

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4166402号
(P4166402)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int.Cl.

F I

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 4 (全 110 頁)

(21) 出願番号	特願2000-51687(P2000-51687)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成12年2月28日(2000.2.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-242626(P2001-242626A)		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(43) 公開日	平成13年9月7日(2001.9.7)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成17年11月7日(2005.11.7)		弁理士 高松 猛
前置審査		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	佐藤 健一郎
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
		(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

最終頁に続く

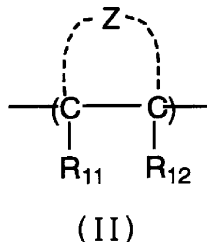
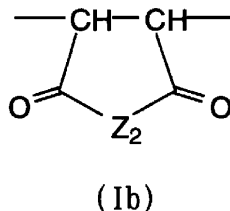
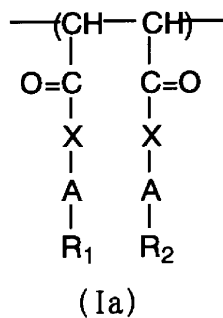
(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
(B-1) 下記一般式(Ia)及び一般式(Ib)で表される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種と下記一般式(II)で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体、
(B-2) 下記一般式(pA)で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体(但し、下記に示す繰り返し単位を含有する重合体a及びbを除く)、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化 1】



式 (I a) 中：

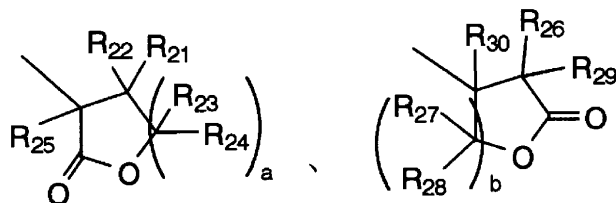
R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、
アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記 - Y 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。
ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記 - Y 基を表す。
 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

A は単結合又は 2 価の連結基を表す。

- Y 基；

【化 2】



(- Y 基中、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a 、 b は 1 又は 2 を表す。)

式 (I b) 中：

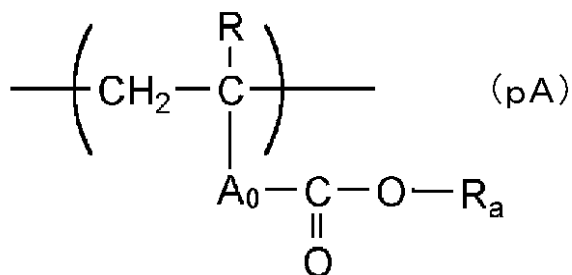
Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

式 (I I) 中：

R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z は、結合した 2 つの炭素原子 ($\text{C}-\text{C}$) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【化 3】

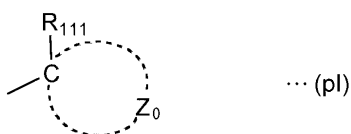


10

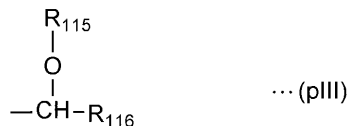
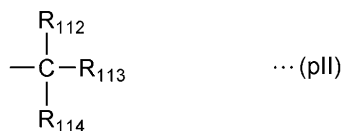
ここで、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっているもよい。A₀ は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

R_a は、下記式 (pI) ~ (pVI) のいずれかの基を表す。

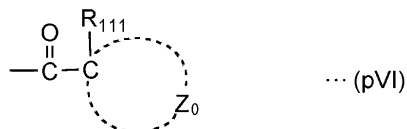
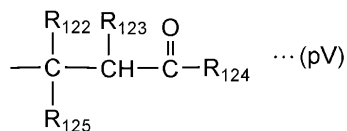
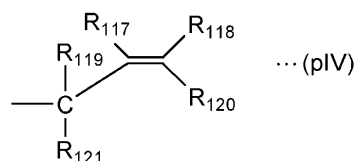
【化 4】



20



30



40

(式中、R₁₁₁ は、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基又は sec - ブチル基を表し、Z₀ は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₁₂ ~ R₁₁₆ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₁₂ ~ R₁₁₄ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R₁₁₅、R₁₁₆ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₁₇ ~ R₁₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル

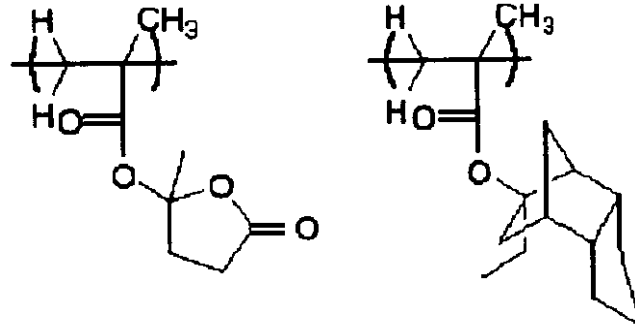
50

基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{117} \sim R_{121}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{119} 、 R_{121} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{122} \sim R_{125}$ は各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{122} \sim R_{125}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。)

重合体 a 及び b は、それぞれ、下記に示す繰り返し単位を含有する重合体である。

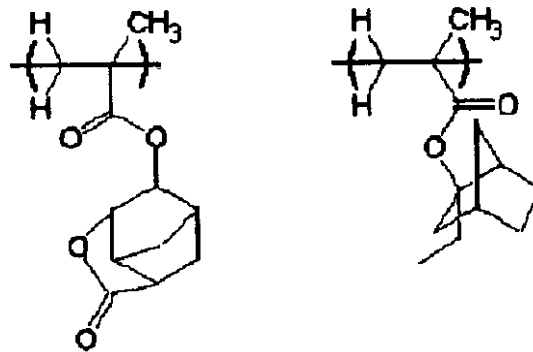
【化5】

重合体 a



10

重合体 b



20

【請求項2】

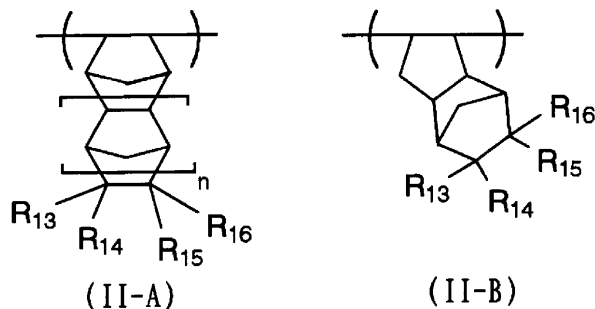
30

前記一般式 (II) における Z が、結合した2つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】

前記一般式 (II) が、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化6】



40

式 (II-A)、(II-B) 中：

$R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ (R_5 は前記のものと同義である。)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す

50

。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。ここで、 X 、 A は、各々前記と同義である。 R_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ (R_5 、 R_6 は、各々前記のものと同義である)又は前記の $-Y$ 基を表す。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、ハーフトーン位相差シフトマスク適性(サイドロープ光耐性)が良好であり、レジスト性能が優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトレジストは、半導体ウエハー、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

20

【0003】

従来、解像力を高め、パターン形状の良い画像再現を得るには、高いコントラスト(値)を有するレジストの使用が有利とされ、このような目的に合うレジスト組成物の技術開発が行われてきた。かかる技術を開示する刊行物は極めて多数に上る。特にポジ型フォトレジストの主要部分である樹脂に関しては、そのモノマー組成、分子量分布、合成の方法等に関して多くの特許出願がなされており、一定の成果を収めてきた。また、もう一つの主要成分である感光物についても、高コントラスト化に有効とされる多くの構造の化合物が開示されてきている。これらの技術を利用してポジ型フォトレジストを設計すれば、光の波長と同程度の寸法のパターンを解像できる超高解像力レジストを開発することも可能となってきた。

30

【0004】

しかし、集積回路はその集積度をますます高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては $0.5 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきている。

【0005】

40

また一方、露光技術もしくはマスク技術等の超解像技術により解像力をさらに上げようとする様々な試みがなされている。超解像技術にも光源面、マスク面、瞳面、像面それぞれに種々の超解像技術が研究されている。光源面では、変形照明法と呼ばれる光源、すなわち従来の円形とは異なった形状にすることで解像力を高めようとする技術がある。マスク面では、位相シフトマスクを用い位相をも制御する、すなわちマスクを透過する光に位相差を与え、その干渉をうまく利用することで高い解像力を得る技術が報告されている。(例えば、伊藤徳久: ステッパーの光学(1)～(4)、光技術コンタクト, Vol.27, No.12, 762(1988), Vol.28, No.1, 59(1990), Vol.28, No.2, 108(1990), Vol.28, No.3, 165(1990)や、特開昭58-173744, 同62-50811, 同62-67514, 特開平1-147458, 同1-283925, 同2-211451などに開示)

50

【 0 0 0 6 】

また特開平8-15851号に記載されているように、ハーフトーン方式位相シフトマスクを用いたレジスト露光方式は、投影像の空間像およびコントラストを向上させる実用的な技術として特に注目されているが、レジストに到達する露光光の光強度分布には、主ピークの他にいわゆるサブピークが発生し、本来露光されるべきでないレジストの部分まで露光されてしまい、特にコヒーレンス度()が高いほどサブピークは大きくなる。このようなサブピークが発生すると、ポジ型レジストにおいて、露光・現像後のレジストにサブピークに起因した凹凸が形成され好ましくない。

【 0 0 0 7 】

このように光リソグラフィーの投影光学系には様々な微細化の工夫がなされており、また各種超解像技術を組み合わせることもさかんに研究されている(例えばハーフトーン型位相シフトマスクと輪帯照明:C.N.Ahnetal; SPIE, Vol.2440, 222(1995)、T.Ogawa etal; SPIE, Vol.2726, 34(1996)。

10

【 0 0 0 8 】

ところが、上記超解像技術を適用した場合、従来のポジ型フォトリソレジストでは解像力が劣化したり、露光マージン、露光ラチチュードが不十分になったり、凹凸(膜減り)が生じ、むしろレジスト性能が劣化してしまうケースがこれまでに報告されている。例えば、C.L.Linらは変形照明法を用いると光近接効果の影響でパターンの疎密依存性が劣化することを報告しているし、(SPIE, vol.2726, 437(1996))、N.SamarakoneらやI.B.Hurらは、ハーフトーン型位相シフトマスクを用いコンタクトホールパターンを形成した際には、サイドローブ光による影響でホールパターンの周辺部が凹凸になってしまう問題を指摘している(SPIE, Vol.2440,61 (1995), SPIE, Vol. 2440,278 (1995))。サイドローブ光の影響を低減するために、露光後にポジレジストをアルカリで表面処理するなどの工夫がなされているが(T.Yasuzato etal;SPIE,Vol.2440,804(1995)) プロセスが煩雑になるなどの問題がある。

20

【 0 0 0 9 】

特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジストを開示している。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線樹脂組成物が開示されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基と含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

30

【 0 0 1 0 】

また、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感应性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、これらのレジスト材料を用いても、ハーフトーン型位相シフトマスクを用いコンタクトホールパターンを形成した際のサイドローブ光による耐性は不十分であった。

40

【 0 0 1 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のように、超解像技術を用いた際には、解像力は向上するが、他のレジスト性能が低下する場合がある。従って、超解像技術を用いた際に、例えばそれぞれどのようにしてポジ型フォトリソレジスト材料を設計したらよいのかは従来ほとんど知見がないのが実情である。従って、本発明の目的は、高い解像力を有し、ハーフトーン位相差シフトマスク適性(サイドローブ光耐性)が良好な遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

50

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を併用することにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

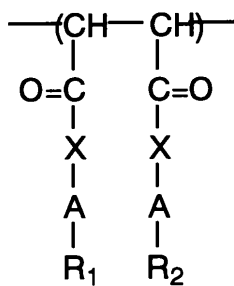
【0014】

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B-1) 下記一般式(Ia)及び一般式(Ib)で表される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種と下記一般式(II)で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体、
 (B-2) 下記一般式(pA)で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体(但し、下記に示す繰り返し単位を含有する重合体a及びbを除く)、
 を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

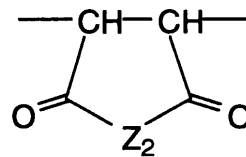
10

【0015】

【化6】

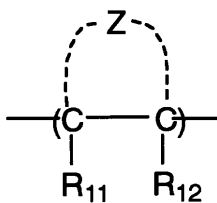


(Ia)



(Ib)

20



(II)

30

【0016】

式(Ia)中：

R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記-Y基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

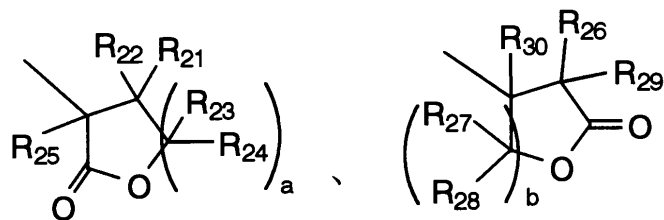
40

Aは単結合又は2価の連結基を表す。

-Y基；

【0017】

【化7】



【 0 0 1 8 】

(- Y 基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a , b は 1 又は 2 を表す。)

10

式 (I b) 中 :

Z_2 は、 - O - 又は - N (R_3) - を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は - O S O₂ - R_4 を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

式 (II) 中 :

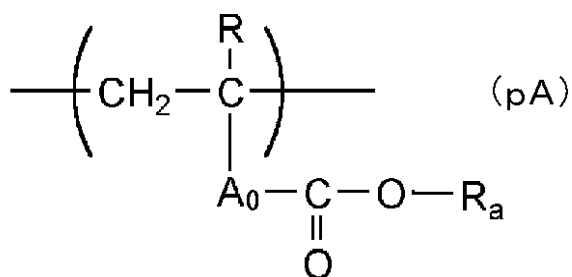
R_{11} , R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z は、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【 0 0 1 9 】

20

【 化 7 】



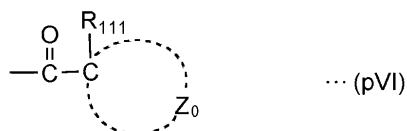
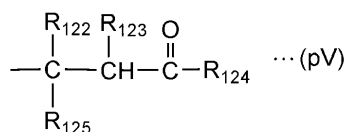
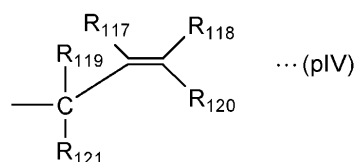
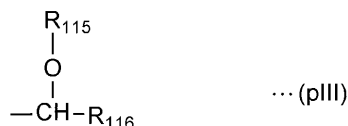
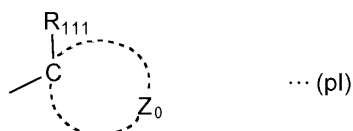
30

【 0 0 2 0 】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。 A_0 は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 R_a は、下記式 (p I) ~ (p V I) のいずれかの基を表す。

【 0 0 2 1 】

【 化 8 】



【 0 0 2 2 】

(式中、 R_{111} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z_0 は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{112} \sim R_{116}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{112} \sim R_{114}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{115} 、 R_{116} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{117} \sim R_{121}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{117} \sim R_{121}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{119} 、 R_{121} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{122} \sim R_{125}$ は各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{122} \sim R_{125}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。)

重合体 a 及び b は、それぞれ、下記に示す繰り返し単位を含有する重合体である。

【 化 9 】

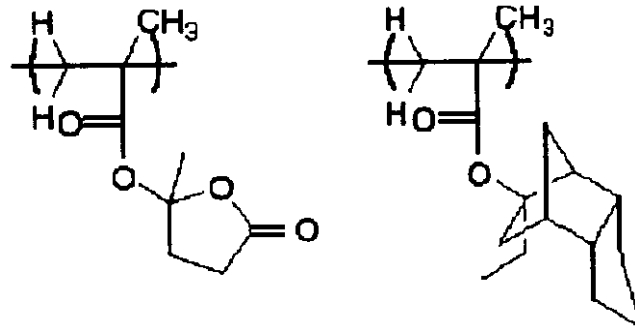
10

20

30

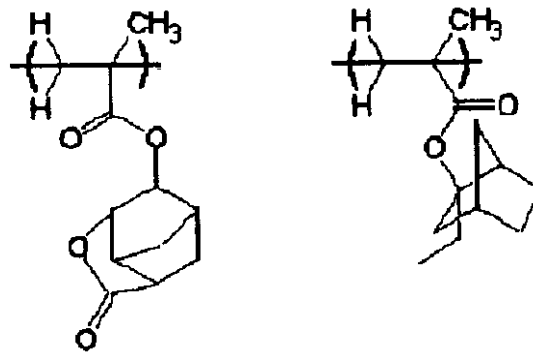
40

重合体 a



10

重合体 b



20

【 0 0 2 3 】

(2) 前記一般式 (II) における Z が、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする前記 (1) に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

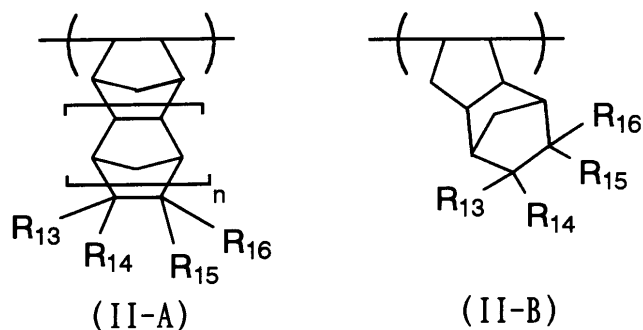
【 0 0 2 4 】

(3) 前記一般式 (II) が、下記一般式 (II - A) 又は一般式 (II - B) であることを特徴とする前記 (1) に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【 0 0 2 5 】

30

【 化 1 0 】



40

【 0 0 2 6 】

式 (II - A) 、 (II - B) 中 :

$R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ (R_5 は前記のものと同義である。)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。ここで、 X 、 A は、各々前記と同義である。 R_{17} は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ (R_5 、 R_6 は、各々前記のものと同義である) 又は前記の $-Y$ 基を表

50

す。

【 0 0 2 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (4 0 0 ~ 2 0 0 n m の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、 g 線、 h 線、 i 線、 K r F エキシマレーザー光)、 A r F エキシマレーザー光、電子線、 X 線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【 0 0 2 8 】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、同 Re 27,992 号、特開平 3-140140 号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 339,049 号、同第 410,201 号、特開平 2-150,848 号、特開平 2-296,514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第 370,693 号、同 161,811 号、同 410,201 号、同 339,049 号、同 233,567 号、同 297,443 号、同 297,442 号、米国特許第 3,902,114 号同 4,933,377 号、同 4,760,013 号、同 4,734,444 号、同 2,833,827 号、獨国特許第 2,904,626 号、同 3,604,580 号、同 3,604,581 号、特開平 7 - 2 8 2 3 7 号、同 8 - 2 7 1 0 2 号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第 3,905,815 号、特公昭 46-4605 号、特開昭 48-36281 号、特開昭 55-32070 号、特開昭 60-239736 号、特開昭 61-169835 号、特開昭 61-169837 号、特開昭 62-58241 号、特開昭 62-212401 号、特開昭 63-70243 号、特開昭 63-298339 号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平 2-161445 号等に記載の有機金属 / 有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E.Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第 0290,750 号、同 046,083 号、同 156,535 号、同 271,851 号、同 0,388,343 号、米国特許第 3,901,710 号、同 4,181,531 号、特開昭 60-198538 号、特開昭 53-133022 号等に記載の 0 - ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA

10

20

30

40

50

etal, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0029】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0030】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

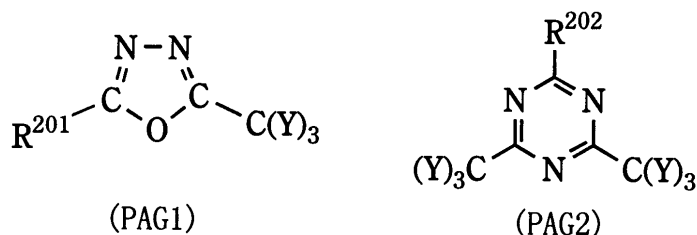
【0031】

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

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

【0032】

【化11】



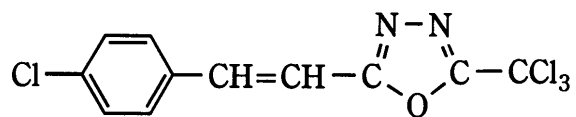
【0033】

式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

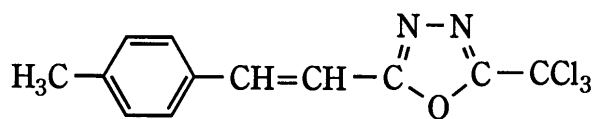
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0034】

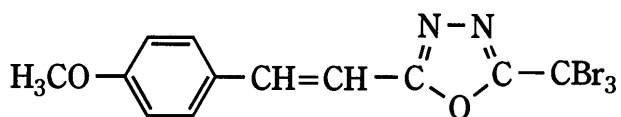
【化12】



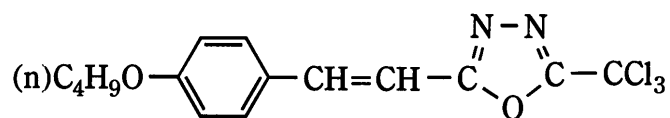
(PAG1-1)



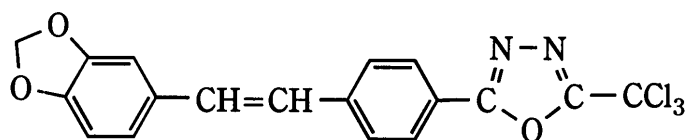
(PAG1-2)



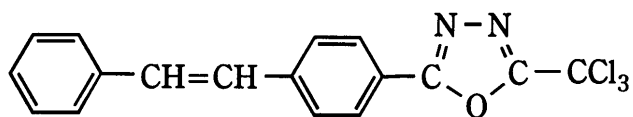
(PAG1-3)



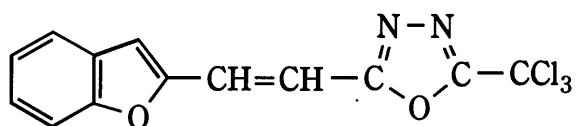
(PAG1-4)



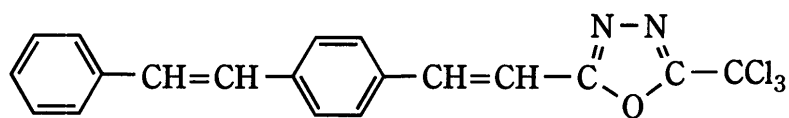
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 3 5 】

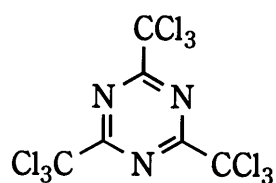
【 化 1 3 】

10

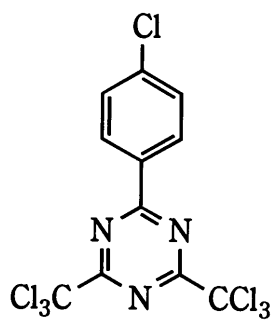
20

30

40

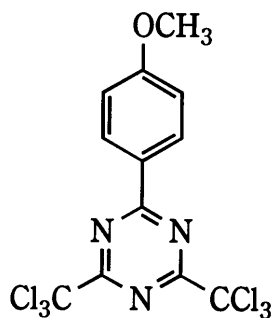


(PAG2-1)

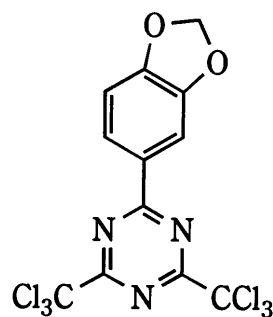


(PAG2-2)

10

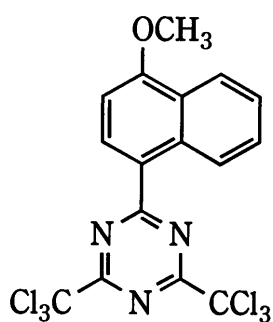


(PAG2-3)

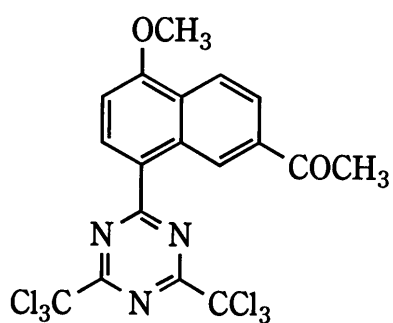


(PAG2-4)

20

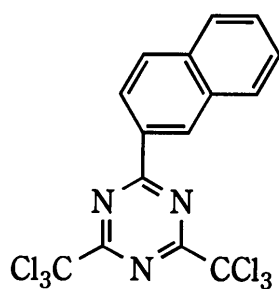


(PAG2-5)

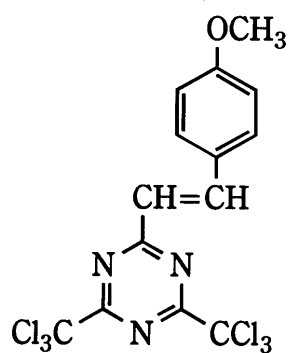


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

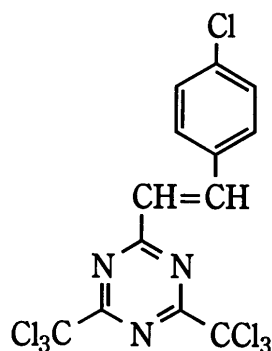


(PAG2-8)

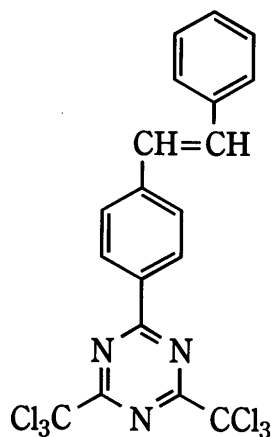
40

【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】



(PAG2-9)



(PAG2-10)

10

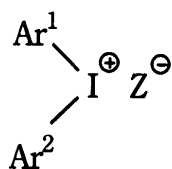
【 0 0 3 7 】

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

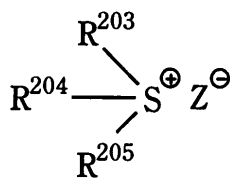
【 0 0 3 8 】

【 化 1 5 】

20



(PAG3)



(PAG4)

【 0 0 3 9 】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

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

40

【 0 0 4 1 】

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

【 0 0 4 2 】

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

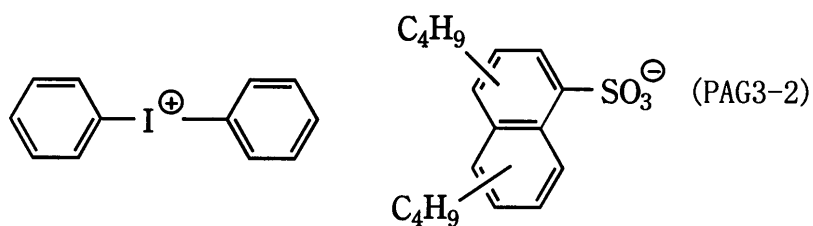
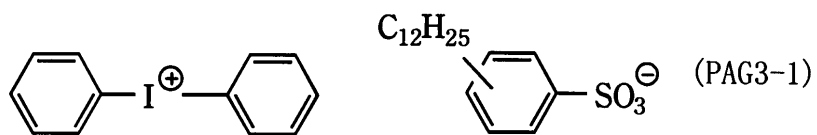
【 0 0 4 3 】

50

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

【 0 0 4 4 】

【 化 1 6 】

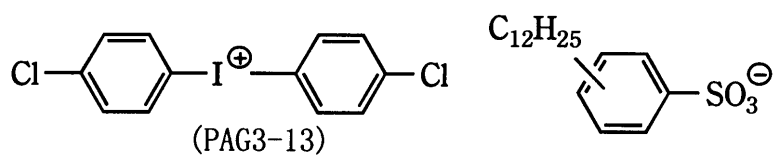
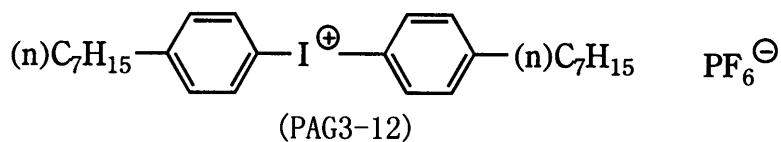
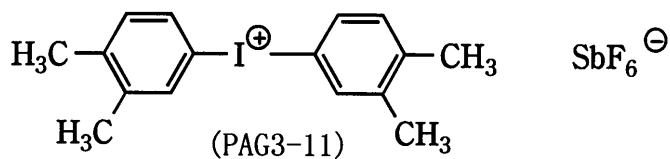
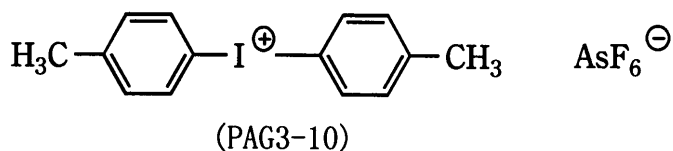
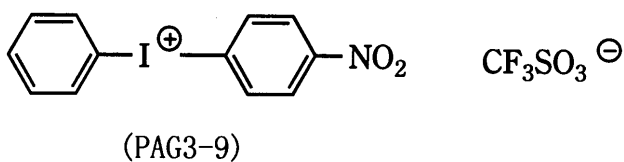
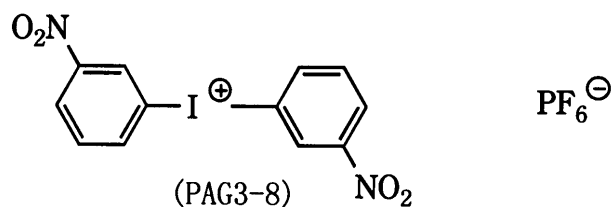
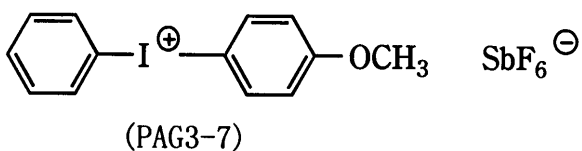
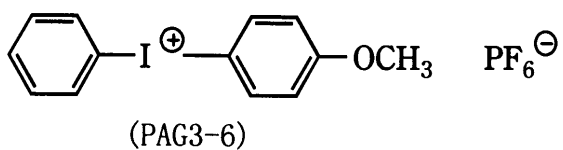
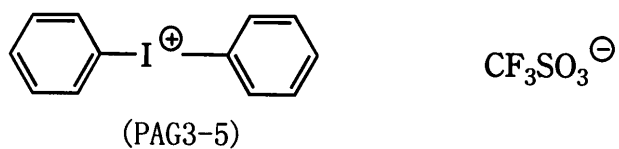


【 0 0 4 5 】

【 化 1 7 】

10

20



【 0 0 4 6 】

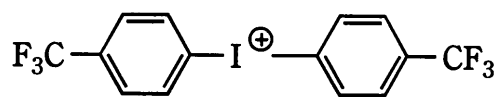
【 化 1 8 】

10

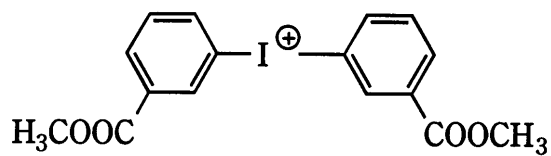
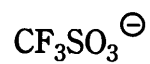
20

30

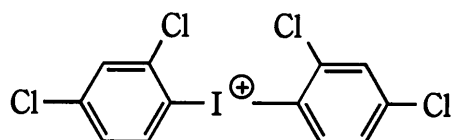
40



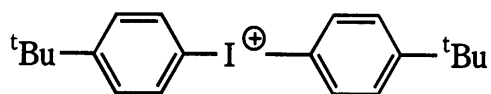
(PAG3-14)



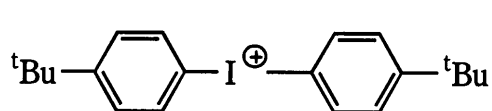
(PAG3-15)



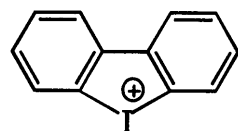
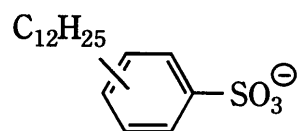
(PAG3-16)



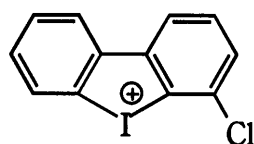
(PAG3-17)



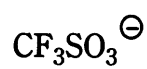
(PAG3-18)



(PAG3-19)



(PAG3-20)



【 0 0 4 7 】

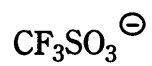
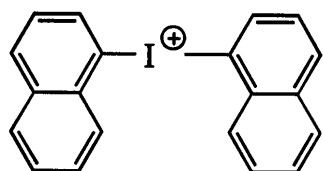
【 化 1 9 】

10

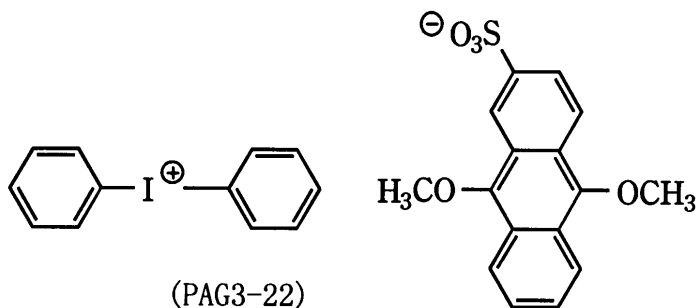
20

30

40

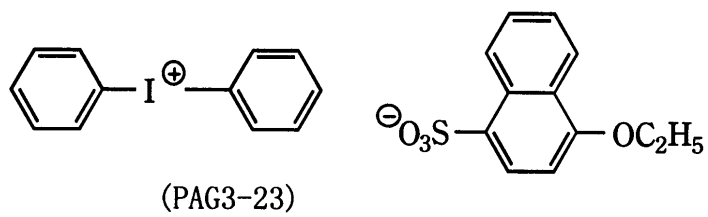


(PAG3-21)



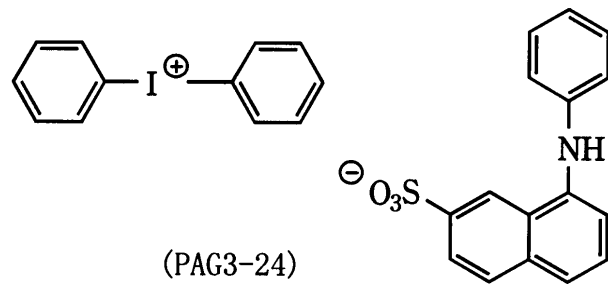
(PAG3-22)

10



(PAG3-23)

20

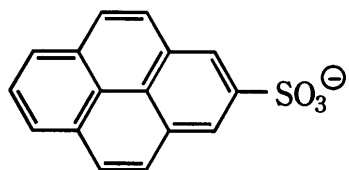
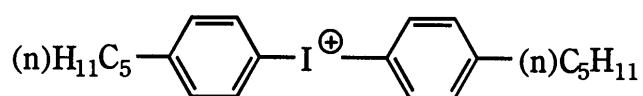


(PAG3-24)

30

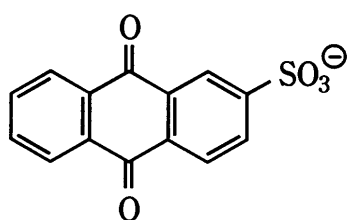
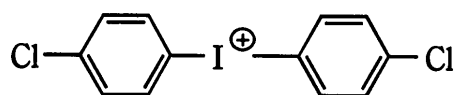
【 0 0 4 8 】

【 化 2 0 】



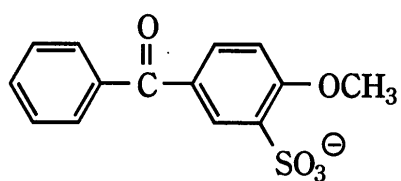
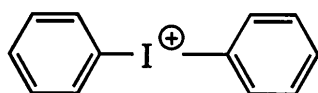
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

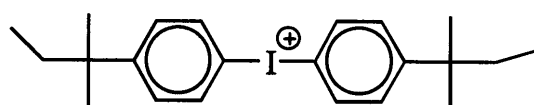


(PAG3-27)

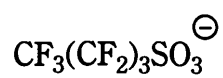
30

【 0 0 4 9 】

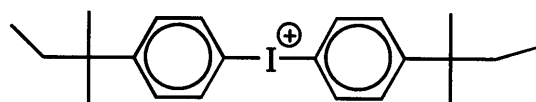
【 化 2 1 】



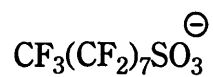
(PAG3-28)



40



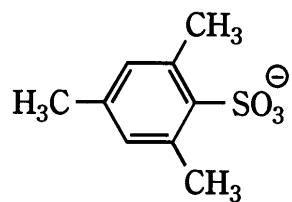
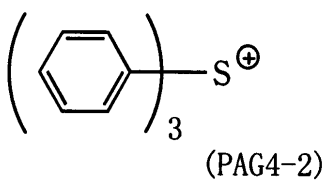
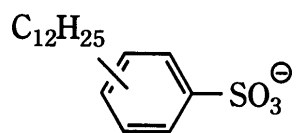
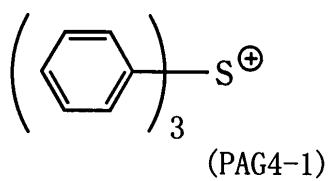
(PAG3-29)



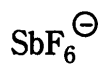
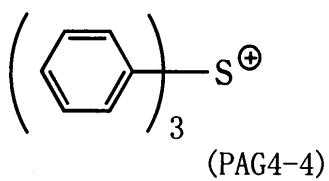
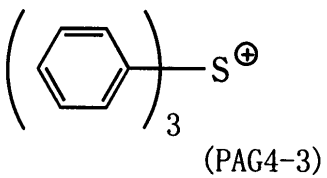
【 0 0 5 0 】

【 化 2 2 】

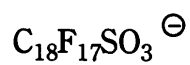
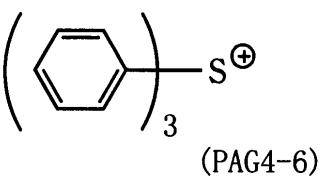
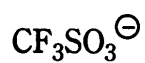
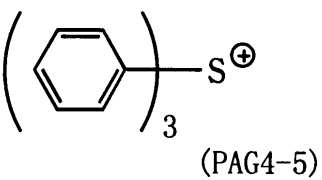
50



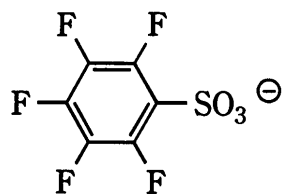
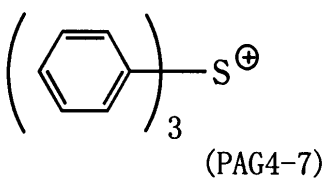
10



20



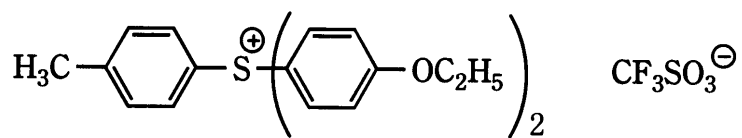
30



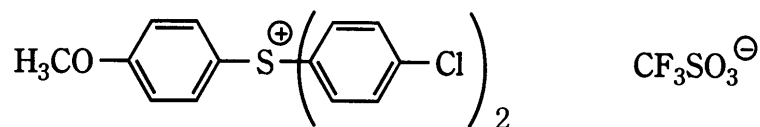
40

【 0 0 5 1 】

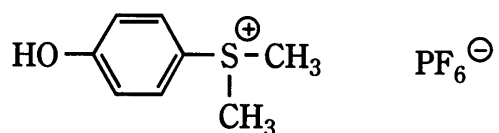
【 化 2 3 】



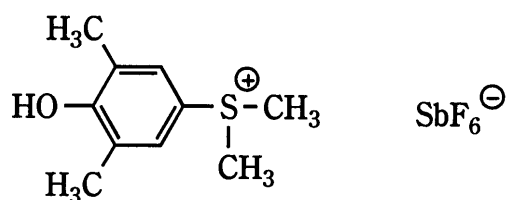
(PAG4-8)



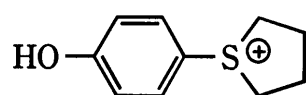
(PAG4-9)



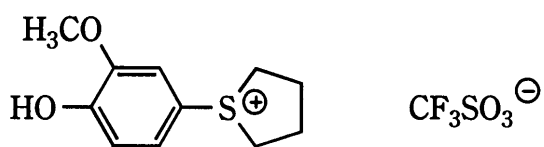
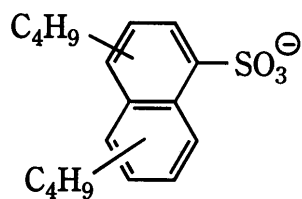
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

【 0 0 5 2 】

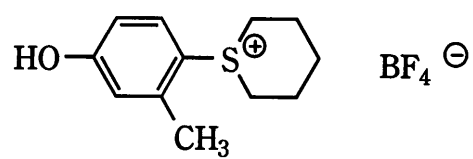
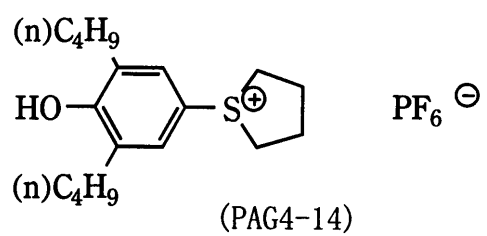
【 化 2 4 】

10

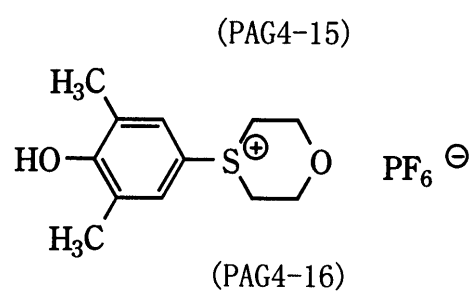
20

30

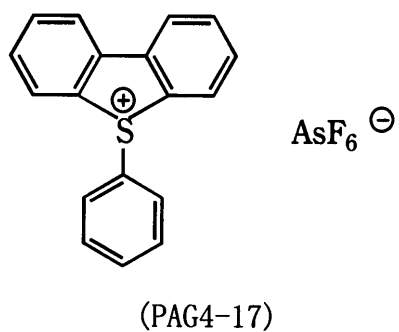
40



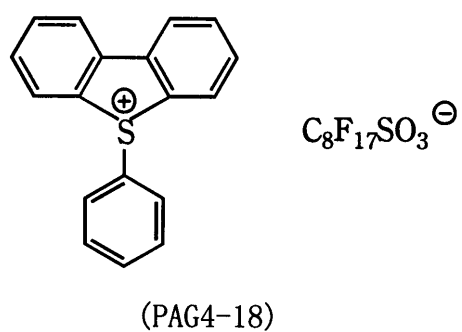
10



20



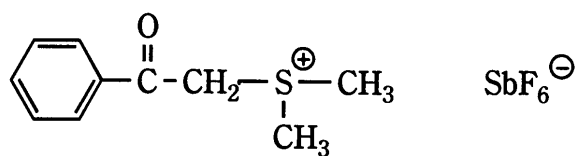
30



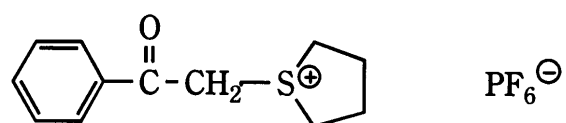
40

【 0 0 5 3 】

【 化 2 5 】

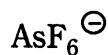
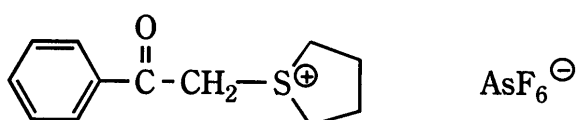


(PAG4-19)



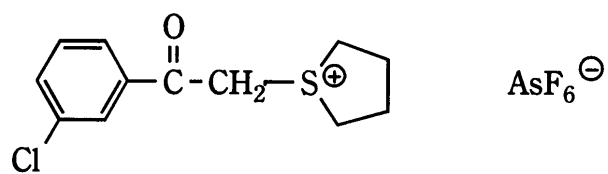
(PAG4-20)

10

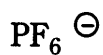
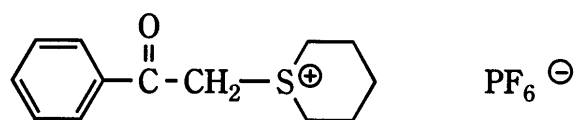


(PAG4-21)

20

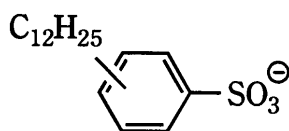
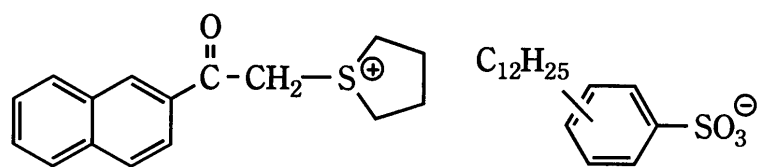


(PAG4-22)



(PAG4-23)

30

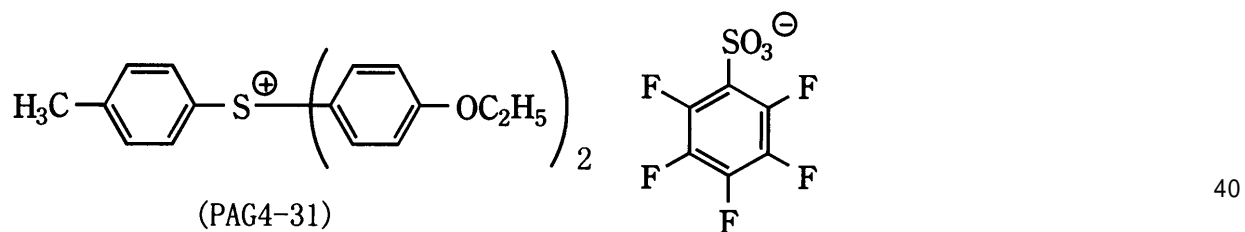
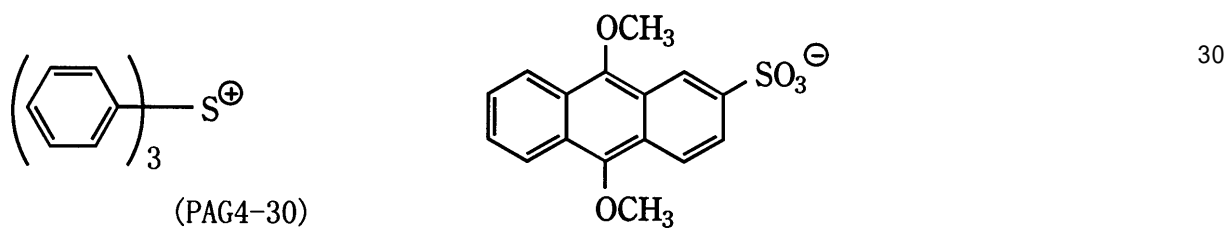
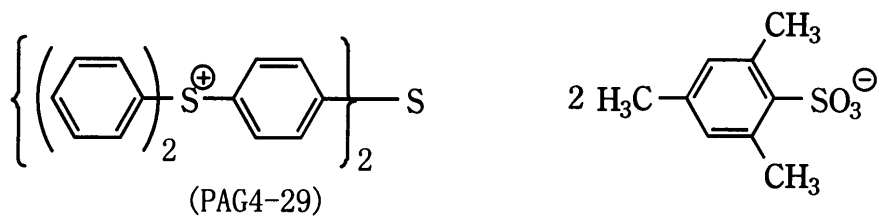
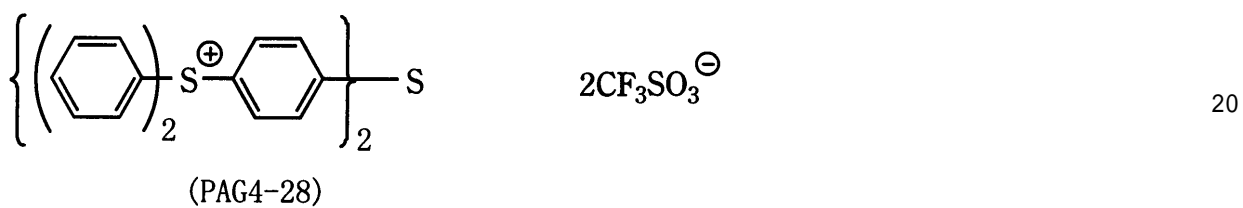
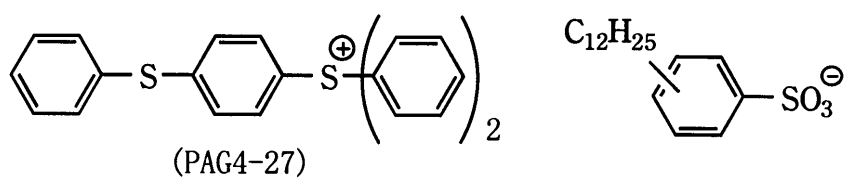
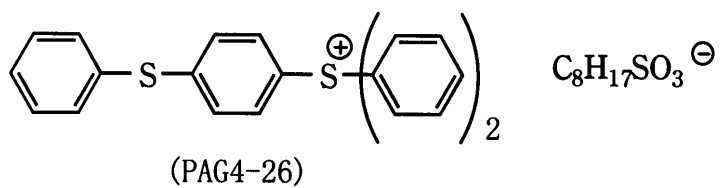
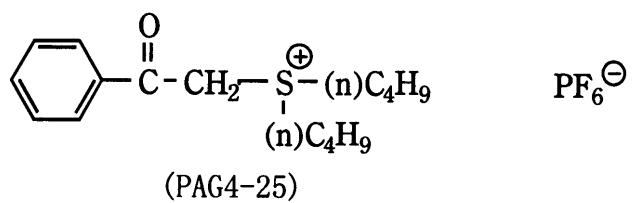


(PAG4-24)

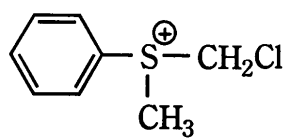
40

【 0 0 5 4 】

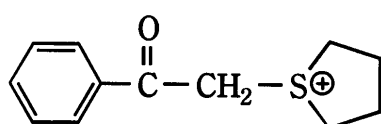
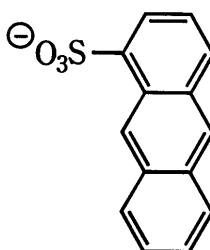
【 化 2 6 】



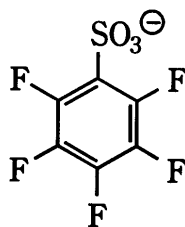
【 0 0 5 5 】
【 化 2 7 】



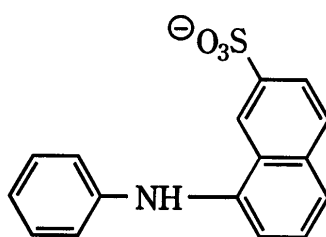
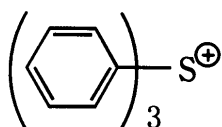
(PAG4-32)



(PAG4-33)



10

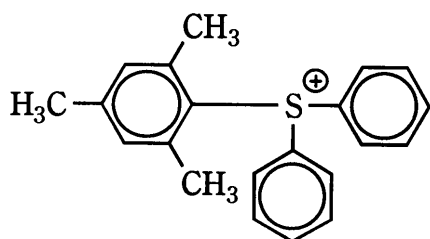


20

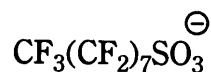
(PAG4-34)

【 0 0 5 6 】

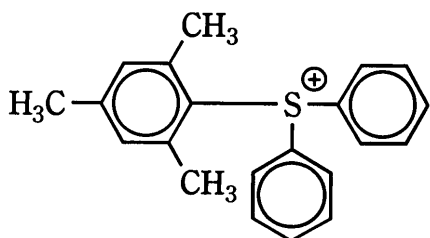
【 化 2 8 】



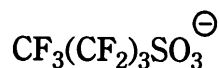
(PAG4-35)



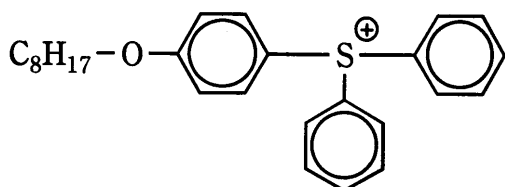
10



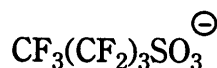
(PAG4-36)



20



(PAG4-37)



【 0 0 5 7 】

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

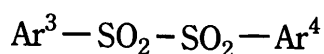
30

【 0 0 5 8 】

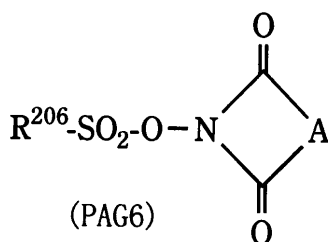
(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (P A G 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 0 5 9 】

【 化 2 9 】



(PAG5)



(PAG6)

40

【 0 0 6 0 】

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

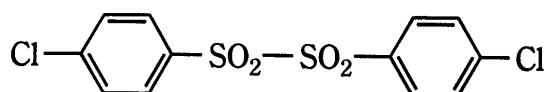
50

基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

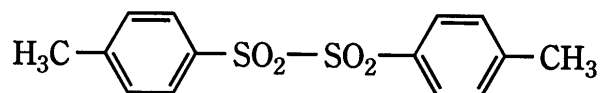
具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

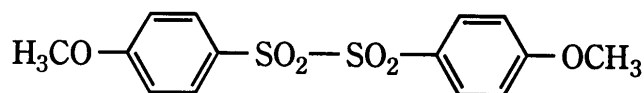
【 化 3 0 】



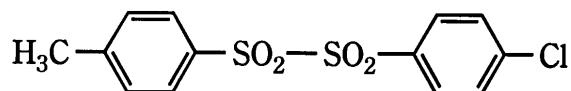
(PAG5-1)



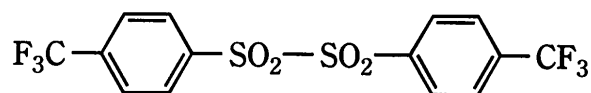
(PAG5-2)



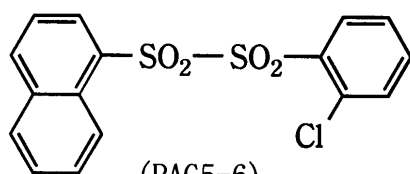
(PAG5-3)



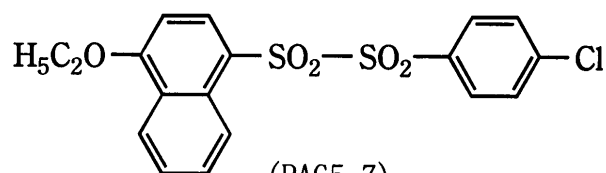
(PAG5-4)



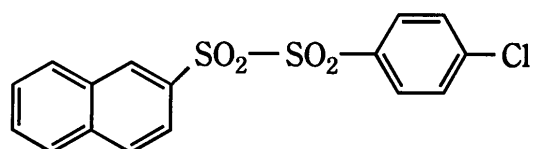
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

【 0 0 6 2 】

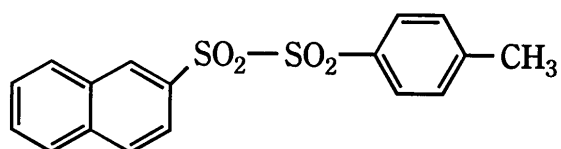
【 化 3 1 】

10

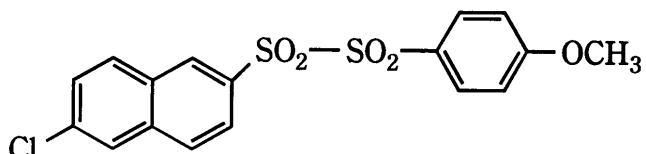
20

30

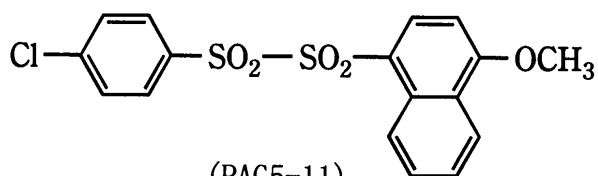
40



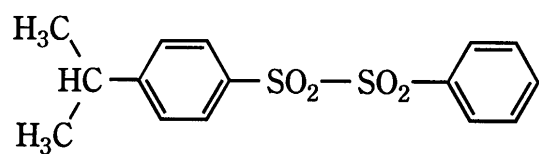
(PAG5-9)



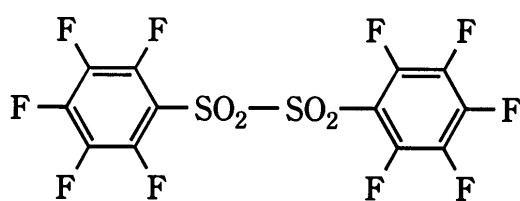
(PAG5-10)



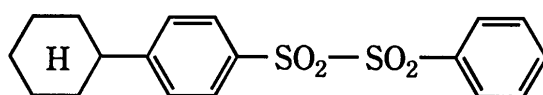
(PAG5-11)



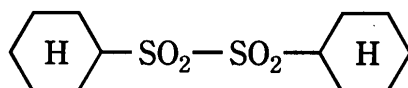
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

【 0 0 6 3 】

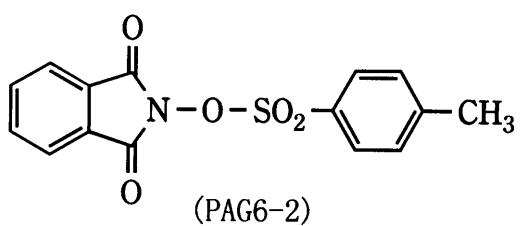
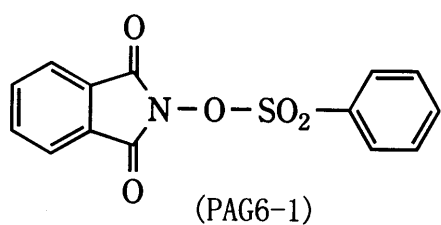
【 化 3 2 】

10

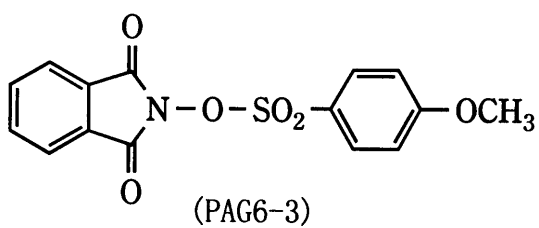
20

30

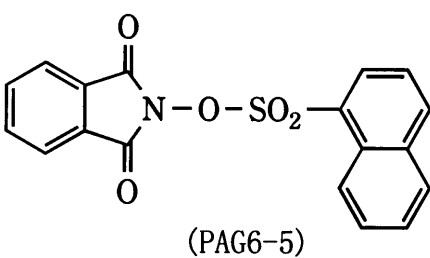
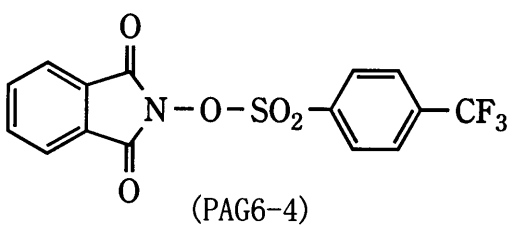
40



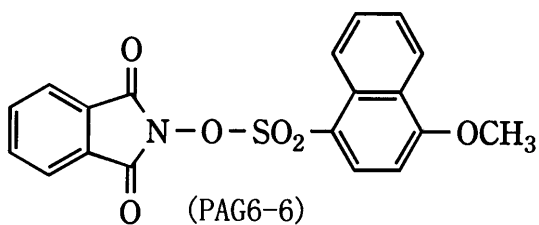
10



20



30

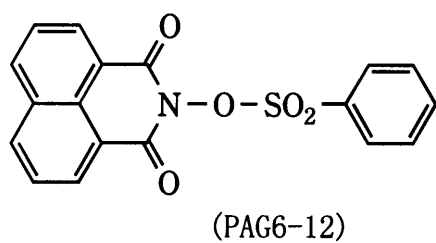
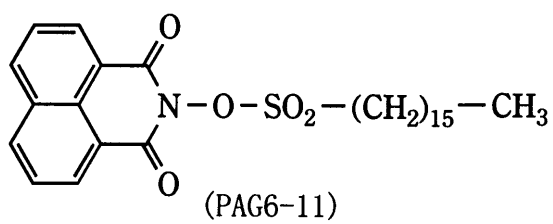
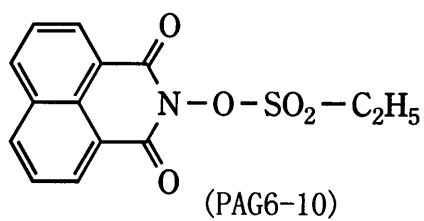
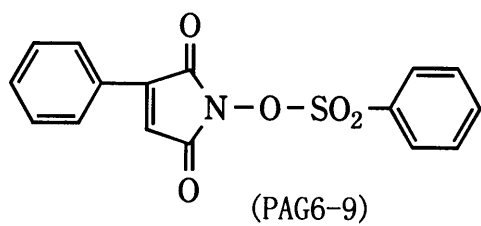
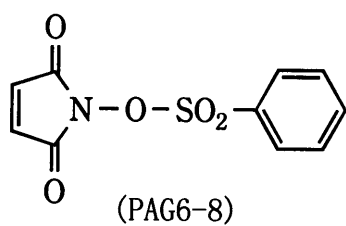
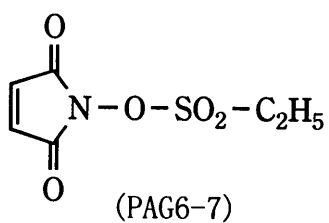


40

【 0 0 6 4 】

【 化 3 3 】

I



【 0 0 6 5 】

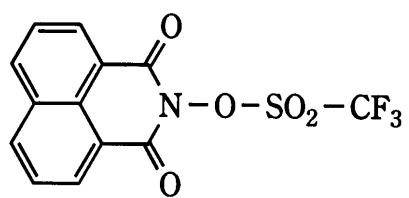
【 化 3 4 】

10

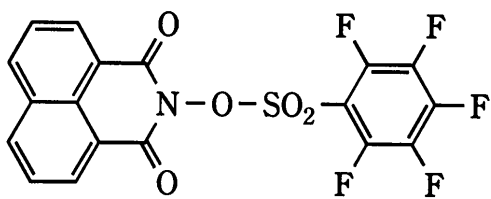
20

30

40

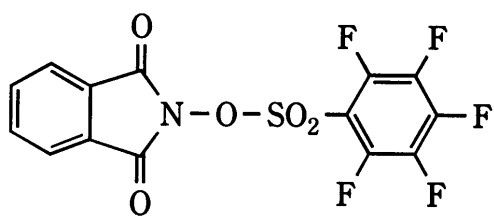


(PAG6-13)



(PAG6-14)

10

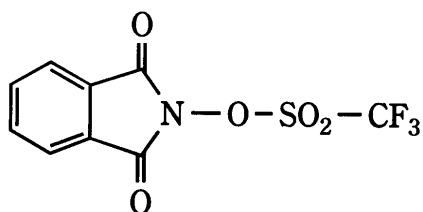


(PAG6-15)

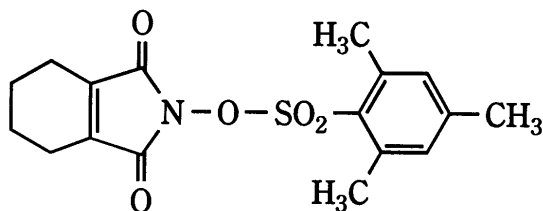
20

【 0 0 6 6 】

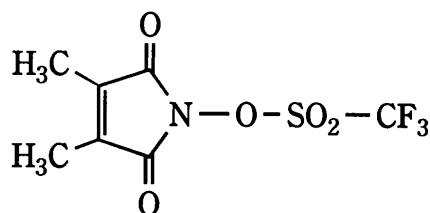
【 化 3 5 】



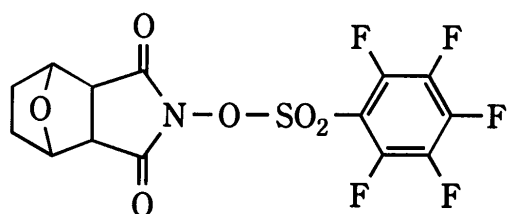
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

【 0 0 6 7 】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常 0.001 ~ 40 重量% の範囲で用いられ、好ましくは 0.01 ~ 20 重量%、更に好ましくは 0.1 ~ 5 重量% の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001 重量% より少ないと感度が低くなり、また添加量が 40 重量% より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【 0 0 6 8 】

次に（B-1）上記一般式（Ia）及び一般式（Ib）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つと上記一般式（II）で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体（以下単に、重合体（B-1）ともいう）について説明する。

【 0 0 6 9 】

上記一般式（Ia）において、 R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は上記 -Y 基を表す。ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記 -Y 基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を

10

20

30

40

50

表す。

上記 - Y 基において、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は 1 又は 2 を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NH SO_2 - 又は -NH SO_2 NH- を表す。

A は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【0070】

式 (I b) において、 Z_2 は、-O- 又は -N(R_3)- を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は -O SO_2 - R_4 を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0071】

上記 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 $R_{21} \sim R_{30}$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 における環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記 R_1 、 R_2 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

上記 R_4 におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_4 におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

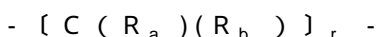
【0072】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0073】

上記一般式 (I a) 及び (I b) における A の 2 価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりの群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

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



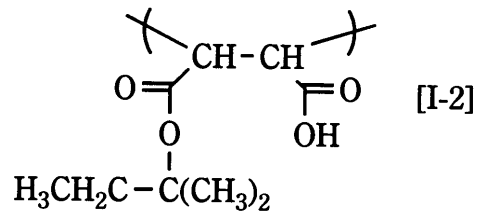
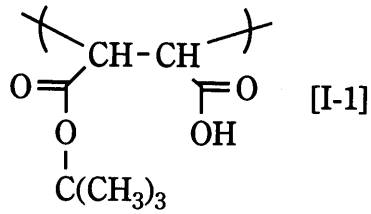
式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等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

【 0 0 7 4 】

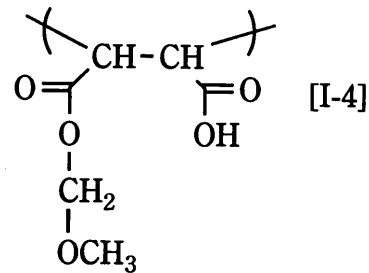
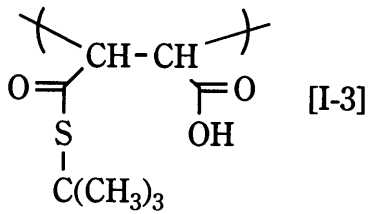
上記一般式 (I a) で表される繰り返し単位 of 具体例として次の [I - 1] ~ [I - 6 5] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

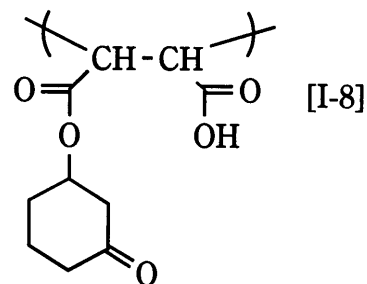
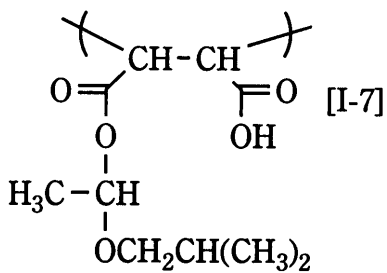
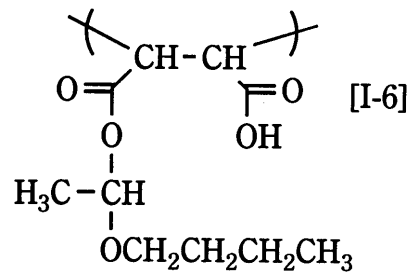
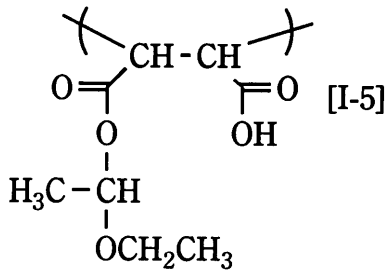
【 化 3 6 】



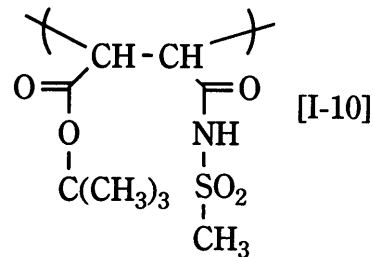
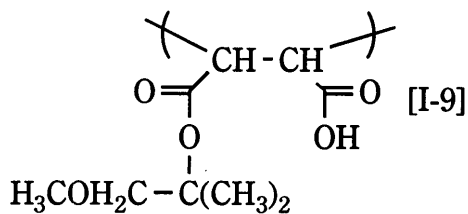
10



20



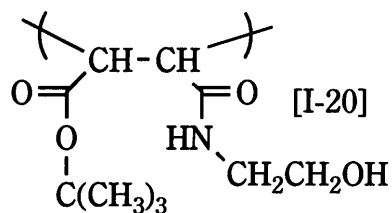
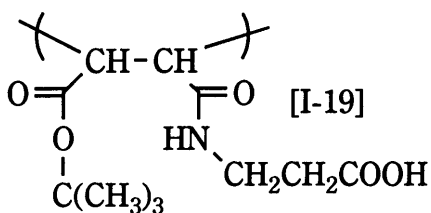
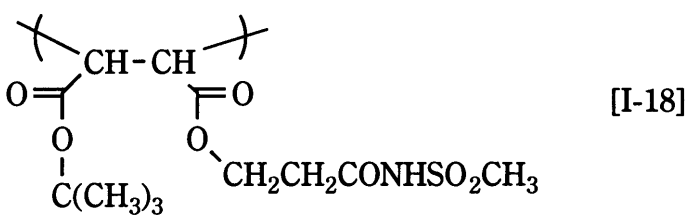
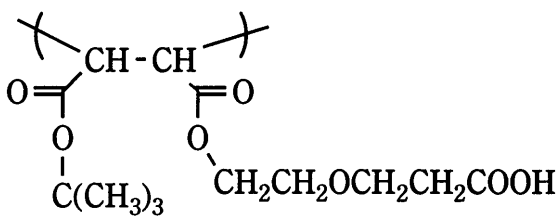
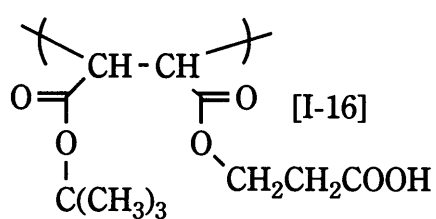
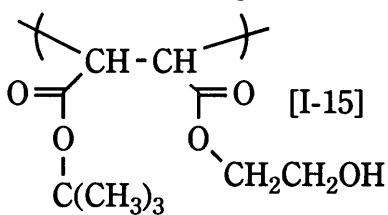
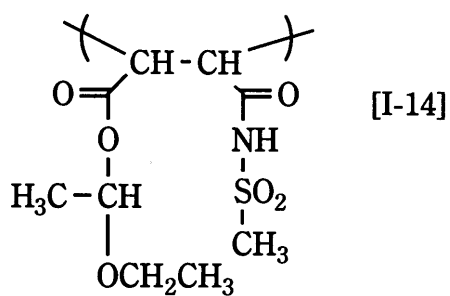
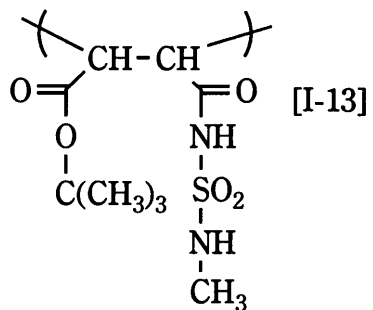
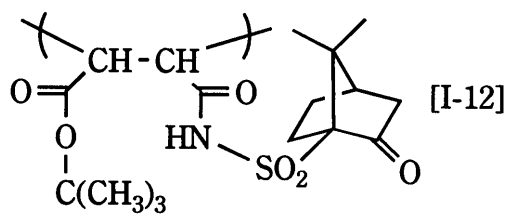
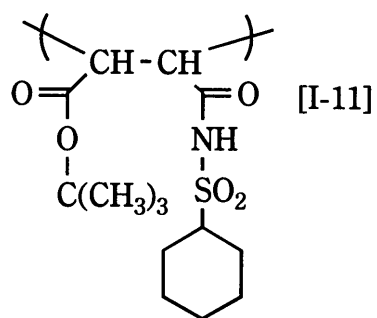
30



40

【 0 0 7 6 】

【 化 3 7 】



【 0 0 7 7 】

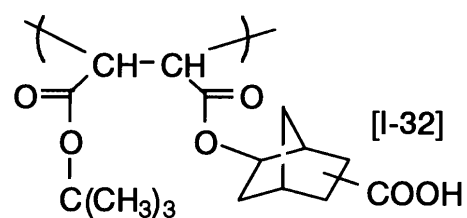
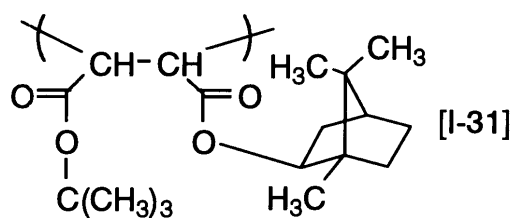
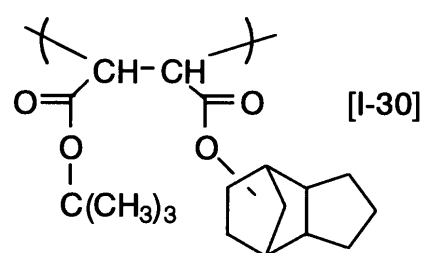
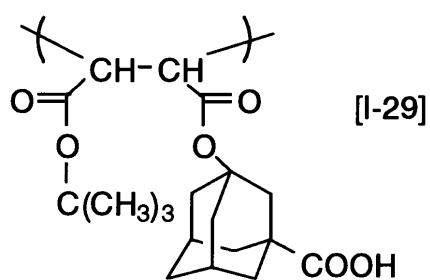
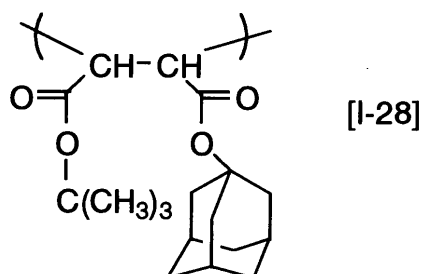
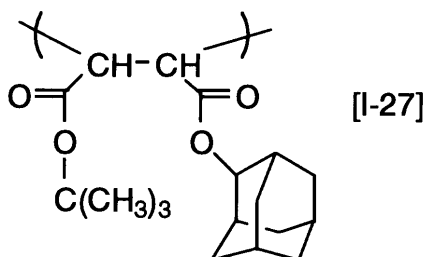
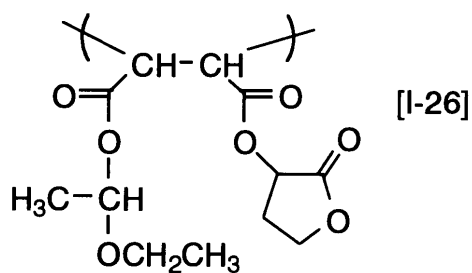
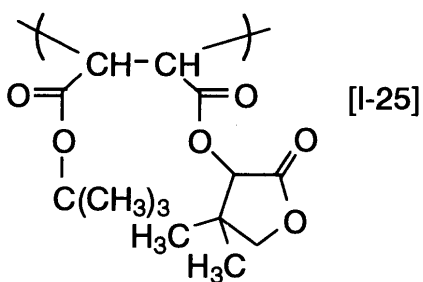
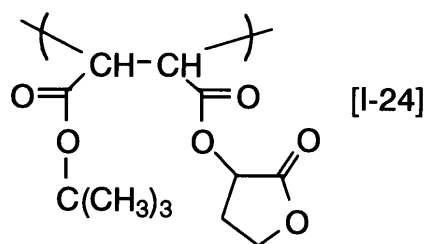
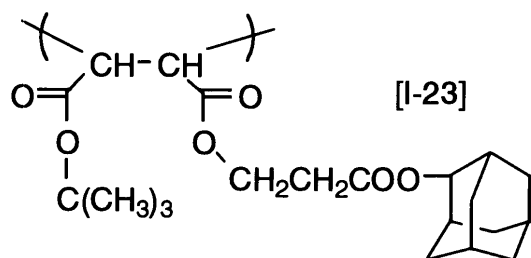
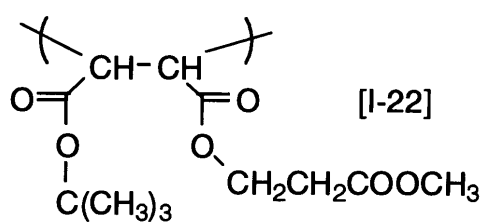
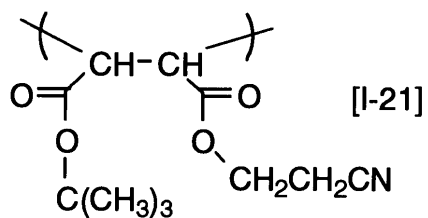
【 化 3 8 】

10

20

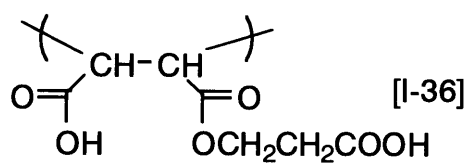
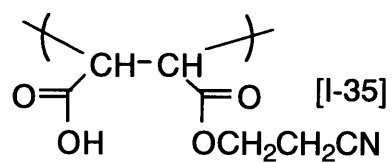
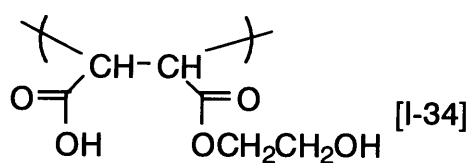
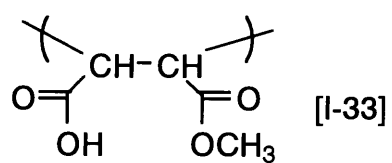
30

40

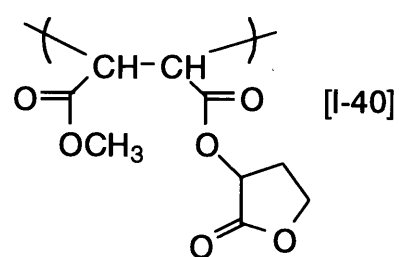
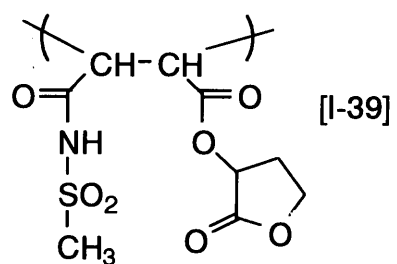
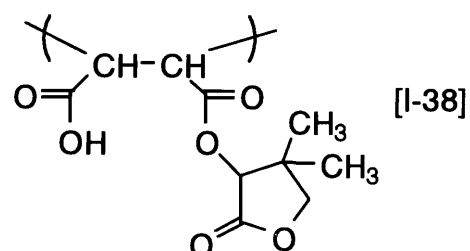
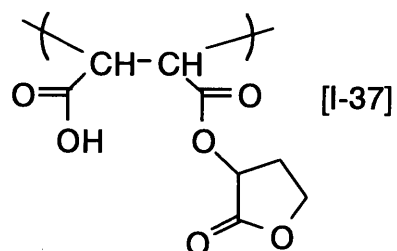


【 0 0 7 8 】

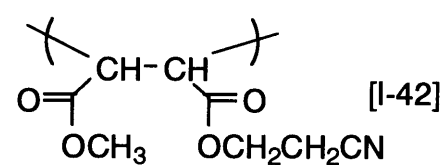
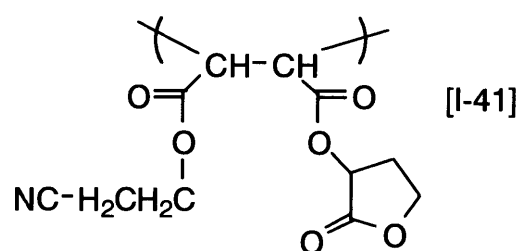
【 化 3 9 】



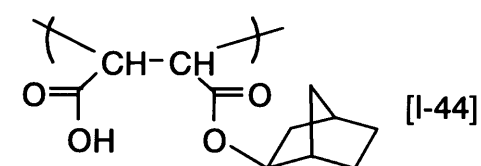
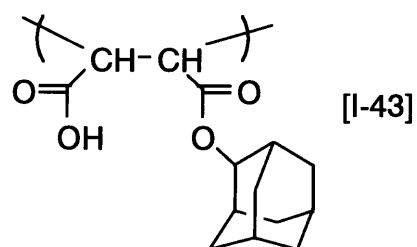
10



20



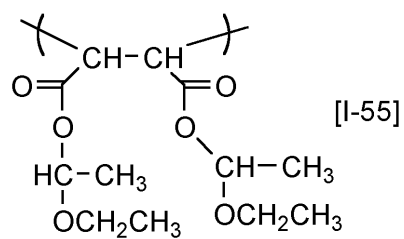
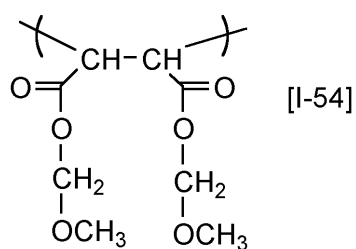
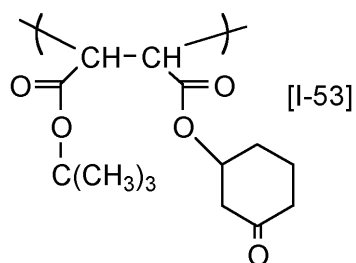
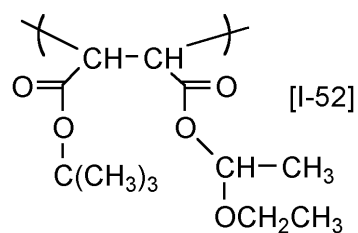
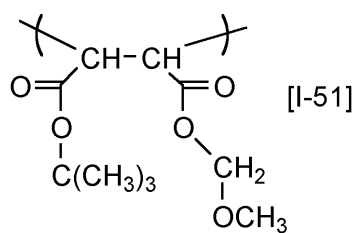
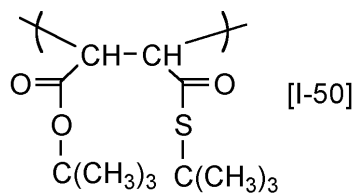
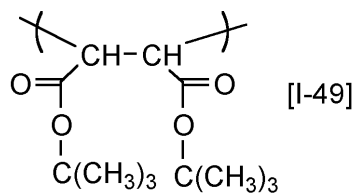
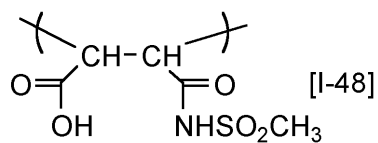
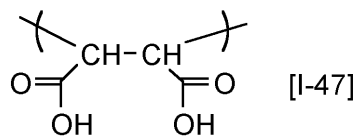
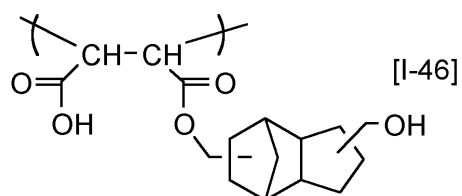
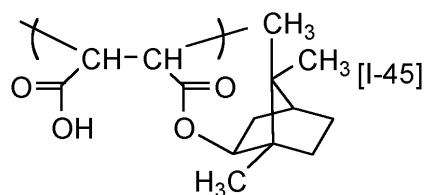
30



40

【 0 0 7 9 】

【 化 4 0 】



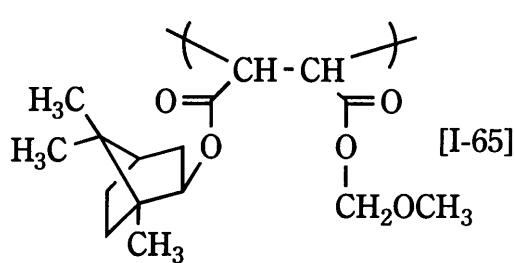
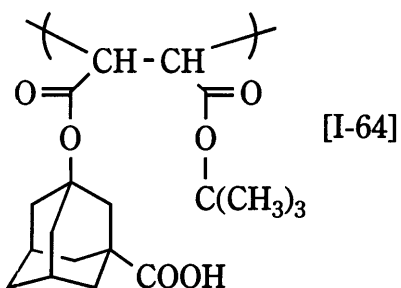
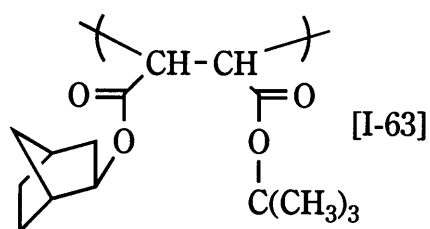
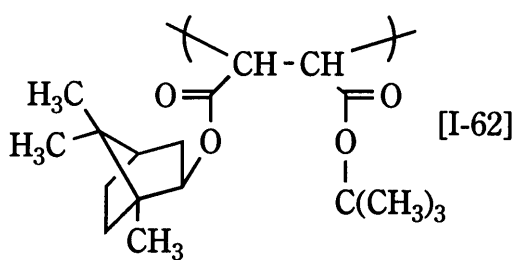
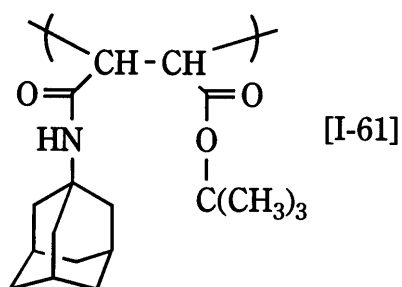
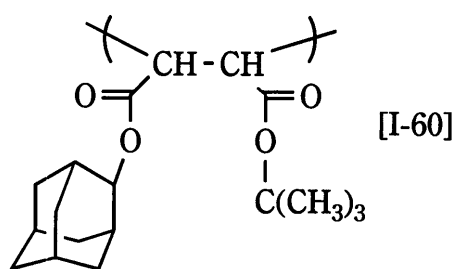
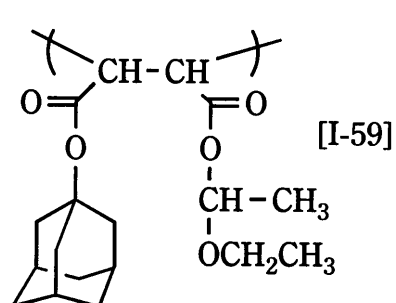
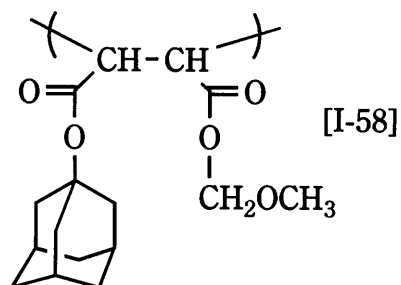
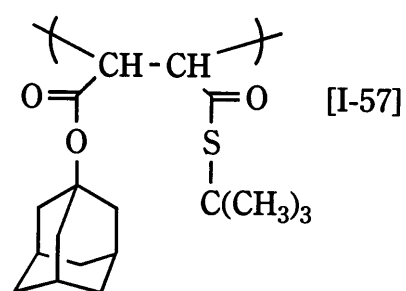
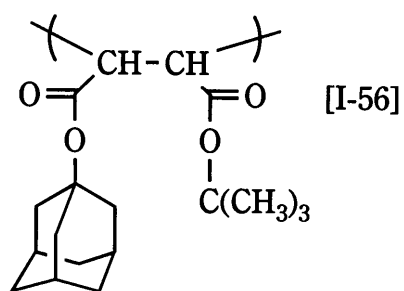
【 0 0 8 0 】

【 化 4 1 】

10

20

30



【 0 0 8 1 】

上記一般式 (I b) で表される繰り返し単位 of 具体例として次の [I ' - 1] ~ [I ' - 7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

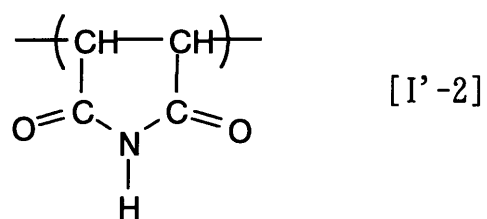
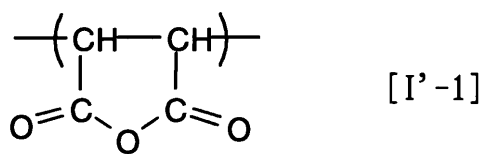
【 化 4 2 】

10

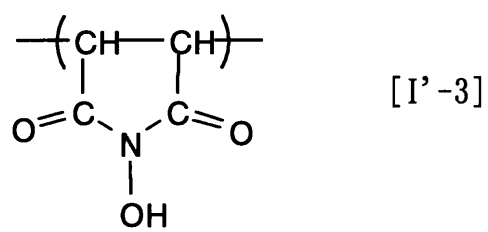
20

30

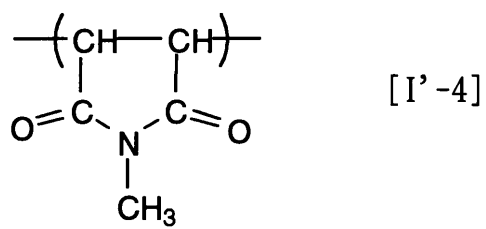
40



10



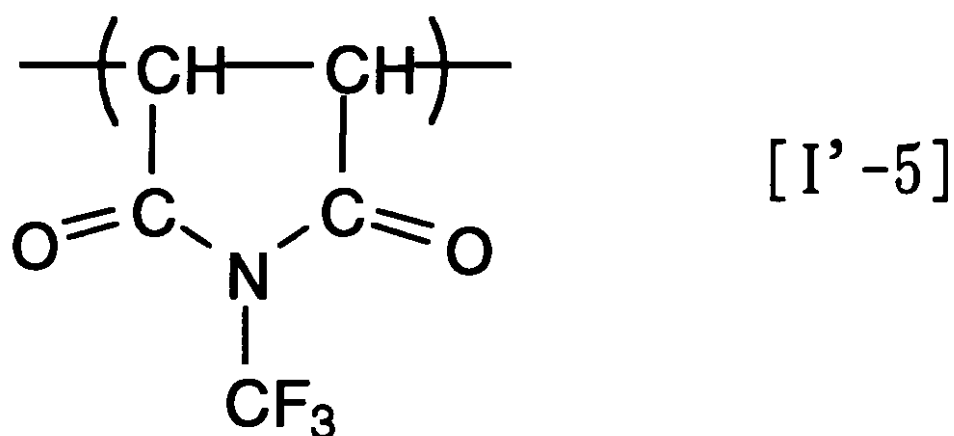
20



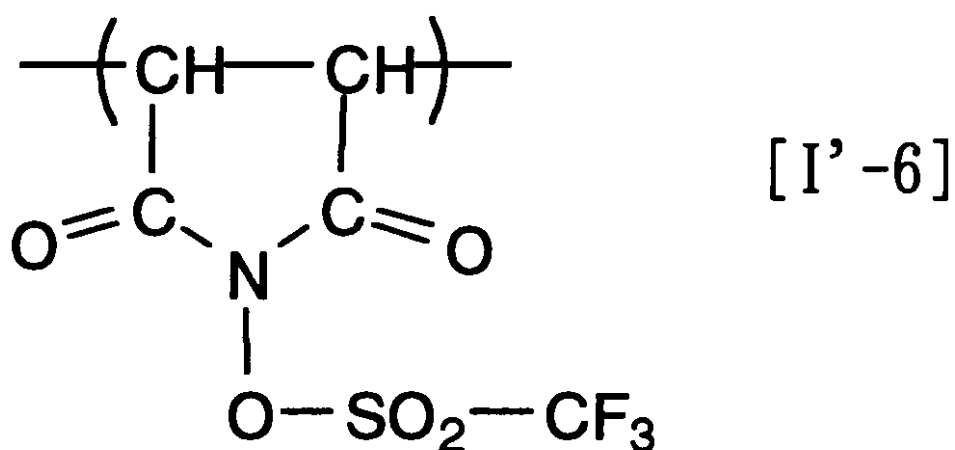
【 0 0 8 3 】

30

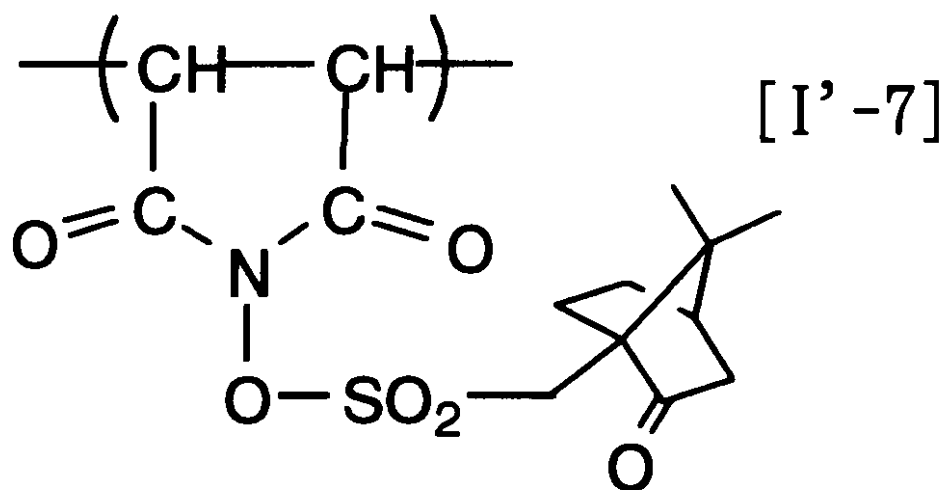
【 化 4 3 】



10



20



30

40

【 0 0 8 4 】

上記一般式(II)において、 R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す

50

。

【 0 0 8 5 】

上記 R_{11} 、 R_{12} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11} 、 R_{12} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。

【 0 0 8 6 】

上記 R_{11} 、 R_{12} のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

10

【 0 0 8 7 】

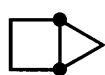
上記 Z の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

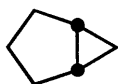
20

【 0 0 8 8 】

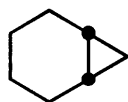
【 化 4 4 】



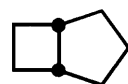
(1)



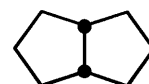
(2)



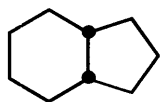
(3)



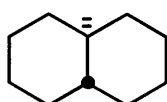
(4)



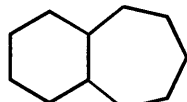
(5)



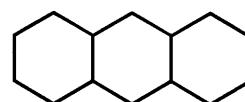
(6)



(7)

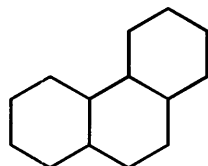


(8)

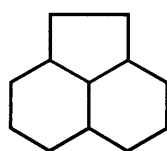


(9)

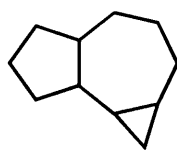
10



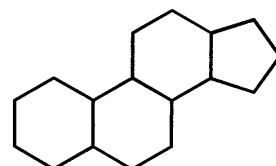
(10)



(11)

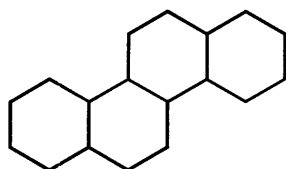


(12)

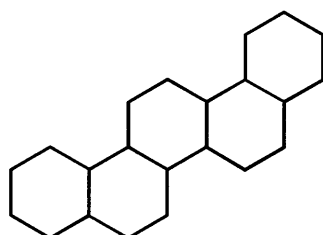


(13)

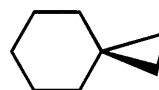
20



(14)



(15)



(16)



(17)



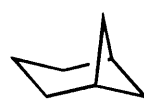
(18)



(19)



(20)



(21)



(22)

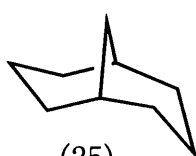
30



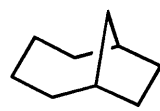
(23)



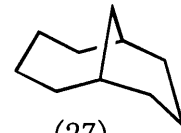
(24)



(25)



(26)

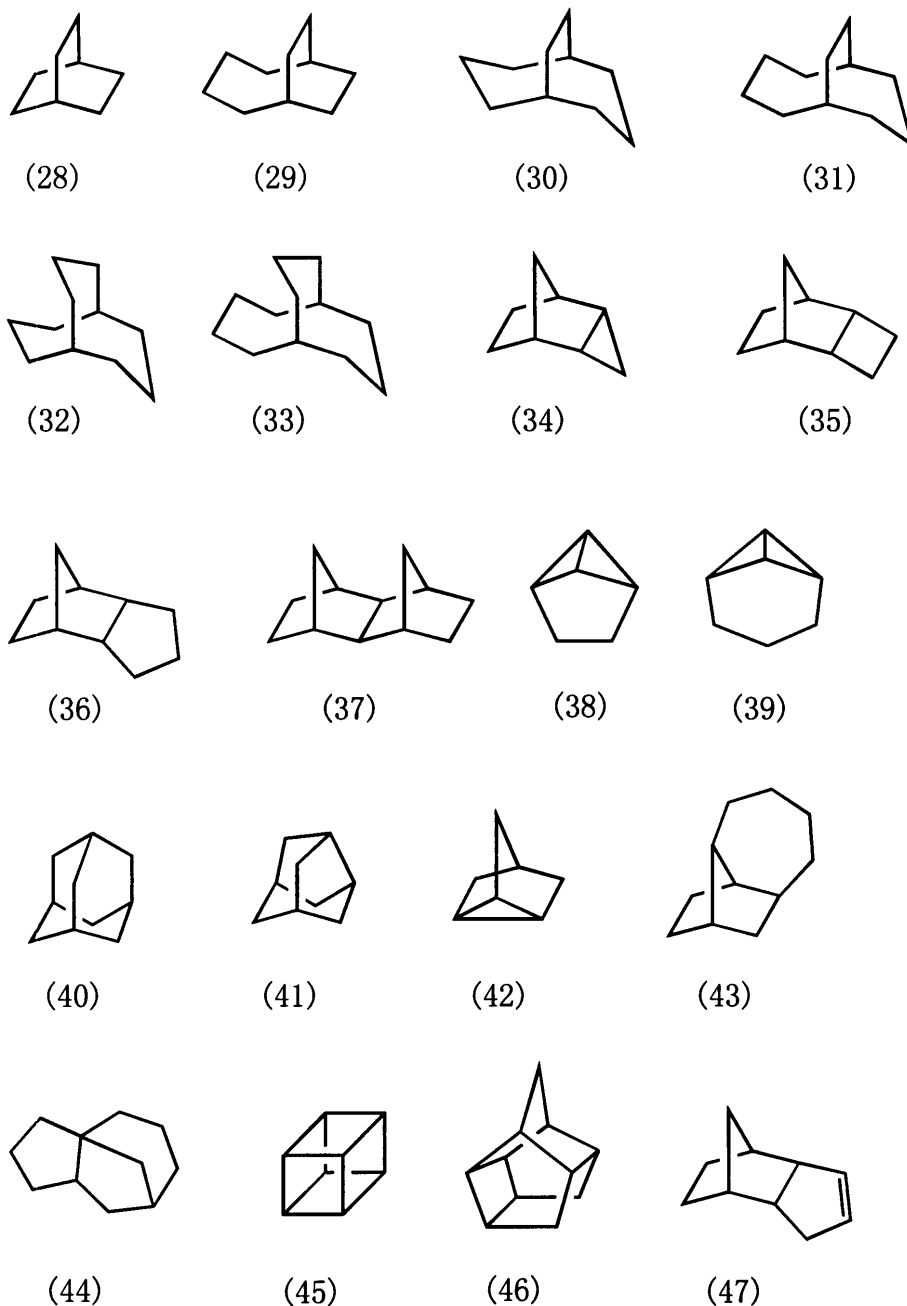


(27)

40

【 0 0 8 9 】

【 化 4 5 】



【 0 0 9 0 】

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(1 0)、(1 3)、(1 4)、(1 5)、(2 3)、(2 8)、(3 6)、(3 7)、(4 2)、(4 7)が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(II - A)あるいは(II - B)中の $R_{13} \sim R_{16}$ を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II - A)あるいは(II - B)で表される繰り返し単位が更に好ましく、これによりコンタクトホールパターン等のパターン解像性が改良できる。

上記一般式(II - A)あるいは(II - B)において、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ (R_5 は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記一般式(I)における同様の $-Y$ 基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{17}$ 、又は置換基を有して

10

20

30

40

50

もよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。nは0又は1を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。 R_{17} は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ (R_5 、 R_6 は前記と同義である)又は上記一般式(Ia)の-Y基を表す。Aは、単結合または2価の連結基を表す。

【0092】

重合体(B-1)において、酸分解性基は、上記 $-C(=O)-X-A-R_1$ 、 $-C(=O)-X-A-R_2$ に含まれてもよいし、一般式(II)のZの置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される。

10

式中、 R_0 としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-(β -ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げることができる。 X_1 は、上記Xと同義である。

【0093】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

20

【0094】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0095】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

30

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5~12の環が挙げられる。

【0096】

上記 R_{17} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0097】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

40

【0098】

上記Aの2価の連結基としては、上記一般式(Ia)におけるAの2価の連結基と同様に、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から

50

選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、上記一般式(I a)におけるAの2価の連結基のものと同様のものが挙げられる。

【0099】

重合体(B-1)においては、酸の作用により分解する基は、一般式(I a)で表される繰り返し単位、一般式(I b)で表される繰り返し単位、一般式(II)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0100】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)における $R_{13} \sim R_{16}$ の各種置換基は、上記一般式(II)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

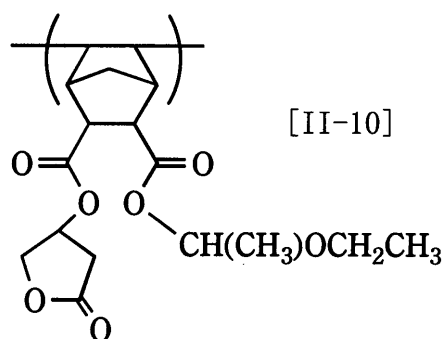
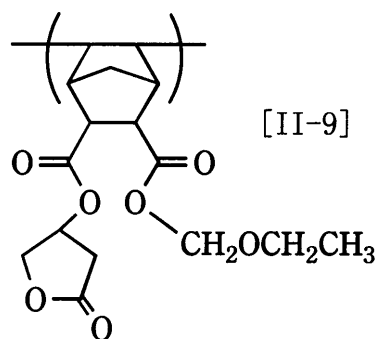
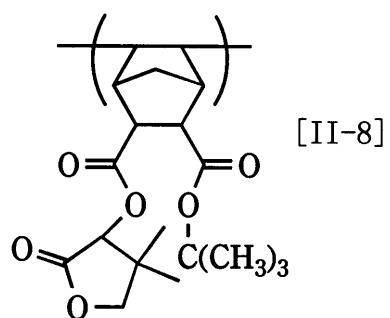
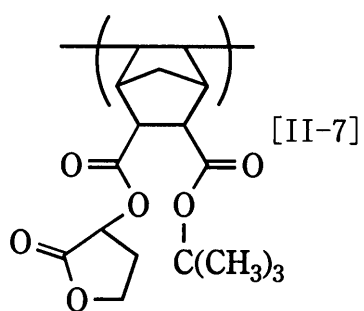
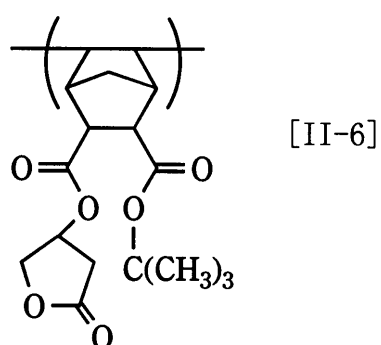
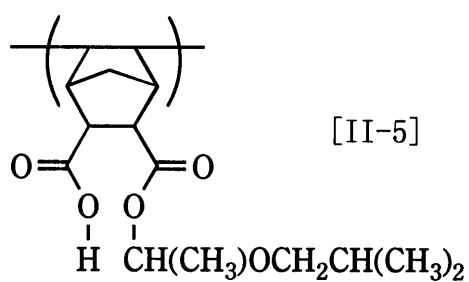
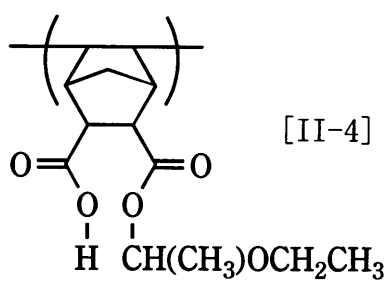
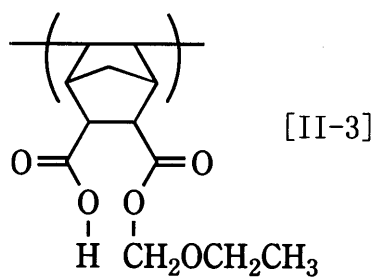
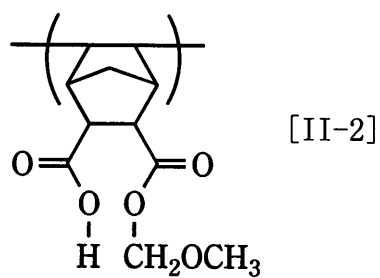
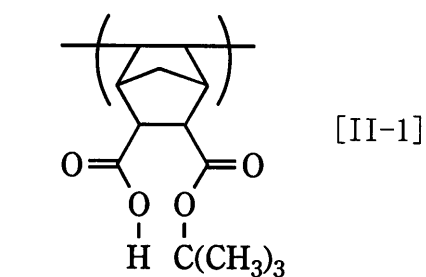
10

【0101】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の実例として次の[II-1]～[II-166]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0102】

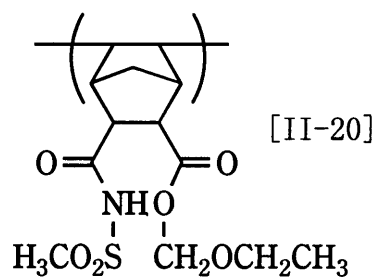
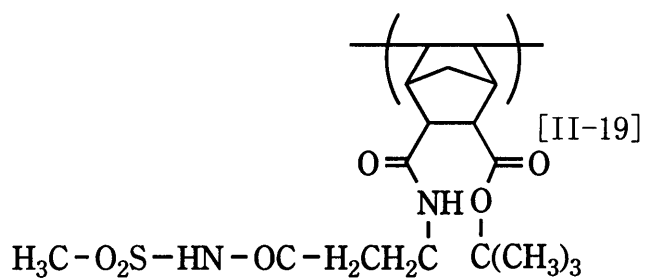
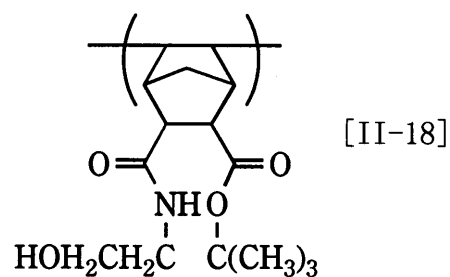
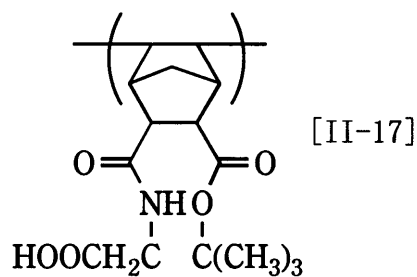
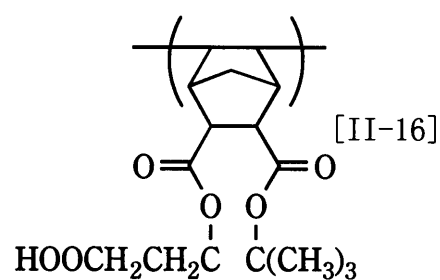
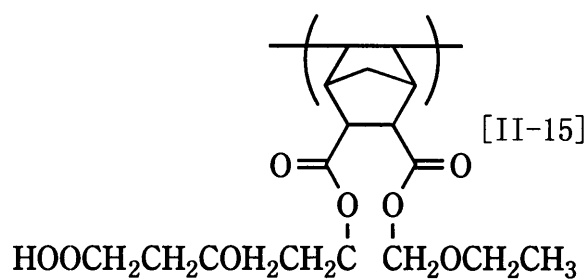
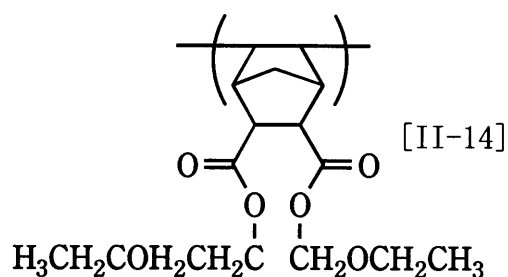
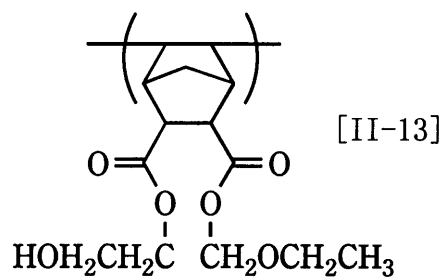
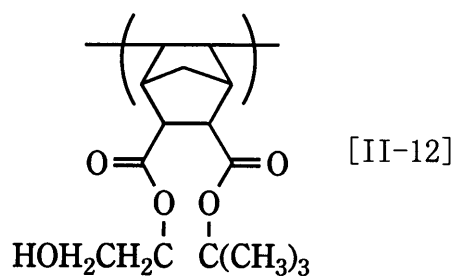
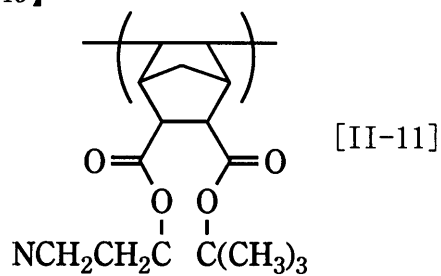
【化46】



【 0 1 0 3 】

【 化 4 7 】

【化 48】



【 0 1 0 4 】

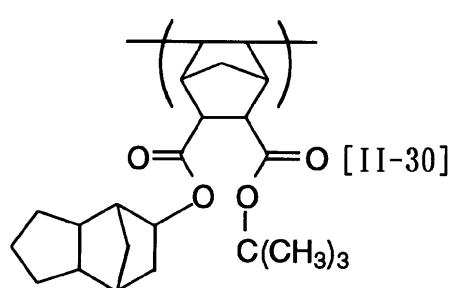
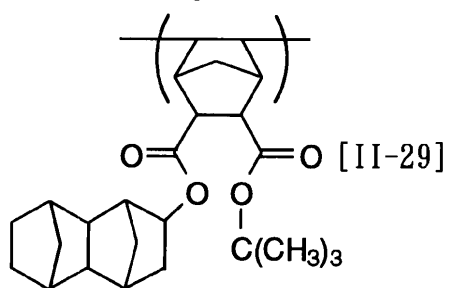
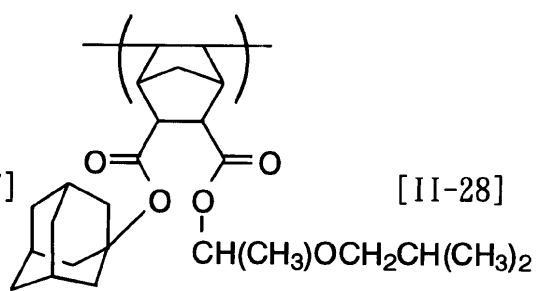
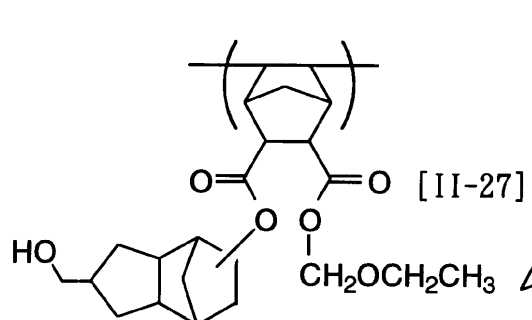
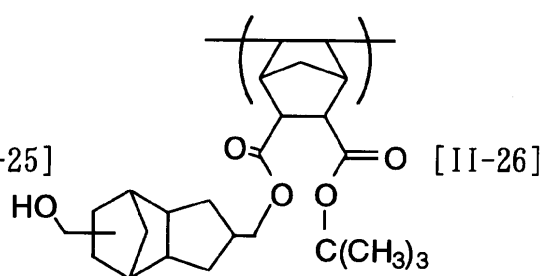
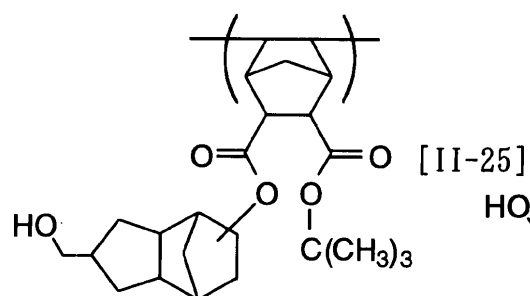
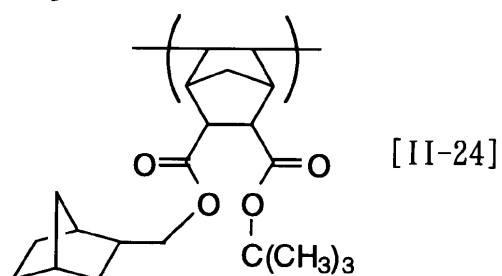
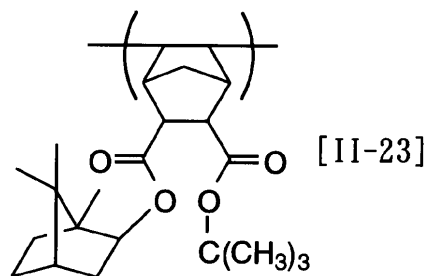
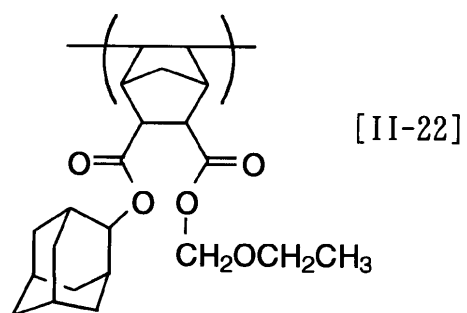
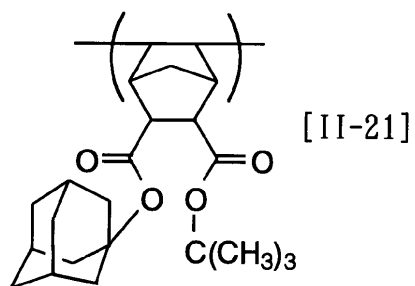
【 化 4 8 】

10

20

30

40



【 0 1 0 5 】

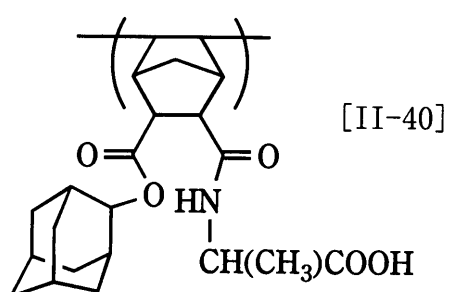
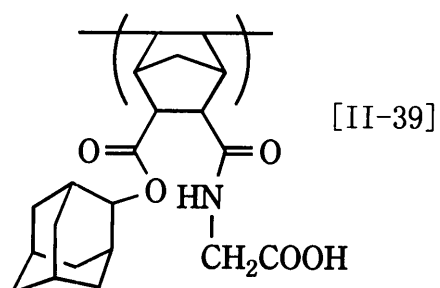
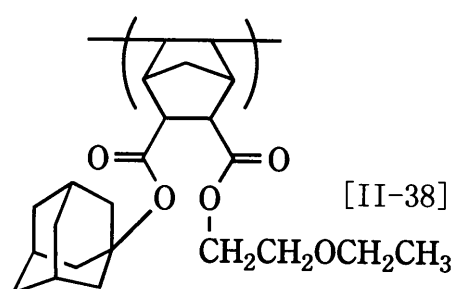
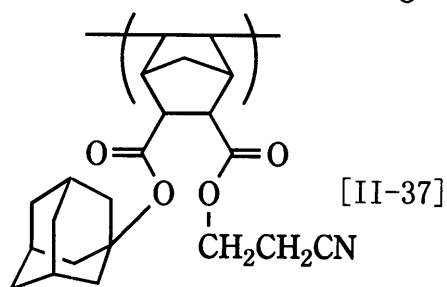
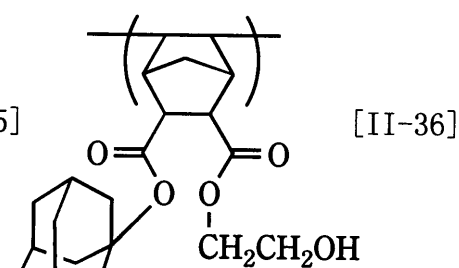
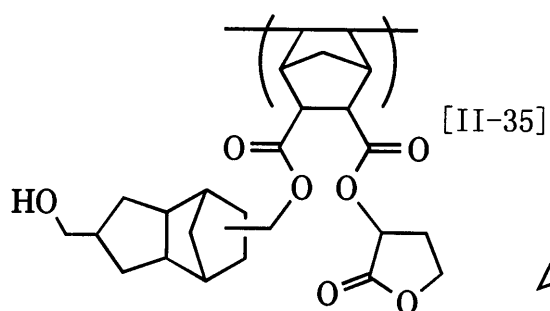
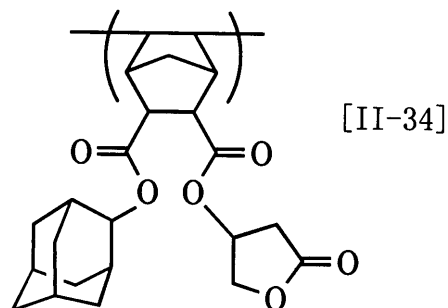
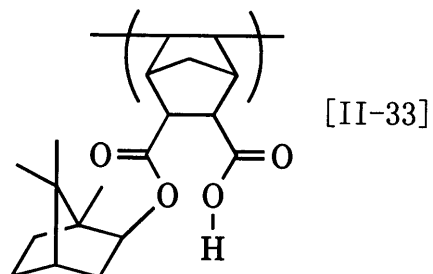
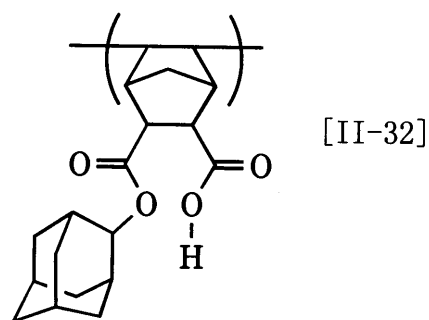
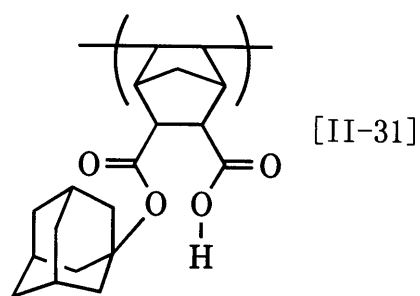
【 化 4 9 】

10

20

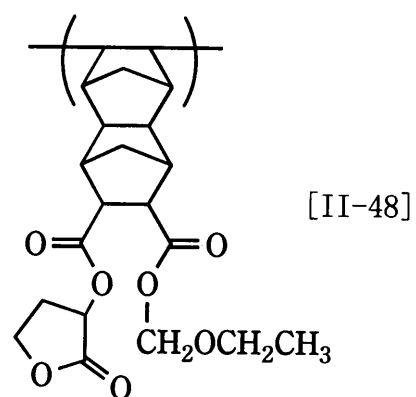
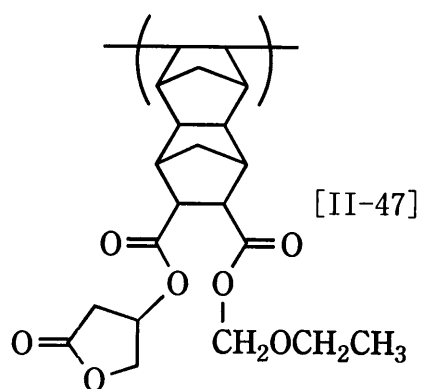
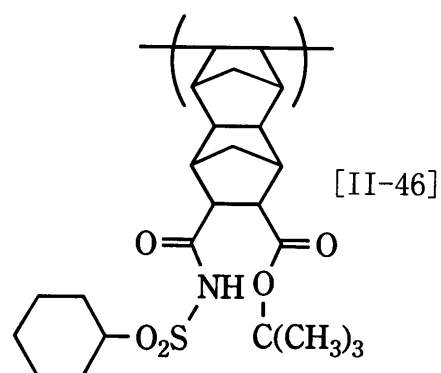
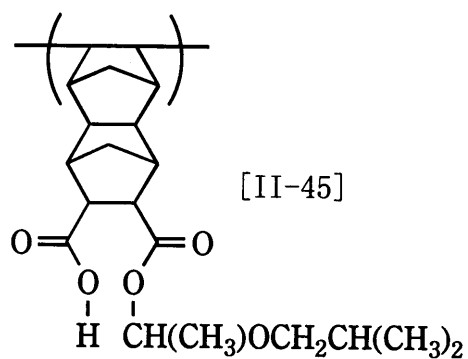
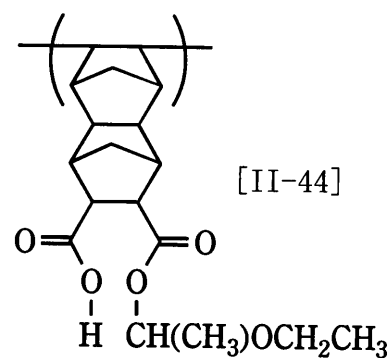
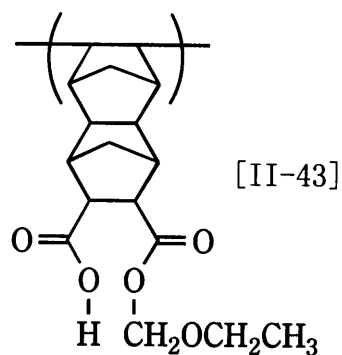
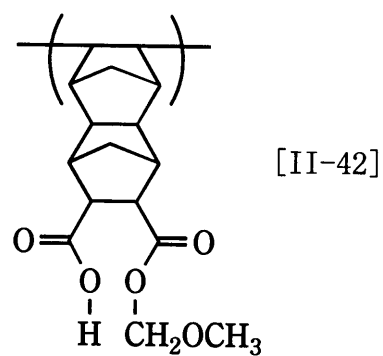
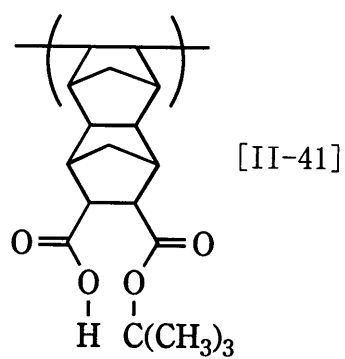
30

40

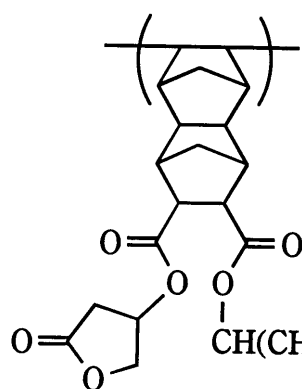


【 0 1 0 6 】

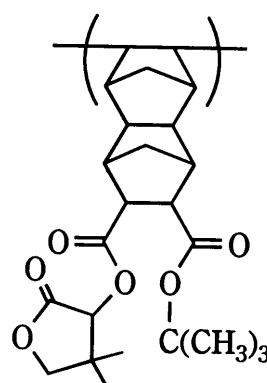
【 化 5 0 】



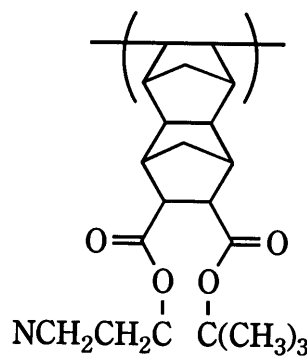
【 0 1 0 7 】
【 化 5 1 】



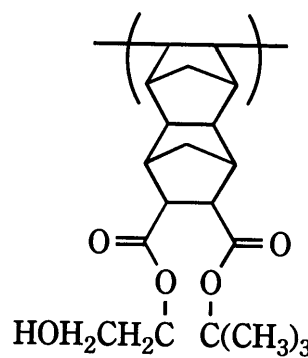
[II-49]



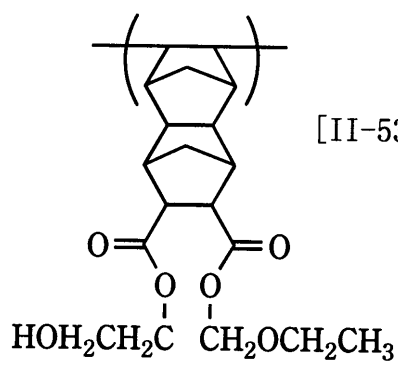
[II-50]



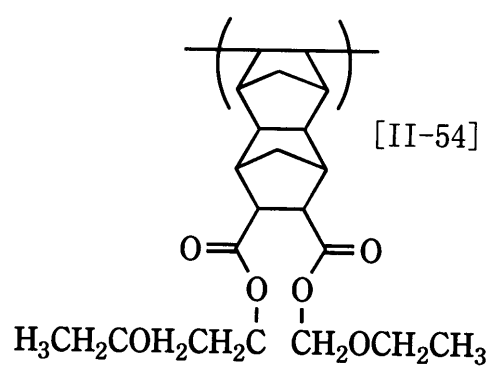
[II-51]



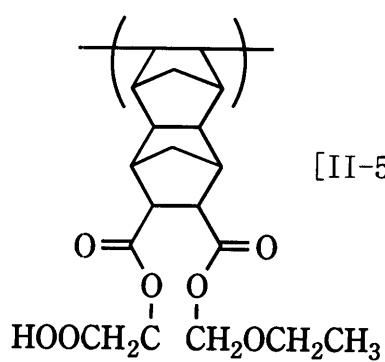
[II-52]



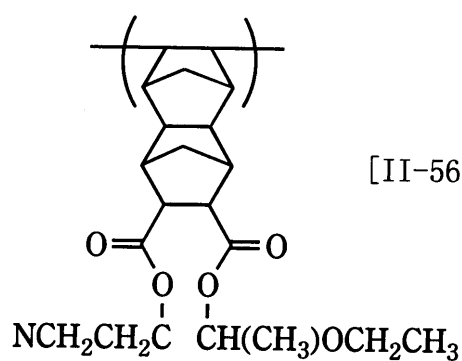
[II-53]



[II-54]



[II-55]



[II-56]

【 0 1 0 8 】

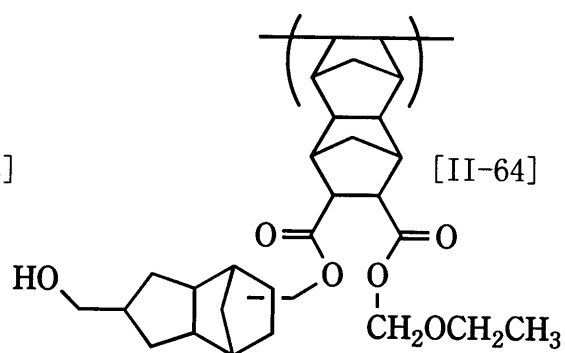
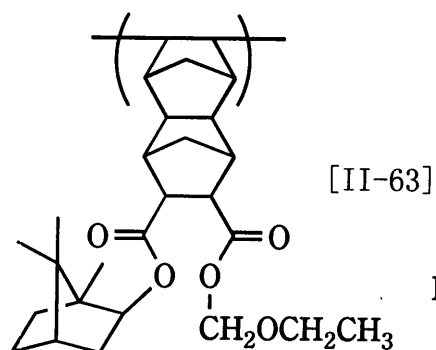
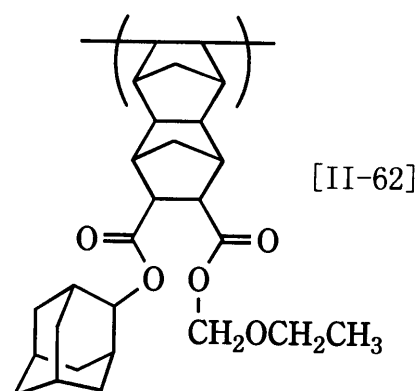
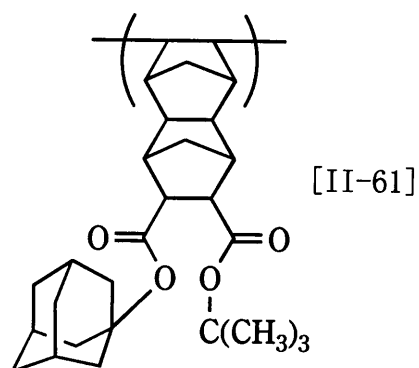
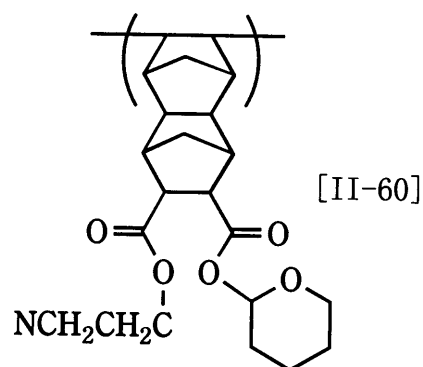
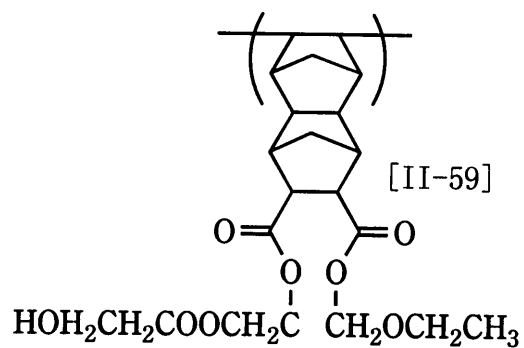
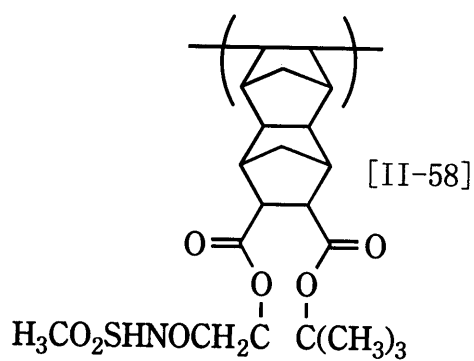
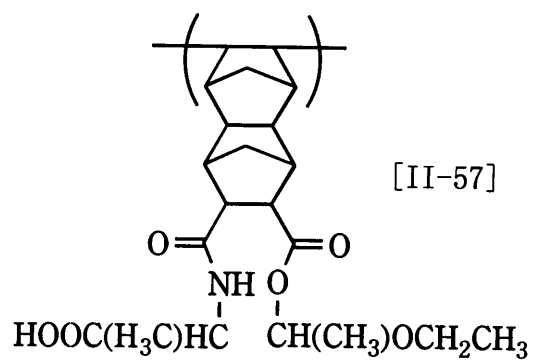
【 化 5 2 】

10

20

30

40



【 0 1 0 9 】

【 化 5 3 】

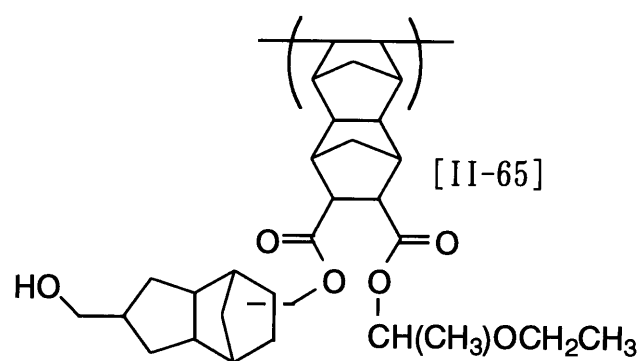
10

20

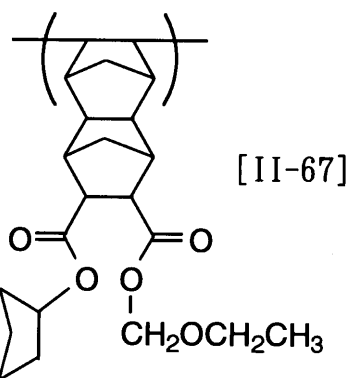
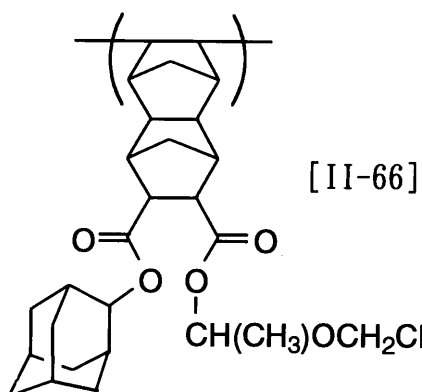
30

40

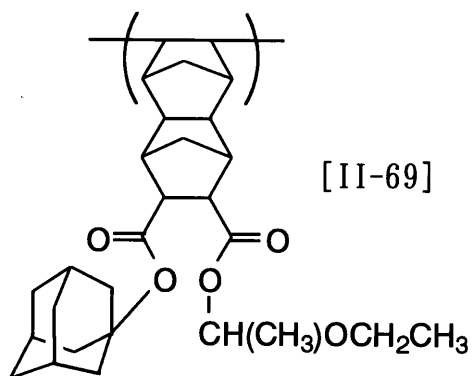
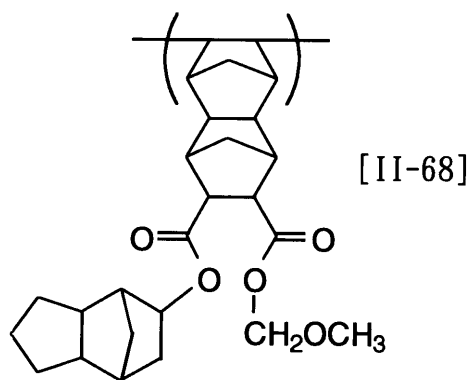
【化 5 4】



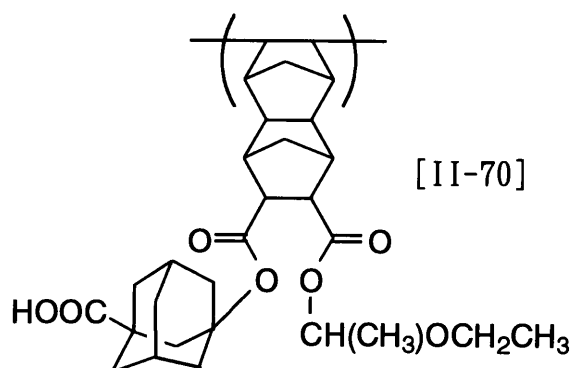
10



20



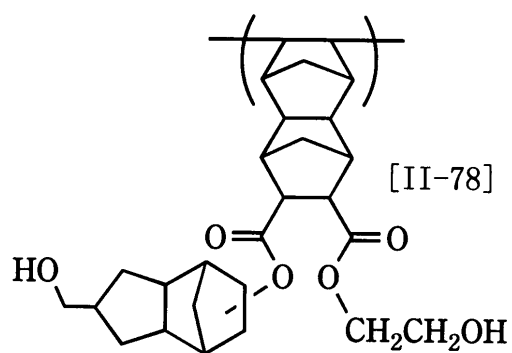
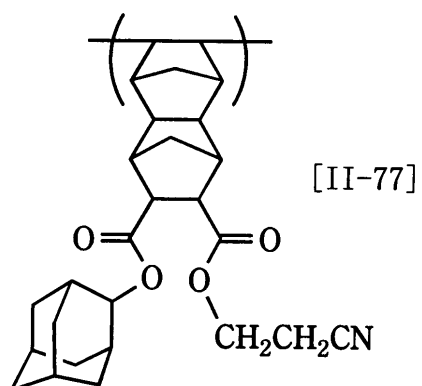
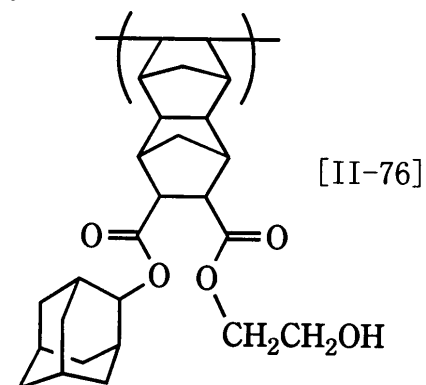
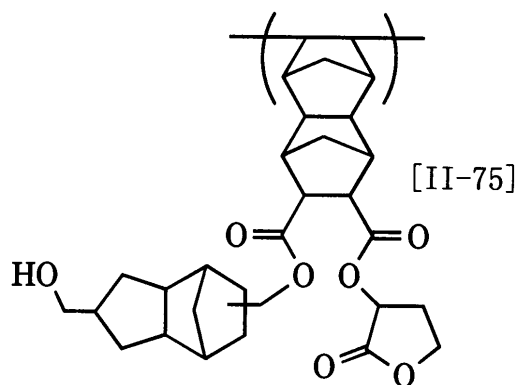
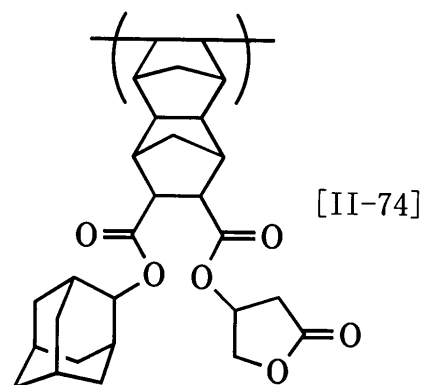
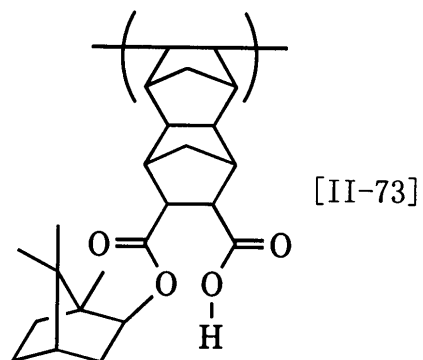
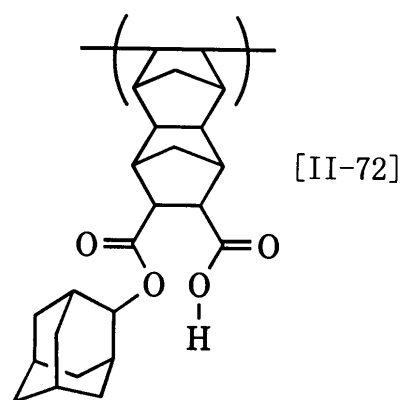
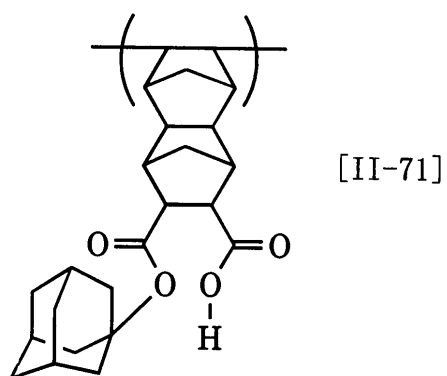
30



40

【 0 1 1 0 】

【 化 5 4 】



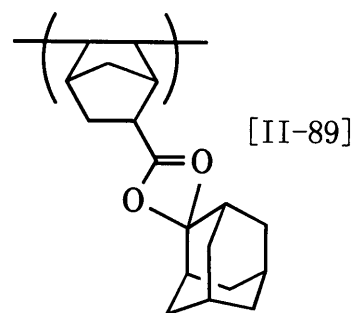
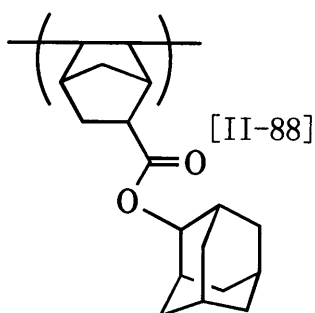
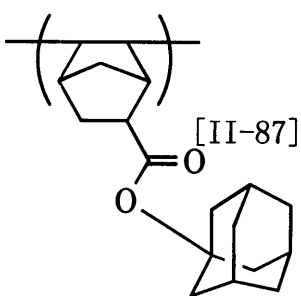
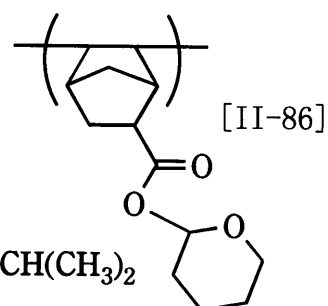
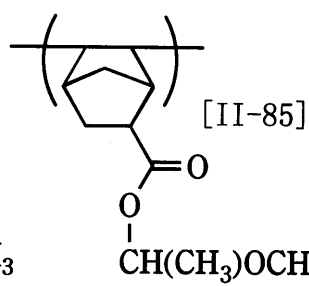
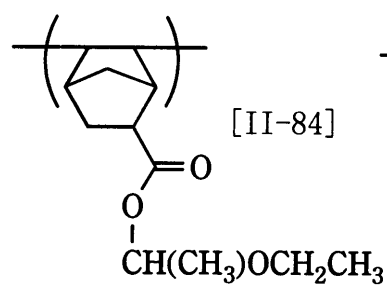
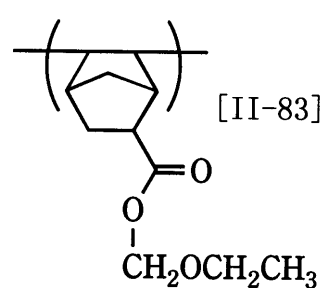
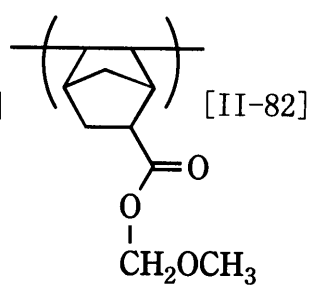
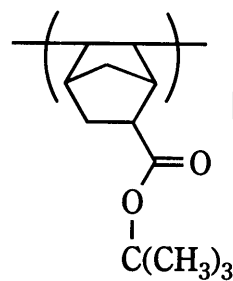
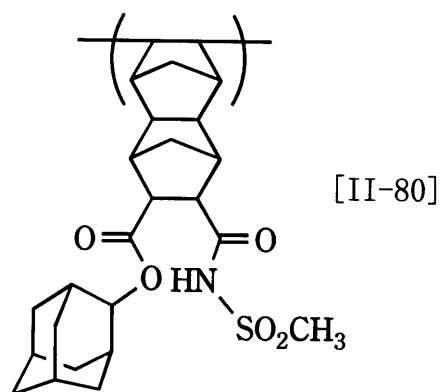
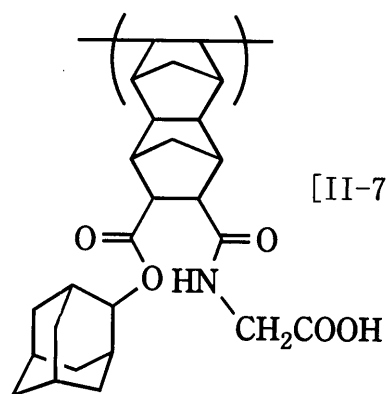
【 0 1 1 1 】
【 化 5 5 】

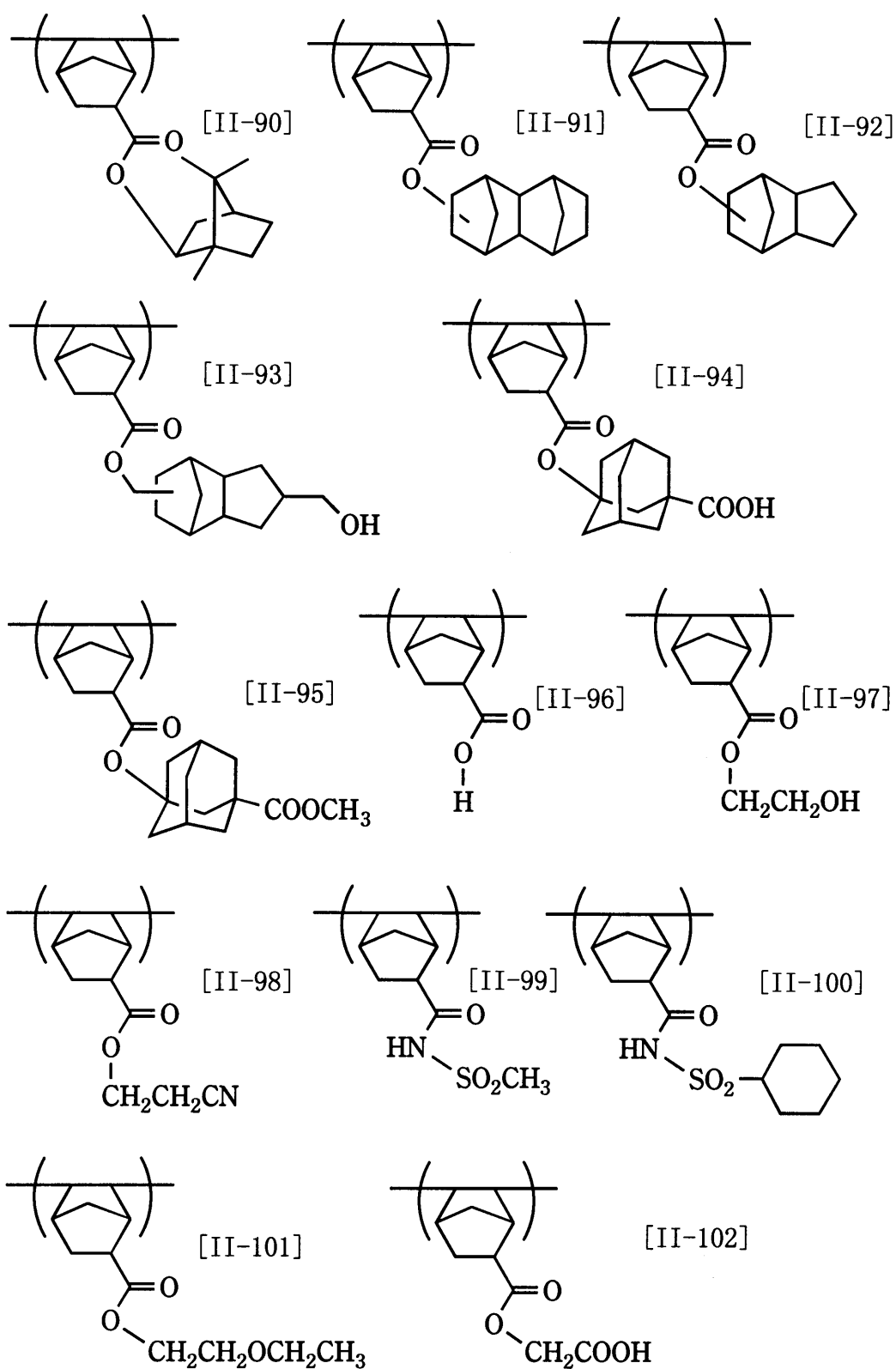
10

20

30

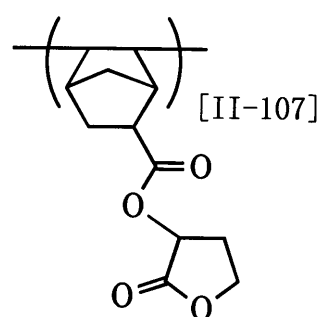
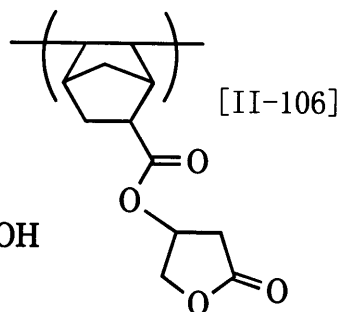
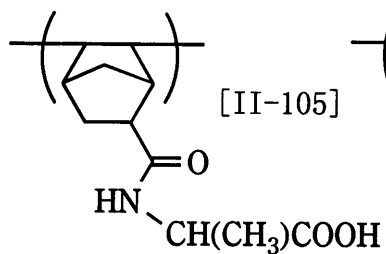
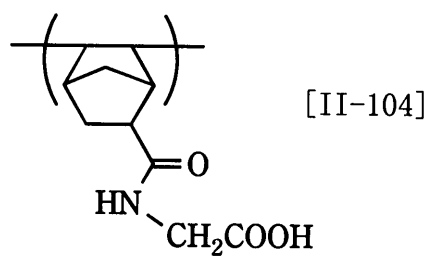
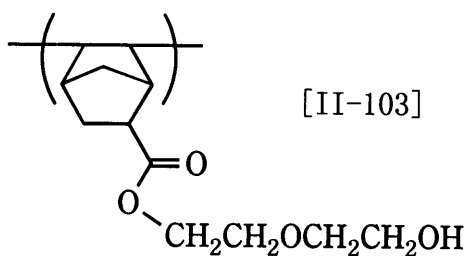
40



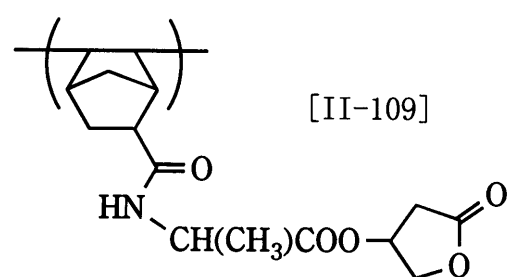
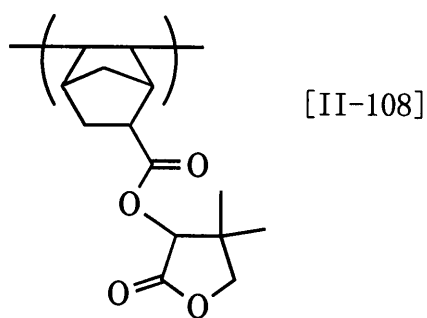


【 0 1 1 3 】

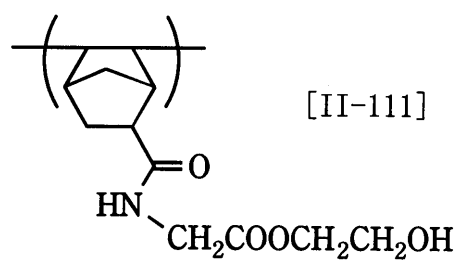
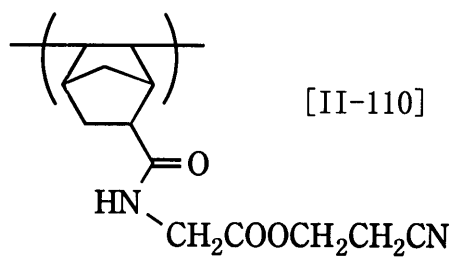
【 化 5 7 】



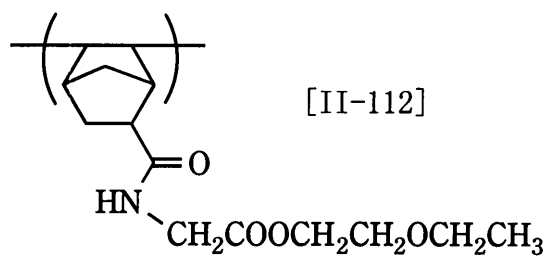
10



20



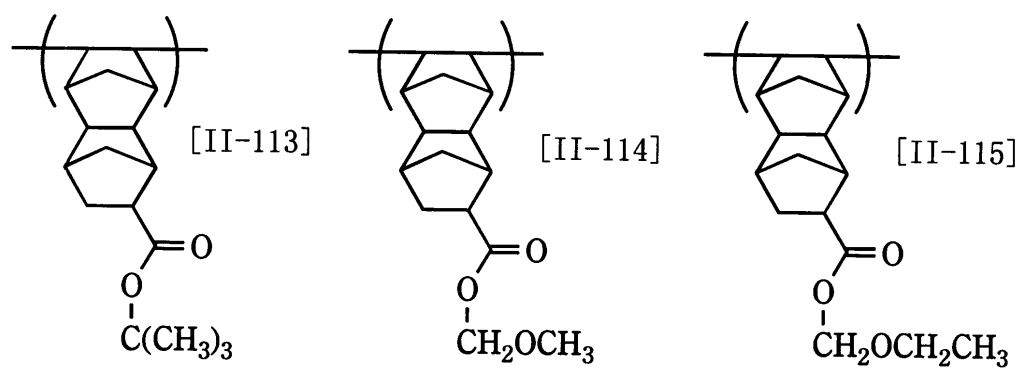
30



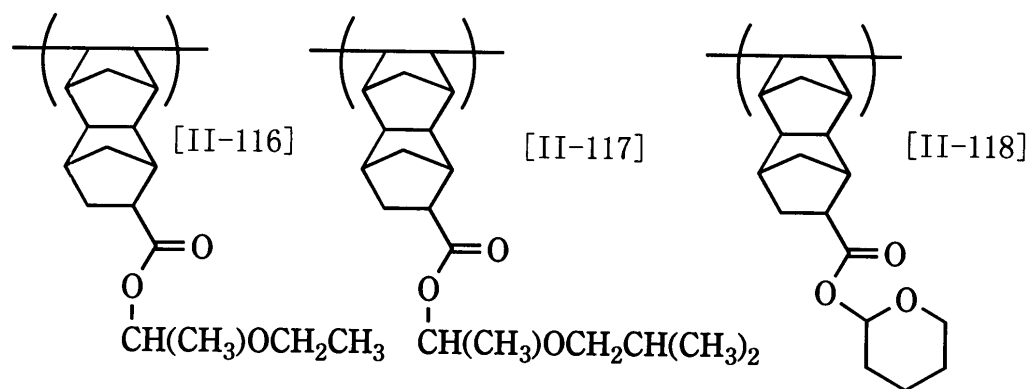
40

【 0 1 1 4 】

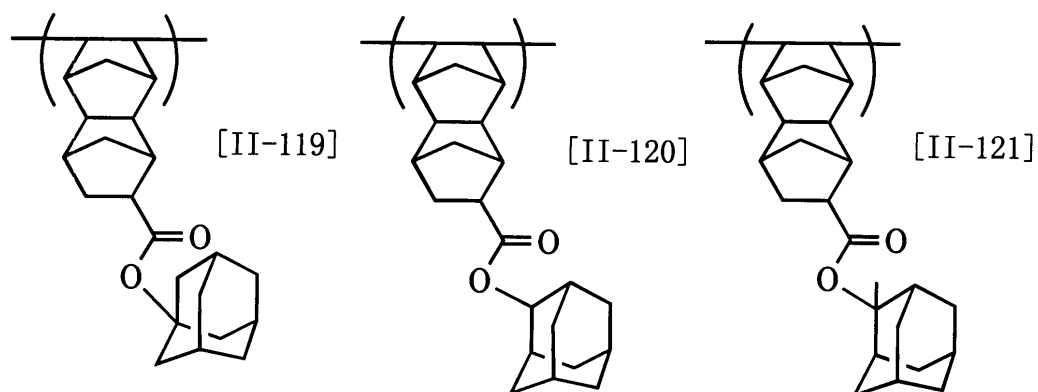
【 化 5 8 】



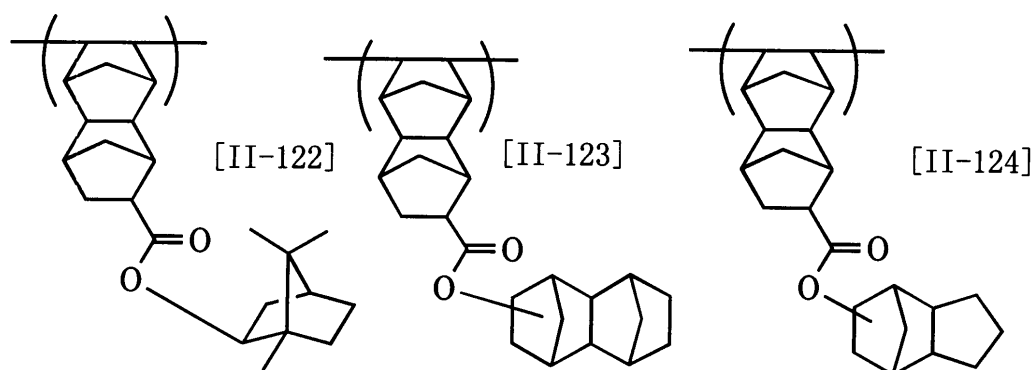
10



20



30

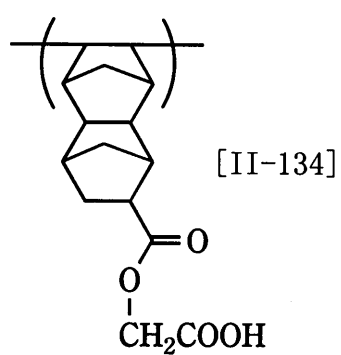
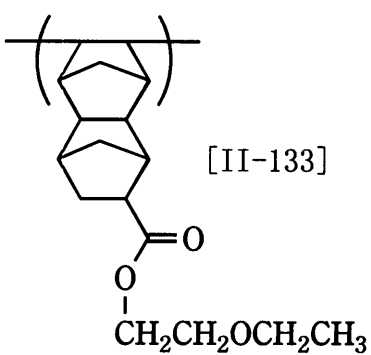
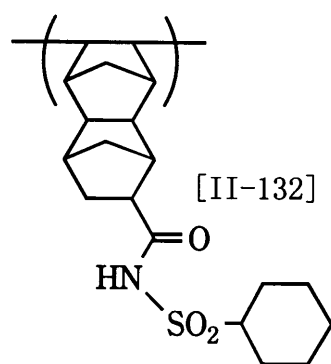
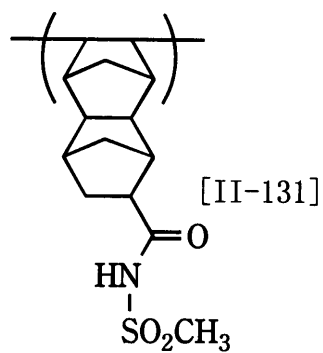
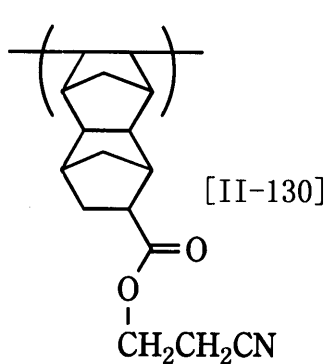
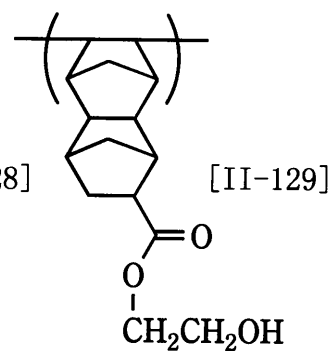
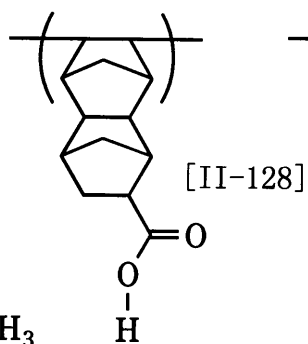
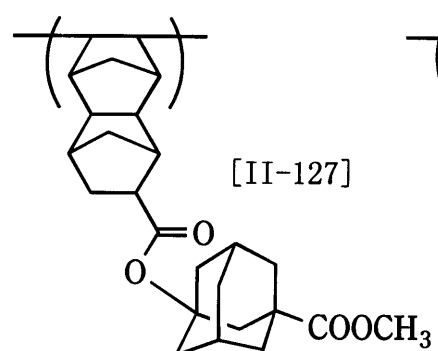
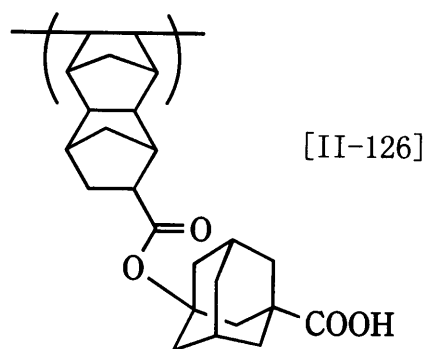
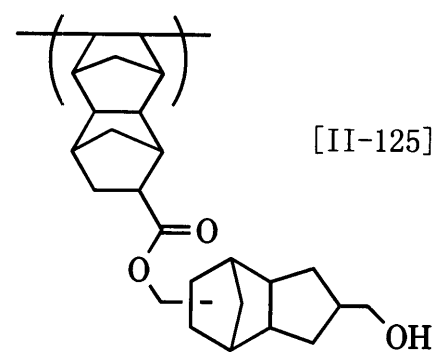


40

【 0 1 1 5 】

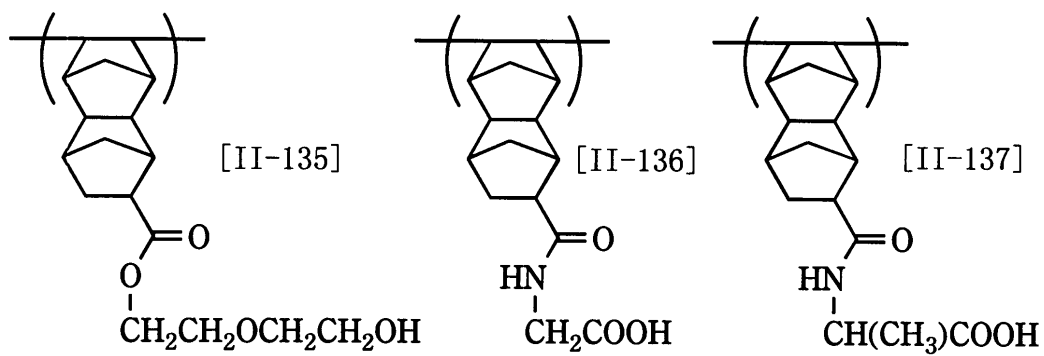
【 化 5 9 】

【化 60】

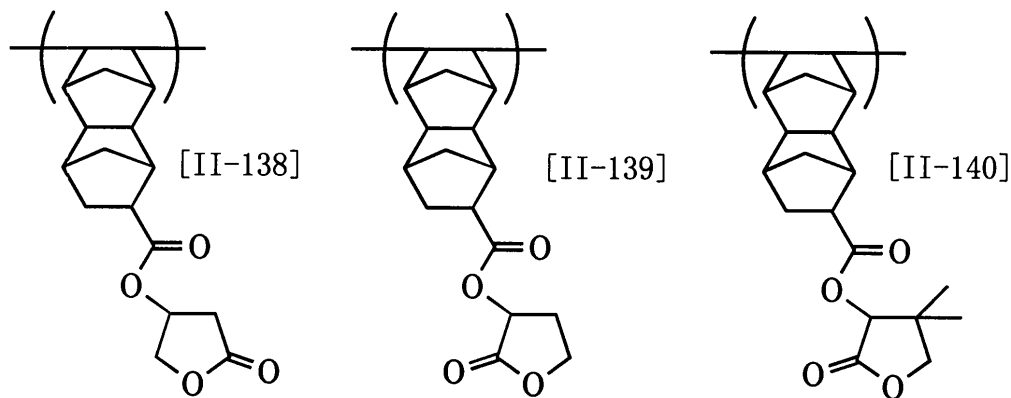


【 0 1 1 6 】

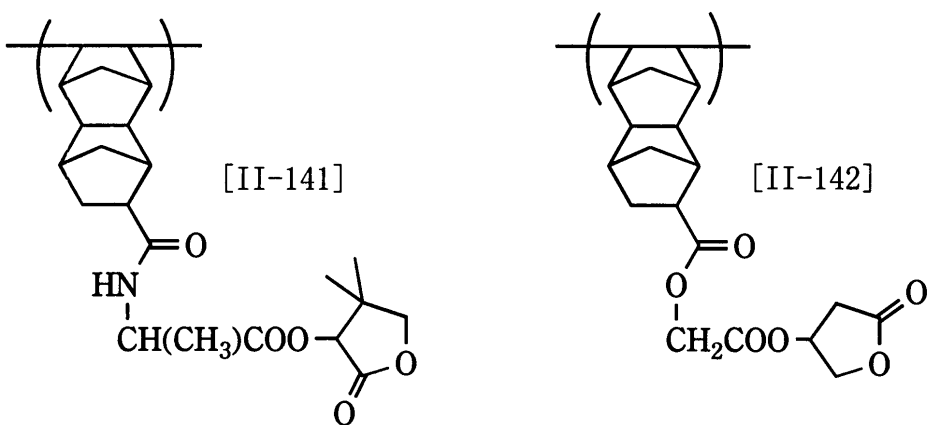
【 化 6 0 】



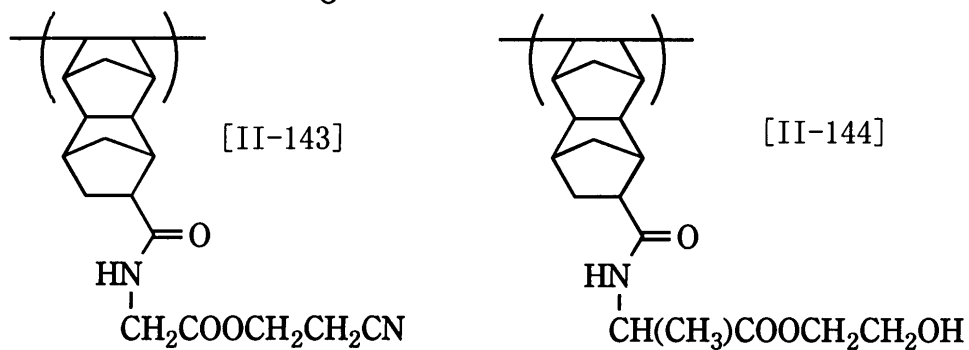
10



20



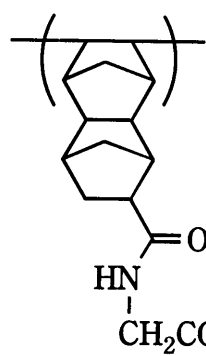
30



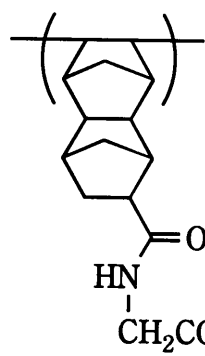
40

【 0 1 1 7 】

【 化 6 1 】



[II-145]

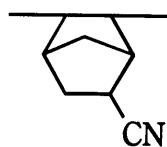


[II-146]

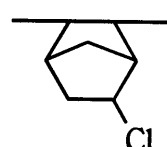
10



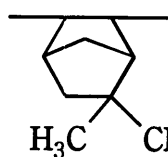
[II-147]



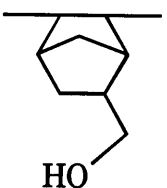
[II-148]



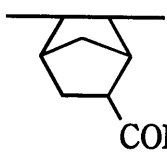
[II-149]



[II-149]

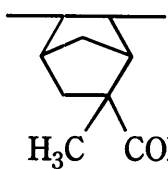


[II-150]

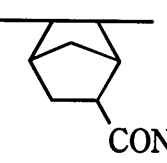


[II-151]

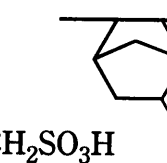
20



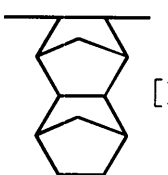
[II-152]



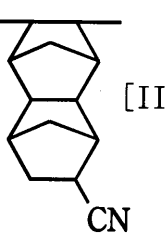
[II-153]



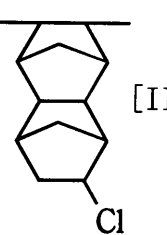
[II-154]



[II-155]

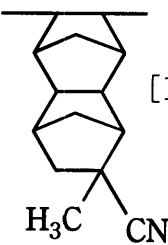


[II-156]

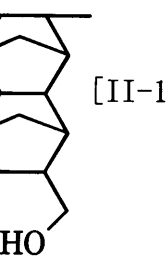


[II-157]

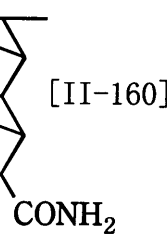
30



[II-158]



[II-159]

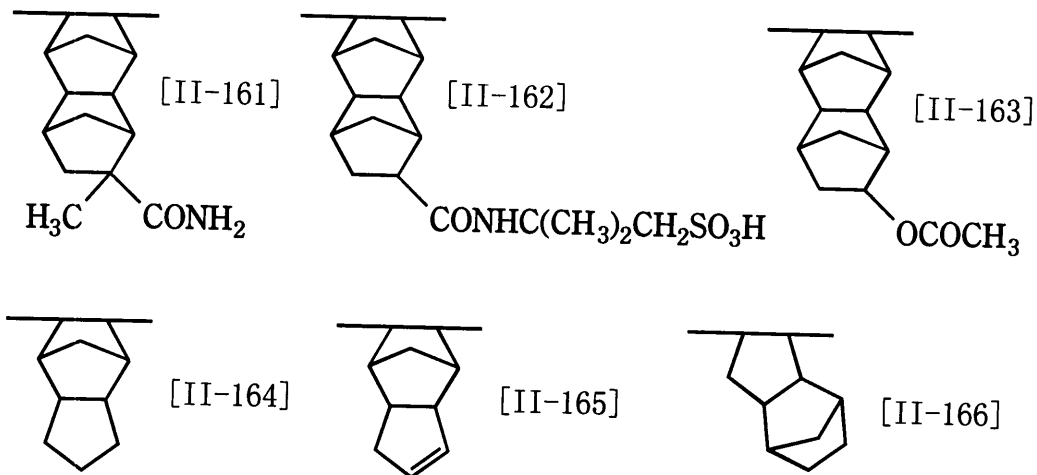


[II-160]

40

【 0 1 1 8 】

【 化 6 2 】



10

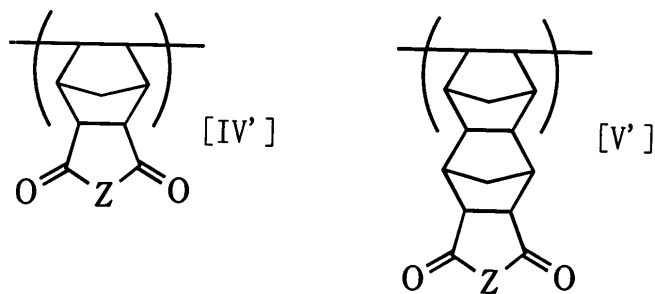
【 0 1 1 9 】

重合体 (B - 1) は、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、さらに下記一般式 (IV ')、(V ') で表される繰り返し単位を好適に含むことができる。

【 0 1 2 0 】

20

【 化 6 3 】



30

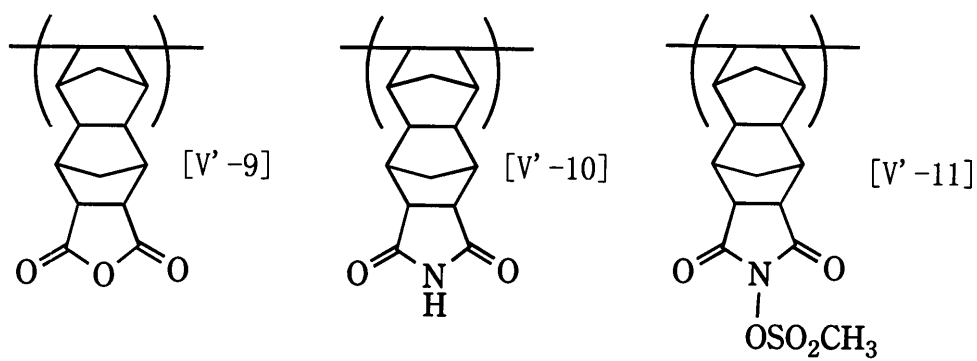
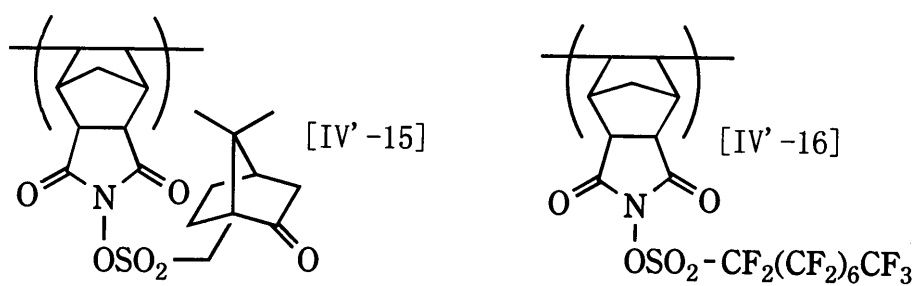
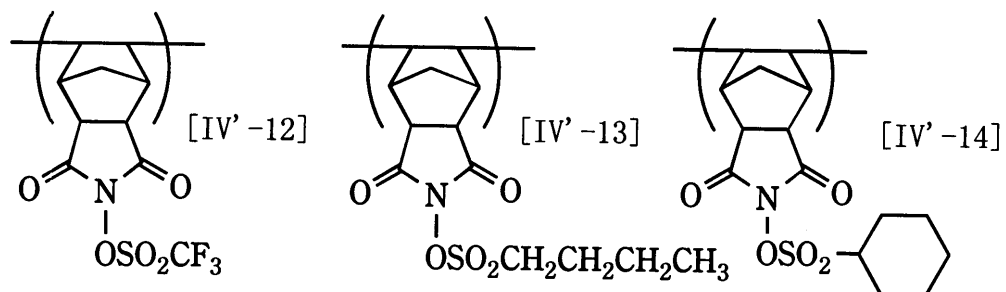
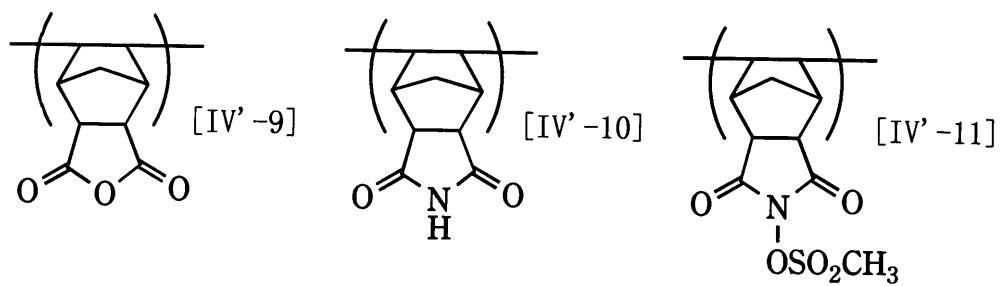
【 0 1 2 1 】

ここで式中、Z は酸素原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(-\text{R}_{50})-$ 、 $-\text{N}(-\text{OSO}_2\text{R}_{50})-$ を表し、 R_{50} も前記と同様の (置換) アルキル基、(置換) 環状炭化水素基を意味を有する。

上記一般式 (IV ')、(V ') で表される繰り返し単位的具体例として次の [IV ' - 9] ~ [IV ' - 1 6]、[V ' - 9] ~ [V ' - 1 6] が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

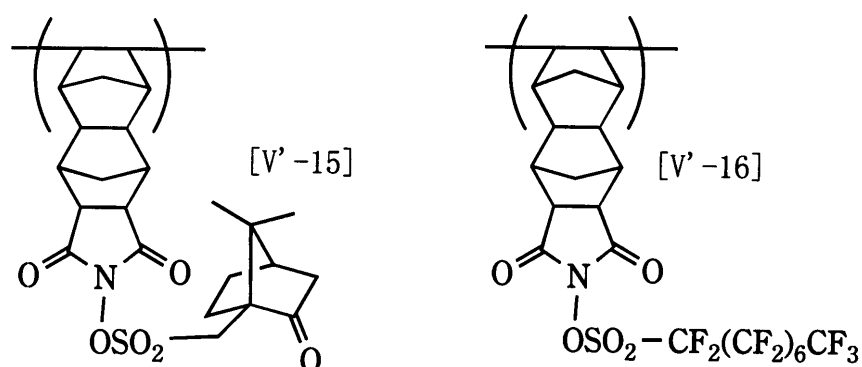
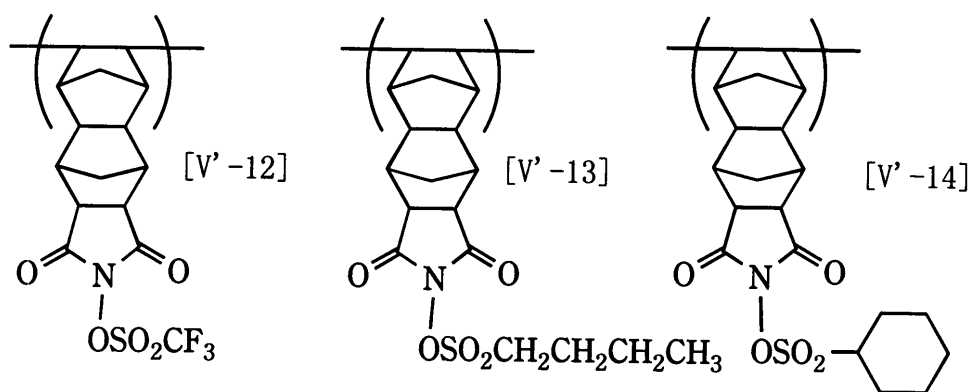
【 0 1 2 2 】

【 化 6 4 】



【 0 1 2 3 】

【 化 6 5 】



【 0 1 2 4 】

次に (B - 2) 上記一般式 (p A) で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体 (以下単に、重合体 (B - 2) ともいう) について説明する。一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{112} \sim R_{125}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

30

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

【 0 1 2 5 】

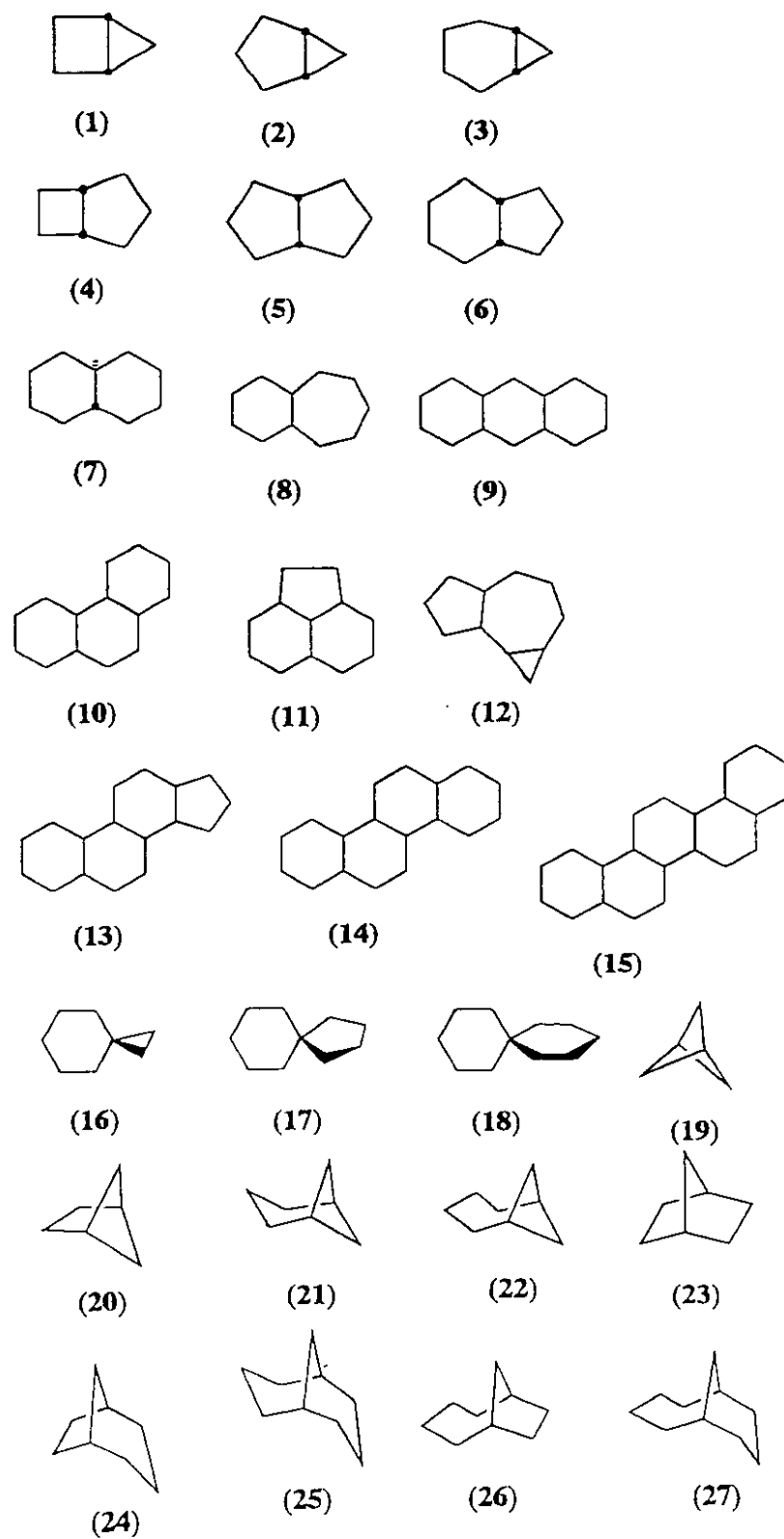
$R_{111} \sim R_{125}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

40

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【 0 1 2 6 】

【 化 6 6 】



10

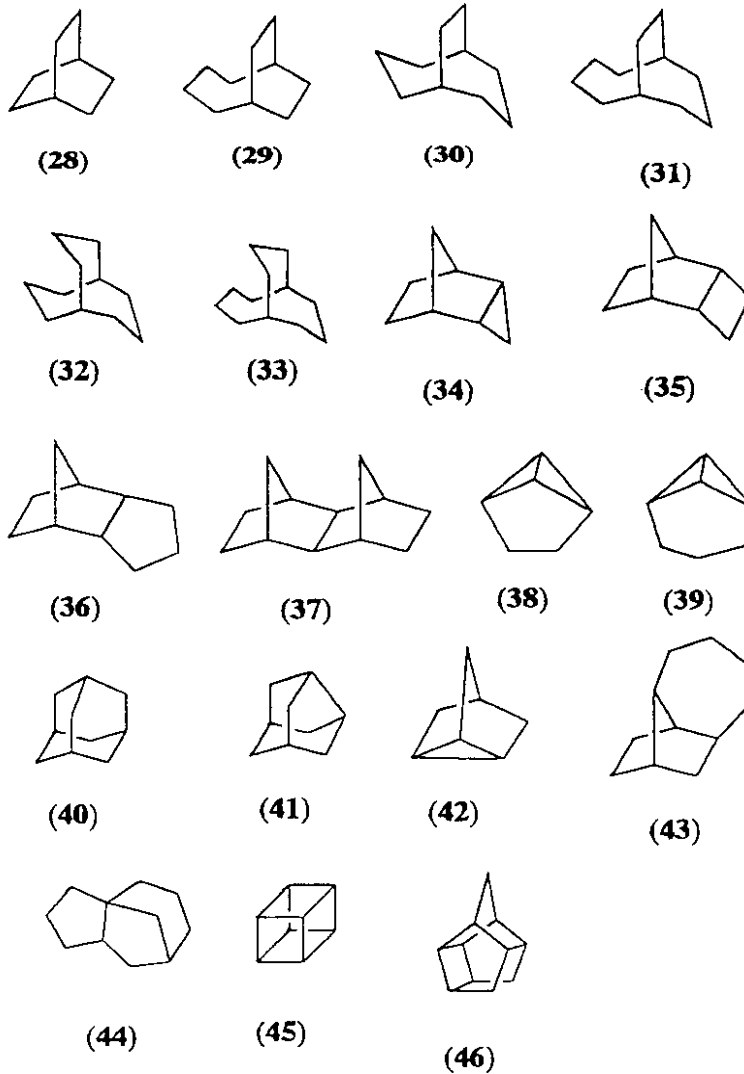
20

30

40

【 0 1 2 7 】

【 化 6 7 】



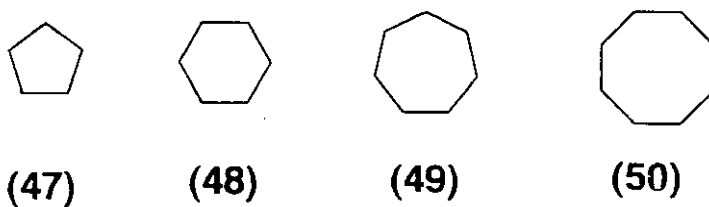
10

20

【 0 1 2 8 】

30

【 化 6 8 】



【 0 1 2 9 】

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

40

【 0 1 3 0 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

50

基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【 0 1 3 1 】

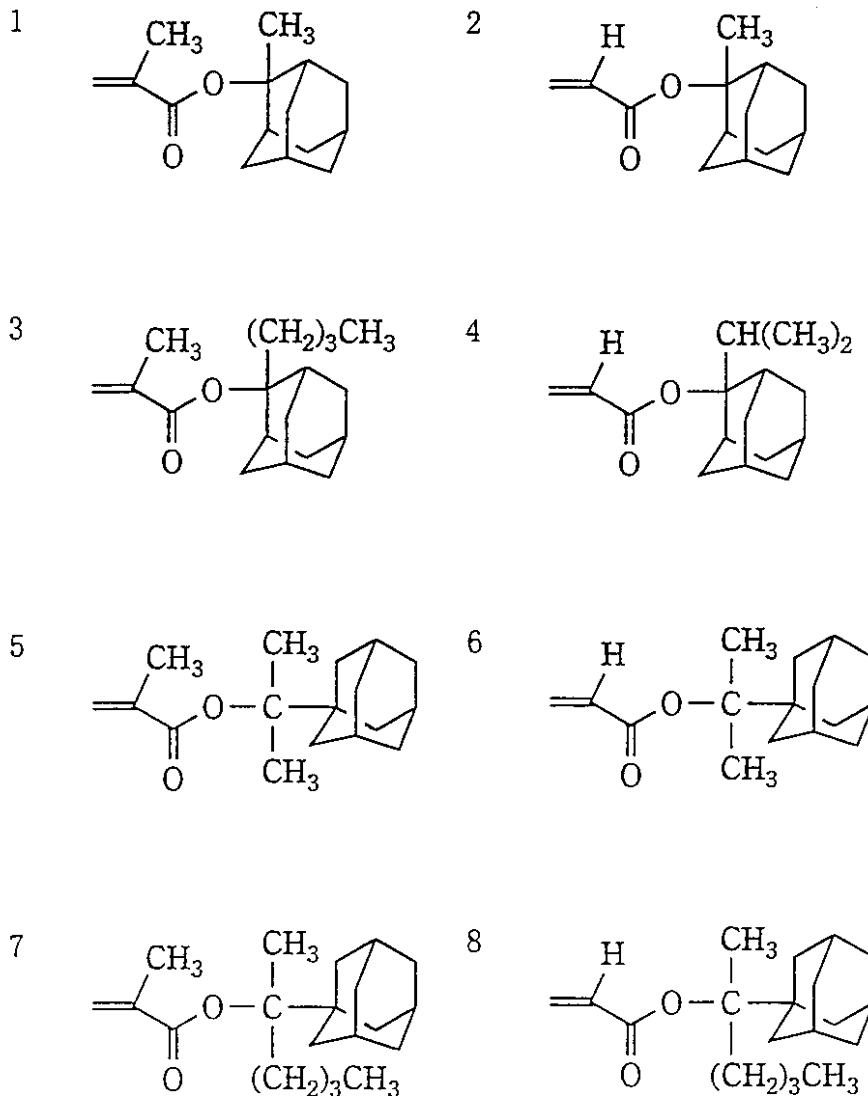
以上、一般式 (p I) ~ (p V I) について詳述したが、R a は、一般式 (p I) ~ (p V I) の中でも一般式 (p I I) で表される基であることが好ましく、これによりハーフトーン位相シフトマスクを用いてコンタクトホールパターンを形成する場合に高い解像力を有する遠紫外線用レジスト組成物を得ることができる。

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

10

【 0 1 3 2 】

【 化 6 9 】



20

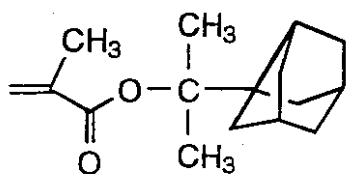
30

40

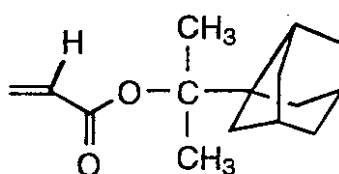
【 0 1 3 3 】

【 化 7 0 】

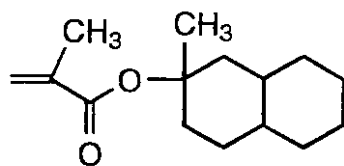
9



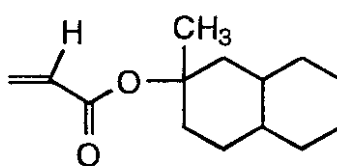
10



11

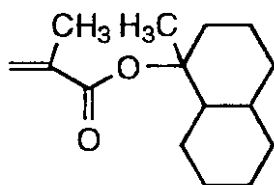


12

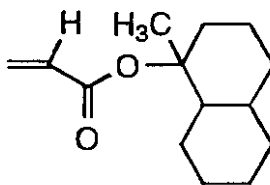


10

13

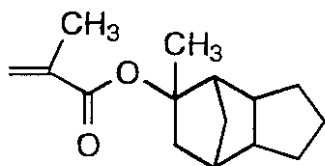


14

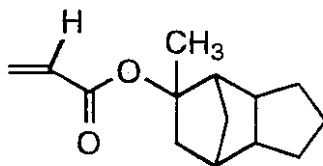


20

15



16

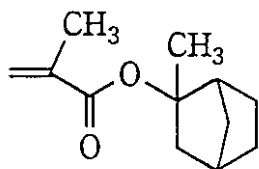


30

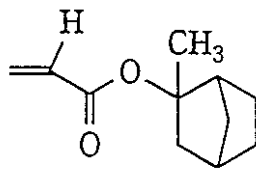
【 0 1 3 4 】

【 化 7 1 】

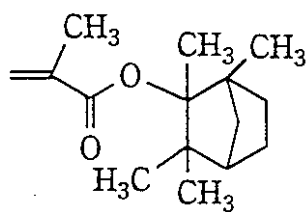
17



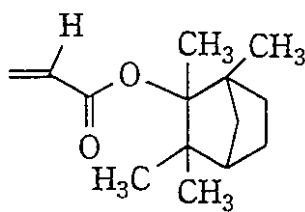
18



19

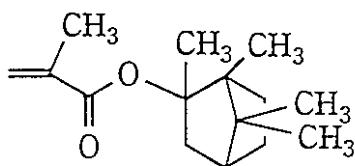


20

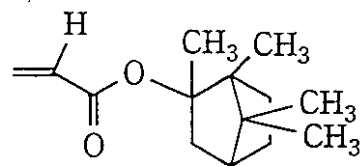


10

21

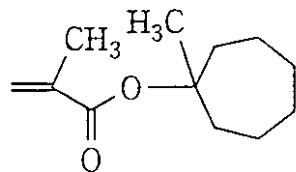


22

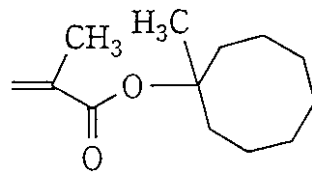


20

23



24

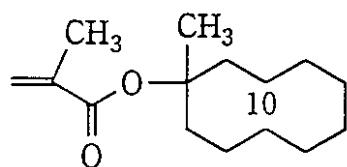


30

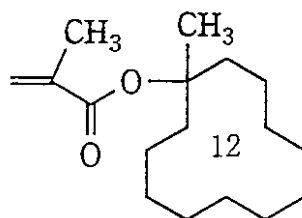
【 0 1 3 5 】

【 化 7 2 】

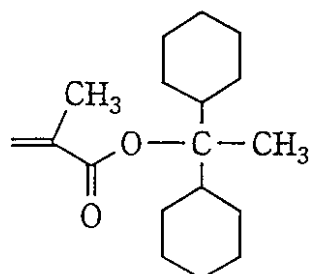
25



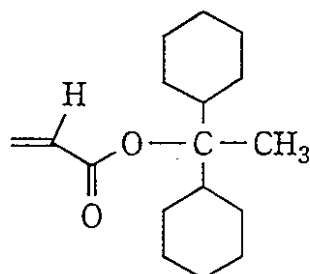
26



27

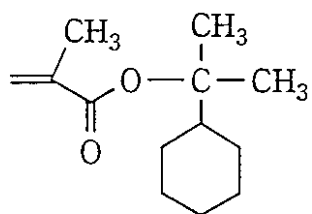


28

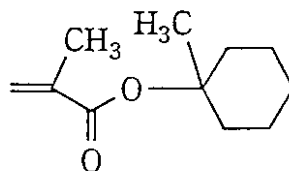


10

29



30

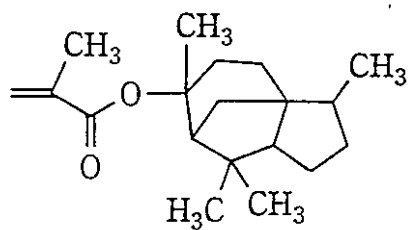


20

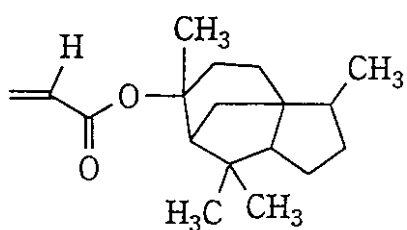
【 0 1 3 6 】

【 化 7 3 】

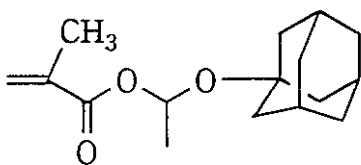
31



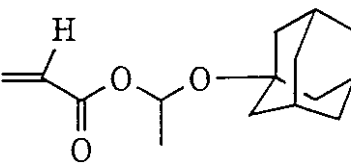
32



33

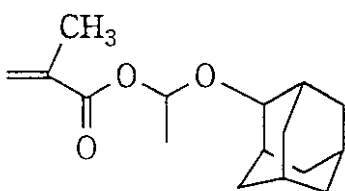


34

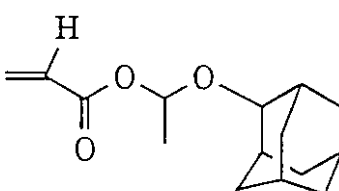


10

35



36

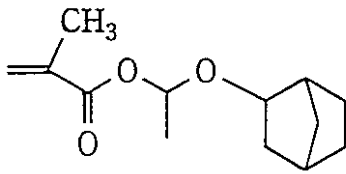


20

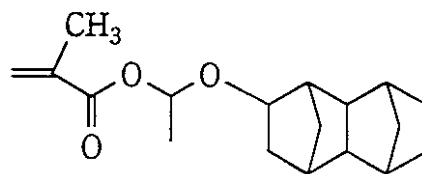
【 0 1 3 7 】

【 化 7 4 】

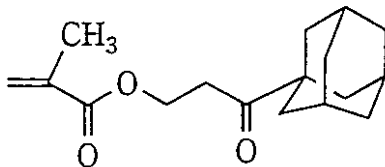
37



38

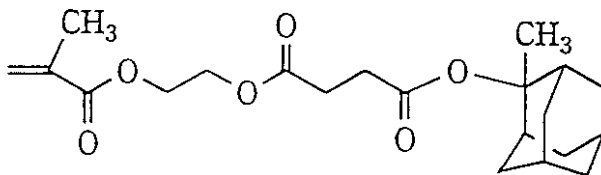


39



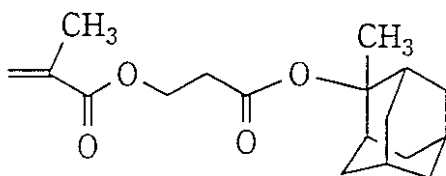
10

40



20

41



30

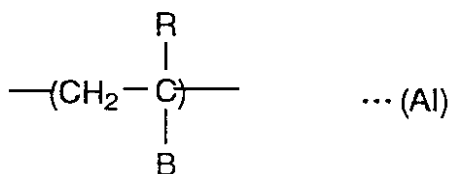
【 0 1 3 8 】

上記樹脂において、上記一般式（p I）～（p V I）で示される構造で保護されたカルボン酸基を有する繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を含んでもよい。

このような他の繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式（A I）で表される繰り返し単位である。

【 0 1 3 9 】

【 化 7 5 】



40

【 0 1 4 0 】

Rは、前記と同義である。Bは、ハロゲン原子、シアノ基、酸の作用により分解する基、
 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{A}-\text{R}_{\text{c}9}$ 又は $-\text{COOR}_{\text{c}11}$ を表す。

Y：酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ から選ばれる2価の結合基、

50

R_{c9} : $-COOH$ 、 $-COOR_{c10}$ (R_{c10} は R_{c11} と同義のもの、および下記ラクトン構造を表す。)、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_{c11}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{c11}$ 又は下記ラクトン構造を表す。

【0141】

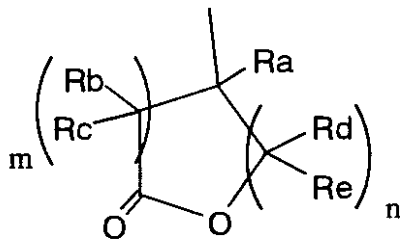
R_{c11} : 置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基、

A: 単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせ、を表す。

【0142】

【化76】

ラクトン構造



【0143】

$Ra \sim Re$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。 m 、 n は、各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は2以上6以下である。

上記酸の作用により分解する基としては、好ましくは $-C(=O)-X_1-R0$ で表される基である。ここで、 $R0$ としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-HNSO_2-$ 、 $-NHSO_2HN-$ を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0144】

上記アルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。

【0145】

上記環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0146】

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

【0147】

上記アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基

10

20

30

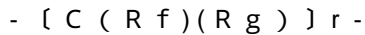
40

50

等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0148】

上記式 (A I)、(p A) における A のアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。



式中、

R_f、R_g：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。r は 1 ~ 10 の整数を表す。

上記において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 B としては、酸分解性基、 $-COOR_{C9}$ (ラクトン構造) で示される基が好ましい。

【0149】

上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される構造の中でも一般式 (p I I) が好ましく、さらに脂環基としてアダマンタンが好ましい。

【0150】

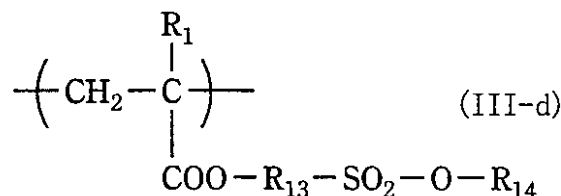
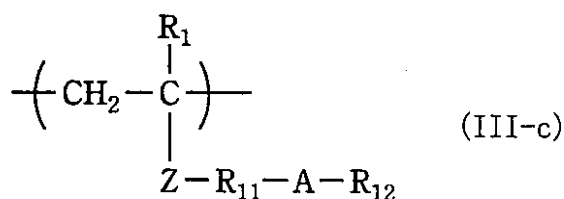
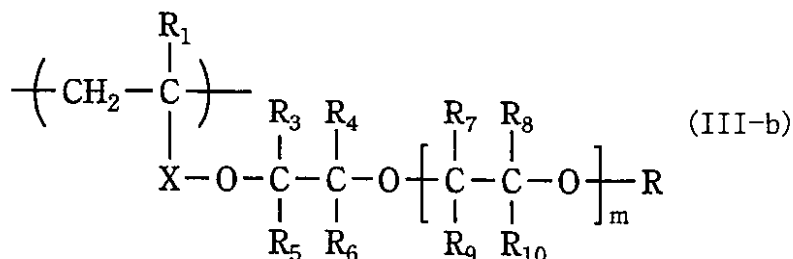
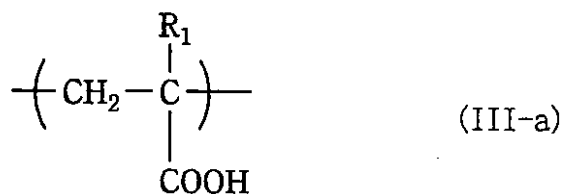
重合体 (B - 2) は、更に下記一般式 (III-a) ~ (III-d) で示される繰り返し構造単位を含有することが好ましい。これにより、レジスト組成物の疎水性による問題点を改善できる。

【0151】

【化77】

10

20



【 0 1 5 2 】

上記式 (III-a) ~ (III-d) 中、 R_1 は、前記一般式 (pA) の R と同義である。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。m は、1 ~ 10 の整数を表す。

X は、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。

Z は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{14} は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{16} は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【 0 1 5 3 】

【 化 7 8 】

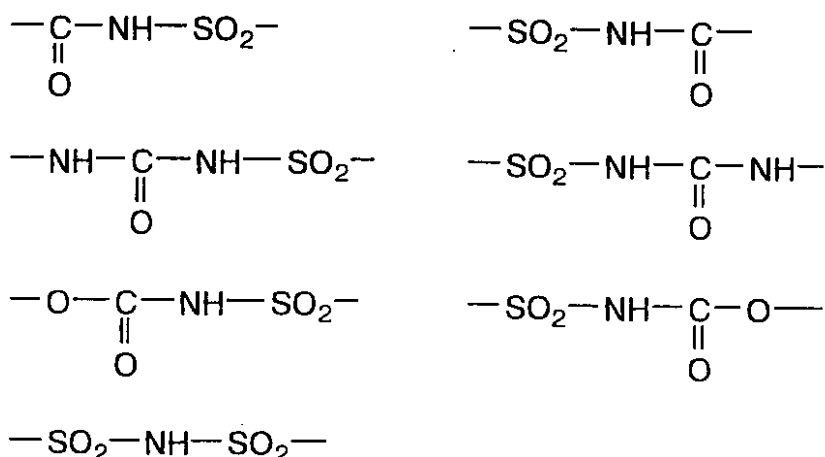
10

20

30

40

50



10

【0154】

一般式(III-a)～(III-d)において、 $R_3 \sim R_{10}$ 、 R 、 R_{12} 、 R_{14} のアルキル基は、直鎖状、分岐状いずれでもよく、また置換基を有していてもよい。直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。

20

R 、 R_{12} 、 R_{14} の環状のアルキル基としては、炭素数3～30のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることもできる。

【0155】

R 、 R_{12} 、 R_{14} のアリール基としては、炭素数6～20のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R 、 R_{12} 、 R_{14} のアラルキル基としては、炭素数7～20のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

30

R_{14} のアルケニル基としては、炭素数2～6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0156】

連結基 X としては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。

40

【0157】

Z は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

R_{11} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

R_{13} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

X 、 R_{11} 、 R_{13} において、アリーレン基としては、炭素数6～10のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げ

50

られる。

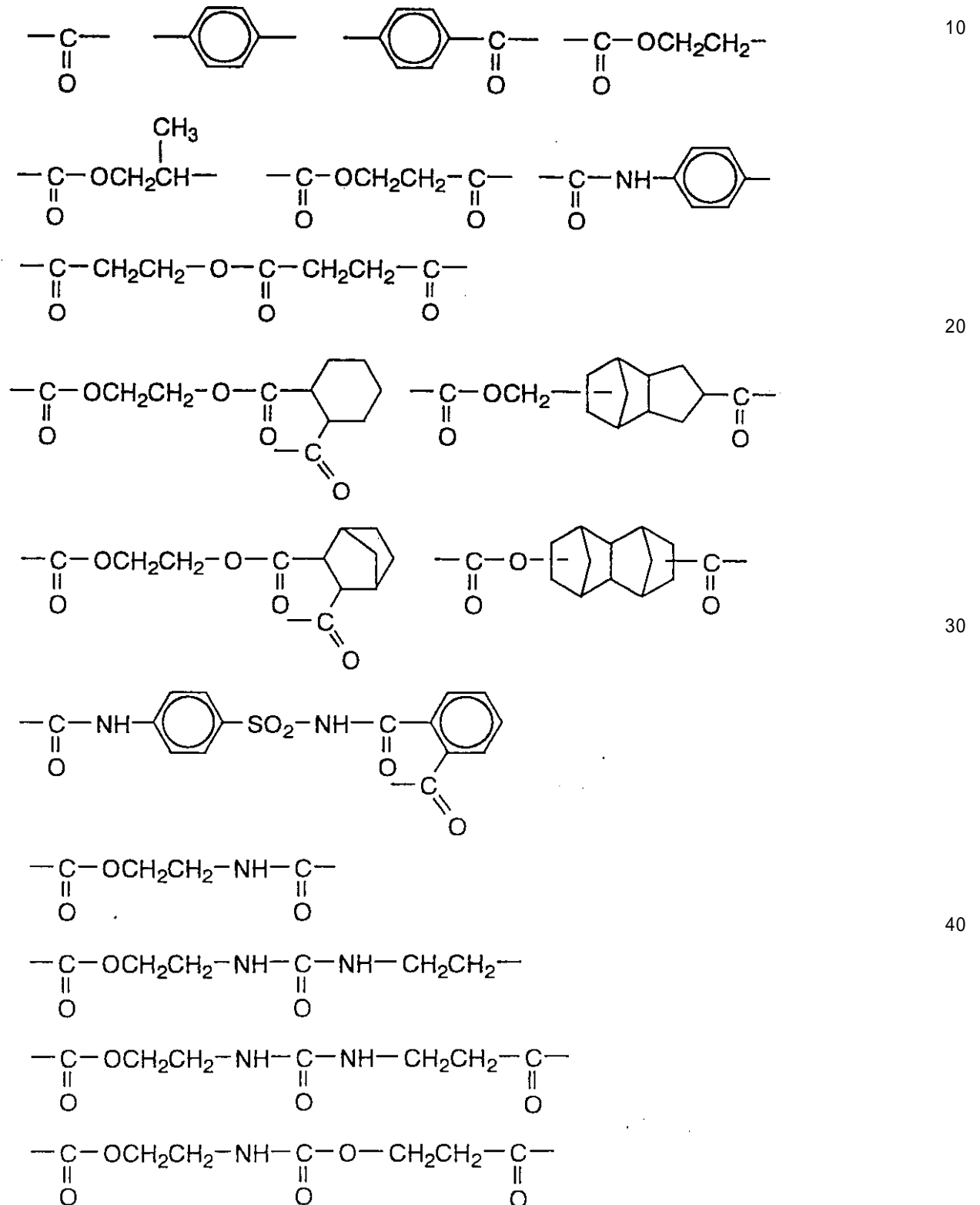
Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。

X、Z、 R_{11} 、 R_{13} におけるアルキレン基としては、上記一般式(pA)におけるAのものと同義である。

連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0158】

【化79】



【 0 1 5 9 】

上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

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、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

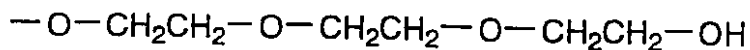
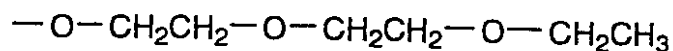
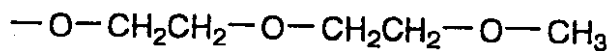
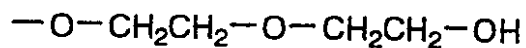
10

【 0 1 6 0 】

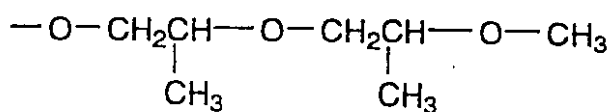
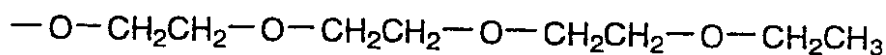
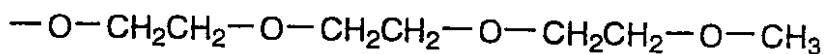
以下、一般式(III-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く側鎖の構造を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 6 1 】

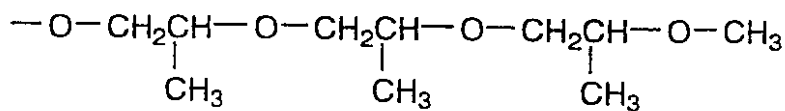
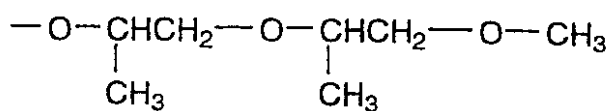
【 化 8 0 】



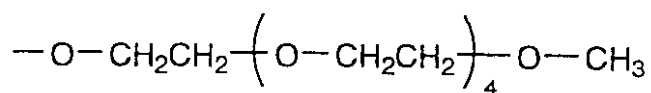
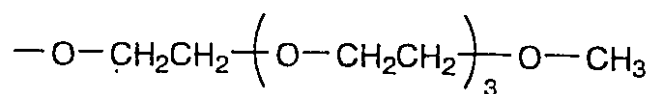
10



20



30



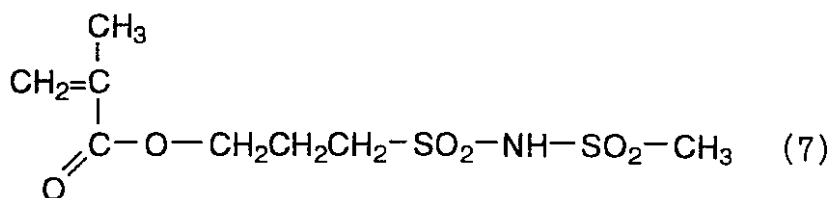
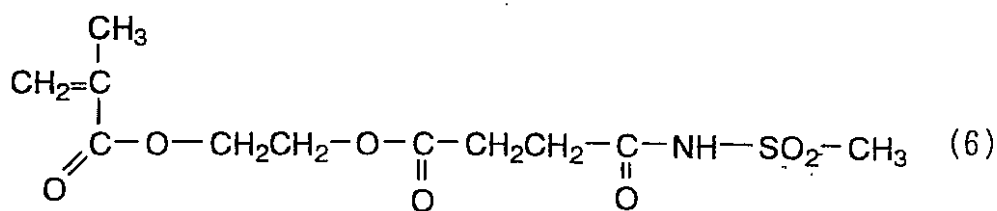
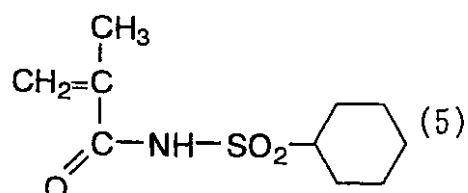
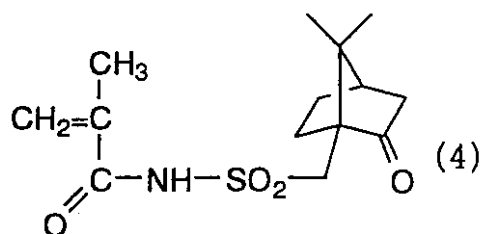
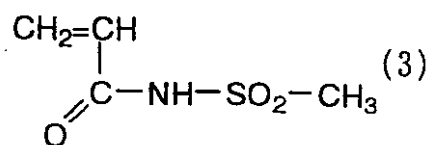
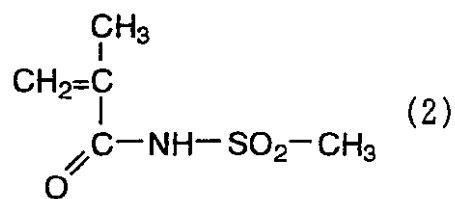
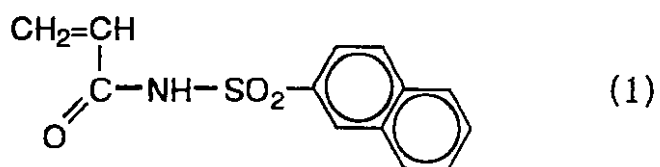
【0162】

以下、一般式(III-c)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

40

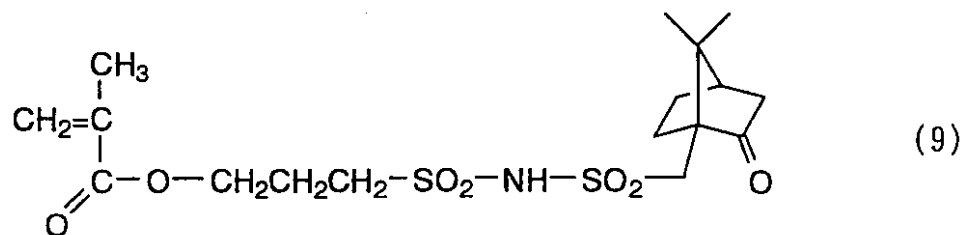
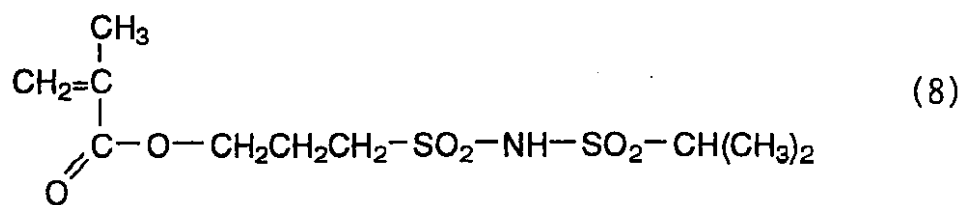
【0163】

【化81】

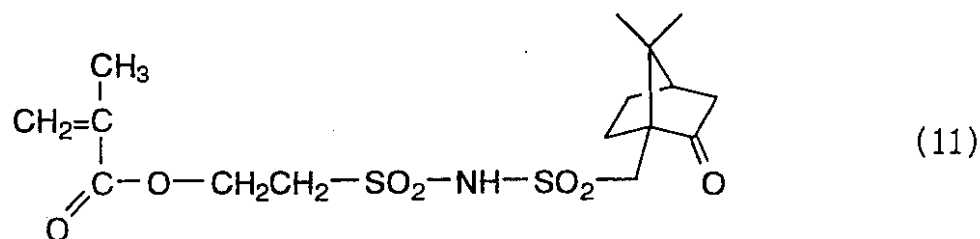
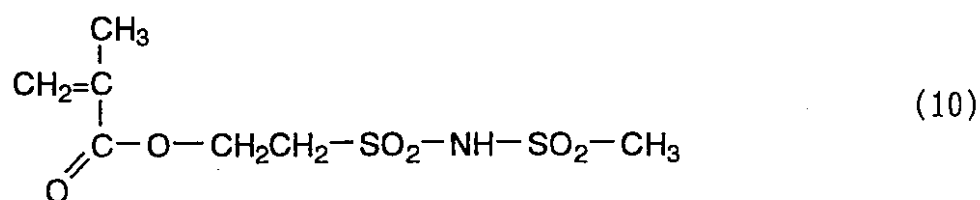


【 0 1 6 4 】

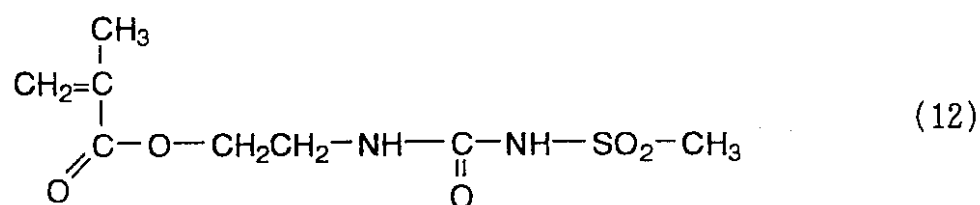
【 化 8 2 】



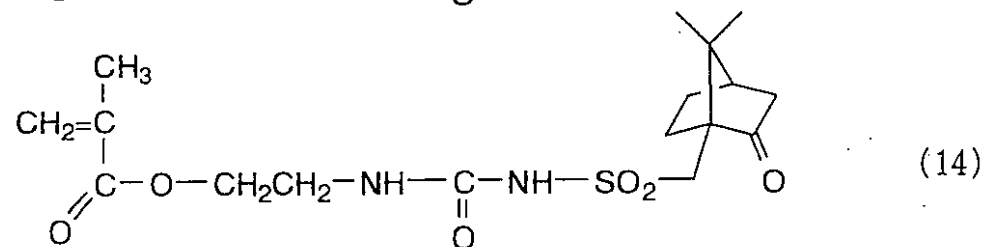
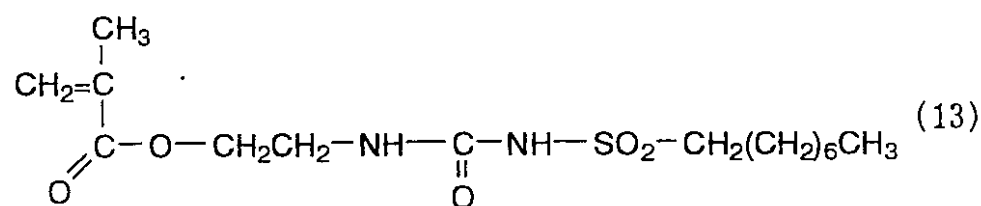
10



20



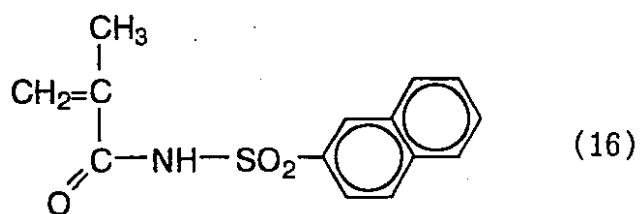
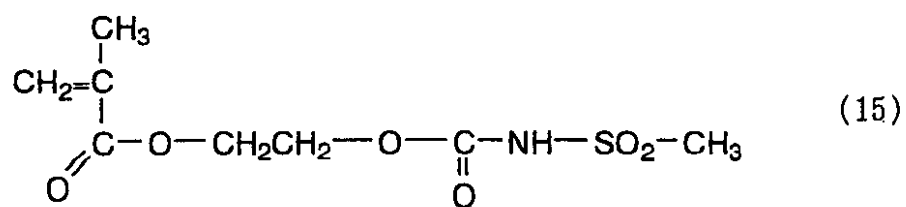
30



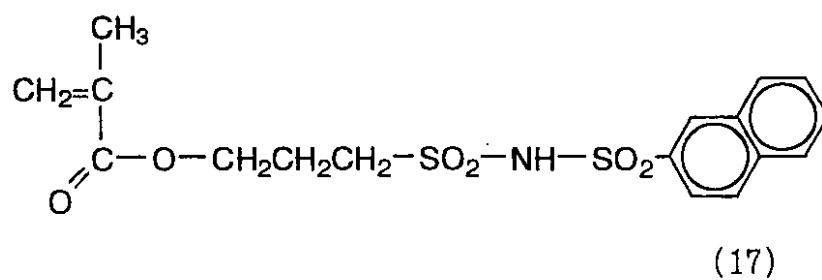
40

【 0 1 6 5 】

【 化 8 3 】



10



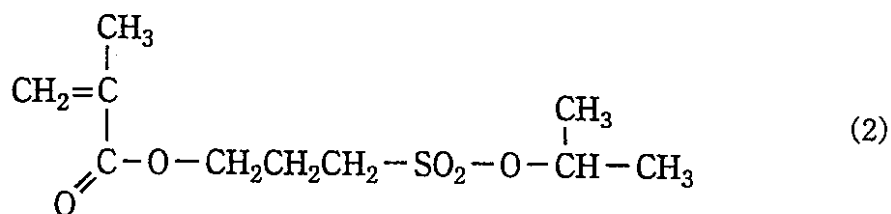
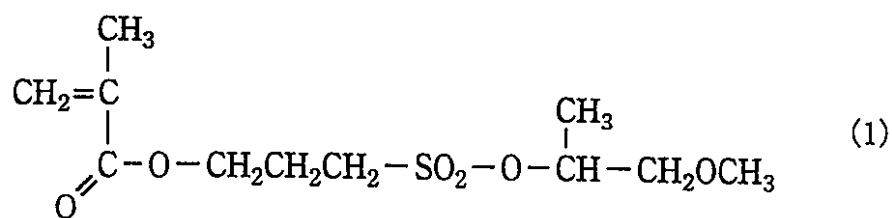
20

【 0 1 6 6 】

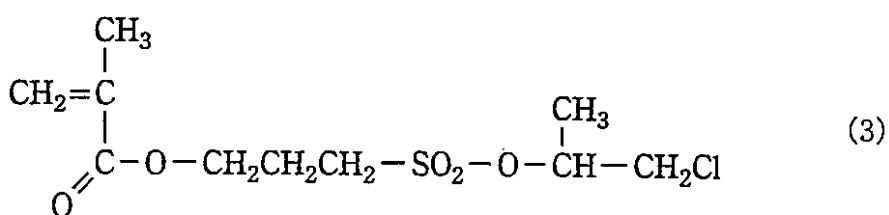
以下、一般式(III-d)で示される繰り返し構造単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 6 7 】

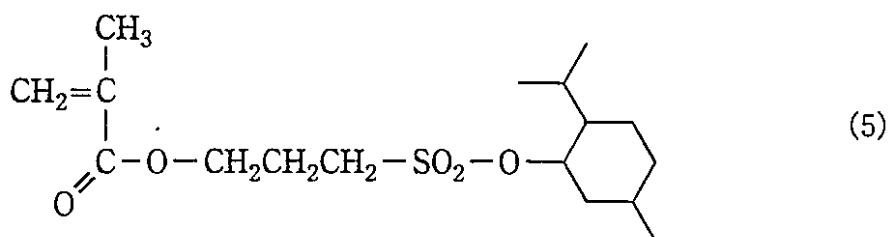
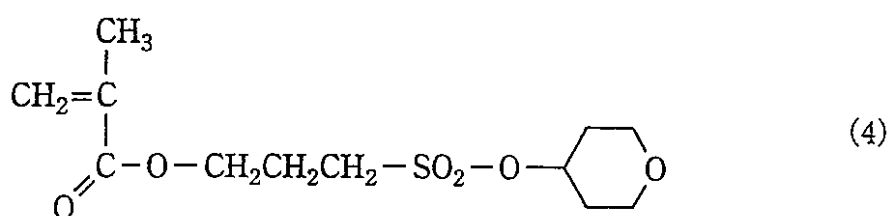
【 化 8 4 】



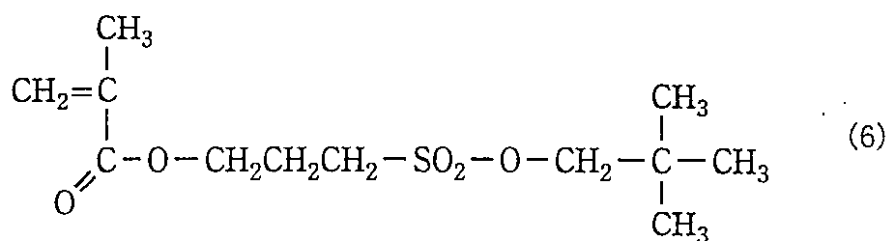
10



20



30



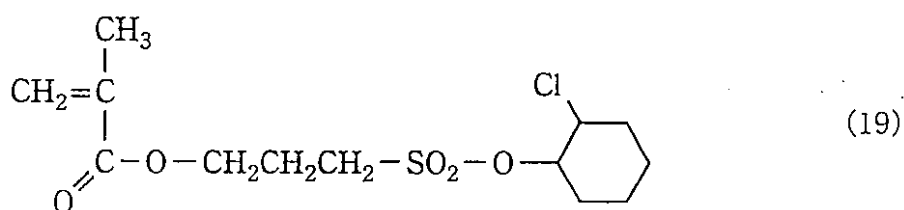
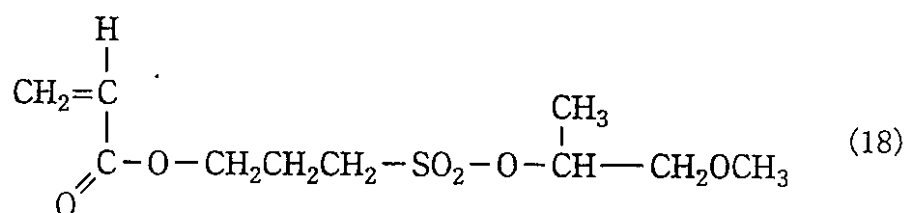
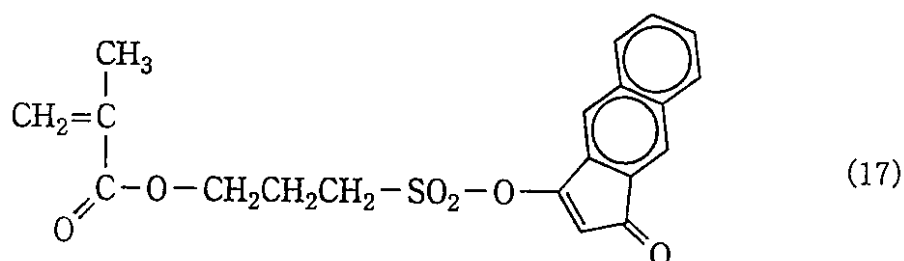
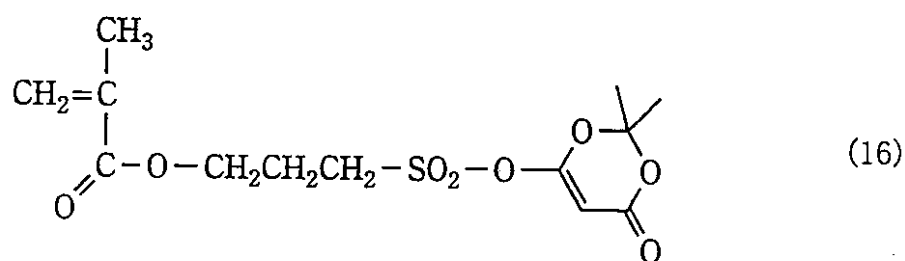
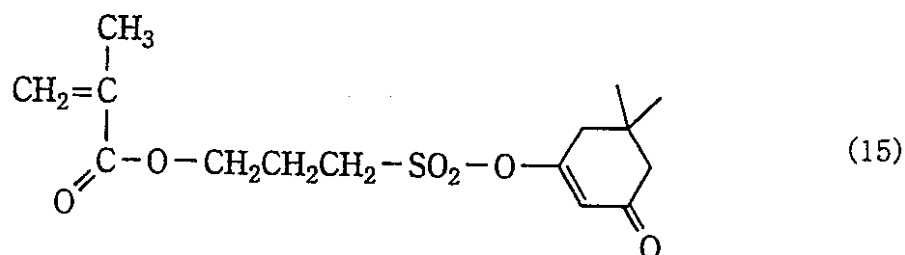
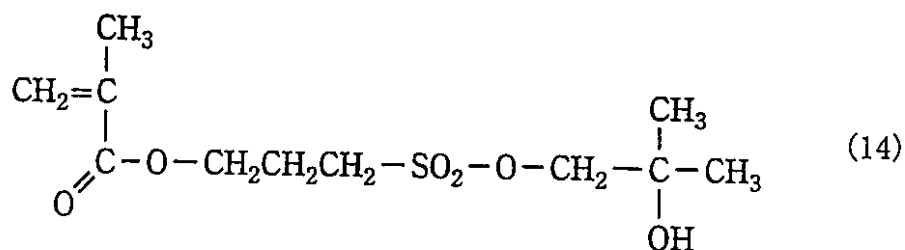
40

【 0 1 6 8 】

【 化 8 5 】



【化 8 6】



【 0 1 7 0 】

一般式(III-b)において、 $R_3 \sim R_{10}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。Rとしては、水素原子、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。mは、1～6が好ましい。

一般式(III-c)において、 R_{11} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{12} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エ

10

20

30

40

50

ステル結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。

一般式(III-d)において、 R_{13} としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が好ましい。 R_{14} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4 - オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリイル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基等が好ましい。

【0171】

一般式(III-a) ~ (III-d)の中でも、一般式(III-b)及び一般式(III-d)で示される繰り返し構造単位が好ましい。

【0172】

以上、詳述した重合体(B-1)および重合体(B-2)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0173】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

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

【0174】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

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

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

【0175】

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

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピル

10

20

30

40

50

メタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0176】

アクリルアミド類：

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

10

【0177】

メタクリルアミド類：

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

【0178】

アリル化合物：

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

20

【0179】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2, 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

30

【0180】

ビニルエステル類：

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

40

【0181】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

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

【0182】

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

【0183】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合

50

性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0184】

重合体(B-1)および重合体(B-2)において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0185】

重合体(B-1)において、一般式(Ia)及び/又は一般式(Ib)で表される繰り返し単位、並びに一般式(II)(一般式(II-A)、一般式(II-B)も含む)で表される繰り返し単位の含有量は、所望のレジストのドライエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、重合体(B-1)における一般式(Ia)及び/又は一般式(Ib)で表される繰り返し単位、並びに一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量は、各々、重合体(B-1)の全単量体繰り返し単位中25モル%以上が適当であり、好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上である。

【0186】

また、重合体(B-1)において、上記の好ましい共重合単量体から導かれる繰り返し単位(一般式(IV')あるいは一般式(V'))の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式(Ia)及び/又は一般式(Ib)で表される繰り返し単位並びに一般式(II)で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式(Ia)及び/又は一般式(Ib)で表される繰り返し単位並びに一般式(II)で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の量が99モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0187】

また、重合体(B-1)においては、酸の作用により分解する基は、一般式(Ia)及び/又は一般式(Ib)で表される繰り返し単位、一般式(II)で表される繰り返し単位、更には共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位のいずれに含有されていても差し支えないが、酸の作用により分解する基を含有する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全繰り返し単位中8~60モル%が適当であり、好ましくは10~55モル%、更に好ましくは12~50モル%である。

【0188】

重合体(B-1)は、一般式(II)で表される繰り返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体を共重合し、重合触媒の存在下に共重合し、得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換する方法によっても合成することができる。

【0189】

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

【0190】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、重合体(B-1)の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中5~98重量%が好ましく、より好ましくは7~95重量%、さらに好ましくは10~92重量%である。

【0191】

一方、重合体(B-2)中、一般式(pI)~(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

重合体(B-2)中、一般式(III-a)~(III-d)で表される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中0~20モル%が好ましく、より好ましくは0~18モル%、更に好ましくは0~16モル%である。

重合体(B-2)中、上記一般式(pI)~(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し構造単位以外の酸分解性基含有繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中0~20モル%が好ましく、より好ましくは0~18モル%、更に好ましくは0~16モル%である。

重合体(B-2)中、ラクトン構造を含む繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20~70モル%が好ましく、より好ましくは25~65モル%、更に好ましくは30~60モル%である。

【0192】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)~(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し構造単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0193】

重合体(B-2)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは3,000~100,000、より好ましくは4,000~70,000、更に好ましくは5,000~50,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

【0194】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、重合体(B-2)の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中2~95重量%が好ましく、より好ましくは5~90重量%、さらに好ましくは10~80重量%である。

【0195】

重合体(B-1)および重合体(B-2)は、モノマー成分の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の全パターン面積の5%以下であり、好ましくは0.01~4%であり、より好ましくは0.1~3%である。ここでGPCとしては、例えば昭和電気(株)製Shodex system-11を用いることができる。酸分解性樹脂に含まれるモノマー量を、上記含有量とすることにより、フォトレジスト組成物において、高感度、優れたエッジラフネス及びパターンプロファイルが得られた。

【0196】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、[重合体(B-1)(重量)]/[重合体(B-2)(重量)]は、本発明の効果およびエッチング耐性の観点から、95/5~10/90が好ましく、より好ましくは95/5~10/90、さらに好ましくは90/10~20/80である。

【0197】

本発明に用いる重合体(B-1)および重合体(B-2)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができるが、上記特定のモノマー量とするには、好ましくは、下記(i)~(iv)の手段のうち少なくとも1種の手段を用いて合成あるいは回収を行な

うことにより実施できる。

(i) 各モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を、反応溶媒もしくはモノマーを含有する反応溶液に滴下して重合反応させる。

(i i) 各モノマーを含有する反応溶液に対してラジカル開始剤を 30 分から 8 時間かけて分割して投入して重合反応させる。

(i i i) 各モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を加熱して重合反応させた後、そこにラジカル開始剤を再添加して再び加熱して重合反応させる。

(i v) 重合反応終了後に、その反応液を、水、アルコール類の少なくとも 1 種、水 / アルコール類、水 / エーテル類、水 / ケトン類、水 / アミド類、水 / エステル類あるいはラクトン類、水 / ニトリル類の群から選択される少なくとも 1 種の液に投入して、粉体として回収する。

本発明においては、上記手段の中では、特に i) と i i i) の手段の組み合わせ、i i) と i i i) の組み合わせ、あるいはこれらと i v) の手段を組み合わせたものが好ましい。

【 0 1 9 8 】

具体的な合成法として、以下に記載する。

反応させるモノマーを開始剤とともに反応溶媒に添加し、これを窒素雰囲気下、所望の温度に加熱した反応溶媒もしくはモノマーの一部を反応溶媒に添加させた溶液に対して、徐々に滴下していく滴下法 (上記 (i) の方法)

反応させるモノマーを反応溶媒に添加し、均一とした後、窒素雰囲気下で加熱、攪拌し所望の温度とした後、所定時間でラジカル開始剤を分割添加しつつ、重合反応させる方法 (上記 (i i) の方法) 方法、及び

反応させるモノマーを反応溶媒に添加し、均一とした後、窒素雰囲気下で加熱、攪拌し所望の温度とした後、ラジカル開始剤を一括して投入して、重合反応させた後、再度開始剤を添加する (上記 (i i i) の方法) 方法

の単独あるいは組み合わせを挙げることができる。

【 0 1 9 9 】

好ましくは (i) の滴下法である。(i) の滴下法を選択することにより、詳細に関しては全く不明であるが本発明の効果である解像力、エッジラフネスをはじめとするレジスト諸性能が一層向上する。

本発明において、上記各反応における反応温度は開始剤種によって適宜設定できるが、30 ~ 180 が一般的である。好ましくは 40 ~ 160 であり、さらに好ましくは 50 ~ 140 である。

(i) の滴下法を採用した際の滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させるモノマーによって様々に設定できるが、30 分から 8 時間である。好ましくは 45 分 ~ 6 時間であり、さらに好ましくは 1 時間 ~ 5 時間である。

(i) の方法において、モノマーを含有する溶液に滴下する場合、滴下する溶液中のモノマー含量は、(滴下する溶液 + 滴下される溶液) 中のモノマー総量に対して 30 mol % 以上が好ましく、より好ましくは 50 mol % 以上、更に好ましくは 70 mol % 以上である。

【 0 2 0 0 】

(i i) の方法を採用した際の開始剤の投入時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させるモノマーによって様々に設定できるが、30 分から 8 時間である。好ましくは 45 分 ~ 6 時間であり、さらに好ましくは 1 時間 ~ 5 時間である。(i i) の方法において、開始剤の投入間隔は 10 分 ~ 3 時間が好ましく、より好ましくは 20 分 ~ 2 時間 30 分であり、更に好ましくは 30 分 ~ 2 時間である。また、その投入回数としては 2 回 ~ 20 回が好ましく、3 回 ~ 15 回がより好ましく、更に好ましくは 4 回 ~ 10 回である。

【 0 2 0 1 】

また、(i i) あるいは (i i i) の方法の場合、開始剤添加が終了した後、一定時間窒素雰囲気下、所望の温度で加熱攪拌する。また (i) の滴下法の場合にも、滴下終了後、

一定時間、窒素雰囲気下、所望の温度で加熱撹拌する。加熱時間は反応温度と開始剤種によって様々であるが、10時間以内が一般的である。好ましくは8時間以内、さらに好ましくは6時間以内である。

いずれの場合にも、この加熱撹拌を一定時間継続した後、再度開始剤を追加する方法が好ましい。開始剤の追添を併用することにより、詳細は不明であるが結果的に感度、解像力、エッジラフネスが改善される。開始剤追加後はやはり一定時間加熱撹拌する。なお、開始剤追加後、反応温度を上げて良い。

【0202】

反応に使用する溶剤としては、使用するモノマー種を溶解し、また重合を阻害（重合禁止、例えばニトロベンゼン類、連鎖移動、例えばメルカプト化合物）する様な溶媒でなければ使用可能である。例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類およびその混合液を挙げることができる。アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1-メトキシ-2-プロパノール、を挙げることができる。エーテル類としてはプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサンを挙げることができる。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、を挙げることができる。アミド類としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。エステルおよびラクトン類としては酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、 γ -ブチロラクトン、を挙げることができる。ニトリル類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルを挙げることができる。

【0203】

好ましい溶媒としては1-メトキシ-2-プロパノール、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、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリルを挙げることができる。

混合溶媒系としてはアルコール類とエーテル類、アルコール類とケトン類、アルコール類とアミド類、アルコール類とエステルおよびラクトン類、エーテル類間、エーテル類とケトン類、エーテル類とアミド類、エーテル類とエステルおよびラクトン類、エーテル類とニトリル類、ケトン類とアミド類、ケトン類とエステルおよびラクトン類、ケトン類とニトリル類、アミド類とエステルおよびラクトン類、アミド類とニトリル類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類を挙げることができる。

【0204】

好ましい混合溶媒系としては1-メトキシ-2-プロパノールとテトラヒドロフラン、1-メトキシ-2-プロパノールと1,4-ジオキサン、1-メトキシ-2-プロパノールと1,3-ジオキソラン、1-メトキシ-2-プロパノールと1,3-ジオキサン、1-メトキシ-2-プロパノールとメチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノールとN,N-ジメチルホルムアミド、1-メトキシ-2-プロパノールとN,N-ジメチルアセトアミド、1-メトキシ-2-プロパノールと γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテルとテトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1,3-ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1,3-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルと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とN,N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコールモノメチルエーテルとN,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールモノメチルエーテルと γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノエチルエーテルとテトラヒドロフラン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1,3-ジオキソ

10

20

30

40

50

ラン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1,3-ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルとメチルエチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルとN,N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコールモノエチルエーテルとN,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールモノエチルエーテルとγ-ブチラクトン、テトラヒドロフランと1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランと1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフランと1,3-ジオキサン、テトラヒドロフランとメチルエチルケトン、テトラヒドロフランとN,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランとN,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランとγ-ブチラクトン、テトラヒドロフランとアセトニトリル、メチルエチルケトンとN,N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンとN,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトンとγ-ブチラクトン、メチルエチルケトンとアセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドとγ-ブチラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドとγ-ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドとアセトニトリル、N,N-ジメチルアセトアミドとアセトニトリル、γ-ブチラクトンとアセトニトリルである。

【0205】

反応溶媒の使用量は目標分子量や使用モノマー、使用開始剤種等により様々だが、モノマーと溶媒の溶液を考えた場合、モノマー濃度が通常12重量%～30重量%である。好ましくは14重量%～28重量%であり、さらに好ましくは16重量%～26重量%である。

【0206】

また、本発明における反応に使用できるラジカル開始剤としては、以下に示すものが挙げられる。

ラジカル開始剤としては過酸化物やアゾ系開始剤等一般的に用いられるものが使用可能である。好ましくはアゾ系の開始剤である。アゾ系開始剤としては2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2,2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)を挙げることができる。

【0207】

ラジカル開始剤として好ましくは2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2,2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)である。

【0208】

本発明において、上記のように重合反応の後、得られたポリマー(樹脂)は、再沈方法により回収することが好ましい。即ち、重合終了後、反応液は再沈液に投入し、目的の樹脂を粉体として回収する。

再沈液としては水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類の単独およびそれらの混合液を挙げることができる。アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノールを挙げるこ

10

20

30

40

50

ができる。エーテル類としてはプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサンを挙げることができる。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンを挙げることができる。アミド類としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。エステルおよびラクトン類としては酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、 γ -ブチロラクトンを挙げることができる。ニトリル類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルを挙げることができる。

【0209】

混合液系としては、アルコール類間の混合液系、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類およびラクトン類、水/ニトリル類系を挙げることができる。

具体的には、メタノールとエタノール、メタノールとプロパノール、メタノールとイソプロパノール、メタノールとブタノール、エチレングリコールとエタノール、エチレングリコールとプロパノール、エチレングリコールとイソプロパノール、エチレングリコールとブタノール、1-メトキシ-2-プロパノールとエタノール、1-メトキシ-2-プロパノールとプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールとイソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールとブタノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とブタノール、水とエチレングリコール、水とプロピレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とN,N-ジメチルホルムアミド、水とN,N-ジメチルアセトアミド、水と γ -ブチロラクトン、水とアセトニトリルを挙げることができる。混合液系の混合比は20/1~1/20である。

【0210】

好ましい再沈液は、水、アルコール類の少なくとも1種、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類あるいはラクトン類、水/ニトリル類の群から選択される少なくとも1種の液である。

更に好ましい再沈液は、水、メタノール、イソプロパノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とブタノール、水とエチレングリコール、水とプロピレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とN,N-ジメチルホルムアミド、水とN,N-ジメチルアセトアミド、水と γ -ブチロラクトン、水とアセトニトリルである。特に好ましくは、メタノールとイソプロパノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とエチレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とアセトニトリルである。

【0211】

特開平9-73173、同10-207069、同10-274852記載の再沈液へキサンやヘプタンに代表される炭化水素溶媒への再沈は極端な帯電を生ずるなど極めて危険であり、作業性の難点があるため好ましくない。

さらに、例えば特開平10-301285記載のように再沈を繰り返す作業は廃液をいわずに増やすだけであり、作業上効率も良くない、さらにエッジラフネスの劣化にもつながることがわかってきた。本発明において、再沈の回数は、1回~3回でよく、好ましくは1回である。

【0212】

再沈液の量は重合時に使用する溶剂量、種類および再沈液の種類によつて適宜設定されるが、重合溶液に対して体積で3倍~100倍である。好ましくは4倍~50倍であり、さらに好ましくは5倍~30倍である。少ないと回収する粉体との分離が困難となり、作業効率が悪くなる。多い場合、逆に廃液が増えるなどコスト面で好ましくない。

【0213】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、各成分を溶剤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。

10

これらの中でもシクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチルを単独あるいは2種を1/9~9/1の割合で混合して使用するのが好ましい。

【0214】

上記(A)光酸発生剤、重合体(B-1)および重合体(B-2)等の固形分を、上記溶剤に固形分濃度として、3~25%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22%、更に好ましくは7~20%である。

【0215】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。

20

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0216】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。

40

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

【0217】

上記他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソル

50

ピタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤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。

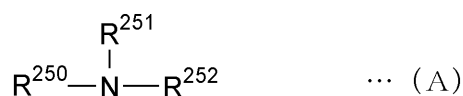
【0218】

10

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0219】

【化87】



20

【0220】

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。

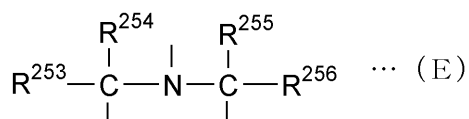
【0221】

【化88】

30



40



【0222】

(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)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素

50

塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、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。

10

【0223】

好ましい具体的化合物として、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、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

30

【0224】

特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。これらを用いることにより、疎密依存性が優れるようになる。

40

【0225】

中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0226】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10

50

重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0227】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0228】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0229】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含むもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0230】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0231】

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

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

【0232】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0233】

・重合体（B-1）の合成（樹脂（1）～（8））

3-オキソ-1,1-ジメチルブタノールのアクリル酸エステルとシクロペンタジエンとの反応により得られるテトラシクロドデセン誘導体（1-1）と無水マレイン酸の等モルの混合物をテトラヒドロフランに溶解し、固形分50%の溶液を調製した。これを3つ口

10

20

30

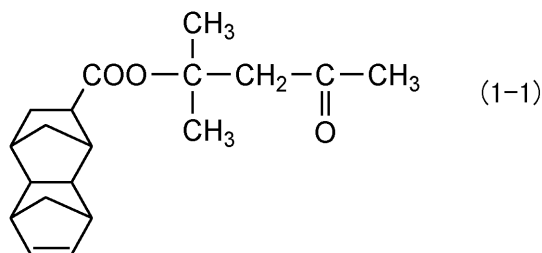
40

50

フラスコに仕込み、窒素気流下 60 で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬製ラジカル開始剤 V - 60 を 5 mol % 加え反応を開始させた。6 時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に希釈した後、大量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂 (1) を得た。

【 0 2 3 4 】

【 化 8 9 】



10

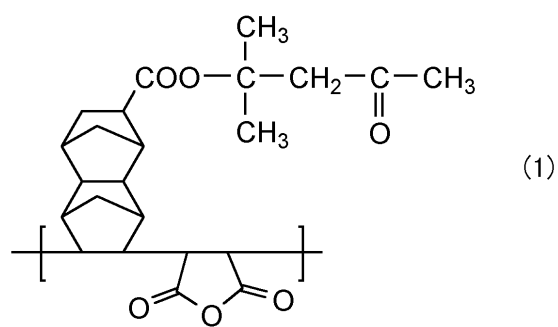
【 0 2 3 5 】

得られた樹脂 (1) の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 6 3 0 0 (重量平均) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 (1) のテトラシクロドデセン繰り返し単位と無水マレイン酸繰り返し単位のもル比率は 5 0 / 5 0 であることが判明した。上記と同様の方法で樹脂 (2) ~ (8) を合成した。合成した樹脂 (1) ~ (8) の構造を下記する。

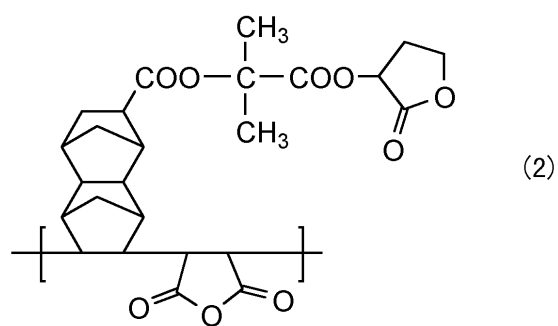
20

【 0 2 3 6 】

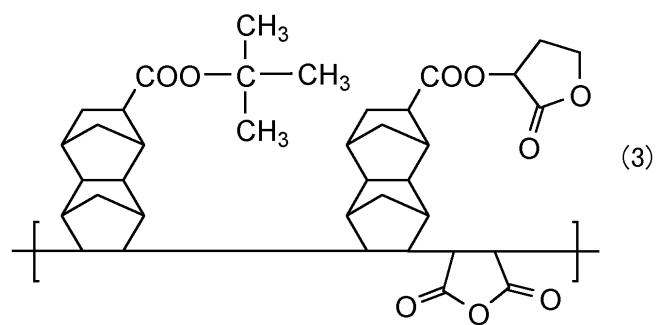
【 化 9 0 】



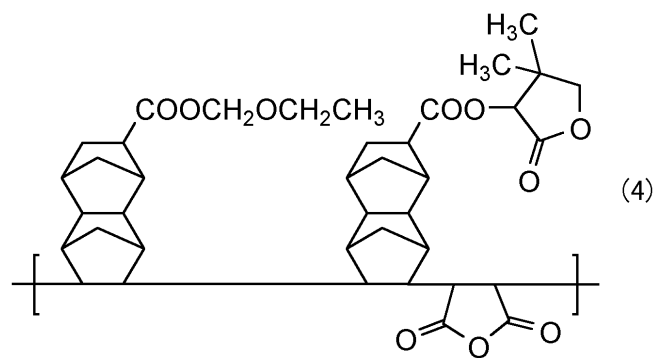
10



20

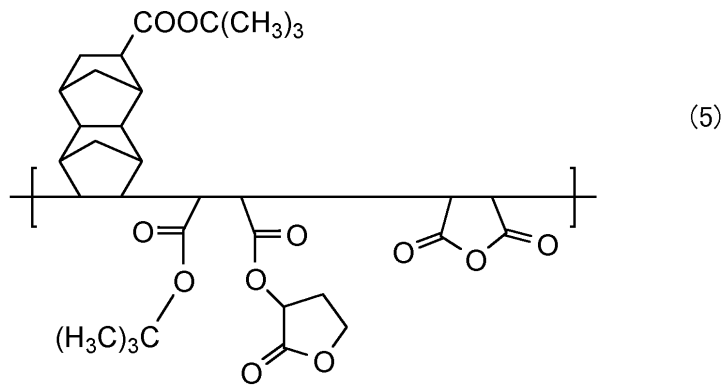


30

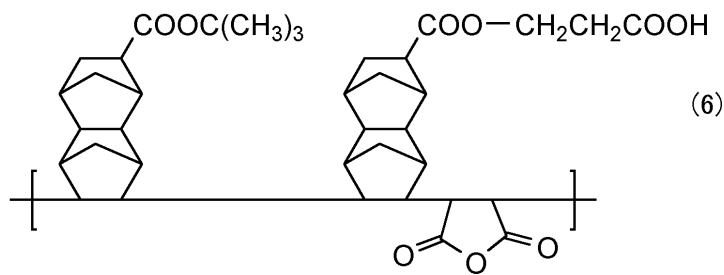


【 0 2 3 7 】

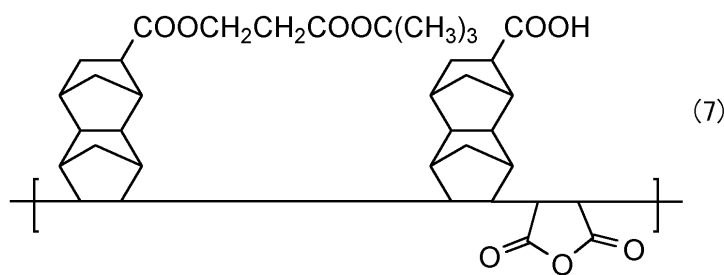
【 化 9 1 】



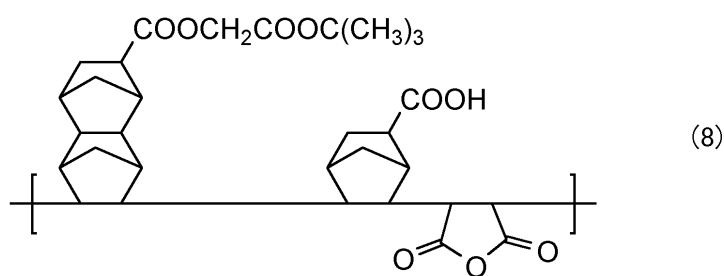
10



20



30



【 0 2 3 9 】

また、上記樹脂 (2) から (8) の各繰返し単位のリモル比率と重量平均分子量を表 1 に示す。

【 0 2 4 0 】

【 表 1 】

40

表 1

樹脂	脂環オレフィン			無水マレイン酸、マレイン酸エステル		Mw
	1	2	3	1	2	
2	50			50		6400
3	35	15		50		6000
4	37	13		50		6300
5	50			24	26	6900
6	42	8		50		6600
7	41	9		50		6400
8	43	7		50		5600

10

【 0 2 4 1 】

・重合体（B - 2）の合成（樹脂（1）～（8））

2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、メバロニックラクトンメタクリレート、50 / 50 の割合で仕込み、N , N - ジメチルアセトアミド / テトラヒドロフラン = 5 / 5 に溶解し、固形分濃度 20 % の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 65 を 1 mol %、メルカプトエタノール 2 mol % 加え、これを窒素雰囲気下、2 時間かけて 60 ℃ に加熱した N , N - ジメチルアセトアミド 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を 3 時間加熱、再度 V - 65 を 1 mol % 添加し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、イソプロパノール 2 L / 蒸留水 1 L の混合溶液に晶析、析出した白色粉体を回収した。

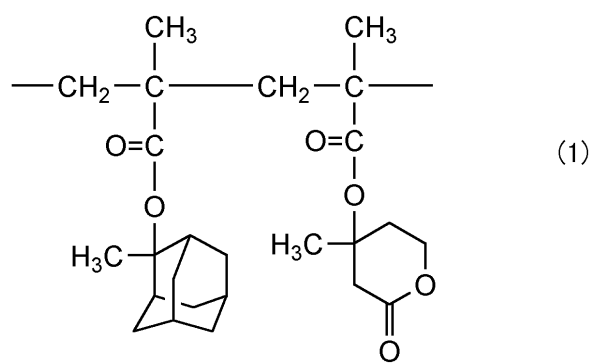
20

C¹³NMR から求めたポリマー組成比は 54 / 46 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 13700 であった。

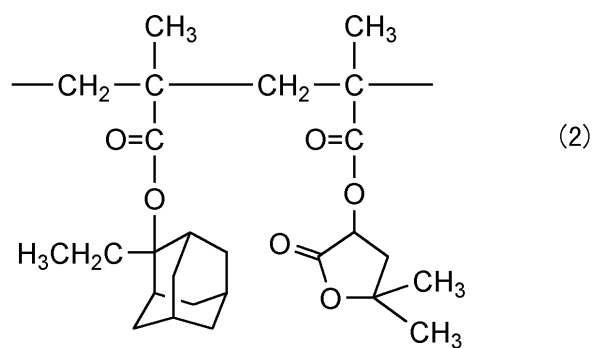
上記合成例と同様の操作で、分子量の重合体（2）～（8）を合成した。

【 0 2 4 2 】

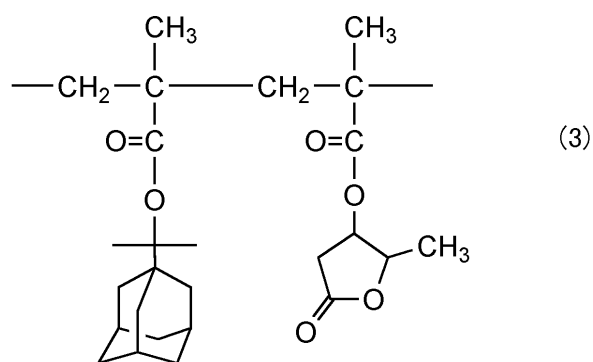
【 化 9 3 】



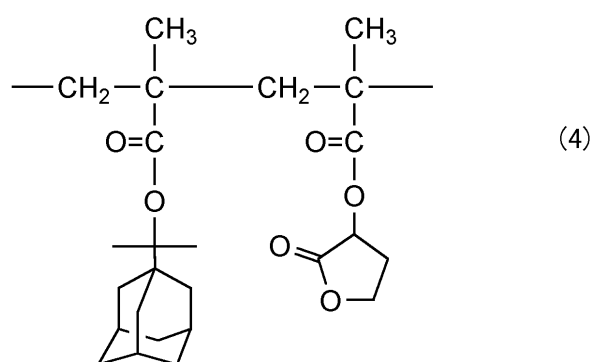
10



20

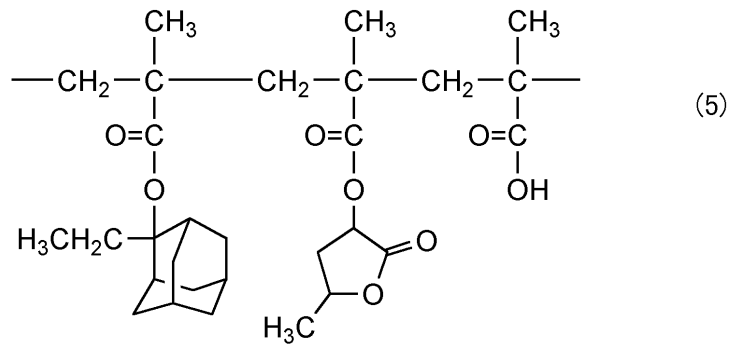


30

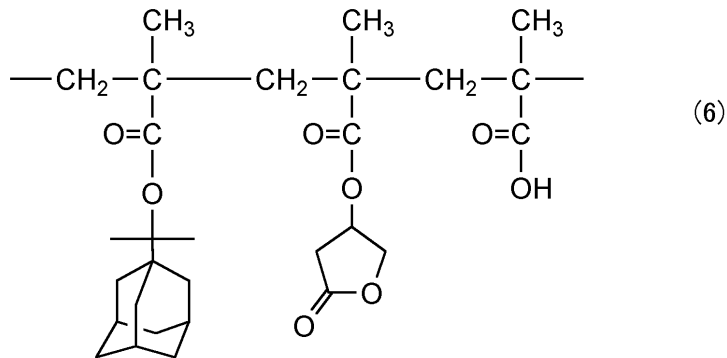


【化 9 4】

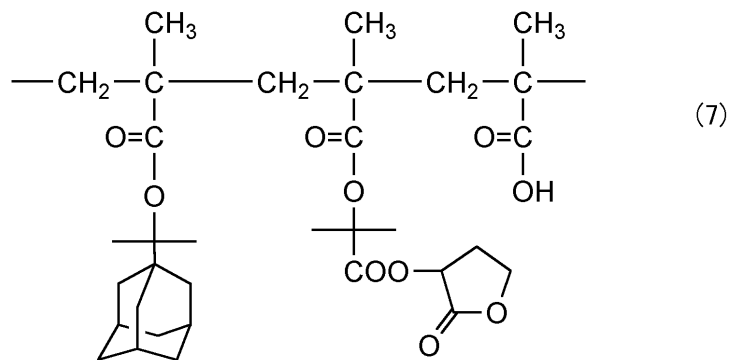
40



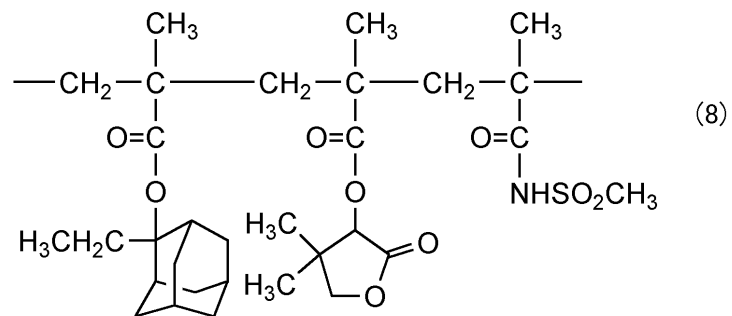
10



20



30



【 0 2 4 3 】

上記樹脂 (2) ~ (8) の各繰返し単位のマール比率と重量平均分子量を表 2 に示す。

40

【 0 2 4 4 】

【 表 2 】

表2

樹脂	脂環繰り返し 単位(mol%)	ラクトン繰り返し 単位(mol%)	第3成分繰り返し 単位(mol%)	分子量
2	48	52		11600
3	47	53		12100
4	46	54		11900
5	49	44	7	12400
6	45	46	9	12900
7	47	39	14	27900
8	47	50	3	13300

10

【0245】

〔実施例〕

上記合成例で得た重合体(B-1)および重合体(B-2)を合計10g、
(重合体(B-1)と重合体(B-2)の重量比は表-3に(%)で示す。)

20

光酸発生剤0.18g、

有機塩基性化合物10mg、

界面活性剤(添加量は、組成物の全固形分に対して1重量%)

を表-3に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合で、表-3に示す混合溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~12のポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

【0246】

表-3において、PAG-1はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、PAG-2は上記(PAG4-36)を表す。また、重合体(B-1)および重合体(B-2)をそれぞれ単独で使用し、光酸発生剤、有機塩基性化合物および界面活性剤を表3のようにしたレジスト組成物を、それぞれ比較例1および比較例2とする。

30

【0247】

また、界面活性剤としては、

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5:トロイゾルS-336(トロイケミカル社製)

有機塩基性化合物として、

40

1は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)を表し、2は、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート3は、トリn-ブチルアミンを表す。

【0248】

S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

S3:乳酸エチル

S4:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S5:酢酸ブチル

S6:-ブチロラクトン

50

S 7 : エチレンカーボネート

S 8 : プロピレンカーボネート

【 0 2 4 9 】

(ハーフトーンマスク露光によるサイドロープ光耐性および解像力の評価方法) 4 インチの Bare Si 基板上に各レジスト膜を $0.30\text{ }\mu\text{m}$ に塗布し、真空吸着式ホットプレートで 140°C 、60 秒間乾燥した。次に、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ コンタクトホールパターン (Hole Duty 比 = 1 : 3) のハーフトーンマスク (透過率 80 %) を介して I S I 社製 Ar F ステッパーにより露光した。露光後、 130°C 、60 秒間の加熱処理を行い、引き続き 2.38 % TMAH 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により画像を得た。この際 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有するコンタクトホール (マスク) のサイズをレジスト基板上に再現する最適露光量を E_{opt} とし、更にサイドロープ光がレジスト基板上に転写される最低露光量を E_{limit} と定義し、それらの比 $E_{\text{limit}} / E_{\text{opt}}$ をサイドロープ光耐性の指標とした。この際、比較例 1 の値を 1 と規格化し、それとの相対評価により他のサイドロープ光耐性を示した。この値は大きい程サイドロープ光耐性が優れ、小さい程劣ることを示す。

10

また、 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有するコンタクトホールパターンで露光量を合わせた場合の限界解像力 (径 : μm) を解像力とした。

上記評価結果を表 - 3 に示す。

【 0 2 5 0 】

【 表 3 】

20

表-3

実施例	重合体 (B-1)		重合体 (B-2)		酸発生剤	有機塩基 性化合物	界面活性剤	溶剤 (重量比)	ハーフトーン露光による サイドロープ光特性	解像力
	種類	重量比 (%)	種類	重量比 (%)						
1	1	60	1	40	PAG-1	1	W-1	100% S1	1.8	0.135
2	2	50	2	50	PAG-1	2	W-2	S1/S3=90/10	1.8	0.135
3	3	50	3	50	PAG-1	3	W-3	100% S1	1.9	0.135
4	3	30	3	70	PAG-1	1	W-3	S3/S5=70/30	1.8	0.135
5	3	80	4	20	PAG-1	2	W-5	100% S1	2.0	0.135
6	4	40	4	60	PAG-1	3	W-5	100% S1	1.9	0.135
7	4	90	5	10	PAG-1	1	W-2	100% S1	2.0	0.14
8	4	15	5	85	PAG-1	2	W-1	100% S1	1.8	0.135
9	5	40	6	60	PAG-1	3	W-2	S1/S4=85/15	1.8	0.135
10	6	50	7	50	PAG-1	1	W-3	100% S1	1.9	0.135
11	6	10	7	90	PAG-1	2	W-4	100% S1	1.6	0.135
12	6	50	8	50	PAG-1	3	W-5	100% S1	1.9	0.135

【 0 2 5 1 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表-3 (続き)

実施例	重合体 (B-1)		重合体 (B-2)		酸発生剤	有機塩基性化合物	界面活性剤	溶剤 (重量比)	ハーフトーン露光によるサイドロープ光特性	解像力
	種類	重量比 (%)	種類	重量比 (%)						
1 3	7	70	8	30	PAG-1	3	W-1	S1/S6=90/10	2.0	0.135
2 3	7	30	8	70	PAG-2	2	W-1	S1/S6/S10=80/12/8	1.9	0.135
2 4	8	50	7	50	PAG-2	3	W-2	S3/S5/S8=60/35/5	1.8	0.135
比較例 1	1	100	—	0	PAG-1	1	W-4	100% S1	1.0	0.16
比較例 2	—	0	1	100	PAG-1	2	W-3	100% S1	0.6	0.14

【0252】

表-3の結果をみると、本発明の実施例は、サイドロープ光耐性および解像力において優れた性能を示した。しかし、比較例は、上記性能を満足するものではなく、特にハーフトーンマスク露光によるサイドロープ光耐性が不十分であった。

【0253】

【発明の効果】

本発明のポジ型フォトリソ組成物により、解像力が高く、ハーフトーン位相差シフトマスク適性（サイドロープ光耐性）が良好であり、優れたレジスト性能が得られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 阿出川 豊
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 青合 利明
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2000-336121(JP,A)
特開2001-083695(JP,A)
特開平11-249310(JP,A)
特開平10-254140(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
H01L 21/027