	S-1/S-2 (2/3)	3.3	7.6	○	36.5	0.100
実施例 9	(2)	(I)-20	—	—	S-1/S-7 (20/1)	4.9	6.9	○	25.0	0.100
実施例 10	(10)	(I)-22	N-7	W-2	S-1/S-9 (20/1)	2.6	7.6	○	37.5	0.100
比較例 1	(12)	(II)-1	N-5	W-1	S-1	10.5	11.5	×	34.5	0.115
比較例 2	(11)	(II)-1	N-5	W-1	S-1/S-7 (20/1)	11.5	10.2	×	36.5	0.115
比較例 3	(12)	(II)-1	—	W-1	S-1/S-7 (20/1)	11.0	10.3	×	24.0	0.115
比較例 4	(10)	PAG-A /PAG5-3 (1/3)	N-1	W-1	S-1	12.0	9.8	×	39.0	0.150
比較例 5	(10)	PAG-B	N-1	W-1	S-1	13.0	10.8	△	36.0	0.150

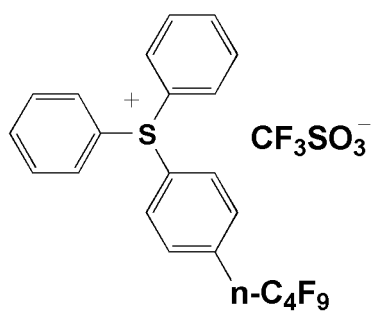
【0286】

表3中、光酸発生剤は、下記の通りである。

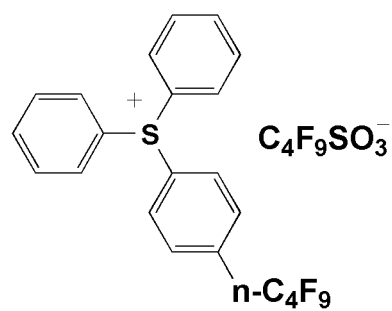
【0287】

【化 5 1】

(I)-1

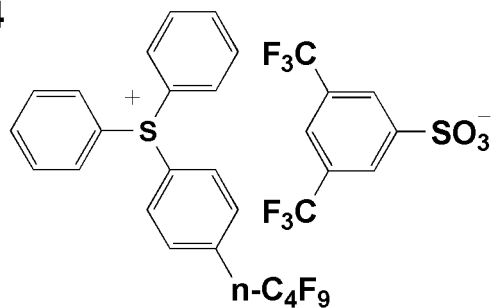


(I)-2

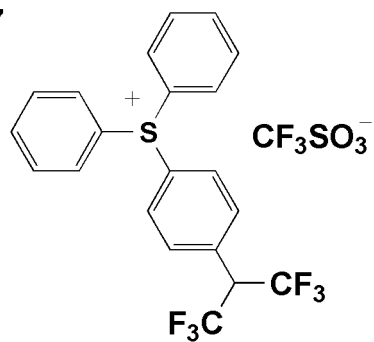


10

(I)-4



(I)-7

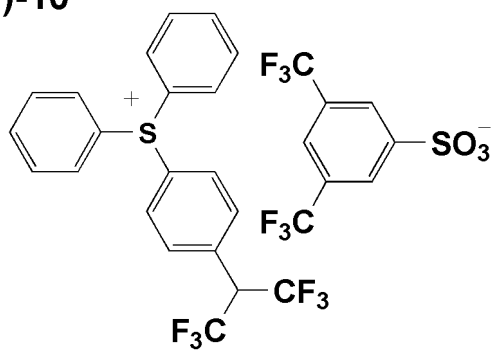


20

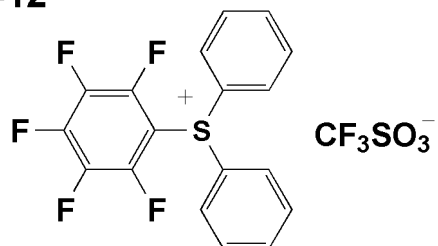
【 0 2 8 8 】

【化 5 2】

(I)-10

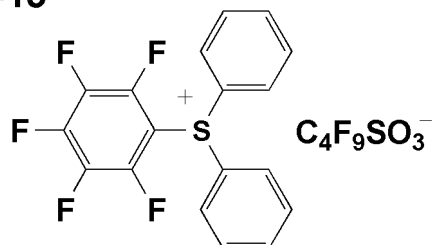


(I)-12

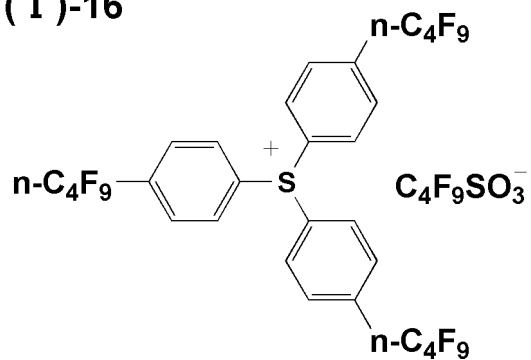


30

(I)-13



(I)-16

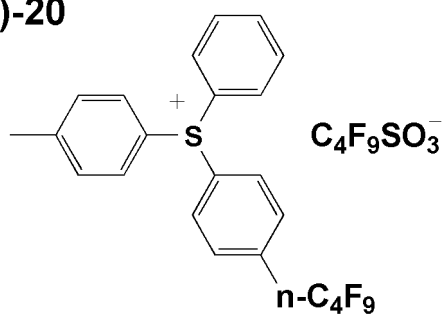


40

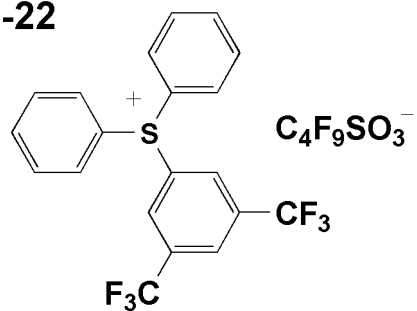
【 0 2 8 9 】

【化 5 3】

(I)-20



(I)-22

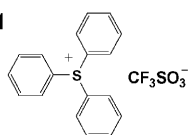


10

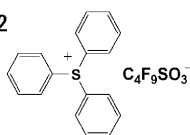
【 0 2 9 0 】

【化 5 4】

II-1

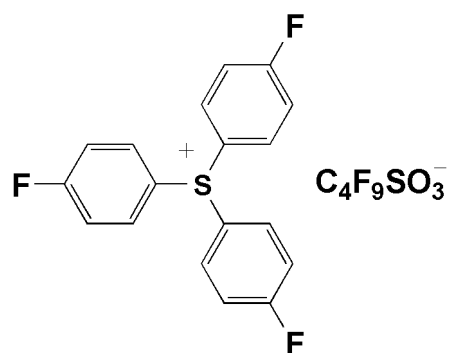


II-2



【 0 2 9 1 】

【化 5 5】

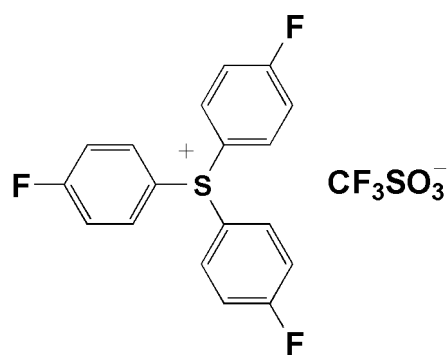


(PAG-A)

20

【 0 2 9 2 】

【化 5 6】



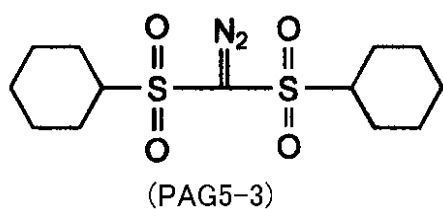
(PAG-B)

30

40

【 0 2 9 3 】

【化 5 7】



(PAG5-3)

50

【 0 2 9 4 】

含窒素塩基性化合物としては、

- N - 1 : 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン
- N - 2 : 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン
- N - 3 : 4 - ジメチルアミノピリジン
- N - 4 : トリフェニルイミダゾール
- N - 5 : ジイソプロピルアニリン
- N - 6 : トリブチルアミン
- N - 7 : トリオクチルアミン

を表す。

10

【 0 2 9 5 】

界面活性剤としては、

- W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)
- W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコ

ーン系)

を表す。

【 0 2 9 6 】

溶剤としては、

- S - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- S - 2 : 乳酸エチル
- S - 3 : 酢酸ブチル
- S - 4 : 2 - ヘプタノン
- S - 5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
- S - 6 : エトキシプロピオン酸エチル
- S - 7 : γ - ブチロラクトン
- S - 8 : エチレンカーボネート
- S - 9 : プロピレンカーボネート
- S - 10 : シクロヘキサノン

を表す。

20

【 0 2 9 7 】

< ラインエッジラフネス・感度・解像力評価 >

スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製 A R C 2 9 a を 7 8 0 オングストローム均一に塗布し、100 で 90 秒間ホットプレート上で乾燥した後、205 で 60 秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターで塗布し 120 で 90 秒加熱し、0.30 μ m のレジスト膜を形成させた。

30

【 0 2 9 8 】

このレジスト膜に対し、マスクを通して A r F エキシマレーザーステッパ (I S I 社製 N A = 0.6) で露光し、露光後直ぐに 120 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2.38 質量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキッド水溶液で 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。

40

【 0 2 9 9 】

ラインエッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡 (S E M) を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、ラインパターンの長手方向のエッジ 5 μ m の範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長 S E M ((株) 日立製作所製 S - 8 8 4 0) により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【 0 3 0 0 】

0.15 μ m のラインアンドスペース (1 / 1) パターンを再現する露光量 (m J / c

50

m^2) によって感度を表した。

【0301】

また、この露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法 (μm) を解像力とした。

【0302】

< プロファイル評価 >

マスクに於ける $0.15\mu\text{m}$ のラインパターンを再現する最小露光量により得られた $0.15\mu\text{m}$ のラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。矩形状のものを○、ラウンドトップ形状のものを×、ややラウンドトップ形状のものを△で示した。

【0303】

< PED 安定性評価 >

レジスト組成物を塗布し加熱して形成したレジスト膜に、 $0.15\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが設計どおりにパターン形成できる放射線照射量 (例えば、ArFエキシマレーザー: $30\text{mJ}/\text{cm}^2$) を照射し、放射線照射の工程までを行ったウェハーを、1時間クリーンルーム中に放置した。ついで放射線照射後の加熱に続いて現像し、 $0.15\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンの設計寸法からのずれを測定した。

| 設計寸法 - 実寸法 | (nm)

値が小さいほど良好であると判断した。

【0304】

評価結果を表3に示す。

【0305】

表3から、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが良好であり、高感度、高解像力で、矩形なプロファイルを有し、PED安定性に優れていることが明らかである。

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第02/019033(WO,A1)
特開2001-075283(JP,A)
特開平06-043653(JP,A)
特開2004-219963(JP,A)
特開2000-258902(JP,A)
国際公開第02/092559(WO,A1)
米国特許出願公開第2003/0013049(US,A1)
- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY(STN)