

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3847454号  
(P3847454)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G 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 67 頁)

(21) 出願番号	特願平10-136918	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成10年5月19日(1998.5.19)		富士写真フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開平11-327147		神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
(43) 公開日	平成11年11月26日(1999.11.26)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年3月25日(2004.3.25)		弁理士 小栗 昌平
(31) 優先権主張番号	特願平10-72478	(74) 代理人	100105474
(32) 優先日	平成10年3月20日(1998.3.20)		弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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	100073874
			弁理士 萩野 平
		(74) 代理人	100081075
			弁理士 佐々木 清隆

最終頁に続く

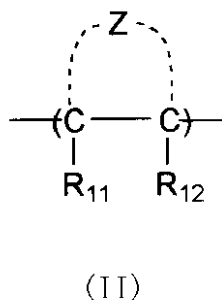
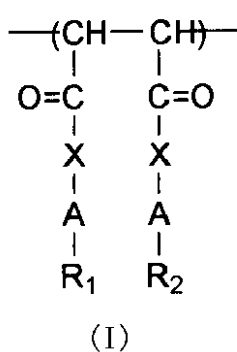
(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、前記酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂が、下記一般式(I)及び一般式(II)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解する基とを含有する重合体を含む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】



10

20

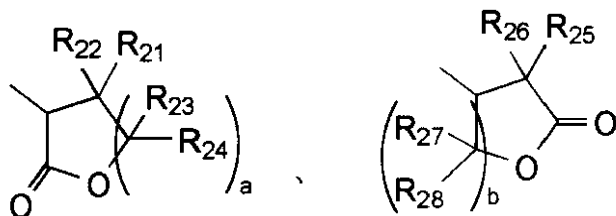
式中、

$R_1$ 、 $R_2$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 、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、又は下記  $-Y$  基を表す。

$R_5$  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。

$-Y$  基：

【化 2】



10

$R_6$  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。

$R_{21} \sim R_{28}$  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。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$  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。

20

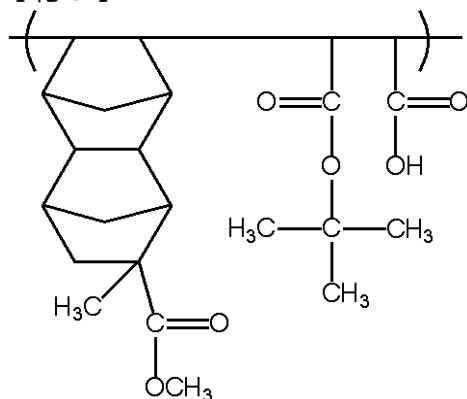
$X$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$  又は  $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$  を表す。

$A$  は単結合又は 2 価の連結基を表す。

$Z$  は、2 つの炭素原子 ( $\text{C}-\text{C}$ ) とともに、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。

但し、一般式 (II) 及び一般式 (I) で表される繰り返し単位が下記の繰り返し単位である場合を除く。

【化 3】



30

【請求項 2】

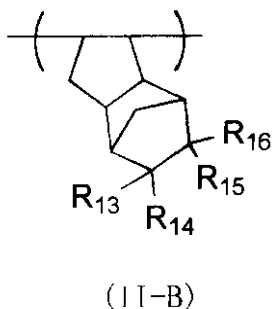
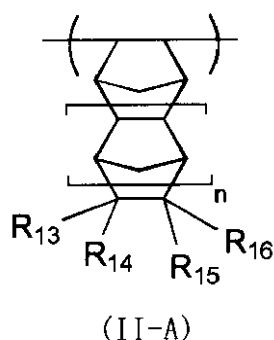
前記一般式 (II) における  $Z$  が、2 つの炭素原子 ( $\text{C}-\text{C}$ ) とともに、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項 1 に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【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。

40

## 【化 4】



10

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請求項 1 に記載の  $-Y$  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。

$X$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH SO_2-$  又は  $-NH SO_2 NH-$  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、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$  ( $R_5$ 、 $R_6$  は前記請求項 1 に記載のものと同義である) 又は請求項 1 に記載の  $-Y$  基を表す。

20

$A$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

## 【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 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ポジ型フォトレジスト膜を形成し、当該ポジ型フォトレジスト膜を露光、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】

30

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザ光を含む遠紫外線領域を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン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た。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 ( $XeCl$ 、 $KrF$ 、 $ArF$  など) を用いることが検討されるまでになってきている。

40

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成では、ノボラック及びナフトキノジアジドの遠紫外線領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパのついたパターンしか得られないので、ノボラック・ナフトキノジアジド化合物のレジストでは、不十分である。

## 【0003】

この問題を解決する手段の一つが、米国特許第 4,491,628 号、欧州特許第 249,139 号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外線などの活性光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、活性光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、基板上にパターン

50

を形成させるように設計された組成物である。

【0004】

一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0005】

光酸発生剤と、酸によって溶解性が変化する上記の2成分系や2.5成分系用の樹脂との組み合わせの例としては、アセタール又はO, N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、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（特開昭63-250642号、Polym.Eng.Sci.,23巻、1012頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等）及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】

上記のように、化学増幅系レジストが紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などなどがその例である。そのほかt-ブトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適していても、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にはなお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0007】

したがってArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない（メタ）アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号などがある。中でも特開平6-289615号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0008】

さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルとフマル酸エステルの双方を繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られていない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

さらにまた、ドライエッチング耐性の向上、感度の向上等の目的で、光によつて酸を発生する化合物と組み合わせる樹脂として脂環式炭化水素部位が導入された樹脂を使用したフォトレジスト組成物が提案されている。例えば、特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 号には、主鎖が脂環式炭化水素の部位と、アクリレート、フマレート、アクリロニトリル、マレイミドあるいはマレイン酸無水物の部位を有する樹脂を使用したフォトレジスト組成物が提案されている。特開平 9 - 3 2 5 4 9 8 号には、主鎖に脂環基として、その側鎖にカルボン酸などの酸性置換基を有するノルボルナン又はシクロヘキサンの部位を含有する樹脂を使用したフォトレジスト組成物が提案されている。また、W O 9 7 / 3 3 1 9 8 号及び E P 0 7 8 9 2 7 8 号には、主鎖にノルボルナンの部位を有する樹脂を使用したフォトレジスト組成物が提案されている。しかし、これらのフォトレジスト組成物では、得られたパターンにクラッキングが発生し、基板密着性が十分でなく、パターンプロファイルが良好でないという新たな問題が生じた。

10

## 【 0 0 1 0 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、上記従来のドライエッチング耐性の向上、感度の向上等の目的で、光によつて酸を発生する化合物と組み合わせる樹脂として脂環式炭化水素部位が導入された樹脂を使用したフォトレジスト組成物の問題点を解決し、優れたドライエッチング耐性、感度等を有すると同時に、パターンのクラッキング発生が十分に抑制され、十分に優れた基板密着性を有し、パターンプロファイルが優れていて、遠紫外光源用、特にエキシマレーザー光源用、中でも A r F エキシマレーザー光源用として好適に用いることができるフォトレジスト組成物を提供することにある。

20

## 【 0 0 1 1 】

## 【 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、特定の構造の繰り返し単位と脂環式構造を有する構成単位を含む樹脂と光酸発生剤の組み合わせによって上記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の方法によって達成される。

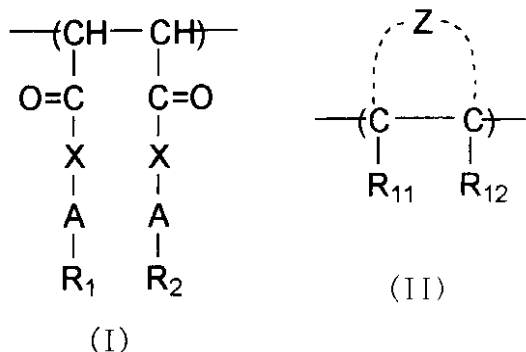
## 【 0 0 1 2 】

( 1 ) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、前記酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂が、下記一般式 ( I ) 及び一般式 ( II ) で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解する基とを含有する重合体を含む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。

30

## 【 0 0 1 3 】

## 【 化 4 】



40

## 【 0 0 1 4 】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$  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

50

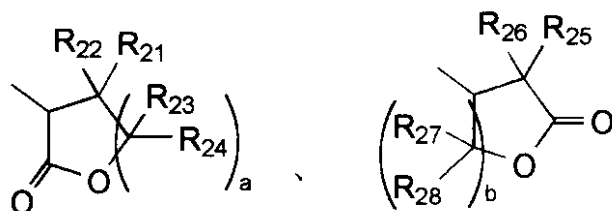
キル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記 - Y 基を表す。

$R_5$  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。

- Y 基：

【 0 0 1 5 】

【 化 5 】



10

【 0 0 1 6 】

$R_6$  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。 $R_{21} \sim R_{28}$  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。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$  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。

20

$X$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$  又は  $-NHSO_2NH-$  を表す。

$A$  は単結合又は 2 価の連結基を表す。

$Z$  は、2 つの炭素原子 ( $C-C$ ) とともに、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 7 】

(2) 前記一般式 (II) における  $Z$  が、2 つの炭素原子 ( $C-C$ ) とともに、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。

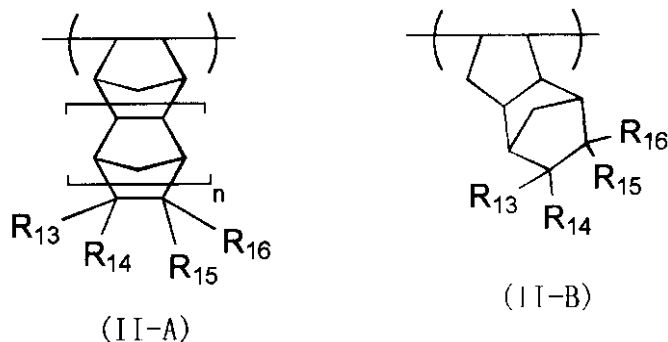
【 0 0 1 8 】

(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。

30

【 0 0 1 9 】

【 化 6 】



40

【 0 0 2 0 】

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前記 (1) に記載の - 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。 $n$

50

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 (1) に記載のものと同義である) 又は前記 (1) に記載の  $-Y$  基を表す。

A は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

#### 【0021】

##### 【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。

まず、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性が増加する樹脂、すなわち上記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される繰り返し単位のそれぞれを含む重合体を含む樹脂 (以下「本発明に係る樹脂」と略称) について説明する。

#### 【0022】

上記一般式 (I) 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。 $R_6$  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。 $R_5$  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。上記  $-Y$  基の  $R_{21} \sim R_{28}$  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。X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$  又は  $-NHSO_2NH-$  を表す。A は 2 価の連結基を表す。

#### 【0023】

上記  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_{21} \sim R_{28}$  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。

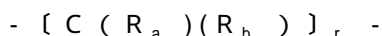
#### 【0024】

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、ヨウ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。

#### 【0025】

上記一般式 (I) 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、スルホンアミド基、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。



10

20

30

40

50

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。

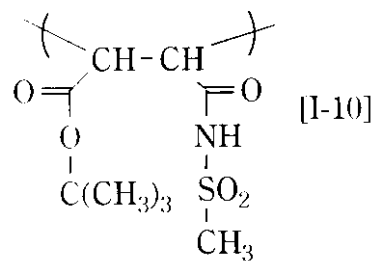
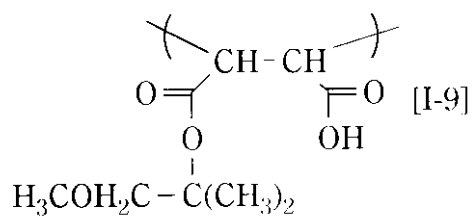
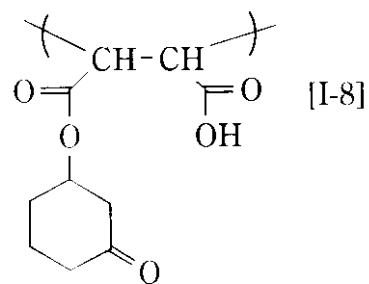
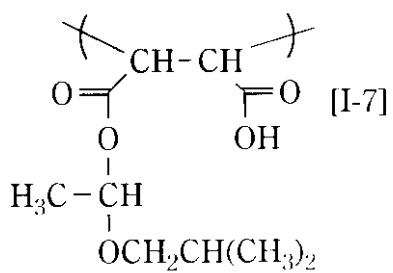
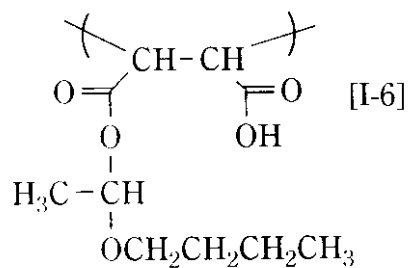
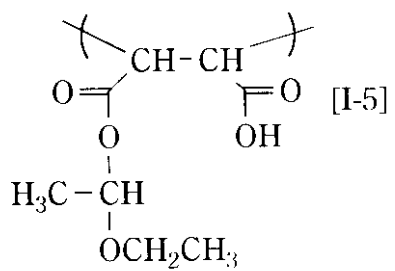
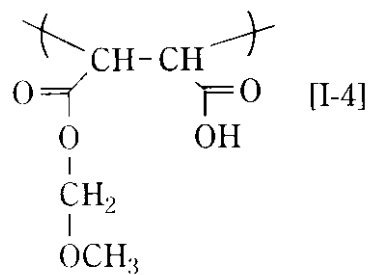
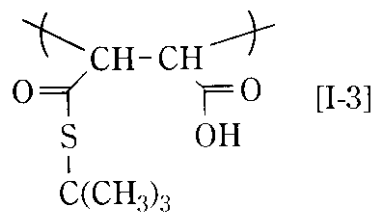
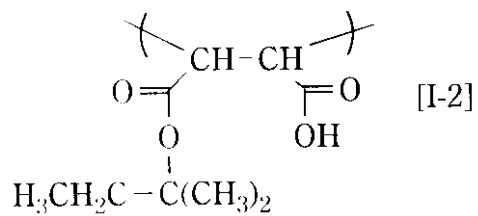
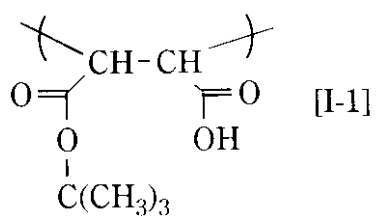
【0026】

上記一般式 (I) で表される繰り返し単位的具体例として次の [I - 1] ~ [I - 65] 10  
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。

【0027】

【化7】





【 0 0 2 8 】

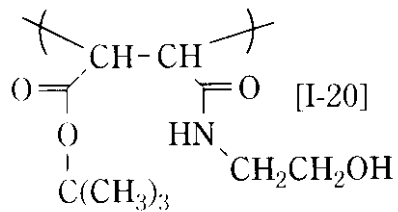
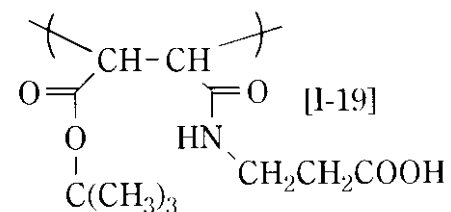
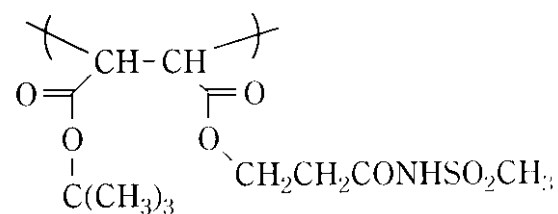
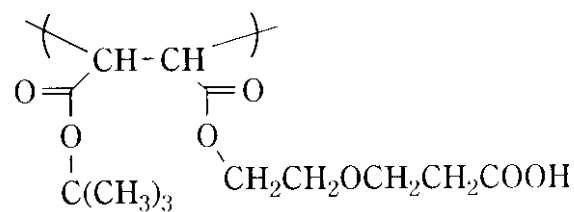
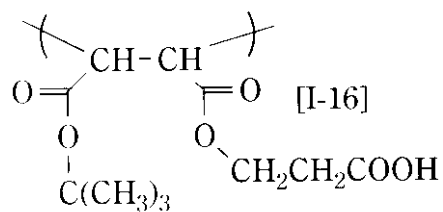
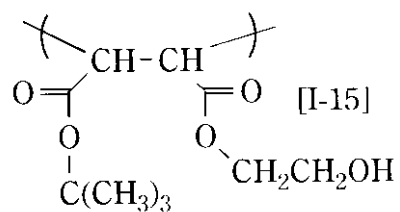
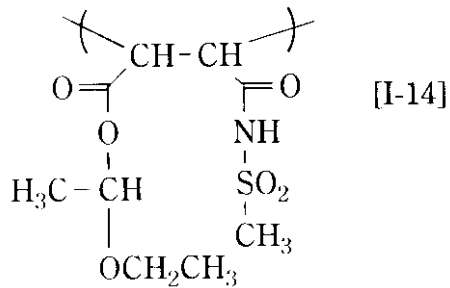
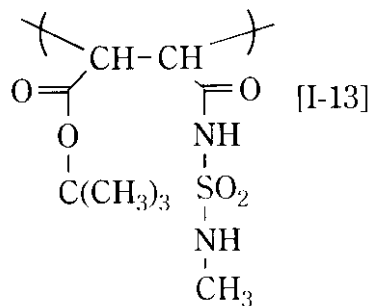
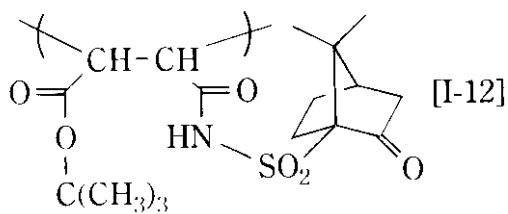
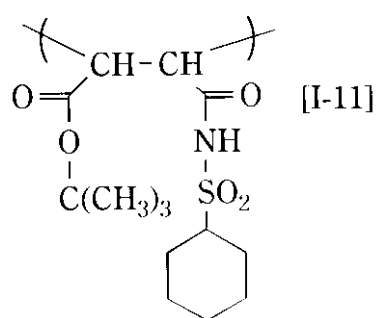
【 化 8 】

10

20

30

40



【 0 0 2 9 】

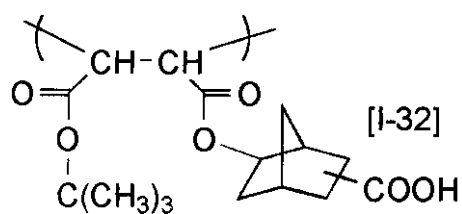
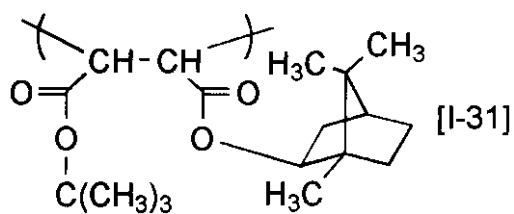
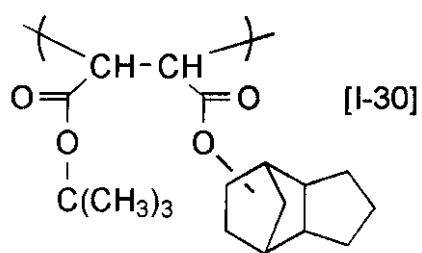
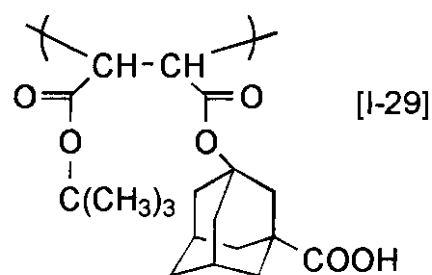
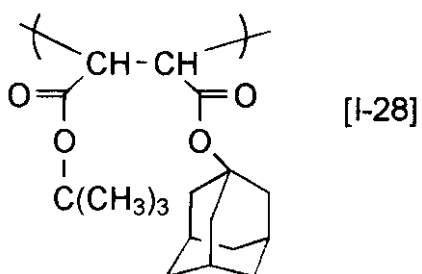
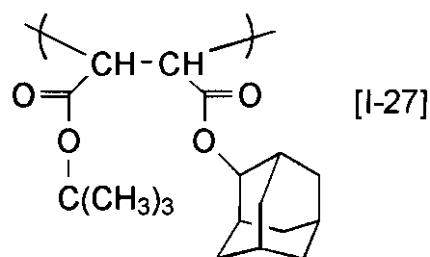
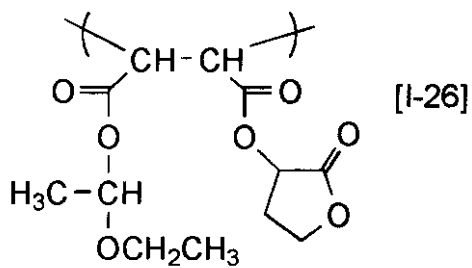
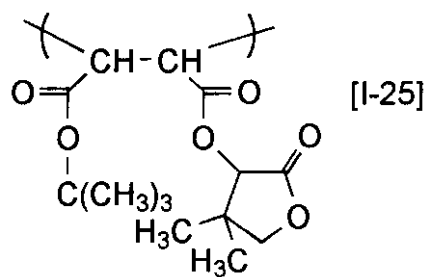
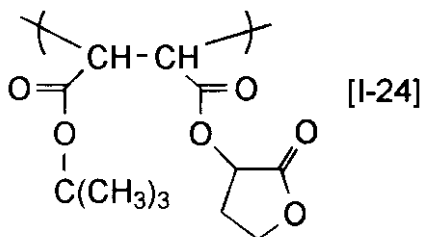
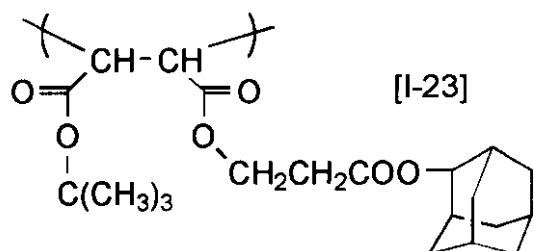
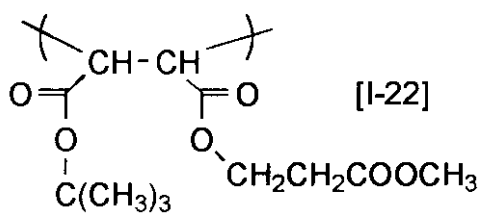
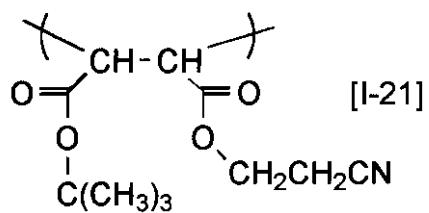
【 化 9 】

10

20

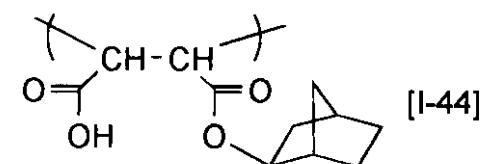
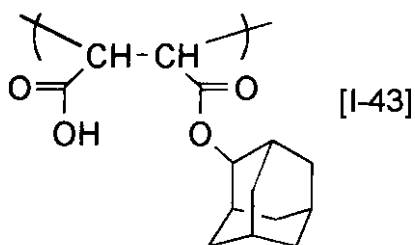
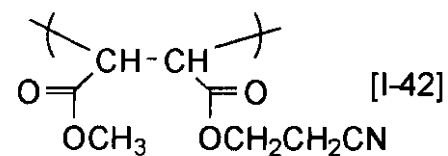
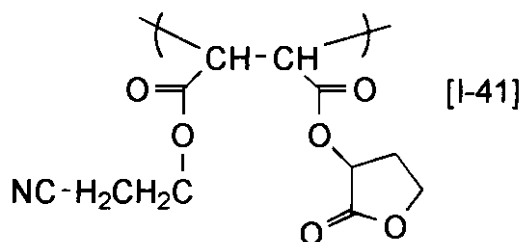
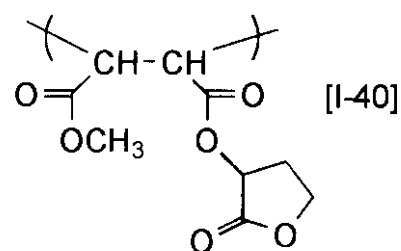
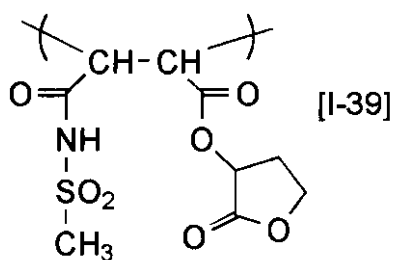
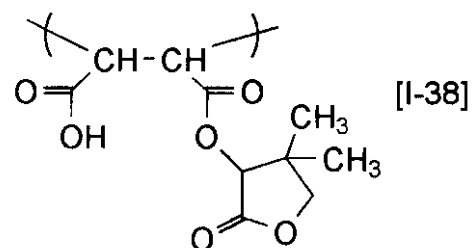
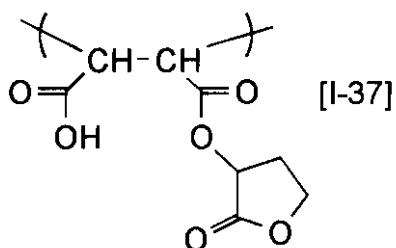
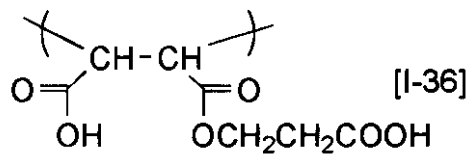
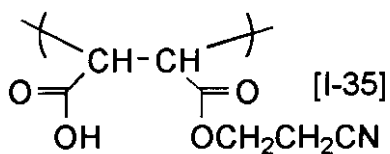
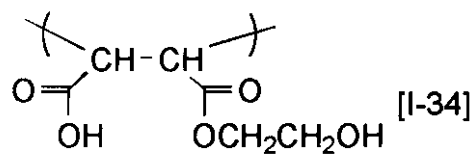
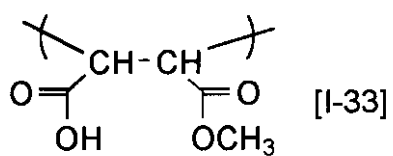
30

40



【 0 0 3 0 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 1 】

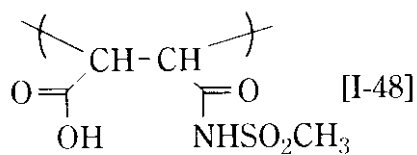
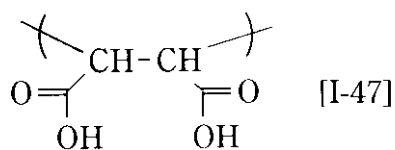
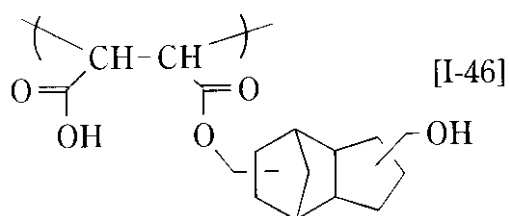
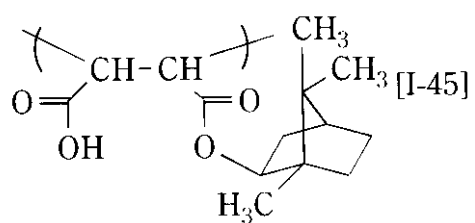
【 化 1 1 】

10

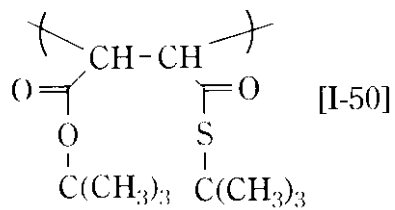
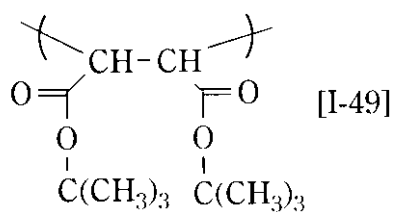
20

30

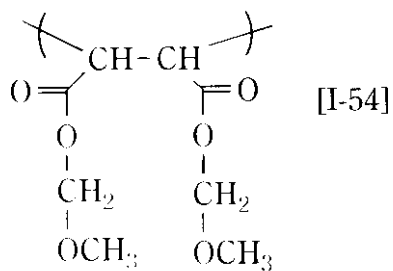
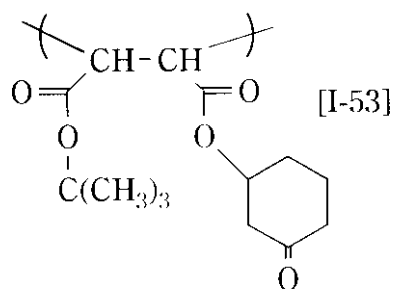
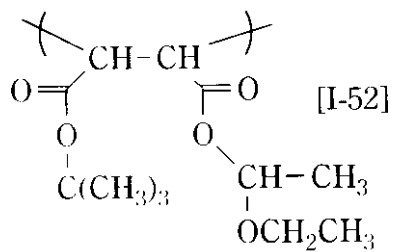
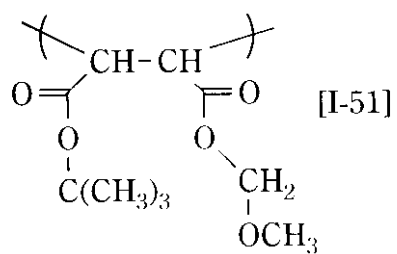
40



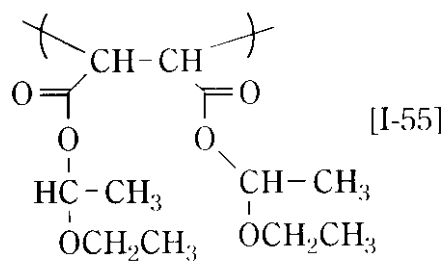
10



20



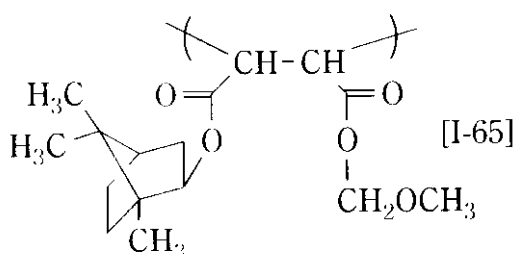
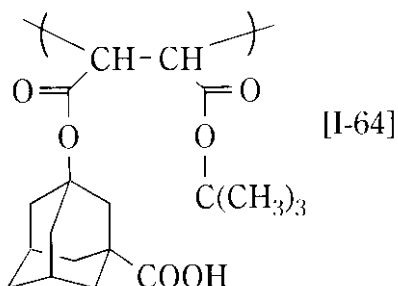
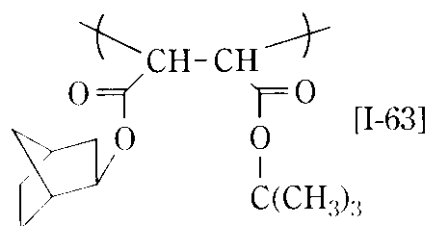
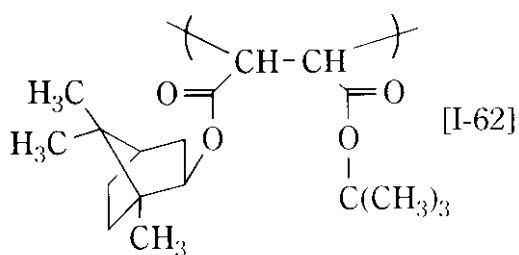
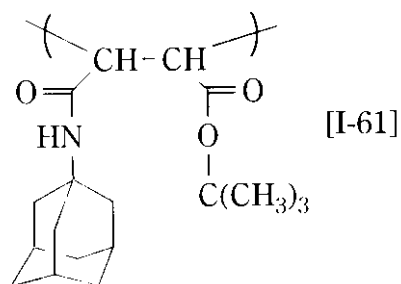
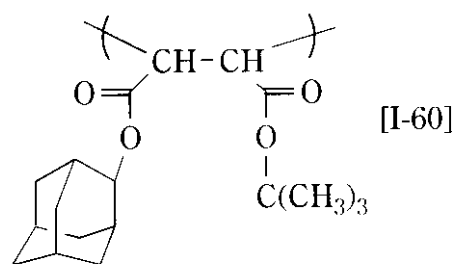
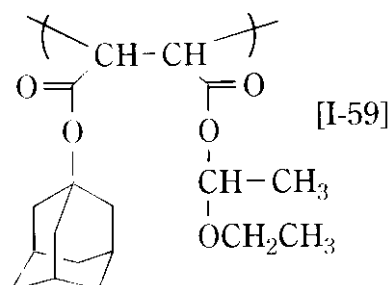
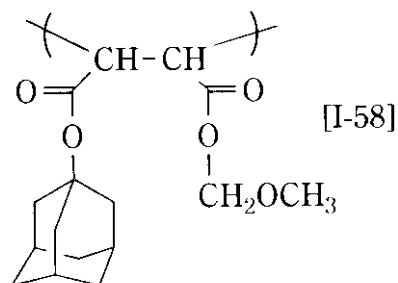
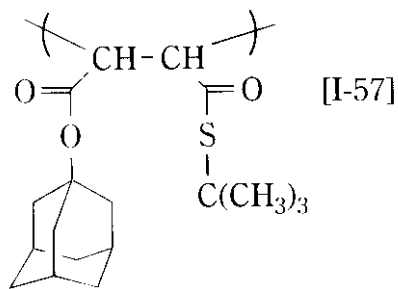
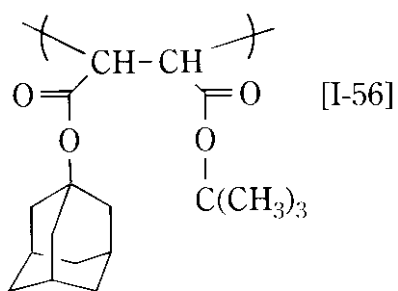
30



40

【 0 0 3 2 】

【 化 1 2 】



### 【 0 0 3 3 】

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、2つの炭素原子 (C - C) とともに、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 3 4 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0035】

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、ヨ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

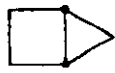
【0036】

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。

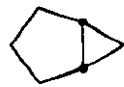
形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0037】

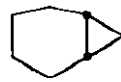
【化 13】



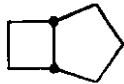
(1)



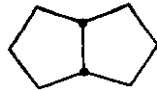
(2)



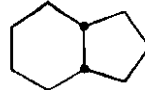
(3)



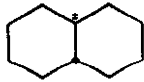
(4)



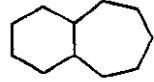
(5)



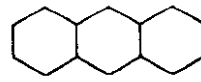
(6)



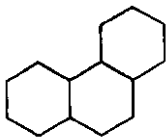
(7)



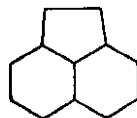
(8)



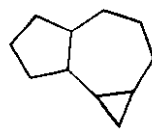
(9)



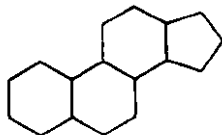
(10)



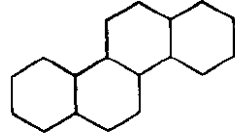
(11)



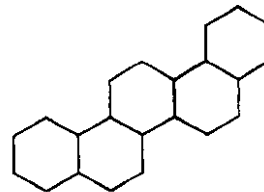
(12)



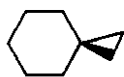
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



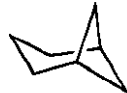
(18)



(19)



(20)



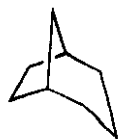
(21)



(22)



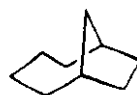
(23)



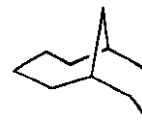
(24)



(25)



(26)



(27)

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】

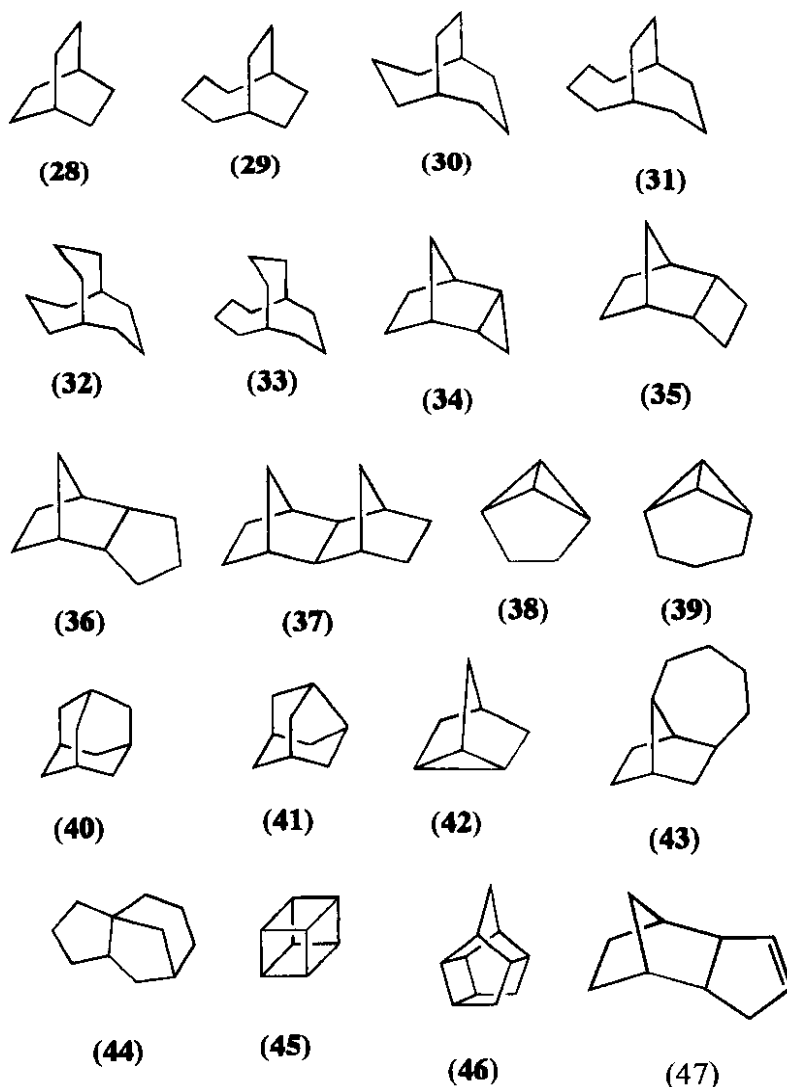
10

20

30

40





10

20

30

## 【 0 0 3 9 】

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)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

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い。

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、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$  ( $R_5$ 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、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、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。 $n$ は0又は1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。 $R_{17}$ 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、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$  ( $R_5$ 、 $R_6$ は前記と同義である。)又は上記一般式(I)における同様の $-Y$ 基を表す。 $A$ は、単結合または2価の連結基を表す。

40

## 【 0 0 4 1 】

50

本発明における樹脂において、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。

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、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エ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。

10

#### 【0042】

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。

#### 【0043】

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。

#### 【0044】

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。

20

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。

#### 【0045】

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。

30

#### 【0046】

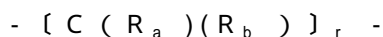
上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

#### 【0047】

上記 A の 2 価の連結基としては、上記一般式 (I) 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、スルフォンアミド基、ウレタン基、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が挙げられる。

40

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

50

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。

【0048】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式 (I) で表される繰り返し単位あるいは一般式 (II) で表される繰り返し単位あるいは後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 つの繰り返し単位に含有すればよい。

【0049】

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。

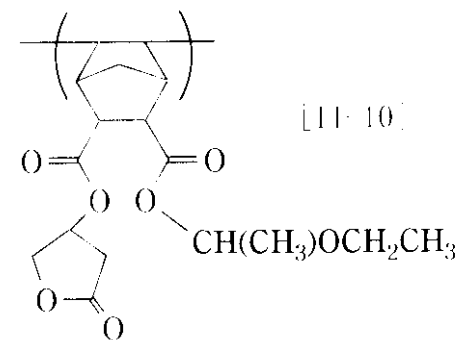
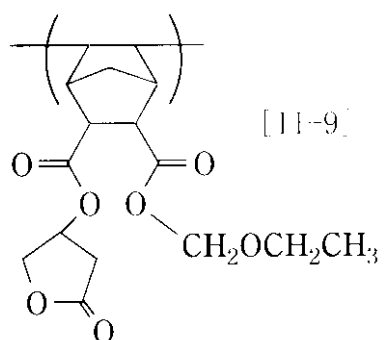
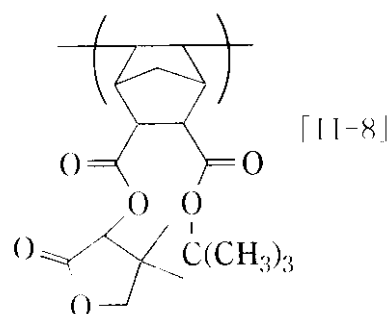
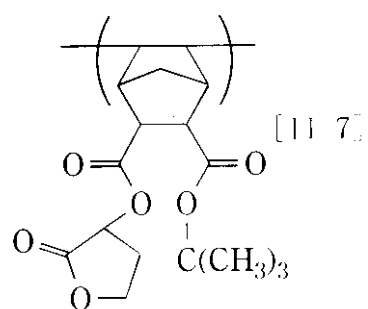
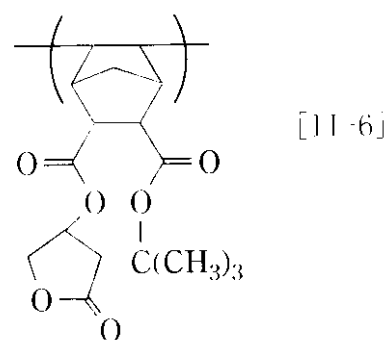
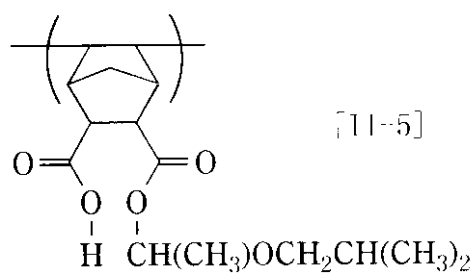
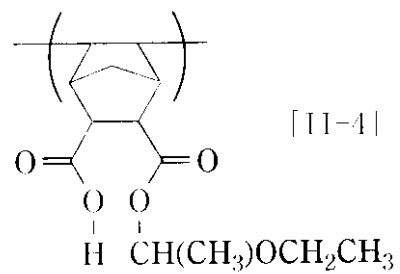
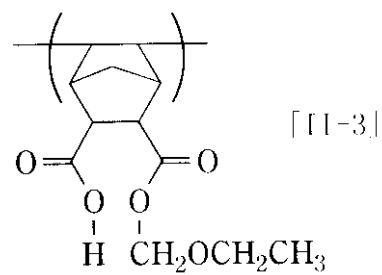
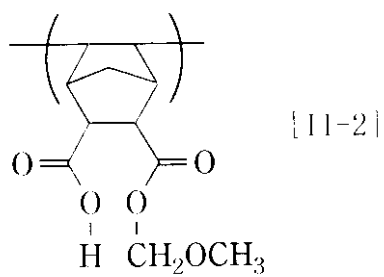
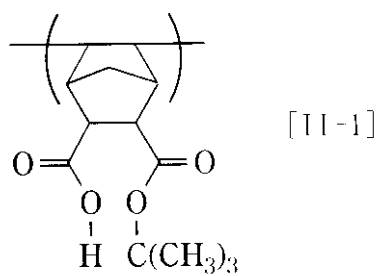
10

【0050】

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。

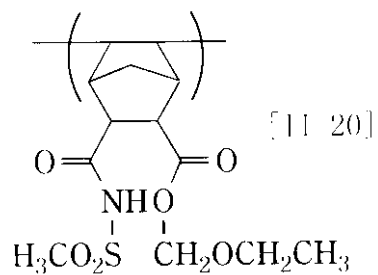
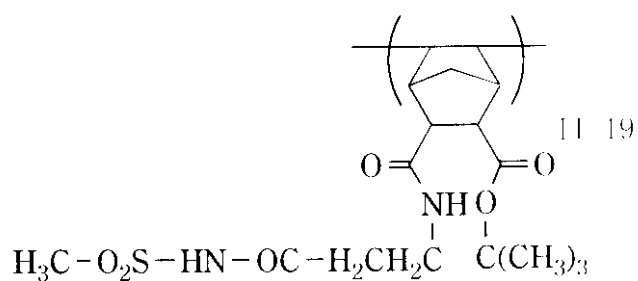
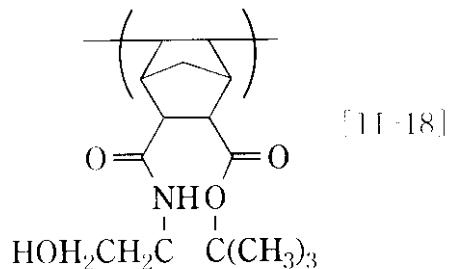
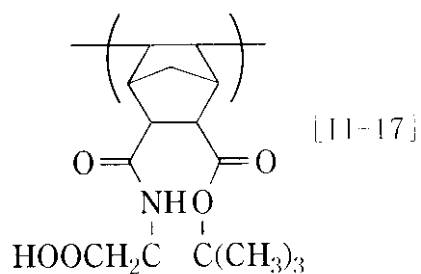
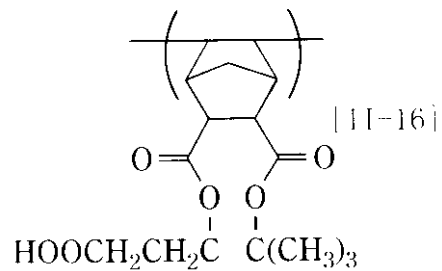
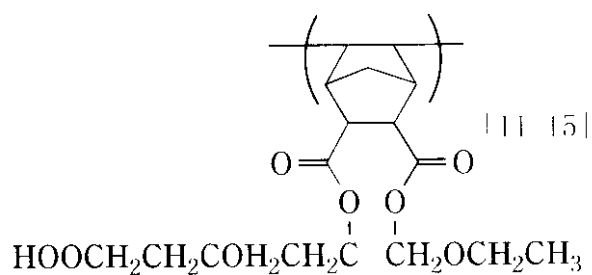
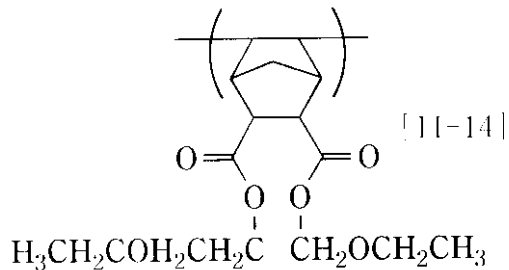
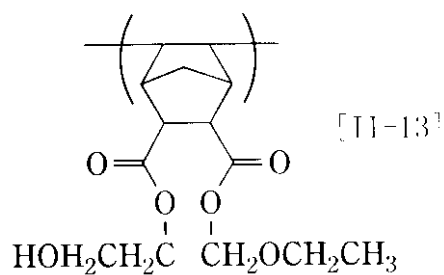
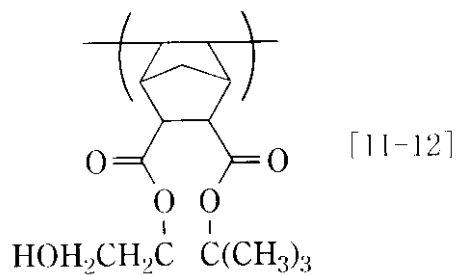
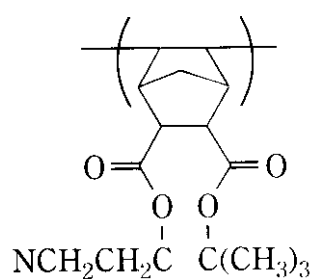
【0051】

【化 15】



【 0 0 5 2 】

【 化 1 6 】



【 0 0 5 3 】

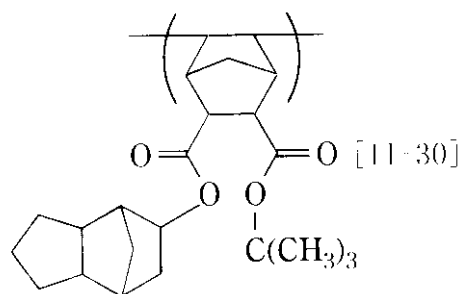
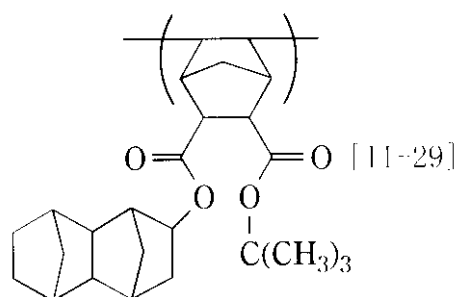
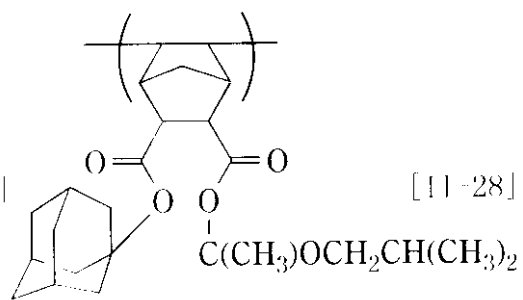
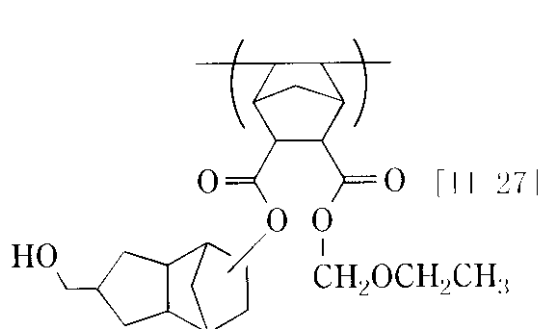
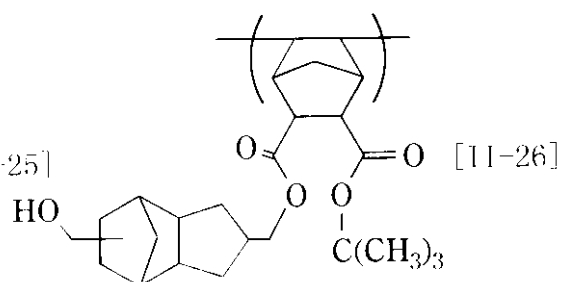
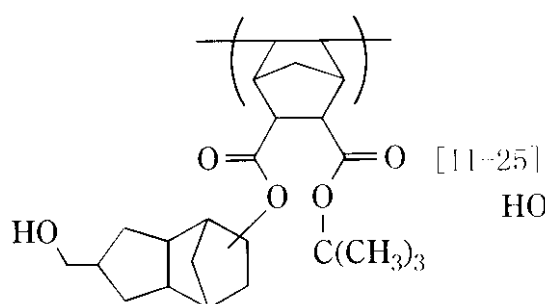
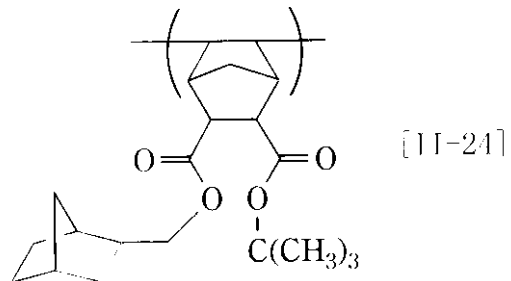
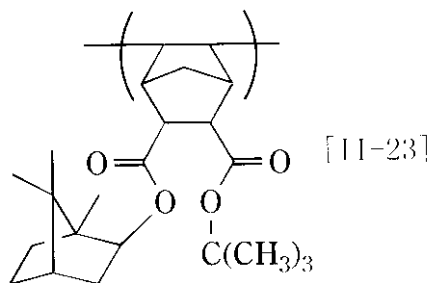
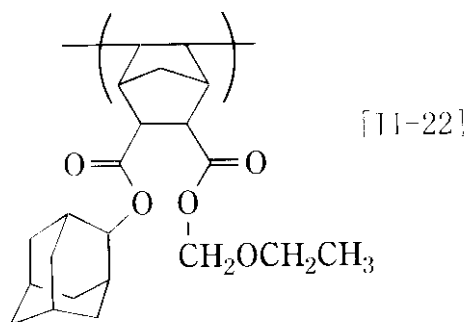
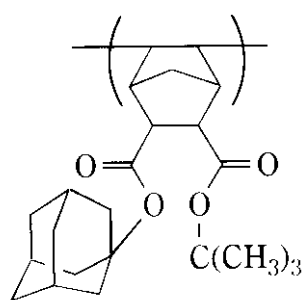
【 化 1 7 】

10

20

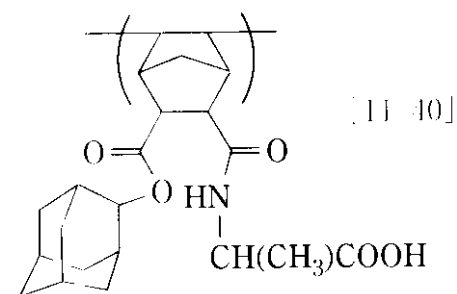
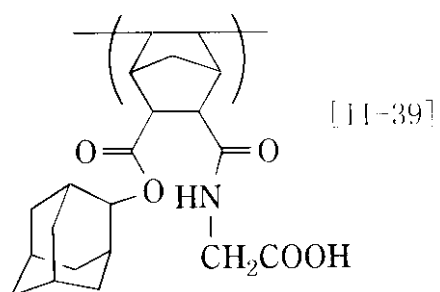
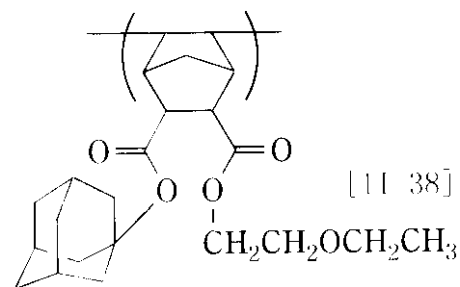
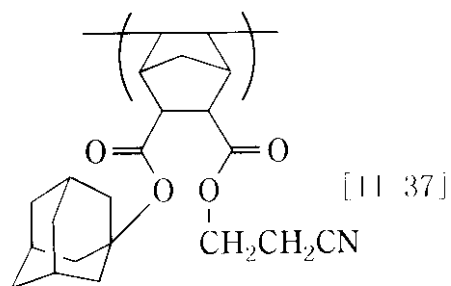
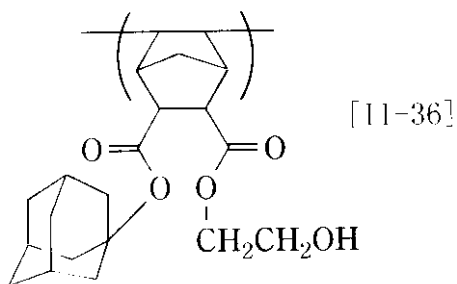
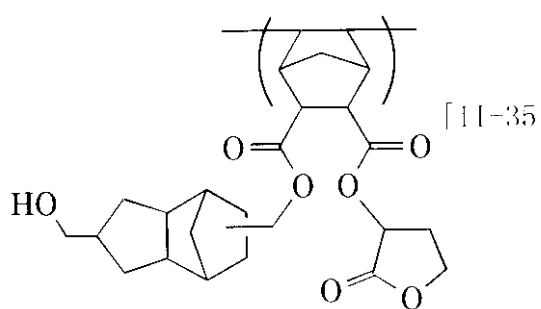
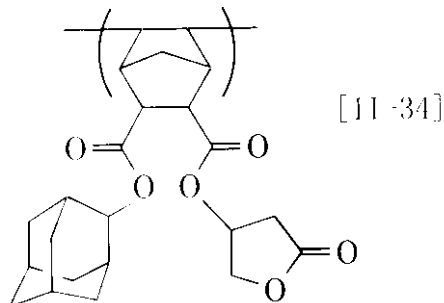
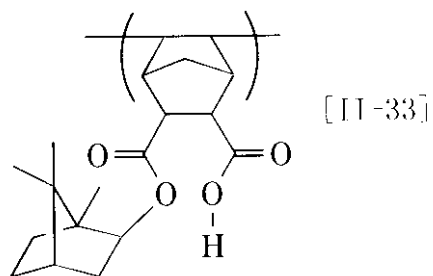
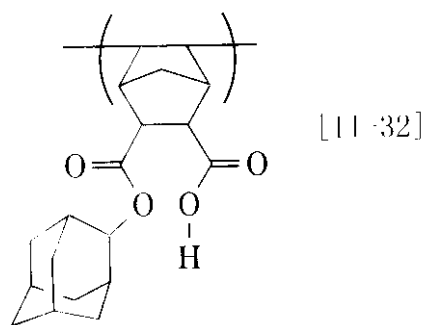
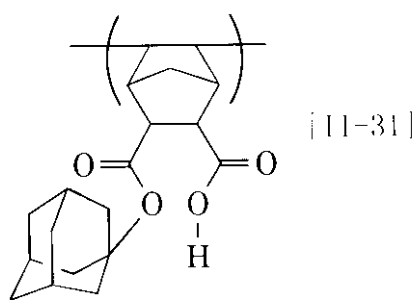
30

40



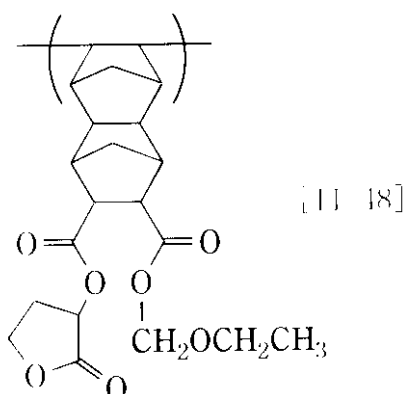
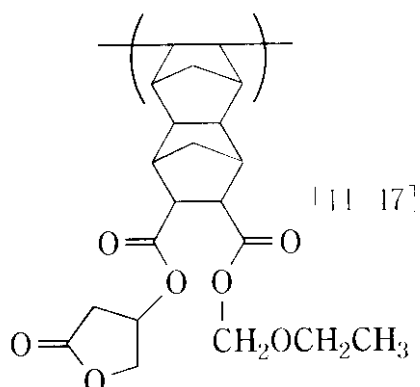
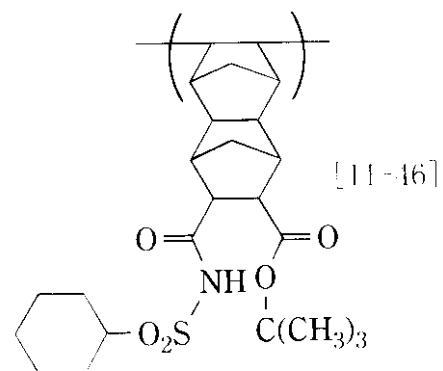
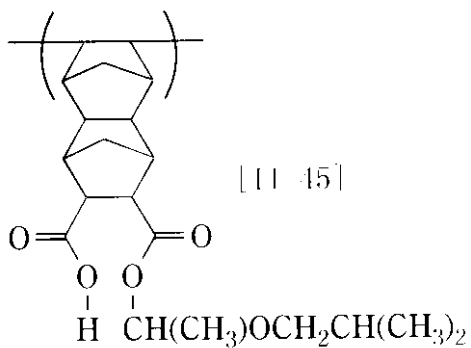
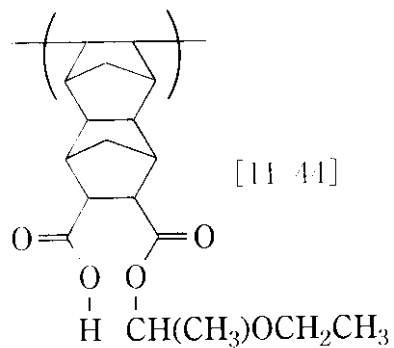
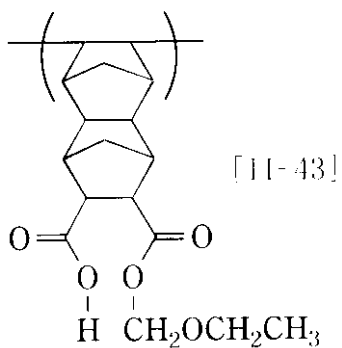
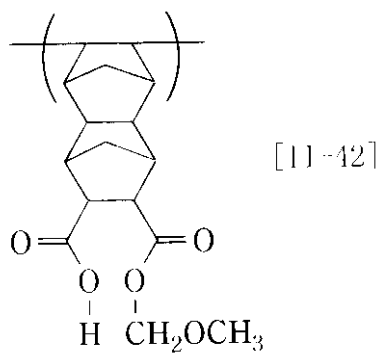
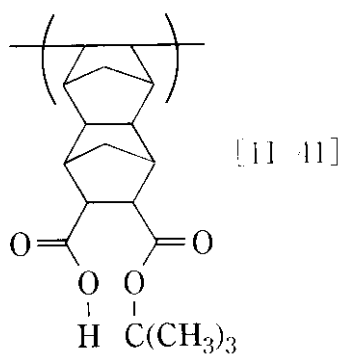
【 0 0 5 4 】

【 化 1 8 】



【 0 0 5 5 】

【 化 1 9 】



【 0 0 5 6 】

【 化 2 0 】

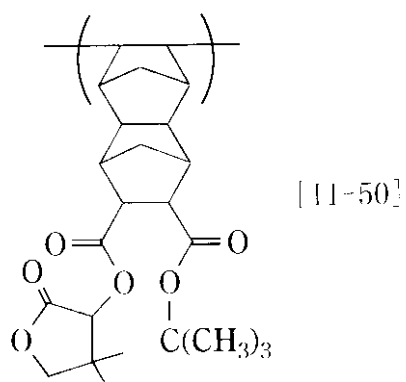
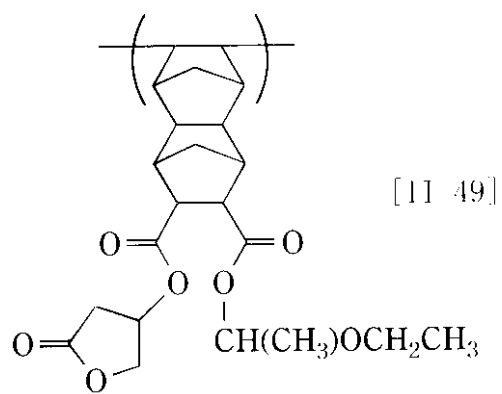
10

20

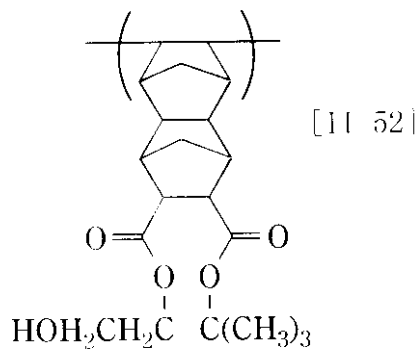
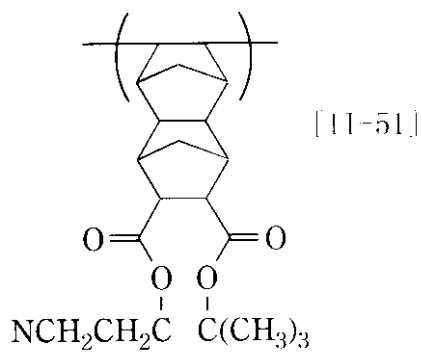
30

40

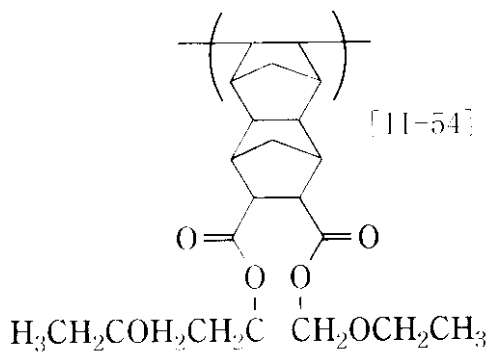
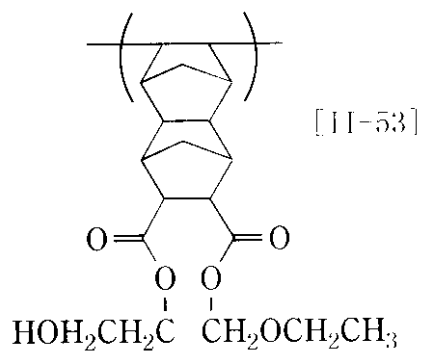




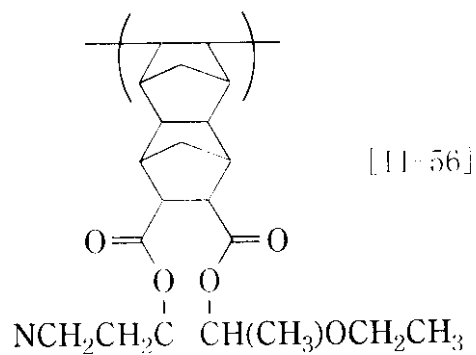
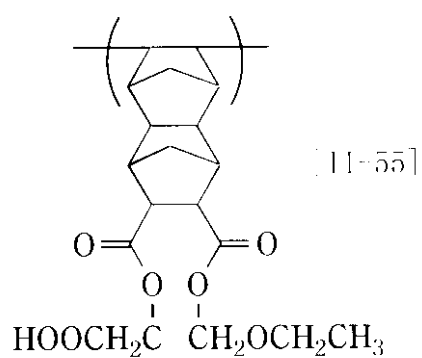
10



20



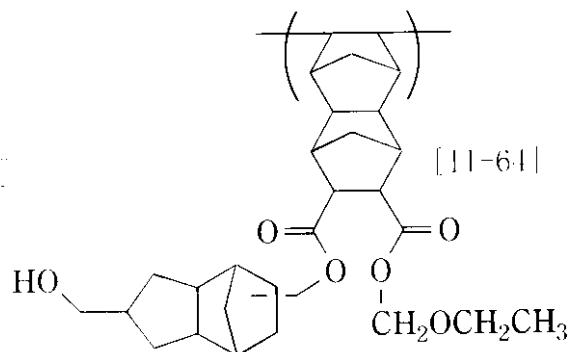
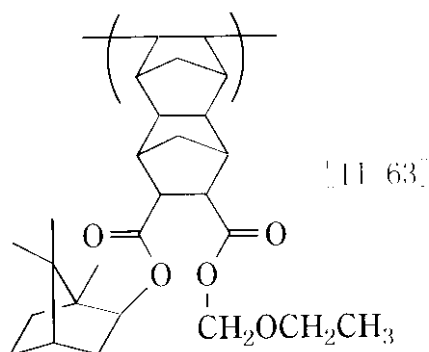
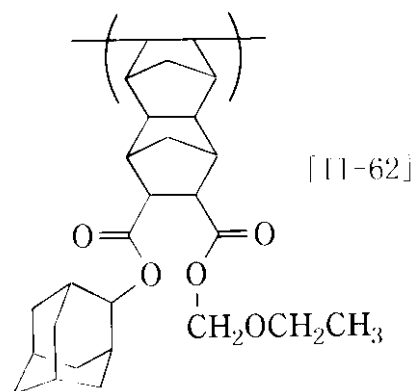
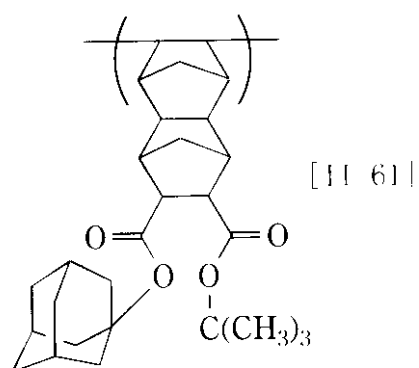
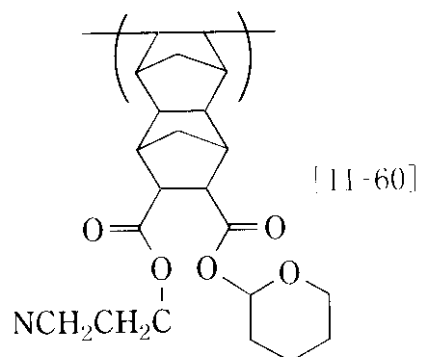
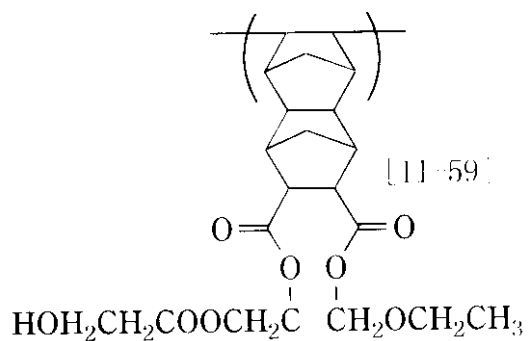
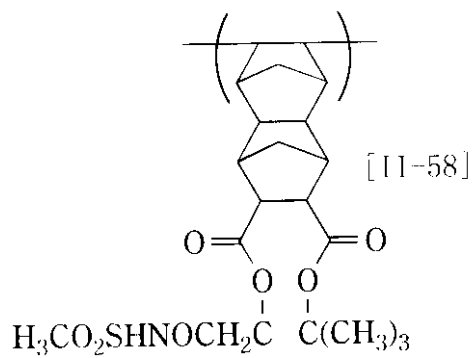
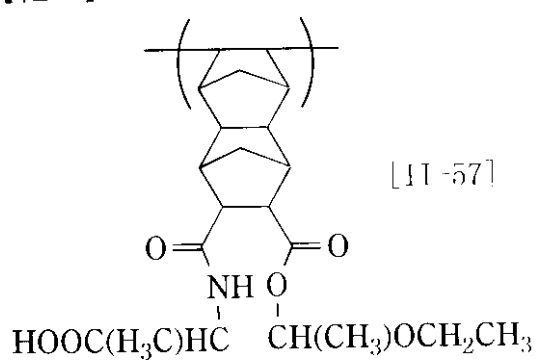
30



40

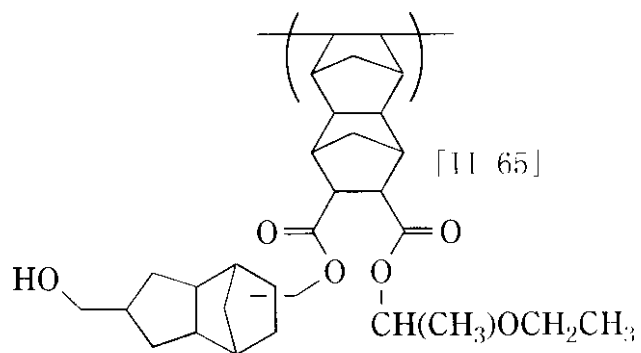
【 0 0 5 7 】

【 化 2 1 】

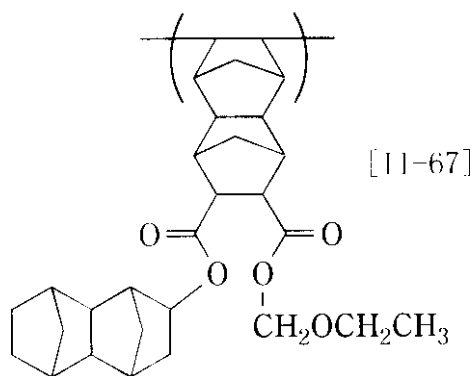
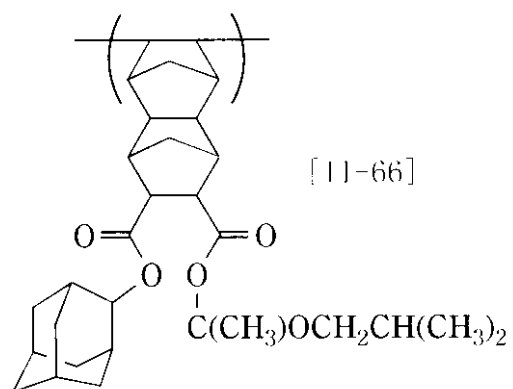


【 0 0 5 8 】

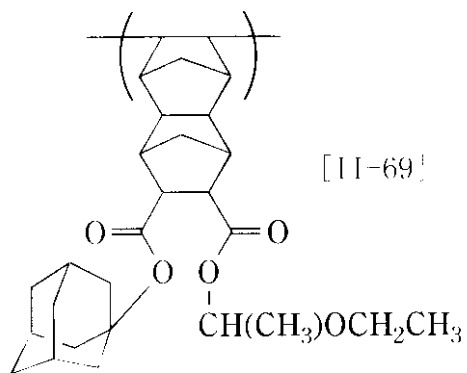
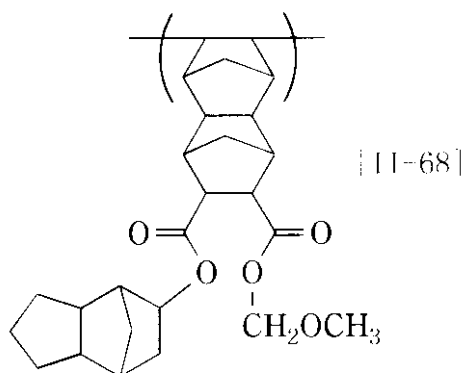
【 化 2 2 】



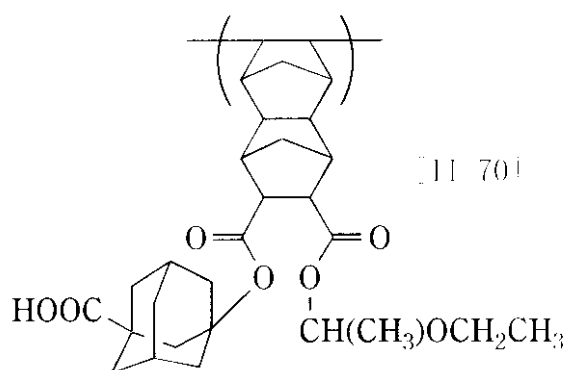
10



20



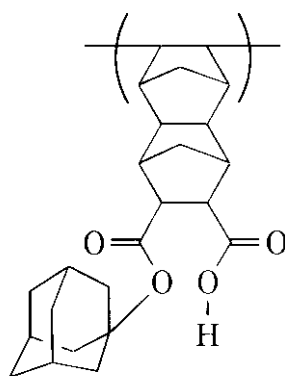
30



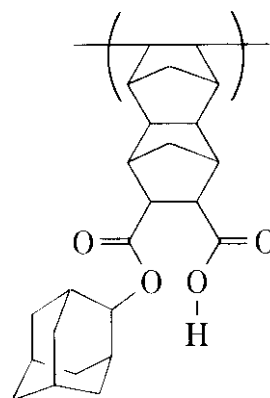
40

【 0 0 5 9 】

【 化 2 3 】

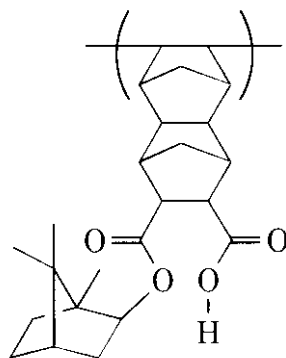


[11-71]

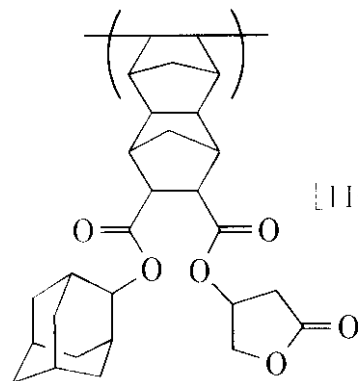


[11-72]

10

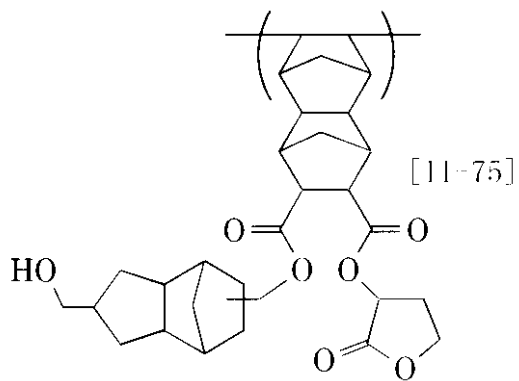


[11-73]

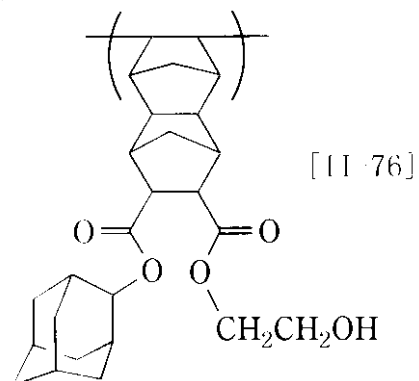


[11-74]

20

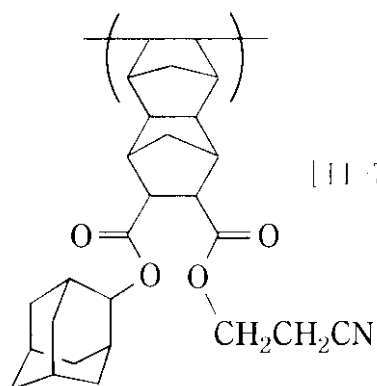


[11-75]

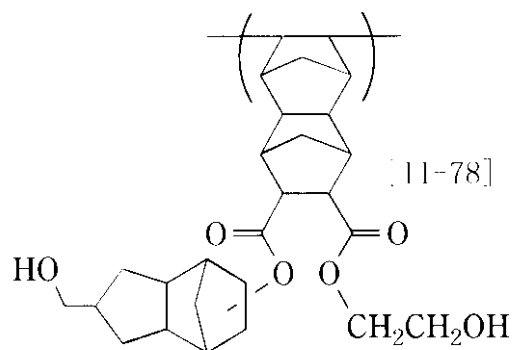


[11-76]

30



[11-77]

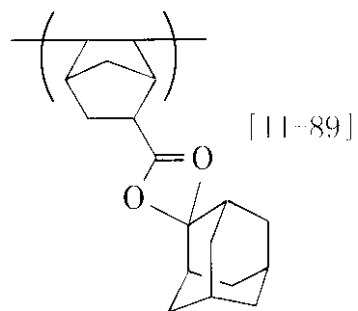
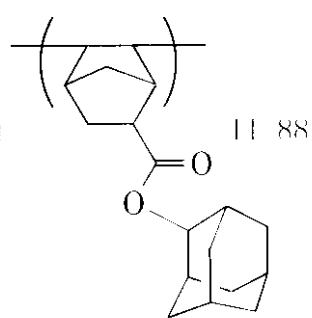
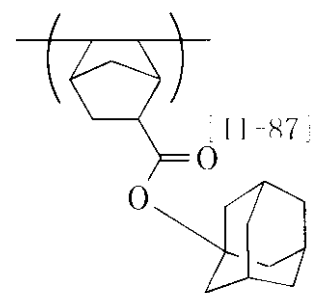
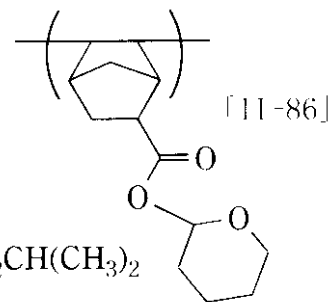
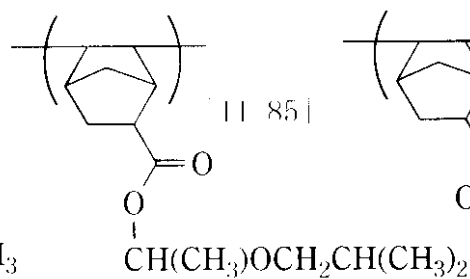
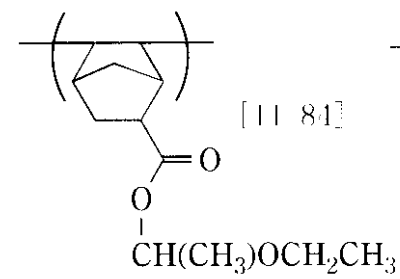
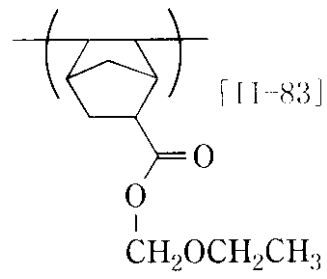
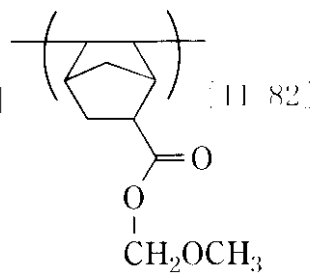
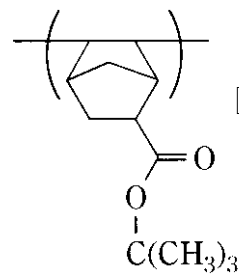
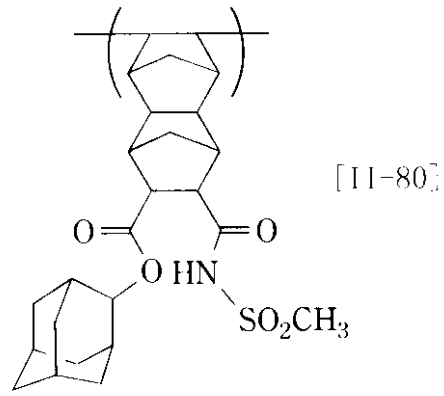
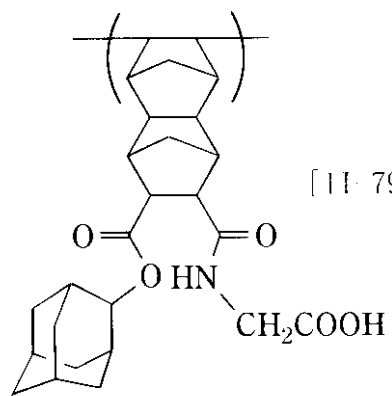


[11-78]

40

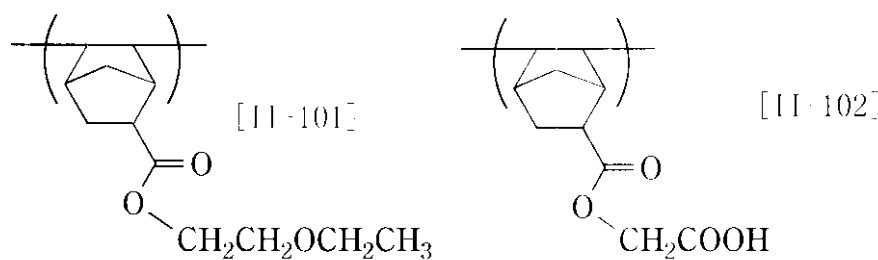
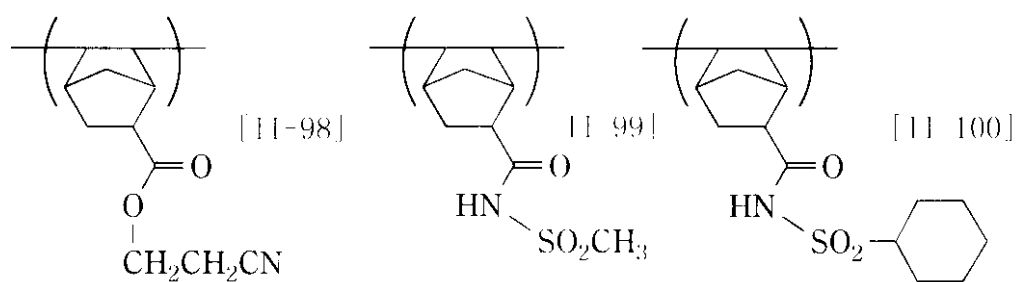
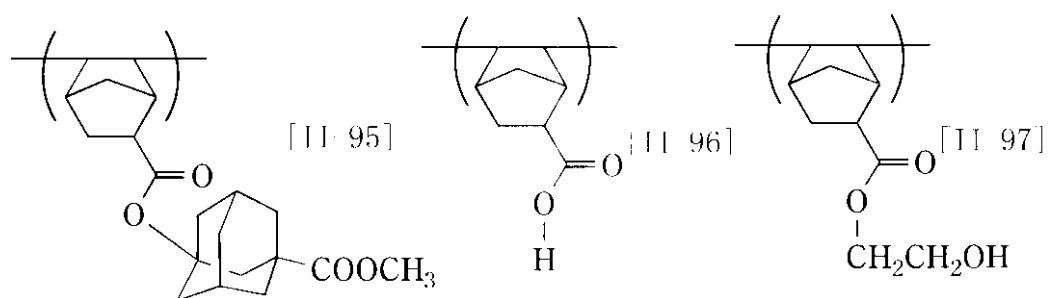
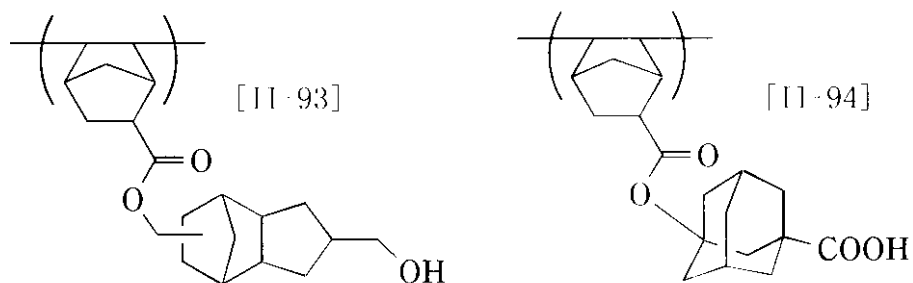
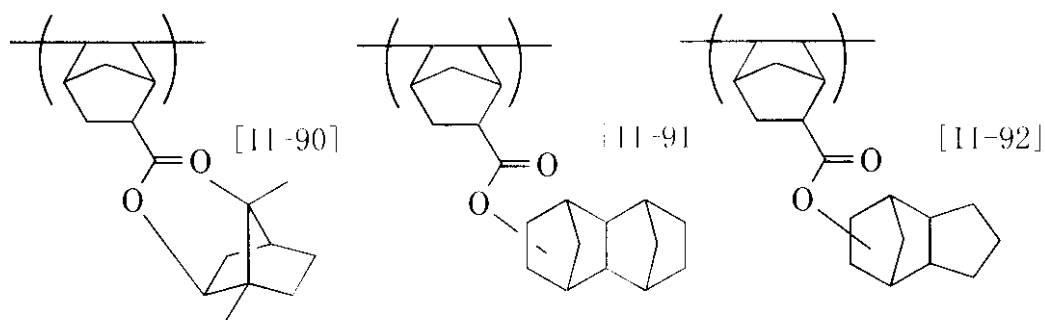
【 0 0 6 0 】

【 化 2 4 】



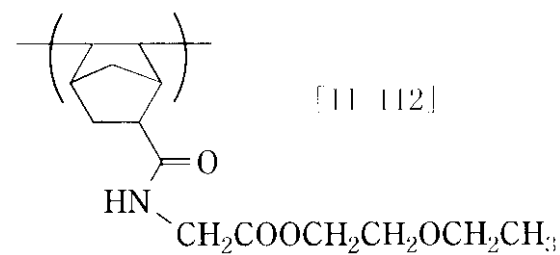
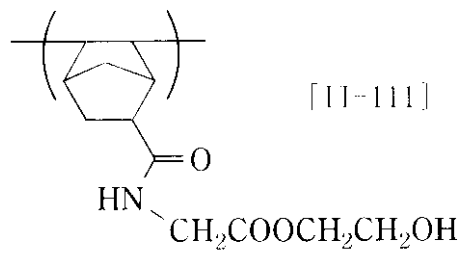
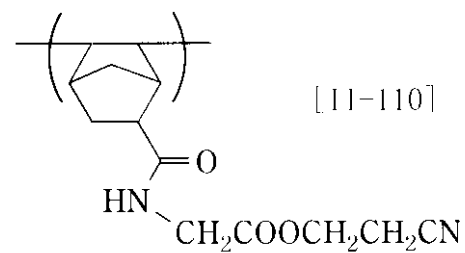
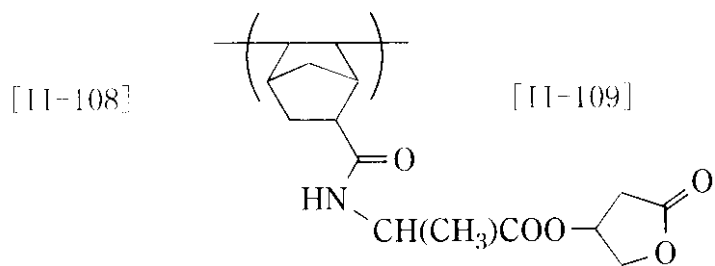
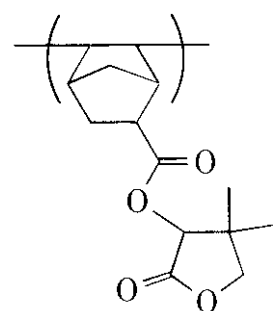
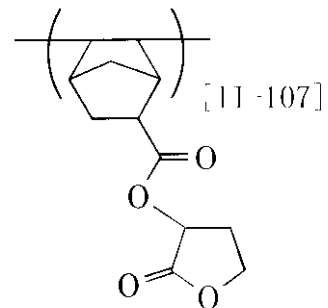
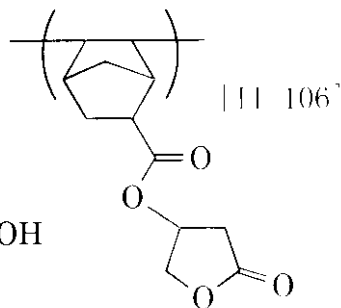
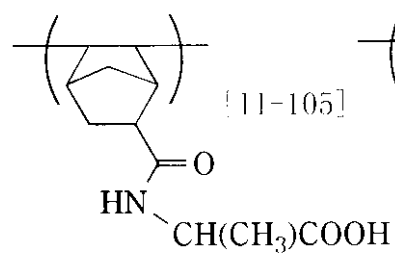
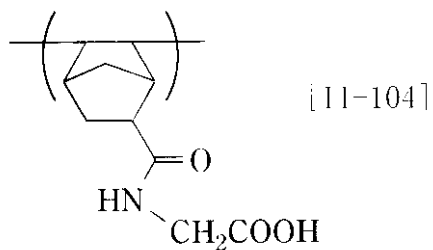
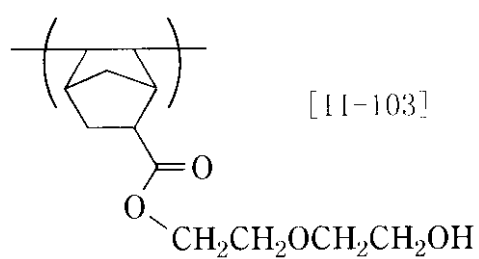
【 0 0 6 1 】

【 化 2 5 】



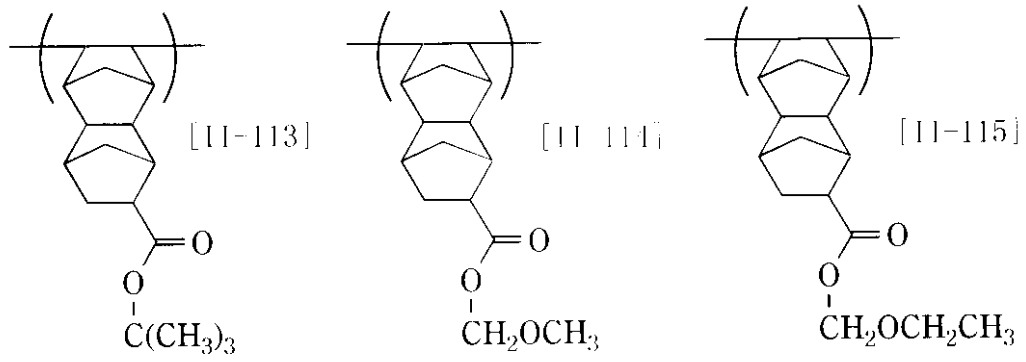
【 0 0 6 2 】

【 化 2 6 】

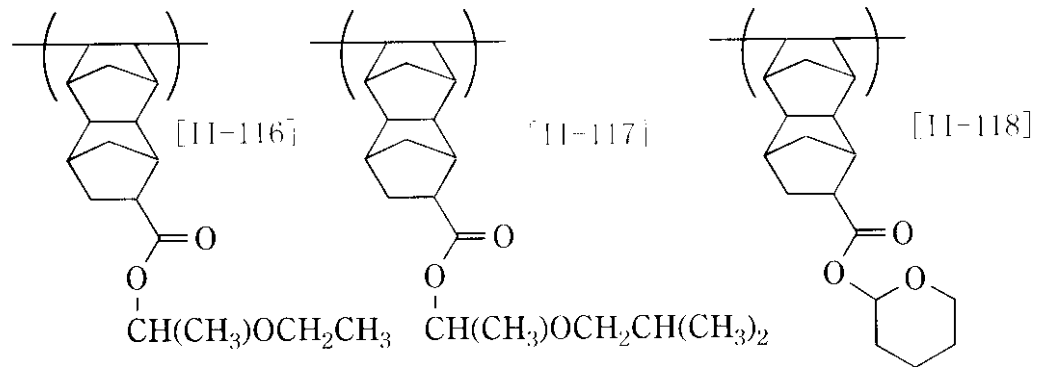


【 0 0 6 3 】

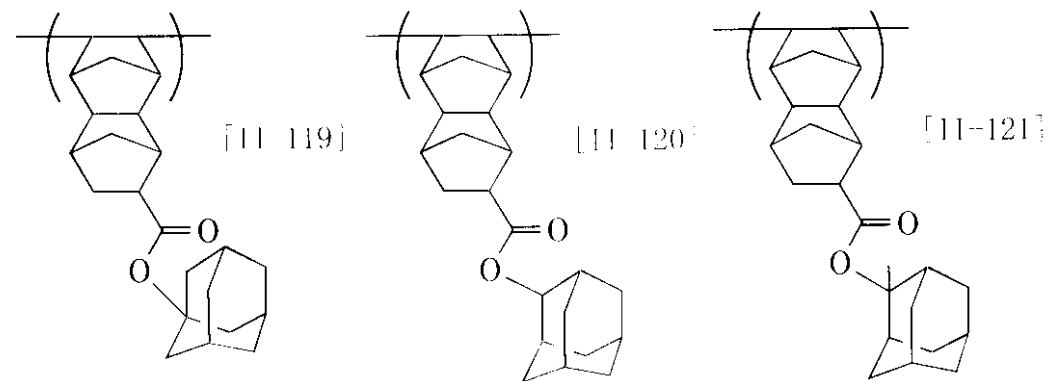
【 化 2 7 】



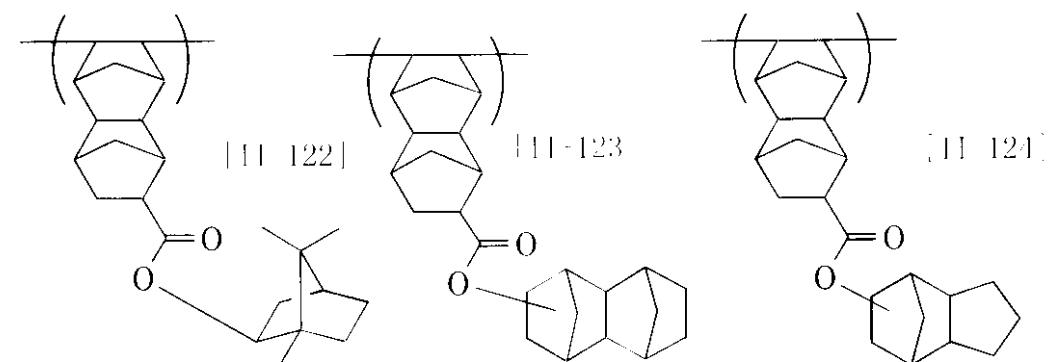
10



20



30

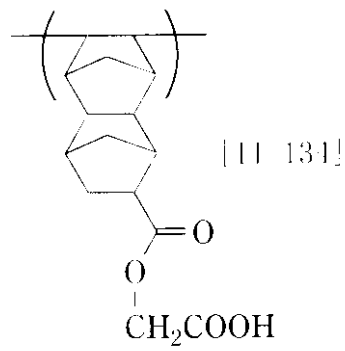
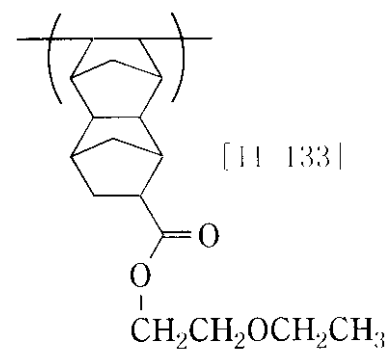
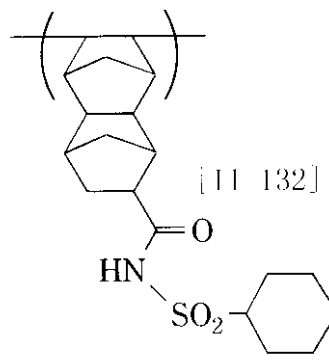
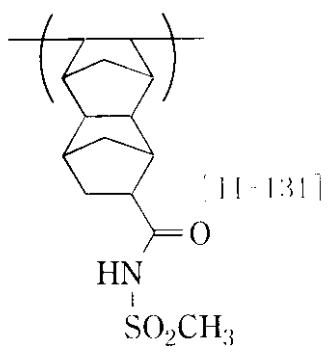
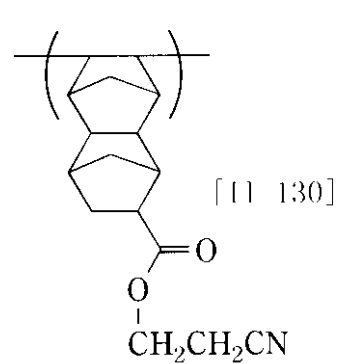
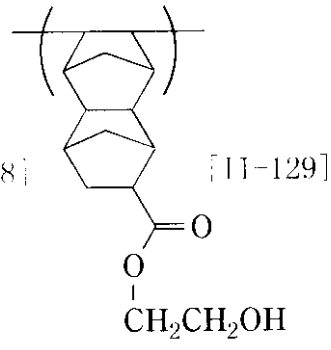
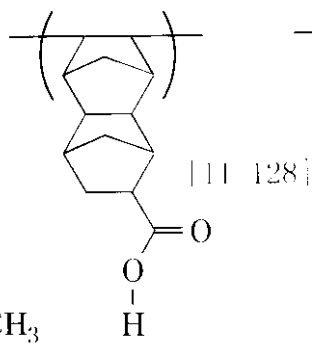
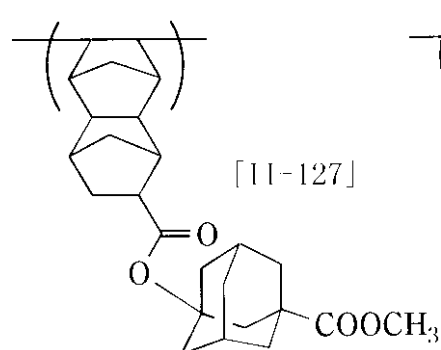
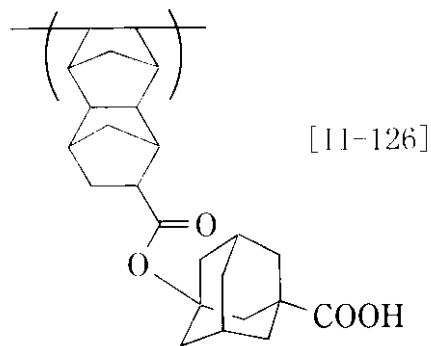
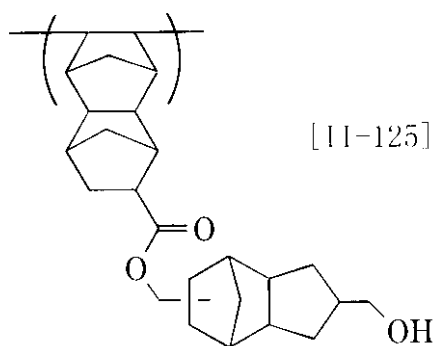


40

【 0 0 6 4 】

【 化 2 8 】





【 0 0 6 5 】

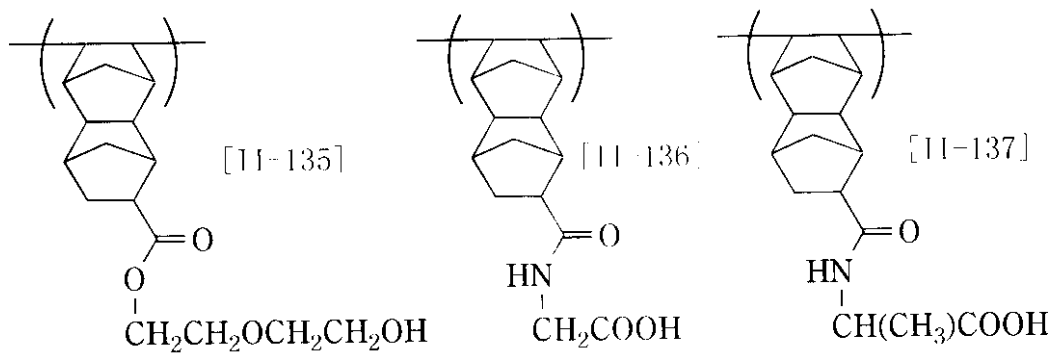
【 化 2 9 】

10

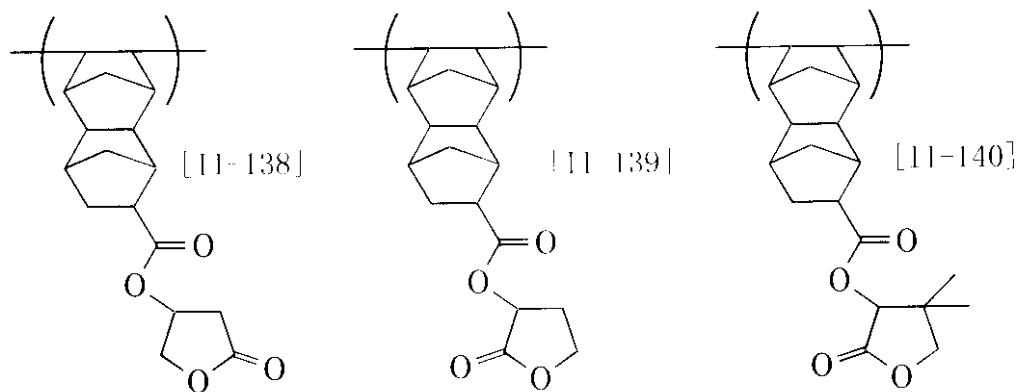
20

30

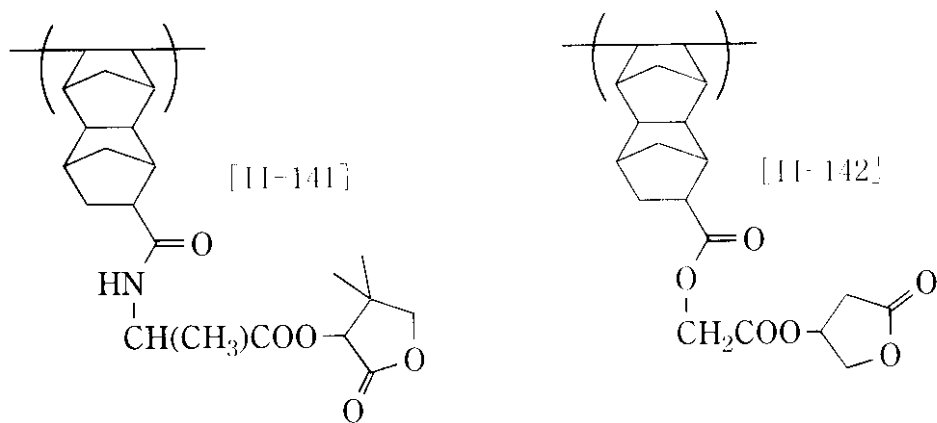
40



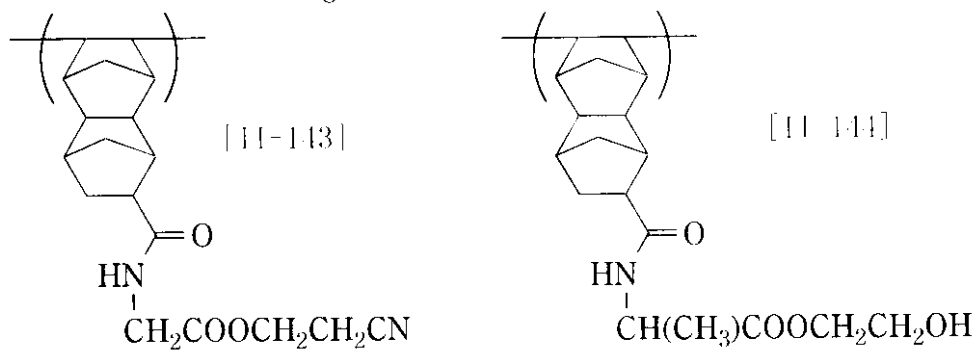
10



20



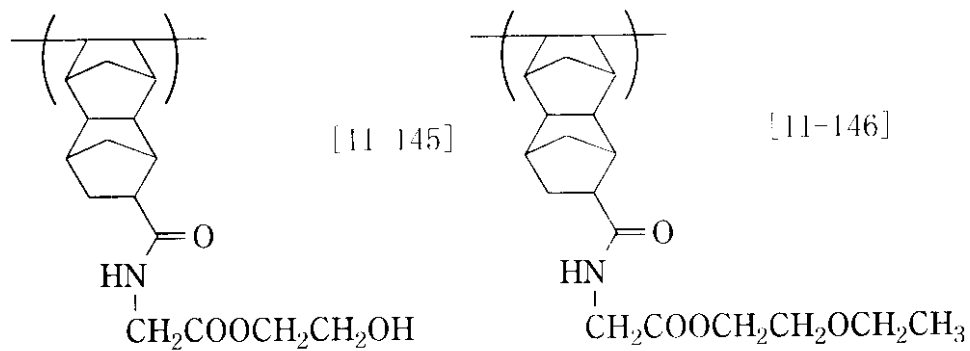
30



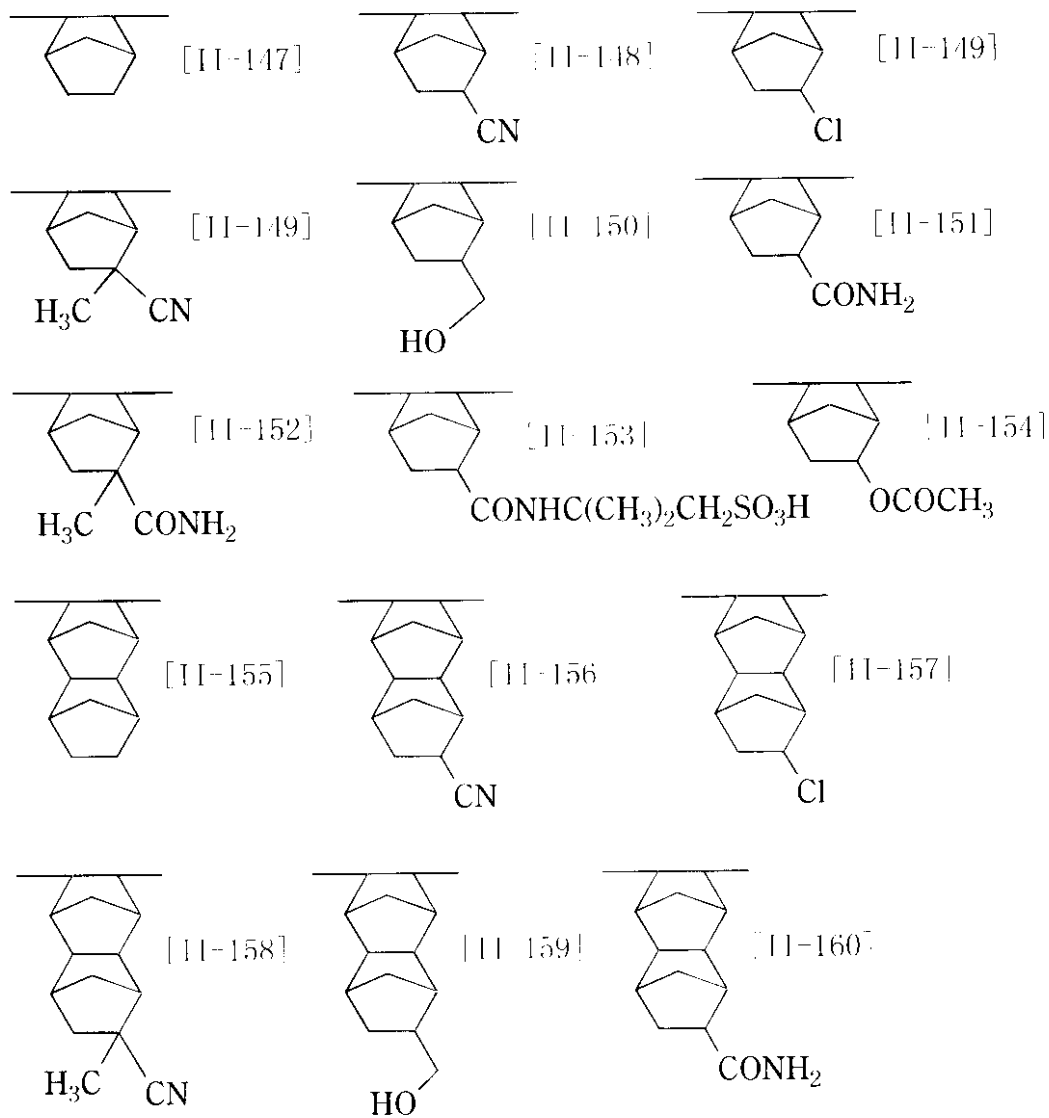
40

【 0 0 6 6 】

【 化 3 0 】



10



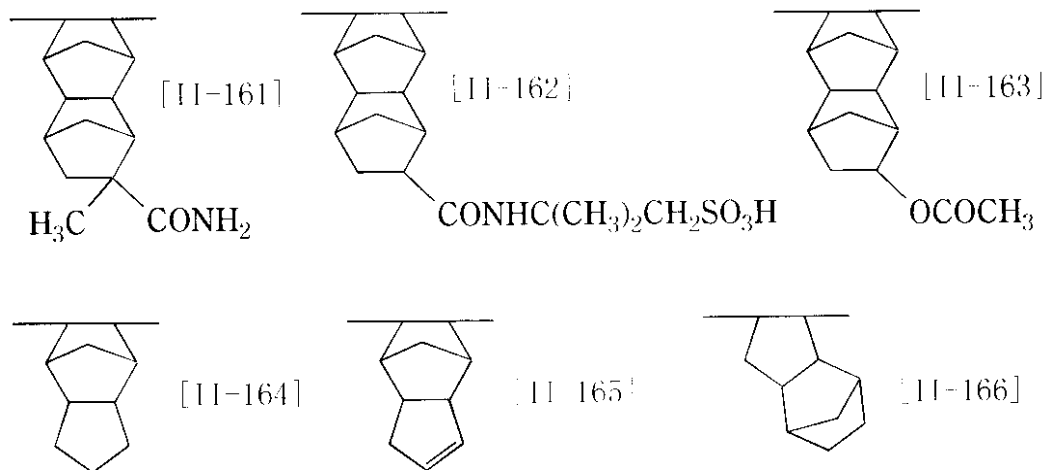
20

30

40

【 0 0 6 7 】

【 化 3 1 】



10

## 【 0 0 6 8 】

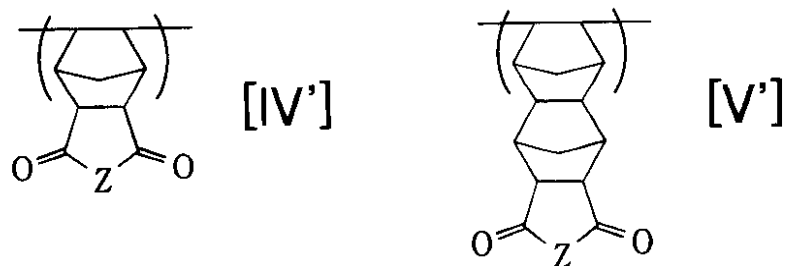
本発明に係る樹脂は、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位及び一般式（Ⅱ）（一般式（Ⅱ-A）、一般式（Ⅱ-B）を含む）で表される繰り返し単位のそれぞれの1種あるいは複数種を含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることができる。

20

好ましい共重合成分としては、下記一般式（Ⅳ'）～（Ⅴ'）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 3 2 】



30

## 【 0 0 7 0 】

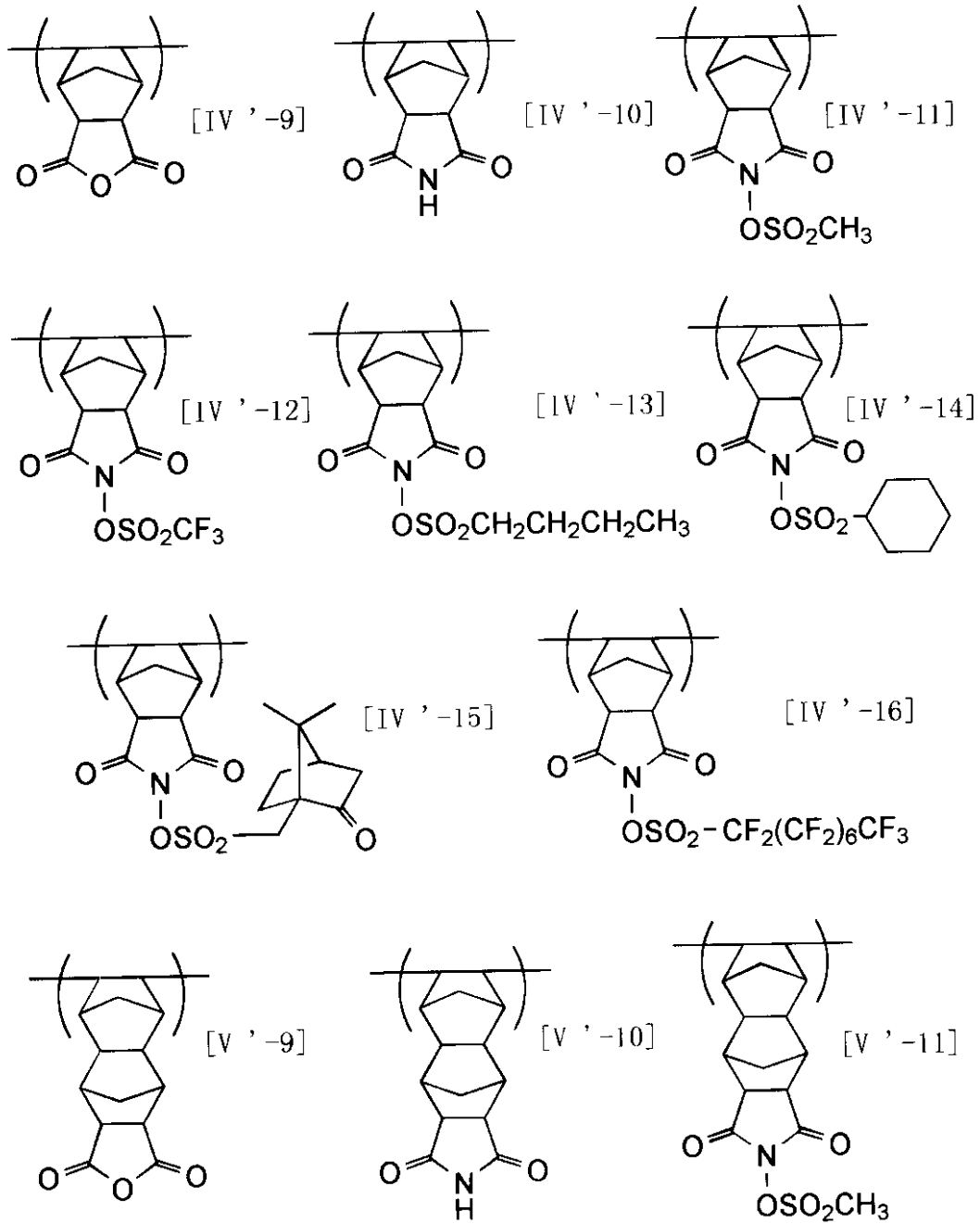
ここで式中、Zは酸素原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(-\text{R}_3)-$ 、 $-\text{N}(-\text{OSO}_2\text{R}_3)-$ を表し、 $\text{R}_3$ も前記と同様の（置換）アルキル基、（置換）環状炭化水素基を意味を有する。

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'-16]、[Ⅴ'-9]～[Ⅴ'-16]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。

40

## 【 0 0 7 1 】

## 【 化 3 3 】



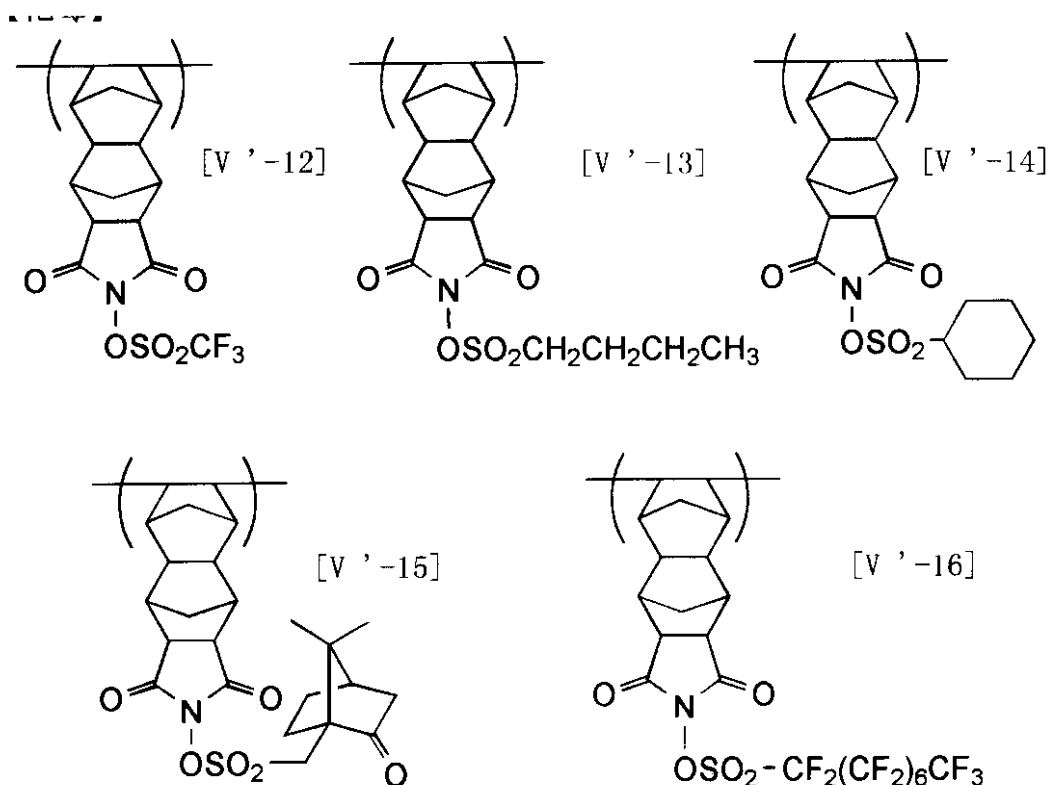
10

20

30

【 0 0 7 2 】

【 化 3 4 】



10

20

## 【 0 0 7 3 】

本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記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、の微調整が可能となる。

このような共重合単量体としては、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個有する化合物などを挙げることができる。

30

## 【 0 0 7 4 】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい）アクリレート（例えば、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など）；

40

## 【 0 0 7 5 】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、２ - ヒドロキシエチルメタクリレート、４ - ヒドロキシブチルメタクリレート、５ - ヒドロキシペンチルメタクリレート、２，２ - ジメチル - ３ - ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テ

50

トラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0076】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数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などがある。)、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原子数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、シクロヘキシル基などがある。)、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など；

【0077】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数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、シクロヘキシル基などがある。)、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、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0078】

アリル化合物、例えばアリルエステル類(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、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0079】

ビニルエーテル類、例えば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など)；

【0080】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、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など；

【0081】

イタコン酸ジアルキル類(例えば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など)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレートなど)又はモノアルキルエステル類；

アクリル酸、メタクリル酸、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がある。

【0082】

その他にも、一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(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と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0083】

本発明に係る樹脂において、一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(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、本発明に係る樹脂における一般式(I)

10

20

30

40

50

で表される繰り返し単位又は一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰り返し単位中30モル%以上が適当であり、好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。

【0084】

また、本発明に係る樹脂において、上記好ましい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(Ⅰ)で表される繰り返し単位及び一般式(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(Ⅰ)で表される繰り返し単位及び一般式(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。

10

【0085】

また、本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式(Ⅰ)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、樹脂の全単量体繰り返し単位中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。

20

【0086】

本発明に係る樹脂は、一般に、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とを、重合触媒の存在下に共重合させ、得られた共重合体の無水マレイン酸の繰り返し単位を、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ことにより合成することができる。

【0087】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、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。

30

【0088】

本発明に係る樹脂においては、一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位及び一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位を、各々一種又は二種以上含有することが特徴であり、それによって優れたドライエッチング耐性、感度等を有すると同時に、パターンのクラッキング発生が十分に抑制され、十分に優れた基板密着性を有し、パターンプロファイルが優れていて、遠紫外光源用、特にエキシマレーザー光源用、中でもArFエキシマレーザー光源用として好適に用いることができるフォトレジスト組成物が得られる。

即ち、本発明に係る樹脂は、特定の主鎖骨格を有し、更に特定の基を含有することにより、基板密着性が改良され、遠紫外線領域における光吸収性の強い基を主鎖にも側鎖にも実質的に持たないので、塗設膜の基板面付近にも十分に照射光が及び、それが高い感度と優れたパターンプロファイルをもたらしており、更に、クラッキングの発生を防止でき、得られるパターンプロファイルが一層優れる。透過濃度が低いことは必要条件であって、それが直ちに優れたレジスト特性に結びつくものではなく、ほかの影響要因も関係することはいうまでもないが、本発明に係る樹脂は、ほかの影響要因に関する必要条件をも満たしている。

40

【0089】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、主として上記のような本発明に係る樹脂と光酸発生剤を含む。フォトレジスト組成物中の本発明に係る樹脂の配合量は、全レジスト固形

50



分中 40 ~ 99 重量 % が好ましく、より好ましくは 50 ~ 97 重量 % である。

【0090】

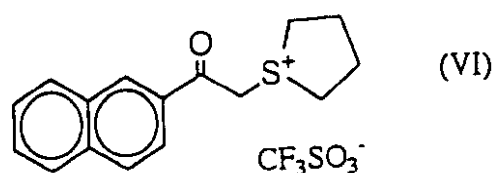
次に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物における光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は 2 つの性質を満たすことが必要である。すなわち、(1) 露光光に対する透明性 (但し、光ブリーチ性がない場合) と、(2) レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。

すなわち、特開平 7 - 25846 号公報、特開平 7 - 28237 号公報、特開平 7 - 92675 号公報、特開平 8 - 27102 号公報に記載の 2 - オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、および、N - ヒドロキシスクシンイミドスルフォネート類などを挙げることができる。さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No 3, p 423 (1994) 等に記載があり、下記一般式 (VI) で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式 (VII) で示すことができるジスルフォン類、下記一般式 (VIII) で表される化合物などを挙げることができる。

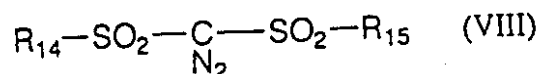
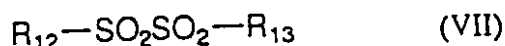
10

【0091】

【化 35】



20



【0092】

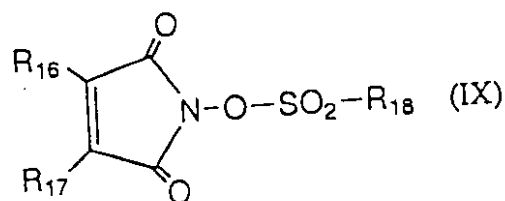
ここで、 $R_{12} \sim R_{15}$  は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。

30

また、下記一般式 (IX) で示される N - ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【0093】

【化 36】



40

【0094】

ここで  $R_{16}$ 、 $R_{17}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 $R_{16}$  と  $R_{17}$  とがアルキレン基を介して結合し、環を形成していてもよい。 $R_{18}$  は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟脳置換体を表す。このような N - ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【0095】

50

上記一般式 (IX) における  $R_{16}$ 、 $R_{17}$  における炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数 6 個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

#### 【0096】

$R_{18}$  のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数 1 ~ 16 個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 4 ~ 15 個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数 1 ~ 20 個のペルフルオロアルキル基や、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロ *tert*-ブチル基を初めとする分岐した炭素数 1 ~ 20 個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数 1 ~ 16 個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げることができる。

#### 【0097】

このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、0.1 ~ 20 重量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 15 重量%、更に好ましくは 1 ~ 10 重量% である。

#### 【0098】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

#### 【0099】

以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で 2 重量% 以下であり、更に好ましくは 1 重量% 以下がよい。

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)、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 (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

10

20

30

40

50

-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.Comm., 532(1972)、 S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、 E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130(6)、 F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、 欧州特許第0290,750号、同046,083 号、同156,535 号、同271,851 号、同0,388,343 号、 米国特許第3,901,710 号、同4,181,531 号、特開昭60-198538 号、特開昭53-133022 号等に記載の  $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、 G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、 W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、 Akzo、 H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、 欧州特許第0199,672号、同84515 号、同199,672 号、同044,115 号、同0101,122 号、 米国特許第618,564 号、同4,371,605 号、同4,431,774 号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ - ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544 号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

#### 【 0 1 0 0 】

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 号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824 号、特開昭62-69263号、 特開昭63-146038 号、特開昭63-163452 号、特開昭62-153853 号、特開昭63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。

#### 【 0 1 0 1 】

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。

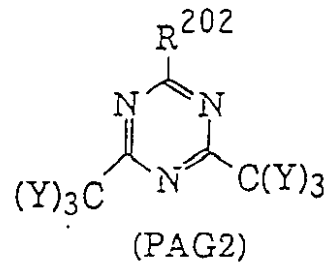
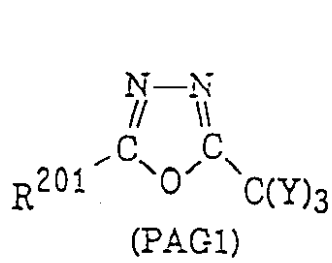
#### 【 0 1 0 2 】

上記併用可能な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 ( P A G 1 ) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 ( P A G 2 ) で表される S - トリアジン誘導体。

#### 【 0 1 0 3 】

#### 【 化 3 7 】



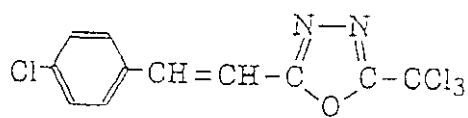
## 【 0 1 0 4 】

式中、 $R^{201}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$  をしめす。Y は塩素原子または臭素原子を示す。 10

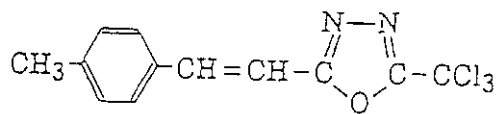
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

## 【 0 1 0 5 】

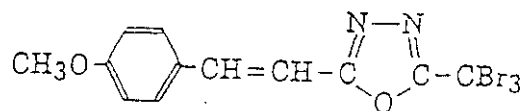
## 【 化 3 8 】



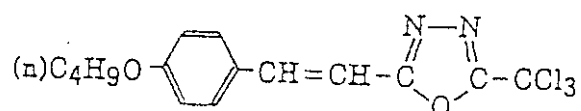
(PAG1-1)



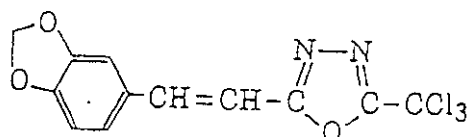
(PAG1-2)



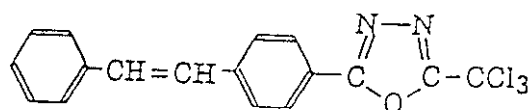
(PAG1-3)



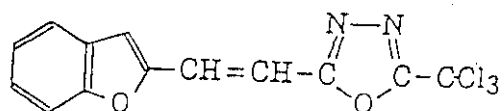
(PAG1-4)



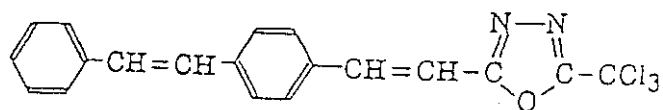
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 1 0 6 】

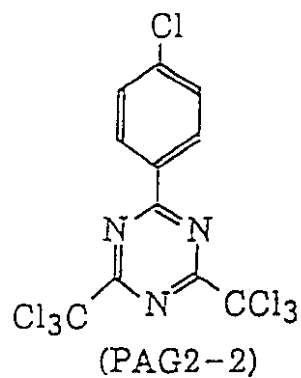
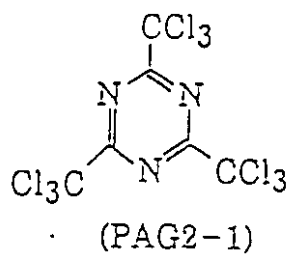
【 化 3 9 】

10

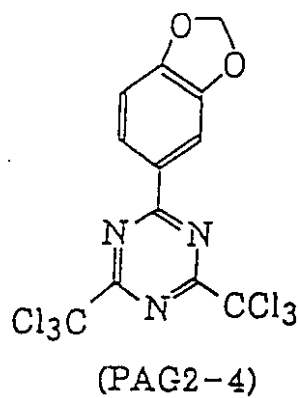
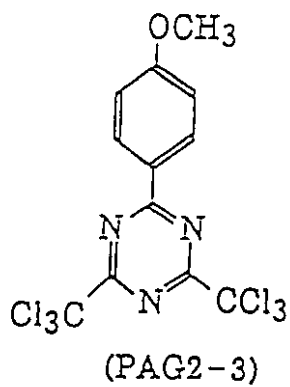
20

30

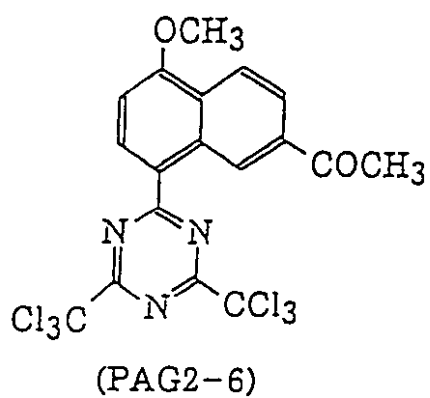
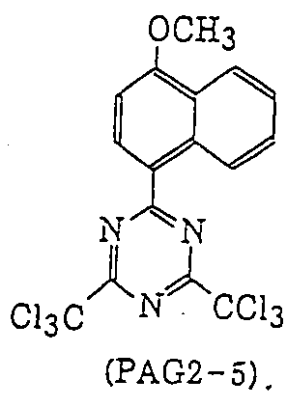
40



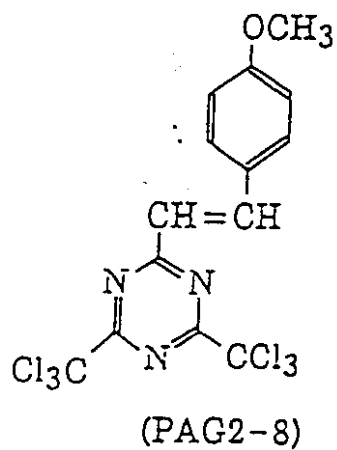
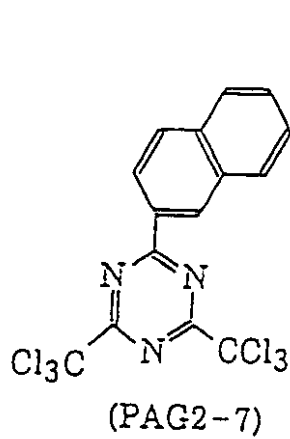
10



20



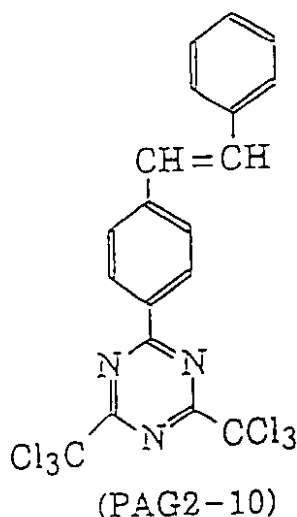
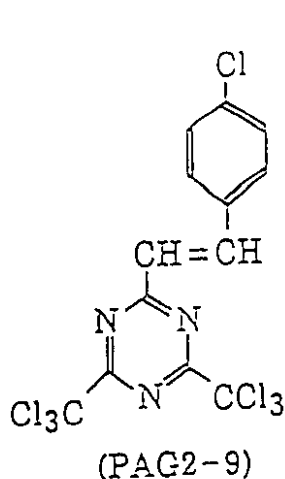
30



40

【 0 1 0 7 】

【 化 4 0 】



10

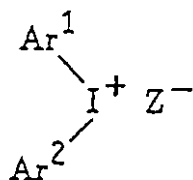
## 【 0 1 0 8 】

( 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。

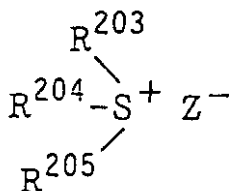
## 【 0 1 0 9 】

## 【 化 4 1 】

20



(PAG3)



(PAG4)

## 【 0 1 1 0 】

式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、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 1 1 1 】

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  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、アルコキシカルボニル基である。

40

## 【 0 1 1 2 】

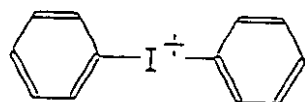
$Z^-$  は対アニオンを示し、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

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。

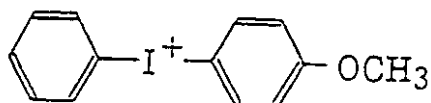
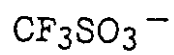
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 1 1 3 】

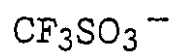
## 【 化 4 2 】



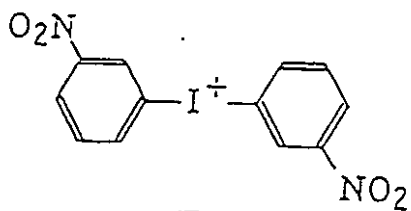
(PAG3-1)



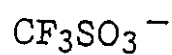
(PAG3-2)



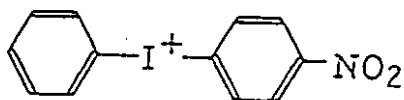
10



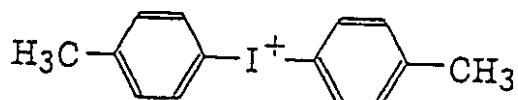
(PAG3-3)



20



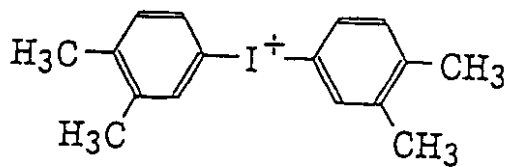
(PAG3-4)



(PAG3-5)



30



(PAG3-6)

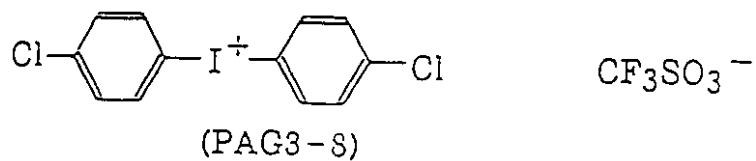
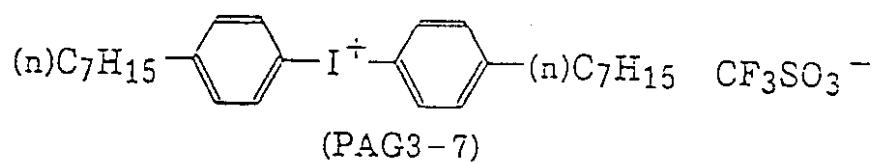


【 0 1 1 4 】

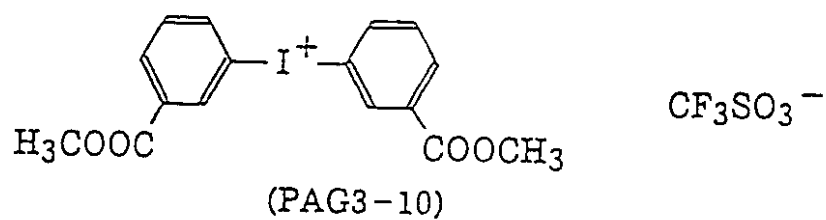
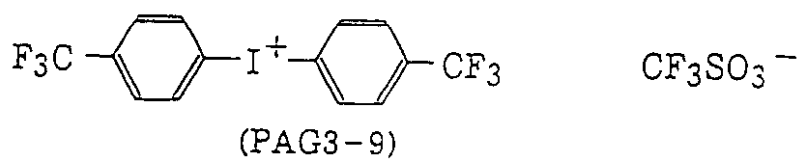
【 化 4 3 】

40

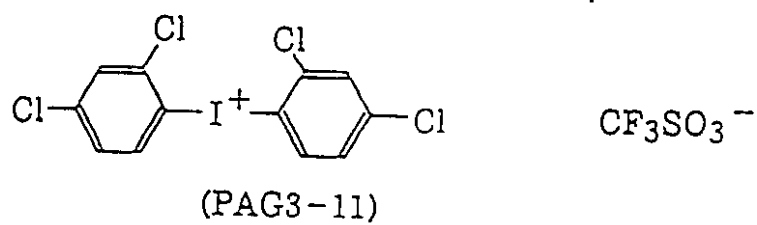




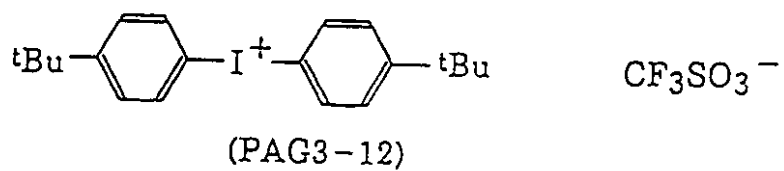
10



20



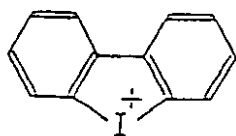
30



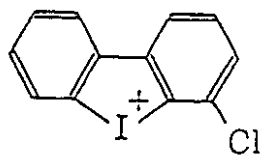
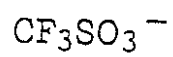
【 0 1 1 5 】

【 化 4 4 】

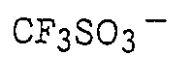
40



(PAG3-13)

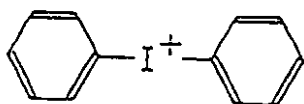


(PAG3-14)

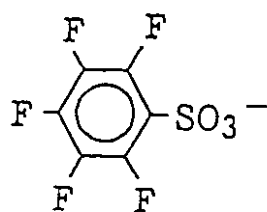


10

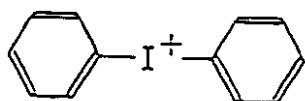
20



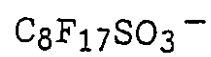
(PAG3-15)



30



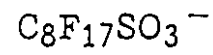
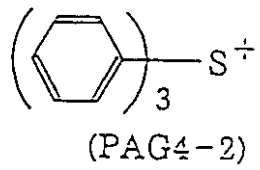
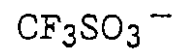
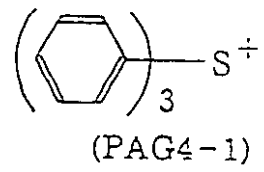
(PAG3-16)



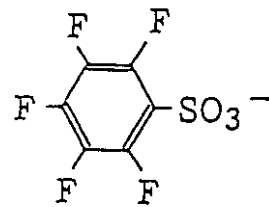
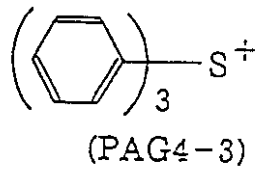
【 0 1 1 6 】

【 化 4 5 】

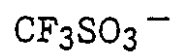
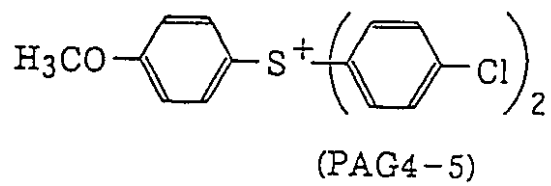
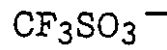
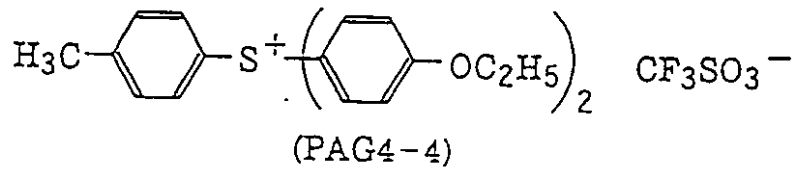
40



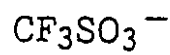
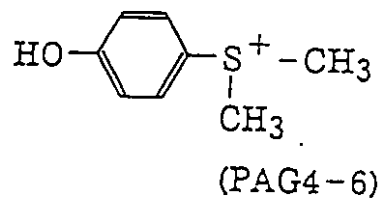
10



20



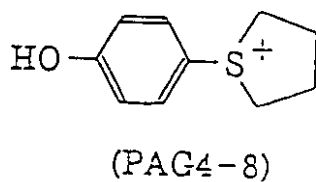
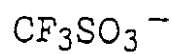
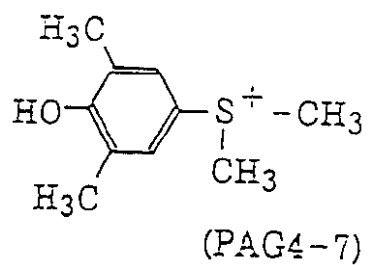
30



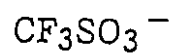
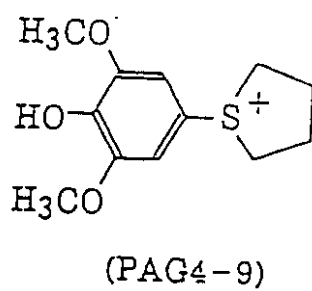
40

【 0 1 1 7 】

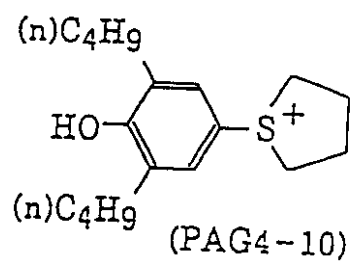
【 化 4 6 】



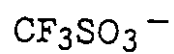
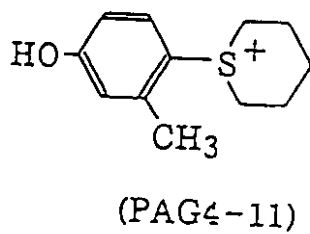
10



20



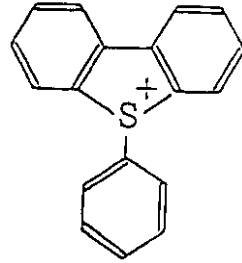
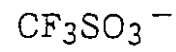
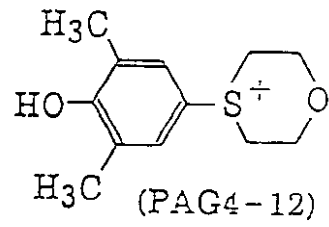
30



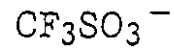
40

【 0 1 1 8 】

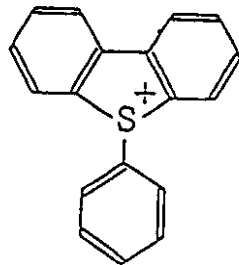
【 化 4 7 】



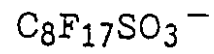
(PAG4-13)



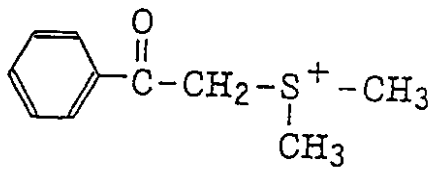
10



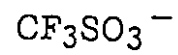
(PAG4-14)



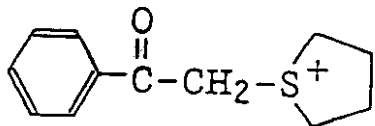
20



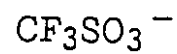
(PAG4-15)



30



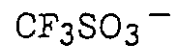
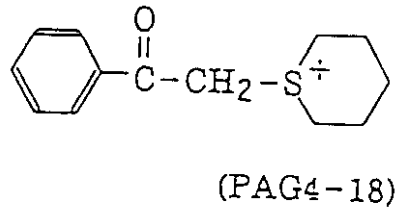
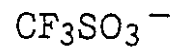
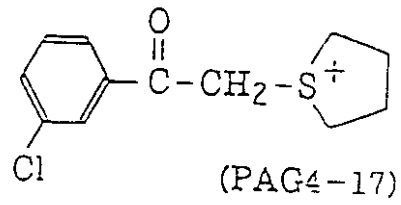
(PAG4-16)



40

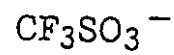
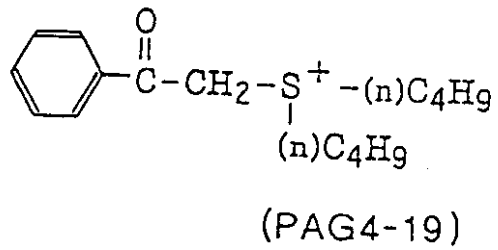
【 0 1 1 9 】

【 化 4 8 】

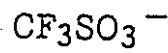
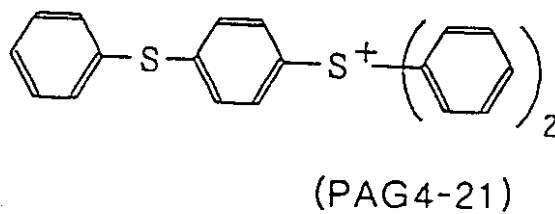
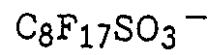
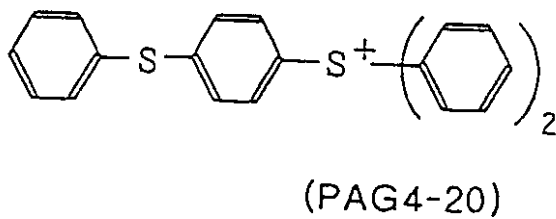


10

20



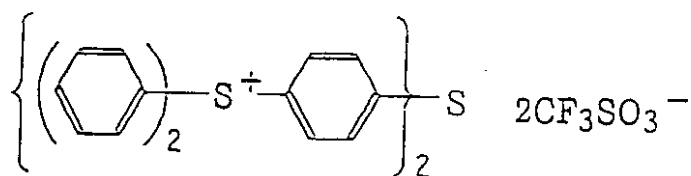
30



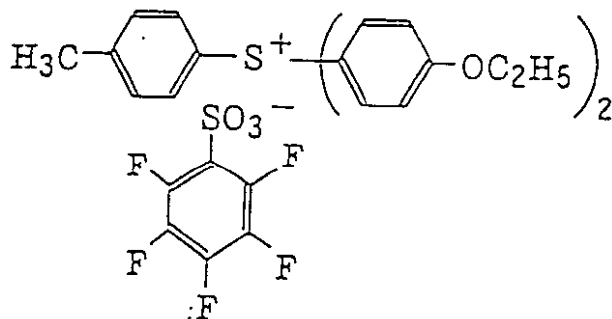
40

【 0 1 2 0 】

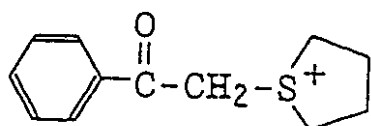
【 化 4 9 】



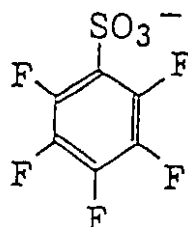
(PAG4-22)



(PAG4-23)



(PAG4-24)



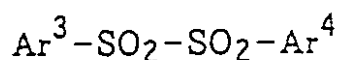
## 【0121】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば 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。

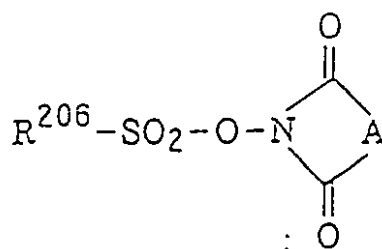
(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【0122】

## 【化50】



(PAG5)



(PAG6)

## 【0123】

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

10

20

30

40

50

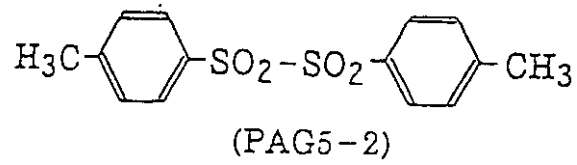
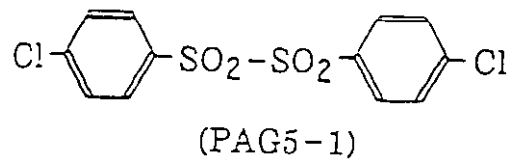
換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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。

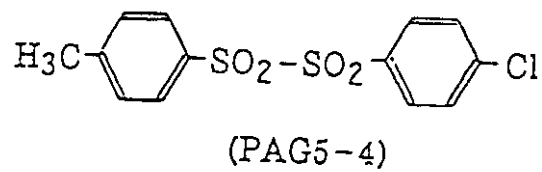
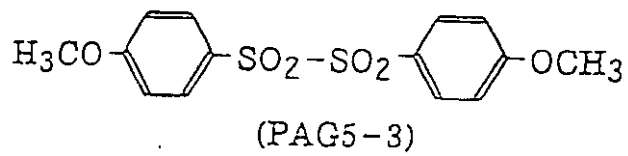
【 0 1 2 4 】

【 化 5 1 】

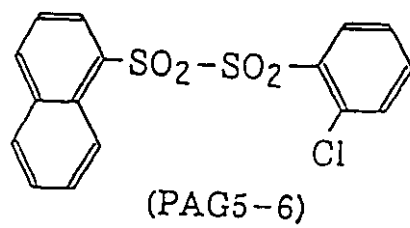
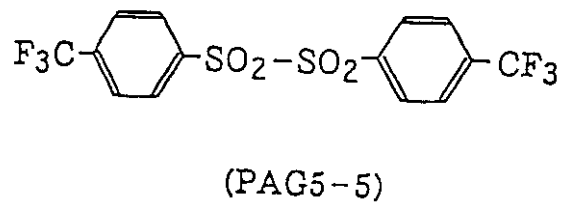




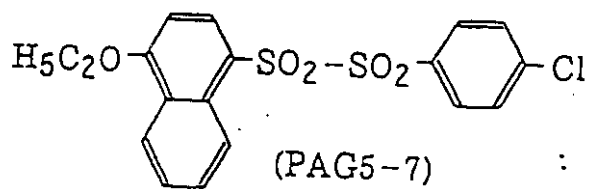
10



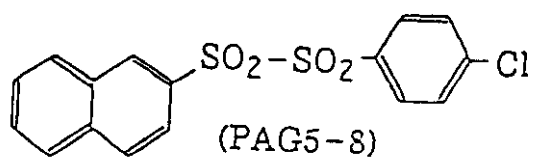
20



30

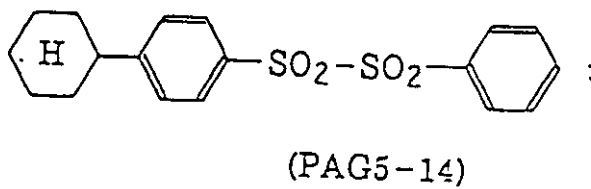
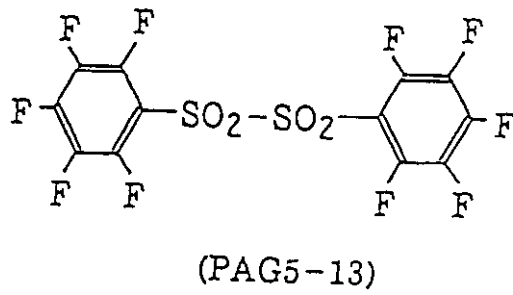
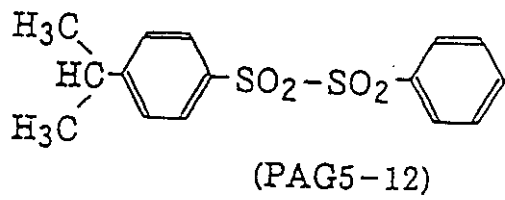
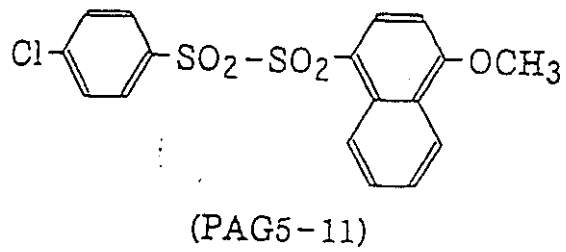
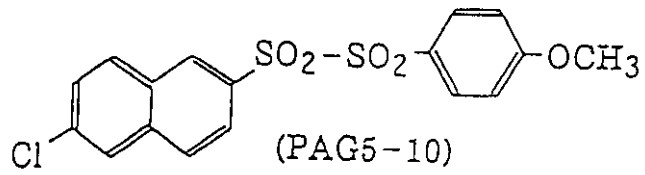
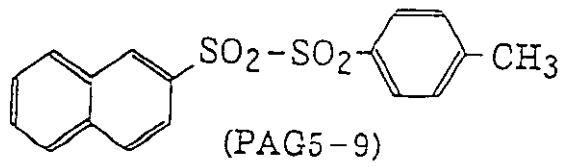


40



【 0 1 2 5 】

【 化 5 2 】



【 0 1 2 6 】

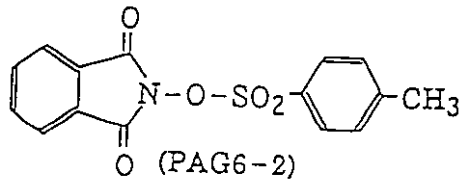
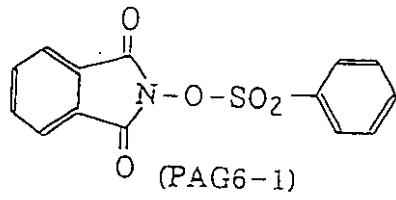
【 化 5 3 】

10

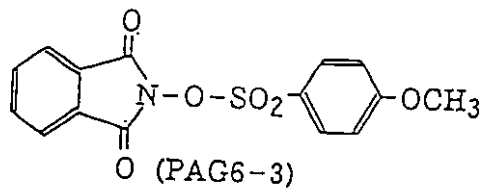
20

30

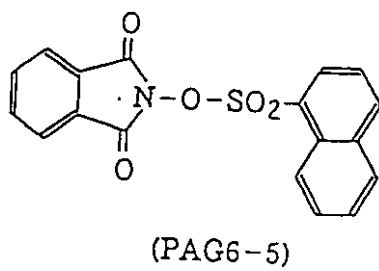
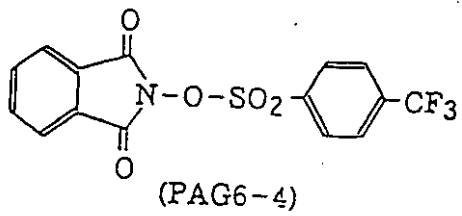
40



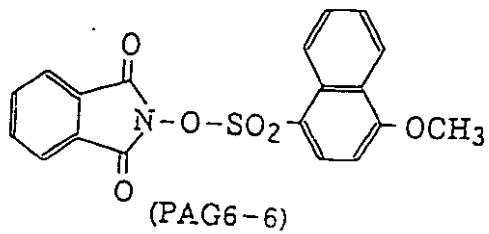
10



20



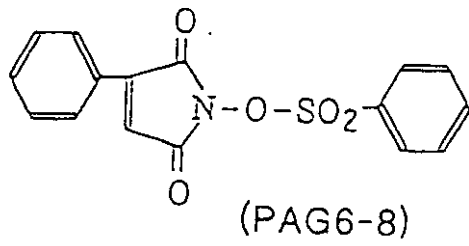
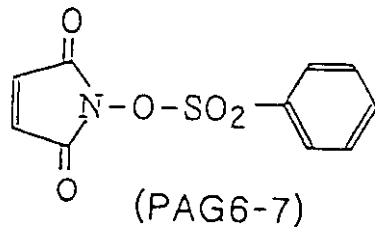
30



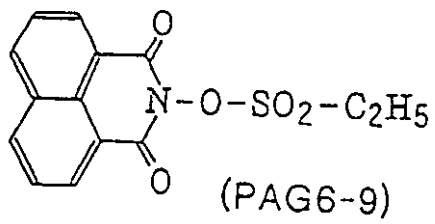
40

【 0 1 2 7 】

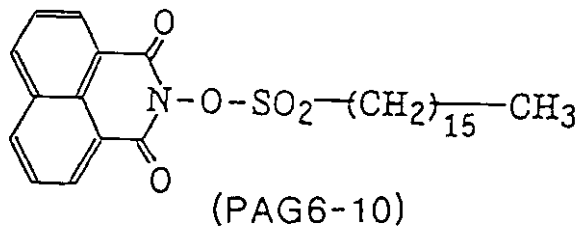
【 化 5 4 】



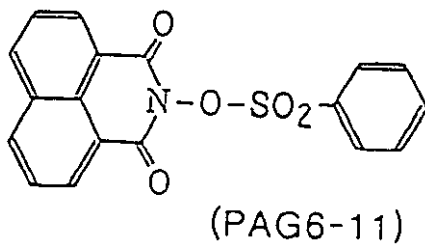
10



20



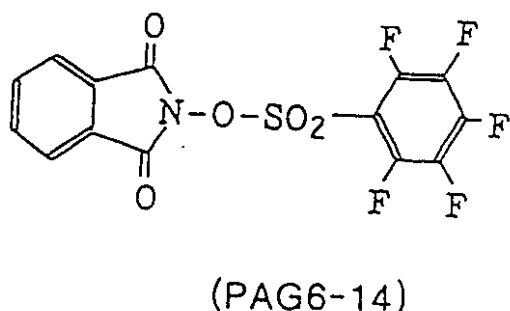
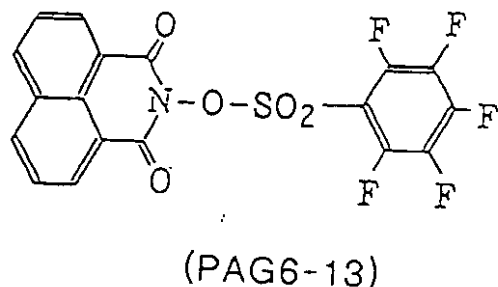
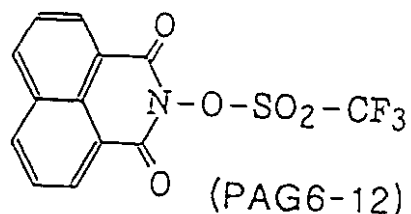
30



【 0 1 2 8 】

【 化 5 5 】

40



## 【 0 1 2 9 】

ポジ型フォトレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルホニルイミド( - S O<sub>2</sub> - N H - C O - )化合物、ジアルキルジスルホニルイミド( - S O<sub>2</sub> - N H - S O<sub>2</sub> - )化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

## 【 0 1 3 0 】

本発明に関する組成物は、特定の溶剤に溶解して用いるとよい。そのような溶剤として好ましいものは、各固形成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、ターシャル - ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2 - メトキシブチル、酢酸2 - エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、N - メチル - 2 - ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレン

グリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-ヘプタノンなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

#### 【0131】

また本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、更に必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

本発明のこのようなポジ型フォト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0.4~1.5 μmが好ましい。露光手段としては、ArFエキシマレーザーステッパ露光など、露光波長が170~220 nmの範囲に含まれるものが好ましく、特に好ましいのはArFエキシマレーザーステッパである。

10

#### 【0132】

##### 【実施例】

次に、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。

##### 合成例

##### (1) 樹脂A〔(II-113)と(I-35)〕の合成

8-(t-ブトキシカルボニル)テトラシクロデカ-3-エンと無水マレイン酸の等モル混合物をTHFに溶解し、固形分濃度60%の溶液を作った。これを3つ口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤V-65を5 mol%添加し、そのまま6時間加熱した。加熱終了後の反応液をトルエン/ヘキサ

20

ン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体を2-シアノエタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後蒸留水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗し、目的物である樹脂Aを得た。

#### 【0133】

##### (2) 樹脂B〔(II-129)と(I-1)〕の合成

8-(2-ヒドロキシエチル)テトラシクロデカ-3-エンと無水マレイン酸の等モル混合物をTHFに溶解し、固形分濃度60%の溶液を作った。これを3つ口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤V-65を5 mol%添加し、そのまま6時間加熱した。加熱終了後の反応液をトルエン/ヘキサ

30

ン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体をt-ブタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後1%酢酸水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗し、目的物である樹脂Bを得た。

#### 【0134】

##### (3) 樹脂C〔(II-131)と(I-1)〕の合成

合成例(2)の8-(2-ヒドロキシエチル)テトラシクロデカ-3-エンの代わりに8-(メチルスルフォニルアミノカルボニル)テトラシクロデカ-3-エンを用いた他は、合成例(2)と同様の方法で目的物である樹脂Cを得た。得られた樹脂CのNMRスペクトルから目的物の生成を確認した。また得られた樹脂CのGPCによる分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は9,700であった。

40

#### 【0135】

##### (4) 樹脂D〔(II-140)と(I-19)〕の合成

8-カルボキシテトラシクロデカ-3-エンのバントイルラクトンエステルと無水マレイン酸の等モル混合物をTHFに溶解し、固形分濃度60%の溶液を作った。これを3つ口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジ

50

カル開始剤 V - 65 を 5 mol% 添加し、そのまま 6 時間加熱した。加熱終了後の反応液を蒸留水に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体を t - ブタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後 1 % 酢酸水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗した。次に得られた粉体をチオニルクロリドと反応させた後、 - アラニンと反応させることにより目的物である樹脂 D を得た。

得られた樹脂 D の NMR スペクトルから目的物の生成を確認した。また得られた樹脂 D の GPC による分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10,900 であった。

#### 【0136】

(5) 樹脂 E [ (II - 156) と (I - 1) と (I - 25) ] の合成

10

8 - シアノテトラシクロデカ - 3 - エンと無水マレイン酸の等モル混合物を THF に溶解し、固形分濃度 60 % の溶液を作った。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 60 に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 65 を 5 mol% 添加し、そのまま 6 時間加熱した。加熱終了後の反応液をトルエン / ヘキサン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体を t - ブタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後 1 % 酢酸水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗し、次にチオニルクロリド、さらに過剰のチオニルクロリドを除去した後、塩基性条件下パントイルラクトンと反応させることにより目的物である樹脂 E を得た。

得られた樹脂 E の NMR スペクトルから目的物の生成を確認した。また得られた樹脂 E の GPC による分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11,100 であった。

20

#### 【0137】

(6) 樹脂 F [ (II - 147) と (I - 1) と (I - 20) ] の合成

ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸の等モル混合物を THF に溶解し、固形分濃度 60 % の溶液を作った。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 60 に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 65 を 5 mol% 添加し、そのまま 6 時間加熱した。加熱終了後の反応液をヘキサン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体を t - ブタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後 1 % 酢酸水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗した。この白色の粉体を Pd 触媒を用いた常法の還元反応により炭素 - 炭素二重結合を還元した。次にチオニルクロリド、さらに過剰のチオニルクロリドを除去した後、エタノールアミンと反応させることにより目的物である樹脂 F を得た。得られた樹脂 F の NMR スペクトルから目的物の生成を確認した。また得られた樹脂 F の GPC による分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 12,300 であった。

30

#### 【0138】

(7) 樹脂 G [ (II - 113) と (I - 38) ] の合成

8 - (t - ブトキシカルボニル) テトラシクロデカ - 3 - エンと無水マレイン酸の等モル混合物を THF に溶解し、固形分濃度 60 % の溶液を作った。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 60 に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 65 を 5 mol% 添加し、そのまま 6 時間加熱した。加熱終了後の反応液をトルエン / ヘキサン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体をパントイルラクトンと塩基性条件下反応を行い、反応終了後蒸留水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗し、目的物である樹脂 G を得た。

40

得られた樹脂 G の NMR スペクトルから t - ブチル基の残存、目的物の生成を確認した。また得られた樹脂 G の GPC による分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11,100 であった。

#### 【0139】

(8) 樹脂 H [ (II - 113) と (I - 46) ] の合成

8 - (t - ブトキシカルボニル) テトラシクロデカ - 3 - エンと無水マレイン酸の等モル混合物を THF に溶解し、固形分濃度 60 % の溶液を作った。これを 3 つ口フラスコに

50

仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。温度が安定した後和光純薬社製ラジカル開始剤V-65を5 mol%添加し、そのまま6時間加熱した。加熱終了後の反応液をトルエン/ヘキサン混合溶媒に晶析し、析出した粉体を濾取した。得られた粉体をトリシクロデカンジメタノールと塩基性条件下反応を行い、反応終了後蒸留水に晶析した。析出した白色の粉体を再度水洗し、目的物である樹脂Hを得た。

得られた樹脂HのNMRスペクトルからt-ブチル基の残存、目的物の生成を確認した。また得られた樹脂HのGPCによる分子量分析を行った結果、ポリスチレン換算の重量平均分子量は12,500であった。

【0140】

(9) 比較用樹脂Xの合成

特開平10-10739号公報の段落0066の例7に従って、ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸t-ブチル及びアクリル酸のコポリマーを得た。

【0141】

〔実施例1・比較例1〕

上記合成例で合成した各樹脂それぞれ10gと、酸発生剤として4-ヒドロキシナフチルジメチルスルフォニウムトリフレート0.25gを固形分14重量%の割合で2-ヘプタノン(必要に応じて2-ヒドロキシプロピオン酸を混ぜる)に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターでろ過、ポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

【0142】

(評価試験)

〔クラッキング数〕: 4インチのBare Si基板上に上記各レジスト組成物溶液を、スピコートを用いて、0.5μmに塗布し、130℃で90秒間乾燥した。その後ステッパーNSR-1505EX〔ArFエキシマレーザー(193nm)〕を用いて1mm×3mmの長方形の大パターンを露光量を2mJ/cm<sup>2</sup>~100mJ/cm<sup>2</sup>まで2mJ/cm<sup>2</sup>刻みで50ショット露光し、露光後加熱を130℃で90秒間行った。その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像し、露光部で塗膜がはじめに溶けきる露光量の光を当てたパターンから数えて5ショット分のパターンを光学式顕微鏡で観察、クラックの数を数えた。

上記評価結果を表1に示す。

【0143】

【表1】

10

20

30



表 1

	試料No.	樹脂の種類	クラッキング数
実施例 1	1	A	なし
	2	B	なし
	3	C	なし
	4	D	なし
	5	E	なし
	6	F	なし
	7	G	なし
	8	H	なし
比較例 1		X	20

10

20

## 【0144】

上記表 1 に示すように、本発明のレジスト組成物を用いたものは、クラックの発生が十分抑制されているが、比較例のものは、クラックが発生してしまった。〔実施例 2〕

上記合成例で合成した樹脂 A ～樹脂 H をそれぞれ用い、実施例 1 と同様にしてポジ型フォトリソレジスト組成物溶液を調製した。

得られたポジ型フォトリソレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を130℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

30

## 【0145】

(評価試験)

〔密着性〕(残存細線の最小線幅)：上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、残存している最も細線の線幅をもって評価した。即ち、密着性がより高いものは、より細かい線幅のパターンも残存するが、逆に密着性の劣るものは細かい線幅ほど基板界面で密着できず、パターンが剥がれてしまう。

結果を表 2 に示す。

## 【0146】

## 【表 2】

表 2

	試料No.	樹脂の種類	残存細線の最小線幅 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 2	1	A	0.20
	2	B	0.22
	3	C	0.22
	4	D	0.22
	5	E	0.20
	6	F	0.20
	7	G	0.20
	8	H	0.20

10

20

## 【0147】

上記表 2 に示すように、本発明のレジスト組成物を用いたものは、より細かい線幅のパターンも残存し、密着性が優れている。

## 〔実施例 3〕

上記合成例で合成した樹脂 A ～樹脂 H をそれぞれ用い、実施例 2 と同様にしてポジ型フォトリソレジスト組成物溶液を調製し、実施例 2 と同様にしてレジストパターンプロファイルを得た。上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察したところ、本発明の組成物を用いたもの（実施例 1 ～ 8）はいずれも矩形で良好であった。

## 【0148】

## 【発明の効果】

本発明によれば、優れたドライエッチング耐性、感度等を有すると同時に、パターンのクラッキング発生が十分に抑制され、十分に優れた基板密着性を有し、パターンプロファイルが優れていて、遠紫外光源用、特にエキシマレーザー光源用、中でも ArF エキシマレーザー光源用として好適に用いることができるフォトリソレジスト組成物が提供される。

30

---

フロントページの続き

(74)代理人 100066429

弁理士 深沢 敏男

(74)代理人 100093573

弁理士 添田 全一

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 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10 - 111569 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

H01L 21/027