

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3982958号
(P3982958)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 6 (全 84 頁)

(21) 出願番号 特願平11-243346
 (22) 出願日 平成11年8月30日(1999.8.30)
 (65) 公開番号 特開2001-66779(P2001-66779A)
 (43) 公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)
 審査請求日 平成16年10月29日(2004.10.29)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

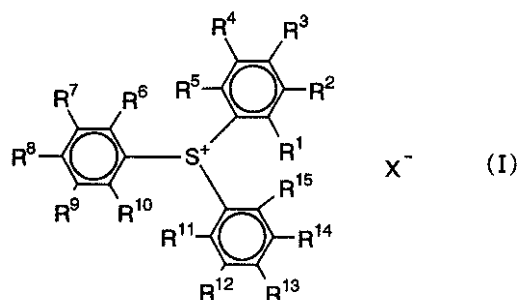
(a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(I)~(III)で表される化合物の少なくとも一種、

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂、及び

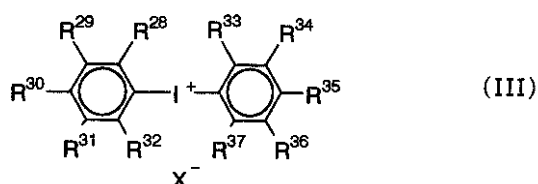
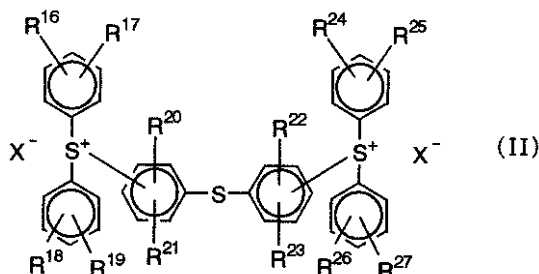
(c) 塩基性含窒素化合物、

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化 1】



10



20

(式中、

$R^1 \sim R^{37}$ は水素原子、直鎖、分岐、環状アルキル基、直鎖、分岐、環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R^{38}$ 基を表す。 R^{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基であり、かつ該ヒドロキシ基の両隣接位が水素原子でない。

30

X^- は分岐または環状の炭素数8個以上のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖、分岐または環状の炭素数4～7のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、若しくは直鎖、分岐または環状の炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。

あるいはエステル基、 $R^{39}-CO-$ 基、 $R^{40}-CONH-$ 基、 $R^{41}-NH-$ 基、 $R^{42}-OCONH-$ 基、 $R^{43}-NHCOO-$ 基、 $R^{44}-NHCONH-$ 基、 $R^{45}-NHCSN-$ 基、 $R^{46}-SO_2NH-$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。 $R^{39} \sim R^{46}$ は直鎖、分岐もしくは環状アルキル基またはアリール基を表す。)

40

【請求項 2】

(d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を、更に含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】

(a) 請求項1記載の活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種、

(c) 塩基性含窒素化合物、

50

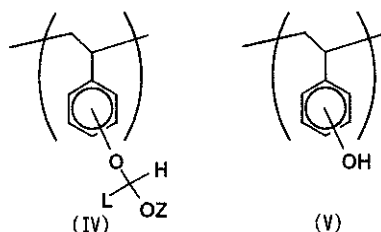
(d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量 3000 以下の低分子溶解阻止化合物、及び

(e) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 4】

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、下記一般式 (IV) 及び (V) から選択される少なくとも 1 つの繰り返し構造単位を含む樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【化 2】



10

(上記式中、

L は、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

20

Z は、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。また Z と L が結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。)

【請求項 5】

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、請求項 4 記載の一般式 (IV) 及び (V) から選択される少なくとも 1 つの繰り返し構造単位を含む樹脂であって、且つ Z が置換されたアルキル基又は置換されたアラルキル基であることを特徴とする請求項 4 記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の 2 種ある。

40

【0003】

ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、米国特許第 4,491,628 号、欧州特許第 249,139 号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光など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。

【0004】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又は O, N - アセ

50

タール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

10

【0005】

同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym.Eng.Sce.,23巻、1012頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。

20

【0006】

上記ポジ型化学増幅レジストは、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し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成分系に大別できる。

これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0007】

特開平63-149640号公報には平版印刷版の露光後の感度安定化のためにアミン化合物を添加することが提案されている。しかしながら、アミン化合物を添加すると、露光により発生した酸の一部がアミンにより失活し、感度が低下してしまうといった問題があった。また、欧州特許公開EP-A-0795786には特定の光酸発生剤を用い、アミンとして4-ジメチルアミノピリジンを添加して線幅変化抑制を提案しているが、従来のアミン化合物では十分な線幅変化抑制効果を得るようにアミンを添加すると、感度低下が起こってしまっていた。また、解像力についても十分なレベルとはいえなかった。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、現像欠陥などが良好なポジ型感光性組成物を提供することである。

【0009】

40

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の構成によって達成された。

（1）（a）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式（I）～（III）で表される化合物の少なくとも一種、

（b）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂、及び

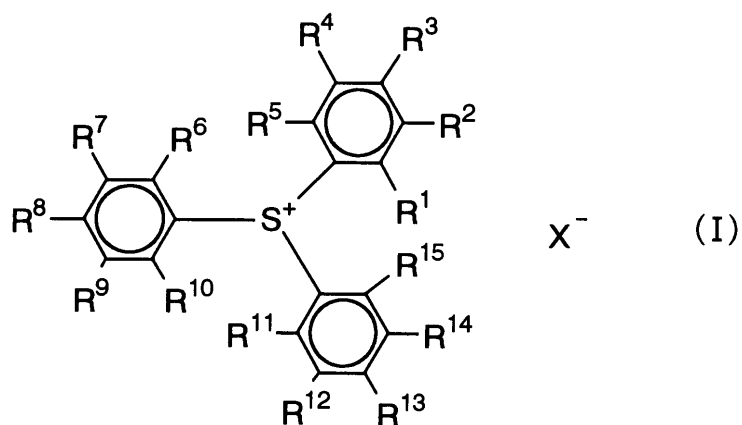
（c）塩基性含窒素化合物、

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

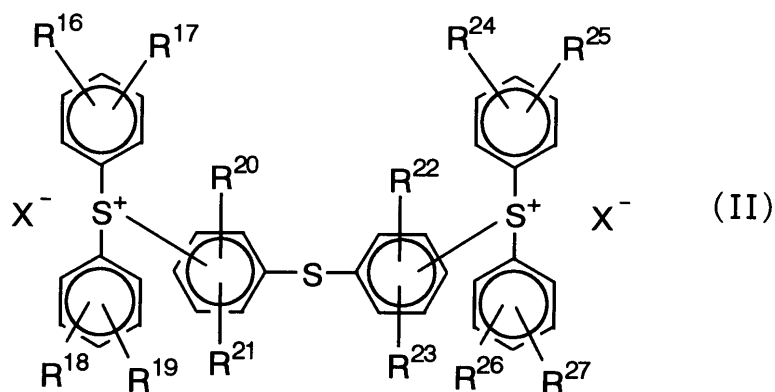
【0010】

【化3】

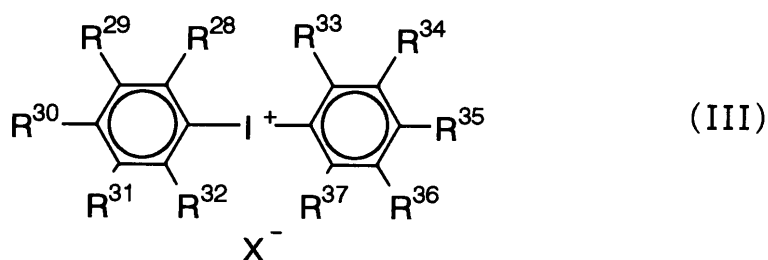
50



10



20



30

【 0 0 1 1 】

(式中、 $R^1 \sim R^{37}$ は水素原子、直鎖、分岐、環状アルキル基、直鎖、分岐、環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R^{38}$ 基を表す。 R^{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基である。、

40

X^- は分岐または環状の炭素数8個以上のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖、分岐または環状の炭素数4～7のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、若しくは直鎖、分岐または環状の炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。

あるいはエステル基、 $R^{39}-CO-$ 基、 $R^{40}-CONH-$ 基、 $R^{41}-NH-$ 基、 $R^{42}-OCONH-$ 基、 $R^{43}-NHCOO-$ 基、 $R^{44}-NHCONH-$ 基、 $R^{45}-NHCSN-$ 基、 $R^{46}-SO_2NH-$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有する

50

ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。 $R^{39} \sim R^{46}$ は直鎖、分岐もしくは環状アルキル基またはアリアル基を表す。)

【0012】

(2) 一般式(1)～(3)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基であり、かつ該ヒドロキシ基の両隣接位が水素原子でないことを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0013】

(3) (d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を、更に含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

10

【0014】

(4) (a) 上記の活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種、

(c) 塩基性含窒素化合物、

(d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び

(e) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

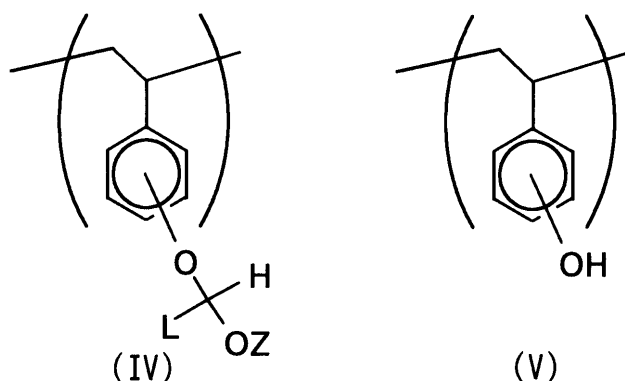
【0015】

20

(5) (b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、下記一般式(IV)及び(V)から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0016】

【化4】



30

【0017】

(上記式中、Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

40

Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。)

【0018】

(6) (b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、上記一般式(IV)及び(V)から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であって、且つZが置換されたアルキル基又は置換されたアラルキル基であることを特徴とする上記(5)に記載のポジ型感光性組成物。

【0019】

本発明のポジ型感光性組成物は、活性光線の照射により酸を発生する化合物として、上記

50

一般式 (I) ~ (III) で表される化合物を用いることにより、現像欠陥が良好で、更にL・エッジラフネスが良好な化学増幅型レジストにおいて、添加量を増やして線幅を改良しても感度の低下を起こすという問題が解決され、優れたレジストパターンが得られた。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポジ型感光性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

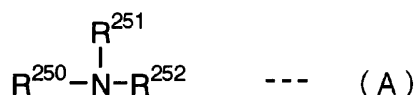
【0021】

〔I〕塩基性含窒素化合物 (c) 成分)

本発明で用いることのできる好ましい塩基性含窒素化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物であり、好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。

【0022】

【化5】

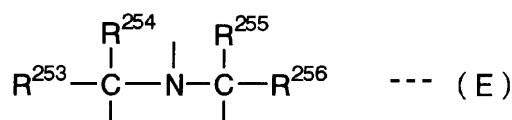


【0023】

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。

【0024】

【化6】



【0025】

(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)

【0026】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する塩基性含窒素化合物である。

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。

【0027】

10

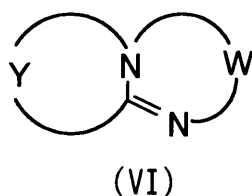
20

30

40

50

【化 7】



【0028】

10

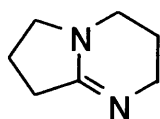
式(VI)中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

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(VI)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。

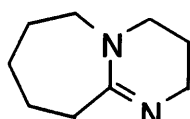
【0029】

【化 8】

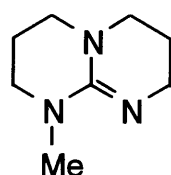
20



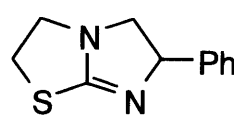
(VI-1)



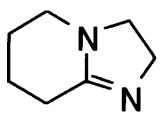
(VI-2)



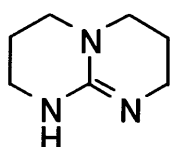
(VI-3)



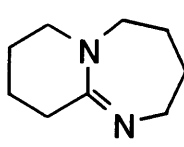
(VI-4)



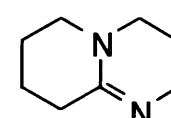
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

30

【0030】

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。

【0031】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、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ゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

40

【0032】

50

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。

【0033】

本発明で用いられる塩基性含窒素化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。塩基性含窒素化合物の使用量は、感光性組成物(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。この範囲において、感度の低下や露光部の現像性の悪化などを生じることなく、本発明の効果を有効に発揮できる。

【0034】

〔II〕活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)~(III)で表される化合物((a)成分)

前記一般式(I)~(III)における、 $R^1 \sim R^{46}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

$R^1 \sim R^{37}$ のアルコキシ基としては、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、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 $R^1 \sim R^{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R^{38} \sim R^{46}$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0035】

ヒドロキシ基あるいはアルコキシ基は、一般式(I)、(II)、(III)中のどの位置に置換されても有用であるが、例えば一つの芳香環に一つ置換されていることが好ましく、その位置は他の結合位(例えばスルホニウム塩のSカチオンとの結合位)から離れていることが好ましい。また、一つの構造中においては、多くのヒドロキシ基やアルコキシ基を導入するとアルカリ溶液への浸透性が高くなってしまうため、一つ又は二つの導入が好ましい。

また、ヒドロキシ基の導入はその構造によってはアルカリ溶液への浸透性が過多となってしまうがその隣接位に置換基を導入することによって、アルカリ溶液への浸透性を制御することができ、好ましい。

【0036】

本発明で用いられる一般式 (I) ~ (III) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上、好ましくは 10 個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 1 個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4 ~ 7 個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 2 個以上有するか、もしくは直鎖状、分岐状、または環状の炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも 3 個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。あるいはエステル基、 $R^{38} - CO -$ 基、 $R^{39} - CONH -$ 基、 $R^{40} - NH -$ 基、 $R^{41} - OCONH -$ 基、 $R^{42} - NHCOO -$ 基、 $R^{43} - NHCONH -$ 基、 $R^{44} - NHCSN -$ 基、 $R^{45} - SO_2NH -$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 1 個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。

10

【0037】

これにより露光後発生する酸（上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸）の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が 1 個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0038】

炭素数 8 個以上、好ましくは炭素数 8 ~ 20 個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

20

炭素数 8 個以上、好ましくは炭素数 8 ~ 20 個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数 4 ~ 7 個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

炭素数 4 ~ 7 個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。

30

炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 3 個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0039】

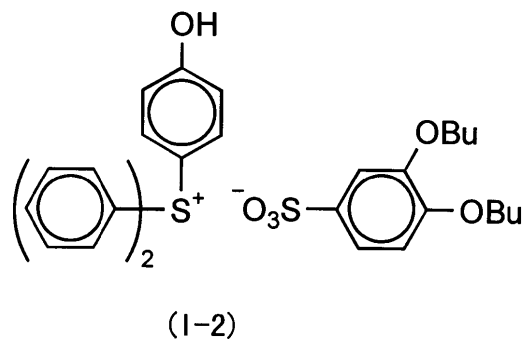
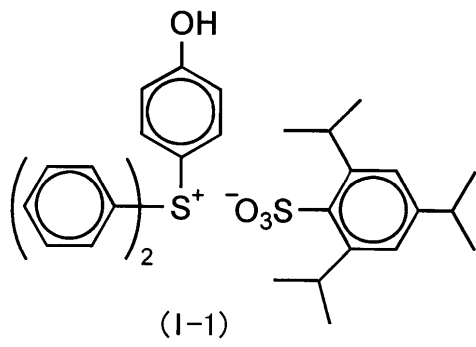
また、 X^- で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

以下に、これらの化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

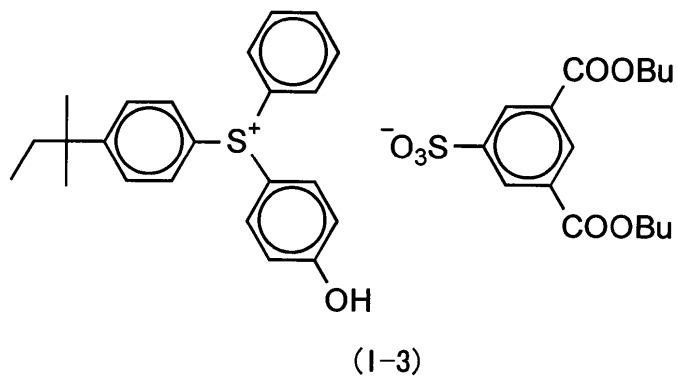
40

【0040】

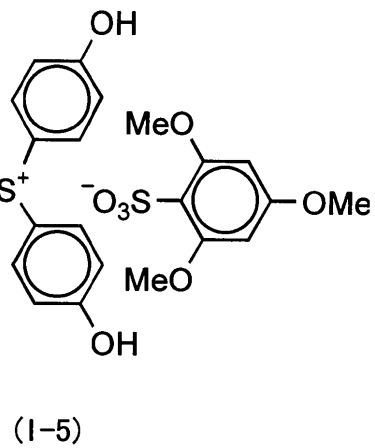
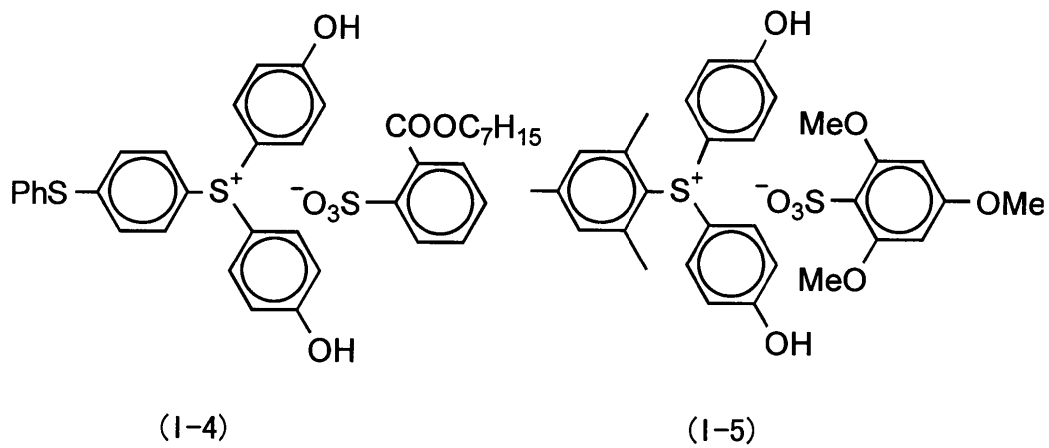
【化 9】



10



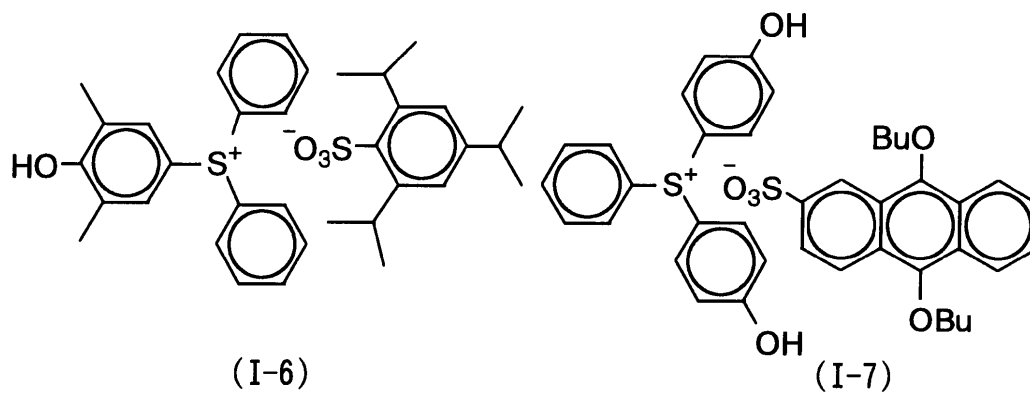
20



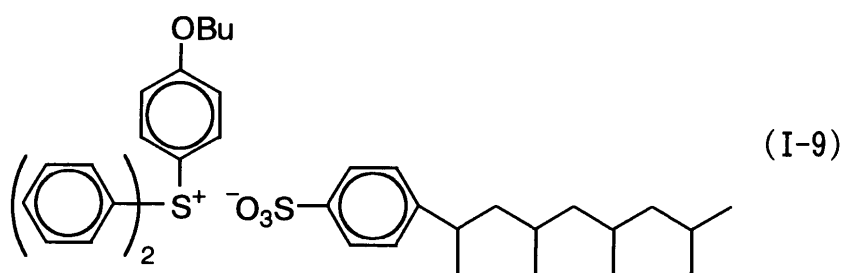
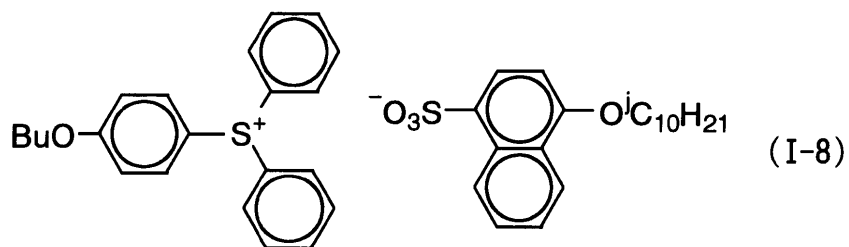
30

【 0 0 4 1 】

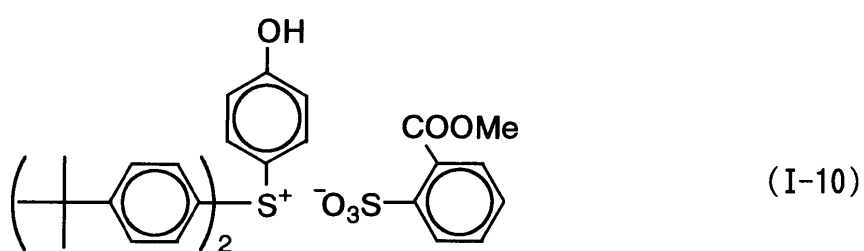
【 化 1 0 】



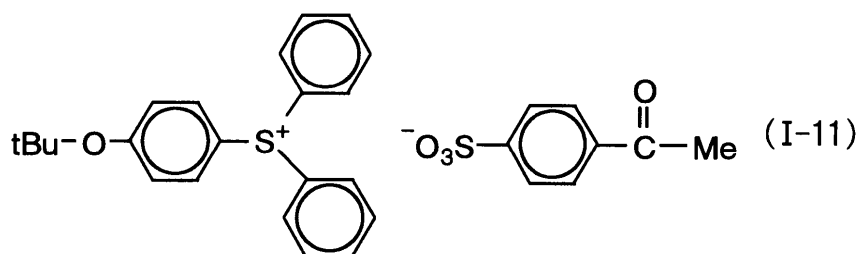
10



20



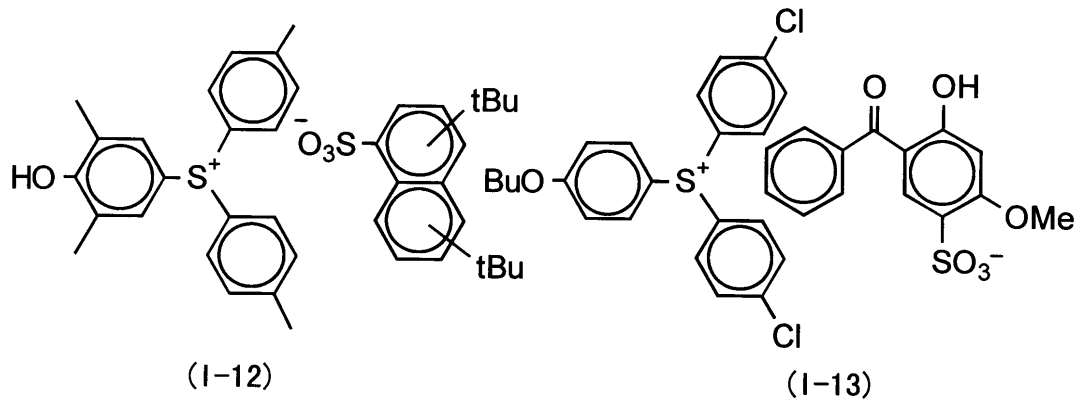
30



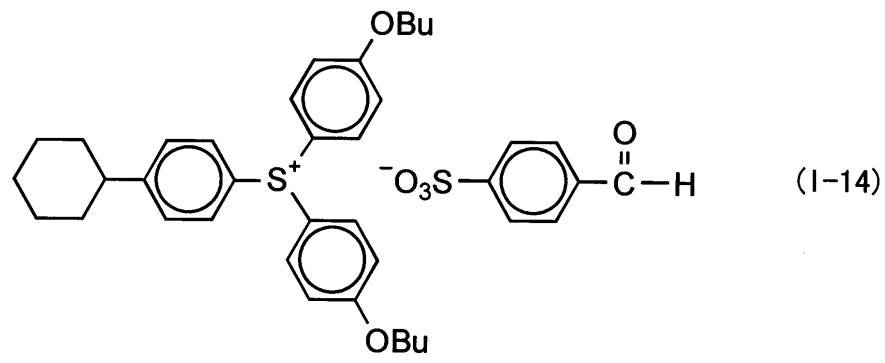
40

【 0 0 4 2 】

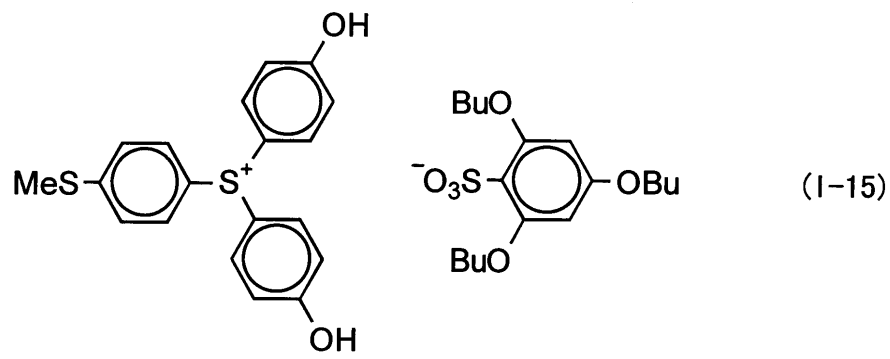
【 化 1 1 】



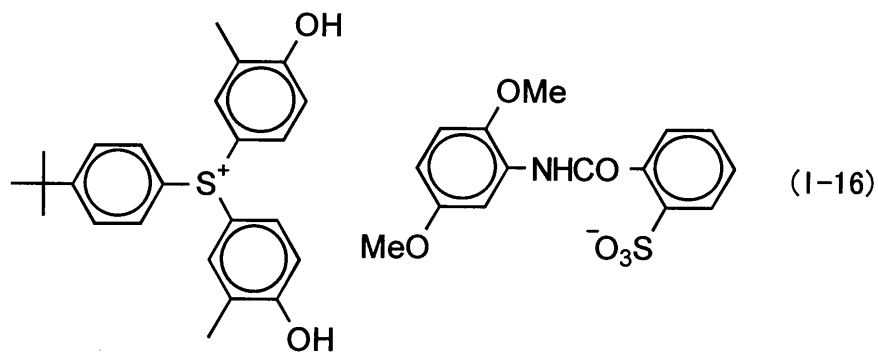
10



20



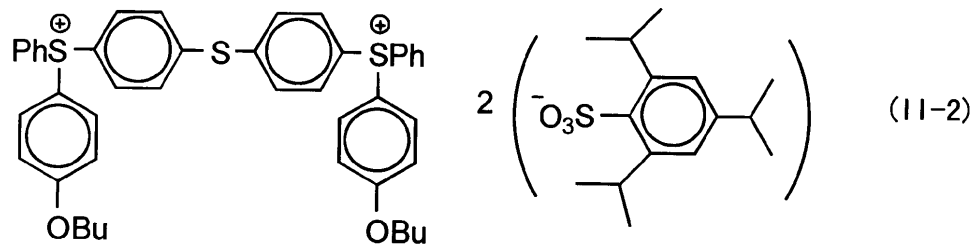
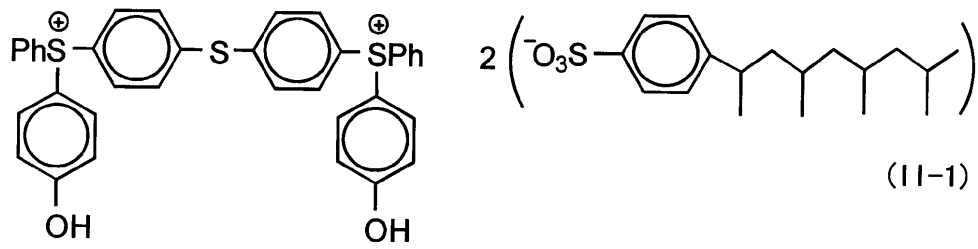
30



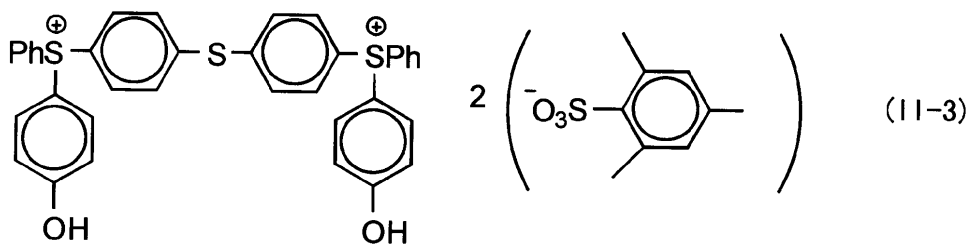
40

【 0 0 4 3 】

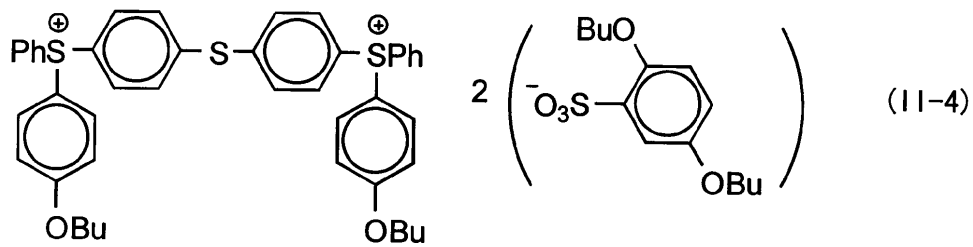
【 化 1 2 】



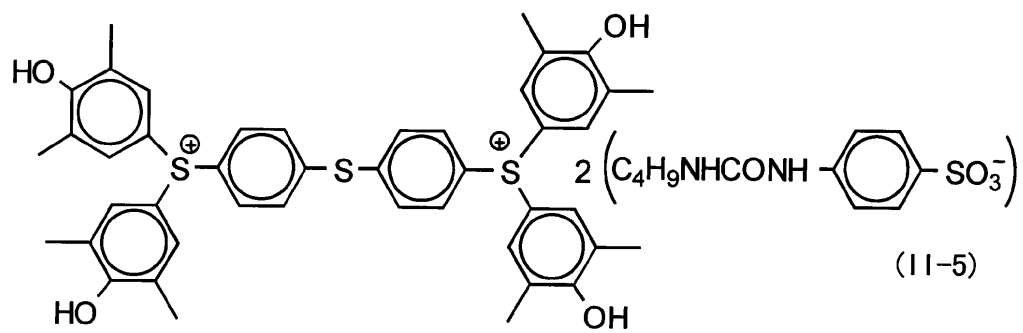
10



20



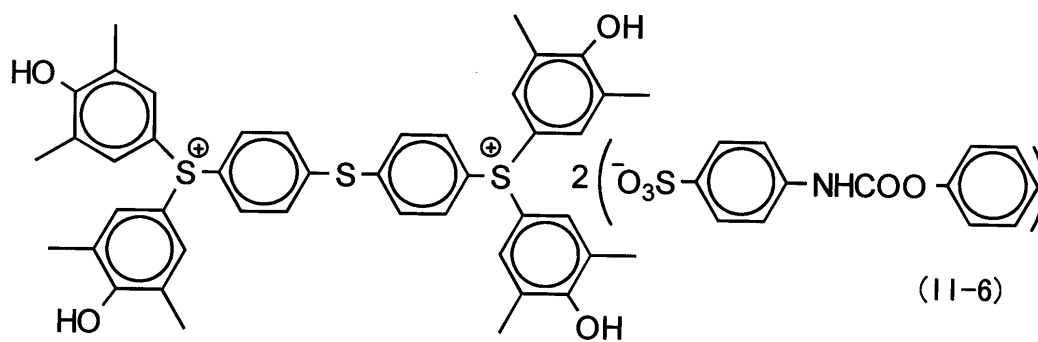
30



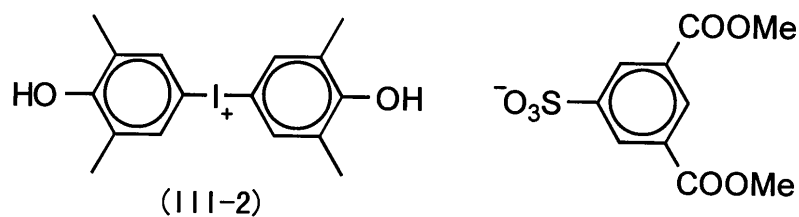
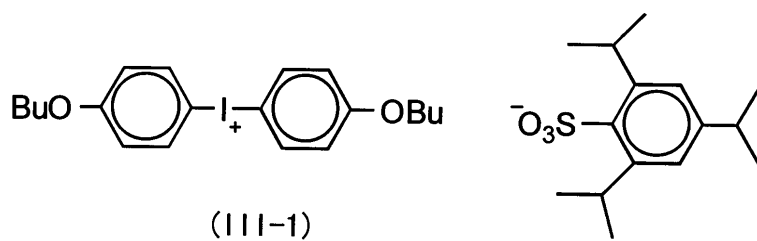
40

【 0 0 4 4 】

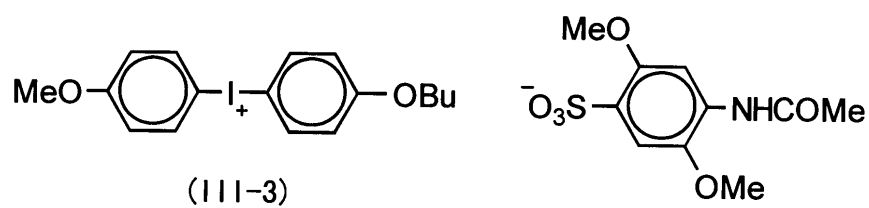
【 化 1 3 】



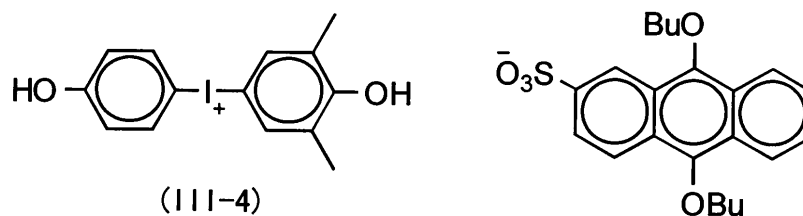
10



20



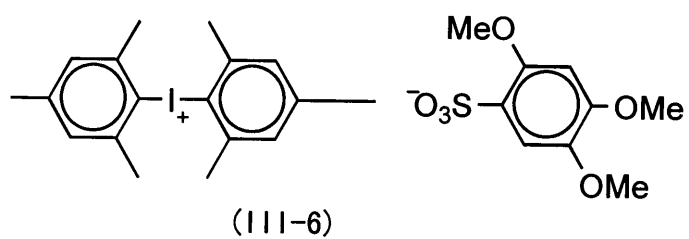
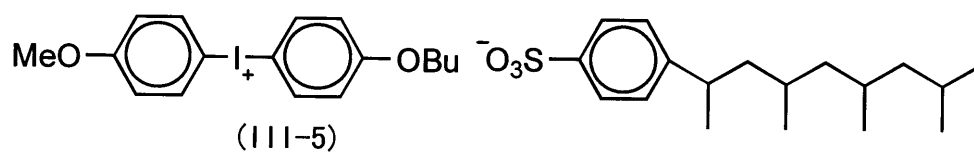
30



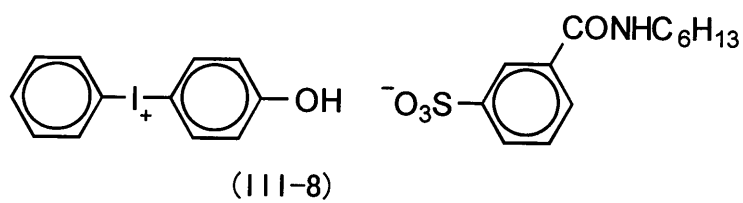
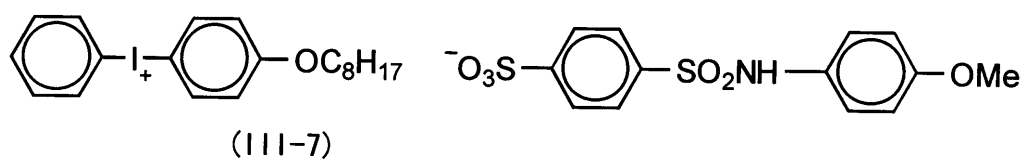
40

【 0 0 4 5 】

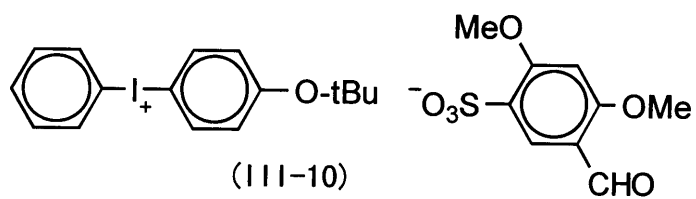
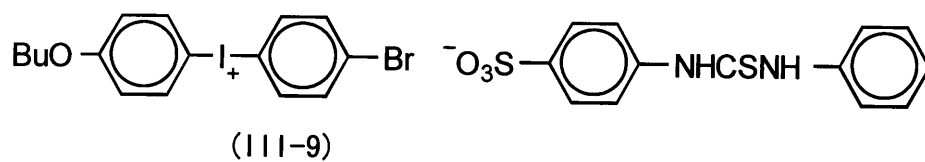
【 化 1 4 】



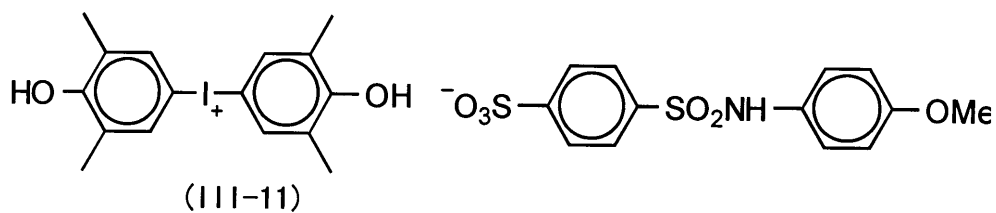
10



20



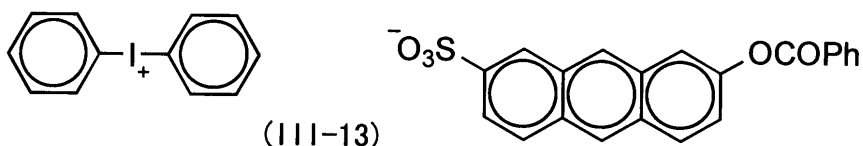
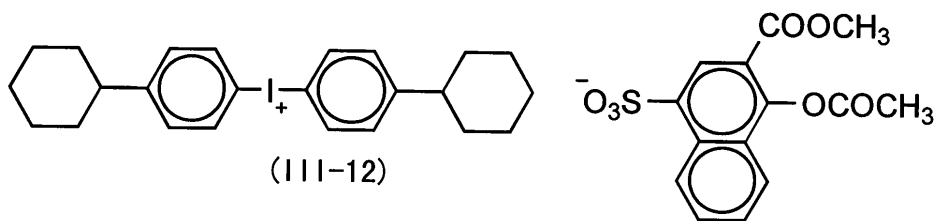
30



40

【 0 0 4 6 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 4 7 】

上記一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (III) で表される化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

上記 (a) 成分、すなわち一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (III) で表される化合物は、米国特許第 3 , 7 3 4 , 9 2 8 号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978) に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。

20

(a) 成分、すなわち一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (III) で表される化合物の感光性組成物中の含量は、感光性組成物の固形分に対し、0 . 1 ~ 2 0 重量 % が適当であり、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量 %、更に好ましくは 1 ~ 7 重量 % である。

【 0 0 4 8 】

〔 III 〕 (a ') その他の併用しうる光酸発生化合物

本発明の感光性組成物において、酸を発生する上記 (a) 成分以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物 (以下、 「 (a ') 成分」ともいう) を併用してもよい。

(a) 成分と併用しうる (a ') 成分の含有量は、使用する全光酸発生剤の 7 0 重量 % 未満が好ましく、より好ましくは 6 0 重量 % 未満、更に好ましくは 5 0 重量 % 未満である。

30

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、同 Re 2 7,992 号、特願平 3-140,140 号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem.&Eng.News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 339,049 号、同第 410,201 号、特開平 2-150,848 号、特開平 2-296,514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第 370,693 号、同 3,902,114 号、同 233,567 号、同 297,443 号、同 297,442 号、米国特許第 4,933,377 号、同 161,811 号、同 410,201 号、同 339,049 号、

40

50

同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J.Rad.Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg.Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc.Chem.Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J.Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J.Chem Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, *J.Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, *J.Electrochem.Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J.Rad.Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0051】

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又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, *J.Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, *Makromol.Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0052】

更に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。

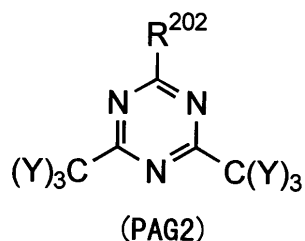
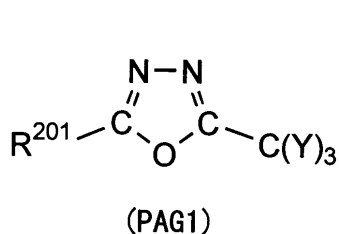
【0053】

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

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0054】

【化16】



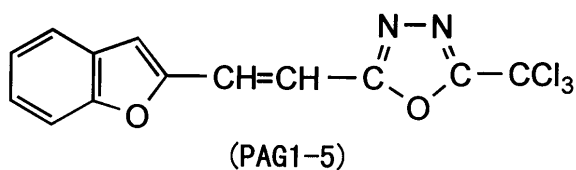
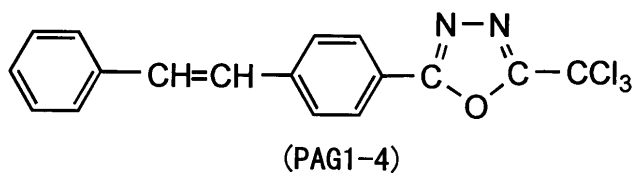
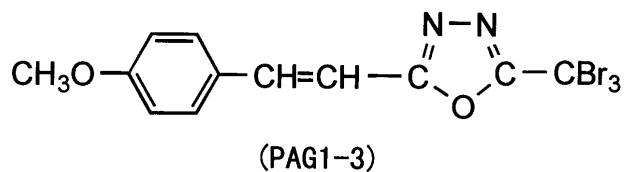
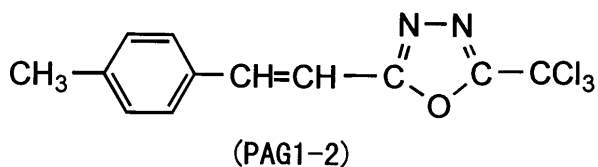
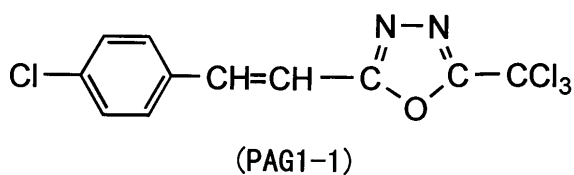
【 0 0 5 5 】

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

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

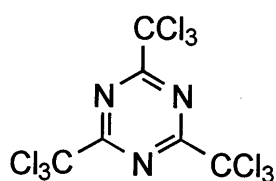
【 0 0 5 6 】

【 化 1 7 】

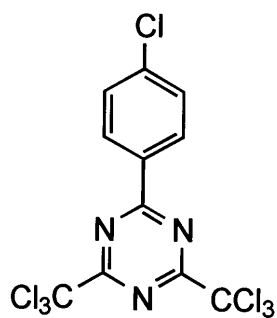


【 0 0 5 7 】

【 化 1 8 】

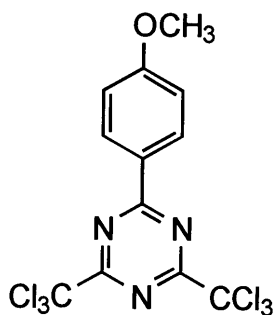


(PAG2-1)

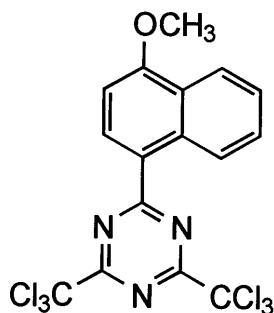


(PAG2-2)

10

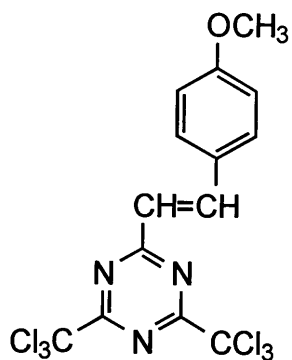


(PAG2-3)



(PAG2-4)

20



(PAG2-5)

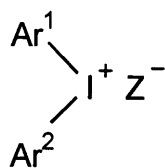
30

【 0 0 5 8 】

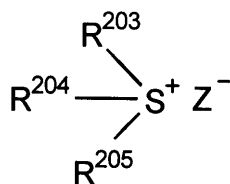
(2) 下記的一般式 (P A G 3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (P A G 4) で表されるスルホニウム塩。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 9 】



(PAG3)



(PAG4)

40

【 0 0 6 0 】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキ

50

シ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0061】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0062】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン - 1 - スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸 アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0063】

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

【0064】

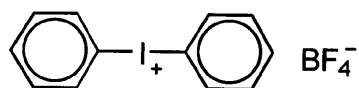
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】

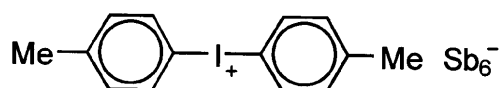
【化20】

10

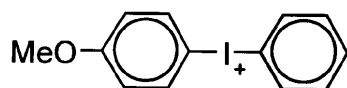
20



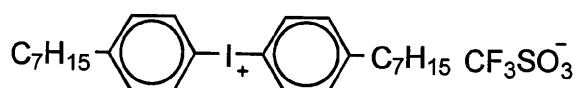
(PAG3-1)



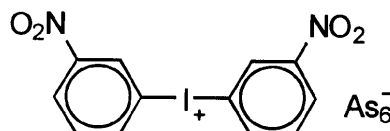
(PAG3-2)



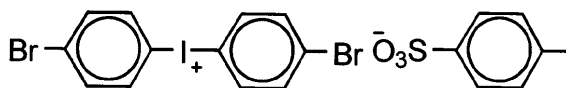
(PAG3-3)



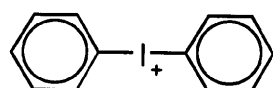
(PAG3-4)



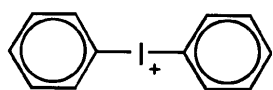
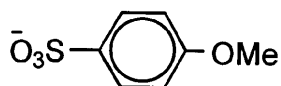
(PAG3-5)



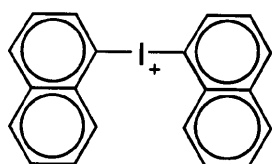
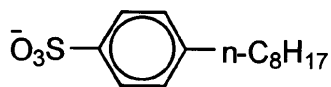
(PAG3-6)



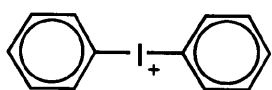
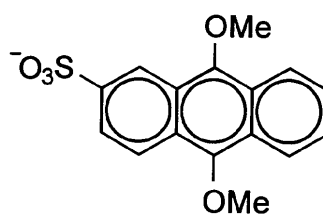
(PAG3-7)



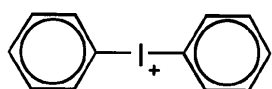
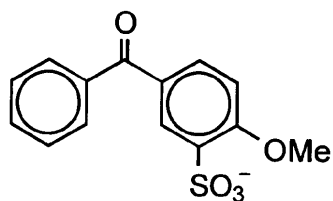
(PAG3-8)



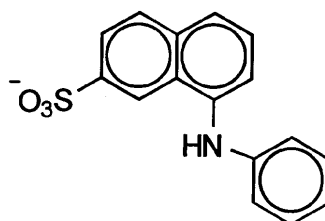
(PAG3-9)



(PAG3-10)



(PAG3-11)



10

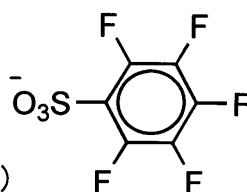
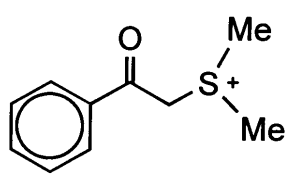
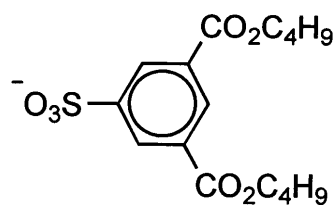
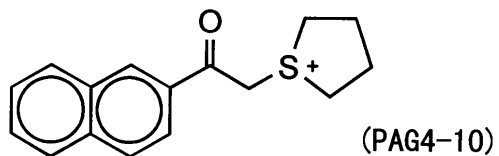
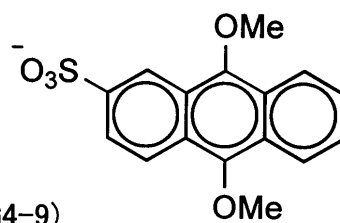
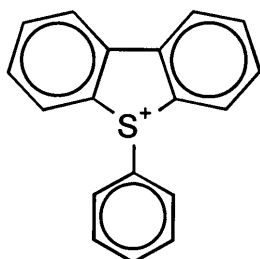
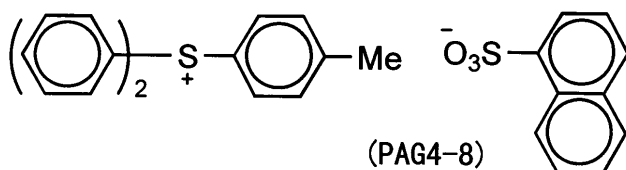
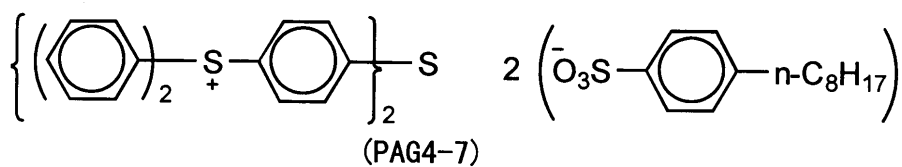
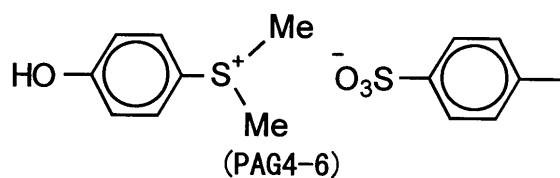
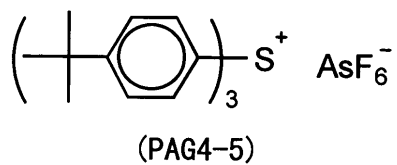
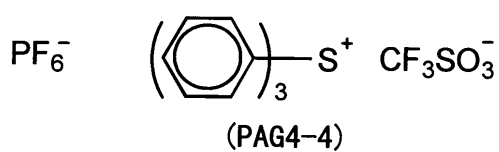
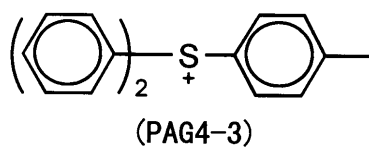
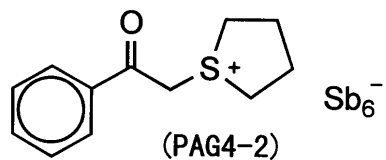
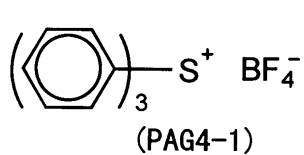
20

30

40

【 0 0 6 6 】

【 化 2 1 】



【 0 0 6 7 】

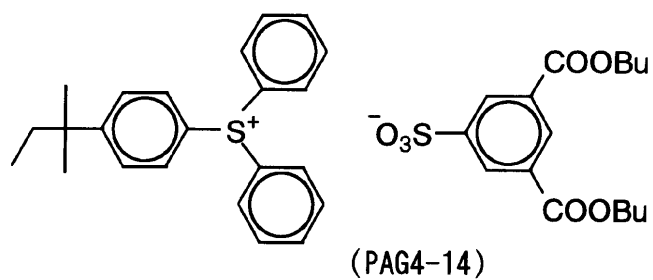
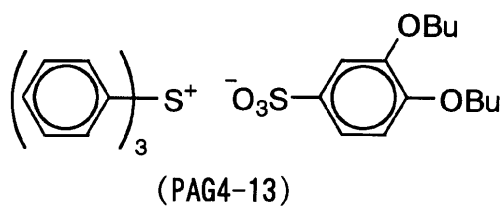
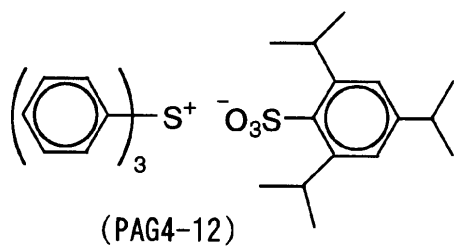
【 化 2 2 】

10

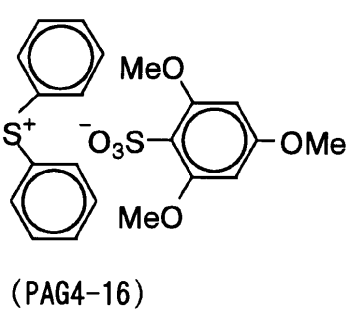
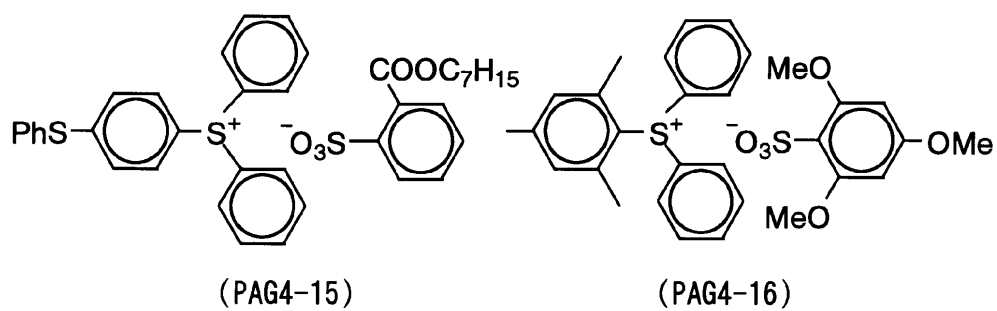
20

30

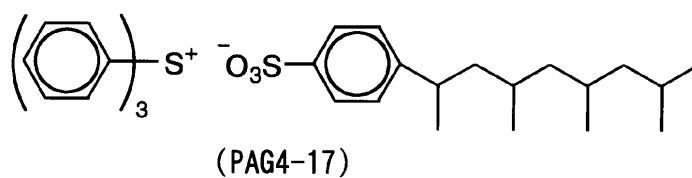
40



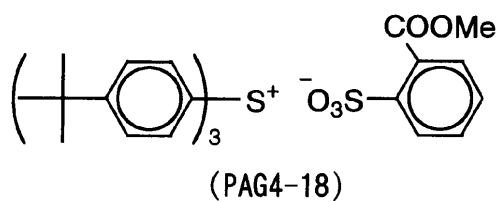
10



20

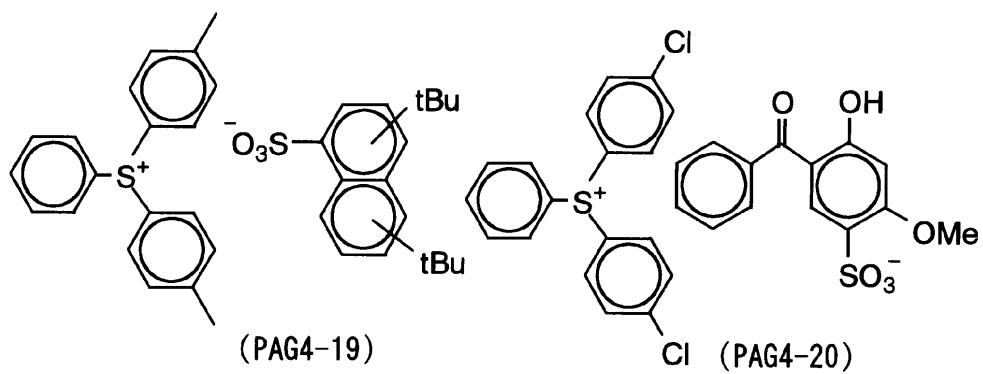


30

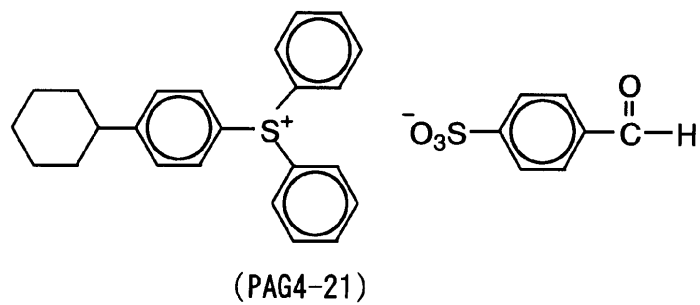


【 0 0 6 8 】

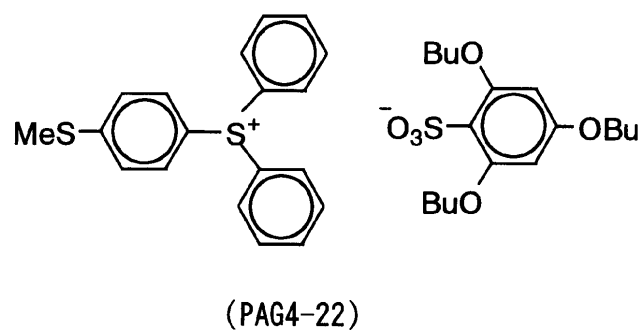
【 化 2 3 】



10



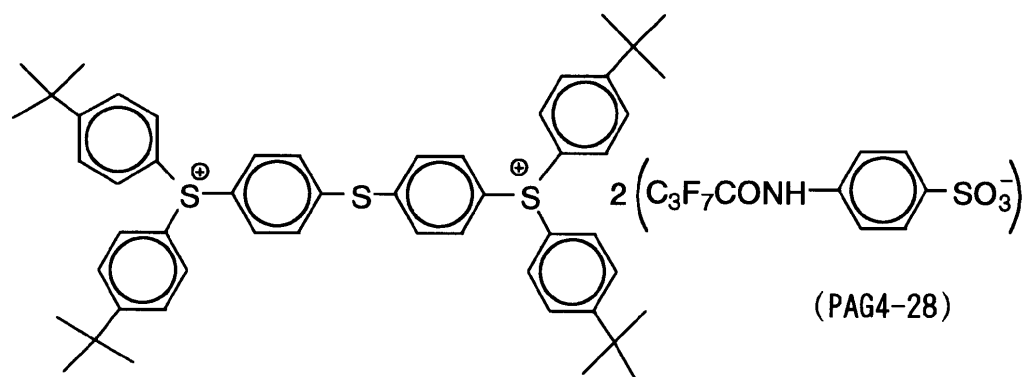
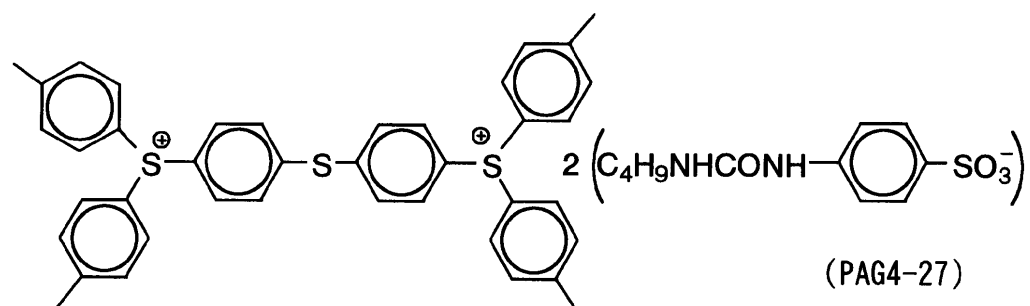
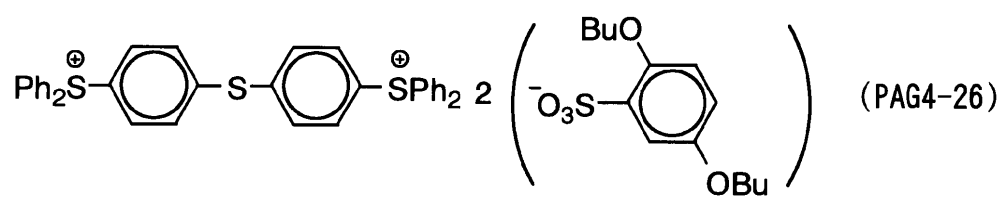
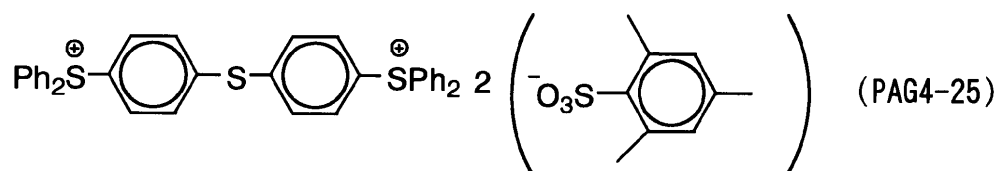
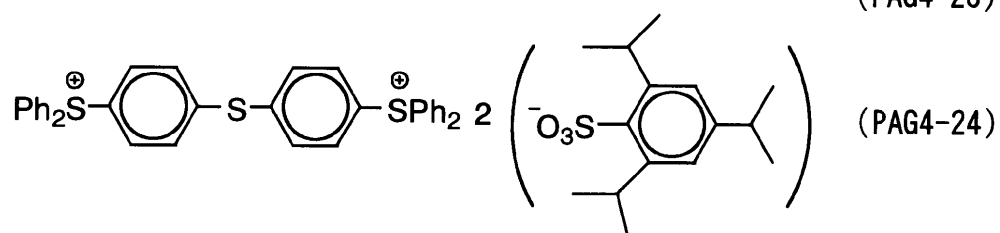
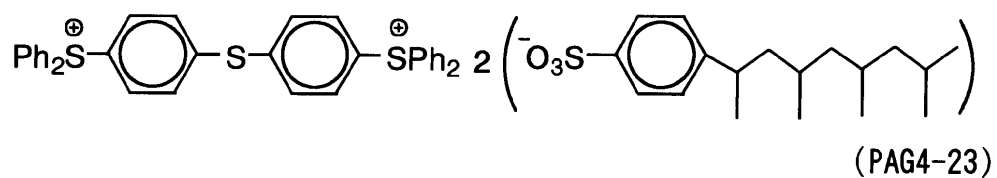
20

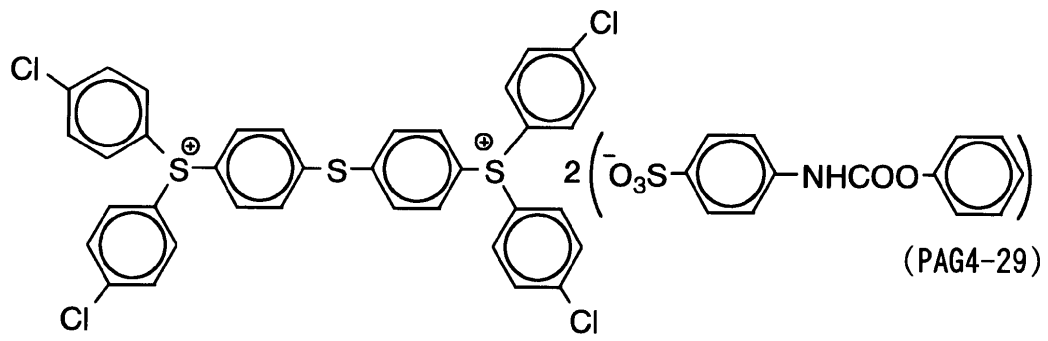


【 0 0 6 9 】

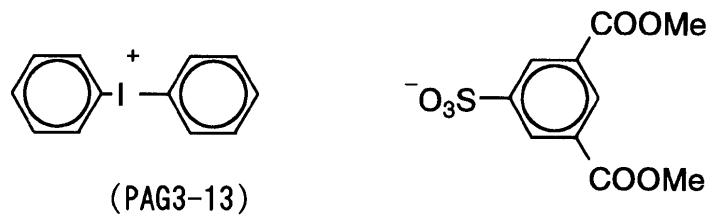
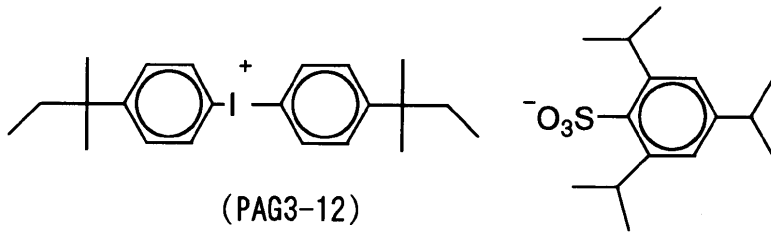
【 化 2 4 】

30

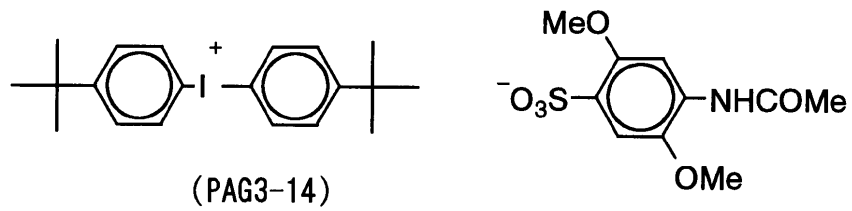




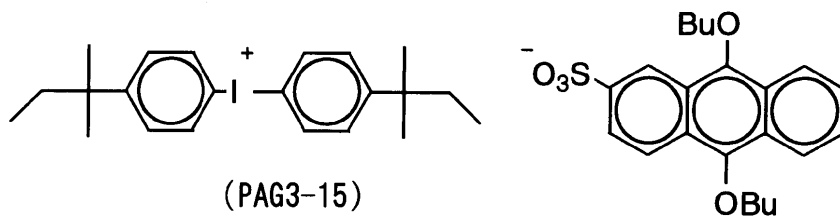
10



20



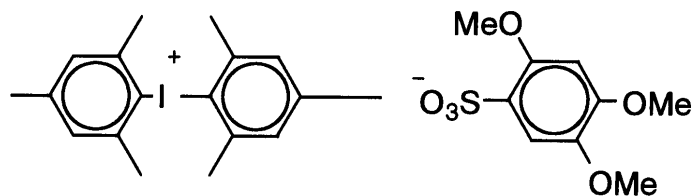
30



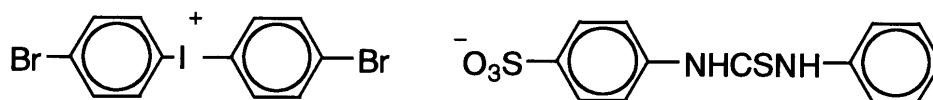
【 0 0 7 1 】

【 化 2 6 】

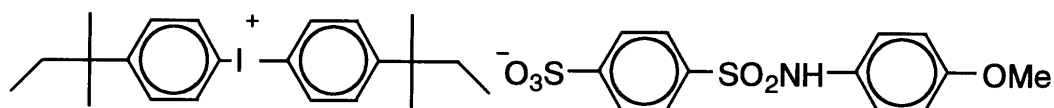
40



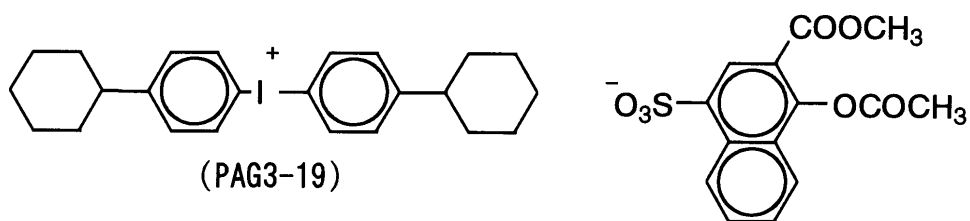
(PAG3-16)



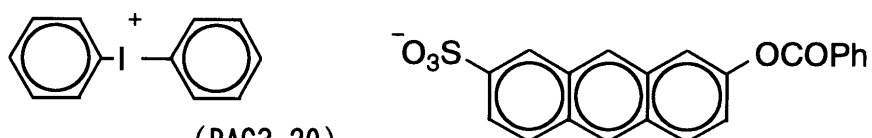
(PAG3-17)



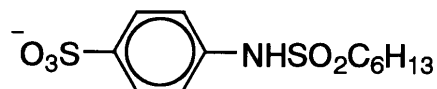
(PAG3-18)



(PAG3-19)



(PAG3-20)



【 0 0 7 2 】

一般式 (P A G 3)、(P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532 (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号及び同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 0 7 3 】

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

【 0 0 7 4 】

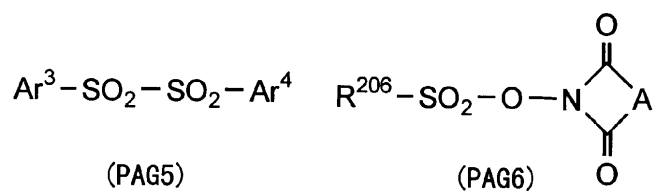
【 化 2 7 】

10

20

30

40



【 0 0 7 5 】

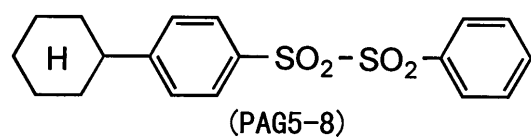
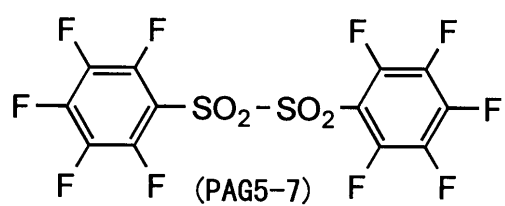
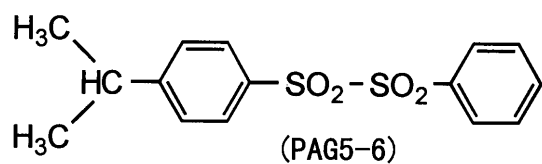
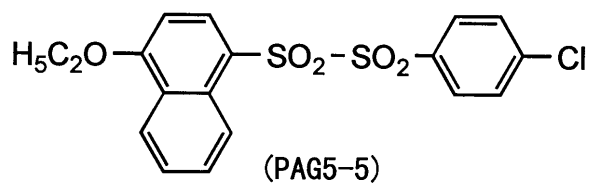
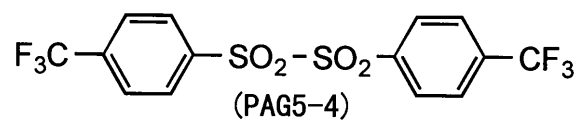
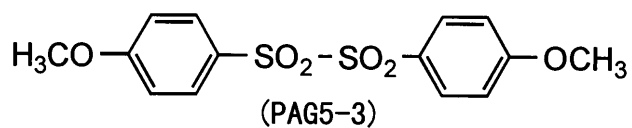
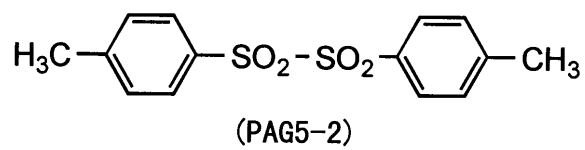
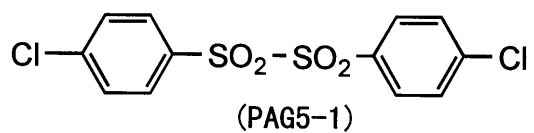
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

10

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

【 0 0 7 6 】

【 化 2 8 】



【 0 0 7 7 】

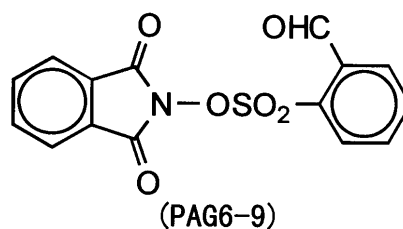
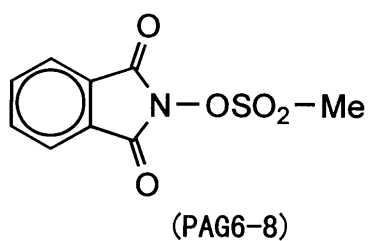
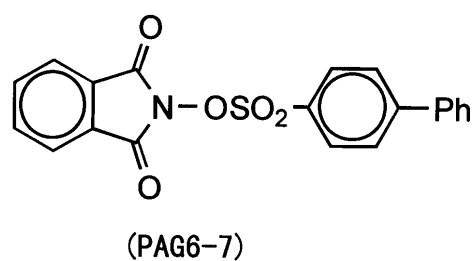
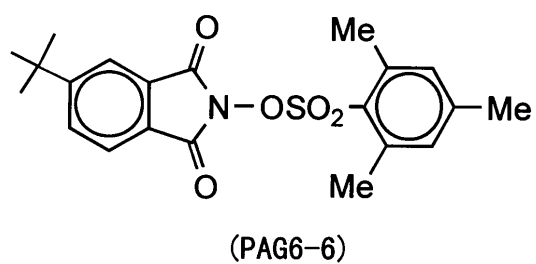
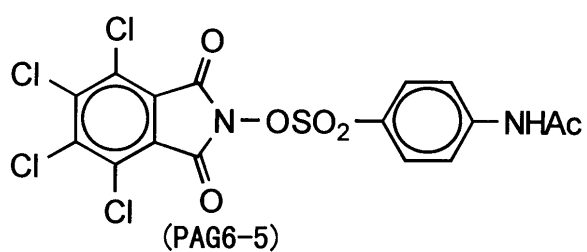
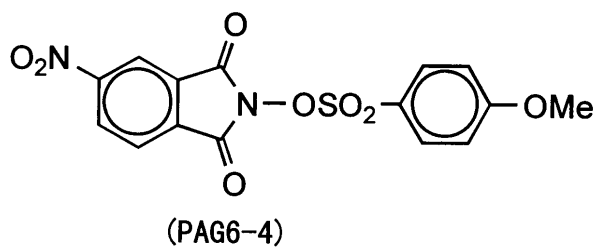
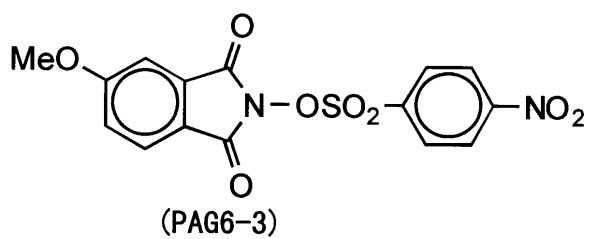
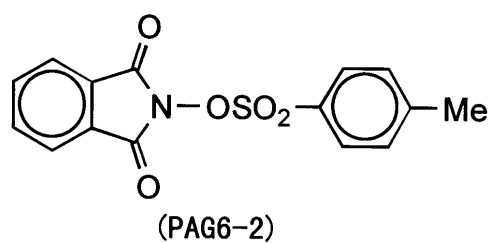
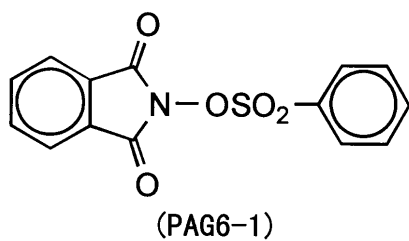
【 化 2 9 】

10

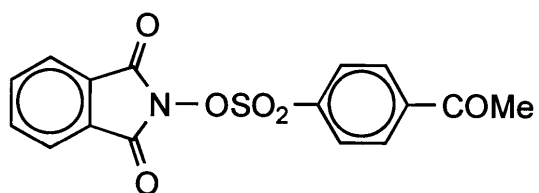
20

30

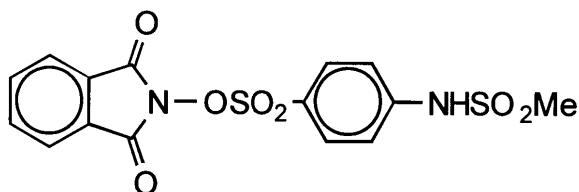
40



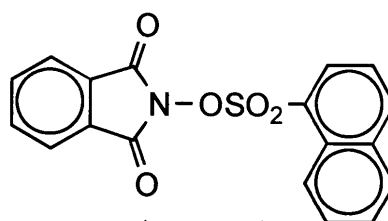
【 0 0 7 8 】
【 化 3 0 】



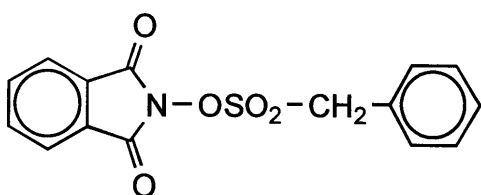
(PAG6-10)



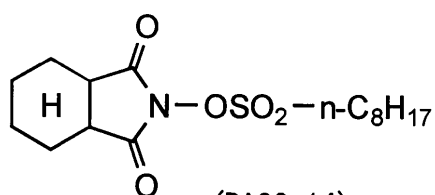
(PAG6-11)



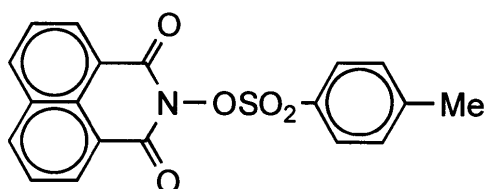
(PAG6-12)



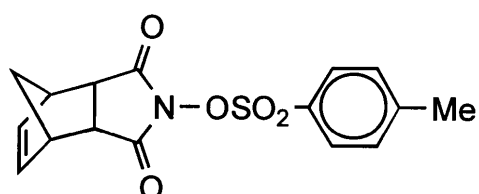
(PAG6-13)



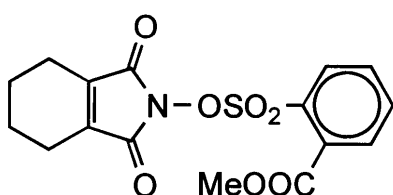
(PAG6-14)



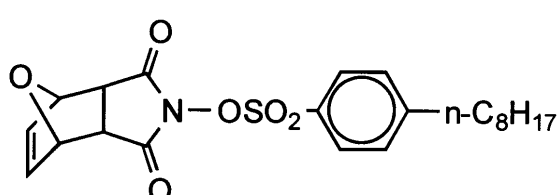
(PAG6-15)



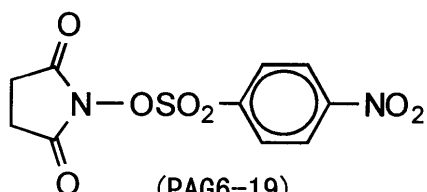
(PAG6-16)



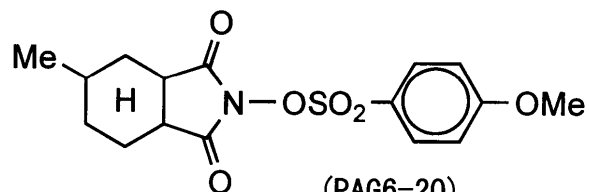
(PAG6-17)



(PAG6-18)



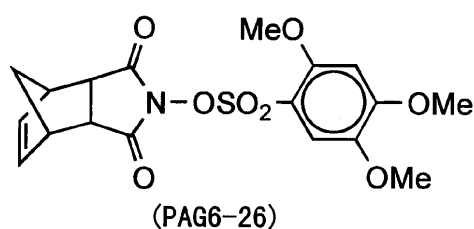
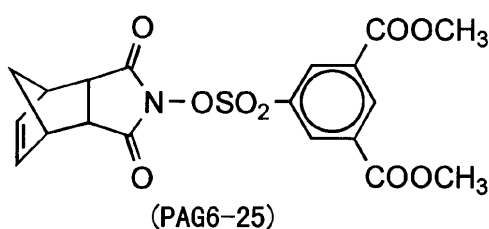
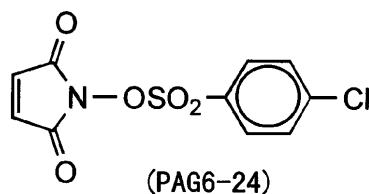
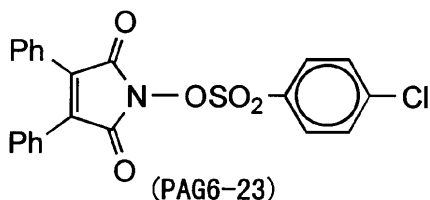
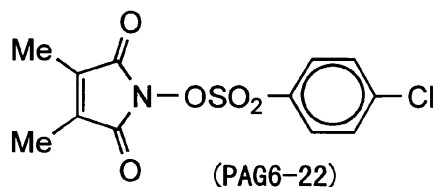
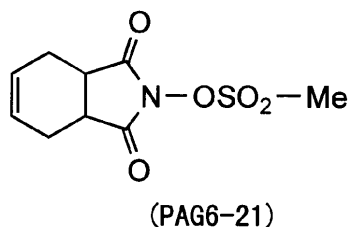
(PAG6-19)



(PAG6-20)

【 0 0 7 9 】

【 化 3 1 】



【 0 0 8 0 】

〔IV〕(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂(以下、単に「(b)成分」ともいう)

本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸で分解しうる基ともいう)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、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【 0 0 8 1 】

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【 0 0 8 2 】

次に、これら酸で分解し得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 $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 $0.261N$ テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23)して $170A/秒$ 以上のものが好ましい。特に好ましくは $330A/秒$ 以上のものである(ここで A はオングストローム)。

また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1 μm膜厚の248 nmでの透過率が20～90%である。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o - 、m - 、p - ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O - アルキル化もしくはO - アシル化物、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0084】

本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2 - 25850号、同3 - 223860号、同4 - 251259号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0085】

本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0086】

p - t - ブトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、
 p - (t - ブトキシカルボニルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、
 p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、
 4 - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) - 3 - メチルスチレン / 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン共重合体、
 p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン (10 % 水素添加物) 共重合体、
 m - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / m - ヒドロキシスチレン共重合体、
 o - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / o - ヒドロキシスチレン共重合体、
 p - (クミルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、
 クミルメタクリレート / メチルメタクリレート共重合体、
 4 - t - ブトキシカルボニルスチレン / マレイン酸ジメチル共重合体、
 ベンジルメタクリレート / テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0087】

p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / スチレン共重合体、
 p - t - ブトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン / フマロニトリル共重合体、
 t - ブトキシスチレン / ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
 スチレン / N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド / N - (4 - t - ブトキシカルボニルオキシフェニル) マレイミド共重合体、
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体、
 スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体、
 スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体
 p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / N - メチルマレイミド共重合体、
 t - ブチルメタクリレート / 1 - アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - アセトキシスチレン共重合体、

10

20

30

40

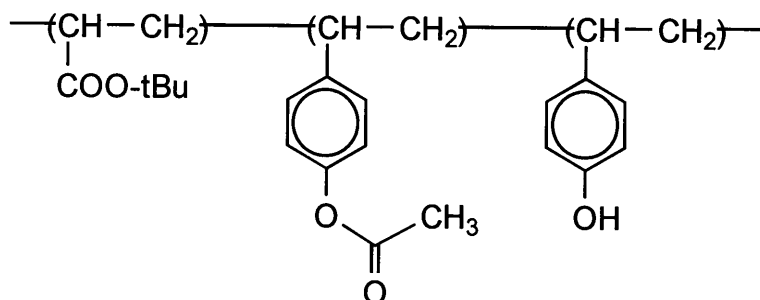
50

p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - (t - ブトキシカルボニルオキシ) スチレン共重合体、

p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン共重合体、

【 0 0 8 8 】

【 化 3 2 】



10

【 0 0 8 9 】

本発明において、酸で分解し得る基を有する樹脂（（b）成分）としては、上述の一般式（IV）及び一般式（V）で示される繰り返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、高解像を有し、且つ露光から加熱までの経時における性能変化がより少なくなる。

20

【 0 0 9 0 】

一般式（IV）のL及びZにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1 ~ 20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

アルキル基の好ましい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基やアルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。この場合のアルキルは特に限定しないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、例えばシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基やt - ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n - ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基のような基を挙げることができる。また、アリールも限定しないが、例えばフェニルオキシエチル基等が挙げられ、更に置換されても良く、例えばシクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定しないが、例えばベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

30

40

【 0 0 9 2 】

L、Zにおけるアラルキル基としては、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7 ~ 15個のものが挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等が挙げられる。

上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、本発明の酸発生剤との組み合わせで更にエッジラフ

50

ネスの向上が認められる。

【0093】

LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0094】

上記樹脂中の一般式(IV)で示される繰り返し構造単位と一般式(V)で示される繰り返し構造単位との比率は、好ましくは1/99～60/40であり、より好ましくは5/95～50/50であり、更に好ましくは10/90～40/60である。

【0095】

上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。 10

他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド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。

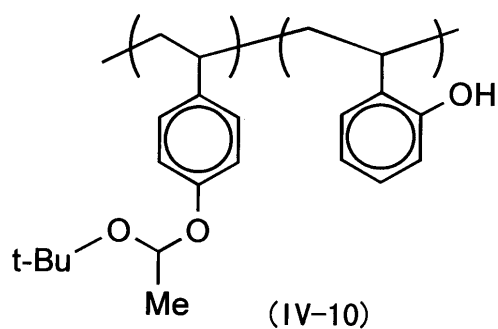
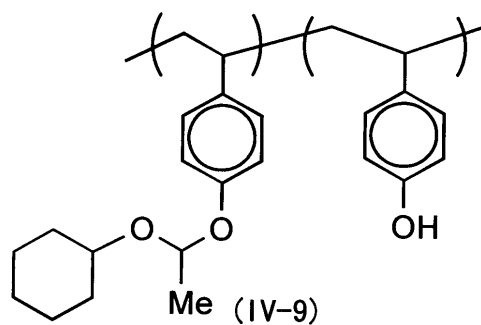
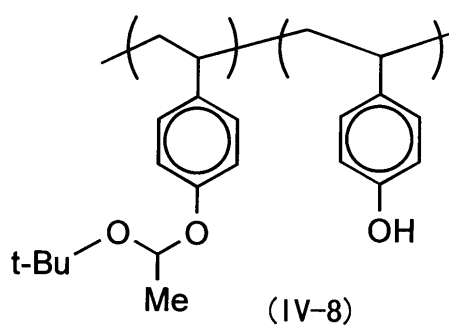
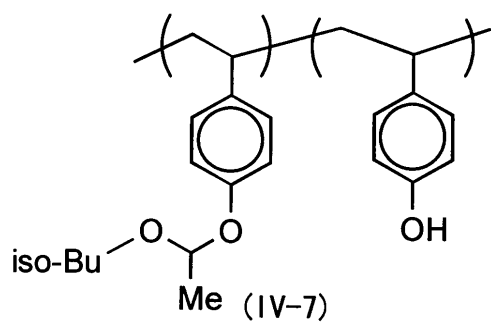
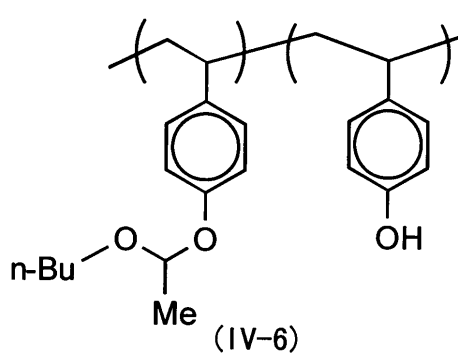
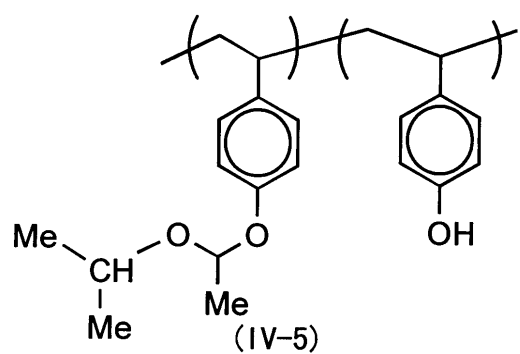
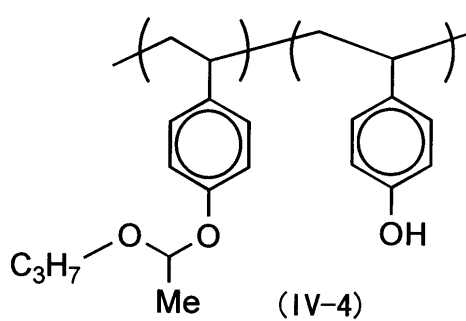
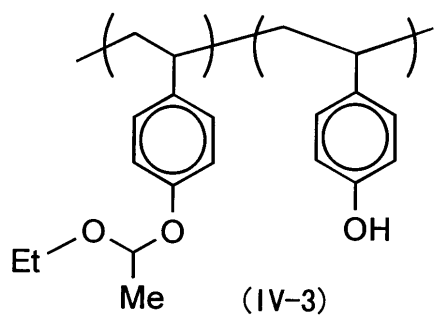
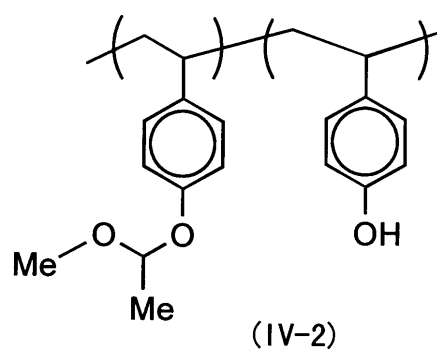
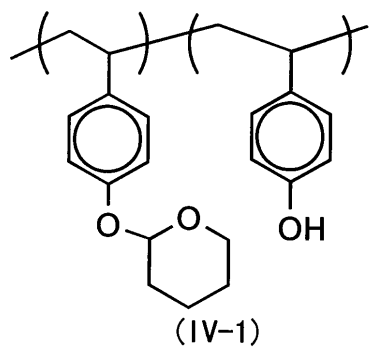
一般式(IV)及び一般式(V)の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル比で、 $\{ (IV) + (V) \} / \{ \text{他のモノマー成分} \} = 100/0 \sim 50/50$ 、好ましくは $100/0 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $100/0 \sim 70/30$ である。

【0096】

上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂の具体例としては、下記のもの挙げられる。 20

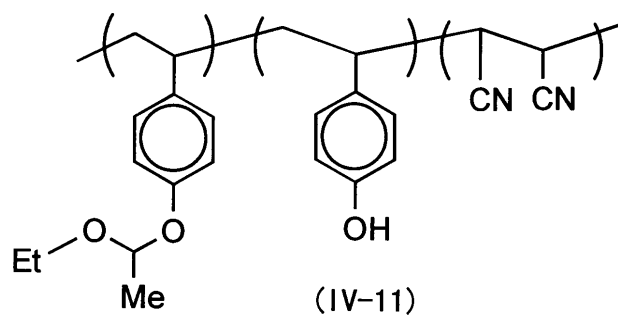
【0097】

【化33】

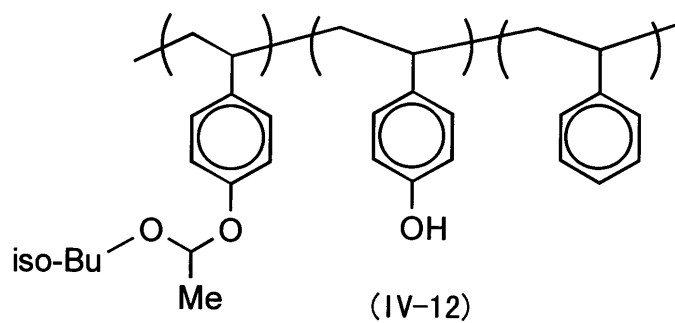


【 0 0 9 8 】

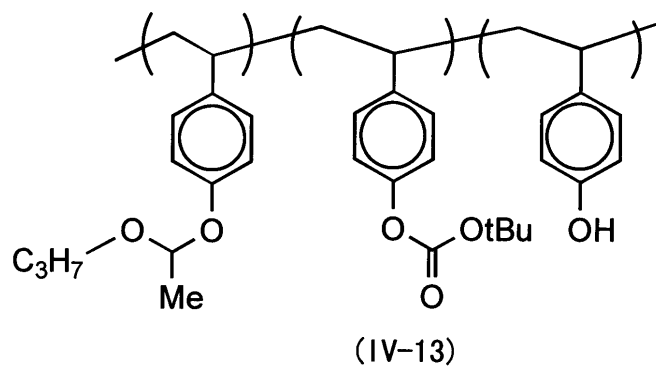
【 化 3 4 】



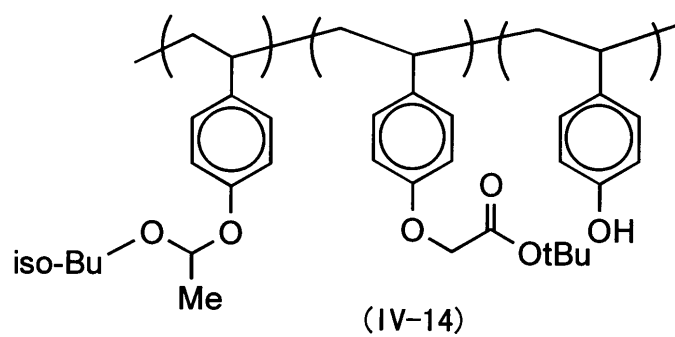
10



20



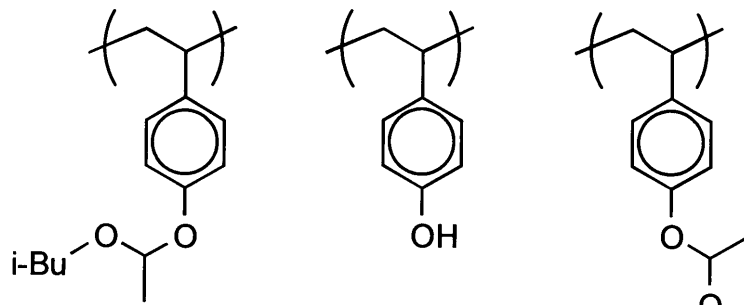
30



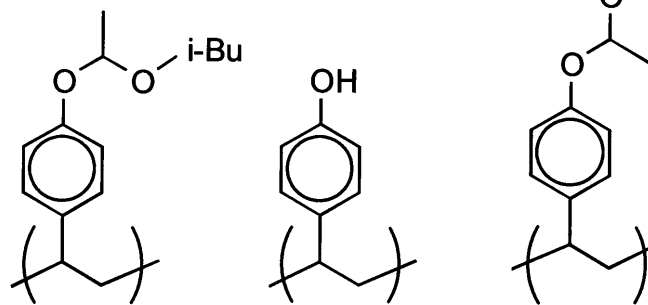
40

【 0 0 9 9 】

【 化 3 5 】



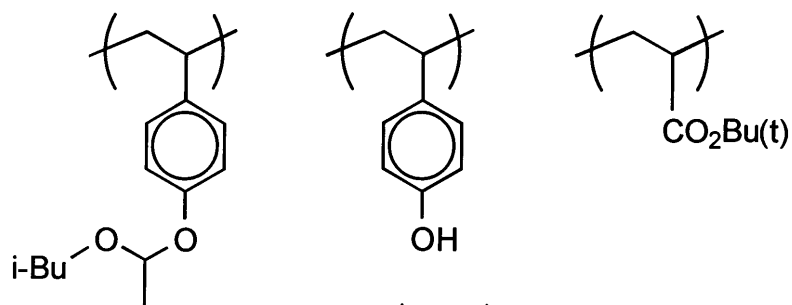
10



20

(IV-15)

30

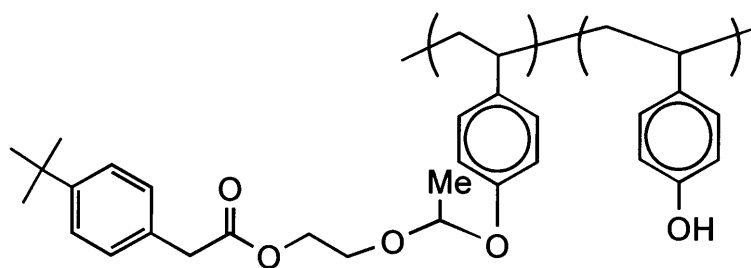


(IV-16)

40

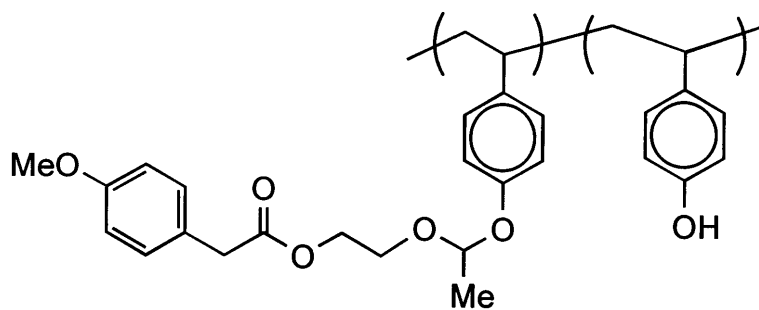
【 0 1 0 0 】

【 化 3 6 】



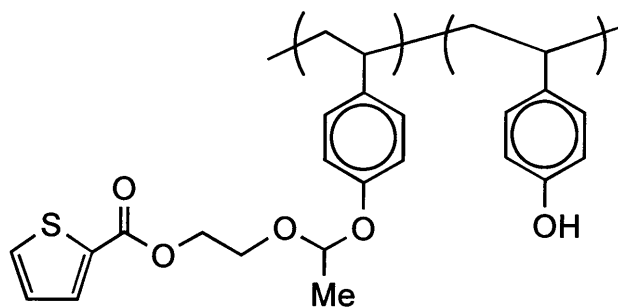
(IV-17)

10



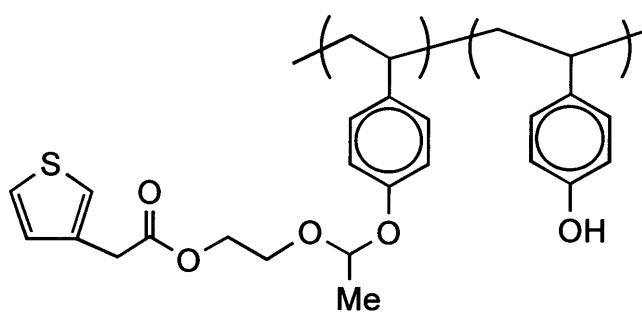
(IV-18)

20



(IV-19)

30

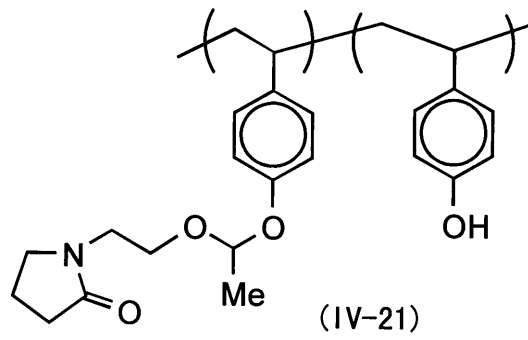


(IV-20)

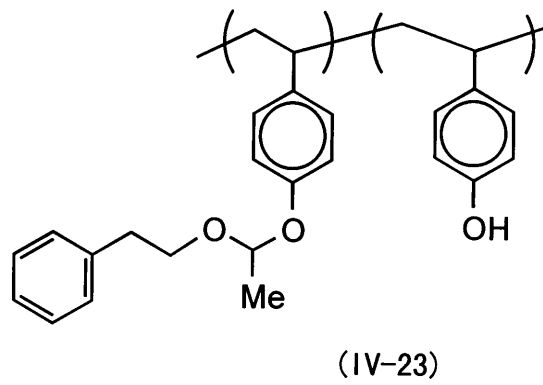
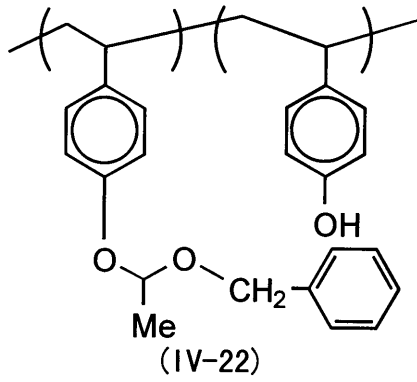
40

【 0 1 0 1 】

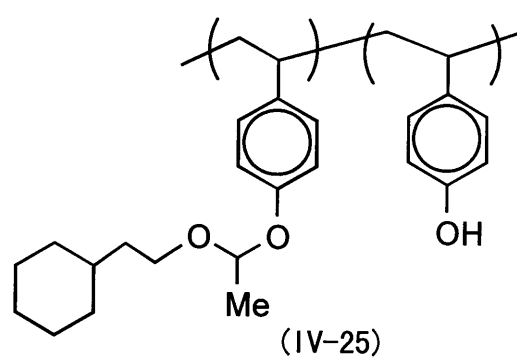
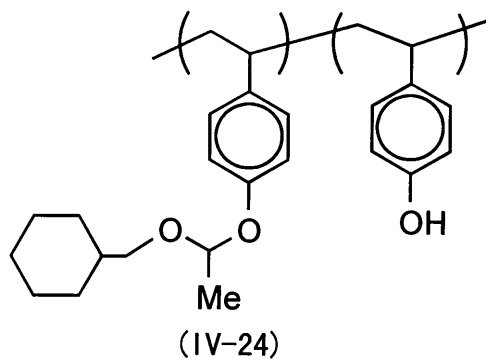
【 化 3 7 】



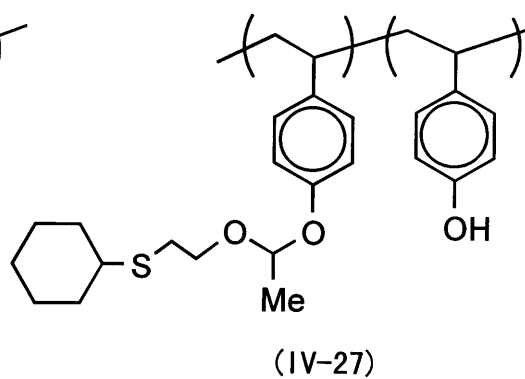
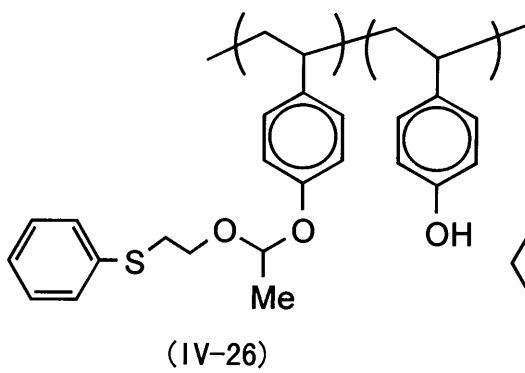
10



20



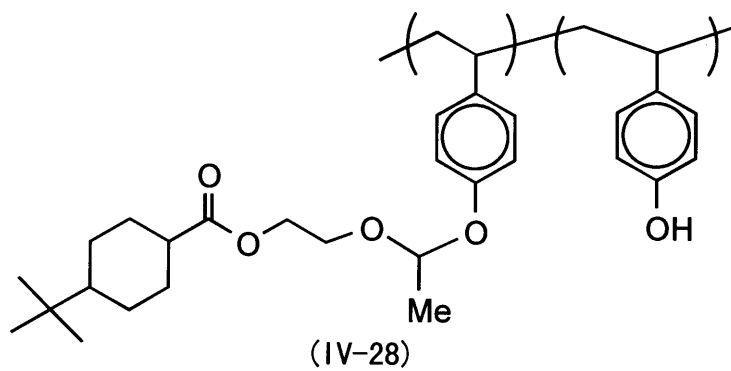
30



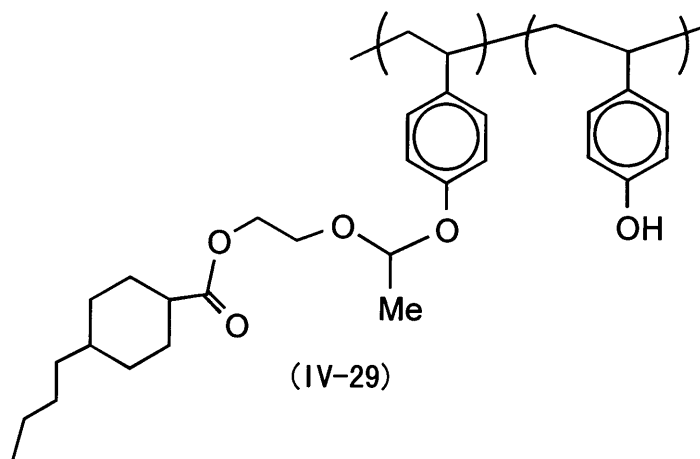
40

【 0 1 0 2 】

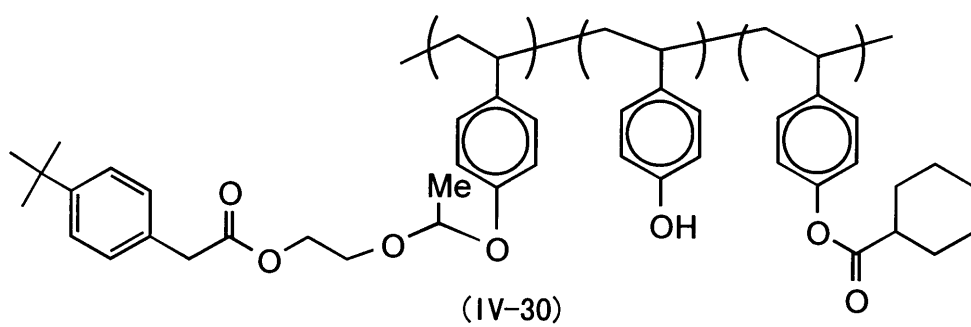
【 化 3 8 】



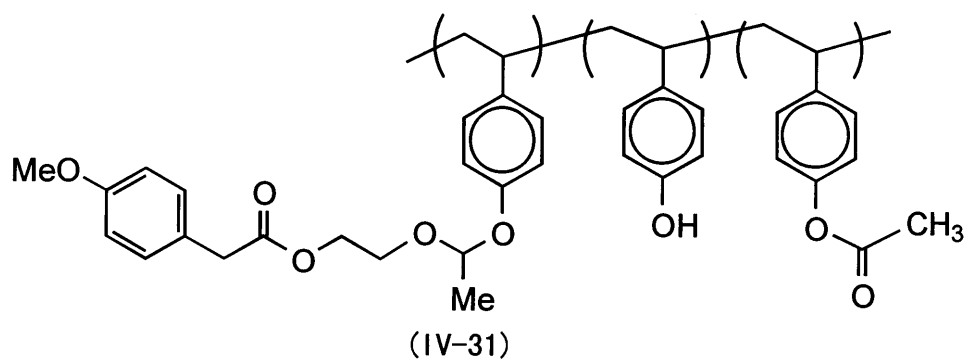
10



20



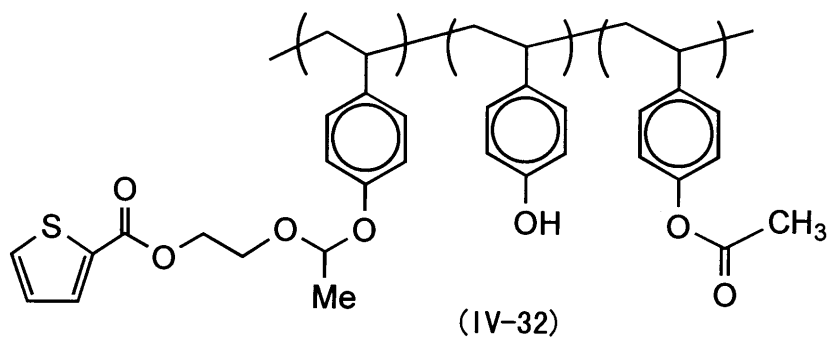
30



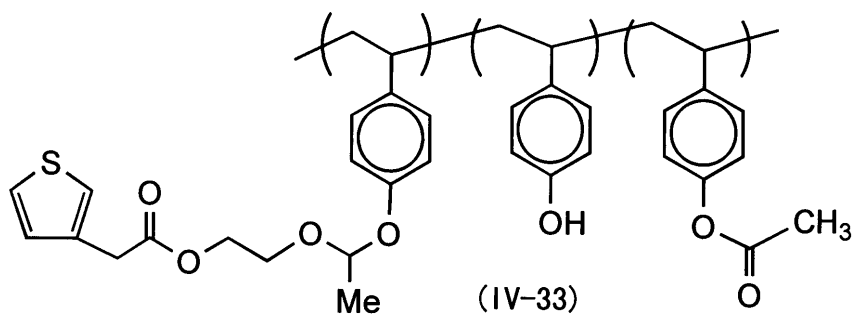
40

【 0 1 0 3 】

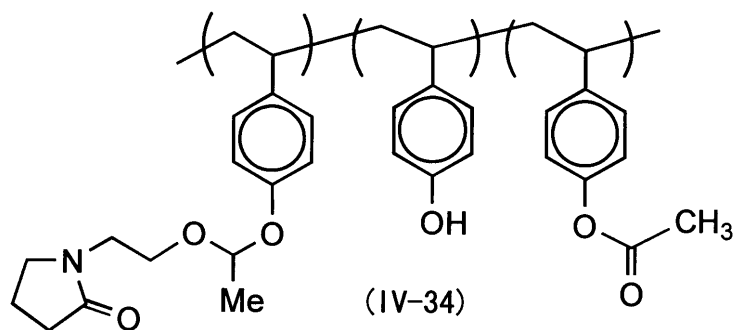
【 化 3 9 】



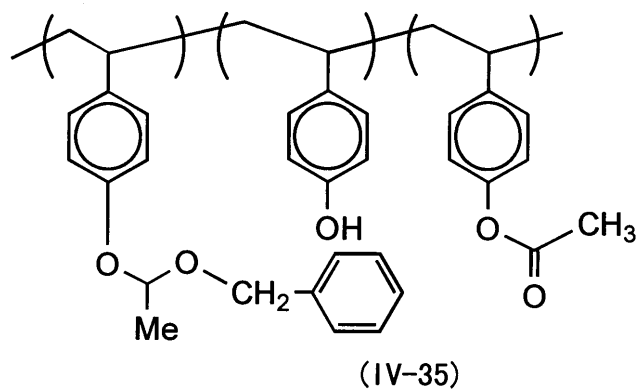
10



20



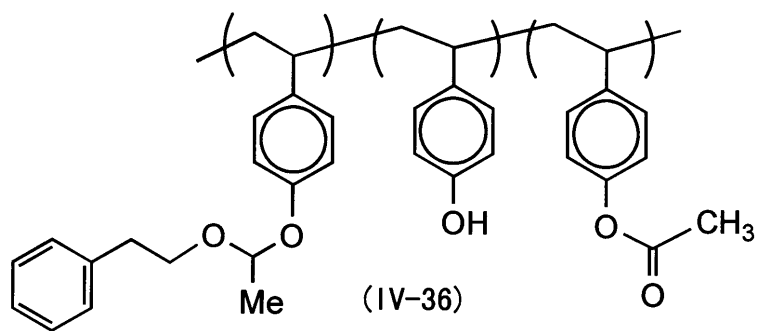
30



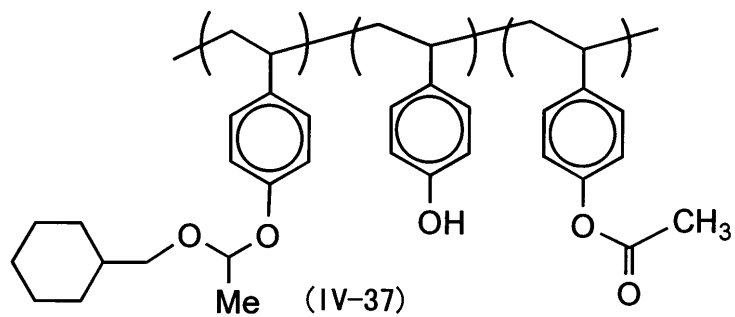
40

【 0 1 0 4 】

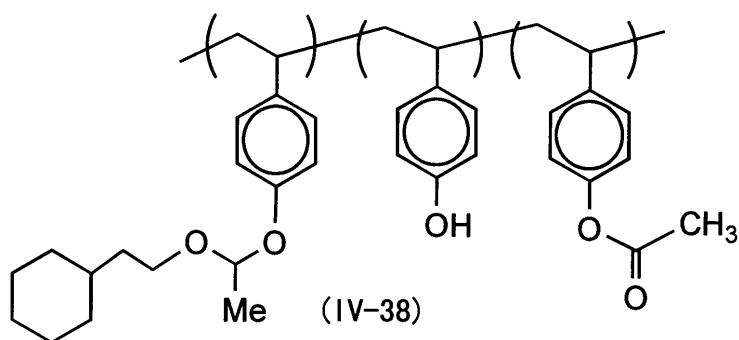
【 化 4 0 】



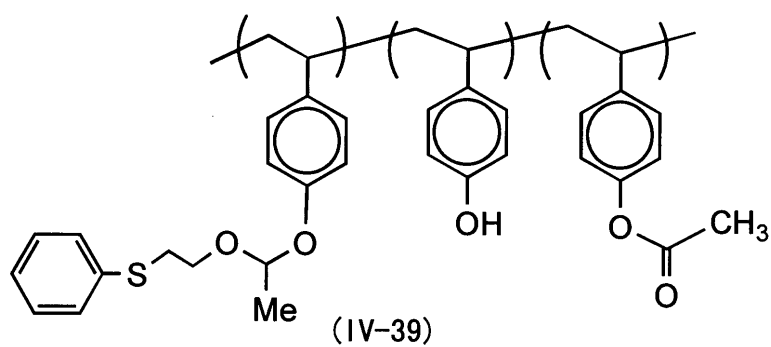
10



20



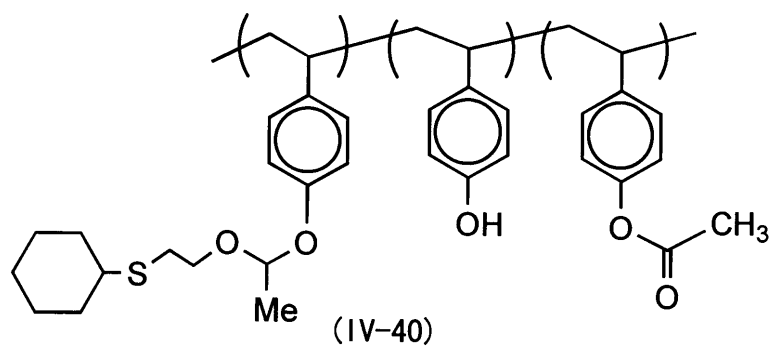
30



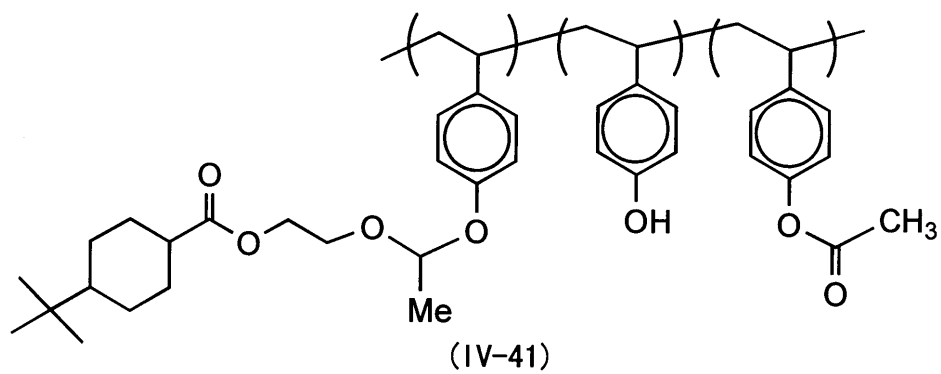
40

【 0 1 0 5 】

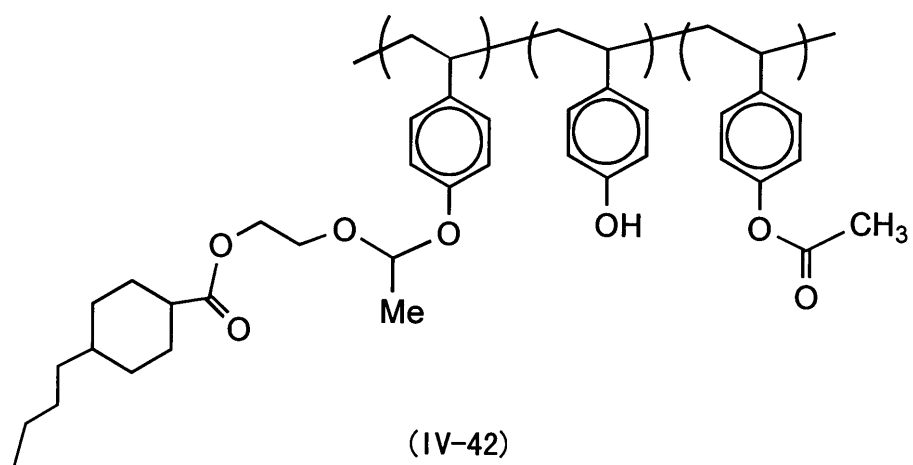
【 化 4 1 】



10



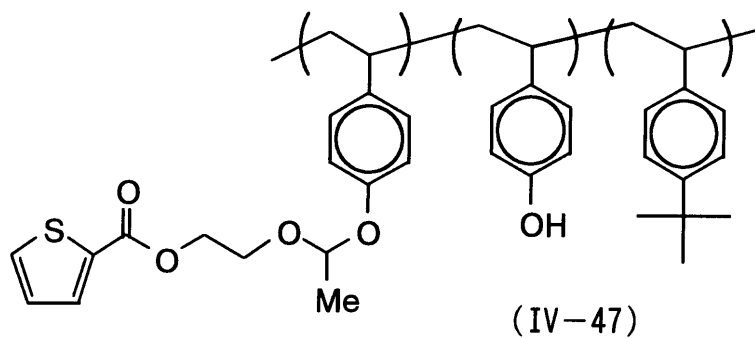
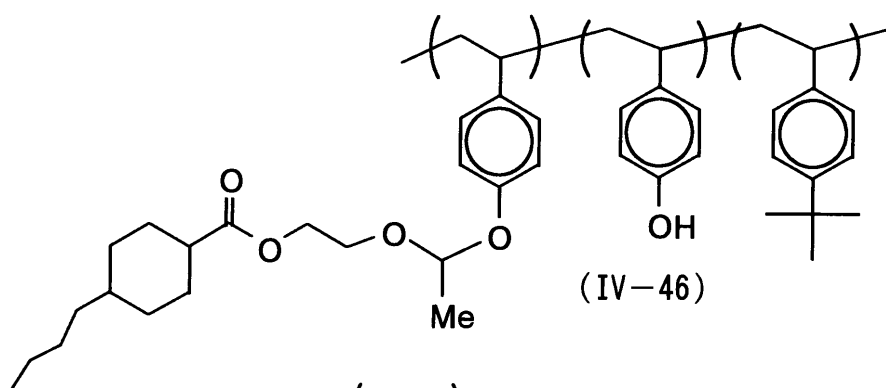
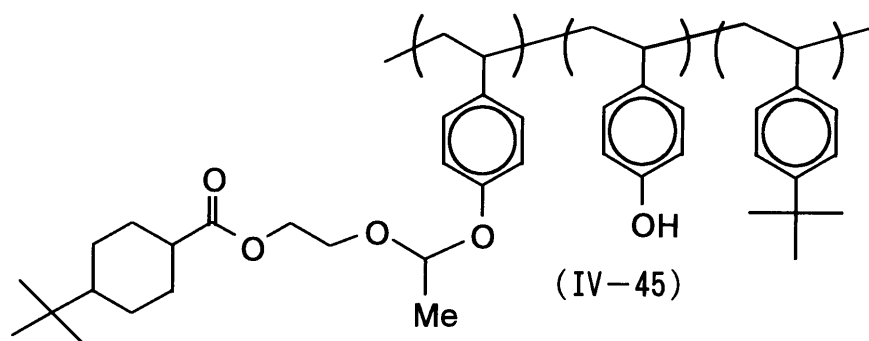
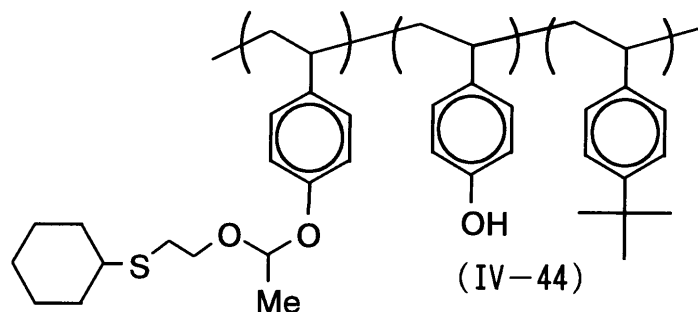
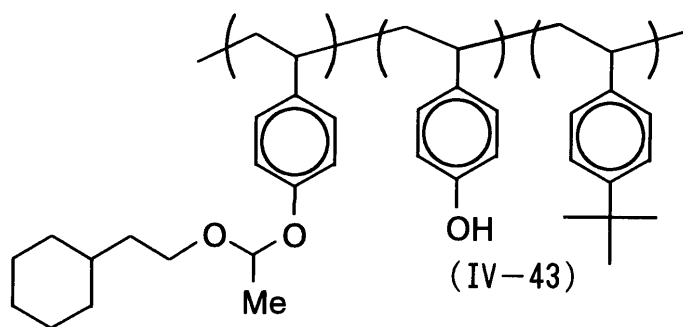
20



30

【 0 1 0 6 】

【 化 4 2 】



【 0 1 0 7 】

上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【 0 1 0 8 】

酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のため

10

20

30

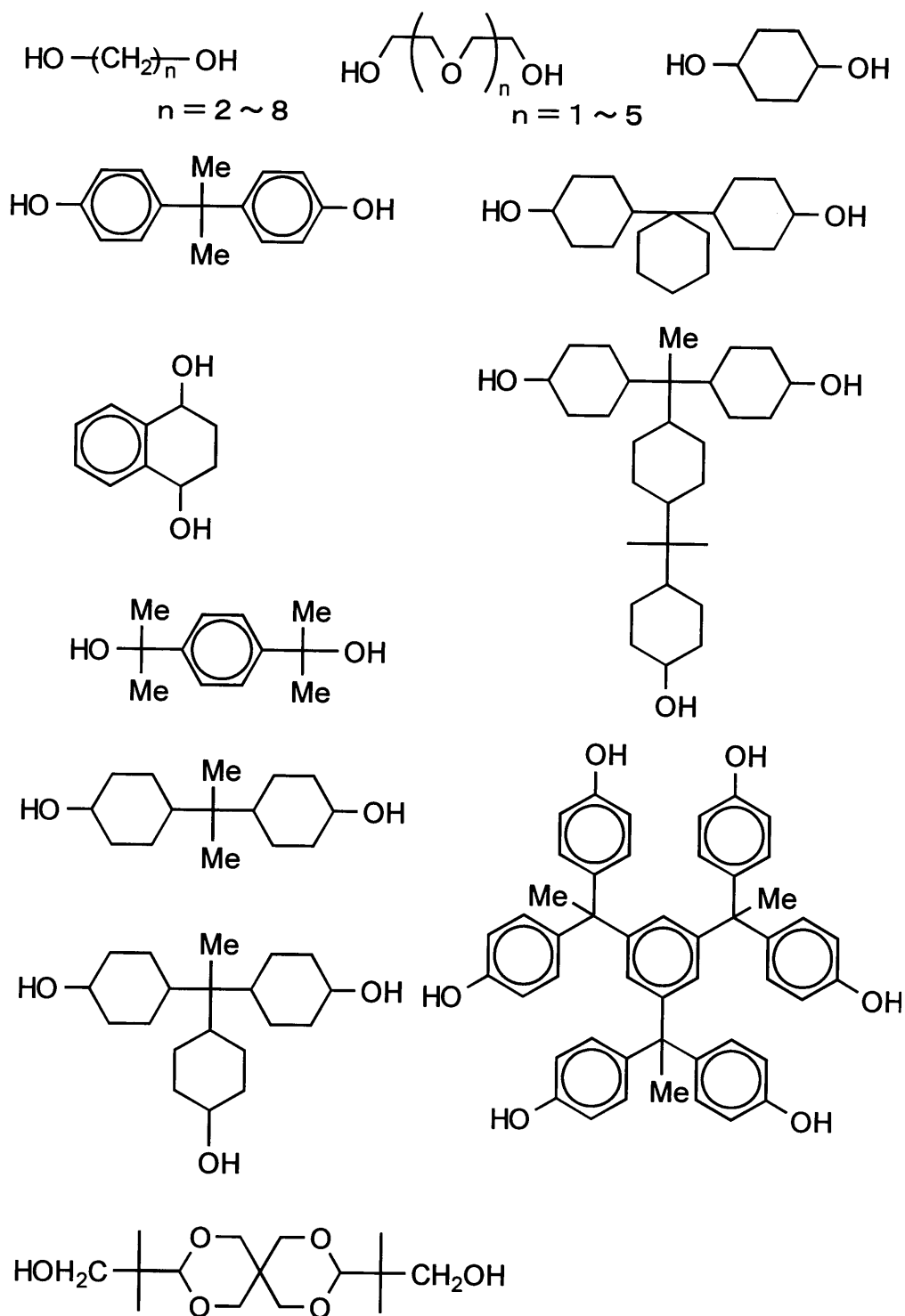
40

50

めに合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましくは0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0109】

【化43】



【0110】

10

20

30

40

50

酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、2,000 ~ 300,000 の範囲であることが好ましい。2,000 未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000 を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0111】

また、本発明の感光性組成物の (b) 成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、2 種類以上混合して使用してもよい。(b) 成分の使用量は、感光性組成物の全重量 (溶媒を除く) を基準として 40 ~ 99 重量%、好ましくは 60 ~ 98 重量%である。

【0112】

〔V〕(d) 低分子酸分解性溶解阻止化合物

本発明の感光性組成物は、(d) 低分子酸分解性溶解阻止化合物 (以下、単に「(d) 成分」ともいう) を含有してもよい。(d) 成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量 3000 以下、好ましくは 200 ~ 2,000、更に好ましくは 300 ~ 1,500 の低分子量化合物である。

(d) 成分の含量は、酸分解性基含有樹脂と光酸発生剤と組み合わせる場合には、感光性組成物の全重量 (溶媒を除く) を基準として、好ましくは 3 ~ 45 重量%、より好ましくは 5 ~ 30 重量%、更に好ましくは 10 ~ 20 重量%である。

【0113】

好ましい (d) 成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも 2 個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも 8 個経由する化合物である。

より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、

(イ) その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも 2 個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも 10 個、好ましくは少なくとも 11 個、更に好ましくは少なくとも 12 個経由する化合物、及び

(ロ) 酸分解性基を少なくとも 3 個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも 9 個、好ましくは少なくとも 10 個、更に好ましくは少なくとも 11 個経由する化合物

である。

また、上記結合原子の上限は、好ましくは 50 個、より好ましくは 30 個である。

【0114】

酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を 3 個以上、好ましくは 4 個以上有する場合、また酸分解性基を 2 個有する場合においても、該酸分解性基が互いに一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、下記の化合物 (1)、(2) の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子 4 個であり、化合物 (3) では結合原子 12 個である。

【0115】

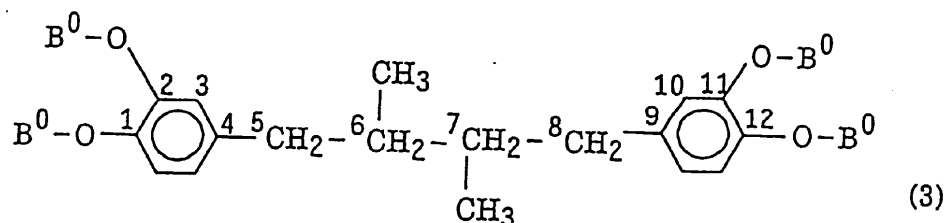
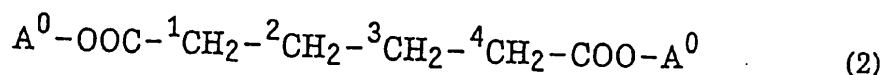
【化 4 4】

10

20

30

40



10

酸分解性基: $-\text{COO-A}^0$ 、 $-\text{O-B}^0$

【0116】

また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

20

【0117】

酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO-A}^0$ 、 $-\text{O-B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0\text{-COO-A}^0$ 、又は $-\text{Ar-O-B}^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})\text{-O-R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{CO-O-A}^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

30

【0118】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。

40

また、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、パ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

50

ニルオキシ基、上記のアリール基、フエ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。

【0119】

酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0120】

(d)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上を示した基、 $-R^0-$ 、 $-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物を包含する。

【0121】

更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0122】

より具体的には、下記一般式[I]～[VIII]で表される化合物が挙げられる。

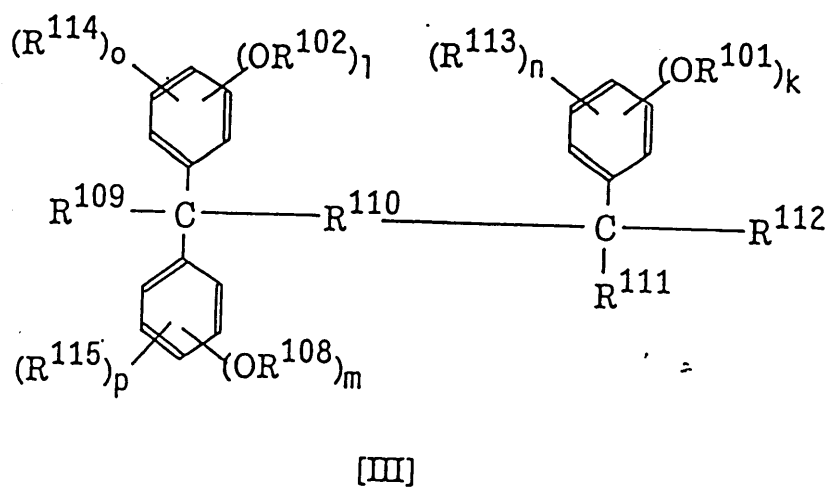
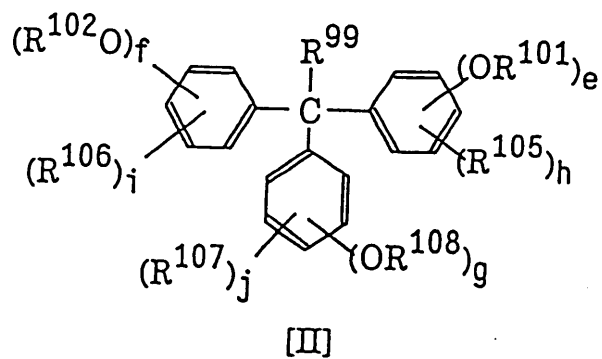
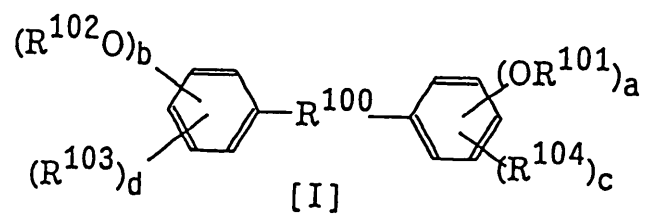
【0123】

【化45】

10

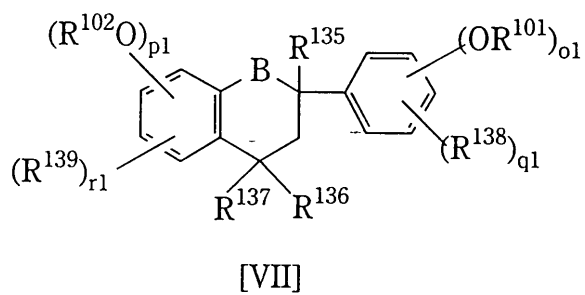
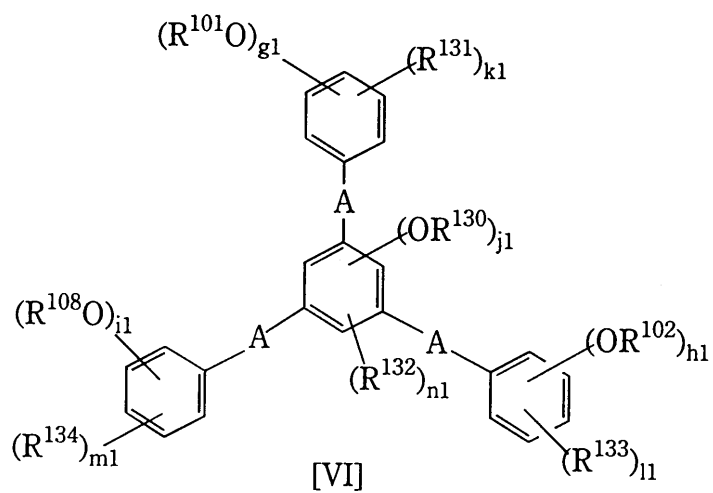
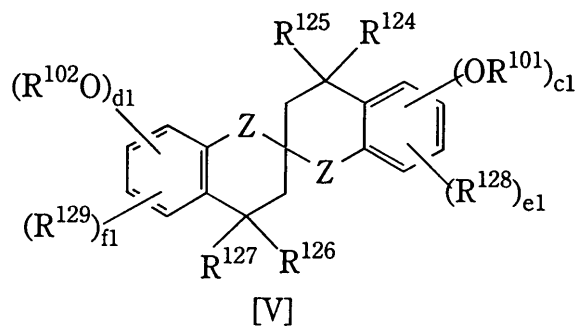
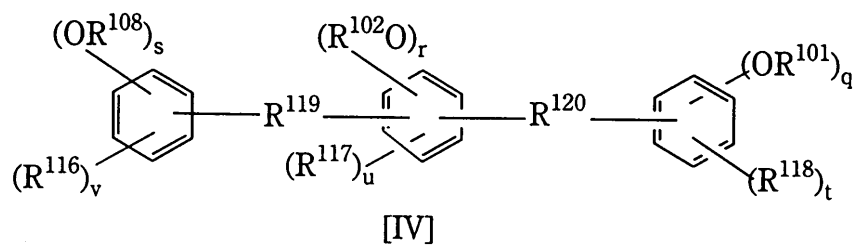
20

30



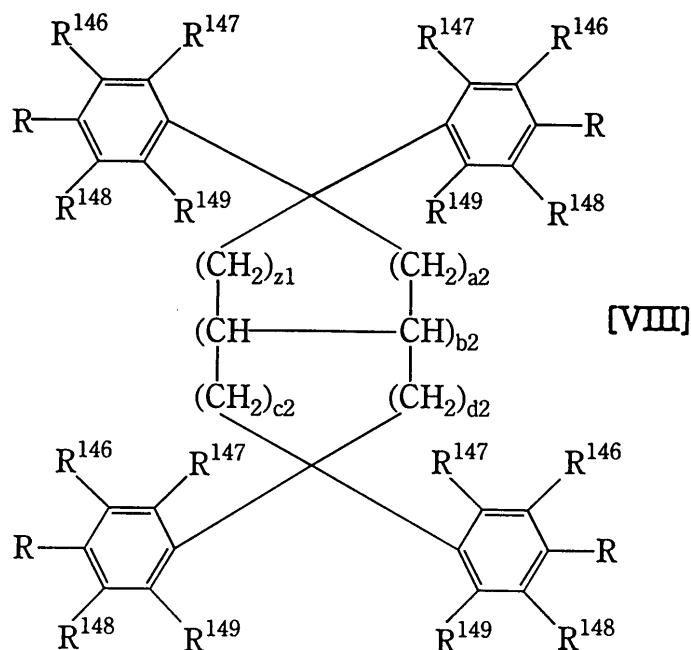
【 0 1 2 4 】

【 化 4 6 】



【 0 1 2 5 】

【 化 4 7 】



10

【 0 1 2 6 】

ここで、

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一又は異なって、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

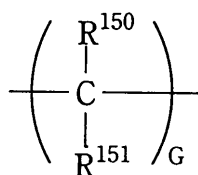
20

【 0 1 2 7 】

R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【 0 1 2 8 】

【化 4 8】



30

【 0 1 2 9 】

ここで、 $G = 2 \sim 6$ 但し、 $G = 2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

R^{150} 、 R^{151} ：同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

40

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103} \sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111} \sim R^{118}$ 、 $R^{128} \sim R^{129}$ 、 $R^{131} \sim R^{134}$ 、 R^{138} 、 R^{139} ：

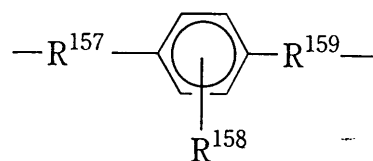
同一または異なって、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})(R^{155}、R^{156}：H、アルキル基、もしくはアリール基)$

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【 0 1 3 0 】

50

【化 4 9】



【 0 1 3 1】

R^{157} 、 R^{159} ：同一又は異なって、単結合，アルキレン基， $-O-$ ，
 $-S-$ ， $-CO-$ ，もしくはカルボキシ基、

10

R^{158} ：水素原子，アルキル基，アルコキシ基，アシル基，アシロキシ基，
 アリール基，ニトロ基，水酸基，シアノ基，もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸
 分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、 1 -エ
 トキシ- 1 -エチル基、 1 - t -ブトキシ- 1 -エチル基）で置き換ってもよい。

【 0 1 3 2】

R^{119} 、 R^{120} ：同一又は異なって、メチレン基，低級アルキル置換メチレン基，ハロメ
 チレン基，もしくはハロアルキル基、但し本発明において低級アルキル基とは炭素数 $1 \sim$
 4 のアルキル基を指す、

$R^{124} \sim R^{127}$ ：同一又は異なって、水素原子もしくはアルキル基、

$R^{135} \sim R^{137}$ ：同一又は異なって、水素原子，アルキル基，アルコキシ基，アシル基，
 もしくはアシロキシ基、

20

$R^{146} \sim R^{149}$ ：同一又は異なって、水素原子，水酸基，ハロゲン原子，ニトロ基，シア
 ノ基，カルボニル基，アルキル基，アルコキシ基，アルコキシカルボニル基，アラルキル
 基，アラルキルオキシ基，アシル基，アシロキシ基，アルケニル基，アルケニルオキシ基
 ，アリール基，アリールオキシ基，もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各 4 個
 の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Z ， B ：単結合，もしくは $-O-$ 、

A ：メチレン基，低級アルキル置換メチレン基，ハロメチレン基，もしくはハロアルキル
 基、

$a \sim v$ ， $c1 \sim r1$ ：複数の時、（ ）内の基は同一又は異なっているもよい、

30

$a \sim q$ ， s ， t ， v ， $g1 \sim i1$ ， $k1 \sim m1$ ， $o1$ ， $q1$ ： 0 もしくは $1 \sim 5$ の整数、

r ， u ， w ， x ， y ， z ， $c1 \sim f1$ ， $p1$ ， $r1$ ： 0 もしくは $1 \sim 4$ の整数、

$j1$ ， $n1$ ， $z1$ ， $a2$ ， $b2$ ， $c2$ ， $d2$ ： 0 もしくは $1 \sim 3$ の整数、

$a2$ ， $c2$ ， $d2$ のうち少なくとも 1 つは 1 以上、

$(a+b)$ ， $(e+f+g)$ ， $(k+l+m)$ ， $(q+r+s)$ ， $(c1+d1)$ ， $(g1+h1+i1+j1)$ ， $(o1+p1)$ 2、

$(j1+n1)$ 3、

$(r+u)$ ， $(c1+e1)$ ， $(d1+f1)$ ， $(p1+r1)$ 4、

$(a+c)$ ， $(b+d)$ ， $(e+h)$ ， $(f+i)$ ， $(g+j)$ ， $(k+n)$ ， $(l+o)$ ， $(m+p)$ ， $(q+t)$ ， $(s+v)$ ， $(g1+k1)$ ，

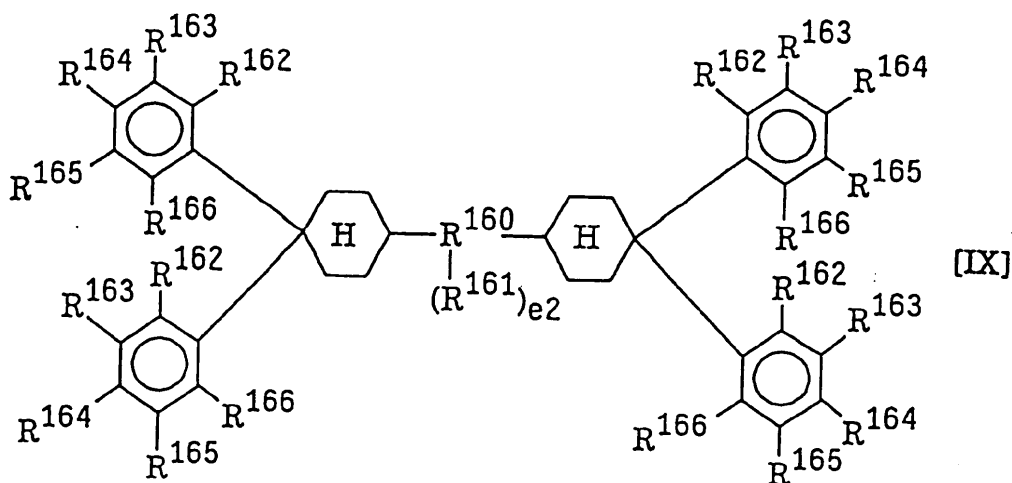
$(h1+l1)$ ， $(i1+m1)$ ， $(o1+q1)$ 5、

を表す。

40

【 0 1 3 3】

【化 5 0】



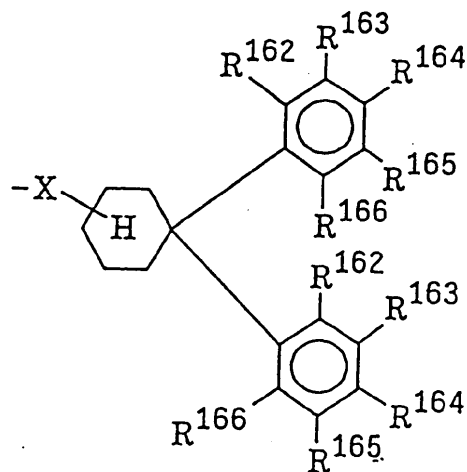
10

ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは

20



30

$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

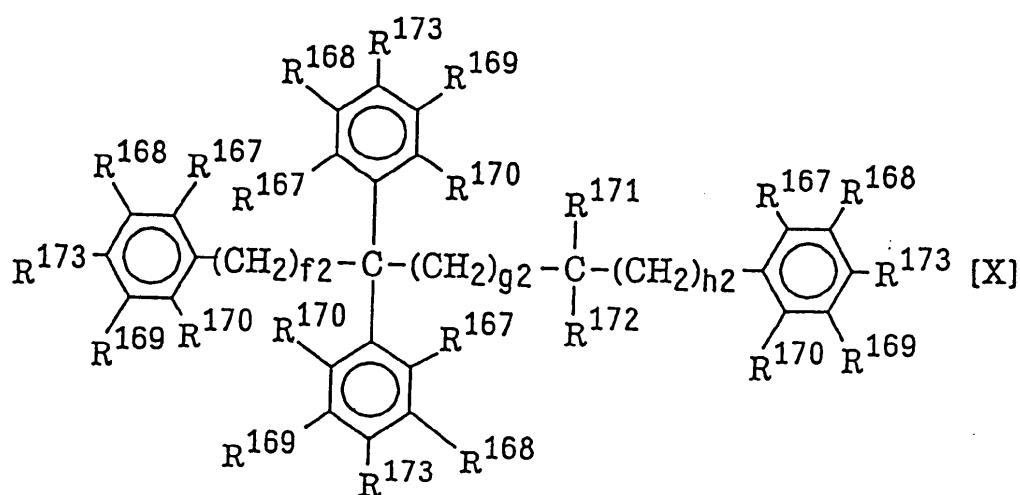
40

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

【 0 1 3 4 】

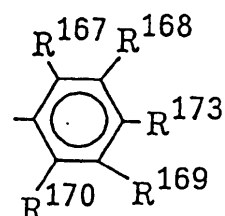
【 化 5 1 】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

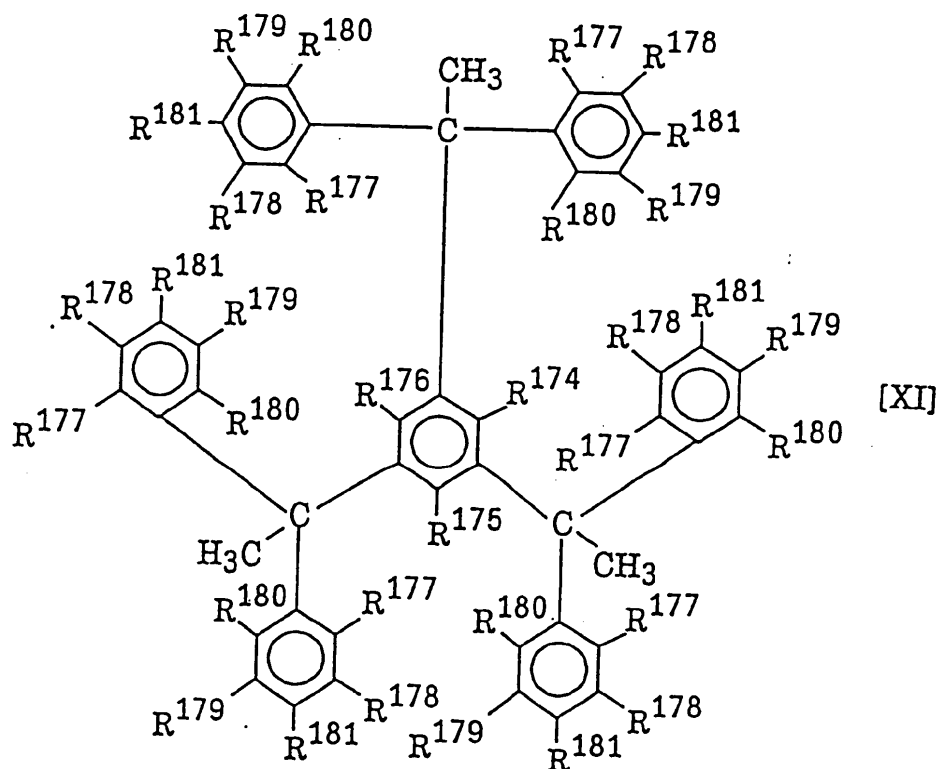
$$f_2, h_2 : 0 \text{ もしくは } 1,$$

g_2 : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【 0 1 3 5 】

【化 5 2】



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

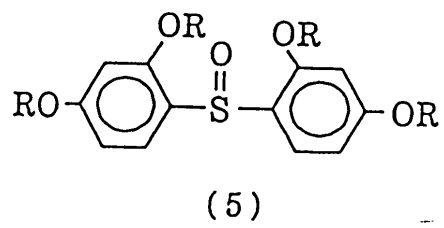
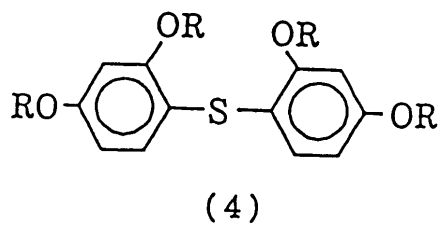
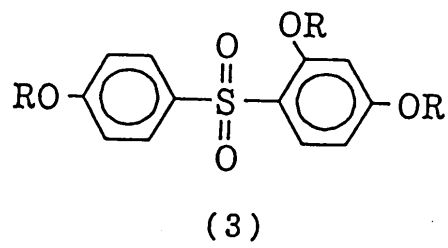
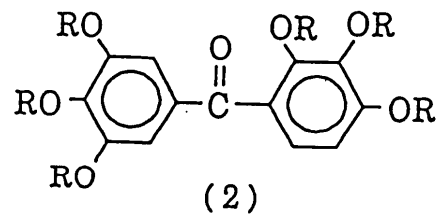
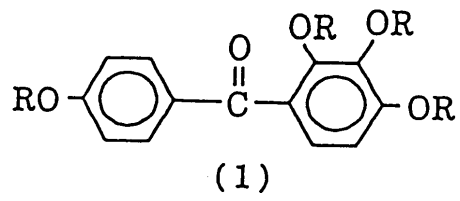
を表す。

【0136】

好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0137】

【化53】



【 0 1 3 8 】

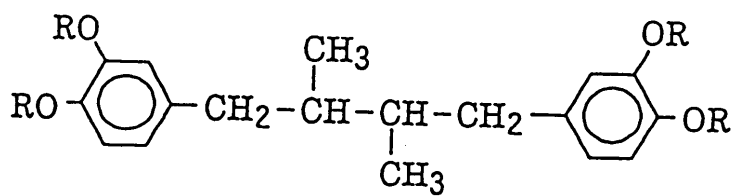
【 化 5 4 】

10

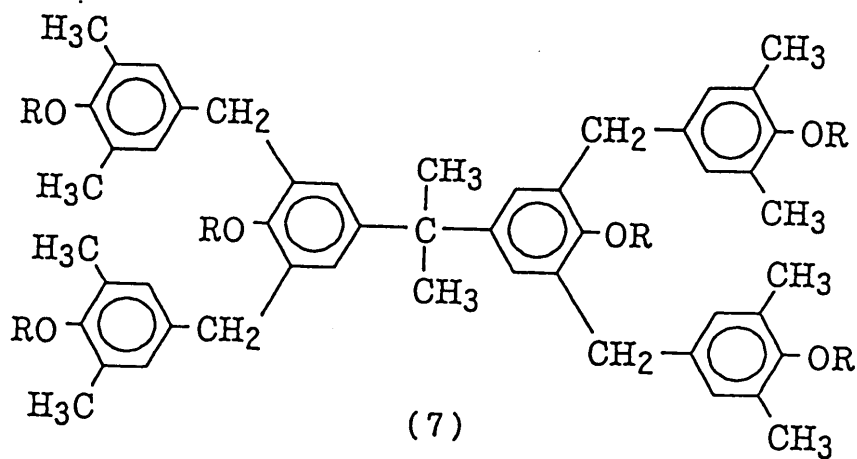
20

30

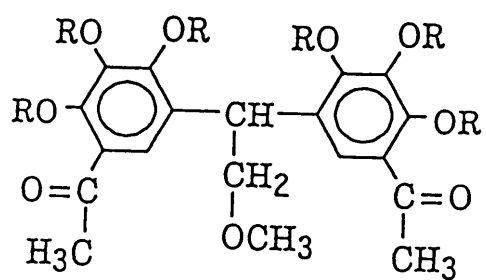
40



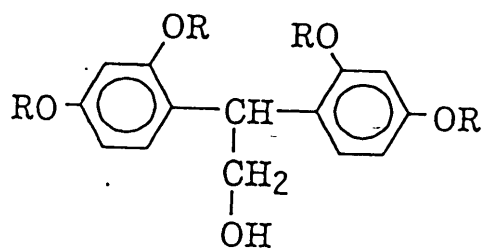
(6)



(7)



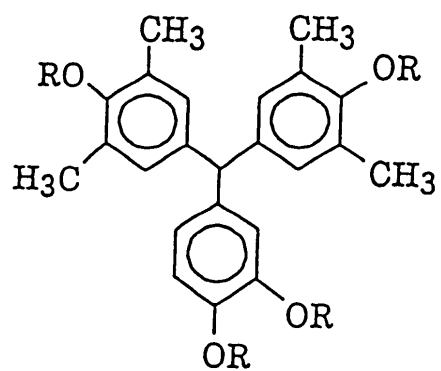
(8)



(9)

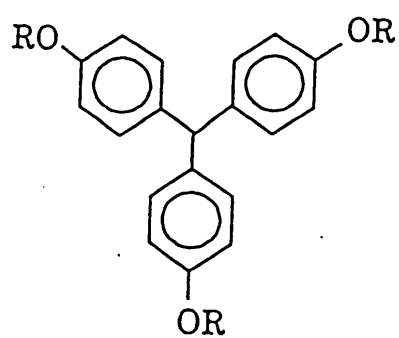
【 0 1 3 9 】

【 化 5 5 】



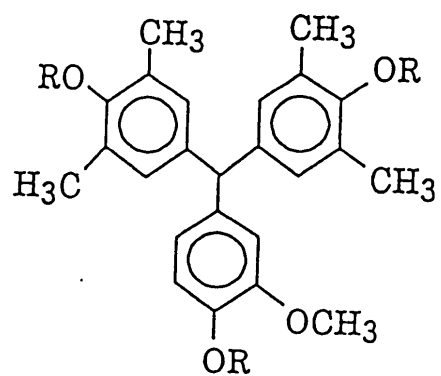
(10)

10



(11)

20



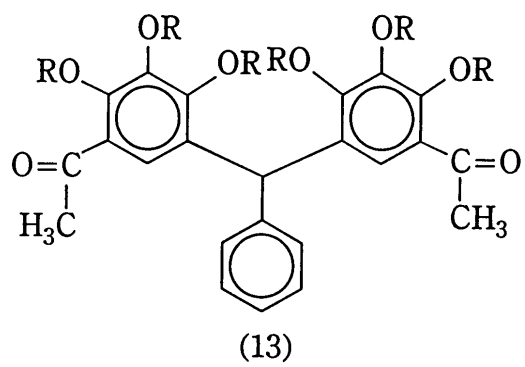
(12)

30

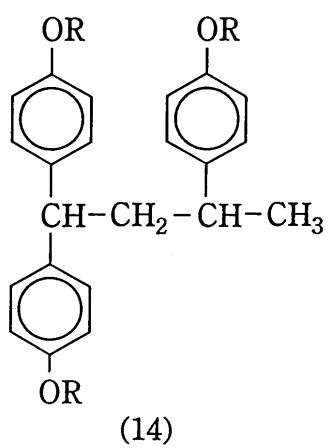
40

【 0 1 4 0 】

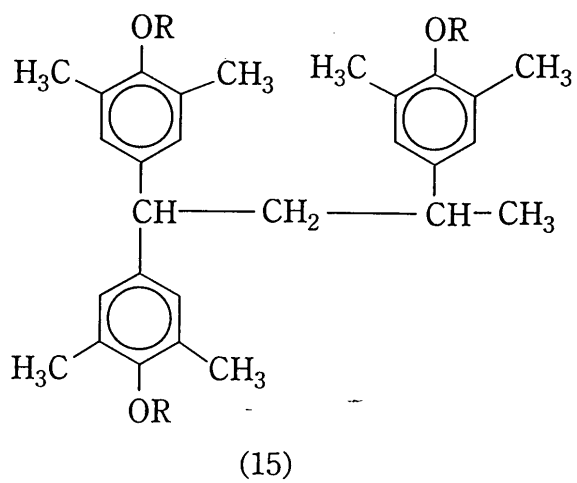
【 化 5 6 】



10



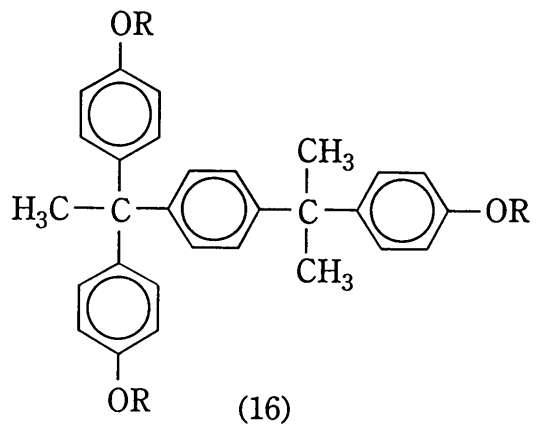
20



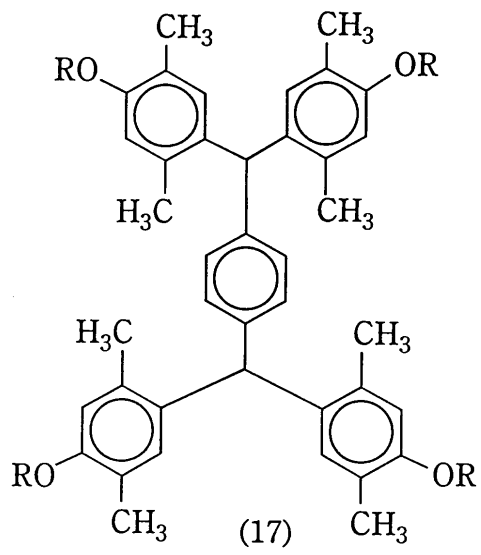
30

【 0 1 4 1 】
【 化 5 7 】

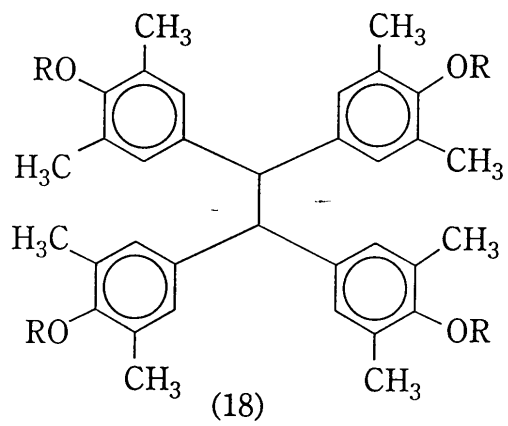
40



10



20

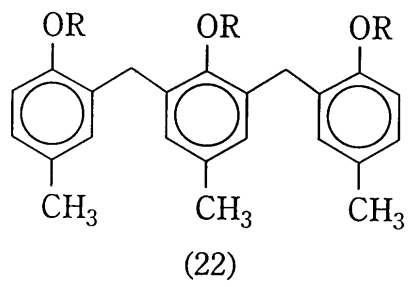
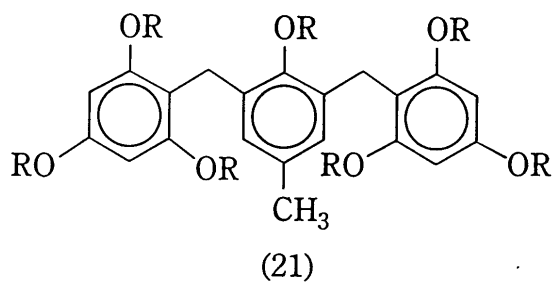
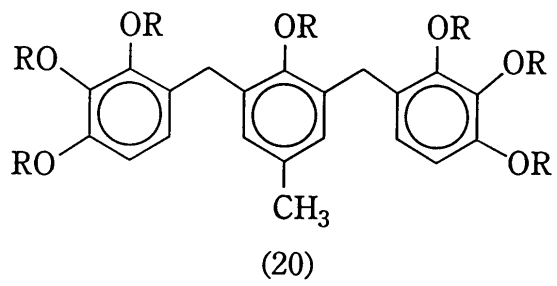
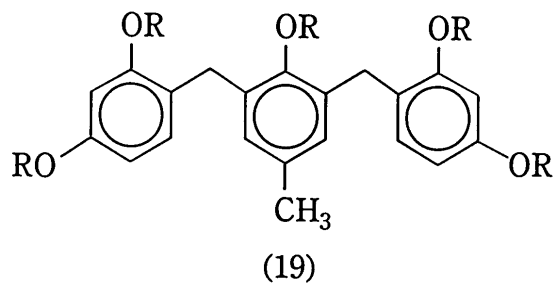


30

40

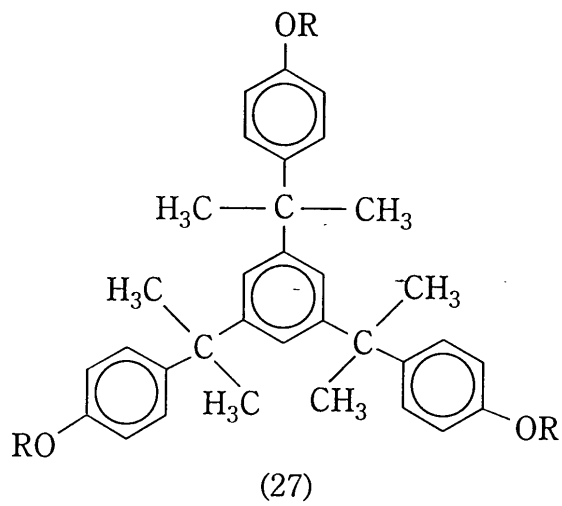
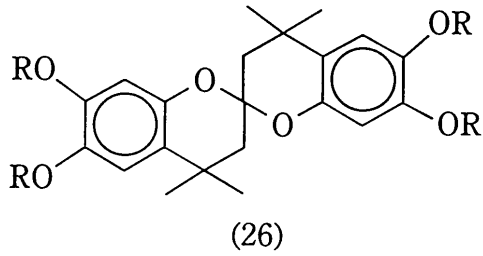
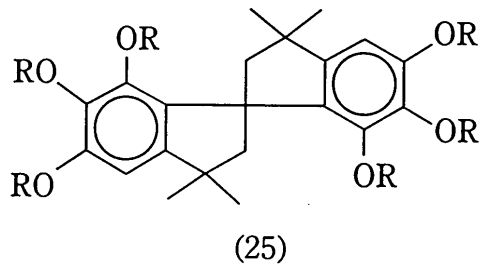
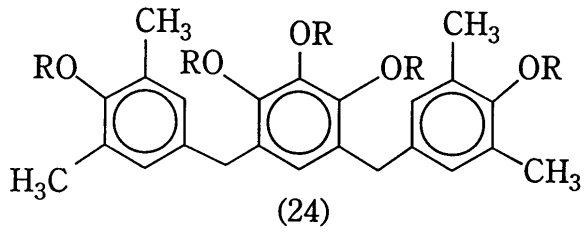
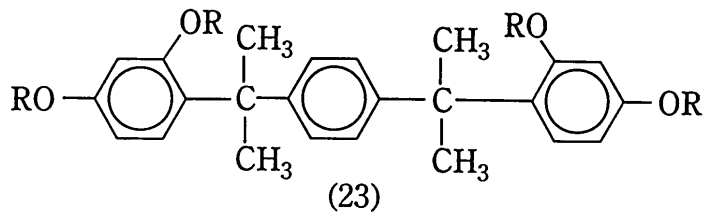
【 0 1 4 2 】

【 化 5 8 】



【 0 1 4 3 】

【 化 5 9 】



【 0 1 4 4 】

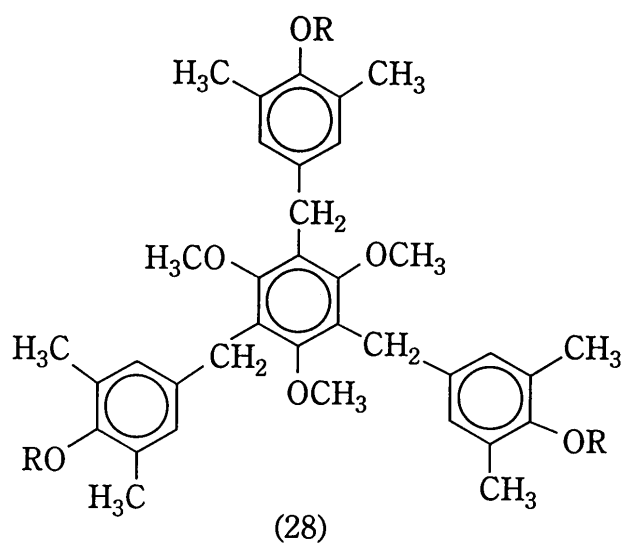
【 化 6 0 】

10

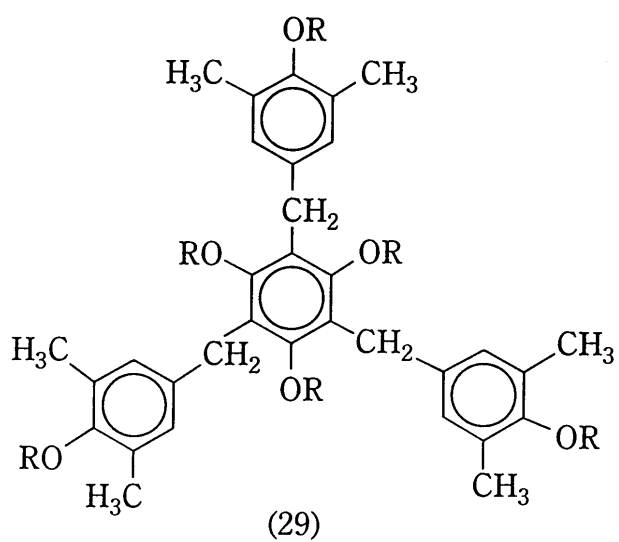
20

30

40

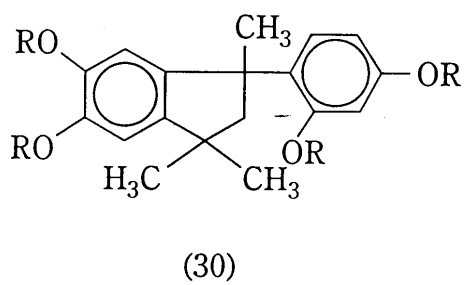


10



20

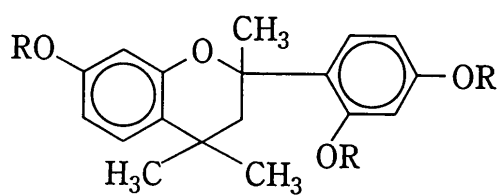
30



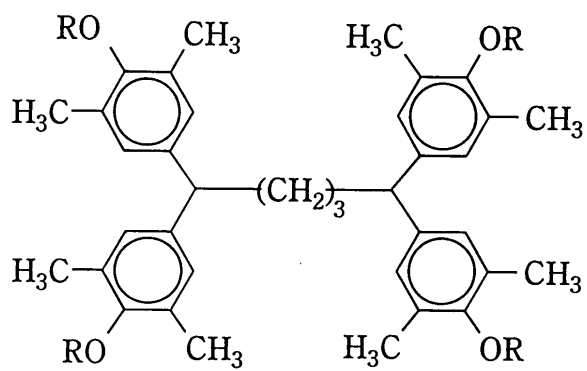
40

【 0 1 4 5 】

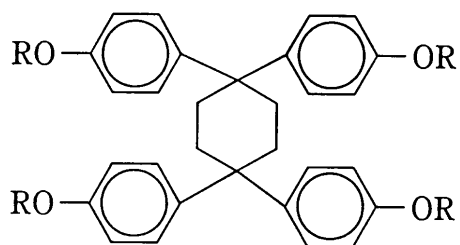
【 化 6 1 】



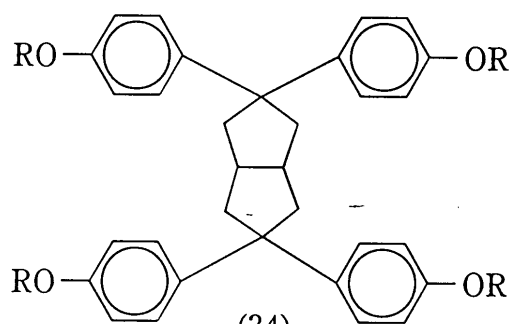
(31)



(32)



(33)



(34)

【 0 1 4 6 】

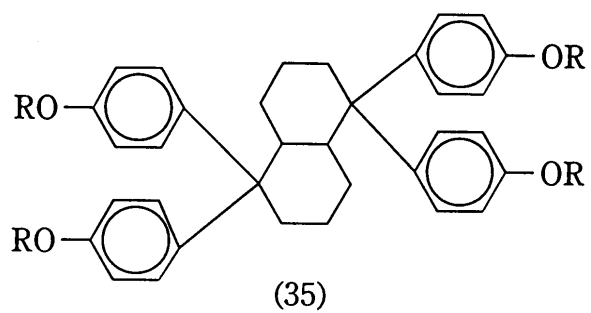
【 化 6 2 】

10

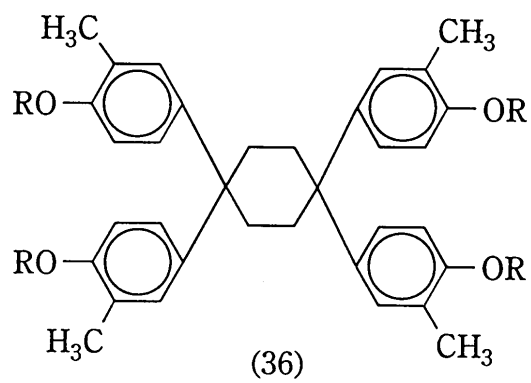
20

30

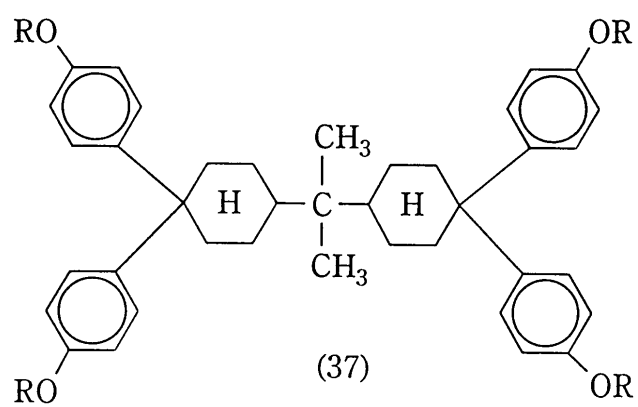
40



10



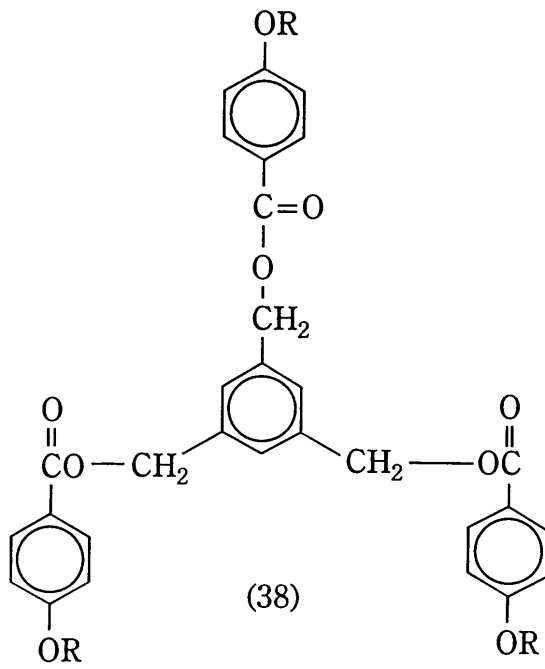
20



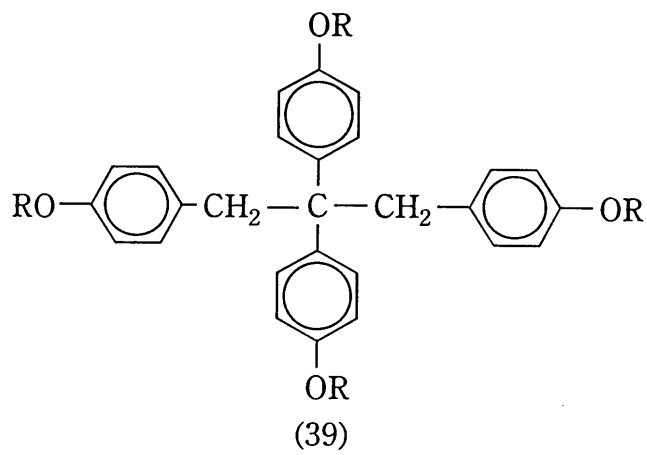
30

【 0 1 4 7 】

【 化 6 3 】



10

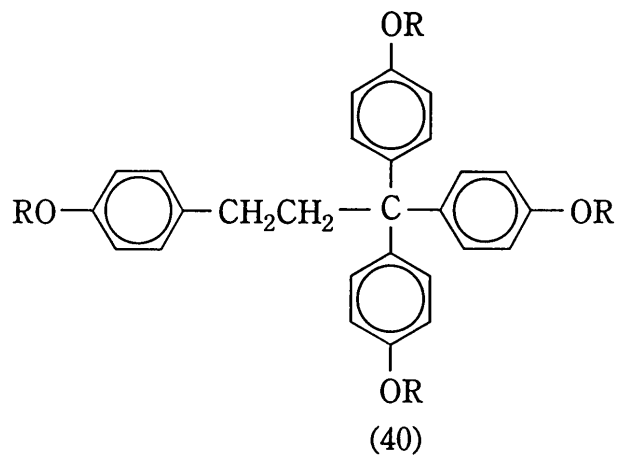


20

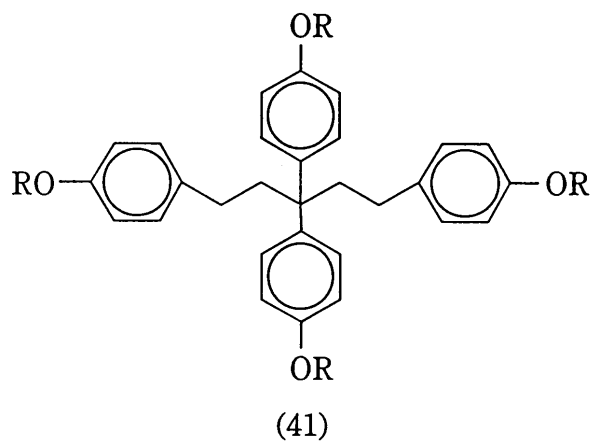
30

【 0 1 4 8 】

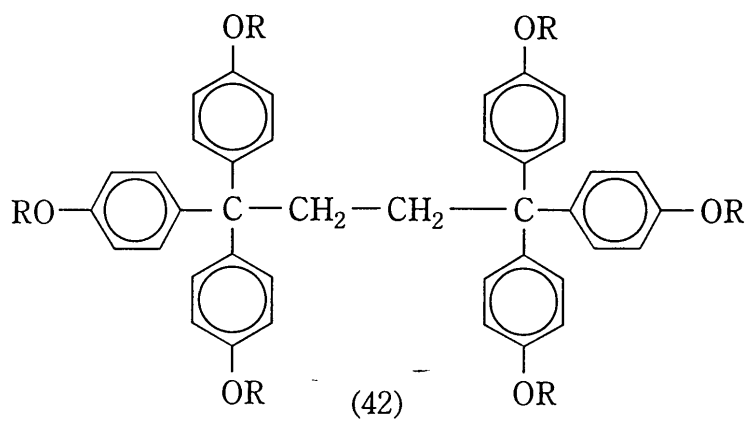
【 化 6 4 】



10



20

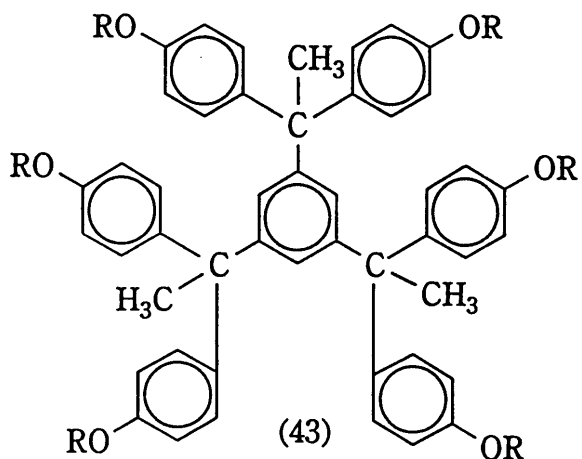


30

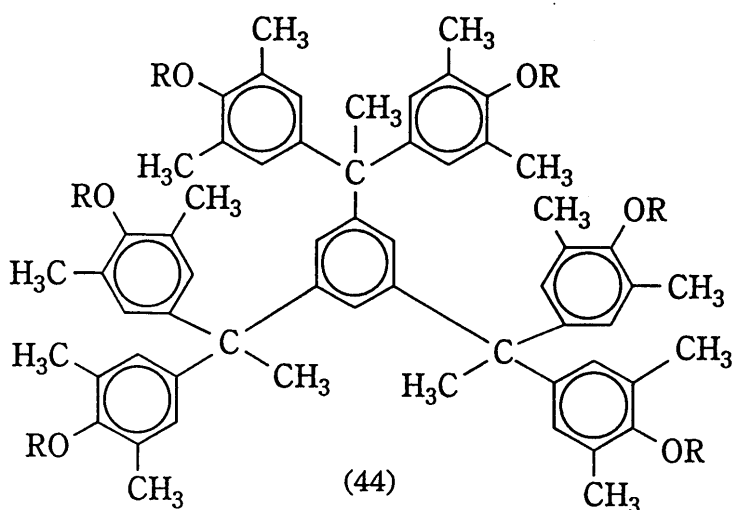
【 0 1 4 9 】

【 化 6 5 】

40



10



20

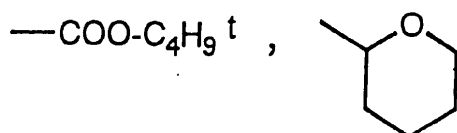
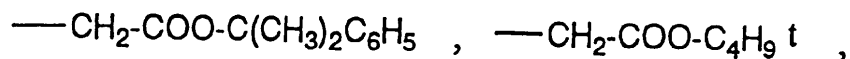
30

【 0 1 5 0 】

化合物 (1) ~ (4 4) 中の R は、水素原子、

【 0 1 5 1 】

【 化 6 6 】



40

【 0 1 5 2 】

を表す。但し、少なくとも 2 個、もしくは構造により 3 個は水素原子以外の基であり、各置換基 R は同一の基でなくてもよい。

【 0 1 5 3 】

本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、光酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として 3 ~ 50 重量%であり、好ましくは 5 ~ 40 重量%、より好ましくは 10 ~ 35 重量%の範囲である。

【 0 1 5 4 】

50

〔VI〕（e）水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

本発明の組成物は、アルカリ溶解性を調節するために、水不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、単に「（e）成分」ともいう）を含有することができる。この樹脂は、酸で分解し得る基を実質上有さない。

（e）成分としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン・ピロガロール樹脂、o - ポリヒドロキシスチレン、m - ポリヒドロキシスチレン、p - ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、o / p - 及び m / p - ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部 O - アルキル化物（例えば、5 ~ 30 モル% の O - メチル化物、O - （1 - メトキシ）エチル化物、O - （1 - エトキシ）エチル化物、O - 2 - テトラヒドロピラニル化物、O - （t - ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくは O - アシル化物（例えば、5 ~ 30 モル% の O - アセチル化物、O - （t - ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体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。

【0155】

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び o - ポリヒドロキシスチレン、m - ポリヒドロキシスチレン、p - ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O - アルキル化、もしくは O - アシル化物、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0156】

ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000 ~ 30,000 の範囲であることが好ましい。1,000 未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000 を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは 2,000 ~ 20,000 の範囲である。

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000 以上、好ましくは 5000 ~ 20000、より好ましくは 8000 ~ 10000 である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、10000 以上が好ましい。

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、40 ~ 97 重量%、好ましくは 60 ~ 90 重量% である。

【0157】

〔VII〕本発明に使用されるその他の成分

本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、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などを含有させることができる。

【0158】

本発明で使用するフェノール性 OH 基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量 1000 以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が 0.5 未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が 1.4 を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

10

20

30

40

50

このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して 2 ~ 50 重量%であり、更に好ましくは 5 ~ 30 重量%である。50 重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

このような分子量 1000 以下のフェノール化合物は、例えば、特開平 4 - 122938 号、特開平 2 - 28531 号、米国特許第 4916210 号、欧州特許第 219294 号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。

10

20

30

40

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。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0164】

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、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。

【0165】

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラドFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロン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)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0166】

上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/ニ酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バ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。

【0167】

本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモ

ニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

【0168】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0169】

(c) 塩基性含窒素化合物としては前記の例示化合物(VI-1)、(VI-2)、(VI-3) 10
(VI-4)(Aldrich社製)を使用した。

【0170】

(a) 酸発生化合物の合成

化合物(I-6)の合成

ジフェニルスルホキシド12.4g、2,6-ジメチルフェノール7.5gにメタンスルホン酸/五酸化ニリン(10/1)溶液を30ミリリットル加えた。発熱がおさまった後、50℃で2時間加熱し、その後反応液を氷に注いだ。この水溶液をトルエンで洗浄、ろ過した後に、ヨウ化アンモニウム200gを水400ミリリットルに溶かしたものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗し、ジフェニル(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホニウムヨージドを得た。 20

【0171】

ジフェニル(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホニウムヨージド50gをメタノール500ミリリットルに溶解し、これに酸化銀29gを加えて4時間攪拌した。反応液を濾過した後、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸36gを加えた。この溶液を濃縮し得られた粉体を水で十分に洗浄し、メタノール/アセトン/水(3/2/2)から再結晶すると、化合物(I-6)が40g得られた。同様の方法を用い、他の化合物も合成した。

【0172】

〔合成例I-1〕

アルカリ可溶性樹脂(R-1)の合成 30

p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間おきに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1200ml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150mlに溶解し多。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50ml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200ml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200mlに溶解し、5L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120℃、12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-1)を得た。 40

得られた樹脂の重量平均分子量(GPC法により測定されたポリスチレン換算値)は15,000であった。

【0173】

〔合成例I-2〕

アルカリ可溶性樹脂(R-2)の合成

日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP8000)をアルカリ可溶性樹脂(R-2)とした。重量平均分子量は9800であった。

【0174】

〔合成例II-1〕

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

100 g のチオフェン - 2 - カルボン酸 (テノイル酸) を 500 ml の DMAc (N, N - ジメチルアセトアミド) に溶解し、31 g の水酸化ナトリウムを加えて室温で 10 分攪拌した。そこへ 2 - クロロエチルビニルエーテル 112 g を加えて、120 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 NMR にて同定した。

【0175】

〔合成例 II - 2〕

4 - t - ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X - 2) の合成 10

原料に 4 - t - ブチルシクロヘキサンカルボン酸を用いた以外は合成例 II - 1 と同様の操作によって、上記目的物 (X - 2) を得た。

【0176】

〔合成例 II - 3〕

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 II - 1 と同様の操作によって、目的物 (X - 3) を得た。

【0177】

〔合成例 II - 4〕

20

シクロヘキシルエチルビニルエーテル (X - 4) の合成

原料にシクロヘキシルマグネシウムブロミドあるいはシクロヘキシルリチウムを用いた以外は合成例 II - 1 と同様の操作によって、目的物 (X - 4) を得た。

【0178】

〔合成例 II - 5〕

シクロヘキシルチオエチルビニルエーテル (X - 5) の合成

原料にシクロヘキサントールを用いた以外は合成例 II - 1 と同様の操作によって、目的物 (X - 5) を得た。

【0179】

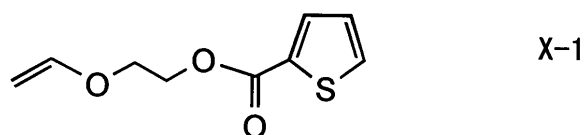
エチルビニルエーテルを (X - 6)、イソブチルビニルエーテルを (X - 7) とした。 30

【0180】

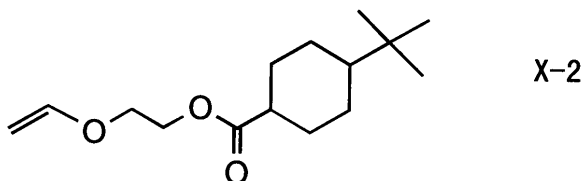
上記で合成したビニルエーテル (X - 1) ~ (X - 7) の構造を以下に示す。

【0181】

【化 67】

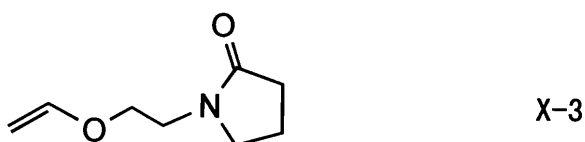


X-1

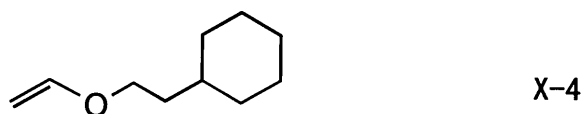


X-2

10

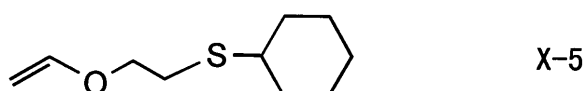


X-3



X-4

20



X-5



X-6

30



X-7

【 0 1 8 2 】

〔 合成例 III - 1 〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 1) の合成

合成例 I - 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂 (R - 1) 2 0 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 (P G M E A) に溶解し、減圧留去により脱水した後、合成例 II - 1 で合成したビニルエーテル (X - 1) 1 1 g と p - トルエンスルホン酸 4 0 m g を添加して室温下 2 時間攪拌した。反応液に 4 2 m g 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、更に水洗 3 回行った。

40

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、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 (B - 1) を得た。

【 0 1 8 3 】

〔 合成例 III - 2 ~ III - 7 〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 2) ~ (B - 7) の合成

下記表 - A 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 III - 1 と同様の

50

方法でアルカリ可溶性樹脂 (B - 2) ~ (B - 7) を合成した。

【0184】

〔合成例III - 8〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 8) の合成

合成例I - 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂 (R - 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、更に水洗を 3 回行った。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、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 (B - 8) を得た。

10

【0185】

〔合成例III - 9 ~ III - 14〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 9) ~ (B - 14) の合成

下記表 - A 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III - 8 と同様の方法で樹脂 (B - 9) ~ (B - 14) を合成した。

【0186】

〔合成例III - 15 ~ III - 21〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 15) ~ (B - 21) の合成

合成例III - 1 ~ III - 7 の原料として、アルカリ可溶性樹脂 (R - 1) の代わりに、合成例I - 2 で得られたアルカリ可溶性樹脂 (R - 2) を用いた他は合成例III - 1 ~ III - 7 と同様にして、それぞれ樹脂 (B - 15) ~ (B - 21) を合成した。

20

【0187】

〔合成例III - 22 ~ III - 28〕

アルカリ可溶性樹脂 (B - 22) ~ (B - 28) の合成

合成例III - 8 ~ III - 14 の原料として、アルカリ可溶性樹脂 (R - 1) の代わりに、合成例I - 2 で得られたアルカリ可溶性樹脂 (R - 2) を用いた他は合成例III - 8 ~ III - 14 と同様にして、それぞれ樹脂 (B - 22) ~ (B - 28) を合成した。

【0188】

【表1】

30

表 - A

合成例	生成樹脂	原料樹脂	使用したビニルエーテル
Ⅲ-1	B-1	R-1	X-1
Ⅲ-2	B-2	R-1	X-2
Ⅲ-3	B-3	R-1	X-3
Ⅲ-4	B-4	R-1	X-4
Ⅲ-5	B-5	R-1	X-5
Ⅲ-6	B-6	R-1	X-6
Ⅲ-7	B-7	R-1	X-7
Ⅲ-8	B-8	R-1	X-1
Ⅲ-9	B-9	R-1	X-2
Ⅲ-10	B-10	R-1	X-3
Ⅲ-11	B-11	R-1	X-4
Ⅲ-12	B-12	R-1	X-5
Ⅲ-13	B-13	R-1	X-6
Ⅲ-14	B-14	R-1	X-7
Ⅲ-15	B-15	R-2	X-1
Ⅲ-16	B-16	R-2	X-2
Ⅲ-17	B-17	R-2	X-3
Ⅲ-18	B-18	R-2	X-4
Ⅲ-19	B-19	R-2	X-5
Ⅲ-20	B-20	R-2	X-6
Ⅲ-21	B-21	R-2	X-7
Ⅲ-22	B-22	R-2	X-1
Ⅲ-23	B-23	R-2	X-2
Ⅲ-24	B-24	R-2	X-3
Ⅲ-25	B-25	R-2	X-4
Ⅲ-26	B-26	R-2	X-5
Ⅲ-27	B-27	R-2	X-6
Ⅲ-28	B-28	R-2	X-7

【 0 1 8 9 】

実施例 1 ~ 3 9 及び比較例 1 ~ 3

〔感光性組成物の調製と評価〕

下記表 - B に示す各素材を P G M E A (プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、0.2 μm のフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、130、60 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.8 μm のレジスト膜を得た。

尚、実施例 9、11、12、15、27、28、36 および 37 は参考例である。

【0190】

【表 2】

表 - B

実施例	樹脂	樹脂量 (g)	光酸発生剤	光酸発生剤量 (g)	有機塩基性 化合物	有機塩基性 化合物量(g)	非ポリマー型溶解 阻止化合物と量(g)
1	B-1	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
2	B-2	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
3	B-3	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
4	B-4	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
5	B-5	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
6	B-6	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
7	B-7	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001	—
8	B-8	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
9	B-9	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
10	B-10	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
11	B-11	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
12	B-12	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
13	B-1	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	(g-1) 0.2
14	B-3	1.9	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001	(g-1) 0.2
15	B-7	1.9	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	(g-1) 0.2
16	B-13	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
17	B-14	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
18	B-15	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
19	B-16	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
20	B-17	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—

【0191】

【表 3】

10

20

30

40

表 - B(つづき)

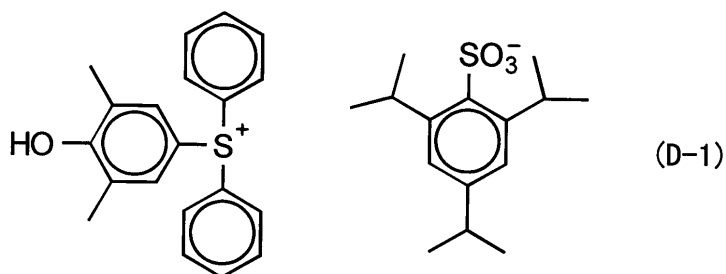
	樹脂	樹脂量 (g)	光酸発生剤	光酸発生剤量 (g)	有機塩基性 化合物	有機塩基性 化合物量(g)	非ポリマー型溶解 阻止化合物と量(g)
実施例	21	B-18	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	22	B-19	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001
	23	B-20	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001
	24	B-21	2.0	D-1	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004
	25	B-22	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	26	B-23	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001
	27	B-24	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	28	B-12	2.0	D-3/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001
	29	B-15	1.9	D-1	0.05	E-2	0.001
	30	B-19	1.9	D-2	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004
	31	B-20	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001
	32	B-21	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001
	33	B-22	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	34	B-23	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	35	B-24	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004
	36	B-25	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001
	37	B-26	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004
	38	B-27	2.0	D-1	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004
	39	B-28	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001
比較例	1	B-1	2.0	D-4	0.05	E-1	0.001
	2	B-6	2.0	D-4	0.05	E-2	0.001
	3	B-7	2.0	D-4	0.05	E-2	0.001

【0192】

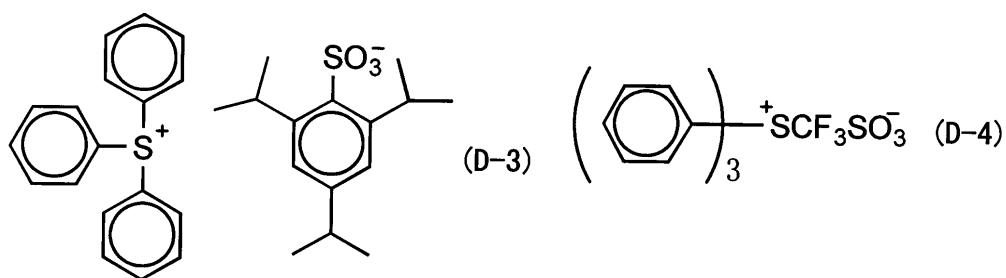
上記表 - Bにおいて、非ポリマー型溶解阻止化合物は、前記骨格の具体例である化合物(41)であり、下記(g-1)で示される構造を有する。又、実施例、比較例に用いた各光酸発生剤及び有機塩基性化合物を以下に示す。

【0193】

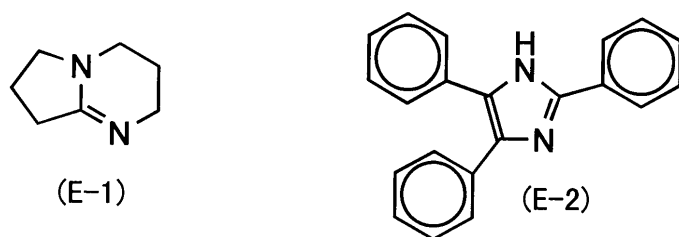
【化68】



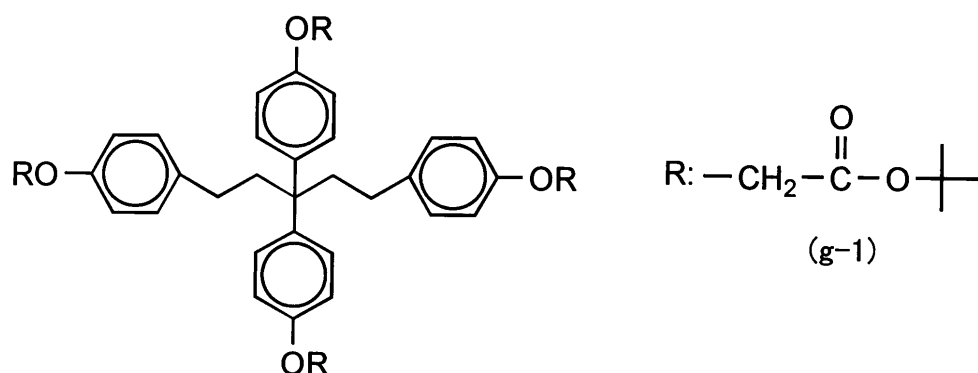
10



20



30



40

【 0 1 9 4 】

レジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパ（NA＝0.45）を用いて露光を行った。露光後100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表-Cに示す。

【 0 1 9 5 】

〔感度〕0.30μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する最低露光量を

50

表す。

〔解像力〕 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像度を表す。

【0197】

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

：全く認められないか、1~2個レベルで確認される場合

：10個以下程度確認される場合

x：10個を上回る数が確認される場合

【0198】

【表4】

表 - C

	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μm)	KLAによる 現像欠陥
実施例			
1	25	0.24	○
2	22	0.26	○
3	22	0.25	○
4	20	0.25	○
5	24	0.26	○
6	20	0.26	○
7	20	0.25	○
8	19	0.24	○
9	23	0.25	○
10	21	0.25	○
11	20	0.26	○
12	19	0.24	○
13	20	0.25	○
14	22	0.25	○
15	22	0.24	○
16	21	0.24	○
17	21	0.25	○
18	23	0.25	○
19	22	0.24	○
20	21	0.26	○
21	24	0.25	○
22	22	0.25	○
23	21	0.25	○
24	20	0.24	○
25	22	0.25	○
26	21	0.24	○
27	23	0.26	○
28	22	0.24	○
29	25	0.25	○
30	19	0.24	○
31	22	0.25	○
32	20	0.25	○
33	21	0.24	○
34	21	0.25	○
35	24	0.25	○
36	22	0.24	○
37	23	0.24	○
38	21	0.25	○
39	24	0.24	○
比較例			
1	24	0.26	x
2	21	0.27	x
3	29	0.26	x

【0199】

表 - Cの結果から明らかなように、各実施例のポジ型フォトリソ組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトリソ組成物は、現像欠陥に劣るものであった。

【0200】

【発明の効果】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、現像欠陥などが良好である。

フロントページの続き

- (72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 丹 史郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 漢那 慎一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平11-109612(JP,A)
特開平10-274845(JP,A)
特開平10-090882(JP,A)
特開平06-199770(JP,A)
特開平05-152717(JP,A)
特開平11-327149(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18