

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3954233号

(P3954233)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 7 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願平11-82407  
 (22) 出願日 平成11年3月25日(1999.3.25)  
 (65) 公開番号 特開平11-344808  
 (43) 公開日 平成11年12月14日(1999.12.14)  
 審査請求日 平成16年10月26日(2004.10.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-84164  
 (32) 優先日 平成10年3月30日(1998.3.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

最終頁に続く

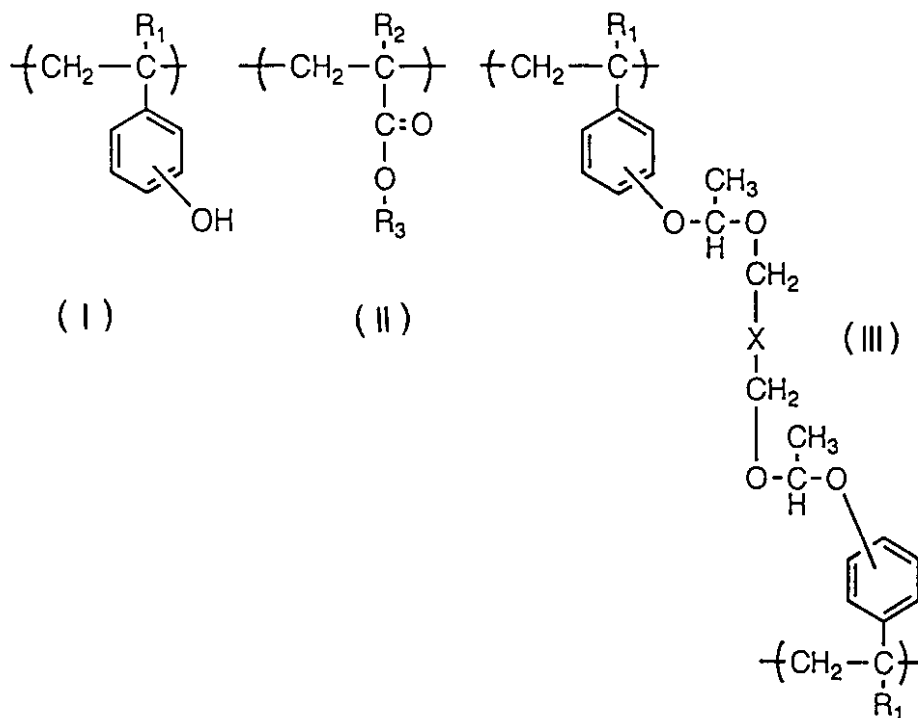
(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される構造単位を少なくとも有する共重合体Aと、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化 1】



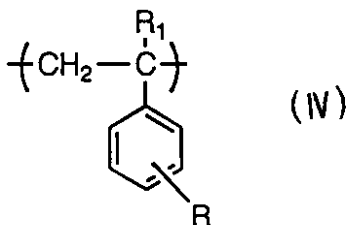
式 (I) ~ (III) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに独立して水素原子またはメチル基、 $R_3$  は置換されてもよい 3 級アルキル基もしくは置換されてもよい 3 級シクロアルキル基を表す。

X は 2 価の有機残基を表す。

## 【請求項 2】

前記 (a) の共重合体 A が、更に下記一般式 (IV) で表される構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化 2】

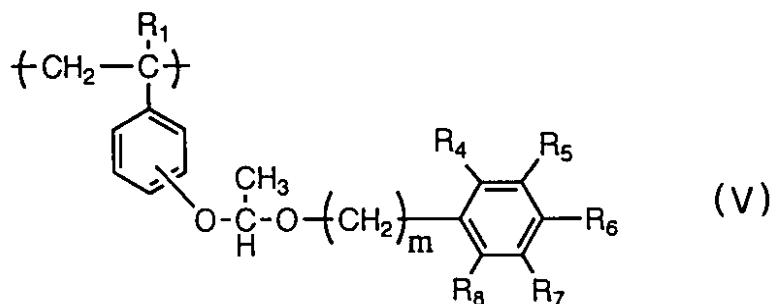


式中、 $R_1$  は請求項 1 に記載のものと同義である。R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、アセトキシ基を表す。

## 【請求項 3】

前記 (a) の共重合体 A が、更に下記一般式 (V) で表される構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化 3】



10

式中、 $\text{R}_1$ は請求項1に記載のものと同義である。

$\text{R}_4 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1から8までの直鎖、分岐または環状アルキル基、炭素数1から4までのアルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

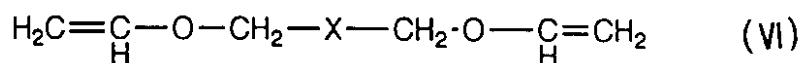
$m$ は1～6の整数を示す。

## 【請求項4】

前記(a)の共重合体Aが、一般式(I)及び(II)を有する共重合体に、下記一般式(VI)で表されるジビニルエーテル化合物を反応させることにより得られることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化 4】

20



式中、 $\text{X}$ は請求項1に記載のものと同義である。

## 【請求項5】

前記一般式(VI)の $\text{X}$ が下記の2価の有機残基から選ばれた基であることを特徴とする請求項4記載のポジ型フォトレジスト組成物。

30

## 【化 5】

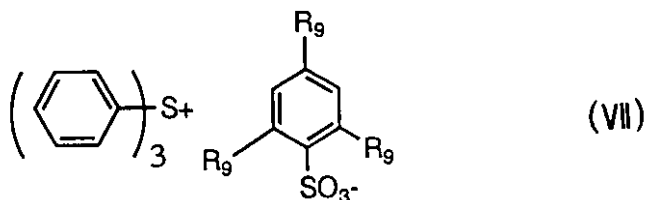


## 【請求項6】

前記(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が下記一般式(VII)で示されるスルホニウム塩を少なくとも1つ含有することを特徴とする請求項1～5のい

40

## 【化 6】



50

式中、R<sub>9</sub>は互いに独立して、水素原子、炭素数3から16の分岐アルキル基を示す。但し少なくとも1つは水素原子でない。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

10

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003公報）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714公報）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429公報）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995公報）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236公報）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345公報）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625公報）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247公報）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549公報、特開昭60-122144公報）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

20

【0004】

同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439公報、特開昭60-3625公報、特開昭62-229242公報、特開昭63-27829公報、特開昭63-36240公報、特開昭63-250642公報、Polym.Eng.Sce.,23巻、12頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月公報、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

30

40

【0005】

特開平2-19847号公報にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

特開平4-219757号公報には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20～70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

更に特開平5-249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。

また特開平8-123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体

50

を用いたフォトレジスト組成物が示されている。

更に、特開平 5 - 1 1 3 6 6 7 号公報、特開平 6 - 2 6 6 1 1 2 号公報、特開平 6 - 2 8 9 6 0 8 号公報、特開平 7 - 2 0 9 8 6 8 号公報にはヒドロキシシスチレンと(メタ)アクリレート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

しかしこれらのレジスト組成物は、露光からポストベークまでの引き置き時間( Post Exposure Time Delay、以下 P E D と略す)に対するレジストパターンの寸法変化が著しく、また解像力の観点からも改良が望まれていた。

更に、特開平 8 - 2 5 3 5 3 4 号公報にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物、特開平 8 - 3 0 5 0 2 5 号公報にはポリマー主鎖中に、または二つまたはそれ以上のポリマー主鎖間の架橋橋かけ成員として、特定の酸開裂性アセタール基を有するポリマーからなる放射線感受性組成物、及び特開平 1 0 - 3 1 3 1 0 号公報には特定の繰り返し単位( 1 )、( 2 ) および分岐鎖単位を有する共重合体を含む感放射線性樹脂組成物が開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしこれらのフォトレジスト組成物は、ヒドロキシシスチレン骨格より成り、基板との密着性が悪く、孤立パターンが現像時に剥がれてしまうという問題( 以下孤立パターン飛びという)があるため、更なる改良が望まれていた。

従って、本発明の目的は、高解像力を有し、孤立パターンの飛びの防止を改良できるポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

本発明の更なる目的は、定在波が生じない、優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、現像残渣( スカム )が生じなく、経時的寸法安定性も良い、優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

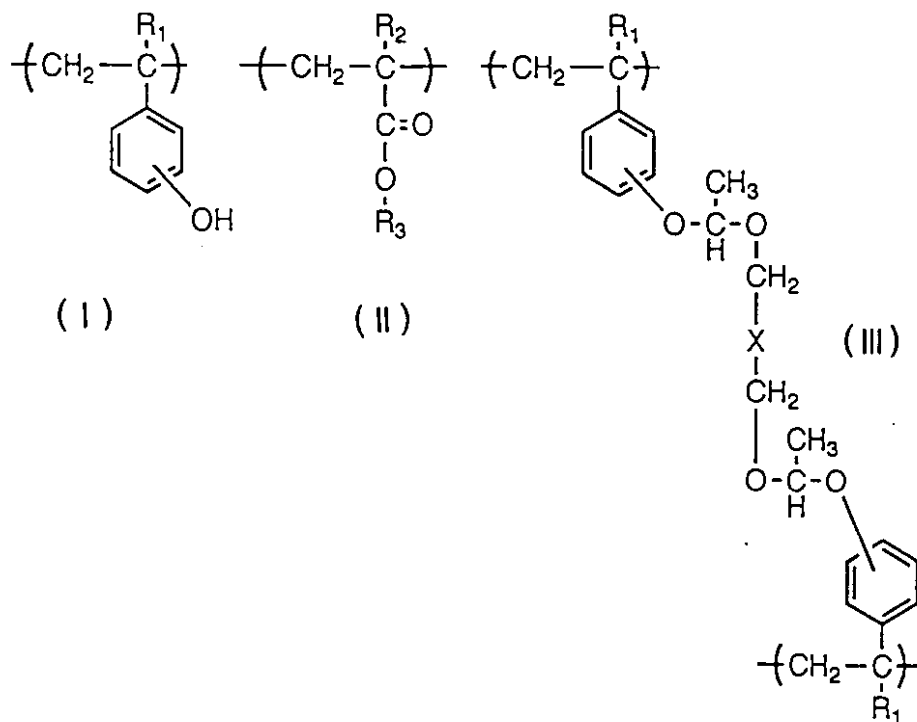
本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、少なくとも 3 つの特定構造単位より成る樹脂と、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び溶剤よりなるポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、高解像力を有し、かつ上記孤立パターン飛びの防止の問題を解決するという知見を得て、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

( 1 ) ( a ) 下記一般式( I )、( II ) 及び( III ) で表される構造単位を少なくとも有する共重合体 A と、( b ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び( c ) 溶剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【 0 0 0 8 】

【化 7 】



10

20

## 【0009】

式(I)～(III)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、互いに独立して水素原子またはメチル基、 $R_3$ は置換されてもよい3級アルキル基もしくは置換されてもよい3級シクロアルキル基を表す。

Xは2価の有機残基を表す。

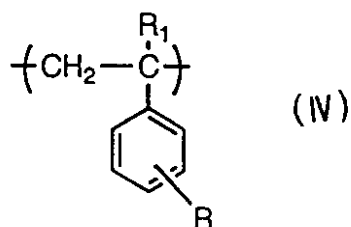
## 【0010】

(2) 前記(a)の共重合体Aが、更に下記一般式(IV)で表される構造単位を含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0011】

## 【化8】

30



## 【0012】

式中、 $R_1$ は前記(1)に記載のものと同義である。Rは水素原子、炭素数1～4の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、アセトキシ基を表す。

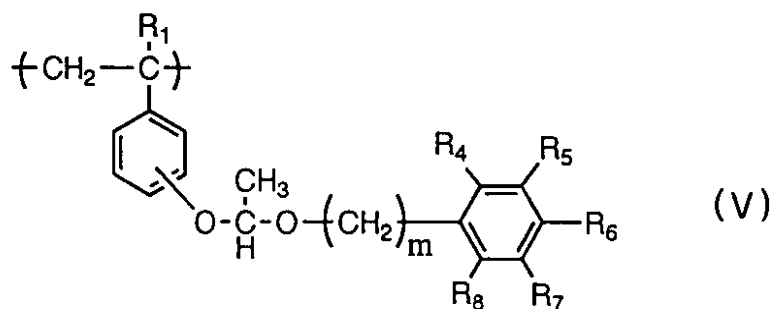
## 【0013】

(3) 前記(a)の共重合体Aが、更に下記一般式(V)で表される構造単位を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0014】

## 【化9】

40



(V)

10

## 【0015】

式中、 $\text{R}_1$ は前記(1)に記載のものと同義である。

$\text{R}_4 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1から8までの直鎖、分岐または環状アルキル基、炭素数1から4までのアルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

$m$ は1～6の整数を示す。

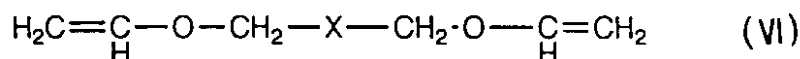
## 【0016】

(4) 前記(a)の共重合体Aが、一般式(I)及び(II)を有する共重合体に、下記一般式(VI)で表されるジビニルエーテル化合物を反応させることにより得られることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0017】

20

## 【化10】



(VI)

## 【0018】

式中、 $\text{X}$ は前記(1)に記載のものと同義である。

## 【0019】

(5) 前記一般式(VI)の $\text{X}$ が下記の2価の有機残基から選ばれた基であることを特徴とする前記(4)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

30

## 【0020】

## 【化11】



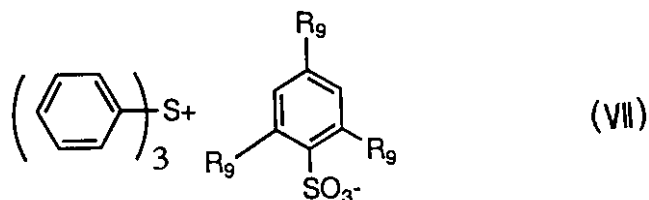
40

## 【0021】

(6) 前記(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が下記一般式(VII)で示されるスルホニウム塩を少なくとも1つ含有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

## 【0022】

## 【化12】



## 【0023】

式中、 $\text{R}_9$ は互いに独立して、水素原子、炭素数3から16の分岐アルキル基を示す。但し少なくとも1つは水素原子でない。

10

## 【0024】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

〔a〕前記一般式(I)~(III)で表される構造単位を少なくとも有する共重合体A

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、使用される共重合体Aは前記一般式(I)で示される構造単位(以下、構造単位(I)ともいう)と、前記一般式(II)で示される構造単位(以下、構造単位(II)ともいう)と、更に前記一般式(III)で示される架橋単位とを構造単位(以下、構造単位(III)ともいう)として含有する共重合体である。この共重合体Aにおいて、各々の構造単位の好ましい含有量は、構造単位(I)が40~90モル%、好ましくは50~80モル%、更に好ましくは50~70モル%である。

20

共重合体Aにおける構造単位(II)の含有量は5~50モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

共重合体Aにおける構造単位(III)の含有量は0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%である。

## 【0025】

また、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(III)に加え更に、一般式(IV)の構造単位を含むことができる。この際の好ましい構造単位の含有量は、構造単位(I)が40~80モル%、好ましくは50~80モル%、更に好ましくは50~70モル%であり、構造単位(II)が5~50モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%であり、構造単位(III)が0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%であり、構造単位(IV)が5~40モル%、好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

30

共重合体Aにおける構造単位(IV)の含有は更なる解像力向上に有効である。

## 【0026】

また、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(III)に加え、更に、一般式(V)の構造単位を含むことができる。

この際の好ましい構造単位の含有量は、構造単位(I)が40~80モル%、好ましくは50~80モル%更に好ましくは50~70モル%であり、構造単位(II)が5~50モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%であり、構造単位(III)が0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%であり、構造単位(V)が5~40モル%、好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

40

共重合体Aにおける構造単位(V)の含有は定在波の発生防止に有効である。

## 【0027】

更に、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(IV)に加え、更に、一般式(V)の構造単位を含むことができる。

この際の好ましい構造単位の含有量は、構造単位(I)が40~80モル%、好ましくは50~80モル%、更に好ましくは50~70モル%であり、構造単位(II)が5~49モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%であり、構造単位

50



位(III)が0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%であり、構造単位(IV)が5~40モル%、好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%であり、構造単位(V)が5~40モル%、好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

【0028】

一般式(I)において $R_1$ は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

一般式(II)において $R_2$ は水素原子またはメチル基であり、 $R_3$ は置換されてもよい3級アルキル基もしくは置換されてもよい3級シクロアルキル基を表す。この置換されてもよい3級アルキル基もしくは置換されてもよい3級シクロアルキル基としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-(トリエチル)メチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基等をあげることができるが、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

一般式(III)において $R_1$ は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

Xは2価の有機残基を表すが、炭素数2~16の置換されてもよい炭化水素基であり、好ましくは炭素数2~16の置換されてもよいアルキレン基、炭素数6~16の置換されてもよいアリーレン基を挙げることができる。ここでアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ヘブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

Xとしてはより好ましくはシクロヘキシレン、フェニレン、更に好ましくは1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンがあげられる。その好ましい置換基としては、アルキル基、ハロゲン、水酸基、アミノ基、アルコキシ等が挙げられる。

【0029】

共重合体Aは前記一般式(I)~(III)を必須構成成分とするが、更に一般式(IV)の構造単位を含むことが好ましい。

一般式(IV)において、 $R_1$ は、水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。 $R$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、アセトキシ基が好ましく、水素原子、*t*-ブチル基、メトキシ基、アセトキシ基が更に好ましく、水素原子、*t*-ブチル基、アセトキシ基が特に好ましい。炭素数1~4の直鎖、分岐アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

【0030】

共重合体Aは前記一般式(I)~(III)を必須構成成分とするが、更に一般式(V)の構造単位を含むことが好ましい。

一般式(V)において、 $R_1$ は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

$R_4 \sim R_8$ はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数1~8までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~4までのアルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

炭素数1~8までの直鎖及び分岐アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましく、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*t*-ブチル基がより好ましい。炭素数1~8までの環状のアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。炭素数1~4までの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、ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、*t*-ブトキシ基がより好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。 $R_4 \sim R_8$ はそれぞれ独立して上記置換基を表すが、 $R_4 \sim R_8$ のいずれもが水素原子であるか、 $R_4 \sim R_8$ のうち1つが上記アルキル基であることがより好ましい。一般式(V)

）においてmは1から6の整数を表し、2～4であることが好ましく、2であることがより好ましい。

【0031】

共重合体Aは前記一般式（I）～（III）を必須構成成分とするが、更に一般式（IV）と一般式（V）の構造単位を同時に含むことができる。

共重合体Aにおいて構造単位（III）を導入する方法としては、構造単位（I）及び（II）を有する共重合体と単官能のビニルエーテル化合物及び対応するジオール化合物を酸性触媒存在下、アセタール交換反応を用いて導入することが可能である。また、構造単位（I）及び（II）を有する共重合体と2官能のジビニルエーテル化合物とを反応させることで得ることができる。

10

アセタール交換による方法では、一般式（III）の構造の導入率が一定とならず安定的に目的物を得ることが困難であるため、ジビニルエーテル化合物を用いることがより好ましい。

用いることのできるジビニルエーテル化合物としては、一般式（VI）に示されるジビニルエーテル化合物を用いることが好ましい。Xは2価の有機残基を表すが、上記Xと同様の例を挙げることができる。

本発明のジビニルエーテルを用いた架橋の導入により、アセタール基の分解性が適度に抑えられ、レジストの経時による粘度変化、感度変動が抑制され、更にスカム（現像残さ）の発生を防止できるので好ましい。

【0032】

20

共重合体Aの重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算分子量（M<sub>w</sub>）として測定することができ、好ましくは2,000～1,000,000であり4,000～500,000がより好ましく、8,000～100,000が特に好ましい。分子量が2,000以下であるとレジストの膜ベリが大きく、また1,000,000を越えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

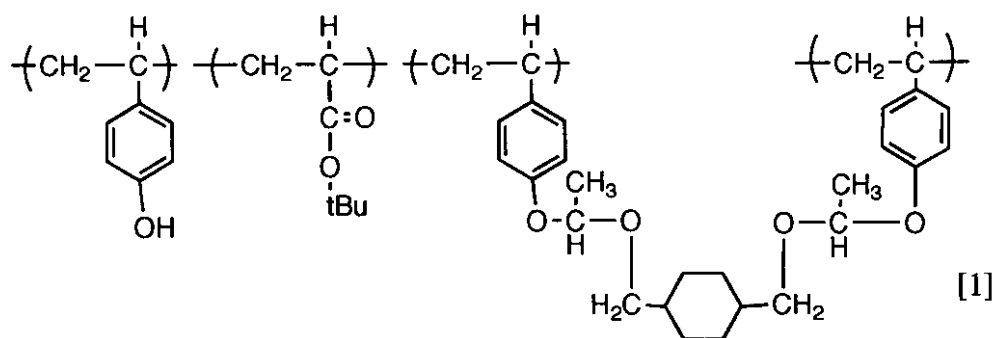
【0033】

より具体的な共重合体Aの構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、tBuはt-ブチル基、Acはアセチル基を表す。

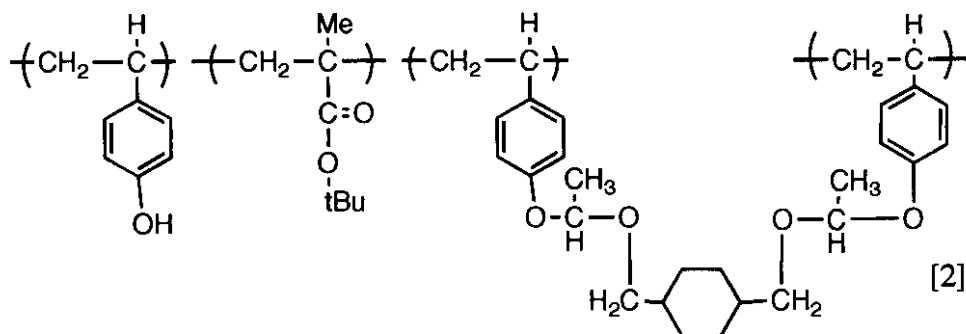
【0034】

30

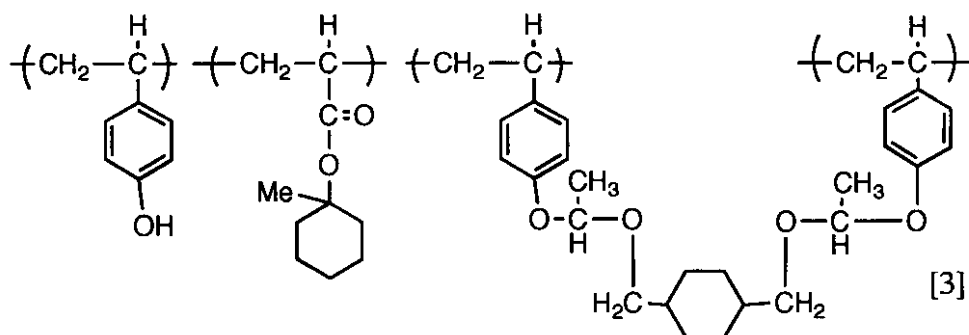
【化13】



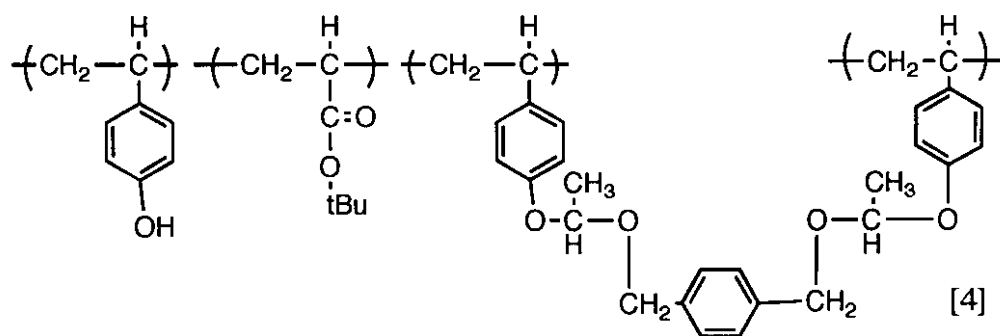
10



20



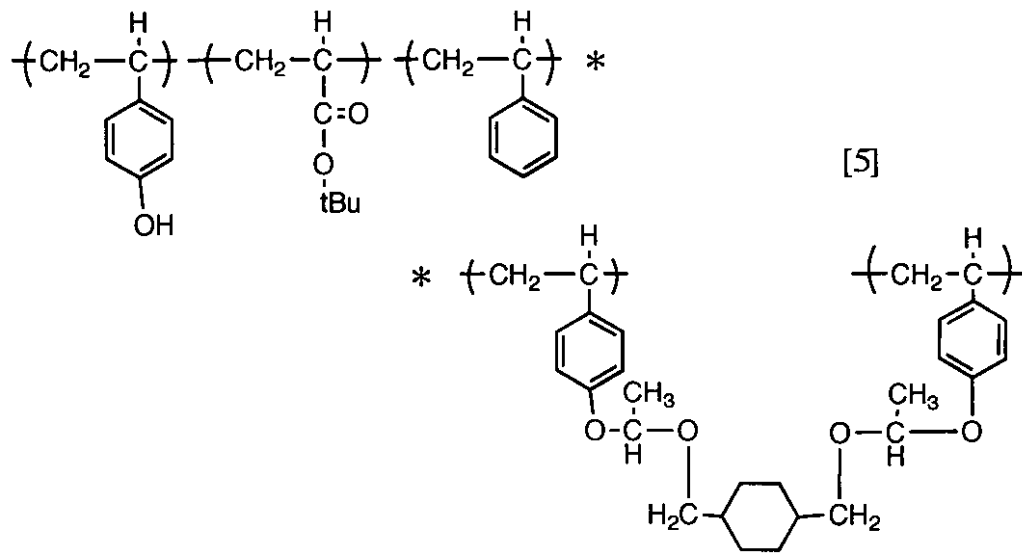
30



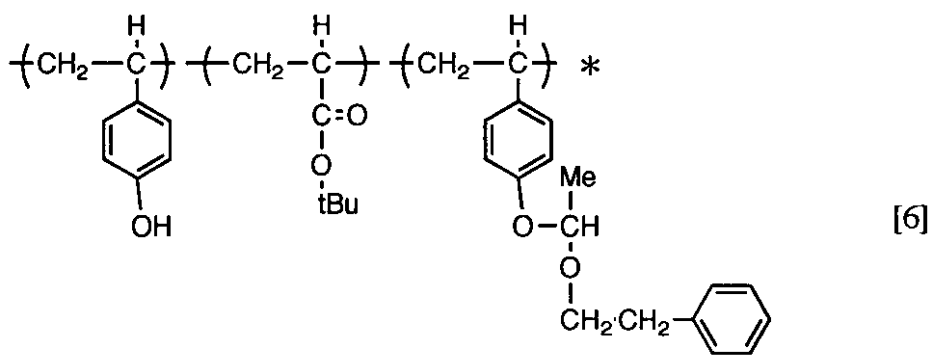
40

【 0 0 3 5 】

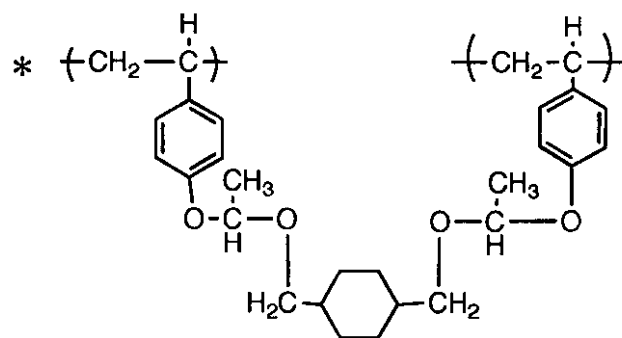
【 化 1 4 】



10



20

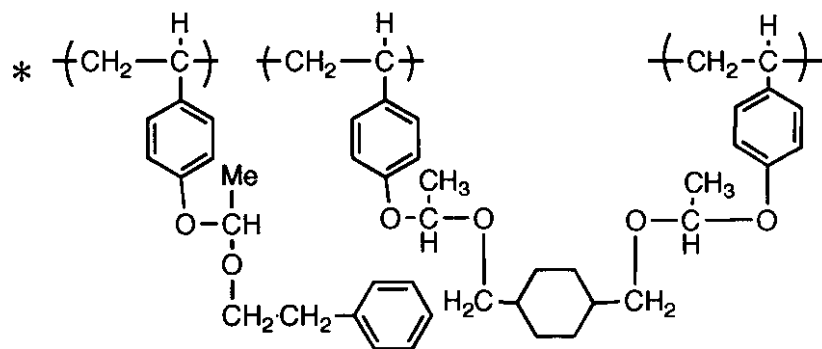
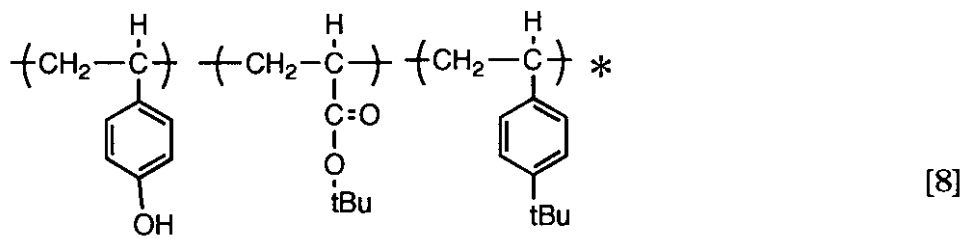
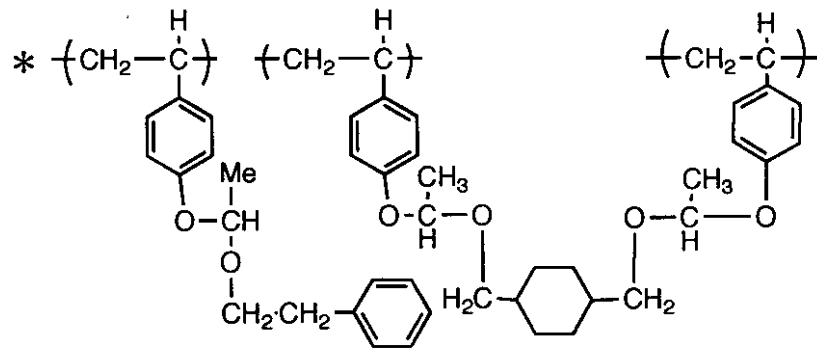
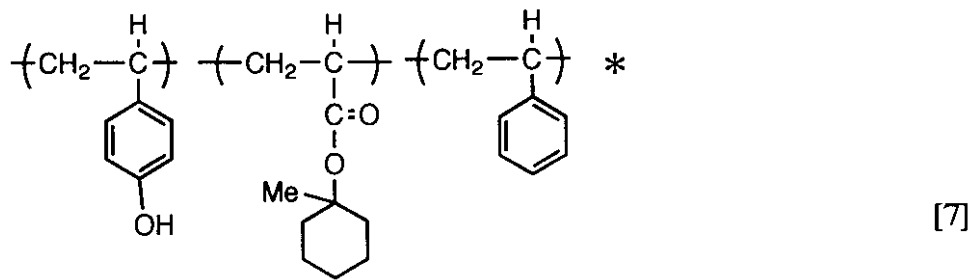


30

【 0 0 3 6 】

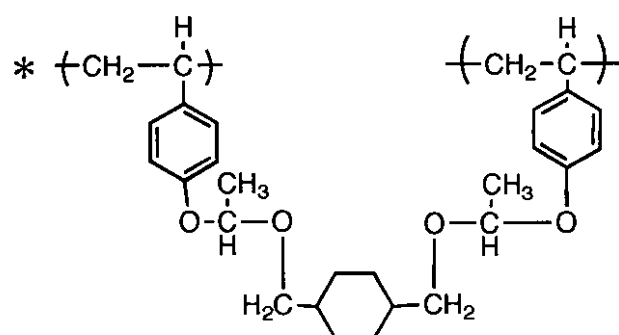
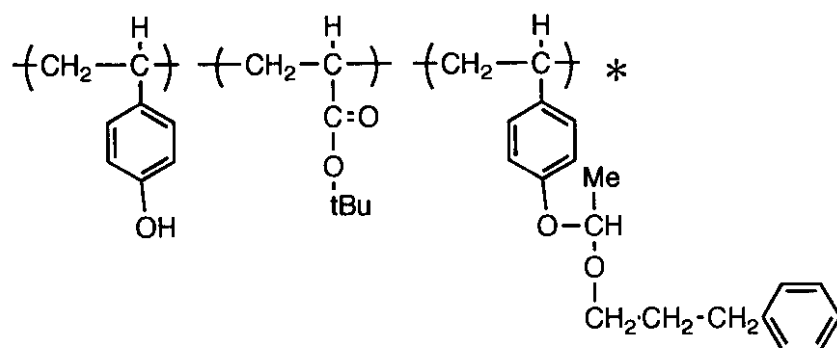
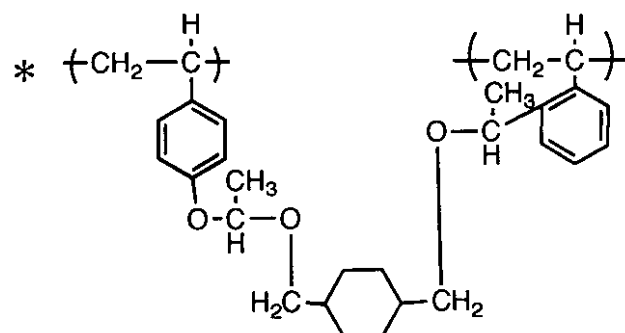
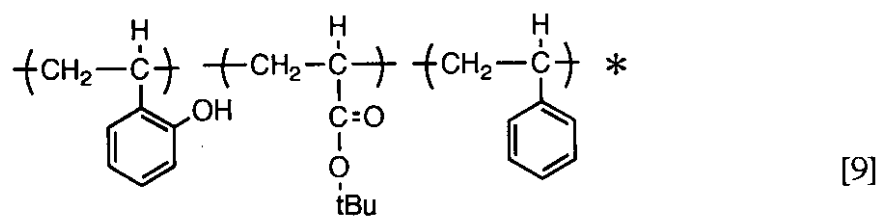
【 化 1 5 】

40



【 0 0 3 7 】

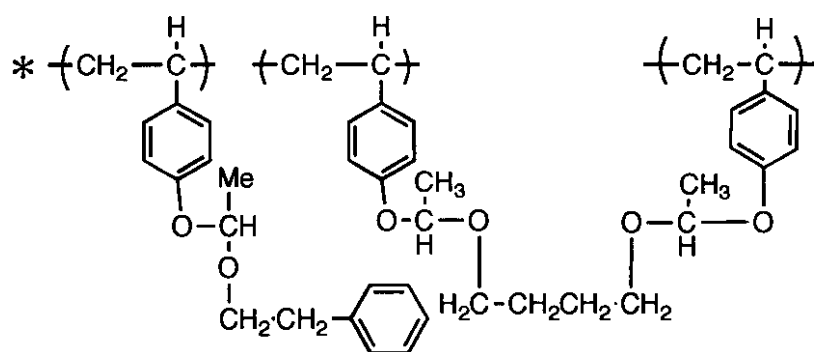
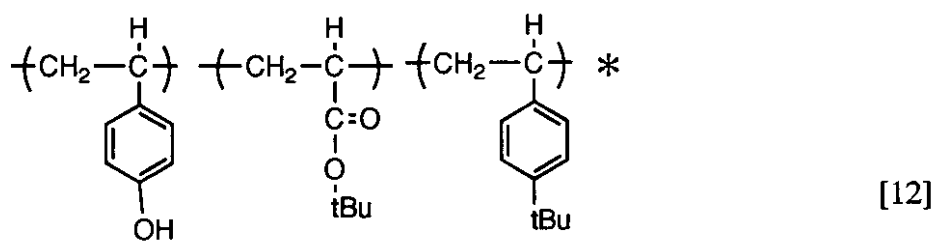
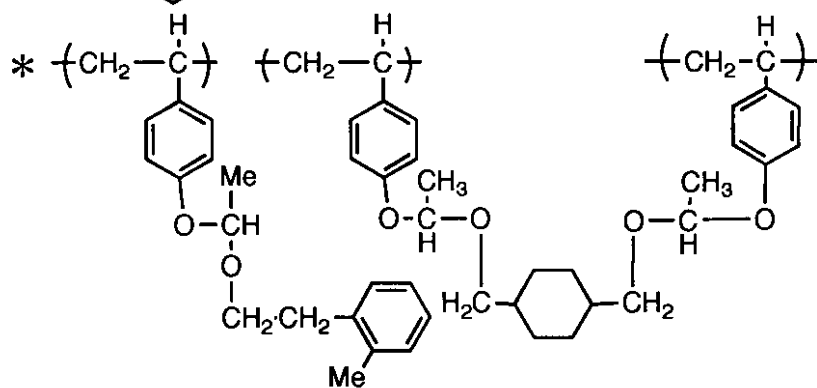
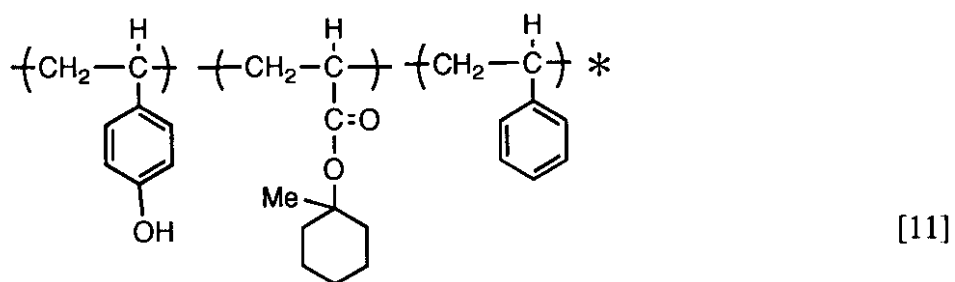
【 化 1 6 】



[10]

【 0 0 3 8 】

【 化 1 7 】



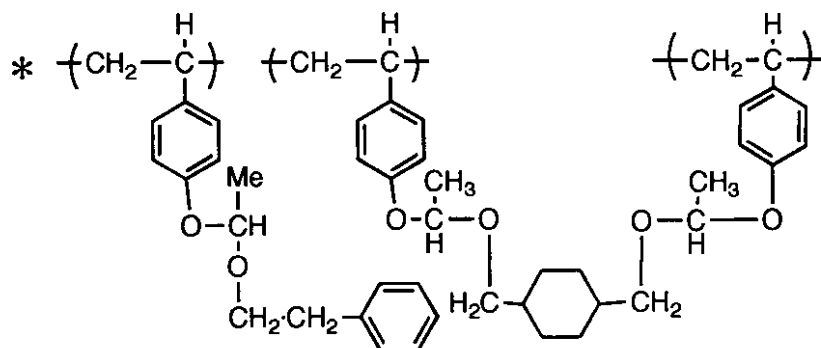
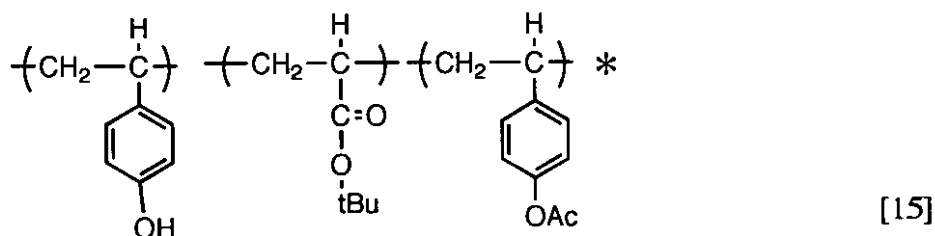
【 0 0 3 9 】

【 化 1 8 】



【 0 0 4 0 】  
【 化 1 9 】





10

## 【 0 0 4 1 】

20

本発明において、組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂と言う）は、アルカリに可溶性樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましく挙げることができる。また p - ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。なかでもポリ（p - ヒドロキシスチレン）、ポリ（p / m - ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p / o - ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p - ヒドロキシスチレン - スチレン）共重合体が好ましく用いられる。更に、ポリ（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン）樹脂、ポリ（4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルスチレン）樹脂のようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

30

## 【 0 0 4 2 】

更に上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の 3 0 m o l % 以下）が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリ（ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド）共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部 O - アルキル化物もしくは O - アシル化物、ポリ（スチレン - 無水マレイン酸）共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリ（スチレン - ヒドロキシスチレン）共重合体、水素化ポリヒドロキシスチレンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

## 【 0 0 4 3 】

本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p - ヒドロキシスチレンの単位を含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p - ヒドロキシスチレン）、ポリ（p / m - ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p / o - ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p - ヒドロキシスチレン - スチレン）共重合体、ポリ（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン）樹脂、ポリ（4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルスチレン）樹脂のようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性

50

水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水添ノボラック樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0044】

本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、p - ヒドロキシスチレンモノマー、m - ヒドロキシスチレンモノマー、o - ヒドロキシスチレンモノマー及び上記モノマーの水酸基の結合位置からオルソ位が炭素数1～4のアルキルで置換されたヒドロキシスチレンモノマーからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0045】

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0046】

所定のモノマーとしては、フェノール、m - クレゾール、p - クレゾール、o - クレゾール等のクレゾール類、2, 5 - キシレノール、3, 5 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、2, 3 - キシレノール等のキシレノール類、m - エチルフェノール、p - エチルフェノール、o - エチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、p - オクチルフェノール、2, 3, 5 - トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p - メトキシフェノール、m - メトキシフェノール、3, 5 - ジメトキシフェノール、2 - メトキシ - 4 - メチルフェノール、m - エトキシフェノール、p - エトキシフェノール、m - プロポキシフェノール、p - プロポキシフェノール、m - ブトキシフェノール、p - ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2 - メチル - 4 - イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、- フェニルプロピルアルデヒド、- フェニルプロピルアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、o - ニトロベンズアルデヒド、m - ニトロベンズアルデヒド、p - ニトロベンズアルデヒド、o - メチルベンズアルデヒド、m - メチルベンズアルデヒド、p - メチルベンズアルデヒド、p - エチルベンズアルデヒド、p - n - ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0048】

これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

上記アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、好ましくは2, 000～1, 000, 000であり、より好ましくは3, 000～50, 000である。

酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0049】

本発明で用いられる光酸発生剤(b)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(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、A

10

20

30

40

50

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 5 0 】

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、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem.&Eng. News, Nov. 28, p31(1988) 10  
、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、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 20  
(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/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Ak 40  
zo、H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

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 50

etal, 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。

【0052】

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。

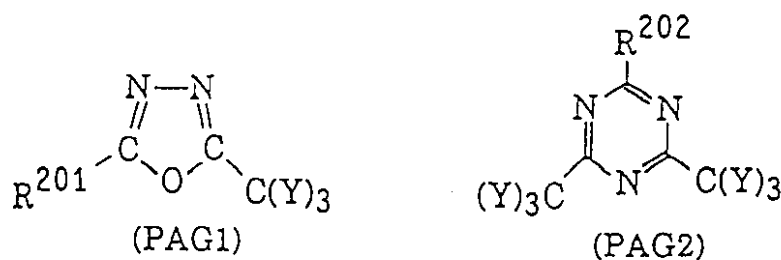
【0053】

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。 10

(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。

【0054】

【化20】



20

【0055】

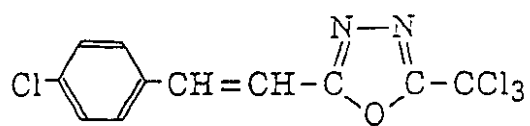
式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

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。

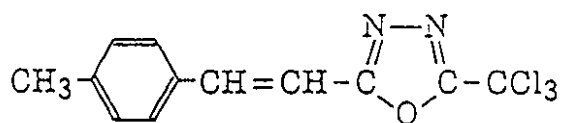
【0056】

【化21】

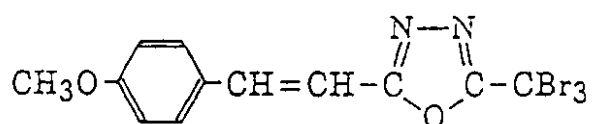
30



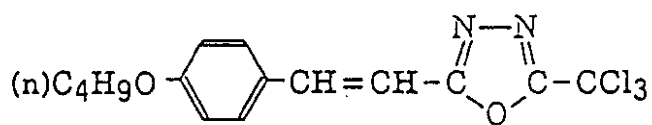
(PAG1-1)



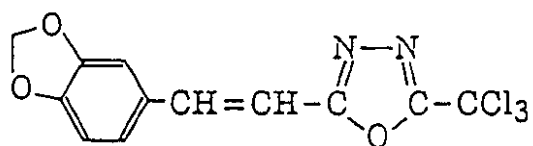
(PAG1-2)



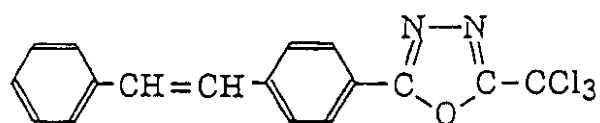
(PAG1-3)



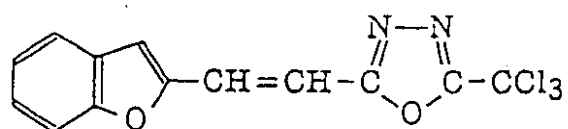
(PAG1-4)



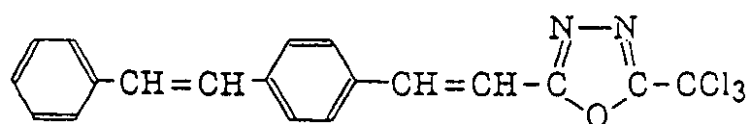
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 5 7 】

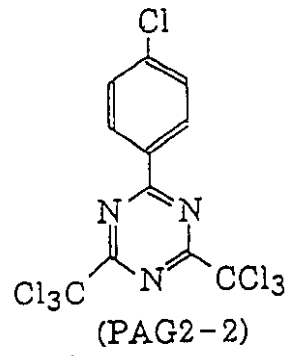
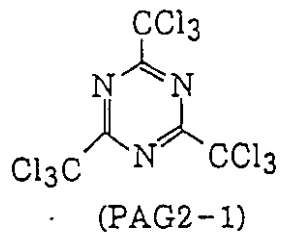
【 化 2 2 】

10

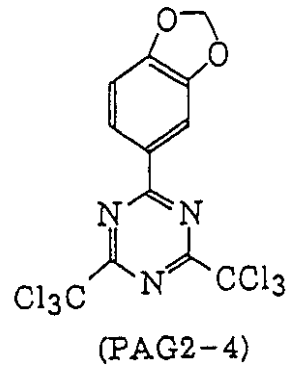
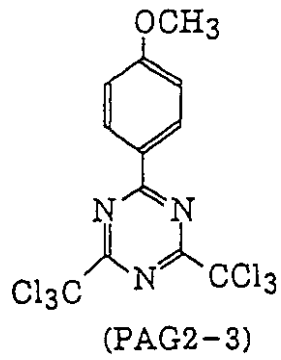
20

30

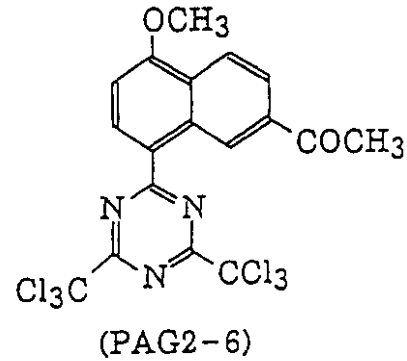
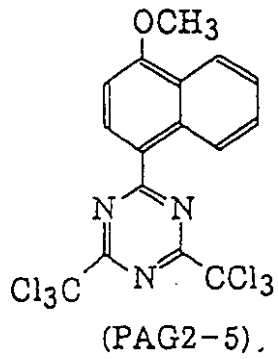
40



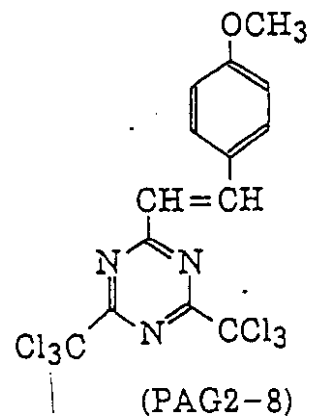
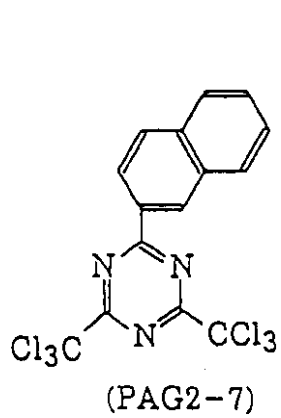
10



20



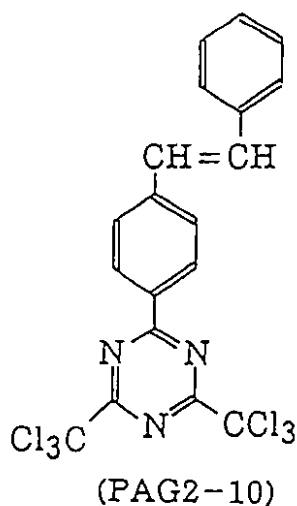
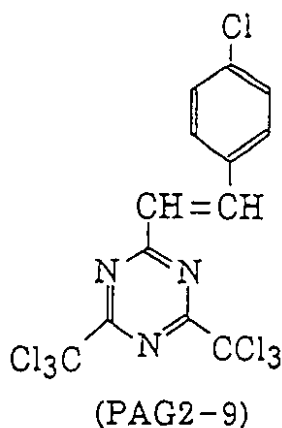
30



40

【 0 0 5 8 】

【 化 2 3 】



10

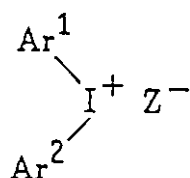
## 【 0 0 5 9 】

( 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。

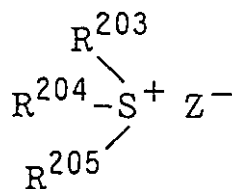
## 【 0 0 6 0 】

## 【 化 2 4 】

20



(PAG3)



(PAG4)

## 【 0 0 6 1 】

30

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。

## 【 0 0 6 2 】

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  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、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、メルカプト基、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 6 3 】

$Z^-$  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 6 4 】

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。

50

## 【 0 0 6 5 】

また、露光後加熱処理までの経時での性能変化（T - T<sub>op</sub>形成、線幅変化等）が少ないような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式（PAG3）、（PAG4）において、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sup>203</sup> ~ R<sup>205</sup> が置換あるいは未置換のアリール基を表し、Z<sup>-</sup> が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、Z<sup>-</sup> が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4 ~ 7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1 ~ 3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、

10

ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。  
本発明のフォトレジスト組成物は、使用する光酸発生化合物（b）が、上記一般式（VII）で示される化合物を用いると、孤立パターンの飛びが一層改良されるため、特に好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

R<sub>9</sub>は互いに独立して、水素原子、炭素数3から16の分岐アルキル基を示す。但し少なくとも1つは水素原子でない。R<sub>9</sub>の炭素数3から16の分岐アルキル基としてはi s o - プロピル基、s e c - ブチル基、i s o - ブチル基、t - ブチル基、i s o - ペンチル基、n e o - ペンチル基、t - ペンチル基、i s o - ヘキシル基等が挙げられるが、炭素数が3から16の炭化水素よりなる分岐アルキル基であれば良く、分岐の数も1以上であれば良い。好ましいR<sub>9</sub>はイソプロピル基、t - ブチル基である。

20

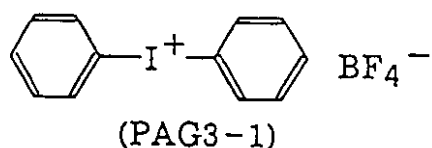
光酸発生化合物は、上記定義に示される化合物を、使用する全光酸発生化合物の少なくとも20重量%用いることが好ましいが、その目的に応じて他の光酸発生化合物を混合することができる。

## 【 0 0 6 7 】

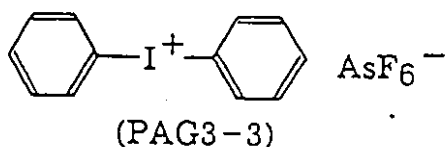
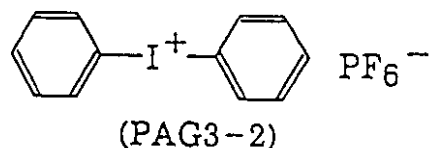
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 6 8 】

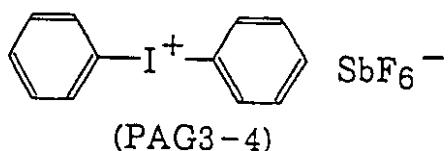
## 【化25】



30



40

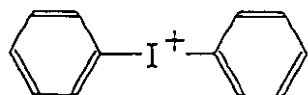


## 【 0 0 6 9 】

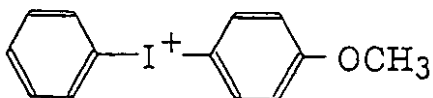
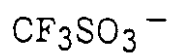
50



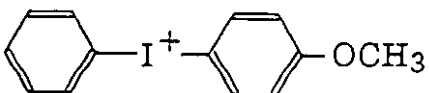
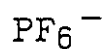
【化 2 6】



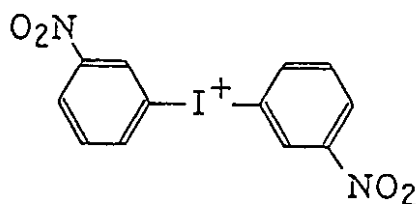
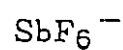
(PAG3-5)



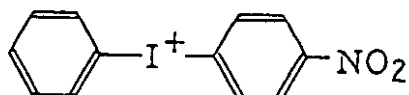
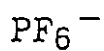
(PAG3-6)



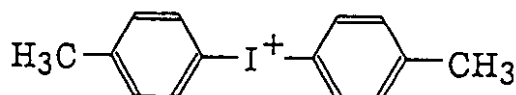
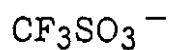
(PAG3-7)



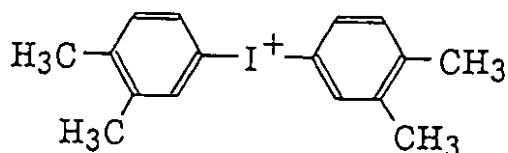
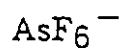
(PAG3-8)



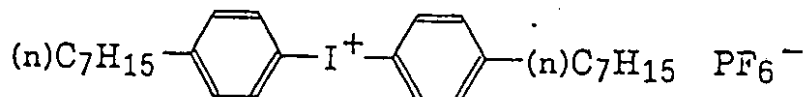
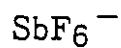
(PAG3-9)



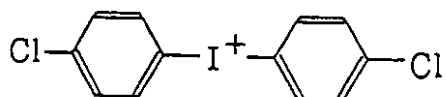
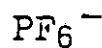
(PAG3-10)



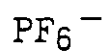
(PAG3-11)



(PAG3-12)



(PAG3-13)



【 0 0 7 0 】

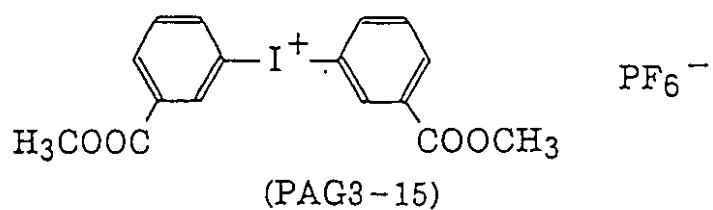
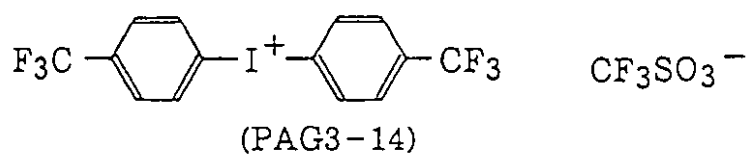
【化 2 7】

10

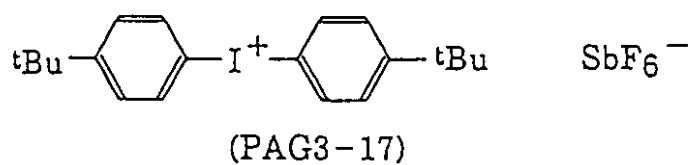
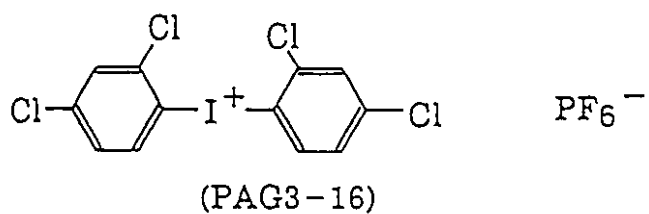
20

30

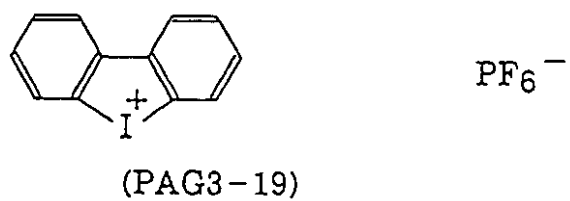
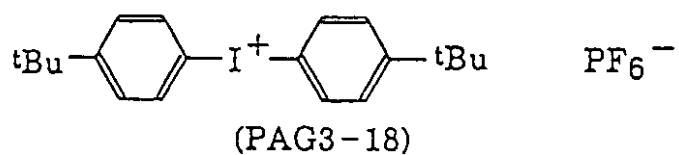
40



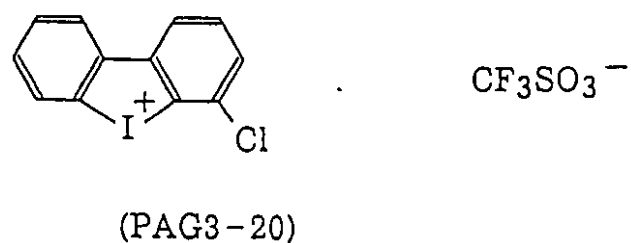
10



20



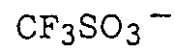
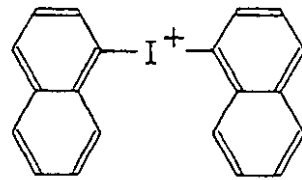
30



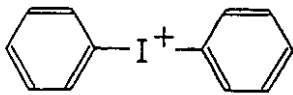
40

【 0 0 7 1 】

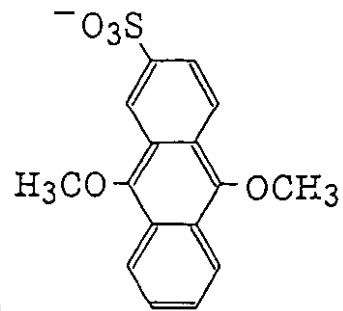
【 化 2 8 】



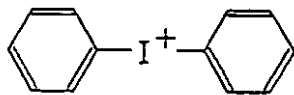
(PAG3-21)



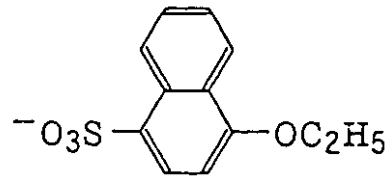
(PAG3-22)



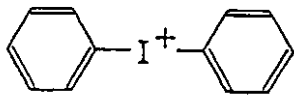
10



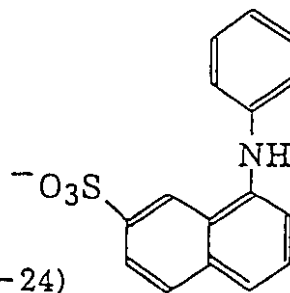
(PAG3-23)



20



(PAG3-24)

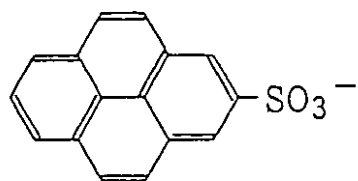
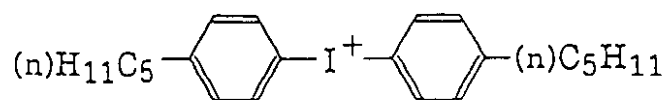


30

【 0 0 7 2 】

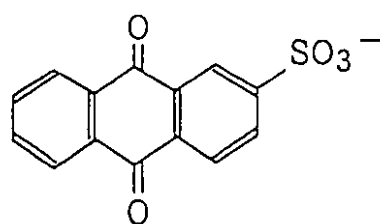
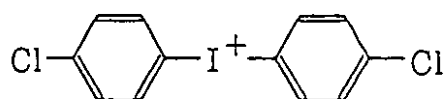
【 化 2 9 】

40



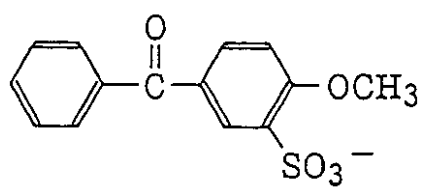
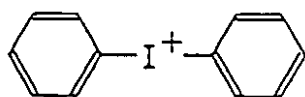
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

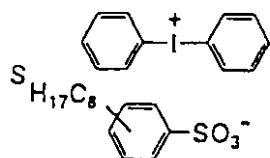


(PAG3-27)

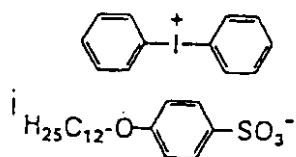
30

【 0 0 7 3 】

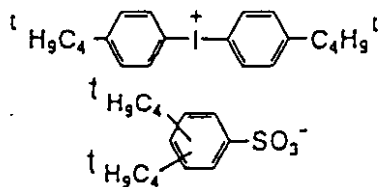
【 化 3 0 】



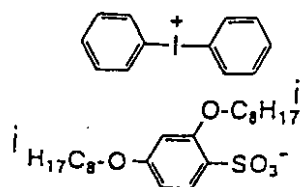
(PAG3-28)



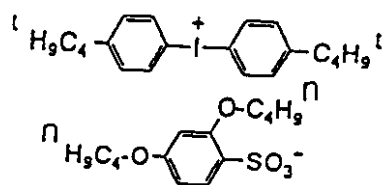
(PAG3-29)



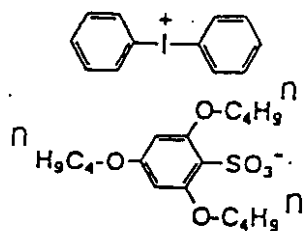
(PAG3-30)



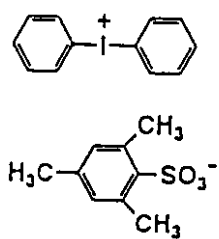
(PAG3-31)



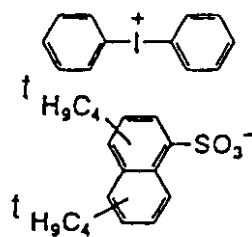
(PAG3-32)



(PAG3-33)



(PAG3-34)



(PAG3-35)

【 0 0 7 4 】

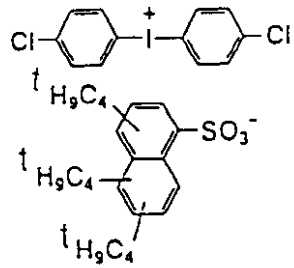
【 化 3 1 】

10

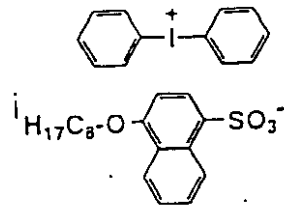
20

30

40

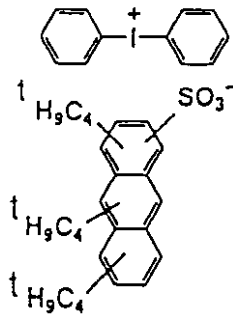


(PAG3-36)

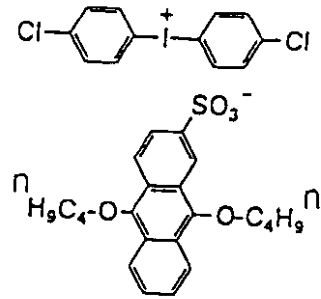


(PAG3-37)

10

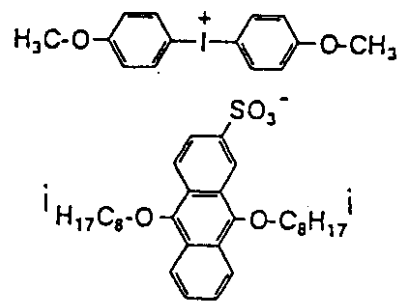


(PAG3-38)



(PAG3-39)

20

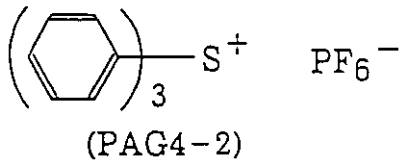
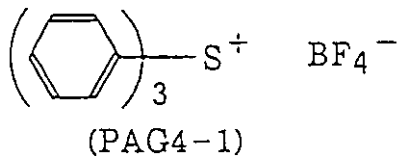


(PAG3-40)

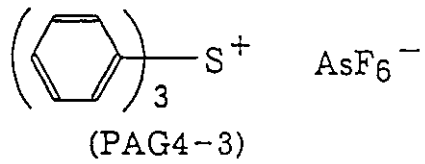
30

【 0 0 7 5 】

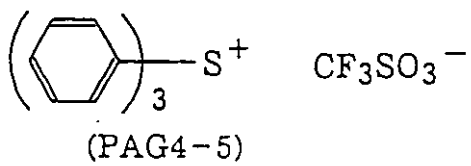
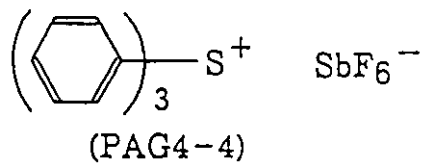
【 化 3 2 】



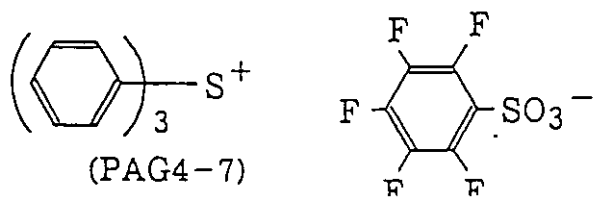
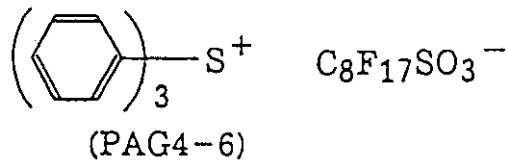
10



20



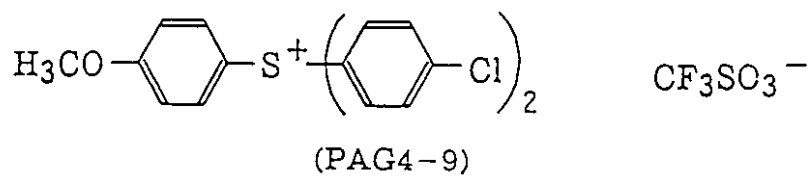
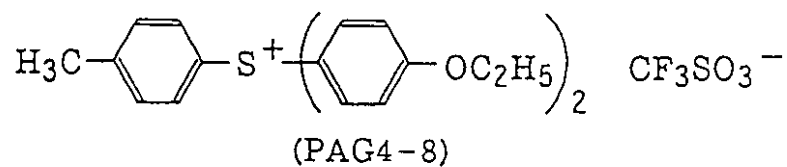
30



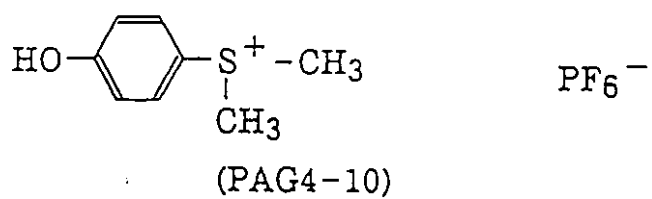
40

【 0 0 7 6 】

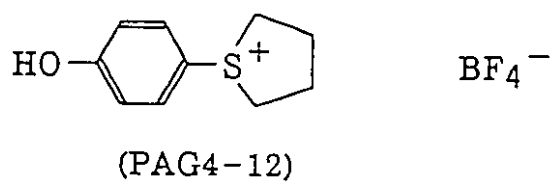
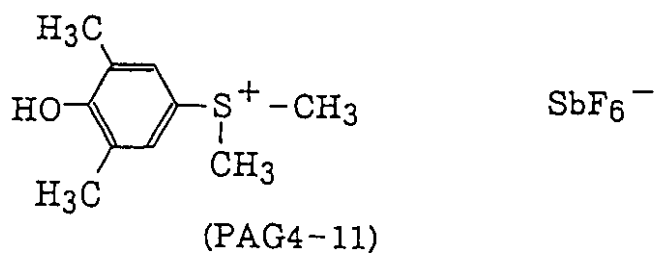
【 化 3 3 】



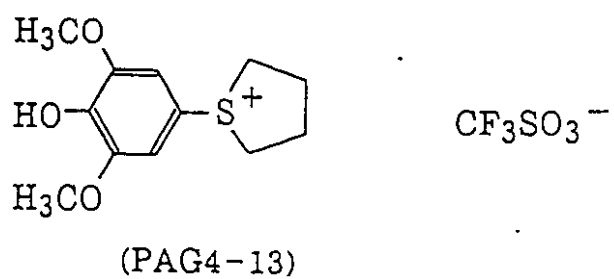
10



20



30

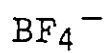
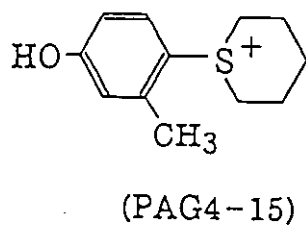
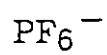
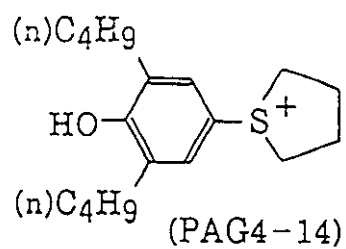


40

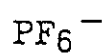
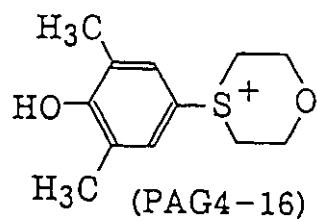
【 0 0 7 7 】

【 化 3 4 】

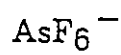
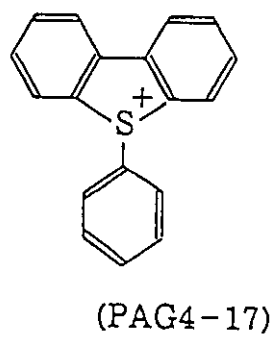




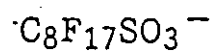
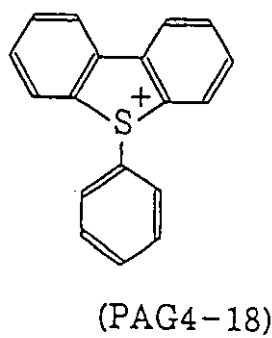
10



20



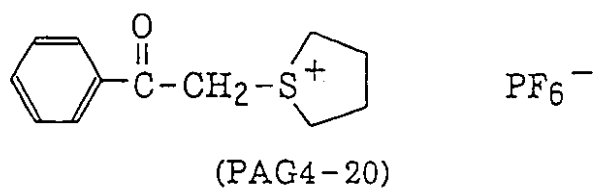
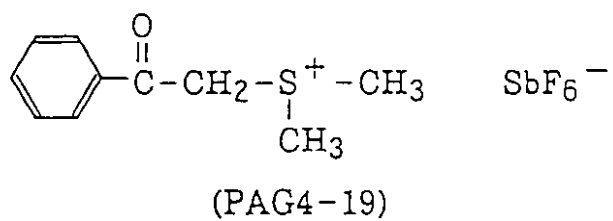
30



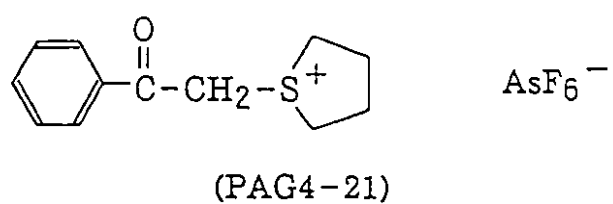
40

【 0 0 7 8 】

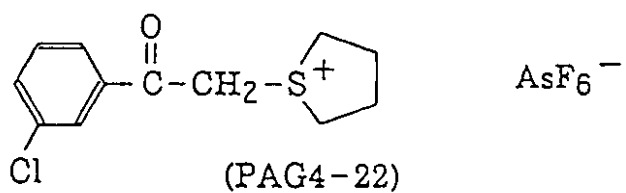
【 化 3 5 】



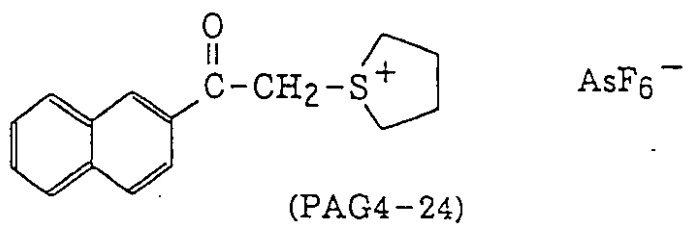
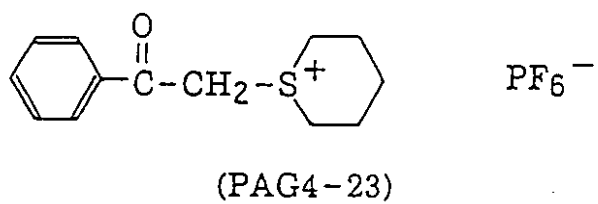
10



20



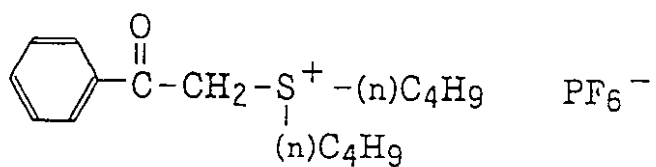
30



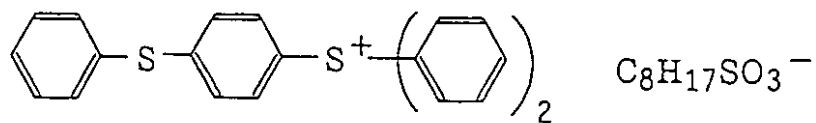
40

【 0 0 7 9 】

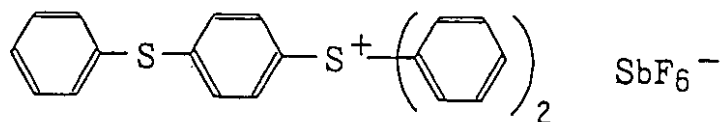
【 化 3 6 】



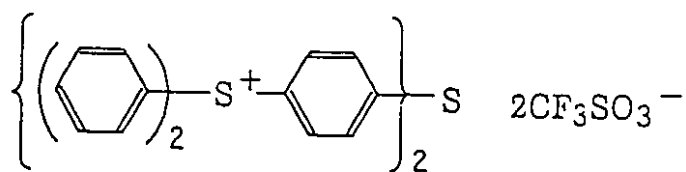
(PAG4-25)



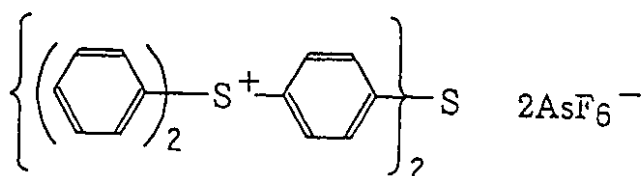
(PAG4-26)



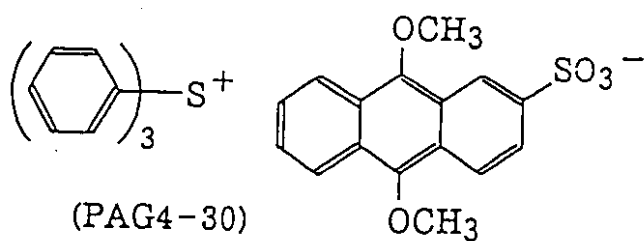
(PAG4-27)



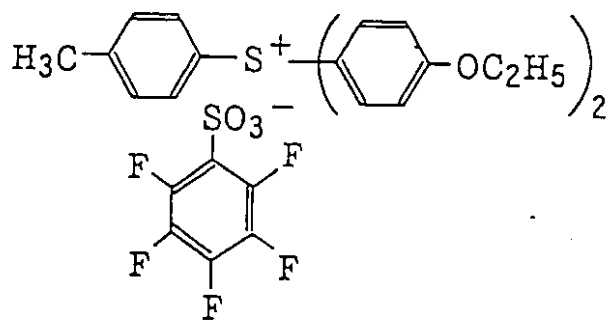
(PAG4-28)



(PAG4-29)



(PAG4-30)



(PAG4-31)

【 0 0 8 0 】

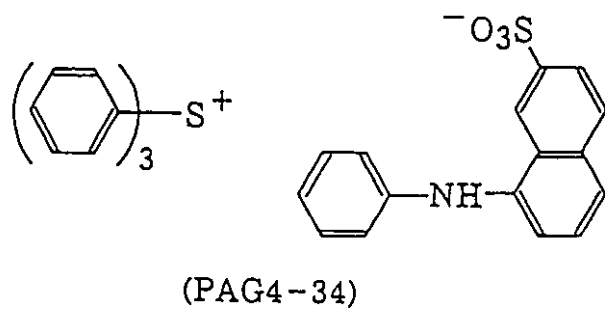
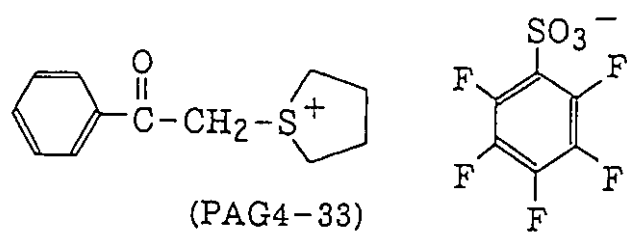
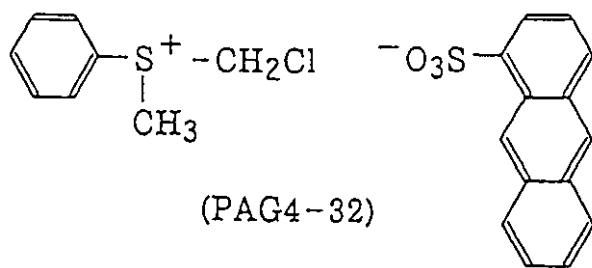
【 化 3 7 】

10

20

30

40



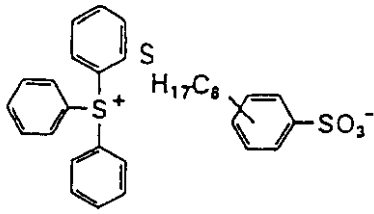
【 0 0 8 1 】

【 化 3 8 】

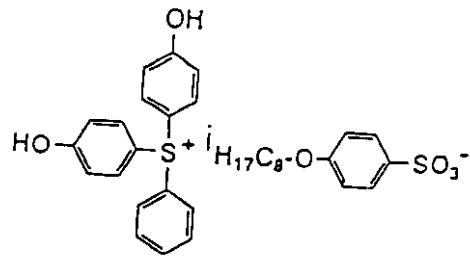
10

20

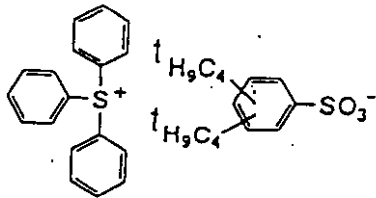
30



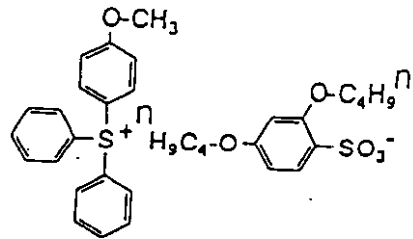
(PAG4-35)



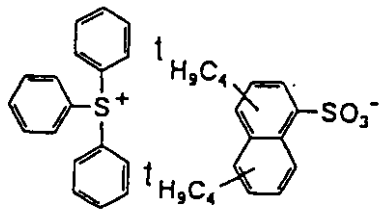
(PAG4-36)



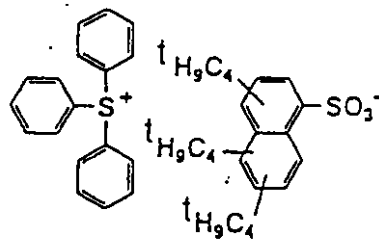
(PAG4-37)



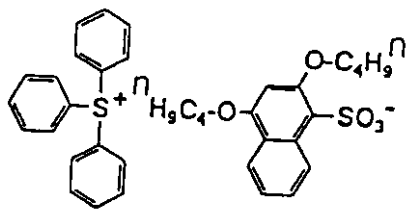
(PAG4-38)



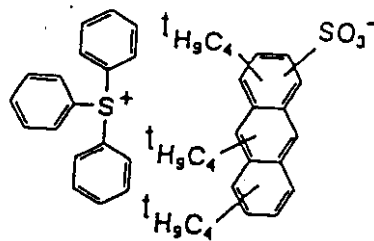
(PAG4-39)



(PAG4-40)



(PAG4-41)



(PAG4-42)

【 0 0 8 2 】

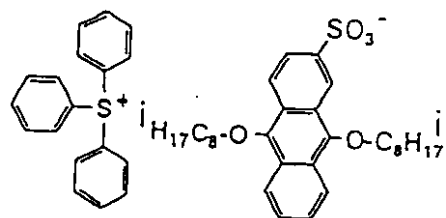
【 化 3 9 】

10

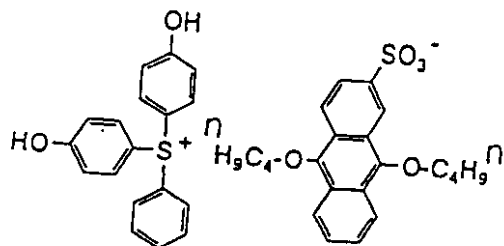
20

30

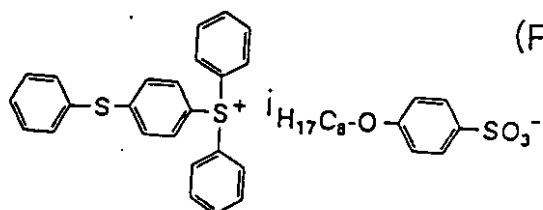
40



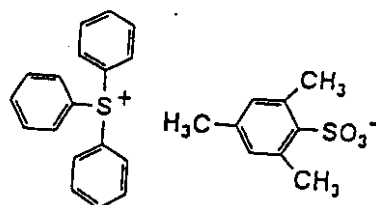
(PAG4-43)



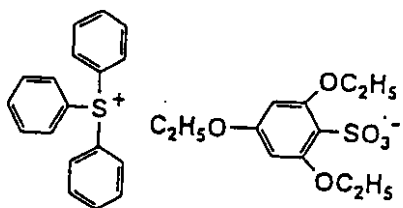
(PAG4-44)



(PAG4-45)



(PAG4-46)



(PAG4-47)

## 【 0 0 8 3 】

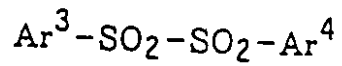
一般式 ( P A G 3 ) 、 ( P A G 4 ) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J.Org.Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J.Ame 40  
Chem.Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed., 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。

## 【 0 0 8 4 】

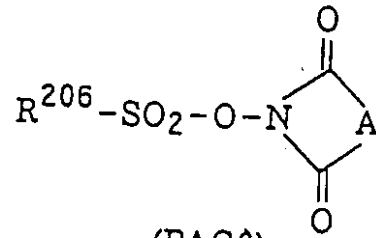
( 3 ) 下記一般式 ( P A G 5 ) で表されるジスルホン誘導体または一般式 ( P A G 6 ) で  
表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【 0 0 8 5 】

## 【 化 4 0 】



(PAG5)



(PAG6)

【 0 0 8 6 】

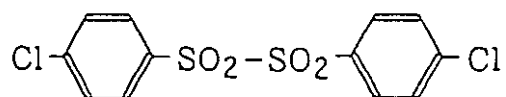
10

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

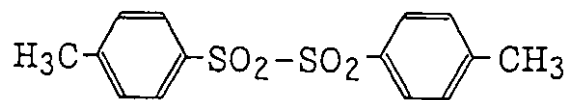
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 7 】

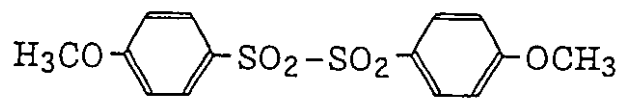
【 化 4 1 】



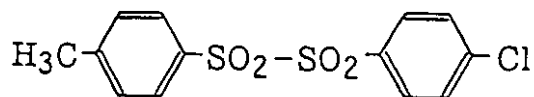
(PAG5-1)



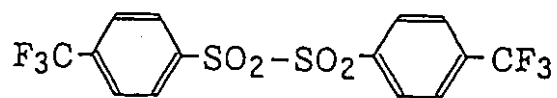
(PAG5-2)



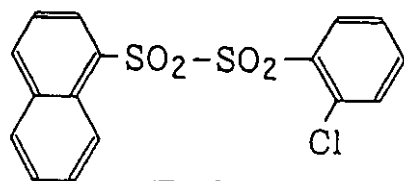
(PAG5-3)



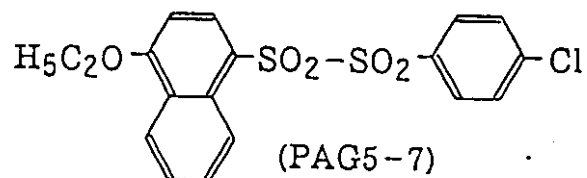
(PAG5-4)



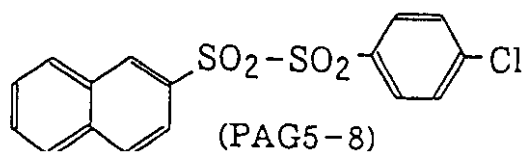
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

【 0 0 8 8 】

【 化 4 2 】

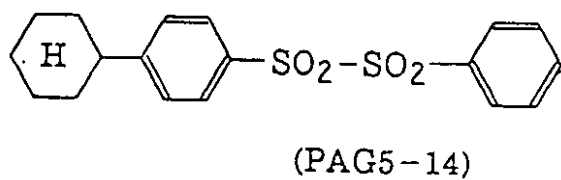
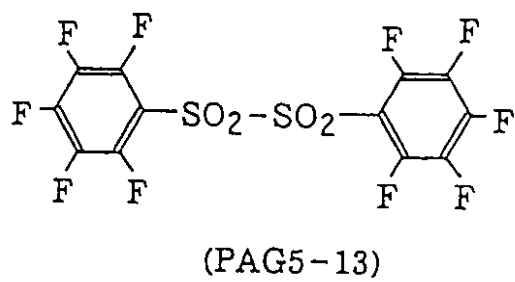
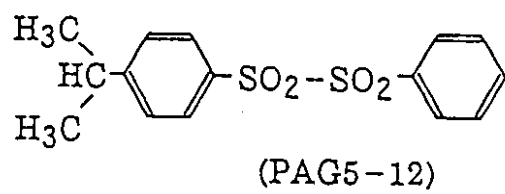
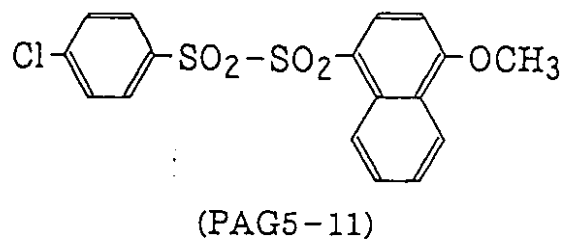
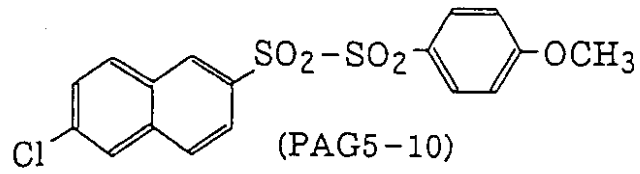
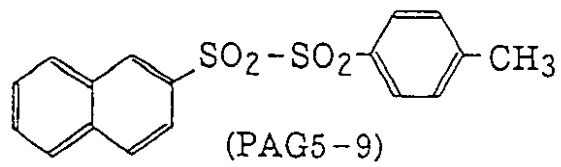
10

20

30

40





【 0 0 8 9 】

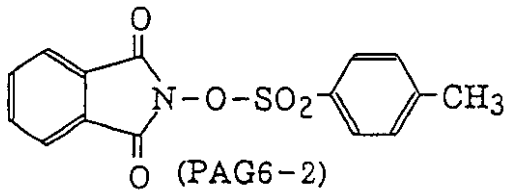
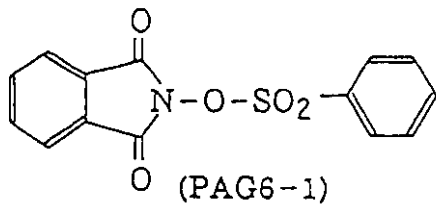
【 化 4 3 】

10

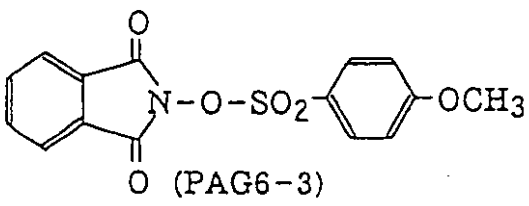
20

30

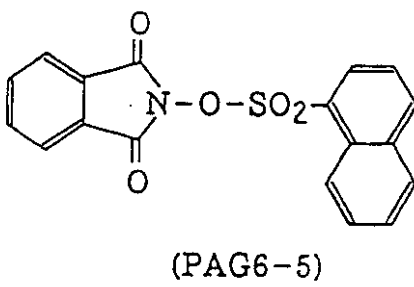
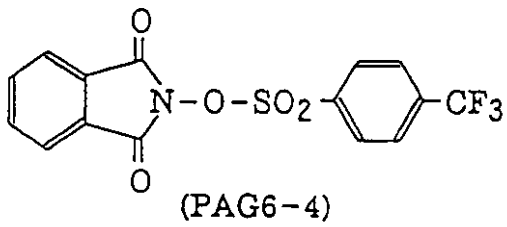
40



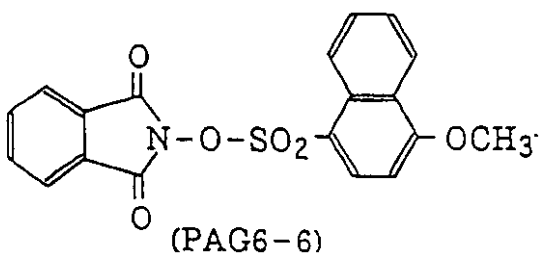
10



20



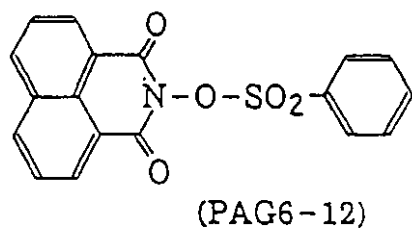
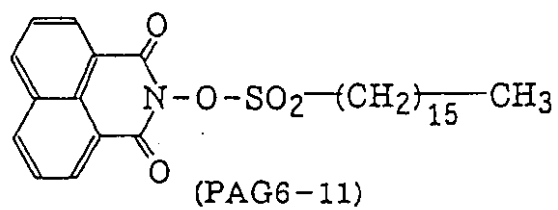
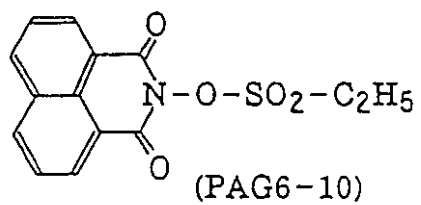
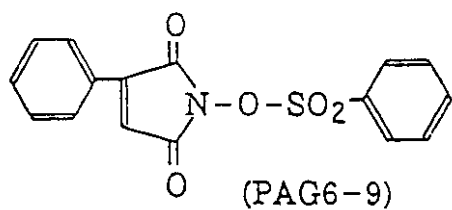
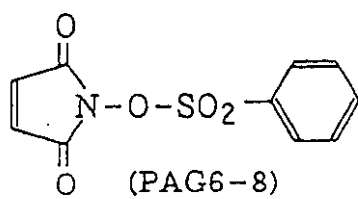
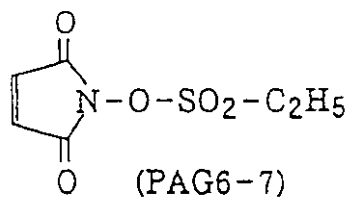
30



40

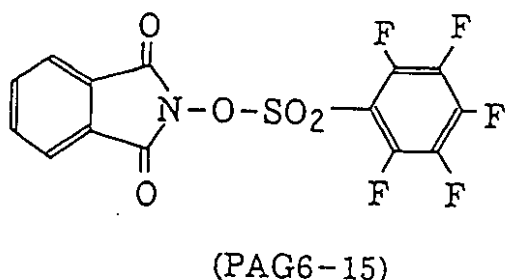
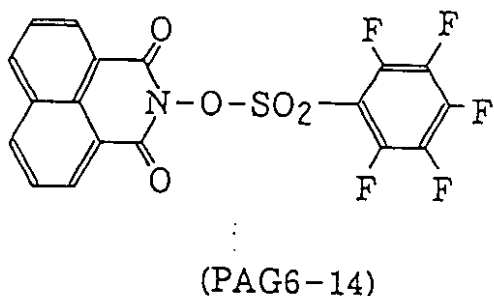
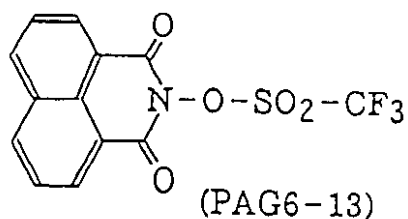
【 0 0 9 0 】

【 化 4 4 】



【 0 0 9 1 】

【 化 4 5 】



## 【 0 0 9 2 】

本発明において、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（b）が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましく、少なくとも1つのオニウム塩を用いることがより好ましく、更に一般式(VII)に示された分岐アルキル基を有するベンゼンスルホン酸アニオン部を持つスルホニウム塩を用いることが特に好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

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

## 【 0 0 9 4 】

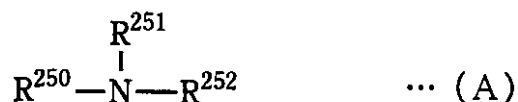
本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることのできる。これにより、保存時の安定性向上及びPEDによる線巾変化が少なくなるため好ましい。

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

好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）構造を挙げることができる。

## 【 0 0 9 5 】

## 【 化 4 6 】

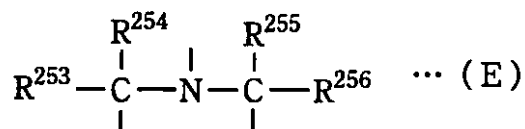


ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ および $\text{R}^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



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

30

#### 【0096】

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。特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2

40

50

- 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)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

#### 【0097】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

#### 【0098】

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

20

#### 【0099】

好適な界面活性剤は、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、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラドFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフーロンNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などを挙げることができる。

30

40

#### 【0100】

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。好ましい添加量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対して、0.005~0.01重量部である。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS, オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を

50

挙げることができる。

#### 【0101】

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

10

#### 【0102】

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

20

#### 【0103】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒(d)に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、- ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

30

#### 【0104】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板 (例: シリコン/二酸化シリコン被覆) 上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

40

#### 【0105】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n - プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル (2 - ヒドロキシエチル) アンモニウムヒド

50

ロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0106】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔合成例 a - 1 共重合体〕

p - ビニルフェノール84.1g、t - ブチルアクリレート38.5gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。

2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60で減圧乾燥し、ポリマー a - 1を得た。

NMRによる分析の結果、p - ビニルフェノール：t - ブチルアクリレートの組成比率は68：32であった。Mwは12,000、分散度(Mw/Mn)は2.6であった。

【0107】

〔合成例 a - 2 ~ a - 6 共重合ポリマー〕

上記合成例 a - 1 の p - ビニルフェノール / t - ブチルアクリレートの代わりに下記表 1 に示すモノマー（仕込み量は g で示す）を用いた以外は、上記合成例 a - 1 と同様の方法で共重合ポリマー a - 2 ~ a - 6 を得た。

【0108】

【表 1】

表 1 共重合ポリマー a - 1 から a - 6 の合成

合成例	モノマー (仕込み g)	ポリマー中組成比	Mw	Mw/Mn
a - 1	p-ヒド'ロキシチレン/t-ブチルアクリレート 84.1 g / 38.5 g	68 : 32	12,000	2.6
a - 2	p-ヒド'ロキシチレン/t-ブチルアクリレート 72.1 g / 51.3 g	57 : 43	13,800	2.7
a - 3	p-ヒド'ロキシチレン/スチレン/t-ブチルアクリレート 84.1 g / 10.4 g / 25.6 g	67 : 11 : 22	13,100	2.7
a - 4	p-ヒド'ロキシチレン/1-メチル-1-シクロヘキシルアクリレート 84.1 g / 50.5 g	69 : 31	9,700	2.5
a - 5	p-ヒド'ロキシチレン/p-t-ブチルアクリレート/t-ブチルアクリレート 84.1 g / 16.0 g / 25.6 g	69 : 10 : 21	14,100	2.8
a - 6	p-ヒド'ロキシチレン/p-アセトキシチレン/t-ブチルアクリレート 72.1 g / 16.2 g / 38.5 g	57 : 12 : 31	17,500	2.9

【0109】

〔合成例 A - 1 部分架橋共重合体〕

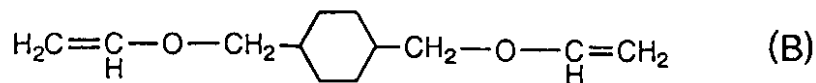
合成例 a - 1 で得られたポリマー20gをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)80gに溶解し、60に加熱した後徐々に系を減圧にして20mmHgとし、PGMEAと系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後20まで冷却し、下記式で示されるジビニルエーテル化合物(B)を0.22gを添加し、更にp - トルエンスルホン酸を3mg添加した。添加後反応を2時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和し



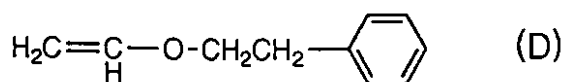
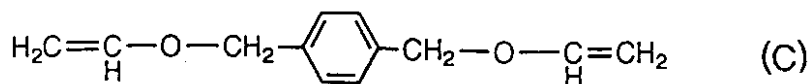
た。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物である部分的に架橋の導入された共重合体 A - 1 の P G M E A 溶液を得た。

【 0 1 1 0 】

【 化 4 7 】



10



【 0 1 1 1 】

20

〔 合成例 A - 2 部分架橋共重合体 〕

合成例 a - 1 で得られたポリマー 20 g を P G M E A 80 g に溶解し、60 に加熱した後徐々に系を減圧にして 20 mm H g とし P G M E A と系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後 20 まで冷却し、上記ジビニルエーテル化合物 ( B ) を 0.22 g と上記のフェネチルビニルエーテル ( D ) 2.46 g を添加し、更に p - トルエンスルホン酸 3 m g を添加した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物である部分的に架橋の導入された共重合体 A - 2 の P G M E A 溶液を得た。

【 0 1 1 2 】

〔 合成例 A - 3 ~ A - 9 部分架橋共重合体 〕

30

上記合成例で使用した共重合ポリマー a - 1 およびジビニルエーテル化合物の代わりに下記表 2 に示す共重合ポリマーおよび所定固形分量のジビニルエーテル化合物を用いた以外は、上記合成例 A - 1 と同様の方法で、本発明に係わる共重合体 A - 3 ~ A - 9 を得た。得られた共重合体の構造は対応する明細書中の例示構造の番号を表 2 中のポリマー構造の欄に示した。

組成比は例示構造の左から順にそのモル % を示す。

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

表2 共重合体の合成

合成例	使用*リマ-	ビニルエーテル g	*リマ-構造*	組成比*	Mw
A-1	a-1	B 0.22	[1]	67 : 32 : 1	25200
A-2	a-1	B / D 0.22/2.46	[6]	54 : 32 : 13 : 1	26800
A-3	a-2	C 0.35	[4]	55 : 43 : 2	117100
A-4	a-3	B 0.33	[5]	65 : 22 : 11 : 2	123600
A-5	a-3	B / D 0.22/1.65	[13]	56 : 22 : 11 : 9 : 2	98300
A-6	a-4	B 0.50	[3]	66 : 30 : 4	89600
A-7	a-5	C 0.21	[14]	67 : 22 : 10 : 1	42700
A-8	a-6	B / D 0.18/1.99	[15]	42 : 31 : 12 : 14 : 1	37500
A-9	a-1	D 2.46	**	54 : 32 : 14	12800

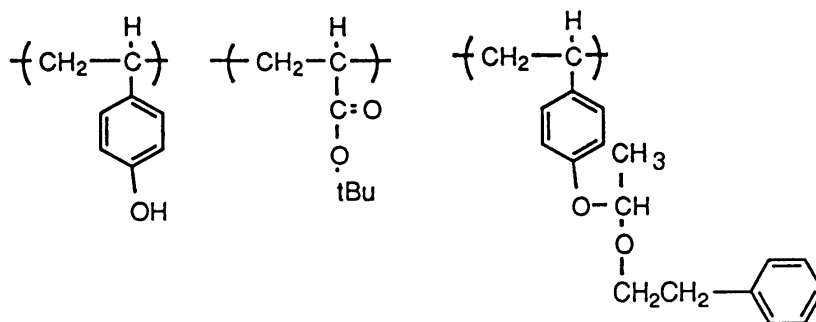
\*リマ-構造は明細書中の例示構造に示した。

組成比は例示構造の左から順にモル%を示す。

【0114】

【化48】

A-9



【0115】

〔実施例1～10、比較例1～2〕

（感光性組成物の調製と評価）

下記表3に示す各素材を所定の固形分量となるようにPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）の量を調整しながら添加し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した（PGMEAの総量が8gとなるように、ポリマー溶液の濃度を調製した）。

このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して膜厚0.75μmのレジスト膜を得た。

【0116】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3 実施例および比較例

番号	樹脂	光酸発生剤	有機塩基化合物
実施例 1	A-1 (1.6 g)	B-1 (0.08 g)	C-1 (0.005 g)
2	A-2 (1.8 g)	B-1 (0.08 g)	C-2 (0.004 g)
3	A-3 (1.6 g)	B-1 (0.04 g) / B-2 (0.04 g)	C-2 (0.004 g)
4	A-4 (1.6 g)	B-2 (0.10 g)	—
5	A-5 (1.7 g)	B-1 (0.08 g)	—
6	A-6 (2.0 g)	B-1 (0.04 g) / B-2 (0.04 g)	C-1 (0.003 g)
7	A-7 (1.4 g)	B-1 (0.08 g)	C-2 (0.003 g)
8	A-8 (1.6 g)	B-2 (0.08 g)	—
9	A-2 (1.6 g)	B-1 (0.08 g)	C-2 (0.005 g)
10	A-8 (1.5 g)	B-1 (0.07 g)	C-2 (0.005 g)
比較例 1	A-9 (1.6 g)	B-1 (0.08 g)	C-1 (0.005 g)
2	A-9 (1.8 g)	B-1 (0.04 g) / B-2 (0.04 g)	C-2 (0.003 g)

10

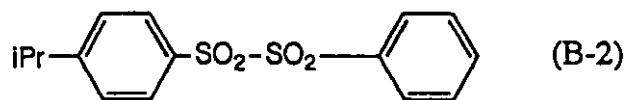
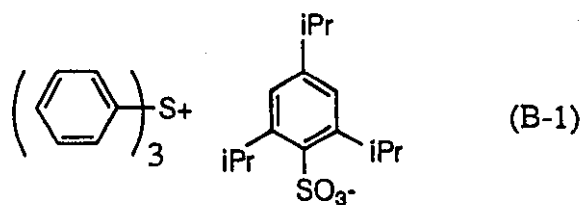
【0117】

20

また、実施例に用いた各酸発生剤および有機塩基化合物を以下に示す。

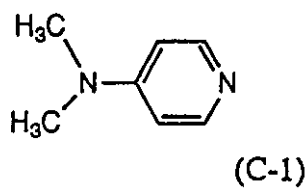
【0118】

【化49】

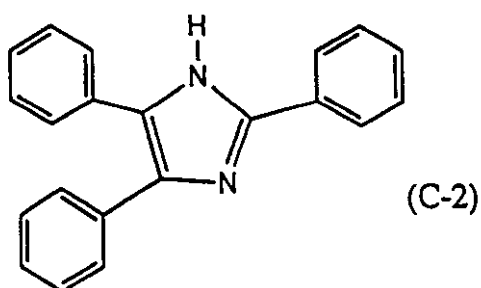


10

iPr: イソプロピル基



20



30

## 【 0 1 1 9 】

このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパー（NA=0.53）を用いて露光を行った。露光後130℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに、0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表4に示す。

## 【 0 1 2 0 】

## 【 表 4 】

表 4 レジスト評価結果

	限界解像力	孤立パターンの飛び	スカム
実施例 1	0.18	96	○
実施例 2	0.18	100	○
実施例 3	0.17	98	○
実施例 4	0.165	90	○
実施例 5	0.165	99	○
実施例 6	0.18	100	○
実施例 7	0.165	100	○
実施例 8	0.165	90	○
実施例 9	0.18	100	○
実施例 10	0.165	100	○
比較例 1	0.25	12	×
比較例 2	0.25	15	×

## 【0121】

解像力は0.30  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表し、孤立パターンの飛びは、上記露光量を与えた際の最小パターンの基板と密着して残っているものの%を示し、スカムは0.50  $\mu\text{m}$ のレジストパターンにおける現像残渣の残り具合を下記三段階で評価した。残渣が観察されなかったものを、若干認められたものを、かなり残ったものを×で表した。

## 【0122】

表4の結果から明らかなように、本発明に係わる各実施例のポジ型フォトリソ組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトリソ組成物は、解像力、孤立パターンの飛びおよびスカムに対して不満足なものであった。また、本発明に関わるレジスト溶液の粘度変化を追跡したが、3ヶ月室温経時で何れも変化が認められなかった。なお、実施例2、5、8、9、10の各実施例のポジ型フォトリソ組成物で得られたレジストパターンは、側壁に定在波が少なく、それぞれ満足すべき結果を得た。

## 【0123】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高解像力を有し、孤立パターンの飛びを改善できる、優れた化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物が提供される。更に、現像性（現像残渣（スカム）が発生しない）及び定在波が少ない優れた化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物が提供される。また、レジストの経時による粘度の変化も抑制され、安定な組成物を与えることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 丹 史郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 藤森 亨  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 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 特開平07-209868(JP,A)  
特開平10-031310(JP,A)  
特開平08-305025(JP,A)  
特開平10-265524(JP,A)  
特開平09-319092(JP,A)

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