

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3890365号
(P3890365)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int.CI.

F 1

G 03 F 7/039 (2006.01)
H 01 L 21/027 (2006.01)G 03 F 7/039 601
H 01 L 21/30 502 R

請求項の数 4 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2001-336413 (P2001-336413)
 (22) 出願日 平成13年11月1日 (2001.11.1)
 (65) 公開番号 特開2003-140343 (P2003-140343A)
 (43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)
 審査請求日 平成16年5月12日 (2004.5.12)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

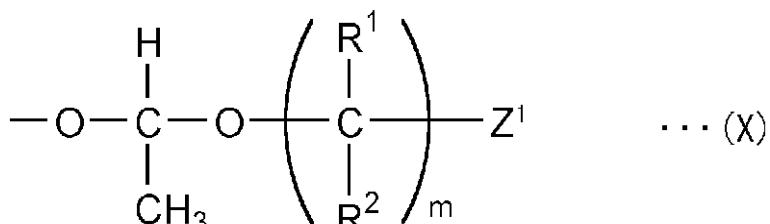
(54) 【発明の名称】ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 母体樹脂がフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)及び/又は母体樹脂がフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、下記一般式(Y)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)、並びに母体樹脂がフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、下記一般式(Q)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(C)、並びに(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生す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。

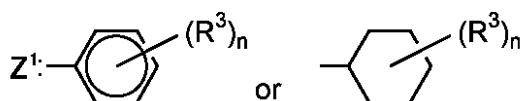
【化1】



10

一般式(X)中、R¹、R²は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。mは、1～20の整数を表わす。

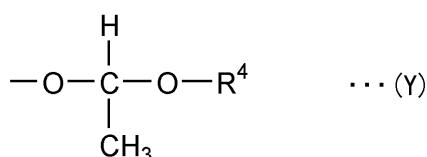
【化2】



上記式中、R³は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。nは、0～5の整数を表わす。

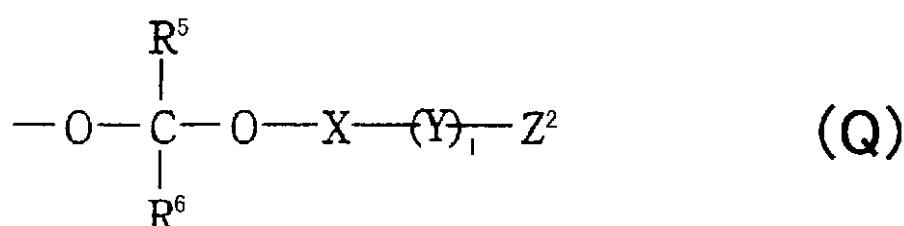
10

【化3】



一般式(Y)中、R⁴は、アルキル基を表わす。

【化4】



20

一般式(Q)中、R⁵は、水素原子を表す。R⁶は、メチル基を表す。Xは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。Yは、2価の連結基を表す。Z²は、置換基を有していてもよいヘテロ環基を表す。1は、0又は1を表す。

30

【請求項2】

(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物又はジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

請求項1～3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、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。

40

【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レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポジ型レジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学增幅系レジスト組成物がある。化学增幅型ポジレジスト組成物

50

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。

【0003】

上記化学增幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような化学增幅型ポジレジスト組成物において使用する酸の作用により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（酸分解性樹脂）を2種以上混合して性能改良をする技術は種々知られている。

しかしながら、このような技術でも凹凸のある高反射基板（ベアシリコン基盤、ポリシリコン基盤等）上でのレジスト膜厚変動による線幅変動率性能に於いて問題を抱えていた。従って、本発明の目的は、上記線幅変動率がより小さく、凹凸のある高反射基板上でも実害のない性能を有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0005】

20

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する樹脂2種を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

【0006】

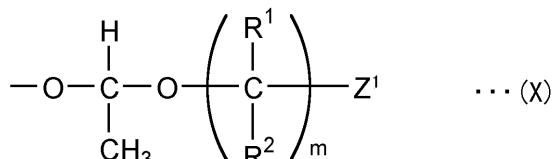
(1) (a) 下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)及び/又は下記一般式(Y)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)、並びに下記一般式(Q)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(C)、並びに

30

(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生す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。

【0007】

【化5】



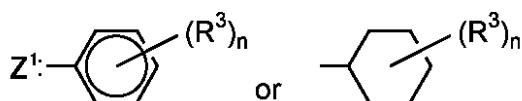
40

【0008】

一般式(X)中、R¹、R²は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。mは、1~20の整数を表わす。

【0009】

【化6】



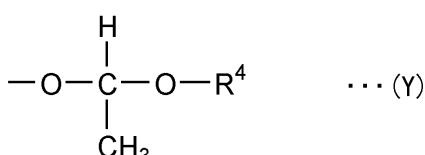
【0010】

上記式中、 R^3 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。nは、0～5の整数を表わす。

【0011】

【化7】

10



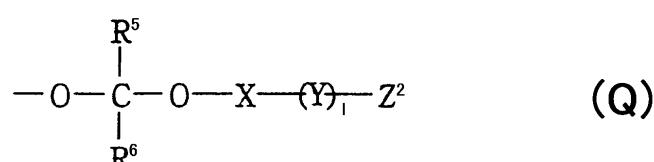
【0012】

一般式(Y)中、 R^4 は、アルキル基を表わす。

【0013】

【化8】

20



【0014】

一般式(Q)中、 R^5 、 R^6 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Xは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。Yは、2価の連結基を表す。Z²は、置換基を有していてもよいヘテロ環基を表す。1は、0又は1を表す。

30

【0015】

(2)(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物又はジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

(3)(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

【発明の実施の形態】

40

以下本発明を詳細に説明する。

(a-1) 上記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)

一般式(X)における R^1 、 R^2 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。mは、1～20の整数を表す。

R^1 、 R^2 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げができる。

直鎖状のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が

50

挙げられる。

分岐状のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペニチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。

環状のアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。

【0018】

Z^1 において、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。アルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。 n は、0～5の整数を表す。

R^3 の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、例えば、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル基、i-トリデシル基、n-テトラデシル基、i-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、i-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、i-ヘキサデシル基、n-ヘptaデシル基、i-ヘptaデシル基、n-オクタデシル基、i-オクタデシル基、n-ノナデシル基、i-ノナデシル基等を挙げができる。

【0019】

R^3 の環状のアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～20であり、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘptaデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げができる。ここに挙げた以外の置換環状のアルキル基も上記範囲内であれば使用できることができる。

【0020】

R^3 のアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、3-n-プロピルフェニル基、2-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、3-i-プロピルフェニル基、2-i-プロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、3-n-ブチルフェニル基、2-n-ブチルフェニル基、4-i-ブチルフェニル基、3-i-ブチルフェニル基、2-i-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、2-シクロブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基

10

20

30

40

50

基、3 - アダマンチルオキシフェニル基、2 - アダマンチルオキシフェニル基、4 - イソボロニルオキシフェニル基、3 - イソボロニルオキシフェニル基、2 - イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

【0021】

R^3 のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、さらに好ましくは炭素数7～20であり、例えば、フェニルエチル基、4 - メチルフェニルエチル基、3 - メチルフェニルエチル基、2 - メチルフェニルエチル基、4 - エチルフェニルエチル基、3 - エチルフェニルエチル基、2 - エチルフェニルエチル基、4 - n - プロピルフェニルエチル基、3 - n - プロピルフェニルエチル基、2 - n - プロピルフェニルエチル基、4 - i - プロピルフェニルエチル基、3 - i - プロピルフェニルエチル基、2 - i - プロピルフェニルエチル基、4 - シクロプロピルフェニルエチル基、3 - シクロプロピルフェニルエチル基、2 - シクロプロピルフェニルエチル基、4 - n - ブチルフェニルエチル基、3 - n - ブチルフェニルエチル基、2 - n - ブチルフェニルエチル基、4 - i - ブチルフェニルエチル基、3 - i - ブチルフェニルエチル基、2 - i - ブチルフェニルエチル基、4 - t - ブチルフェニルエチル基、3 - t - ブチルフェニルエチル基、2 - t - ブチルフェニルエチル基、4 - シクロブチルフェニルエチル基、3 - シクロブチルフェニルエチル基、2 - シクロブチルフェニルエチル基、4 - シクロベンチルフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルフェニルエチル基、2 - シクロベンチルフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオクタニルフェニルエチル基、2 - シクロベンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、4 - n - オクタニルフェニルエチル基、2 - n - ペンチルフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルフェニルエチル基、2 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、2 - n - オクタニルフェニルエチル基、3 - n - ペンチルフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルフェニルエチル基、3 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、3 - n - オクタニルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - アダマンチルフェニルエチル基、3 - アダマンチルフェニルエチル基、2 - アダマンチルフェニルエチル基 10
20
30
40
50

ル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、3-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、3-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

【0022】

また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシリル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0023】

上記R³の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

10

20

30

40

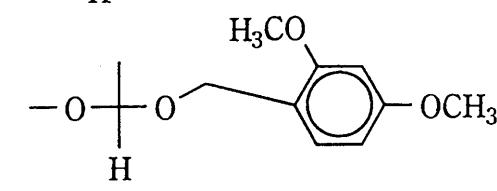
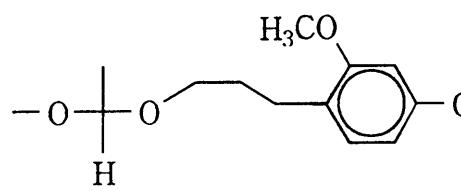
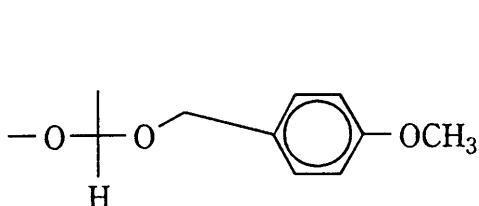
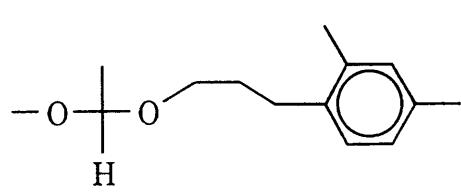
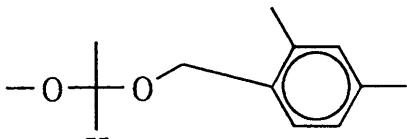
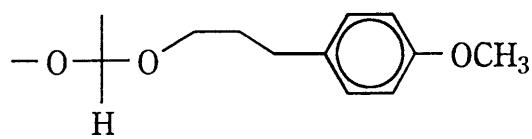
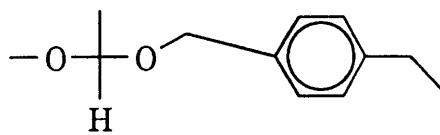
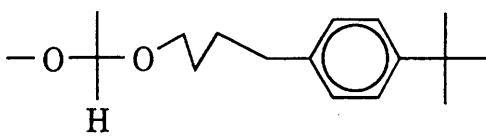
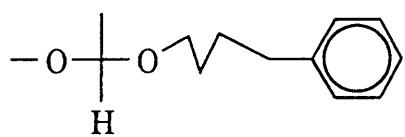
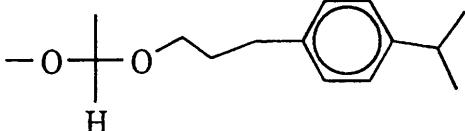
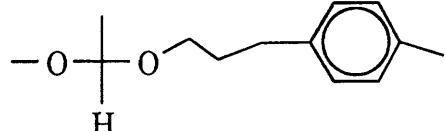
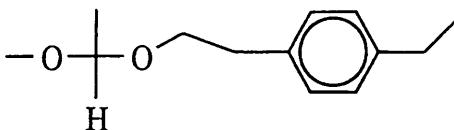
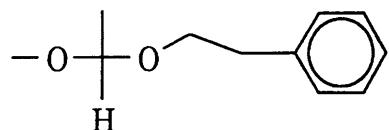
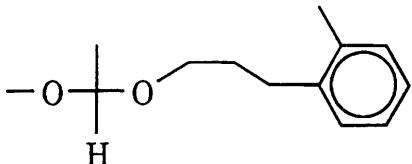
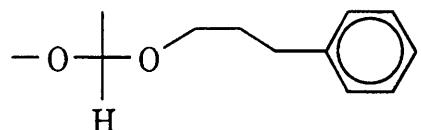
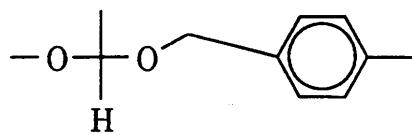
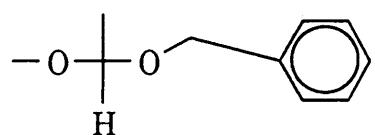
50

【0024】

一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

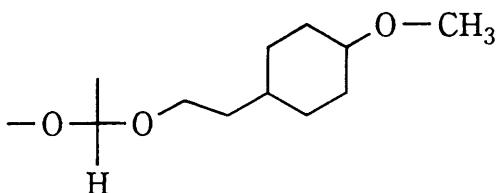
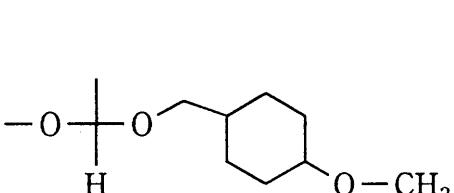
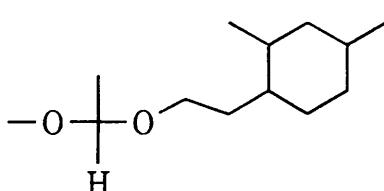
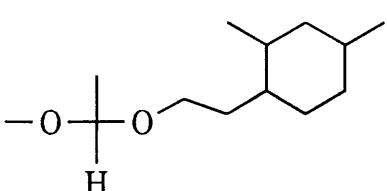
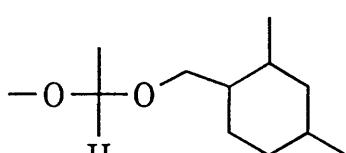
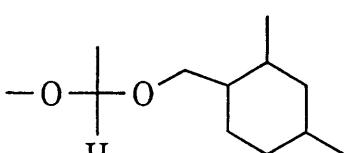
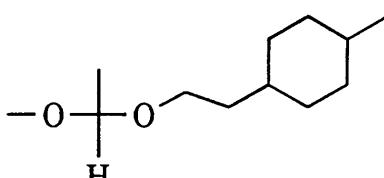
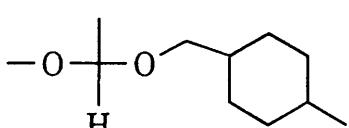
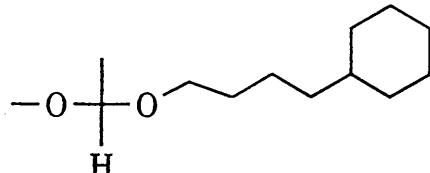
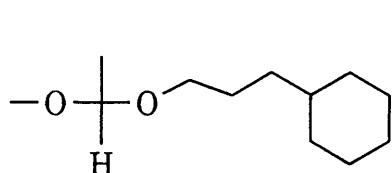
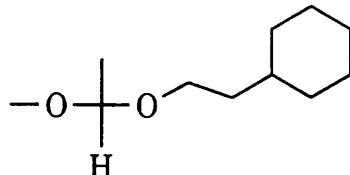
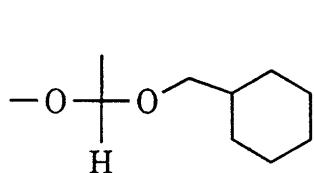
【0025】

【化9】



【0026】

【化10】



【0027】

本発明における一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)(以下、一般式(X)で示される基を有する樹脂ともいう)は、モノマ-を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(X)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式(X)で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(X)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(X)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式(X)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に

- OHもしくは-COOH、好ましくは-R⁰-COOHもしくは-Ar-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、-R⁰-は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0028】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- -メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- -メチルスチレン以外のモノマーとしては、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

10

【0029】

本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位（構造単位）の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0030】

本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0031】

上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

30

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

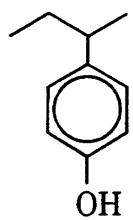
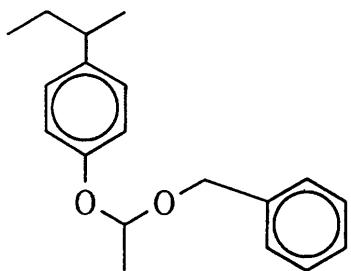
40

【0032】

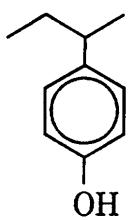
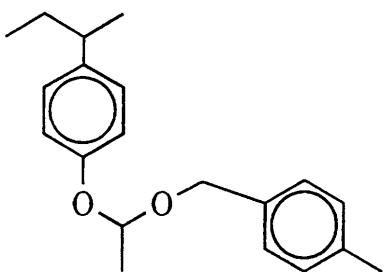
このような一般式(X)で示される基を有する樹脂(A)の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

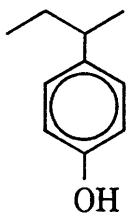
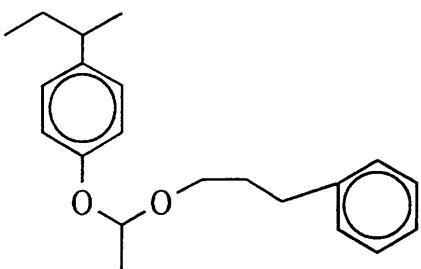
【化11】



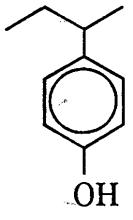
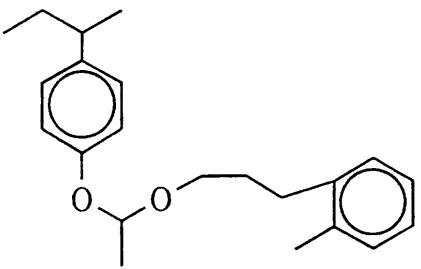
10



20

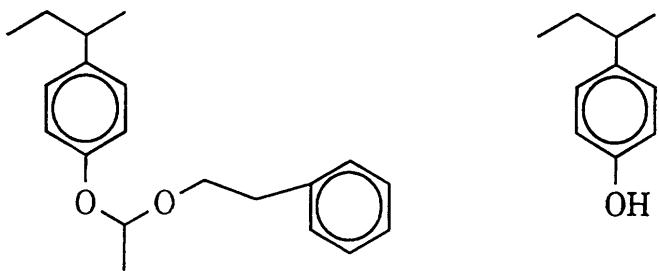


30

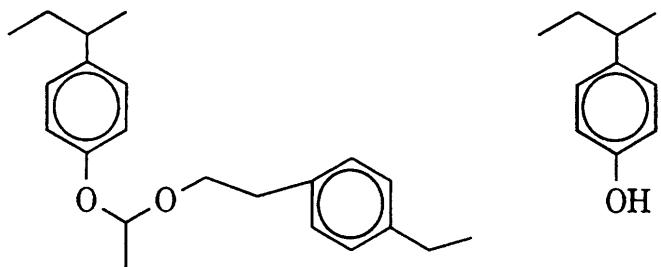


40

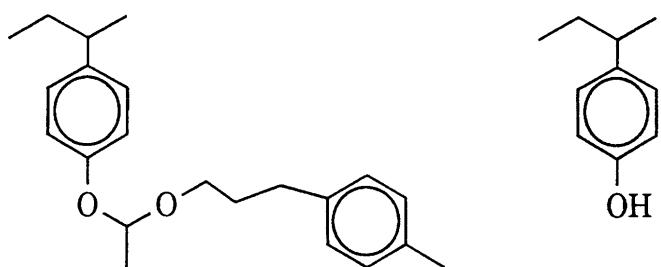
【0034】
【化12】



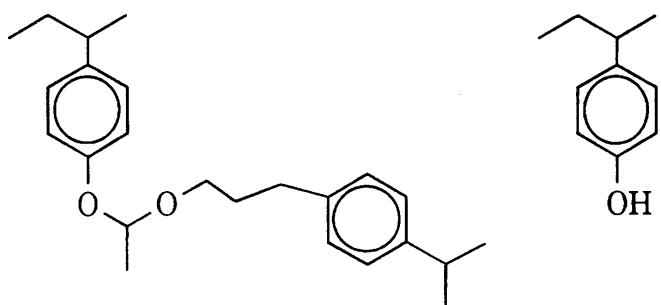
10



20

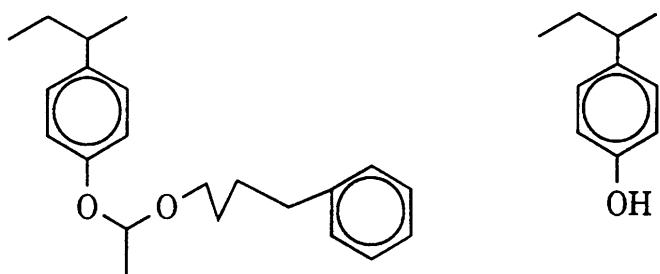


30

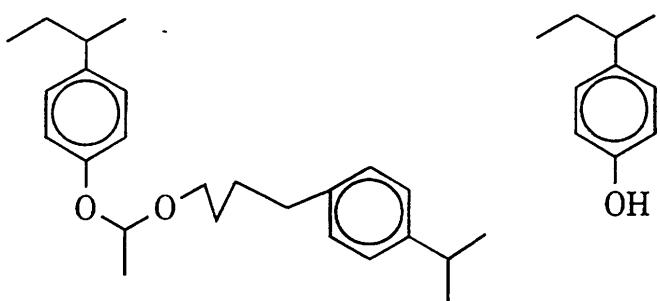


40

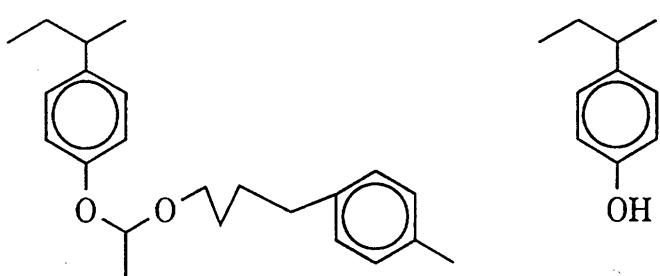
【 0 0 3 5 】
【 化 1 3 】



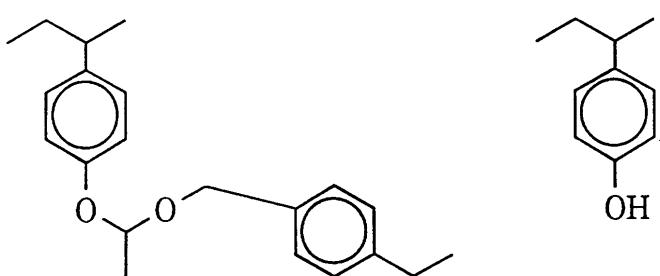
10



20

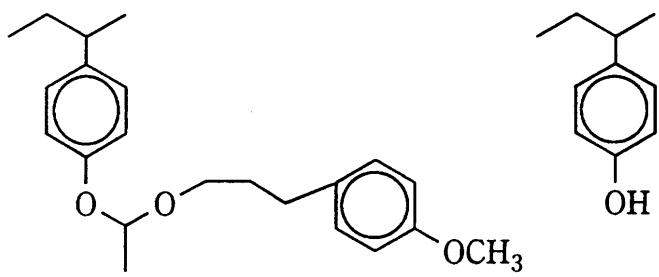


30

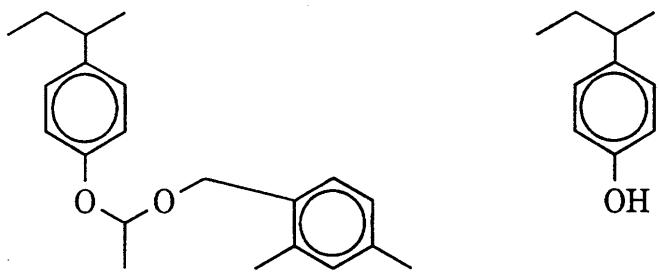


40

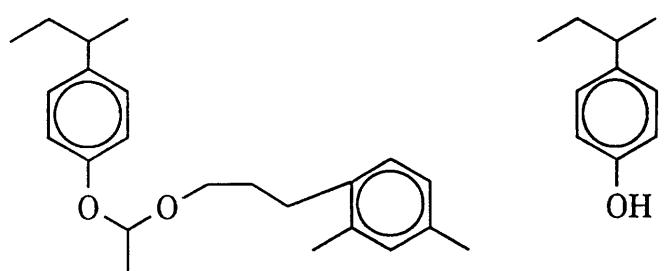
【 0 0 3 6 】
【 化 1 4 】



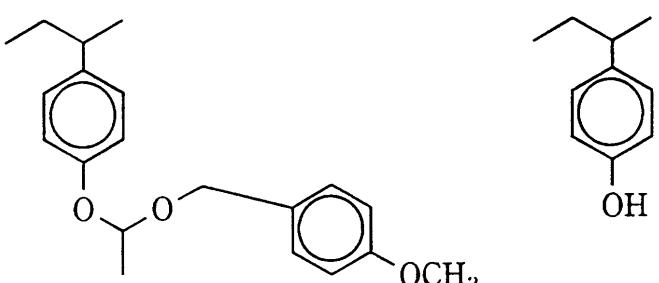
10



20

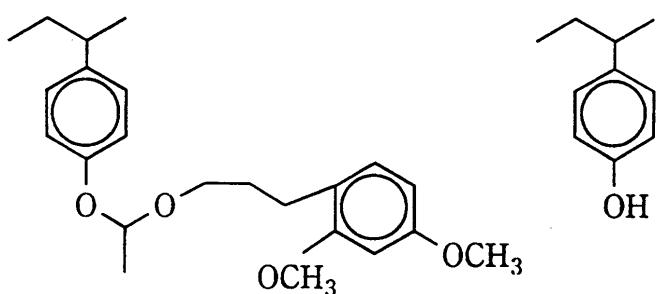


30

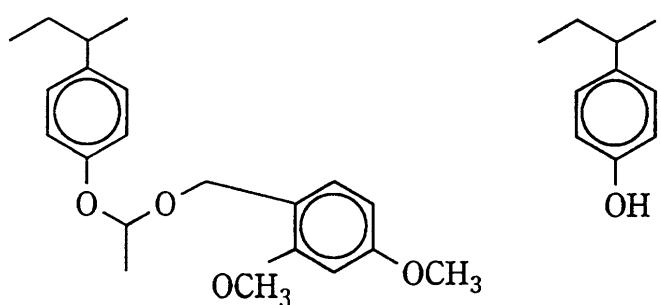


40

【 0 0 3 7 】
【 化 1 5 】



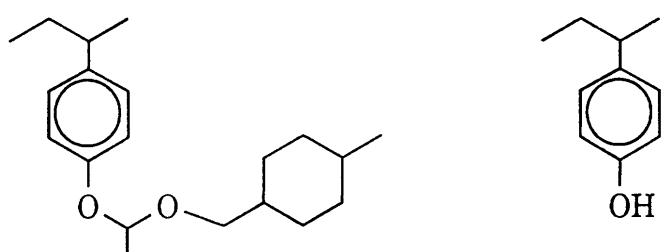
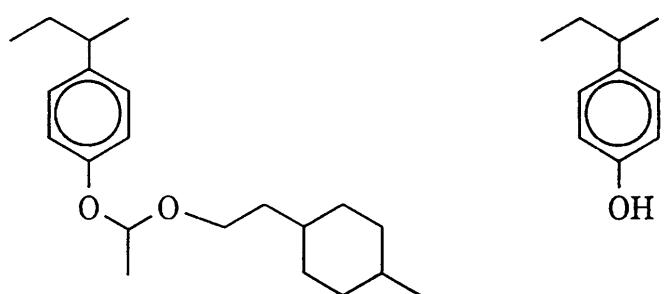
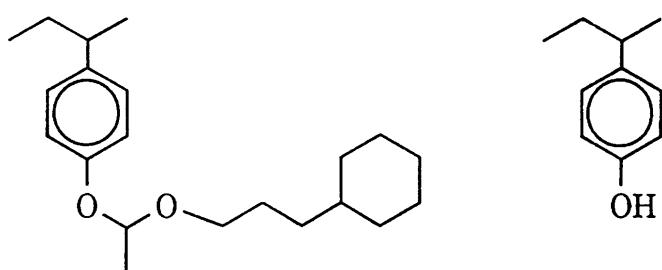
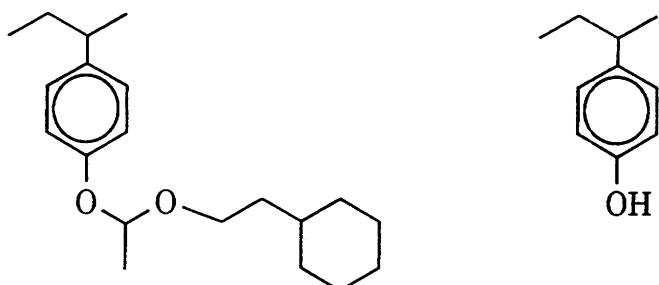
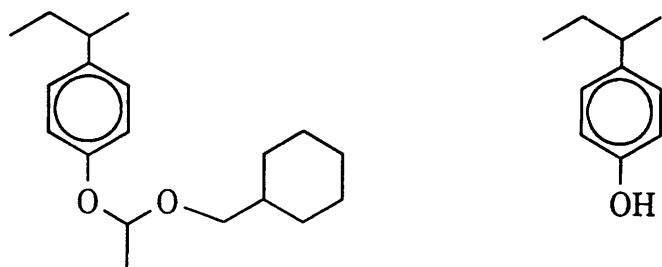
10



20

【 0 0 3 8 】

【 化 1 6 】



【0039】

樹脂(A)の分子量は、重量平均(M_w : ポリスチレン標準)で 2,000 以上、好ましくは 3,000 ~ 20,000 であり、より好ましくは 5,000 ~ 70,000 である。また、分散度(M_w / M_n)は、好ましくは 1.0 ~ 4.0 、より好ましくは 1.0 ~ 3.5 、特に好ましくは 1.0 ~ 3.0 であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0040】

(a - 2) 前記一般式(Y)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)

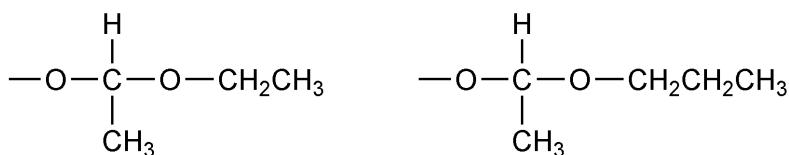
一般式(Y)における R⁴は、アルキル基を表す。

アルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基が好ましく、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 - プチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

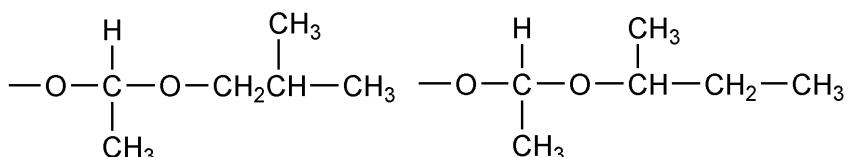
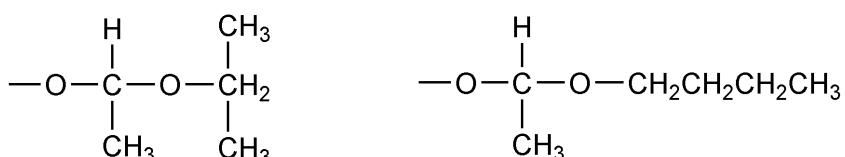
一般式(Y)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0041】

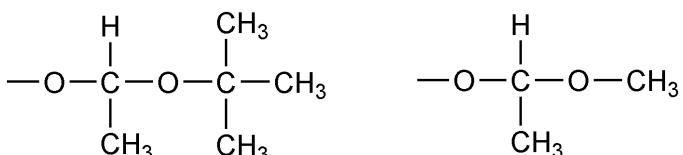
【化17】



10



20



30

【0042】

本発明における一般式(Y)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)(以下、一般式(Y)で示される基を有する樹脂ともいう)は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(Y)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式(Y)で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(Y)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(Y)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式(Y)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に - OH もしくは - COOH 、好ましくは - R⁰ - COOH もしくは - Ar - OH 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、 - R⁰ - は置換基を有してもよい 2 個以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、 - Ar - は单環もしくは多環の置換基を有してもよい 2 個以上の芳香族基を表す。

【0043】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o - 、m - 又は p - ヒドロキシスチレン(これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいは o - 、m - 又は p - ヒドロキシ - - メチルスチレン(これらを総称してヒドロキシ - - メ

40

50

チルスチレンと言う)に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- α -メチルスチレン以外のモノマーとしては、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

10

【0044】

本発明では、このような樹脂中における一般式(Y)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%~70モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。

【0045】

本発明において一般式(Y)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(Y)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0046】

上記一般式(Y)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

20

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

30

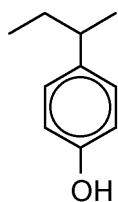
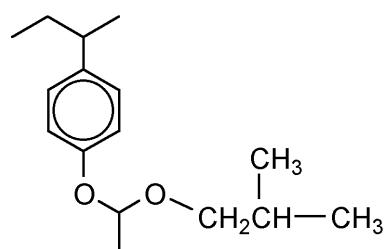
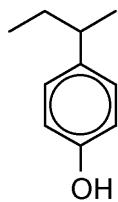
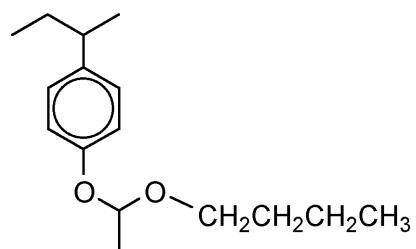
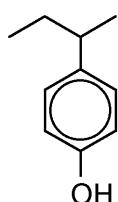
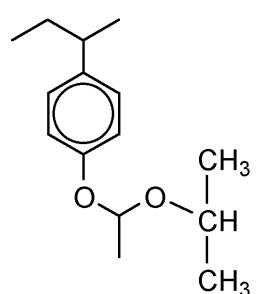
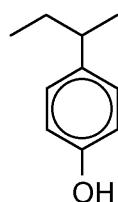
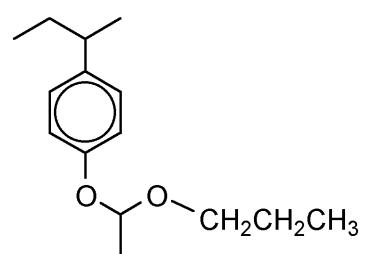
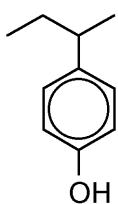
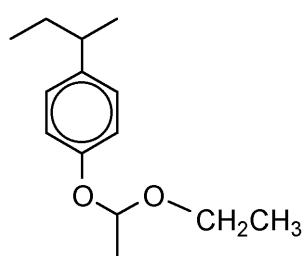
【0047】

上記一般式(Y)で示される基を有する樹脂(B)の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0048】

【化18】

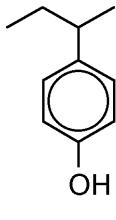
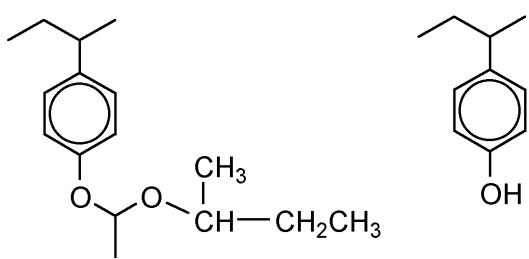
B'



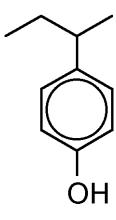
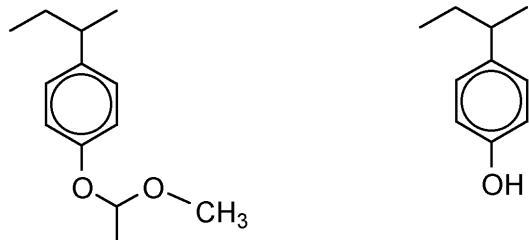
【 0 0 4 9 】

【 化 1 9 】

B'



10



20

【0050】

樹脂（B）の分子量は、重量平均（M_w：ポリスチレン標準）で2,000以上、好ましくは3,000～200,000であり、より好ましくは5,000～70,000である。また、分散度（M_w/M_n）は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～3.5、特に好ましくは1.0～3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。

【0051】

30

本発明に係わるポジ型レジスト組成物に於いて、樹脂（A）及び／又は樹脂（B）の含有量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準にして98.998～25重量%とすることが好ましく、95～40重量%とすることがより好ましい。

【0052】

(a-3) 前記一般式（Q）で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（C）

一般式（Q）に於けるR⁵、R⁶は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Xは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。Yは、2価の連結基を表す。Z²は、置換基を有していてもよいヘテロ環基を表す。1は、0又は1を表す。

【0053】

40

一般式（Q）に於けるR⁵、R⁶のアルキル基は、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-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。R⁵、R⁶としては、水素原子及びメチル基がより好ましい。

【0054】

一般式（Q）におけるXのアルキレン基は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10のアルキレン基であり、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基等が挙げられる。なかでも、エチレン、プロピレン基、ブチレン基等が好ましい。

50

【0055】

上記アルキレン基は、置換されていてもよく、その置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、トリル基、シクロヘキシリ基等が挙げられる。

【0056】

上記 Z^2 のヘテロ環としては、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

【0057】

また、 Z^2 における上記のヘテロ環基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0058】

Yの2価の連結基としては、-O-C(=O)-、-O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-Se-、及び炭素数1~4のアルキレン基等を挙げることができる。これらは単独で、また2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0059】

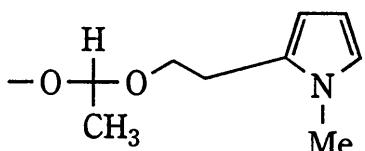
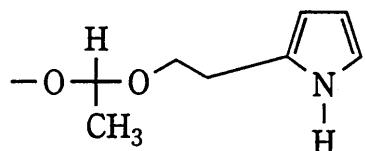
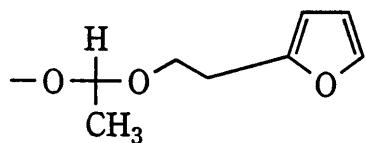
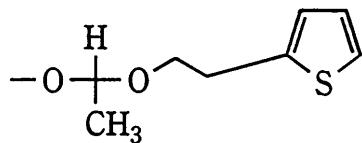
Yの2価の連結基の例としては、好ましくは、-O-C(=O)-、-O-、-S-、-SO₂-、-Se-、-O-C(=O)-CH₂-である。

【0060】

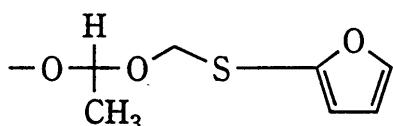
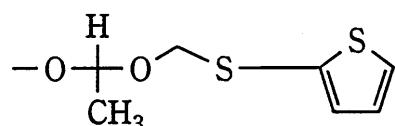
一般式(Q)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0061】

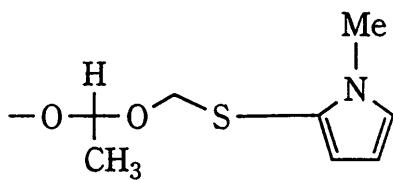
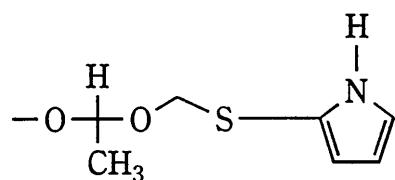
【化20】



10



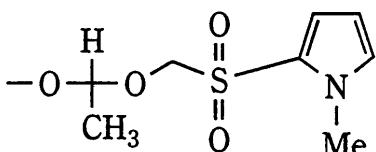
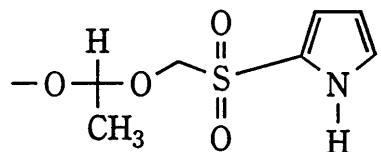
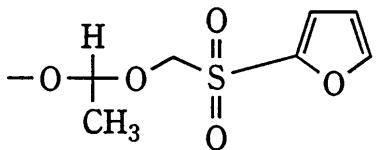
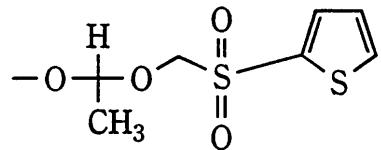
20



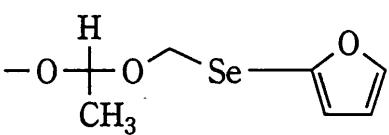
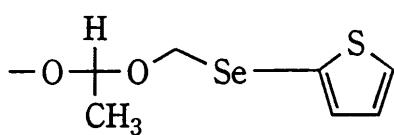
【0 0 6 2】

【化 2 1】

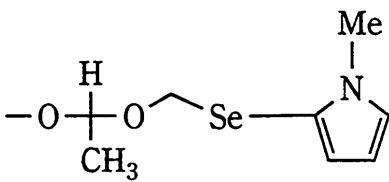
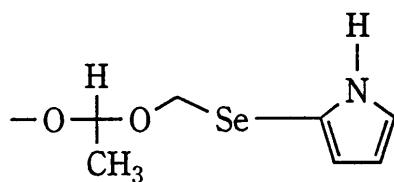
30



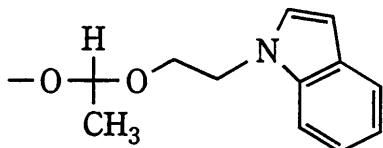
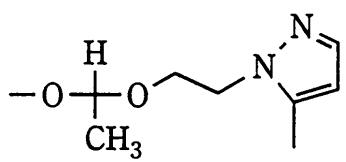
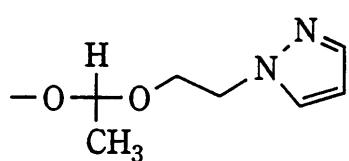
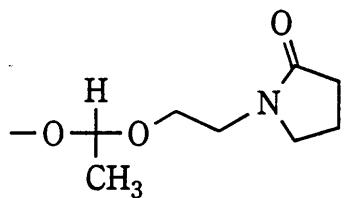
10



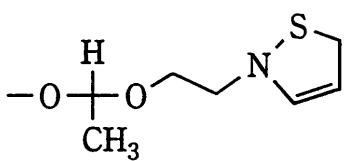
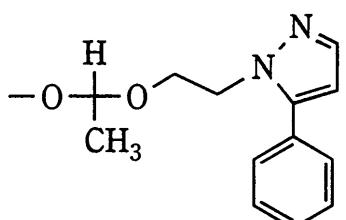
20



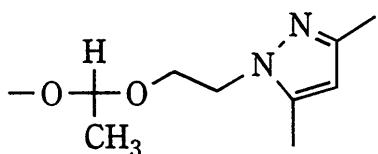
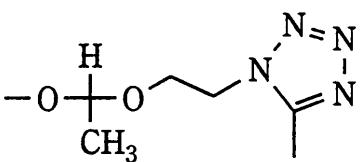
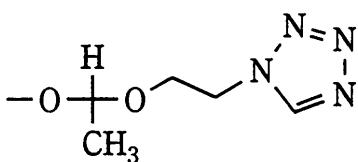
【0 0 6 3】
【化 2 2】



10



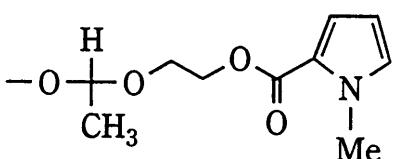
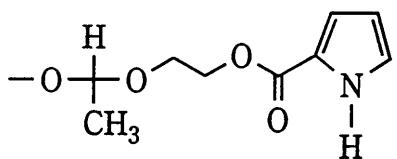
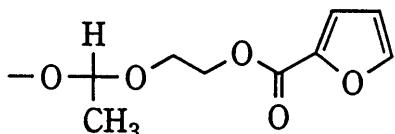
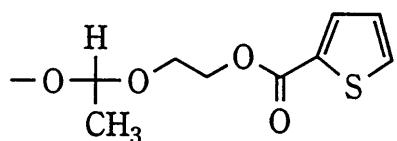
20



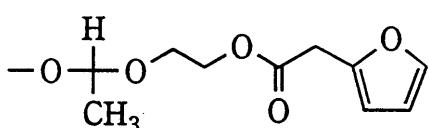
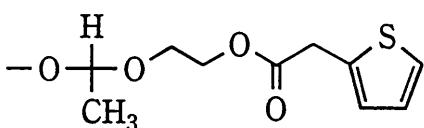
30

【0 0 6 4】

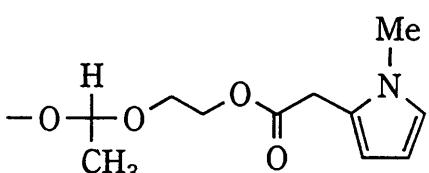
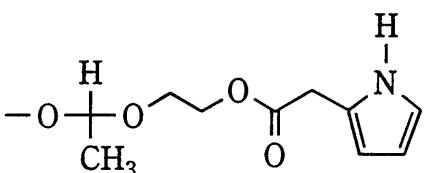
【化23】



10



20



【0065】

本発明に於ける一般式 (Q) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (C) は、モノマ - を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式 (Q) で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

樹脂 (C) としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式 (Q) で示される基を有する樹脂である。この内、一般式 (Q) で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式 (Q) で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に - OH もしくは - COOH、好ましくは - R⁰ - COOH もしくは - Ar - OH 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、- R⁰ - は、置換基を有していてもよい 2 倍以上の脂肪族若しくは芳香族基を表し、- Ar - は、単環若しくは多環の置換基を有していてもよい 2 倍以上の芳香族基を表す。

【0066】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o - 、 m - 又は p - ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいは o - 、 m - 又は p - ヒドロキシ - - メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ - - メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも 30 モル%、好ましくは 50 モル% 以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p - ヒドロキシスチレンホモポリマーが

30

40

50

より好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- - メチルスチレン以外のモノマーとしては、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 - メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、 t - プトキシスチレンがより好ましい。

【 0 0 6 7 】

本発明では、このような樹脂中における一般式 (Q) で示される基を有する繰り返し単位の含有量としては、全繰り返し単位に対して 5 モル% ~ 50 モル% が好ましく、より好ましくは 5 モル% ~ 40 モル% である。 10

本発明において上記のポリマー型溶解阻止化合物中には、上記一般式 (Q) で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【 0 0 6 8 】

上記一般式 (Q) で示される基を含有する樹脂 (C) は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、 p - トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。

【 0 0 6 9 】

上記一般式 (Q) で示される基を含有する樹脂 (C) の重量平均分子量は 3,000 ~ 80,000 が好ましく、より好ましくは 7,000 ~ 50,000 である。分子量分布 (M_w / M_n) の範囲は、 1.01 ~ 4.0 であり、好ましくは 1.05 ~ 3.00 である。このような分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合、ラジカル重合等の手法を用いることが好ましい。 20

【 0 0 7 0 】

このような一般式 (Q) で示される基を有する樹脂 (C) の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

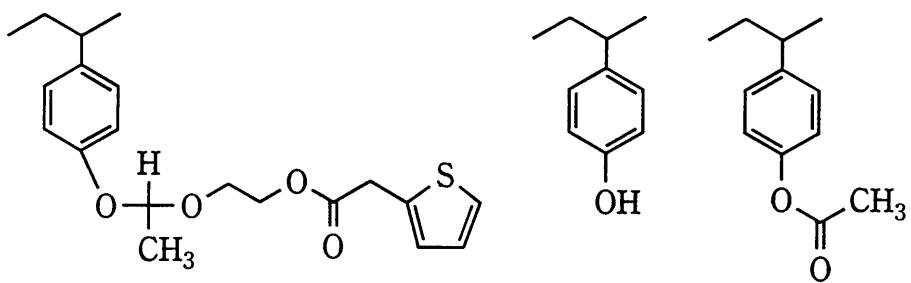
【 0 0 7 1 】

【 化 2 4 】

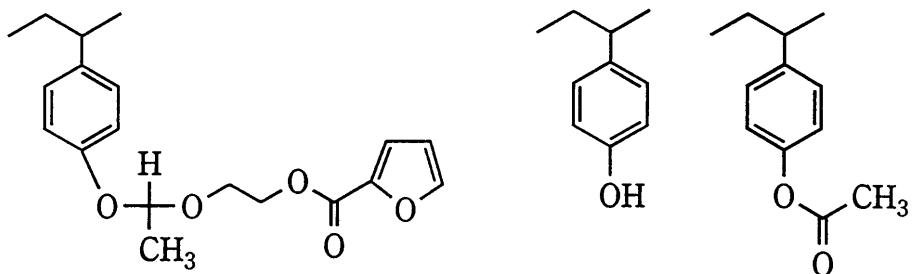
10

20

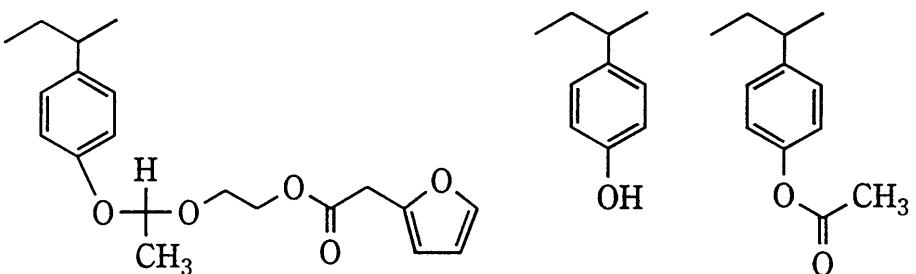
30



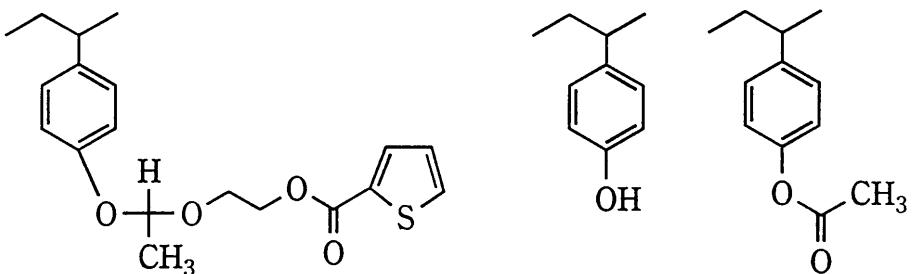
10



20



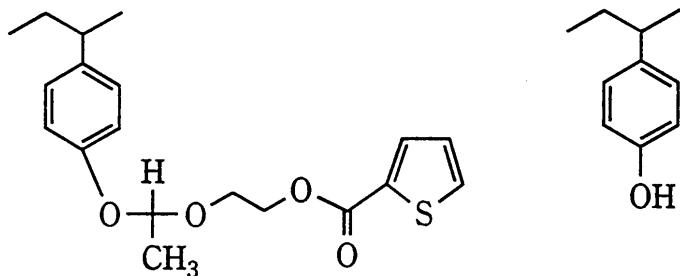
30



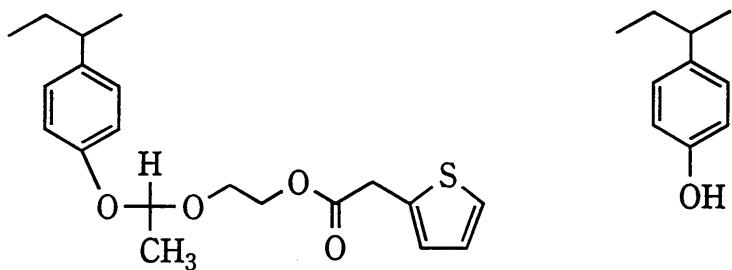
【0072】

【化25】

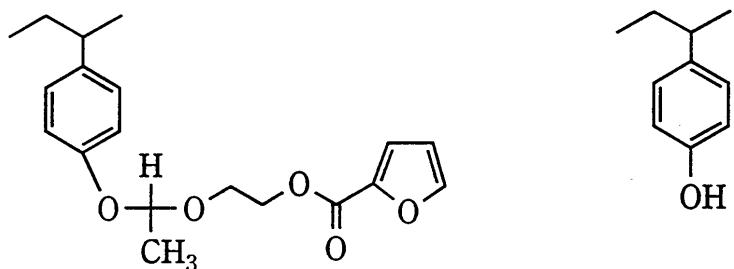
40



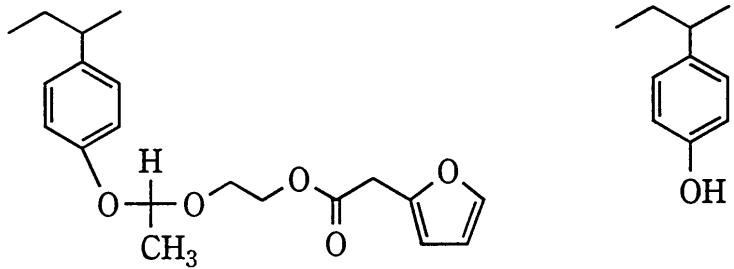
10



20



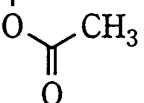
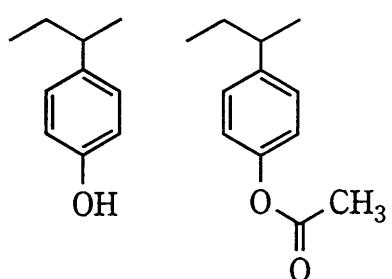
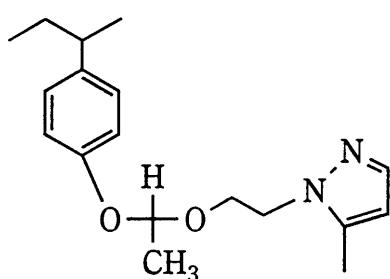
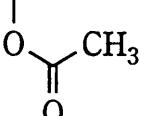
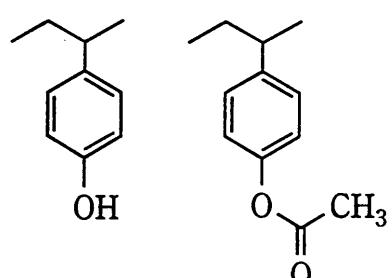
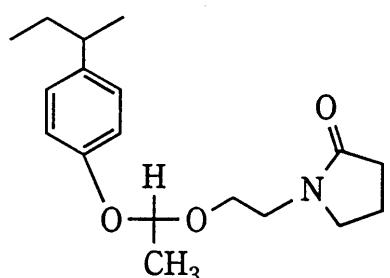
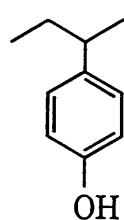
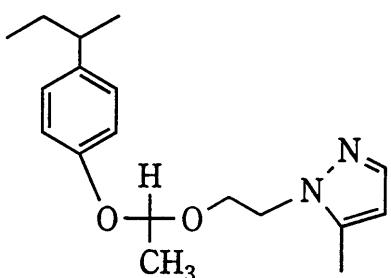
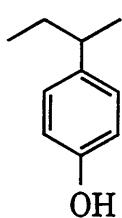
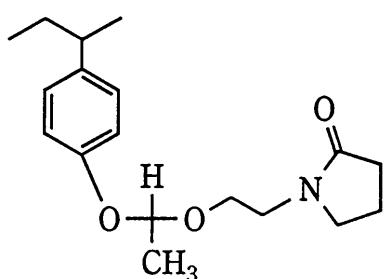
30



【0073】

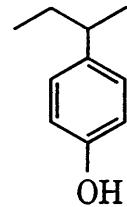
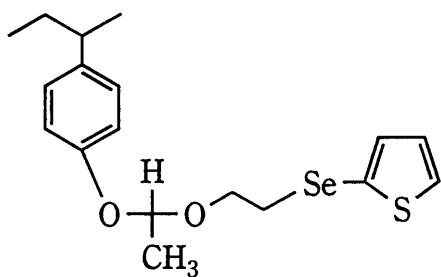
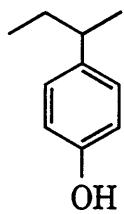
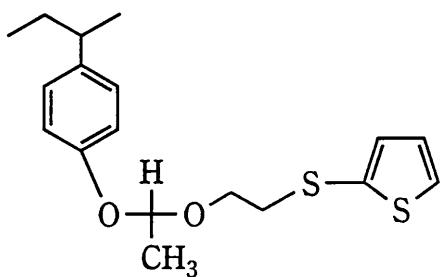
【化26】

40

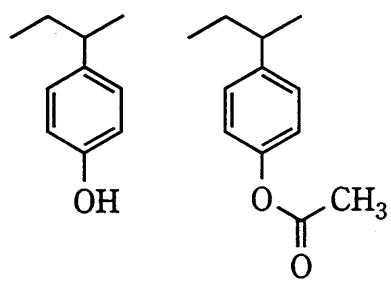
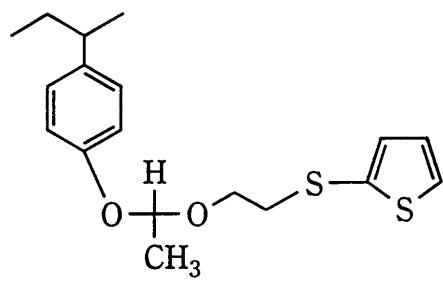


【 0 0 7 4 】

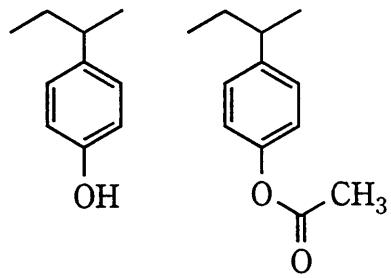
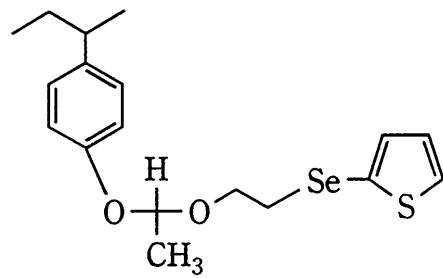
【 化 2 7 】



10



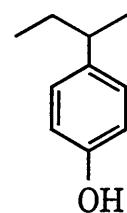
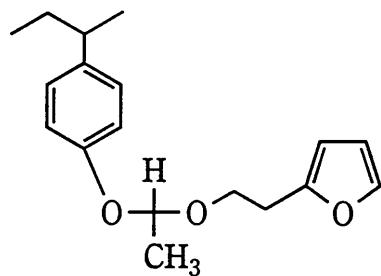
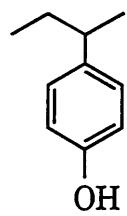
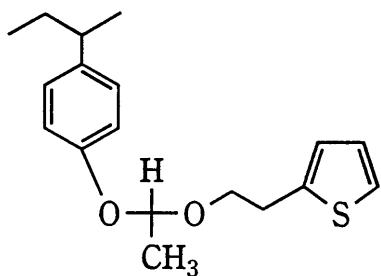
20



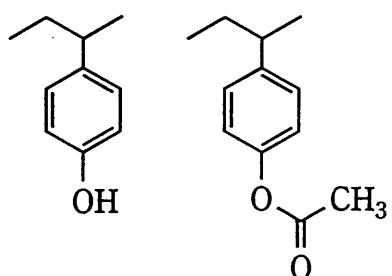
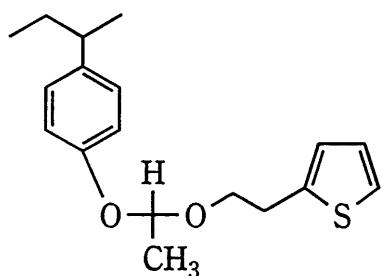
30

【0075】

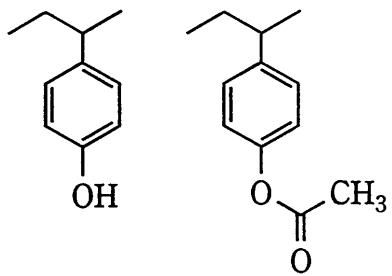
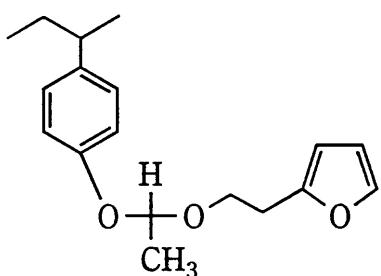
【化28】



10

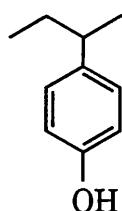
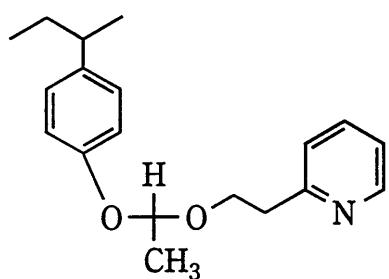
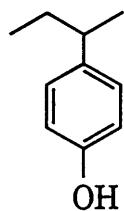
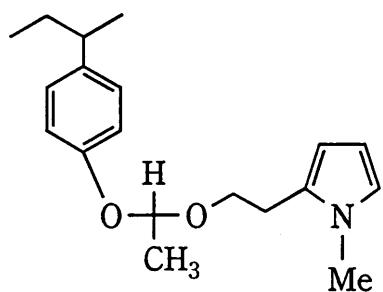


20

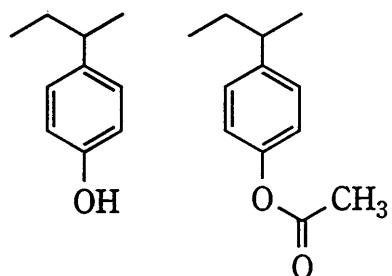
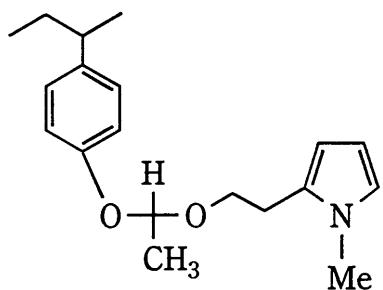


30

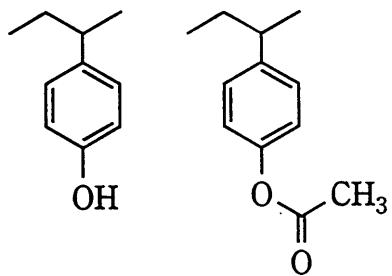
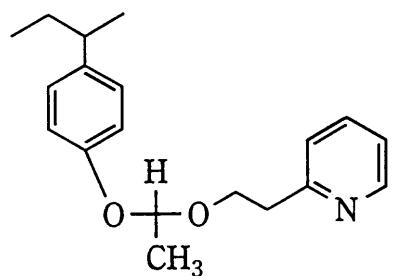
【 0 0 7 6 】
【 化 2 9 】



10

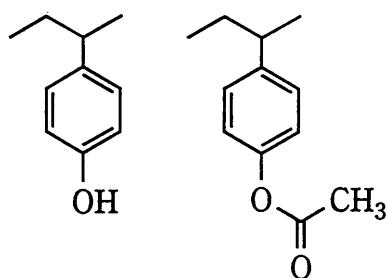
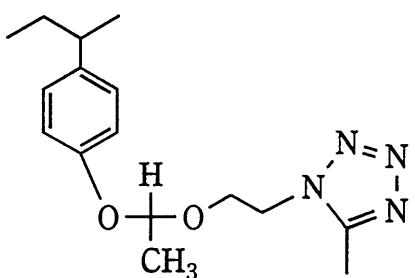
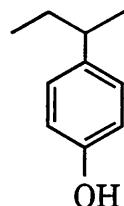
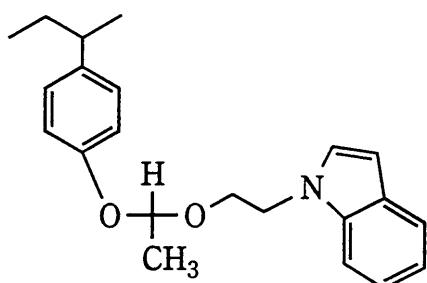
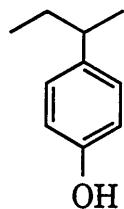
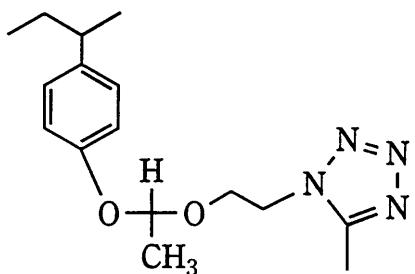


20



30

【 0 0 7 7 】
【 化 3 0 】



ことができる。

【0080】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-二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、ジアゾケトルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

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

10

【0081】

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。

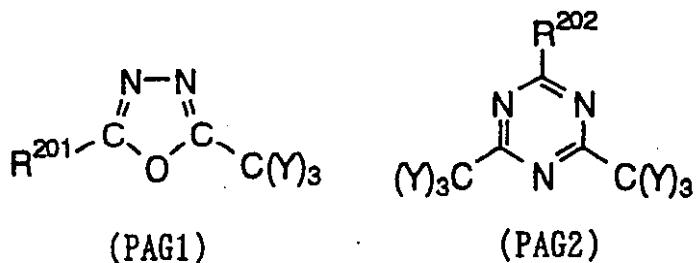
【0082】

上記光酸発生剤の中で、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。

【0083】

【化31】

20



【0084】

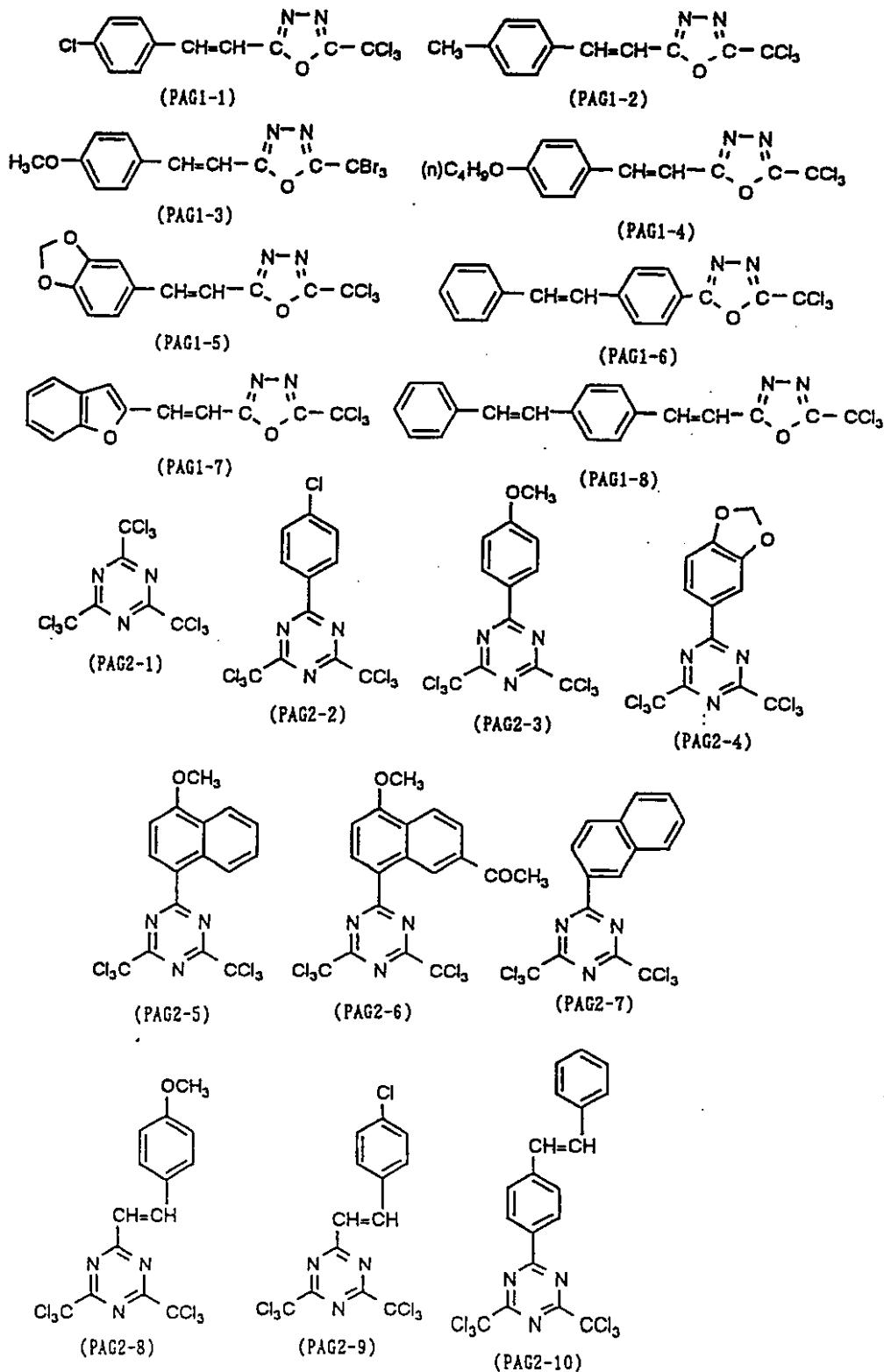
30

式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²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。

【0085】

【化32】

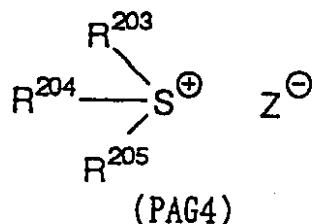
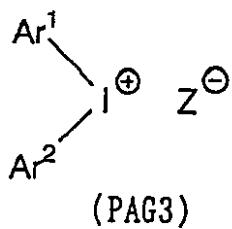


【0086】

(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。

【0087】

【化33】



【0088】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^2 10
 R^4 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0089】

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、カンファースルホン酸アニオン等のアルキル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、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族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。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。 20

【0090】

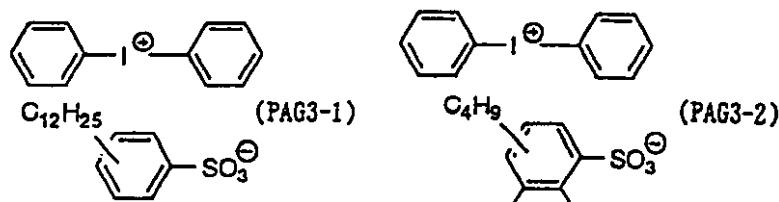
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0091】

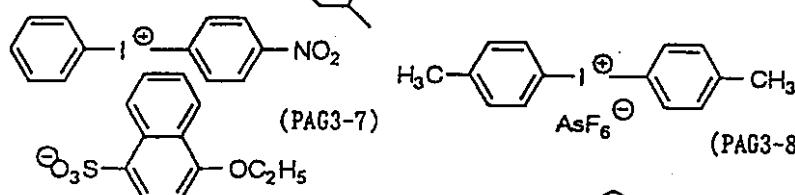
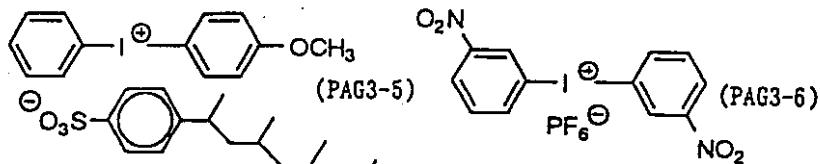
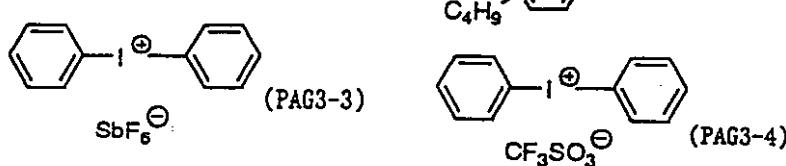
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

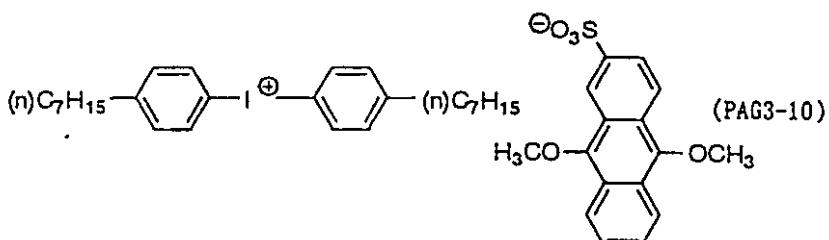
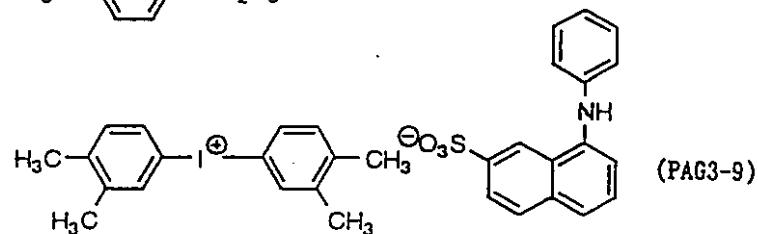
【化34】



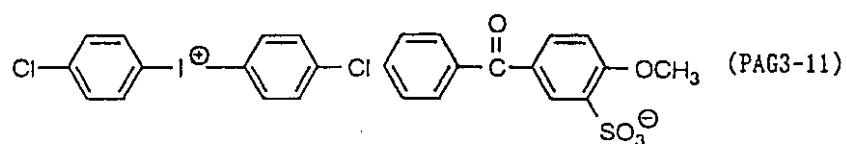
10



20



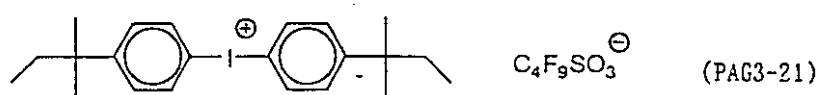
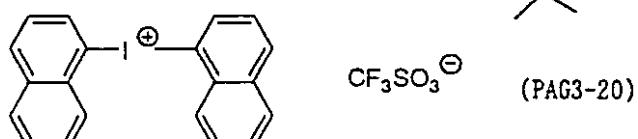
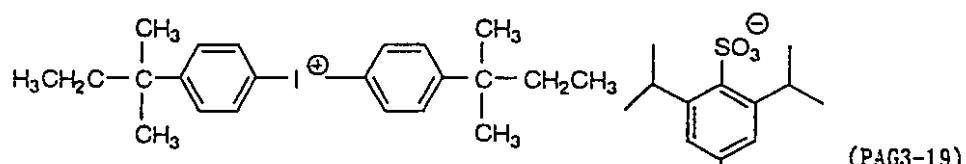
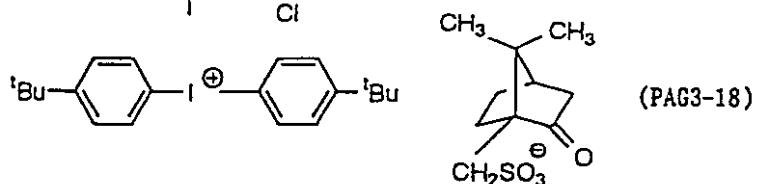
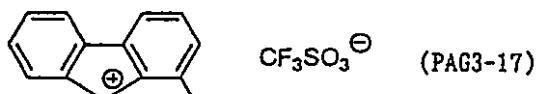
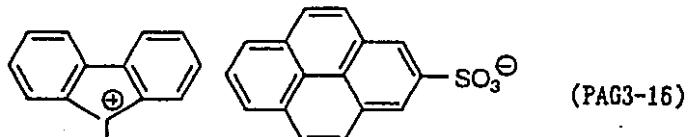
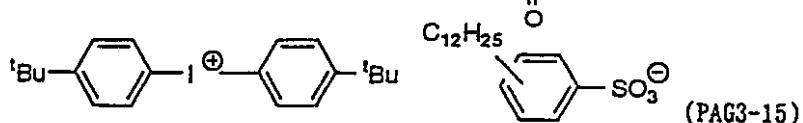
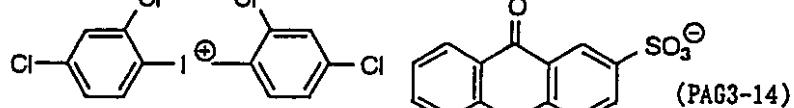
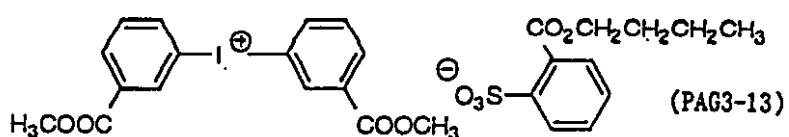
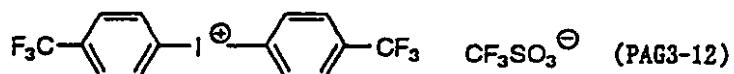
30



【 0 0 9 3 】

【化 3 5】

40



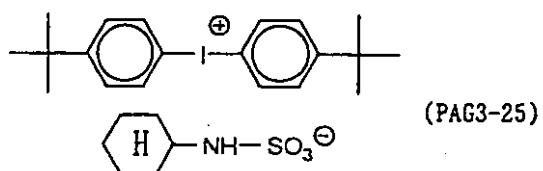
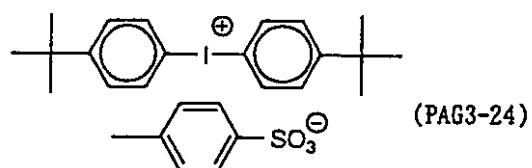
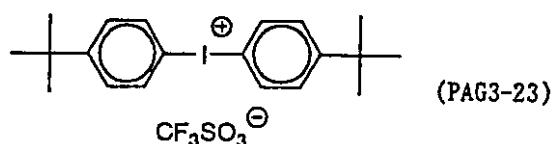
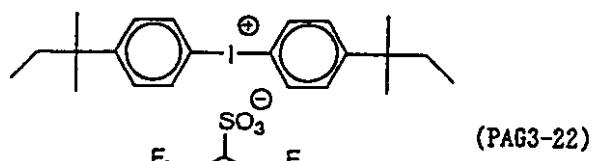
【 0 0 9 4 】
【 化 3 6 】

10

20

30

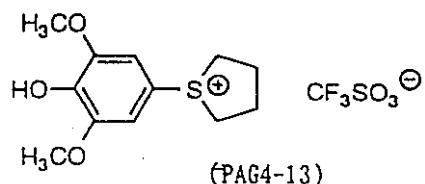
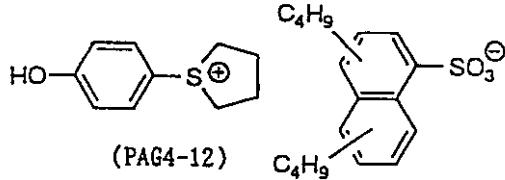
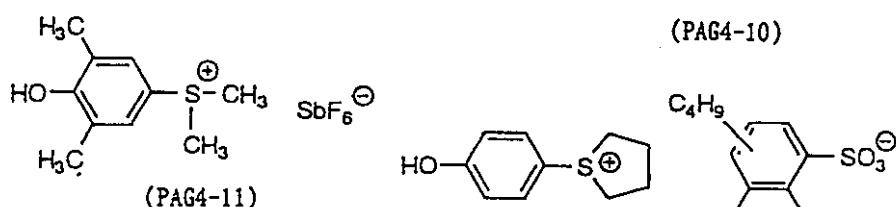
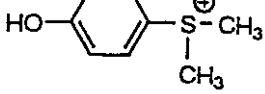
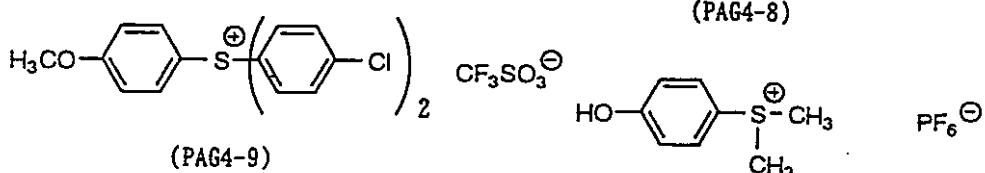
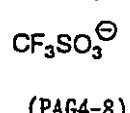
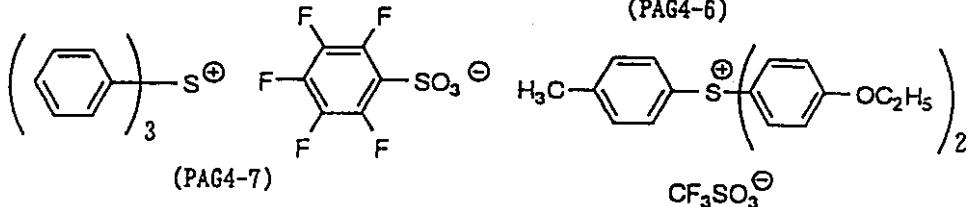
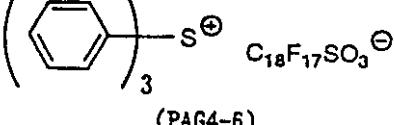
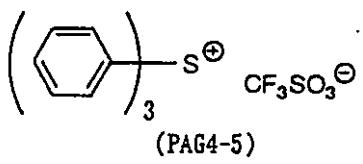
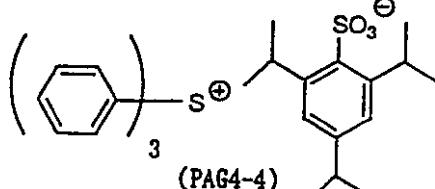
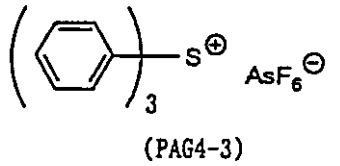
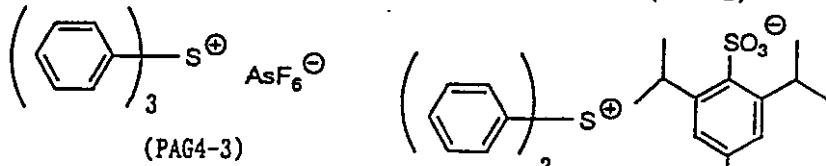
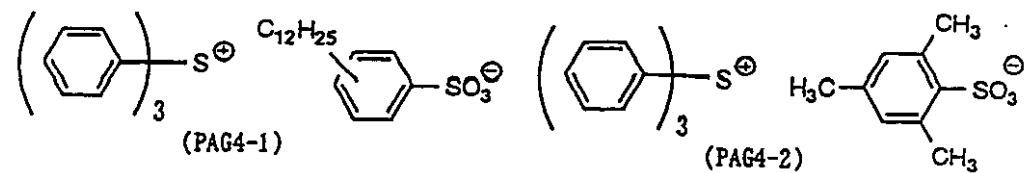
40



【 0 0 9 5 】
【 化 3 7 】

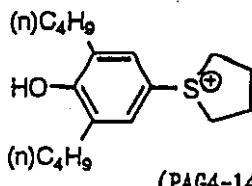
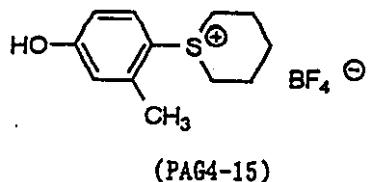
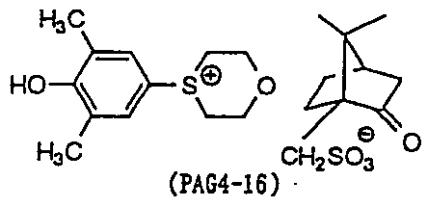
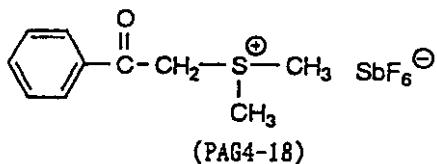
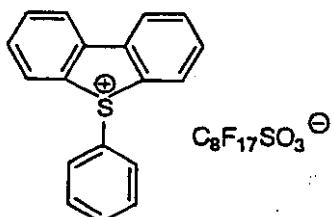
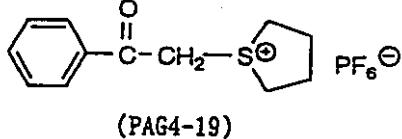
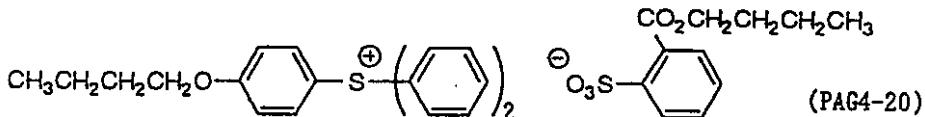
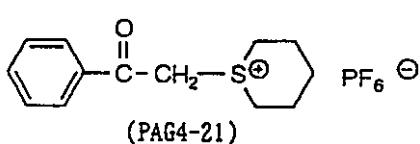
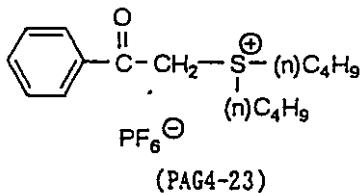
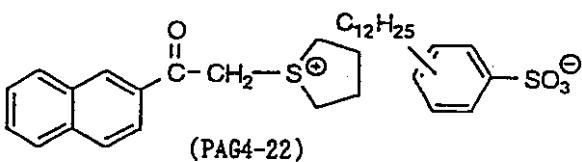
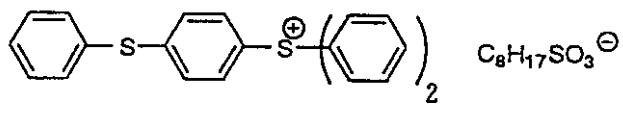
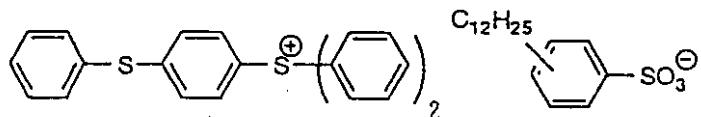
10

20



【 0 0 9 6 】

【 化 3 8 】

 PF_6^-  BF_4^-  $CH_2SO_3^-$  SbF_6^-  PF_6^-  $CO_2CH_2CH_2CH_2CH_3$  PF_6^-  PF_6^-  $C_8H_{17}SO_3^-$ 

(PAG4-25)

【0097】

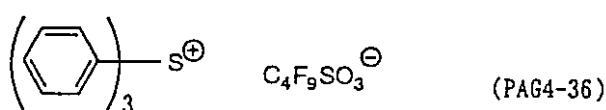
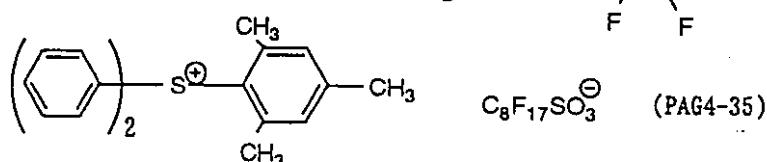
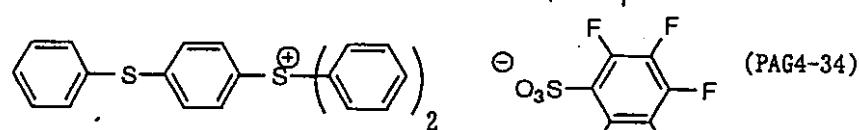
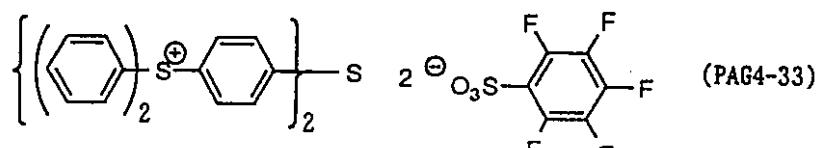
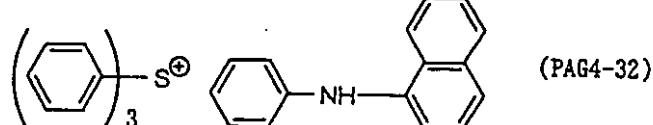
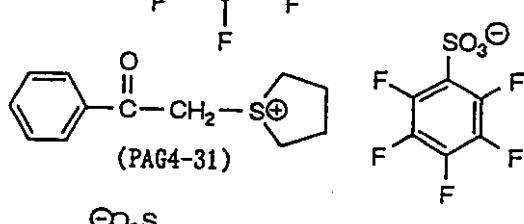
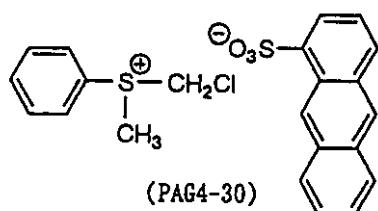
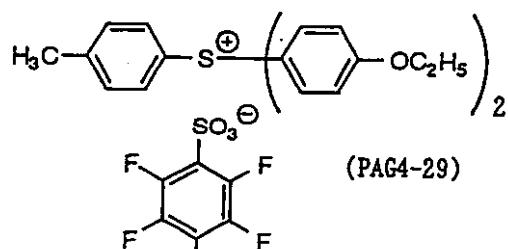
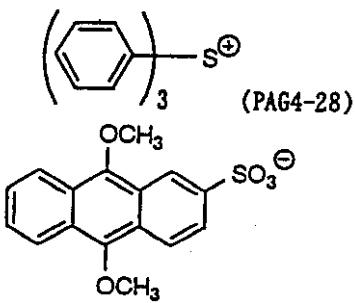
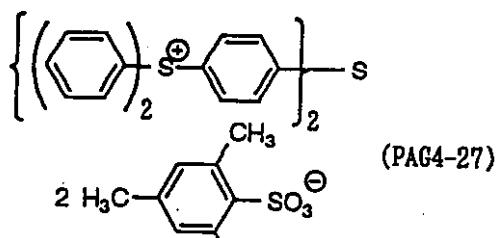
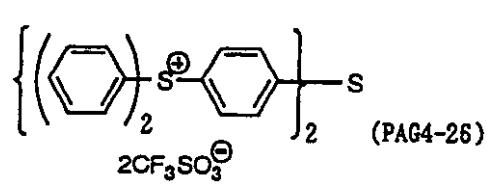
【化39】

40

10

20

30



【0098】
【化40】

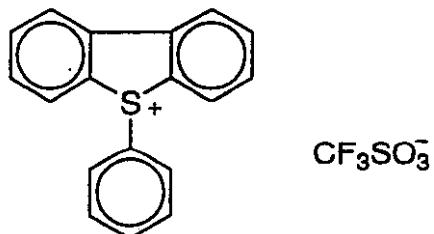
10

20

30

40

PAG4-37



【0099】

10

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. Amer. 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。

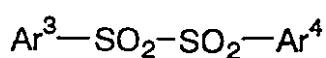
【0100】

(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。

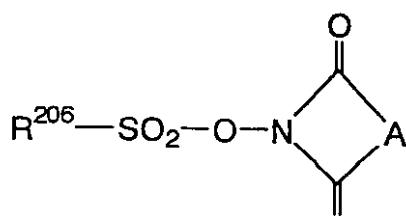
【0101】

20

【化41】



(PAG5)



(PAG6)

【0102】

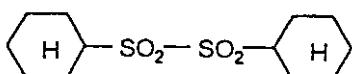
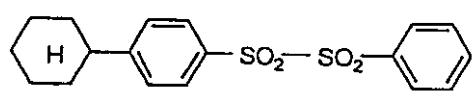
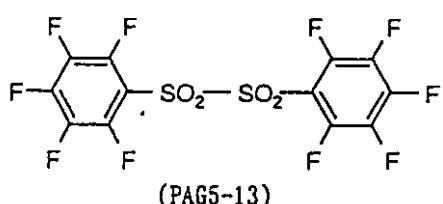
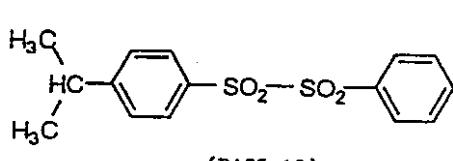
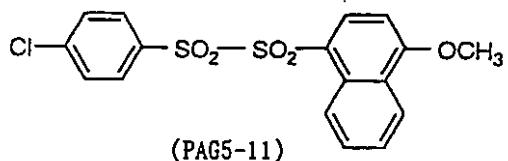
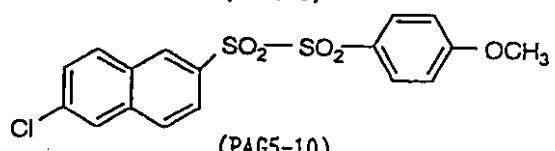
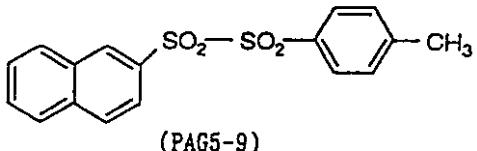
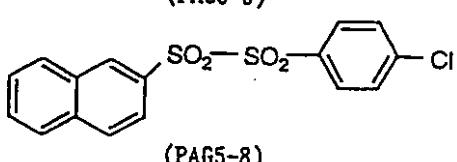
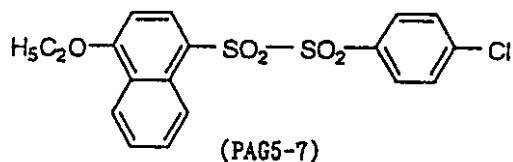
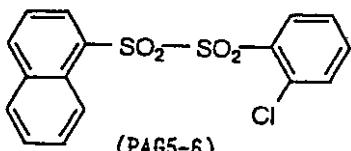
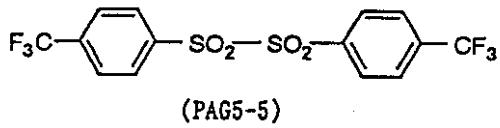
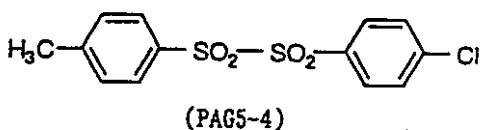
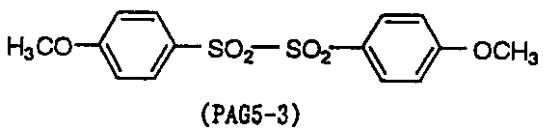
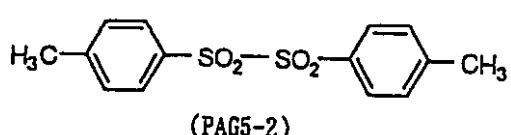
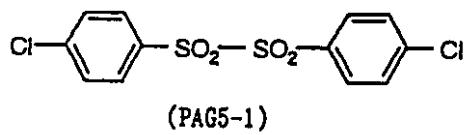
30

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

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

【0103】

【化42】



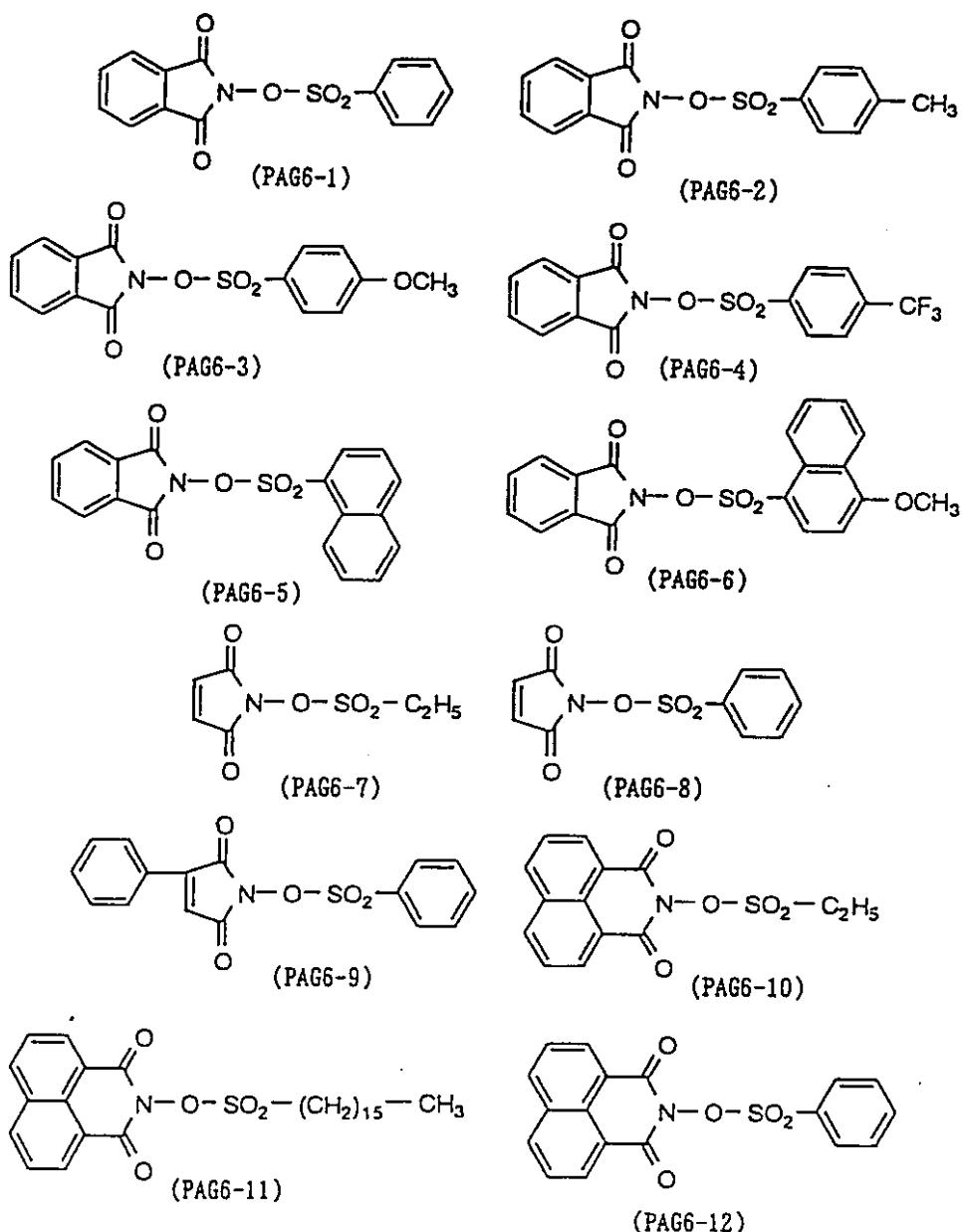
(PAG5-15)

【 0 1 0 4 】
【 化 4 3 】

10

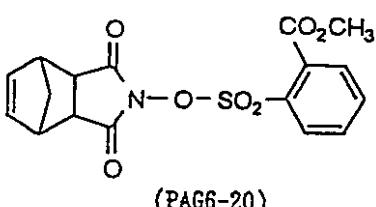
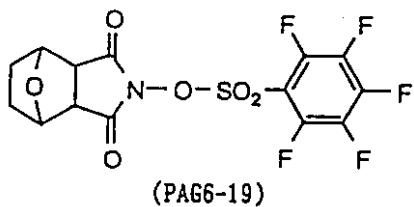
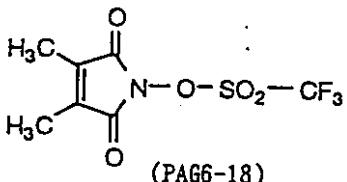
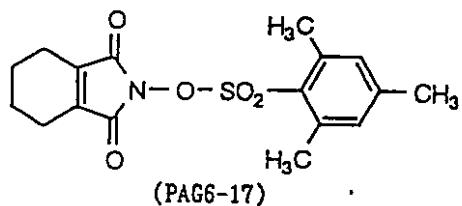
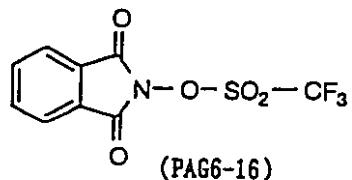
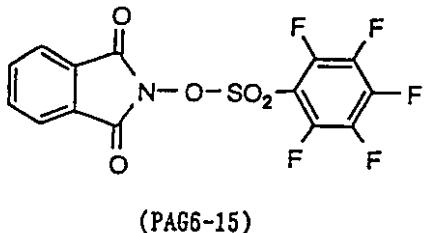
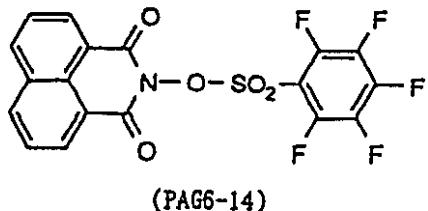
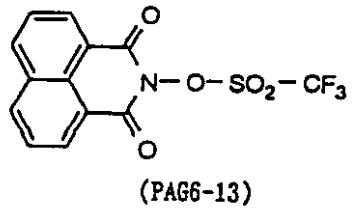
20

30



【0 1 0 5】

【化44】

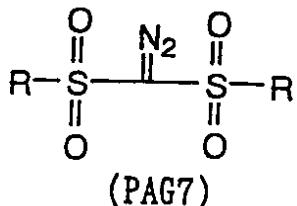


【 0 1 0 6 】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 0 7 】

【 化 4 5 】



【 0 1 0 8 】

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

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

【 0 1 0 9 】

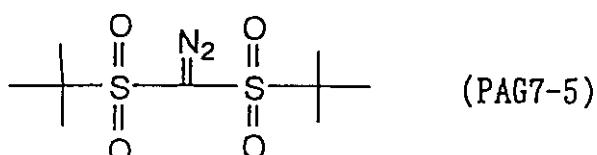
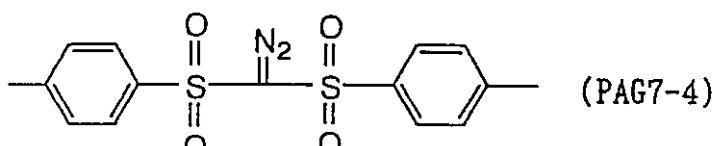
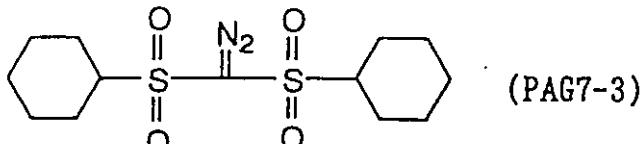
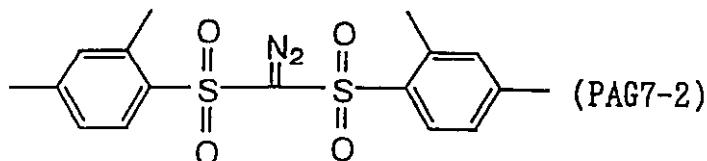
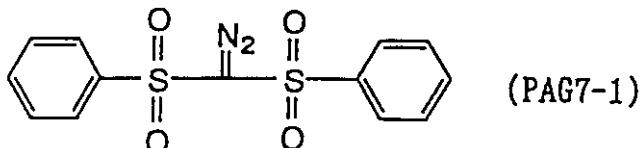
【 化 4 6 】

10

20

30

40



【0110】

(b) の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物のうち少なくとも 1 種であることが好ましく、より好ましくはスルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物の両方を併用することが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

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

【0111】

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上了し、かつ P E D による線巾変化が更に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。

【0112】

【化47】

10

20

30

40

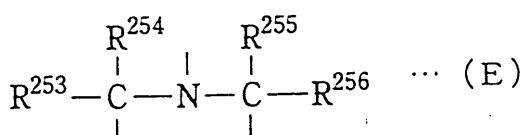


ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



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

30

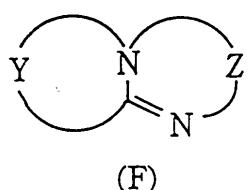
【0113】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物（環状アミン化合物ともいう）あるい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る。環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

【0114】

40

【化48】



【0115】

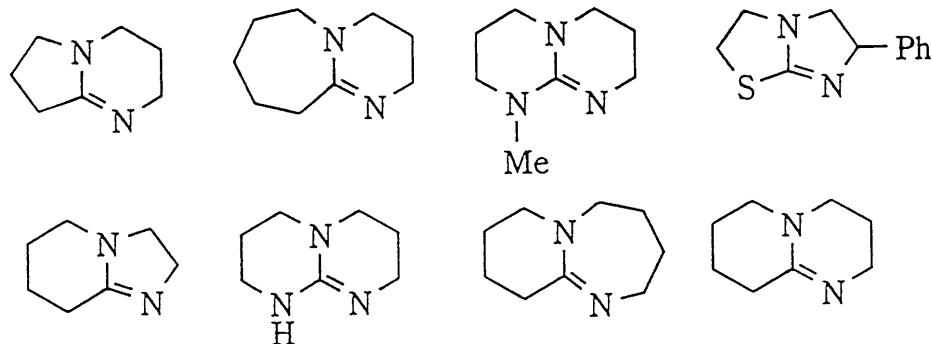
式（F）中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

50

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0116】

【化49】



10

【0117】

上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

20

【0118】

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としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、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ピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、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。

30

【0119】

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、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

40

【0120】

50

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。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。

【0121】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0122】

本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。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ート、ソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。

これらの界面活性剤は1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0123】

さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学增幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチル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、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0124】

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、',',''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0125】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物は、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ものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペクタノン、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。

10

20

【0126】

上記化学增幅型ポジレジスト組成物は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、コーダー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0127】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、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、リン酸ナトリウム、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1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2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3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、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)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、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラブロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

30

40

【0128】

【実施例】

以下、実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例)

合成例-1(樹脂A'-1の合成)

日本曹達製VP15000(1800g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(8200g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール(576.2g)に

50

ピリジニウム - p - トルエンスルホネート (9.0 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - プチルビニルエーテル (450.2 g) を添加、室温にて5時間攪拌した。

そこへピリジン (142.2 g) 及び無水酢酸 (153.2 g) を加えて室温にて2時間攪拌した。反応液に水 (3.6リットル) と酢酸エチル (7.2リットル) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂A'-1 (30%PGMEA溶液)を得た。

【0129】

合成例 - 2 (樹脂A'-2の合成)

p - アセトキシスチレンモノマー (又はp - t - プトキシスチレンモノマー) と4 - t - ブチルスチレンモノマーを2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (AIBN) を開始剤として用いて重合、さらに塩酸などで脱保護し、p - ヒドロキシスチレン / p - t - ブチルスチレン共重合体 (93/7) R - 1を得た。

R - 1 (25 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (120 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール (3.5 g) にピリジニウム - p - トルエンスルホネート (0.12 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - プチルビニルエーテル (3.4 g) を添加、室温にて5時間攪拌した。

反応液にトリエチルアミン (0.1 g) を添加して反応を停止させ、水 (50 ml) と酢酸エチル (100 ml) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂A'-2 (30%PGMEA溶液)を得た。

【0130】

合成例 - 3 (樹脂A'-3の合成)

日本曹達製VP15000 (1800 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (8200 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール (576.2 g) にピリジニウム - p - トルエンスルホネート (9.0 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - プチルビニルエーテル (450.2 g) を添加、室温にて5時間攪拌した。

反応液に水 (3.6リットル) と酢酸エチル (7.2リットル) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂A'-3 (30%PGMEA溶液)を得た。

【0131】

合成例 - 4 (樹脂B'-4の合成)

日本曹達製VP15000 (100 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (400 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル (25.0 g) とp - トルエンスルホン酸 (0.02 g) を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン (0.03 g) を添加、反応を停止させ、水 (400 ml) と酢酸エチル (800 ml) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B'-4 (30%PGMEA溶液)を得た。

【0132】

合成例 - 5 (樹脂B'-5の合成)

p - アセトキシスチレンモノマー (又はp - t - プトキシスチレンモノマー) とシクロヘ

10

20

30

40

50

キシリアクリレートモノマーを 2 , 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル (A I B N) を開始剤として用いて重合、さらに塩酸などで脱保護し、p - ヒドロキシスチレン / シクロヘキシリアクリレート共重合体 (9 0 / 1 0) R - 2 を得た。

樹脂 R - 2 (1 0 0 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) (4 0 0 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル (2 5 . 0 g) と p - トルエンスルホン酸 (0 . 0 2 g) を添加、室温にて 1 時間攪拌した。

反応液にトリエチルアミン (0 . 0 3 g) を添加、反応を停止させ、水 (4 0 0 m l) と酢酸エチル (8 0 0 m l) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B ' - 5 (3 0 % P G M E A 溶液) を得た。
10

【 0 1 3 3 】

合成例 - 6 (アルカリ可溶性樹脂 R - C 1 の合成)

p - アセトキシスチレン 3 2 . 4 g (0 . 2 モル) を酢酸ブチル 1 2 0 m l に溶解し、窒素気流及び攪拌下、8 0 °C にてアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 0 . 0 3 3 g を 2 . 5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1 2 0 0 m l に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 1 5 0 m l に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7 . 7 g (0 . 1 9 モル) / 水 5 0 m l の水溶液を添加し、3 時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 2 0 0 m l を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 2 0 0 m l に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 1 2 0 °C 、1 2 時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂 R - C 1 を得た。
20

得られた樹脂の重量平均分子量 (G P C 法により測定されたポリスチレン換算値) は 1 5 , 0 0 0 であった。

【 0 1 3 4 】

(アルカリ可溶性樹脂 R - C 2)

日本曹達株式会社製、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (V P 8 0 0 0) をアルカリ可溶性樹脂 R - C 2 とした。重量平均分子量は 9 8 0 0 であった。
30

【 0 1 3 5 】

合成例 - 7 (2 - チエニルメチルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X - 1) の合成)

1 0 0 g のチオフェン - 2 - 酢酸を 5 0 0 m l の D M A c (N , N - ジメチルアセトアミド) に溶解し、3 1 g の水酸化ナトリウムを加えて室温で 1 0 分攪拌した。そこへ 2 - クロロエチルビニルエーテル 1 1 2 g を加えて、1 2 0 度で 2 時間攪拌した (塩が析出)。反応液に水と酢酸エチルを加えて、分液操作を行い、水洗を 3 回行った。得られた有機相を乾燥後、濃縮し、減圧蒸留によって上記目的物 (X - 1) を得た。目的物は N M R にて同定した。

【 0 1 3 6 】

合成例 - 8 (チエニルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X - 2) の合成)
40

原料にテノイル酸を用いた以外は合成例 - 7 と同様の操作によって、上記目的物 (X - 2) を得た。

【 0 1 3 7 】

合成例 - 9 (ビニルオキシエチルピロリドン (X - 3) の合成)

原料に 2 - ピロリドンを用いた以外は合成例 - 7 と同様の操作によって、目的物 (X - 3) を得た。

【 0 1 3 8 】

合成例 - 1 0 (2 - チエニルエチルビニルエーテル (X - 4) の合成)

原料に 2 - チエニルリチウム又は 2 - チエニルマグネシウムプロミドを用いた以外は合成
50

例 - 7 と同様の操作によって、上記目的物 (X - 4) を得た。

【 0 1 3 9 】

合成例 - 1 1 (2 - フリルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X - 5) の合成)

原料に 2 - フリルカルボン酸を用いた以外は合成例 - 7 と同様の操作によって、目的物 (X - 5) を得た。

【 0 1 4 0 】

合成例 - 1 2 (2 - チエニルチオエチルビニルエーテル (X - 6) の合成)

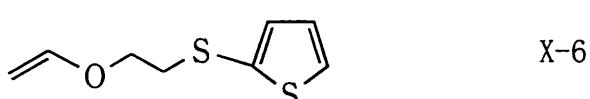
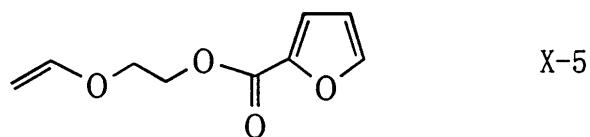
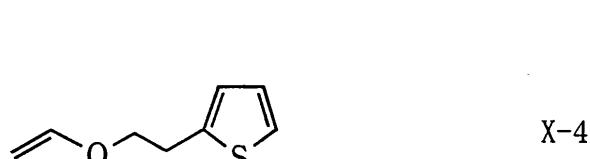
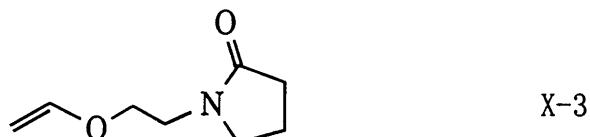
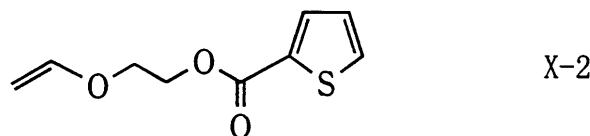
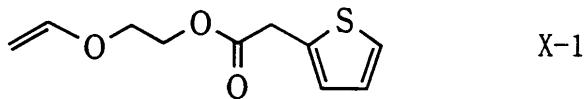
原料に 2 - チエニルチオールを用いた以外は合成例 - 7 と同様の操作によって、目的物 (X - 6) を得た。

【 0 1 4 1 】

上記で合成したビニルエーテル (X - 1) ~ (X - 6) の構造を下記する。

【 0 1 4 2 】

【 化 5 0 】



【 0 1 4 3 】

合成例 - 1 3 (樹脂 C - 1 の合成)

アルカリ可溶性樹脂 R - C 1 (20 g) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセト酸 (10 g) と反応させて、アセト酸を蒸発させることで得られる。

10

20

30

40

50

テート(PGMEA)に溶解し、減圧留去により脱水した後、X - 1 (11 g)と p - トルエンスルホン酸 40 mg を添加して室温下 2 時間攪拌した。反応液に 42 mg のトリエチルアミンを添加し、その後超純水と酢酸エチルを添加して分液し、さらに水洗 3 回行つた。

得られた有機相を減圧留去することによって、酢酸エチルと水を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(C - 1)を得た。

【 0144 】

合成例 - 14 ~ 18 (樹脂C - 2 ~ C - 6 の合成)

下記表 1 に記載されるように樹脂とビニルエーテルを変えて、合成例 - 13 と同様の方法で樹脂(C - 2) ~ (C - 6)を合成した。

10

【 0145 】

合成例 - 19 (樹脂C - 7 の合成)

アルカリ可溶性樹脂R - C 1 (20 g)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(PGMEA)に溶解し、減圧留去により脱水した後、ビニルエーテルX - 1 (11 g)と p - トルエンスルホン酸 40 mg を添加して室温下 2 時間攪拌した。反応液にピリジン 2.0 g と無水酢酸 2.1 g を添加し、1 時間攪拌した。その後、超純水と酢酸エチルを添加して分液操作を行い、さらに水洗を 3 回行つた。得られた有機相を減圧留去することによって、酢酸エチルと水を除去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(C - 7)を得た。

【 0146 】

20

合成例 - 20 ~ 24 (樹脂C - 8 ~ C - 12 の合成)

表 1 に示されるように樹脂とビニルエーテルを変え、合成例 - 19 と同様の方法で樹脂(C - 8) ~ (C - 12)を合成した。

【 0147 】

合成例 - 25 ~ 30 (樹脂C - 13 ~ C - 18 の合成)

合成例 - 13 ~ 18 の原料として R - C 2 を用いて合成したもの樹脂(C - 13) ~ (C - 18)とした。

【 0148 】

合成例 - 31 ~ 36 (樹脂C - 19 ~ C - 24 の合成)

合成例 - 19 ~ 24 の原料として R - C 2 を用いて合成したもの樹脂(C - 19) ~ (C - 24)とした。

30

【 0149 】

【表 1】

表 1

合成例	生成樹脂	原料樹脂	ビニルエーテル
- 1 3	C - 1	R - C 1	X - 1
- 1 4	C - 2	R - C 1	X - 2
- 1 5	C - 3	R - C 1	X - 3
- 1 6	C - 4	R - C 1	X - 4
- 1 7	C - 5	R - C 1	X - 5
- 1 8	C - 6	R - C 1	X - 6
- 1 9	C - 7	R - C 1	X - 1
- 2 0	C - 8	R - C 1	X - 2
- 2 1	C - 9	R - C 1	X - 3
- 2 2	C - 1 0	R - C 1	X - 4
- 2 3	C - 1 1	R - C 1	X - 5
- 2 4	C - 1 2	R - C 1	X - 6
- 2 5	C - 1 3	R - C 2	X - 1
- 2 6	C - 1 4	R - C 2	X - 2
- 2 7	C - 1 5	R - C 2	X - 3
- 2 8	C - 1 6	R - C 2	X - 4
- 2 9	C - 1 7	R - C 2	X - 5
- 3 0	C - 1 8	R - C 2	X - 6
- 3 1	C - 1 9	R - C 2	X - 1
- 3 2	C - 2 0	R - C 2	X - 2
- 3 3	C - 2 1	R - C 2	X - 3
- 3 4	C - 2 2	R - C 2	X - 4
- 3 5	C - 2 3	R - C 2	X - 5
- 3 6	C - 2 4	R - C 2	X - 6

10

20

30

【 0 1 5 0 】

実施例 1 ~ 3 7 、 比較例 1 ~ 6

表 2 ~ 4 に記載した各成分を、樹脂 9 7 . 8 % 、光酸発生剤 2 . 0 % 、有機塩基性化合物 0 . 2 % の重量比で、濃度が 1 2 重量% になるように 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) / PGME (プロピレングリコールモノメチルエーテル) (= 8 / 2 重量比) の混合溶剤に溶解し、 0 . 1 μm のミクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 3 7 、比較例 1 ~ 6 のポジ型レジスト液を調整した。

(線幅変動率の評価方法)

得られたポジ型レジスト液をスピンドル (東京エレクトロン社製 Mark 8) を使用し、ペアシリコン基板上に塗布し、 9 0 度で 9 0 秒間乾燥し、約 0 . 4 9 5 μm 及び約 0 . 5 3 0 μm のレジスト膜をそれぞれ形成した。続いて、 KrF エキシマレーザー (波長 2 4 8 nm 、 NA = 0 . 6 0 、 = 0 . 7 5 のキャノン製 FPA - 3 0 0 0 EX 5) で露光した。露光後に 1 1 0 度で 9 0 秒間加熱処理を行い、 2 . 3 8 % の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液で現像し、続いて純水でリーン後、スピンドル乾燥を行い、レジストパターンを得た。

この際、上記プロセスにより基板上に転写したレジストパターンは、 0 . 2 5 μm のライン幅とスペース幅との比が 1 対 1 の周期性を有する 5 本ラインよりなる。初めに、レジスト膜厚が約 0 . 4 9 5 μm 基板で上記 0 . 2 5 μm ラインを再現 (CD₀) する最適露光量を日立製 CD - SEM (S - 9 2 2 0) により求め、続いて、ここで求めた同一最適露光量

40

50

光量に於けるレジスト膜厚が約 0.530 μm 基板上に転写した 0.25 μm のライン幅を同じく S-9220 により求めた (CD₁)。

上記測定値に基づき線幅変動率を下式により定義した。

$$\text{線幅変動率} = (CD_0 - CD_1) / CD_0 \times 100\%$$

これらの結果を表 5 ~ 6 に示す。

【0151】

【表 2】

	樹脂 (重量比)	光酸発生剤(重量比)	有機塩基性化合物
実施例 1	(A'·1)/(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 2	(A'·1)/(B'·4)/(C·2)=5/2/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 3	(B'·4) /(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 4	(A'·1) /(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 5	(A'·1) /(B'·4)/(C·2)=5/2/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 6	(B'·4)/(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 7	(A'·1)/(C·4)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 8	(A'·1) /(B'·4)/(C·4)=5/2/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 9	(B'·4)/(C·4)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·5
実施例 10	(A'·1)/(C·2)=7/3	(PAG4·5)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 11	(A'·1)/(B'·4)/(C·2)=5/2/3	(PAG4·5)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 12	(B'·4) /(C·2)=7/3	(PAG4·5)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 13	(A'·1) /(C·1)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 14	(A'·1) /(C·3)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 15	(A'·1) /(C·5)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 16	(A'·1) /(C·6)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 17	(A'·1) /(C·7)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 18	(A'·1) /(C·8)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 19	(A'·1) /(C·9)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例 20	(A'·1) /(C·10)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6

表 2

【0152】

【表 3】

表3

	樹脂(重量比)	光酸発生剤(重量比)	有機塩基性化合物
実施例2 1	(A'·1) /(C·11)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 2	(A'·1) /(C·12)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 3	(A'·1) /(C·13)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 4	(A'·1) /(C·14)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 5	(A'·1) /(C·15)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 6	(A'·1) /(C·16)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 7	(A'·1) /(C·17)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 8	(A'·1) /(C·18)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例2 9	(A'·1) /(C·19)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 0	(A'·1) /(C·20)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 1	(A'·1) /(C·21)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 2	(A'·1) /(C·22)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 3	(A'·1) /(C·23)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 4	(A'·1) /(C·24)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 5	(A'·2) /(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 6	(A'·3) /(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6
実施例3 7	(B'·5) /(C·2)=7/3	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E·6

【0153】
【表4】

表4

	樹脂(重量比) (A'-1) 単独	光酸発生剤(重量比) (PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	有機塩基性化合物 E-5
比較例 1	(A'-1) / (B'-4)=5/2	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5
比較例 2	(B'-4) 単独	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5
比較例 3	(A'-2) 単独	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5
比較例 4	(A'-3) 単独	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5
比較例 5	(B'-5) 単独	(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5
比較例 6		(PAG4·4)/(PAG7·3)=5/5	E-5

【0 1 5 4】

【表5】

表5

	線幅変動率(%)
実施例 1	2 5
実施例 2	2 5
実施例 3	2 3
実施例 4	2 4
実施例 5	2 5
実施例 6	2 3
実施例 7	2 3
実施例 8	2 3
実施例 9	2 1
実施例 10	2 6
実施例 11	2 6
実施例 12	2 5
実施例 13	2 7
実施例 14	2 7
実施例 15	2 6
実施例 16	2 4
実施例 17	2 8
実施例 18	2 6
実施例 19	2 6
実施例 20	2 7
実施例 21	2 8
実施例 22	2 6
実施例 23	2 7
実施例 24	2 7
実施例 25	2 5
実施例 26	2 5
実施例 27	2 6
実施例 28	2 6
実施例 29	2 5
実施例 30	2 7
実施例 31	2 7
実施例 32	2 6
実施例 33	2 8
実施例 34	2 8
実施例 35	2 8
実施例 36	2 7
実施例 37	2 8

10

20

30

40

【0155】

【表6】

表 6

	線幅変動率(%)
比較例 1	5 5
比較例 2	5 3
比較例 3	5 0
比較例 4	5 8
比較例 5	5 4
比較例 6	5 5

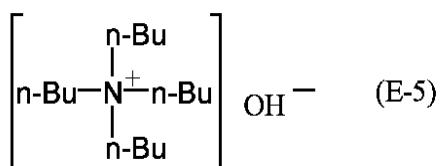
10

【 0 1 5 6 】

有機塩基性化合物として下記構造の(E-5)、(E-6)を使用した。

【 0 1 5 7 】

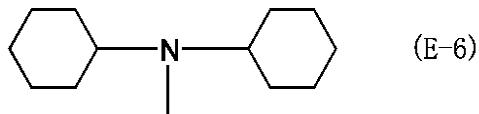
【 化 5 1 】



20

【 0 1 5 8 】

【 化 5 2 】



【 0 1 5 9 】

表5～6に示すように、本発明の組成物は、比較例に比べて線幅変動率が著しく抑制されていることが判る。

【 0 1 6 0 】

30

【 発明の効果 】

本発明により、凹凸のある高反射基板(ペアシリコン基板、ポリシリコン基板等)上でのレジスト膜厚変動による線幅変動率が顕著に抑制された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

(72)発明者 西山 文之

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 藤森 亨

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 浅野 美奈

(56)参考文献 特開2001-249458 (JP, A)

特開2001-066779 (JP, A)

特開2000-352822 (JP, A)

特開平11-15161 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

H01L 21/027