

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4262427号

(P4262427)

(45) 発行日 平成21年5月13日 (2009. 5. 13)

(24) 登録日 平成21年2月20日 (2009. 2. 20)

(51) Int. Cl.	F 1
G 0 3 F 7/039 (2006. 01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1
H 0 1 L 21/027 (2006. 01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 2 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2001-272097 (P2001-272097)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成13年9月7日 (2001. 9. 7)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2002-169295 (P2002-169295A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成14年6月14日 (2002. 6. 14)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成17年11月29日 (2005. 11. 29)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2000-276896 (P2000-276896)	(74) 代理人	100132986
(32) 優先日	平成12年9月12日 (2000. 9. 12)		弁理士 矢澤 清純
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	阿出川 豊
(31) 優先権主張番号	特願2000-283963 (P2000-283963)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(32) 優先日	平成12年9月19日 (2000. 9. 19)		士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	丹 史郎
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (i) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、
 (ii) アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、又は

(iii) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂及び酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、

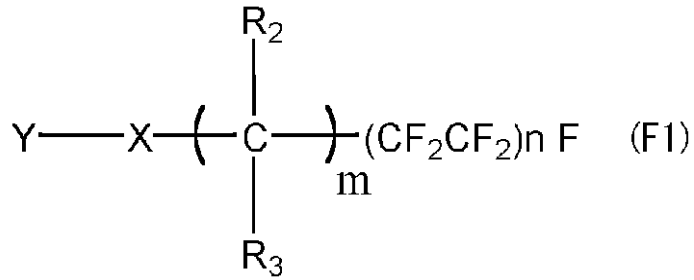
(C) 下記一般式 (F 1) で表されるフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物であり、かつ、該高分子化合物中に一般式 (F 1) における n が 3, 4, 5 及び 6 である基が混在し、この際、

n = 4 である基を有する成分が n = 3, 4, 5 及び 6 の成分の総和に対して 40 モル % 以上 97 モル % 以下であるか、もしくは、

n = 3 である基を有する成分が n = 3, 4, 5 及び 6 の成分の総和に対して 40 モル % 以上 97 モル % 以下である高分子化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



(一般式 (F1) において R_2 及び R_3 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表し、 X は単結合もしくは 2 価の連結基を表し、 Y は高分子主鎖を表し、 m は 0 以上の整数、 n は 1 以上の整数を表す。)

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用される化学増幅系ポジ型レジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、i 線等の紫外線、エキシマレーザー光 (F_2 , XeCl , KrF , ArF) 等の遠紫外線、更に電子線、分子線、線、シンクロトロン放射線などの放射線に感応する高集積回路作製用レジストとして特に好適に用いられるレジスト組成物に関するものである。

20

【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 LSI 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。この必要な解像力を達成する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、遠紫外光やエキシマレーザー光 (F_2 , XeCl , KrF , ArF など) が検討されるまでになっている。更に、電子線による直描やマスクを介した一括露光なども検討されている。

30

【0003】

また集積回路の高集積度化に伴って、ウエハーのエッチング方式が従来のウェットエッチングからドライエッチングに移行しており、そのため、耐ドライエッチング性、耐熱性が必要とされている。従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物から成るレジストは、耐ドライエッチング性、耐熱性は良好なものの、これを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外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、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

40

【0004】

上記の問題を解決する別の手段が、米国特許 4491628 号、欧州特許 249139 号、特開昭 59-43439 号、Polym. Eng. Sci., 23(18), 1012(1983) 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、遠紫外光などの放射線の放射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】

上記ポジ型化学増幅系レジスト組成物は、放射線露光によって酸を発生する化合物 (光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂とから成る 2 成分系 (米国特許

50

4491628等)と、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び酸との触媒反応によってアルカリ可溶となる溶解阻止化合物(酸分解性溶解阻止剤)から成る3成分系(欧州特許249139、特開平2-248953等)に大別できる。これらのいずれの系も、ノボラックとナフトキノンジアジド化合物とから成るレジストと同様に、高解像力を達成するためには、露光部と非露光部の溶解速度差を大きくすることが必要である。更に、上記2成分系にアルカリ溶解抑止化合物を加えた多成分系も好適に用いることができる。

【0006】

微細加工が進むにつれ、いずれの露光光源を用いた際も、高い解像力を有することが望まれ、更には、孤立ラインの線幅再現性に優れたレジスト組成物が望まれてきている。孤立ラインとは、隣のラインと広い間隔を空けて位置するラインであり、微細加工が進むにつれ、この孤立ラインが基板界面から剥離し消失するという問題(ライン飛び)が生じている。

10

【0007】

かかる化学増幅系レジスト組成物には、ストリエーションなどを無くし、塗布性を向上させるために、界面活性剤を配合することが一般的である。一般的な界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系界面活性剤のほか、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーやアクリル酸系若しくはメタクリル酸系(共)重合ポリマーなどをあげることができる。更に、特公平7-21626にはアルカリ可溶性樹脂、少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する有機溶剤、フッ素系界面活性剤及び放射線感应性物質よりなることを特徴とする半導体微細加工用レジスト組成物が開示されている。また、特開平7-246873号公報には特定構造の溶剤とフッ素系界面活性剤との組み合わせ及び特開2000-162768公報には特定構造のフッ素系界面活性剤を用いた化学増幅系フォトレジスト組成物が開示されている。

20

しかしながら、上記界面活性剤を用いても、ストリエーションなどの塗布性は改善されるものの、孤立ラインの飛びに関しては必ずしも十分とは言えず、孤立ラインの線幅再現性が望まれていた。

【0008】

30

尚、電子線またはX線によるパターン形成技術は、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として、高解像度であり、更には高感度かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るレジスト組成物の開発が望まれているが、ポジ型電子線あるいはX線レジストの場合、大気中の塩基性汚染物質の影響あるいは照射装置内外で曝される影響(塗膜の乾燥)を受けやすく表面が難溶化し、ラインパターンの場合にはT-Top形状(表面がT字状の底になる)になり、コンタクトホールパターンの場合には表面がキャッピング形状(コンタクトホール表面に底形成)になるという問題があった。また、キャッピング形状あるいはT-Top形状を防止するために、バインダーを親水的にすると膜ベリが起これるという問題があった。

【0009】

40

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、特に半導体デバイス等の製造において、解像力に優れたレジスト組成物に関するものであり、更には高解像力に加えて孤立ラインの線幅再現性に優れたレジスト組成物及び高解像力に加えて高感度、プロファイル形状が良好な電子線又はX線用レジスト組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、レジスト組成物に特定のフッ素系ポリマーを添加することにより、高い解像力、更には孤立ラインの線幅再現性に優れたレジスト組成物が得られることを見い出した。本発明は、フルオロ脂肪族基そのものの製造プロセスや構

50

造・組成分布を詳細に検討する事でなしえた知見に基づく発明であり、共重合成分や、フルオロ脂肪族基の置換数に着眼して開発されてきた、従来のフッ素系ポリマー含有感光層技術とは異なる技術思想に基づくものである。即ち、本発明は後述の(1)または(2)のような構成を有するポジ型レジスト組成物が、前記技術課題に対し優れた効果を発揮し、高解像力で、感度を低下させることなく孤立ライン飛び発生を抑制するという知見を得てなされたものである。

【0011】

本発明は、以下の構成からなる。

【0012】

(1) (A) (i) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、

10

(ii) アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、又は(iii) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂及び 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、

(C) 下記一般式(F1)で表されるフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物であり、かつ、該高分子化合物中に一般式(F1)におけるnが3, 4, 5及び6である基が混在し、この際、

n = 4である基を有する成分がn = 3, 4, 5及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、もしくは、

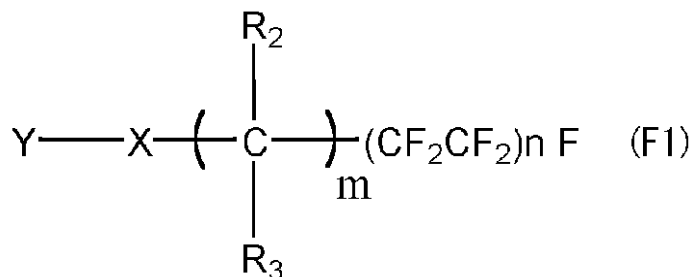
20

n = 3である基を有する成分がn = 3, 4, 5及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下である高分子化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0013】

【化2】



30

【0014】

(一般式(F1)においてR₂及びR₃は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表し、Xは単結合もしくは2価の連結基を表し、Yは高分子主鎖を表し、mは0以上の整数、nは1以上の整数を表す。)

【0015】

(1) 構成成分としてのフルオロ脂肪族基を側鎖に有するポリマーが、従来公知のものに比較して特に優れる原理は、現時点で十分に明らかではないが、一般式(F1)の典型的フルオロ脂肪族基の内、特定の炭素数を中心値としながら、かつ組成に分布のあるものを使用することで、優れた効果が得られる事を見出した。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

〔I〕本発明による高解像力、更には孤立ラインの線幅再現性にも優れたレジスト組成物である上記(1)の構成のポジ型レジスト組成物について詳細に説明する。

【0017】

まず、(C)成分としてのフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物(「フッ素系ポリマー」と略記することもある)について説明する。

50

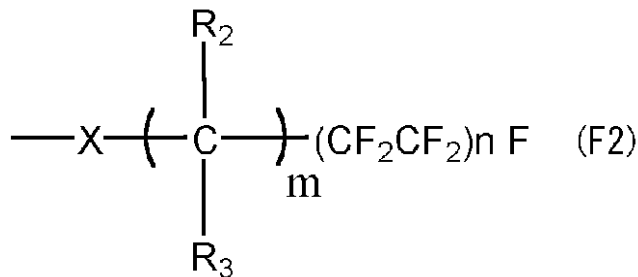
本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記(1)の構成に記載した要件を満たすものならばどんなポリマーの形態でもよい。具体的な形態としてはアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸/オレフィン樹脂、ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。そのうち、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。

【0018】

本発明者等は、好ましいレジスト組成物を達成するための方法として、先記(1)の構成が好ましいことをみいだした。即ち、本発明の側鎖に用いるフルオロ脂肪族基の別の要件として、フッ素系ポリマーが一般式(F1)であらわされるものであり、その側鎖部分構造は一般式(F2)で表され、特に、 $n = 4$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、もしくは、 $n = 3$ で示される成分が40モル%以上97モル%以下である混合物であることが極めて良好な性能を発現する事をみいだした。

【0019】

【化3】



【0020】

一般式(F2)中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数1~4個(C1~C4)のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、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-ブチル基等があげられるが、好ましくは水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。Xは共有結合もしくは、置換基(F2)を高分子側鎖と結合するための2価の連結基(有機基)を表す。好ましいXは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_4)-$ 、 $-\text{CO}-$ を表し、高分子主鎖と直接もしくは2価の連結基を介して結合する。ここで、 R_4 は水素原子、C1~C4のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、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-ブチル基等があげられるが、好ましくは水素原子、メチル基である。Xとしては上記のうちいずれでも良いが、 $-\text{O}-$ がより好ましい。mは0以上の整数であり、2から8の整数が好ましく、 $m = 2$ が特に好ましい。また、mが2以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基は結合して、脂肪族環を形成しても良い。

n は1以上の整数を表し、1から10の整数が好ましい。ここで n は、特に3~6が好ましく、さらに高分子化合物中、 n が3, 4, 5, 6である基が少なくとも混在することが好ましい。特に $n = 4$ で示される成分(重合体成分)が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分(n が3, 4, 5, 6である各成分)の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、または、 $n = 3$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分(n が3, 4, 5, 6である各成分)の総和に対して40モル%以上97モル%以下であることが好ましい。より好ましくは $n = 4$ で示される成分が上記 $n = 3$ から $n = 6$ までの成分の総和に対して60モル%以上95モル%以下であり特に好ましくは70モル%以上90モル%以下である。40モル%未満であると孤立ラインの飛びが発生し、また97モル%を超えると孤立ラインの飛びが発生し好ましくない。

Yの高分子鎖としては、以下のような例示化合物が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

次に本発明のフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物のより具体的な製造法について述べる。

本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記(1)に記載の要件を満たすものならばどんなポリマーの形態でもよい。具体的な形態としてはアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸/オレフィン樹脂、 α -ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。そのうち、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。これらの樹脂は、適切な重合性モノマーを使用し、縮重合もしくは付加重合、開環重合等の当業者にとって公知の方法で容易に得ることができる。上記(1)に記載した要件を満たすためには、モノマー製造、重合時に原材料を適宜選択もしくは必要に応じ、混合するか、重合後のポリマーを混合すればよい。以下には、最も有用であり、ポリマーの製造適性にも優れたアクリル樹脂、メタクリル樹脂を例にあげ、上記(1)に記載の構成に関し、より詳細に説明する。

10

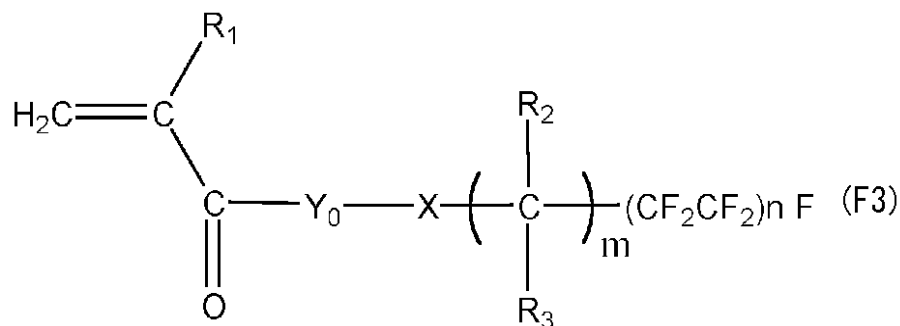
【 0 0 2 2 】

本発明で、用いられるアクリル樹脂の好ましい実施態様として、下記一般式(F3)で表される構成単位を共重合単位として有するものをあげることができる。

【 0 0 2 3 】

20

【化4】



30

【 0 0 2 4 】

式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)または置換基を有しても良いメチル基、 Y_0 は2価の有機基、 X 、 R_2 、 R_3 、 m 、 n は一般式(F2)におけるものと同義である。 Y_0 は2価の有機基としては、前述の X と同様の具体例が挙げられる。

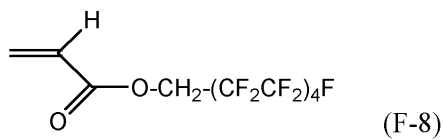
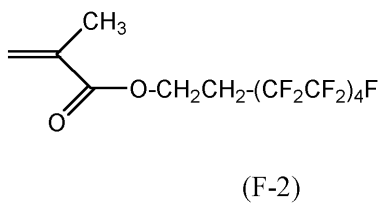
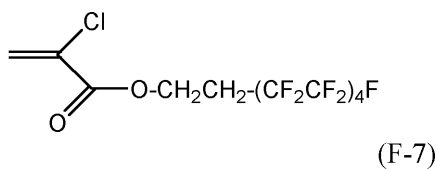
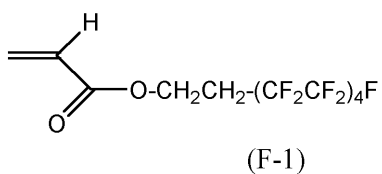
本発明に用いられる一般式(F3)のパーフルオロアルキル基含有単量体の具体的な構造の例を以下に示す。

$n = 4$ の具体例

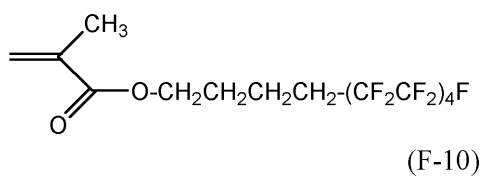
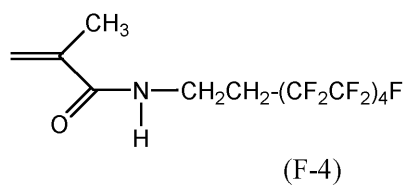
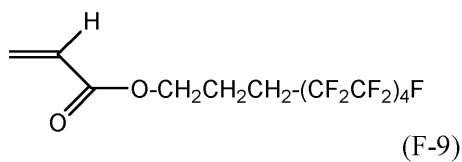
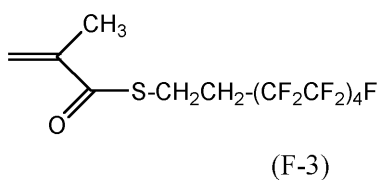
【 0 0 2 5 】

【化5】

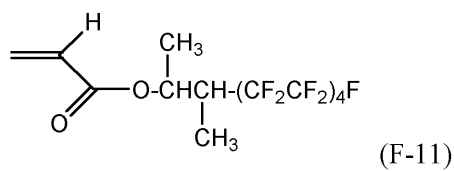
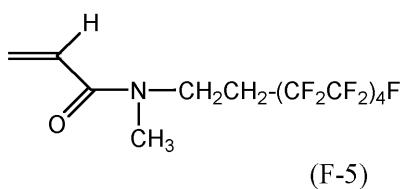
40



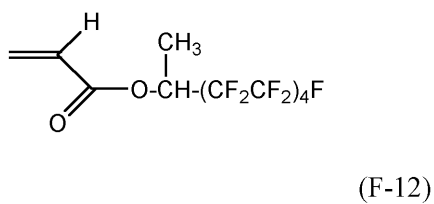
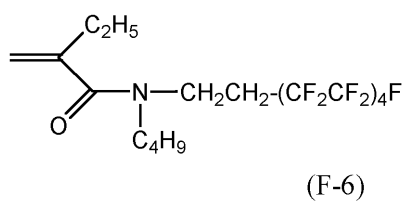
10



20

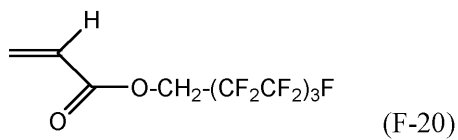
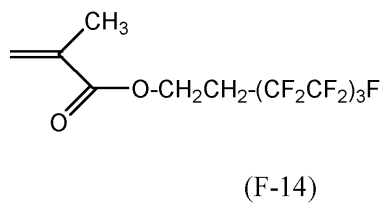
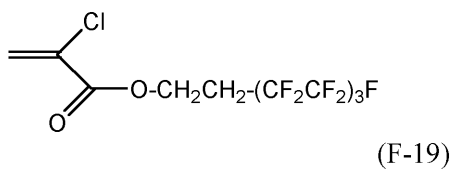
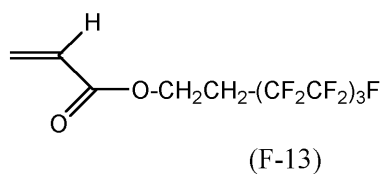


30

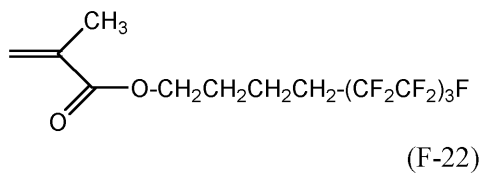
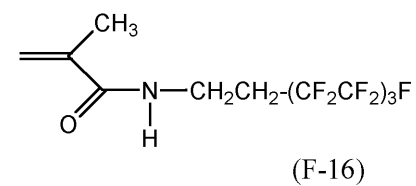
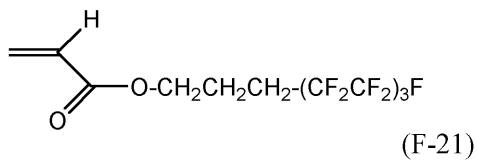
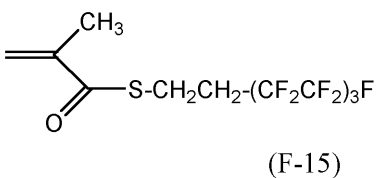


【 0 0 2 6 】
 n = 3 の具体例
 【 0 0 2 7 】
 【 化 6 】

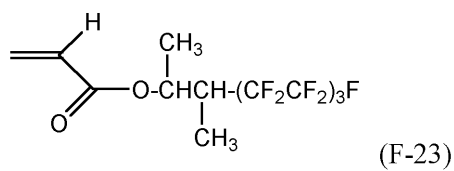
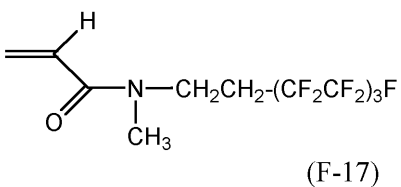
40



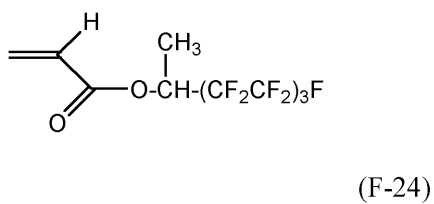
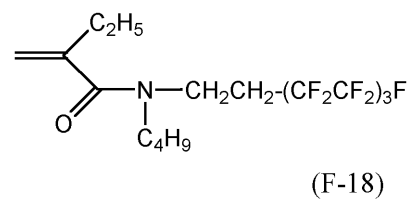
10



20



30



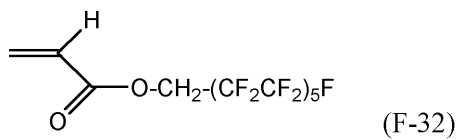
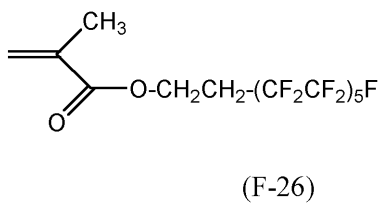
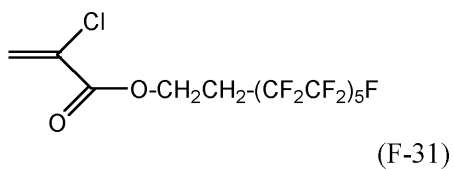
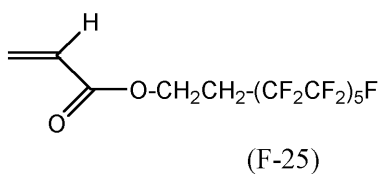
【 0 0 2 8 】

n = 5 の具体例

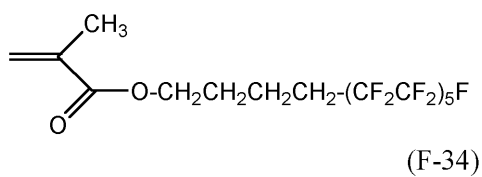
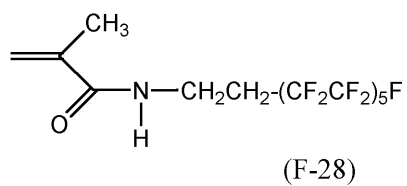
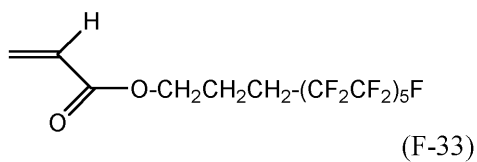
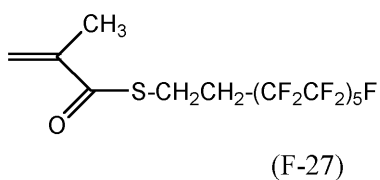
【 0 0 2 9 】

【 化 7 】

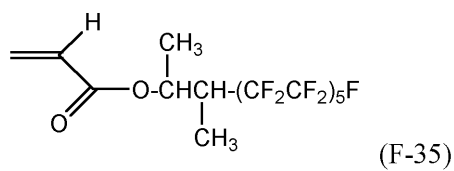
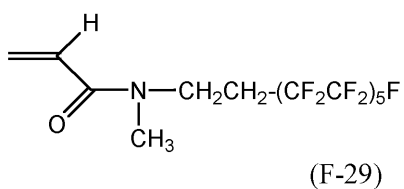
40



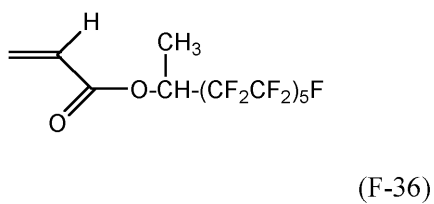
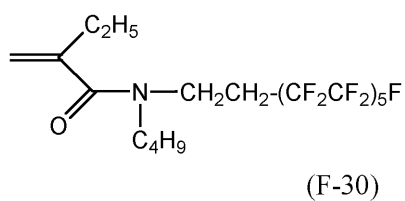
10



20

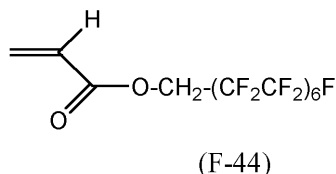
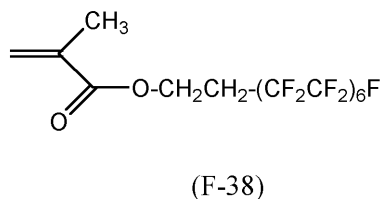
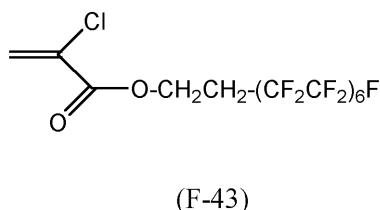
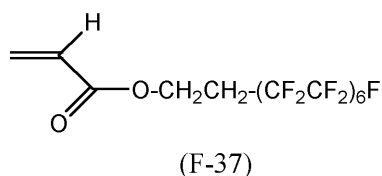


30

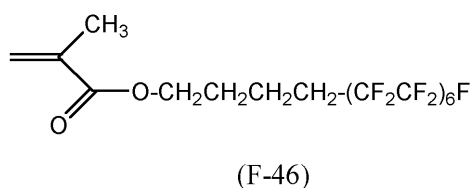
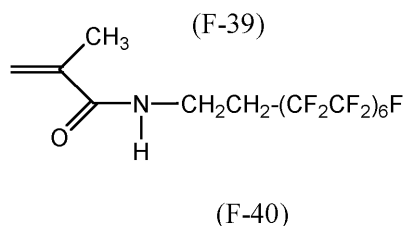
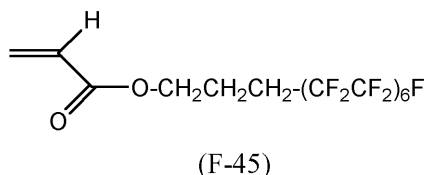
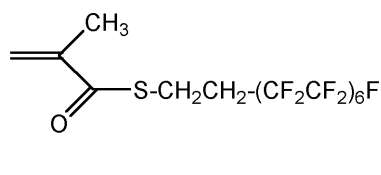


【 0 0 3 0 】
 n = 6 の具体例
 【 0 0 3 1 】
 【 化 8 】

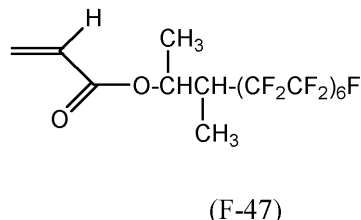
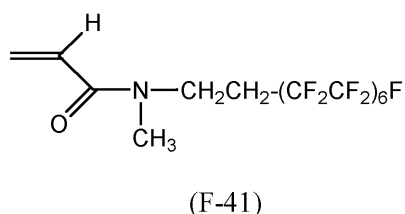
40



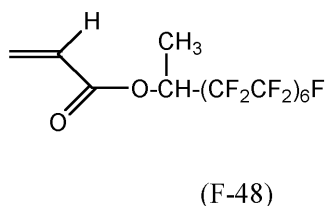
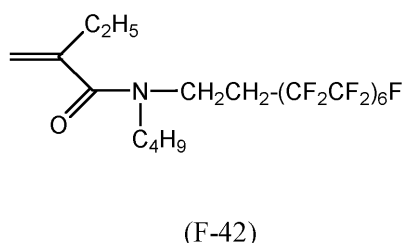
10



20



30



【 0 0 3 2 】

本発明では、高分子化合物中、上記単量体中のパーフルオロアルキル基が鎖長の異なるものが混在することが好ましい形態である。特に一般式 (F 1) 及び (F 3) において $n = 4$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分 (n が 3 , 4 , 5 , 6 である各成分) の総和に対して 4 0 モル % 以上 9 7 モル % 以下であるか、または、 $n = 3$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分 (n が 3 , 4 , 5 , 6 である各成分) の総和に対して 4 0 モル % 以上 9 7 モル % 以下であることが好ましい。特に好ましくは $n = 4$ で示される成分が上記 $n = 3$ から $n = 6$ までの成分の総和に対して 6 0 モル % 以上 9 3 モル % 以下であり特に好ましくは 7 0 モル % 以上 9 0 モル % 以下である。

40

【 0 0 3 3 】

このような混合物は前記モノマー (F - 1) ~ (F - 1 2) で代表されるようなモノマーと $n = 3$ 、 $n = 5$ 及び $n = 6$ とを混合することで調製することができる。また、原料となるパーフルオロアルキル基をテロメリゼーション法で合成することで鎖長の異なる混合

50

物として得た後、 $n = 4$ の成分が上記範囲に入るように蒸留、カラム分離、抽出等の方法で調製し、単量体混合物を製造することもできる。

また、 $n = 3$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分(n が3, 4, 5, 6である各成分)の総和に対して40モル%以上97モル%以下である混合物は前記モノマー(F-13)~(F-24)で代表されるようなモノマーと $n = 4$ 、 $n = 5$ 及び $n = 6$ とを混合することで調製することができる。また、原料となるパーフルオロアルキル基をテロメリゼーション法で合成することで鎖長の異なる混合物として得た後、 $n = 3$ の成分が上記範囲に入るように蒸留、カラム分離、抽出等の方法で調製し、単量体混合物を製造することもできる。

【0034】

10

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらのフルオロ脂肪族基含有単量体の量は、該フッ素系ポリマーの重量に基づいて1%以上であり、好ましくは3~70重量%であり、より好ましくは7~60重量%の範囲である。

【0035】

また、本発明はフッ素系ポリマーのフルオロ脂肪族基そのものの製造法、構造/組成分布の特定によりなしたものであるため、共重合成分の選択、フルオロ脂肪族の置換数の特定等の従来公知の技術を任意に組み合わせて使用することができる。

【0036】

例えば、本発明のパーフルオロアルキル基を含有する高分子化合物は、ポリオキシアルキレン基を有する単量体との共重合体として用いることが好ましい。ポリオキシアルキレン基としては例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ランダム共重合基、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ブロック共重合基等があげられる。これらのオキシアルキレン基の具体例としては、特開昭62-170950号公報、特開昭62-226143号公報、特開平3-172849号公報、特開平8-15858号公報等に記載のものをあげることができる。本発明の目的を十分に達成するためには、ポリオキシアルキレン基の分子量は500~3000が好ましい。ポリオキシアルキレン基単位は、高分子化合物中の10モル%以上であることが好ましい。

20

【0037】

また、本発明に使用される重合体は、酸性水素原子を有する単量体を共重合することができる。酸性水素原子を有する基とは例えばカルボキシル基や、フェノール性水酸基の他文献公知の酸性基のいずれも用いることができる。酸性基の公知文献としては、J.A.Dean ed., Lange's Handbook of Chemistry 3rd. ed. 1985 McGraw-Hill Book Co.をあげることができる。また、これらの酸性基のうち酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基の部分構造の具体的なものとして、下記(A1)~(A7)で表されるものをあげることができる。

30

【0038】

- SO_2NH_2 (A1)
- $\text{SO}_2\text{NH}-$ (A2)
- CONHSO_2- (A3)
- $\text{CONHCO}-$ (A4)
- $\text{SO}_2\text{NH}-\text{SO}_2-$ (A5)
- $\text{CONHSO}_2\text{NH}-$ (A6)
- NHCONHSO_2- (A7)

40

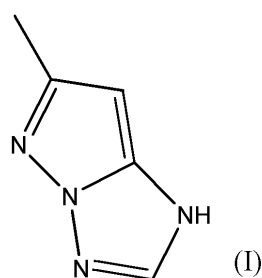
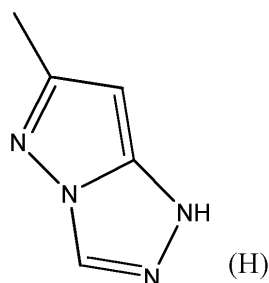
【0039】

また、特開平8-15858号記載の酸性基も有用である。特開平7-248628号公報記載のカプラー構造を有する窒素原子含有ヘテロ環構造も含まれる。これらの窒素含有ヘテロ環構造の例としては下記(H)、(I)で表されるものをあげることができる。

【0040】

【化9】

50



【 0 0 4 1 】

同様に、特開 2 0 0 0 - 1 9 7 2 4 号公報記載の電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基も有用である。その他、特開平 1 1 - 3 5 2 6 8 1、特開平 1 1 - 3 2 7 1 4 2、特開平 1 1 - 3 2 7 1 3 1、特開平 1 1 - 3 2 7 1 2 6、特開平 1 0 - 3 3 9 9 4 8、特開平 1 0 - 2 0 7 0 5 2、特開平 1 0 - 1 8 6 6 4 2、特開平 1 0 - 1 6 1 3 0 3 に記載の共重合体への適用も好適である。

【 0 0 4 2 】

これら酸性水素原子を有する単量体としては、ラジカル重合可能な不飽和基を持つビニル単量体がいられる。これらのビニル単量体のうち好ましいものとしてはアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン系、ビニル系である。好ましい構造の例としては特開平 1 0 - 1 4 2 7 7 8 号公報記載の化合物等があげられる。

【 0 0 4 3 】

本発明に係わるフルオロ脂肪族基含有高分子化合物中の酸性水素原子を有する単量体の含有量は 0 ~ 5 0 モル%、好ましくは 0 ~ 4 0 モル%、より好ましくは 5 ~ 3 0 モル%である。

【 0 0 4 4 】

さらに、他の共重成分として、特開平 4 - 2 2 2 8 0 5 記載の橋状結合を有する単量体や、特開平 1 0 - 1 4 2 7 7 8 に記載の 9 個以上の炭素原子を有する脂肪族基または 2 個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を側鎖に有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、もしくはメタクリルアミド単量体との共重合も好適である。

さらに、本発明は、特開 1 0 - 1 8 6 6 4 0、特開平 1 0 - 1 8 6 6 4 1、特開平 2 0 0 0 - 3 0 3 2、特開平 2 0 0 0 - 3 0 4 0 等に記載されるウレタン系ポリマー技術への適用や、特開平 1 1 - 3 2 7 1 2 9 に開示されるような重縮合、重付加系ポリマーへの適用も可能である。さらに、特開 2 0 0 0 - 1 8 7 3 1 8 記載の分子中に 3 から 2 0 のパーフルオロアルキル基を 2 または 3 個有する(メタ)アクリレート単量体に対し、本発明を適用する事もできる。

【 0 0 4 5 】

本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えば、フルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレートおよび酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基含有ビニル単量体とを、有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、熱重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。

【 0 0 4 6 】

また場合により用いられるその他の付加重合不飽和化合物としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1 ~ 483 記載のものを用いることが出来る。これらの例としてはたとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、などの(メタ)アクリレート類、(

メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)-メタ-アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、酢酸アリル、カプロン酸アリル、アリルオキシエタノール等のアリル化合物；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、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、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ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、フェニルビニルエーテル、トリルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、クロル安息香酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、一メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン等のスチレン類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類；その他、クロトン酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0047】

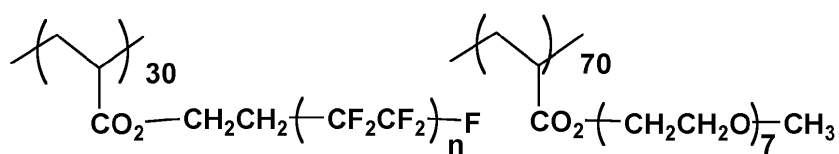
以下、本発明によるフツ素系ポリマーの具体的な構造の例を示す。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。

【0048】

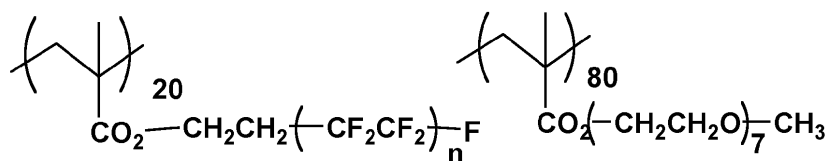
【化10】

10

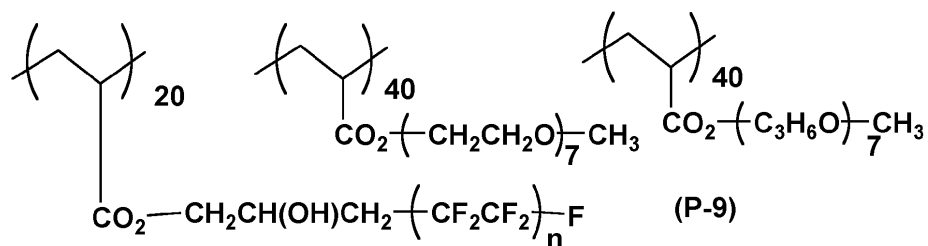
20



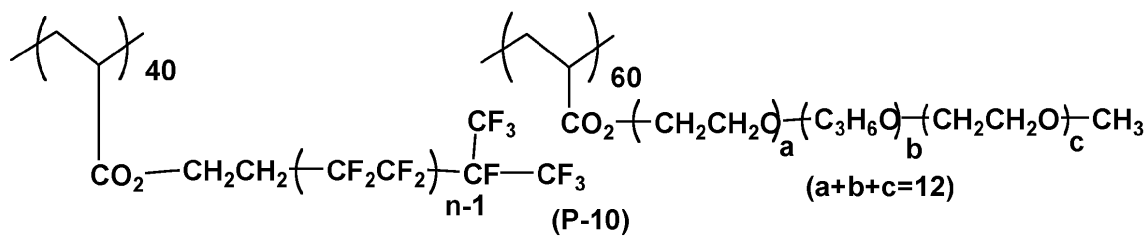
(P-7)



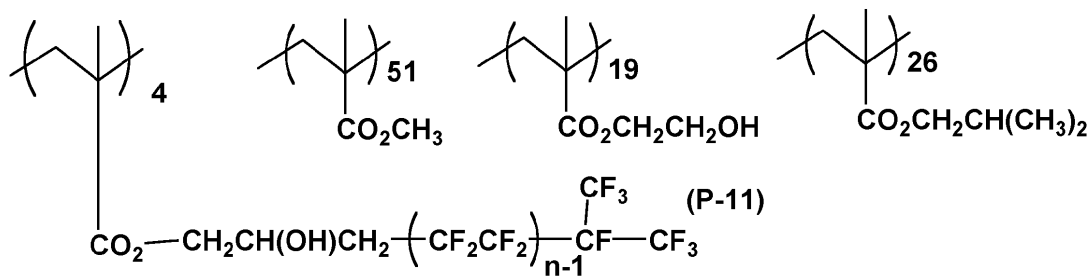
(P-8)



(P-9)



(P-10)



(P-11)

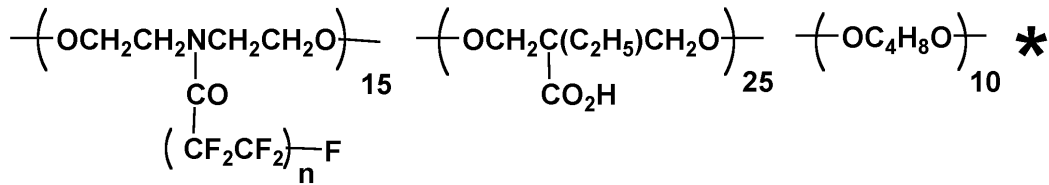
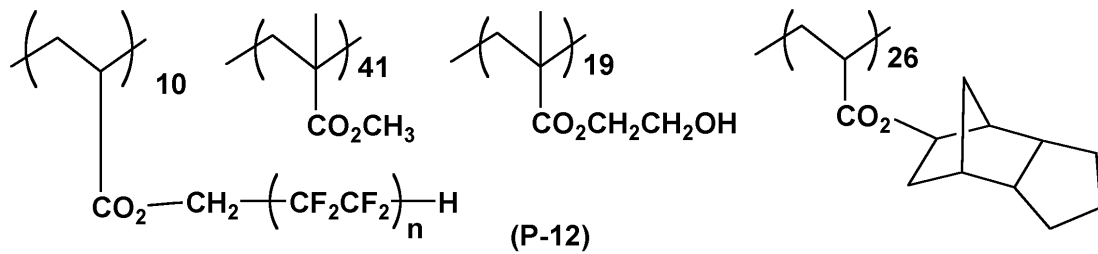
【 0 0 4 9 】

【 化 1 1 】

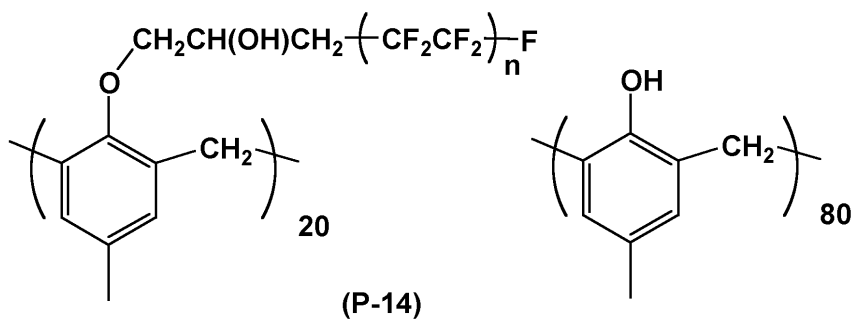
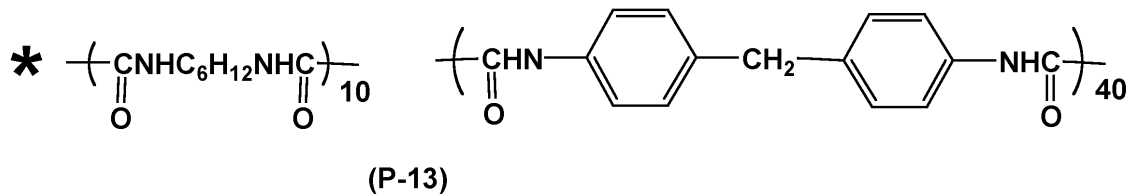
10

20

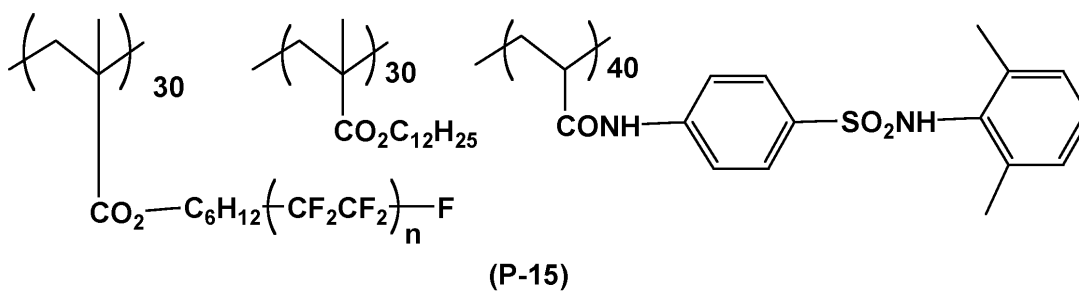
30



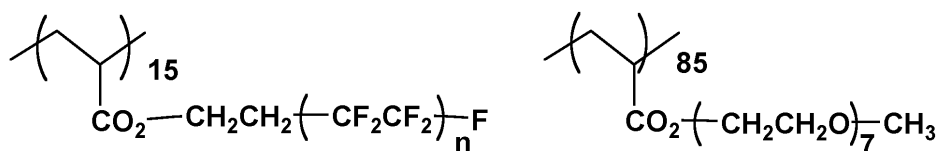
10



20



30



40

(P-16,17,18,19,20)

【 0 0 5 0 】

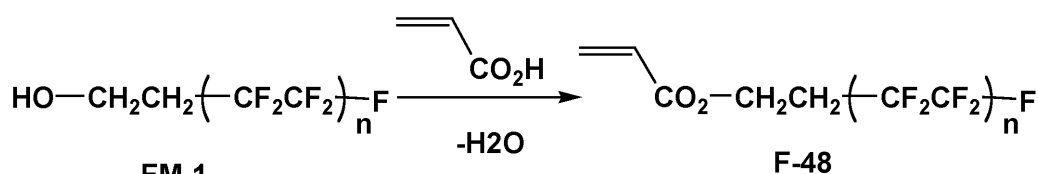
(P - 7) の製造法

テロメリゼーション法により製造されたフッ素系化学製品 (F M - 1 , n は 3 , 4 , 5 , 6 の混合物、 n = 3 の含率 4 1 %、 n = 4 の含率 5 3 %) をアクリルモノマー (F - 4 8) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 2 】

50



【 0 0 5 2 】

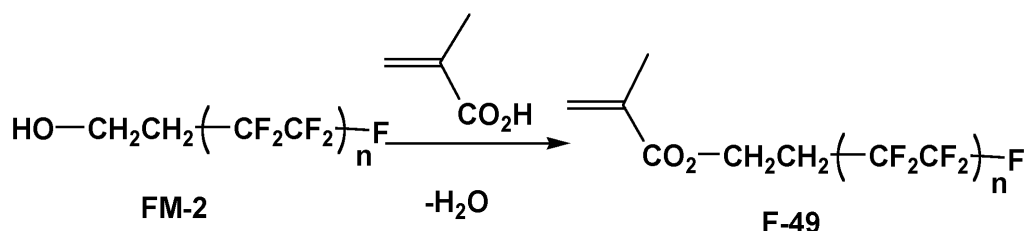
(P - 8) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (F M - 2 、 $n = 4$ 、純度 95 %) を用い、メタクリルモノマー (F - 49) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

10

【 0 0 5 3 】

【 化 1 3 】



【 0 0 5 4 】

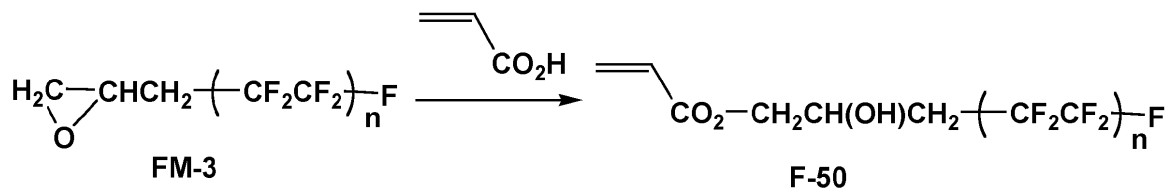
20

(P - 9) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (F M - 3 、 $n = 4$ 、純度 90 %) を用い、アクリルモノマー (F - 50) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 4 】



30

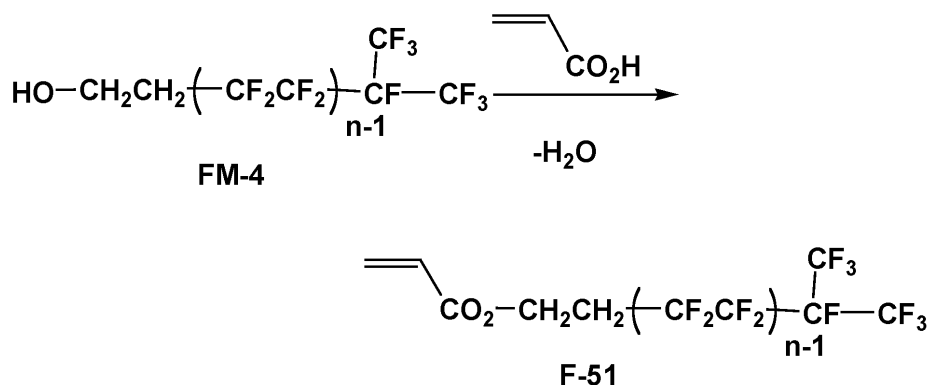
【 0 0 5 6 】

(P - 10) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (F M - 4 、 $n = 3$ 、純度 80 %) を用い、アクリルモノマー (F - 51) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【 0 0 5 7 】

【 化 1 5 】



40

【 0 0 5 8 】

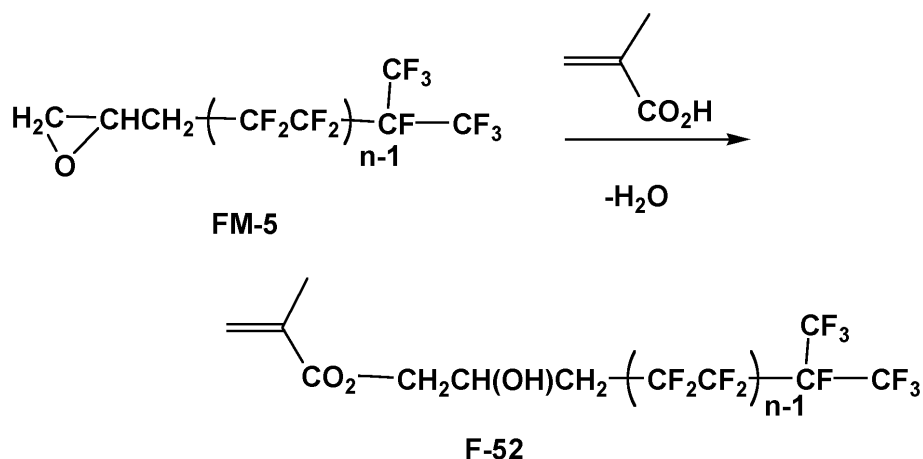
(P - 11) の製造法

50

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品（ＦＭ－５、 $n = 3, 4, 5, 6$ の混合物、 $n = 4$ の含率６０％）を用い、アクリルモノマー（Ｆ－５２）へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【００５９】

【化１６】



10

【００６０】

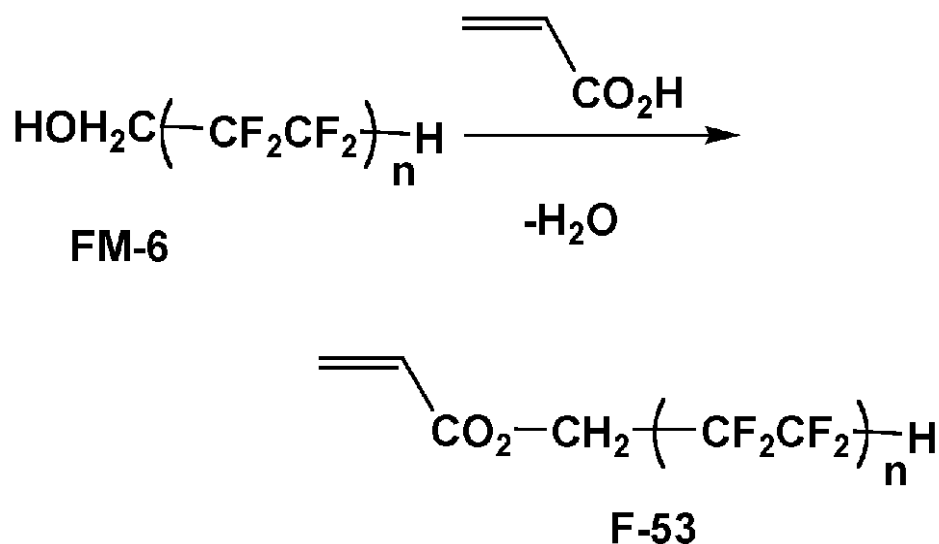
（Ｐ－１２）の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品（ＦＭ－６、 $n = 3$ の含率９６％）を用い、アクリルモノマー（Ｆ－５３）へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

20

【００６１】

【化１７】



30

【００６２】

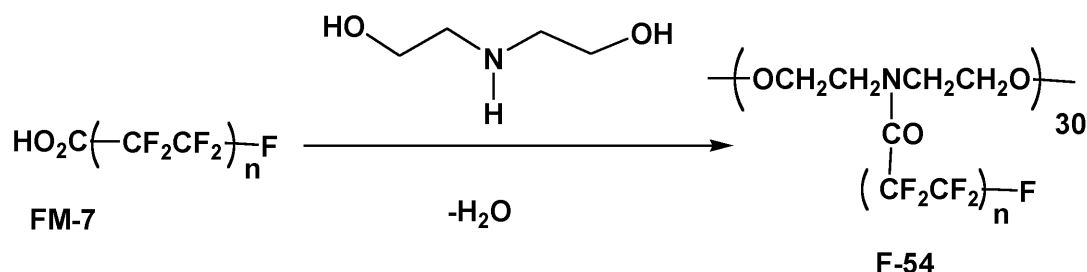
（Ｐ－１３）の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品（ＦＭ－７、 $n = 4$ の含率９３％）を用い、ジオール（Ｆ－５４）へと導いたのち、他のジオール、ジイソシネート成分とともに縮重合によってウレタンポリマー化する。

40

【００６３】

【化１８】



【 0 0 6 4 】

(P - 1 4) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素系化学製品 (F M - 3) を、クレゾール/フォルマリン樹脂と反応させ、フルオロ脂肪族側鎖を導入。

【 0 0 6 5 】

(P - 1 6 , 1 7 , 1 8 , 1 9 、 2 0) の組成

n = 3 , 4 , 5 , 6 を含む混合物であり、それぞれ下記組成上を有する

P - 1 6 : n = 4 成分が他の成分の総和に対し、 6 0 %

P - 1 7 : n = 4 成分が他の成分の総和に対し、 8 0 %

P - 1 8 : n = 4 成分が他の成分の総和に対し、 9 0 %

P - 1 9 : n = 4 成分が他の成分の総和に対し、 9 5 %

P - 2 0 : n = 3 成分が他の成分の総和に対し、 5 0 %

【 0 0 6 6 】

本発明で用いるフッ素系ポリマーの分子量の範囲は重量平均分子量として通常 1 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 までのものであり、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 までのものを用いることができる。これらの分子量は、例えば、ポリスチレン標準物質を用いた G P 法によって求めることができる。

また本発明で用いるフッ素系ポリマーの組成物中の添加量は、溶媒を除く全組成分に対して、 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量%の範囲であり、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 重量%の範囲である。また、本発明のフッ素系ポリマーは 2 種以上併用しても良く、多の界面活性剤と併用してもよい。

【 0 0 6 7 】

本発明で使用されるフッ素系ポリマー以外の必須成分としては、

(A) (i) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、あるいは

(i i) アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、あるいは

(i i i) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂及び酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物と

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【 0 0 6 8 】

(A) 成分における (i) の酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂について説明する。

(i) における、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂としては、アルカリ可溶性基を酸分解性基により保護することによりその目的が達せられる。

アルカリ可溶性基としてはフェノール性水酸基、カルボン酸基が好ましい。

これらアルカリ可溶性基の保護基としては、アセタール基、ケタール基、t - ブチルエステル基、t - ブトキシカルボニル基等が好ましく、アセタール基、t - ブチルエステル基がより好ましく、アセタール基が特に感度、露光後の引き置き時間に対する感度変動、寸法変動の安定性 (P E D) の観点から好ましい。また、露光光源が A r F の場合にはフェノール骨格の吸収が高いため、t - ブチルエステル基やカルボキシル基のアセタールエ

10

20

30

40

50

ステルなどが好ましい。

【 0 0 6 9 】

特に、K r Fエキシマレーザー及び電子線露光に好適な酸分解性基を導入する幹ポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類が好ましく、このヒドロキシスチレン類とt-ブチルアクリレートもしくはt-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体を用いることもできる。また、幹ポリマーのアルカリ溶解性を調整する目的で非酸分解性基を導入することもできる。導入の方法としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド類との共重合による方法またはヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。非酸分解性の置換基としてはアセチル基、メシル基、トルエンシルホニル基及びイソプロポキシ基等が好ましいがこの限りではない。

10

更に異なる酸分解性を示す他の酸分解基、例えばt-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基などを同一の主鎖中に共存させることも感度、プロファイルの調節が可能となり好ましい。

【 0 0 7 0 】

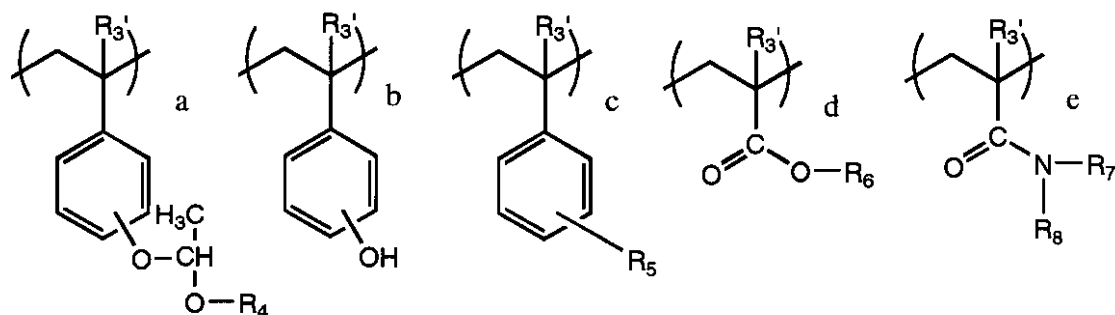
好ましいK r Fエキシマレーザー及び電子線露光に好適な酸分解性ポリマーの一般式(E)を以下に示す。

一般式(E)

【 0 0 7 1 】

【 化 1 9 】

20



(E)

30

【 0 0 7 2 】

$R_{3'}$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基を表し、複数の $R_{3'}$ の各々は同じでも異なっても良い。 R_4 は直鎖、分岐、または環状の炭素数1~12の未置換または置換基を有しても良いアルキル基、または炭素数6~18の未置換または置換基を有しても良い芳香族基、もしくは炭素数7~18の未置換あるいは置換基を有しても良いアラルキル基を示す。直鎖、分岐または環状の炭素数1~12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、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-アダマンチルエチル基などのアルキル基があげられる。

40

【 0 0 7 3 】

これらのアルキル基の更なる置換基としては、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、アルコキシ基、ヘテロ原子を含んでも良いシクロアルキル基、アリールオキシ基、スルホニル基を有する置換基などがあげられる。ここで、カルボニル基としては、アルキル置換カルボニル基、芳香族置換カルボニル基が好ましく、エステル基としてはアルキル置換エステル基、芳香族置換エステル基が好ましく、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、t-ブトキシ基等が好ましい。シクロアルキル基としては例えばシクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基等があげられ、ヘテロ原子を含むものとしては、オキサニル基などがあげられる。アリールオキシ基とし

50

ては、フェノキシ基等があげられ、このアリール基には置換基を有してもよい。スルホニル基を有する置換基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基等があげられる。

上記アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、ナフチルメチル基などがあげられる。これらのアラルキル基には、アルキル基の更なる置換基で記載したものを置換基として有することができる。

上記芳香族基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環などから誘導される基があげられる。これら芳香族基の環上には、前記アルキル基の更なる置換基で記載したものを置換として有することができる。

【0074】

10

R_5 は水素原子または、直鎖、分岐の炭素数1～4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等）、直鎖、分岐の炭素数1～4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等）、アセチルオキシ基、メシルオキシ基、トシルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表すが、t-ブチル基、アセチル基、イソプロポキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基がより好ましい。

R_6 は水素原子または、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12個の置換基を有していても良い芳香族基、又は炭素数7～18個の置換基を有していても良いアラルキル基であり、好ましくは、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基などである。

20

R_7 、 R_8 はそれぞれ独立して水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～12個の置換基を有していても良い芳香族基または炭素数7～18個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。

$R_6 \sim R_8$ における、アルキル基、芳香族基、アラルキル基の具体例は、前記の R_3 'の例の中で上記炭素数の範囲に入る例をあげることができる。

【0075】

a, b, c, d, eはそれぞれ各モノマー単位のmol%を表し、 $0 < a / (a + b) < 0.6$ が好ましく、 $0 < a / (a + b) < 0.5$ がより好ましく、更に好ましくは $0.05 < a / (a + b) < 0.5$ である。

30

$0 < c / (a + b + c) < 0.3$ が好ましく、 $0 < c / (a + b + c) < 0.2$ がより好ましい。

$0 < d / (a + b + d) < 0.4$ が好ましく、 $0 < d / (a + b + c) < 0.3$ がより好ましい。

$0 < e / (a + b + e) < 0.4$ が好ましく、 $0 < d / (a + b + e) < 0.3$ がより好ましい。

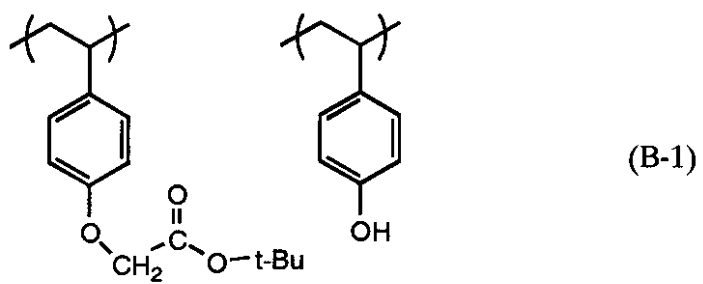
【0076】

以下に、酸分解性ポリマーの好ましい例を示す。但し「i-Bu」はイソブチル基、「n-Bu」はn-ブチル基、「Et」はエチル基を表す。

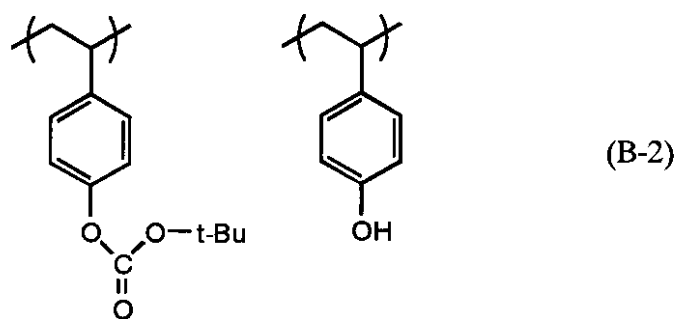
40

【0077】

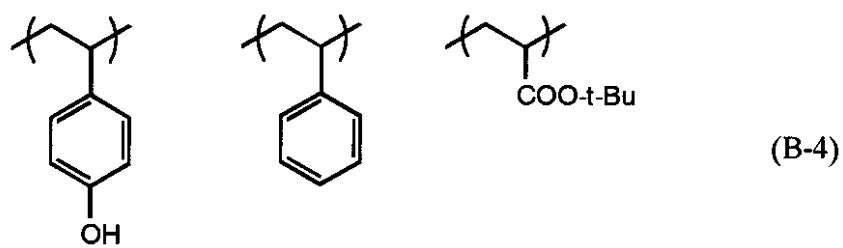
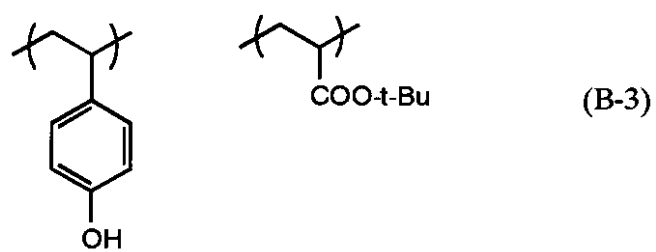
【化20】



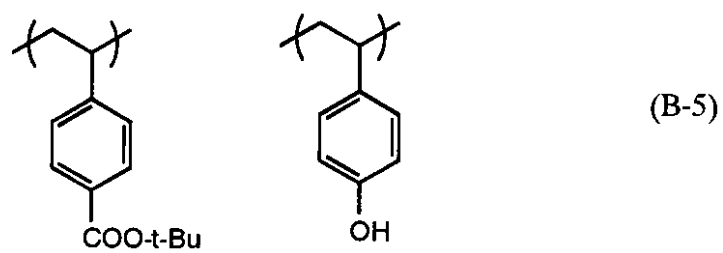
10



20



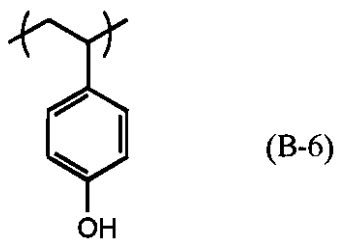
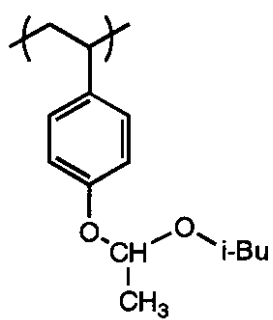
30



40

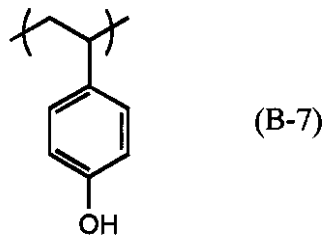
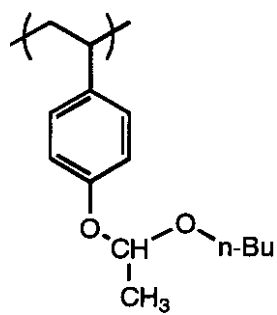
【 0 0 7 8 】

【 化 2 1 】



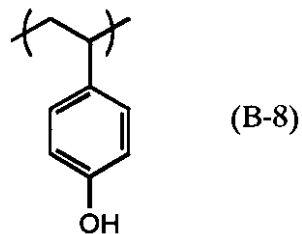
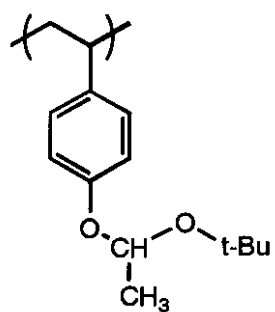
(B-6)

10



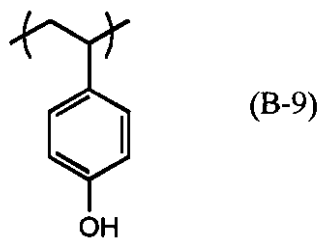
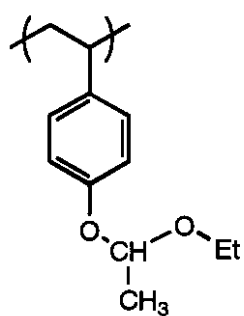
(B-7)

20

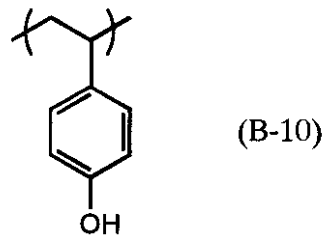
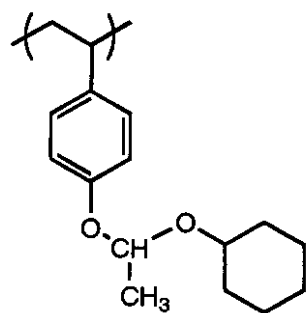


(B-8)

30



(B-9)

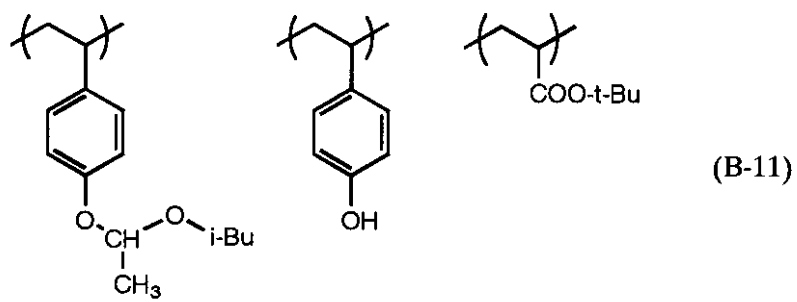


(B-10)

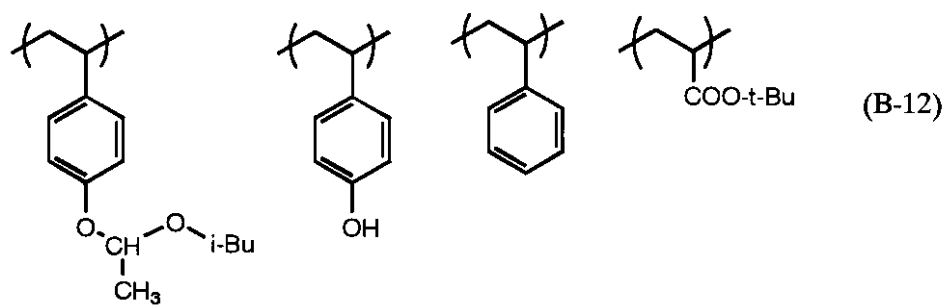
40

【 0 0 7 9 】

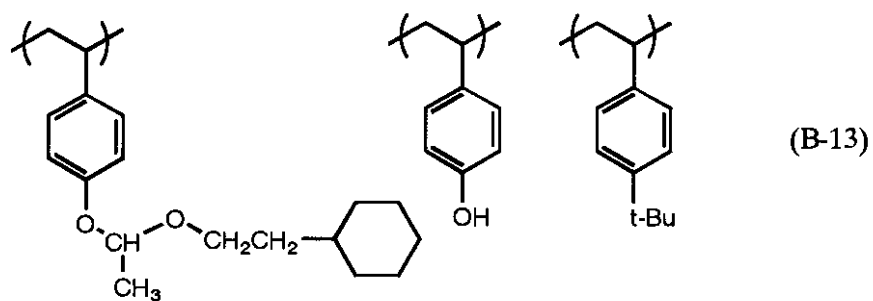
【 化 2 2 】



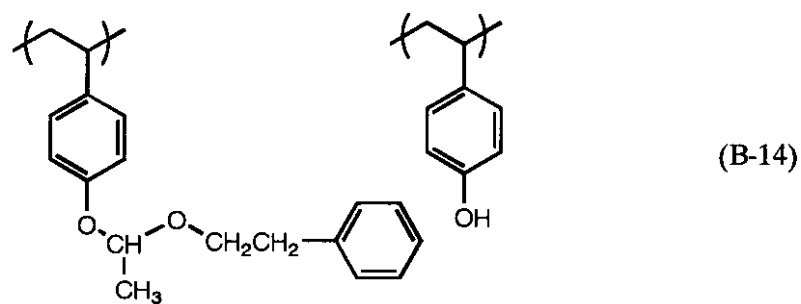
10



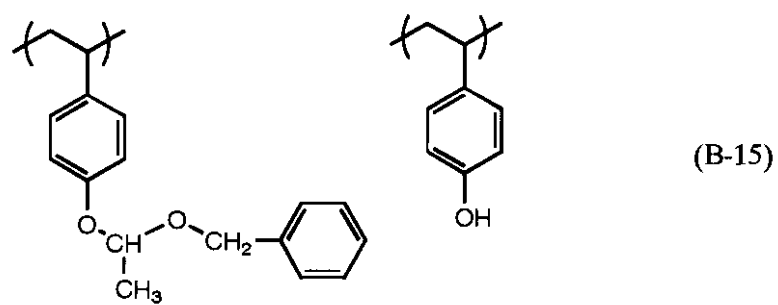
20



30

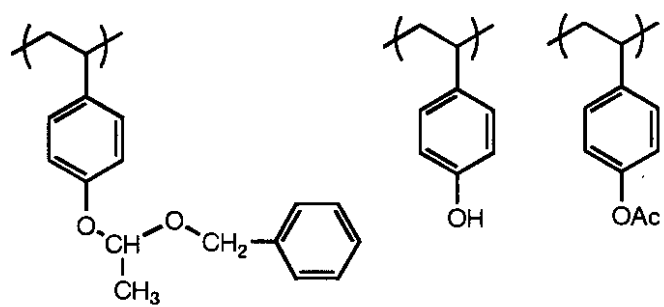


40

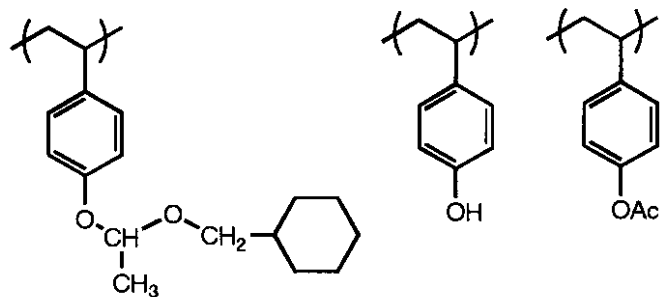


【 0 0 8 0 】

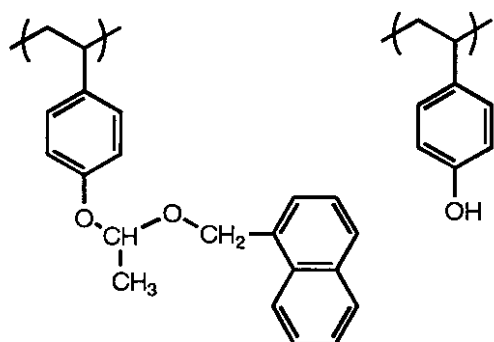
【 化 2 3 】



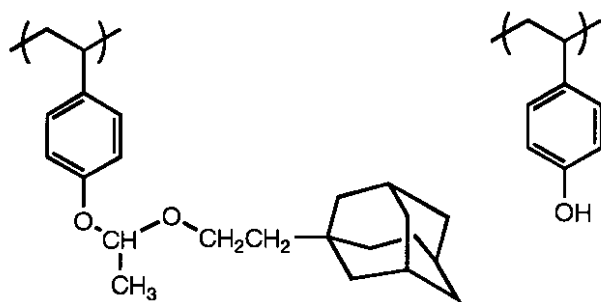
(B-16)



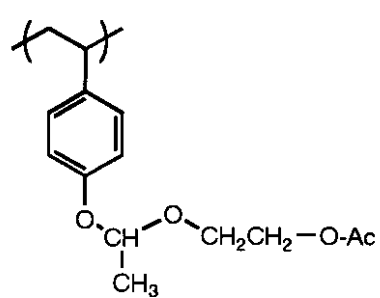
(B-17)



(B-18)



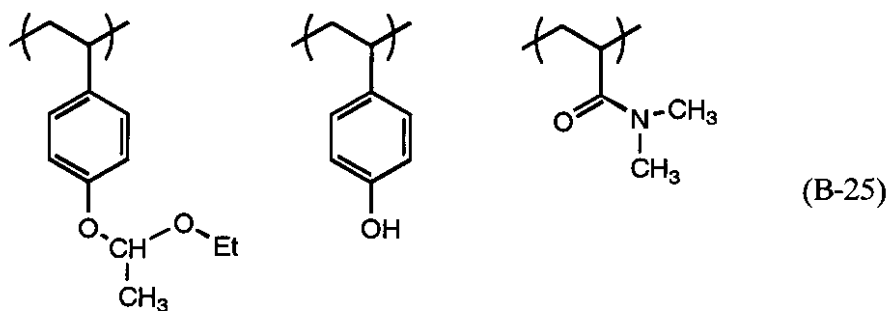
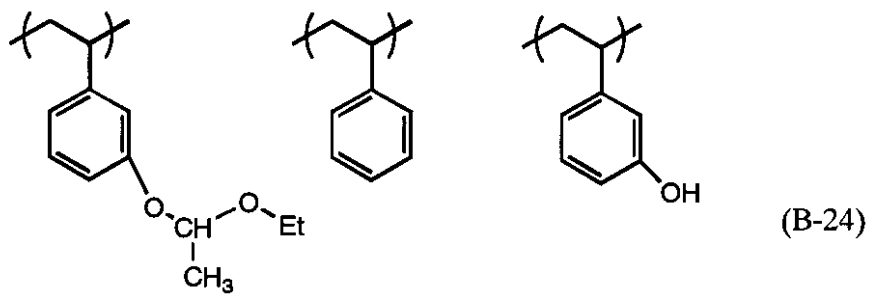
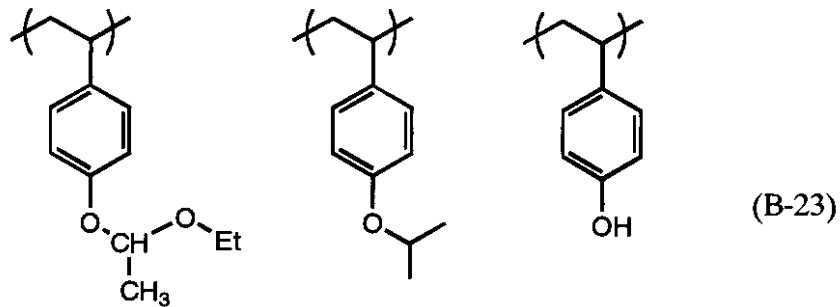
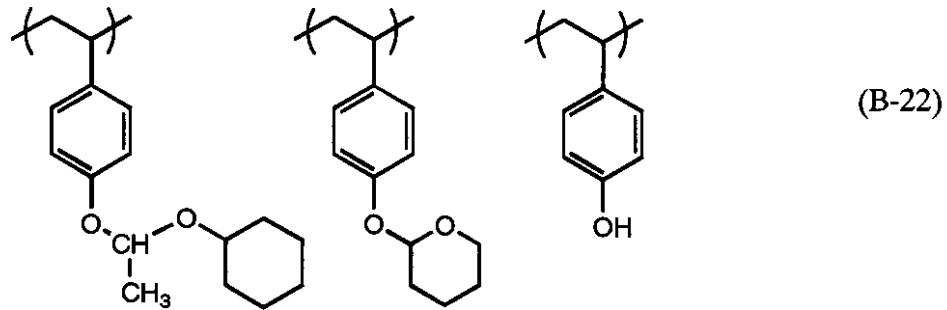
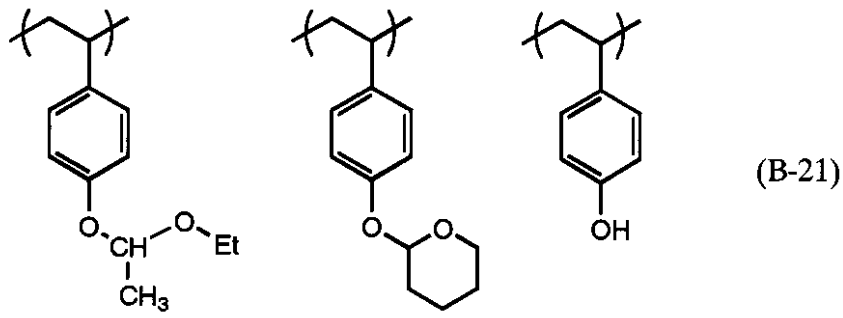
(B-19)



(B-20)

【 0 0 8 1 】

【 化 2 4 】



【 0 0 8 2 】

前記ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算分子量（Mw）として測定することができ、好ましくは、2,000～200,000であり、4,000～50,000がより好ましく、7,000～30,000が特に好ましい。分子量が200,000を越えると溶解性が劣り解像力

10

20

30

40

50

が低下し、分子量が2,000より少ないと膜べりをおこす傾向にある。また、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）の狭い（1.03～1.40）ポリマーは解像力の観点から好適に用いられる。

また、上記のポリマーは異なる2種以上あるいは、同種であっても分子量が異なるものや組成比が異なるポリマー2種以上を組み合わせることで感度、解像力などの調節を行うことができる。

【0083】

本発明において、(i)の態様で、KrFエキシマレーザー及び電子線露光用の場合、上記酸分解性ポリマーに加え、ポジ型レジスト組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。

上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂という）は、アルカリに可溶性樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。中でもポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-/m-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-/o-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/スチレン）共重合体が好ましく用いられる。更にポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）、ポリ（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン）の様なポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0084】

更に、上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の30mol%以下）が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。

本発明において、(i)の態様の場合に、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは2～60重量%であり、より好ましくは5～30重量%である。

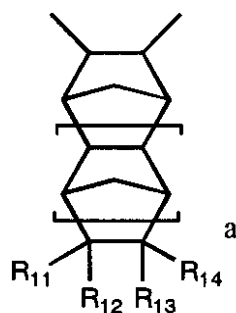
【0085】

また、ArFエキシマレーザー露光に対応する酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖及び/または側鎖に脂環式構造を有する樹脂が挙げられ、前記従来技術にあげた公知のポリマーを使用することができる。

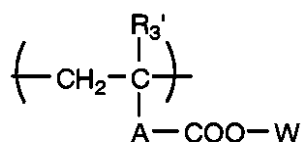
好適に用いられる樹脂の例としては下記一般式（F）で示される繰り返し構造単位及び/又は下記一般式（G）で示される繰り返し構造単位を含有するポリマーがあげられる。

【0086】

【化25】



(F)



(G)

【0087】

一般式（F）中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 a は0または1である。 $R_{11} \sim R_{14}$ のアルキル基としては、炭素数1～12

のものが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。このアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基等が挙げられる。

一般式 (G) 中、 R_3' は、水素原子又はメチル基を表す。A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

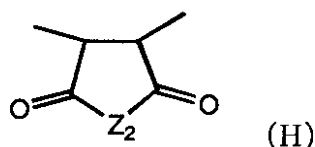
W は、 $-C(R_a)(R_b)(R_c)$ で表される基あるいは $-CH(R_d)-O-Re$ で表される基を表す。ここで、 R_a 、 R_b 、 R_c は、各々、置換基としてハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1 個 ~ 20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は炭素数 3 ~ 20 個のシクロアルキル基を表す。ただし、 R_a と R_b は、互いに結合して脂環式単環を形成してもよい。 R_d としては、水素原子又はアルキル基を表す。 R_e としては、置換基としてハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1 個 ~ 20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は炭素数 3 ~ 20 個のシクロアルキル基を表す。

【0088】

上記ポリマーは更に下記一般式 (H) で表される繰り返し構造単位を含有しても良い。

【0089】

【化 26】



【0090】

式 (H) 中、 Z_2 は $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を示す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基または $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 はアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基または樟脳残基を表す。

【0091】

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

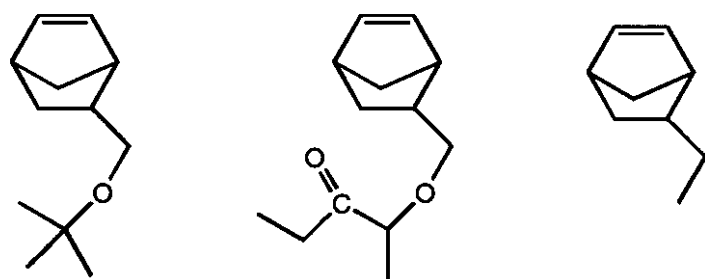
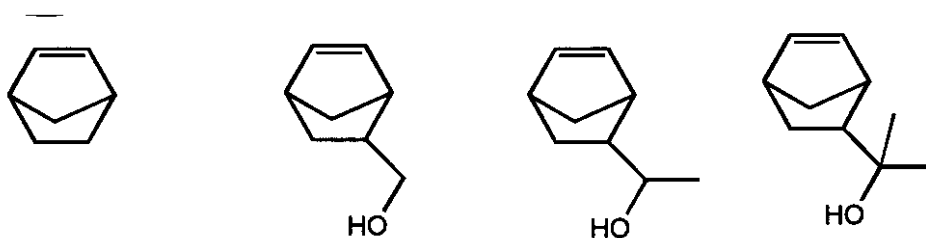
【0092】

【化 27】

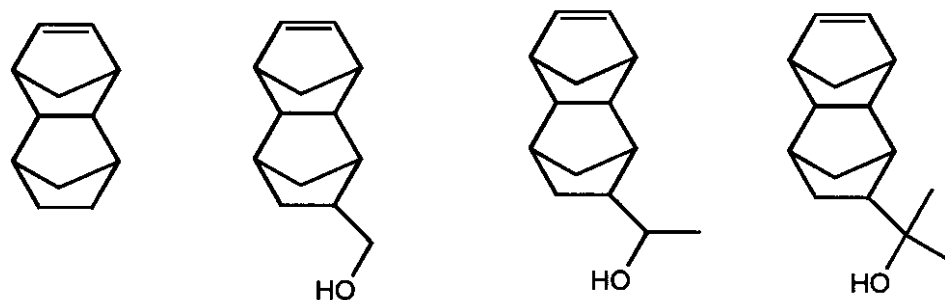
10

20

30



10



20

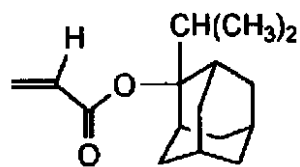
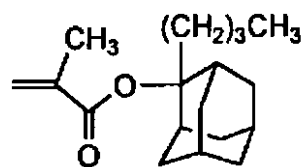
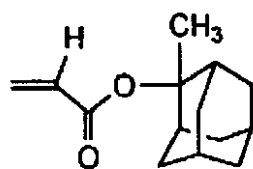
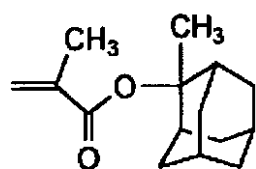
【 0 0 9 3 】

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

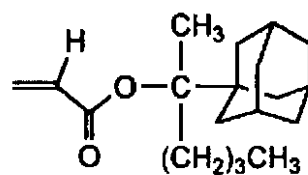
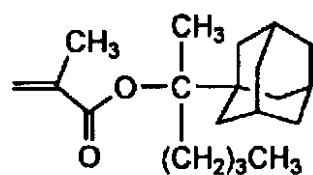
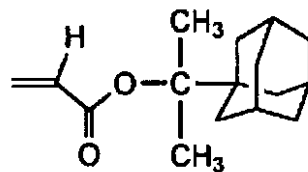
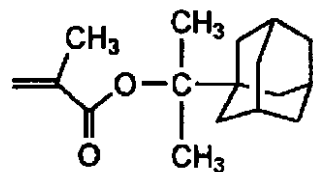
30

【 0 0 9 4 】

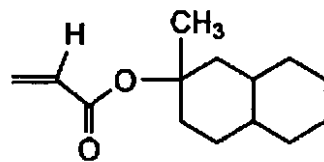
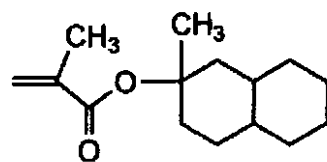
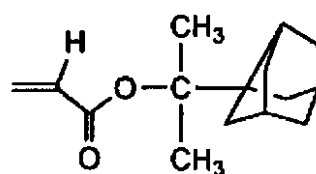
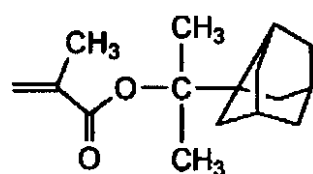
【 化 2 8 】



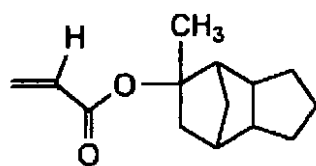
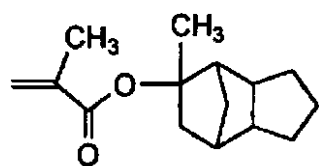
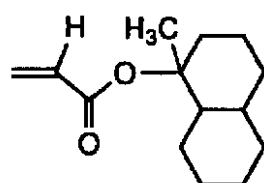
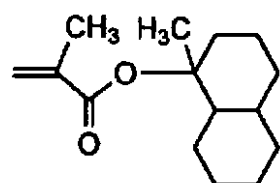
10



20



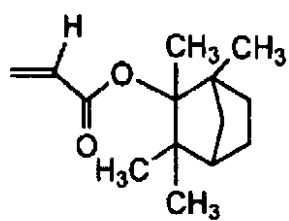
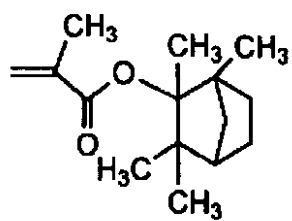
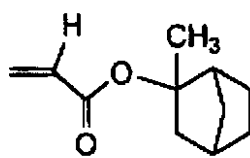
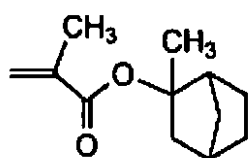
30



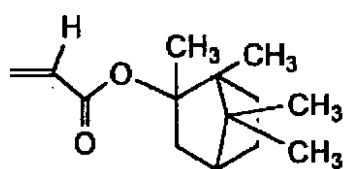
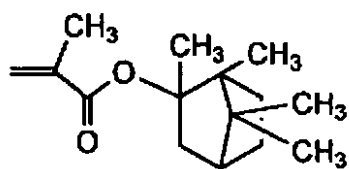
40

【 0 0 9 5 】

【 化 2 9 】



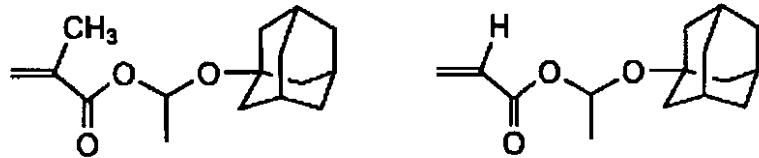
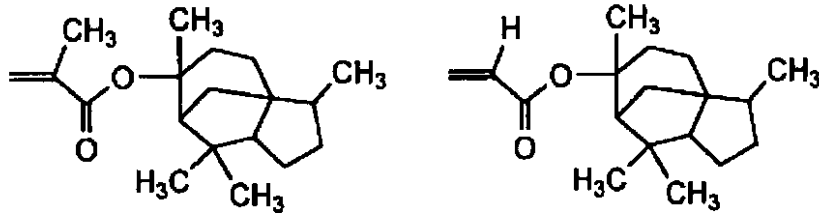
10



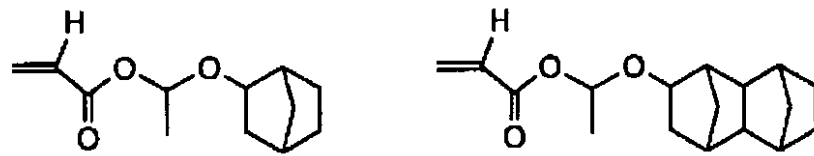
【 0 0 9 6 】

【 化 3 0 】

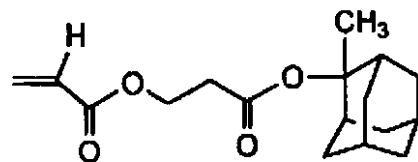
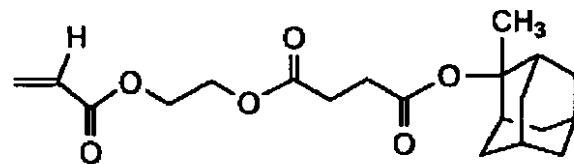
20



10



20



30

【 0 0 9 7 】

この酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【 0 0 9 8 】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

40

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

等の微調整が可能となる。

【 0 0 9 9 】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステ

50

ル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができる。

【 0 1 0 0 】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

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

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

10

【 0 1 0 1 】

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

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2 , 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

20

【 0 1 0 2 】

アクリルアミド類：

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

30

【 0 1 0 3 】

メタクリルアミド類：

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

40

【 0 1 0 4 】

アリル化合物：

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

【 0 1 0 5 】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチル

50

ビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【 0 1 0 6 】

ビニルエステル類：

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

10

【 0 1 0 7 】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

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

【 0 1 0 8 】

その他クロトン酸、イタコン酸、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。

【 0 1 0 9 】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

20

【 0 1 1 0 】

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

【 0 1 1 1 】

A r F 露光用途に好適な酸分解性樹脂中の一般式 (F) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、25 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは28 ~ 65 モル%、更に好ましくは30 ~ 60 モル%である。

また、酸分解性樹脂中、一般式 (G) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、2 ~ 50 モル% が好ましく、より好ましくは4 ~ 45 モル%、更に好ましくは6 ~ 40 モル%である。

30

酸分解性樹脂中、一般式 (H) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20 ~ 80 モル% が好ましく、より好ましくは25 ~ 70 モル%、更に好ましくは30 ~ 60 モル%である。

【 0 1 1 2 】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (F) 及び (G) で示される繰り返し構造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。

40

【 0 1 1 3 】

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均 (M w : G P C 法によるポリスチレン換算値) で、好ましくは1,000 ~ 1,000,000、より好ましくは1,500 ~ 500,000、更に好ましくは2,000 ~ 200,000、より更に好ましくは2,500 ~ 100,000 の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。

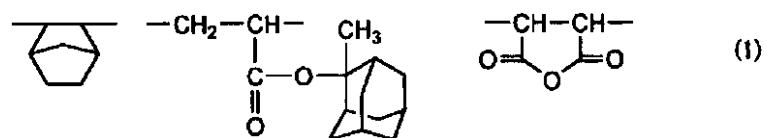
【 0 1 1 4 】

以下に、A r F 露光用途に好適な酸分解性樹脂の繰り返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

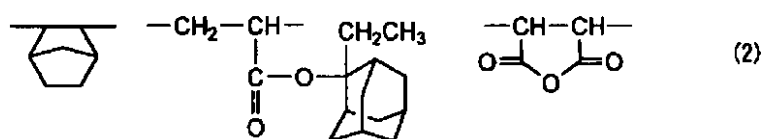
50

【 0 1 1 5 】

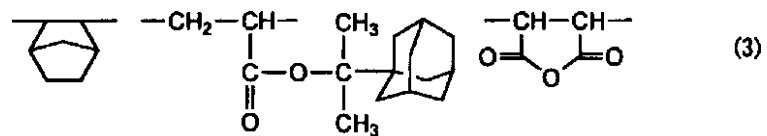
【 化 3 1 】



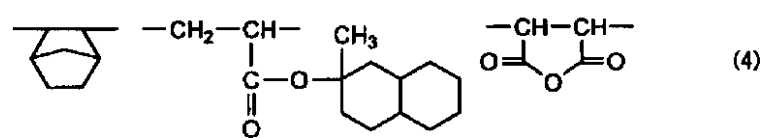
(1)



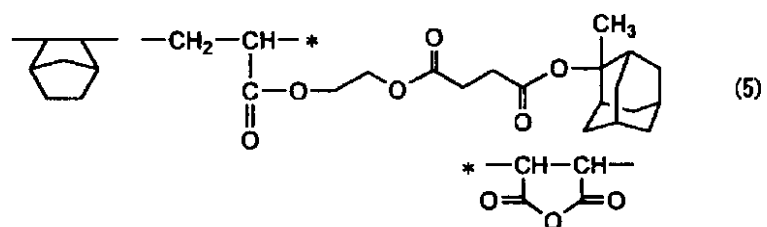
(2)



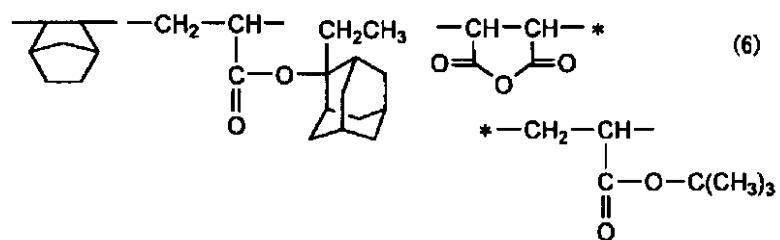
(3)



(4)



(5)



(6)

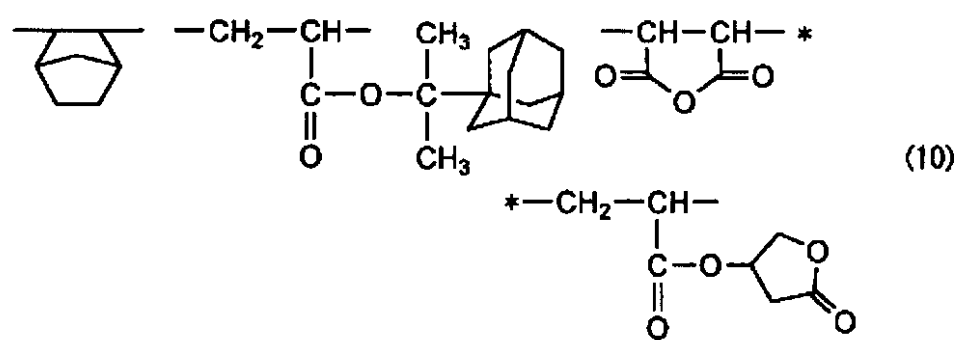
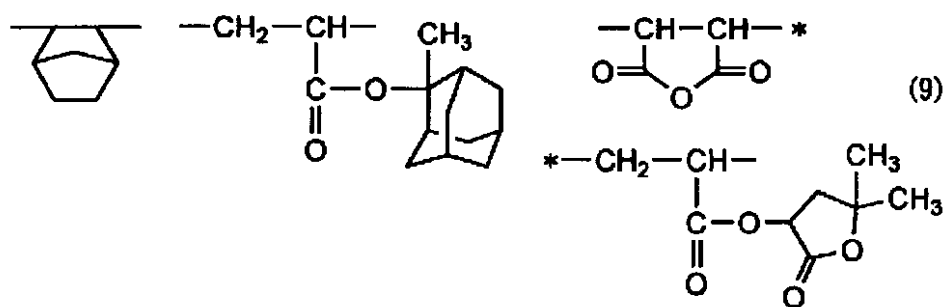
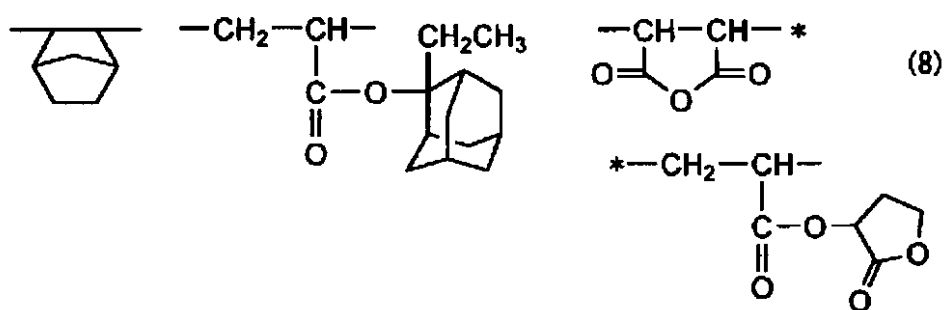
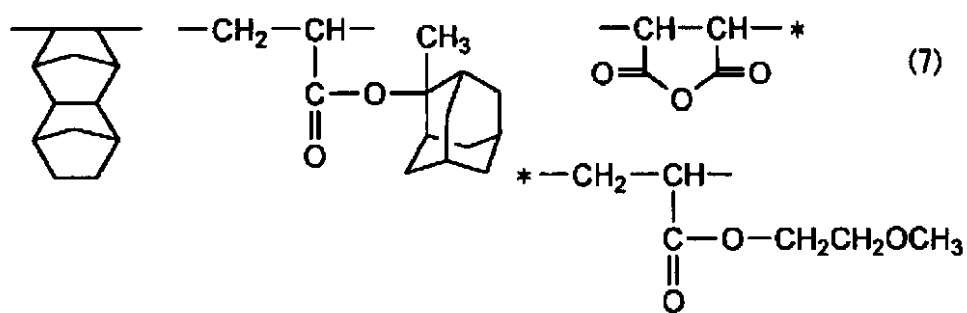
【 0 1 1 6 】

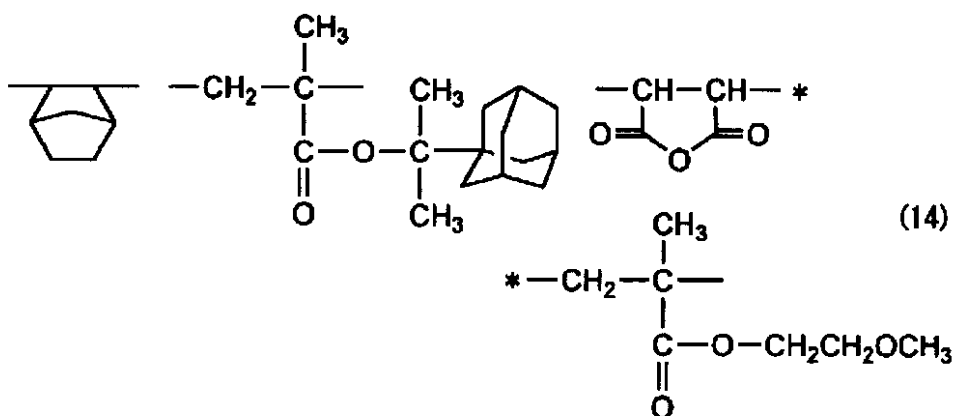
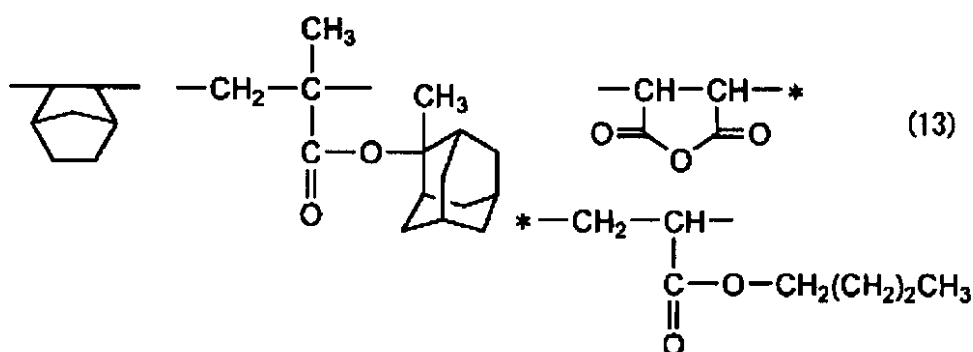
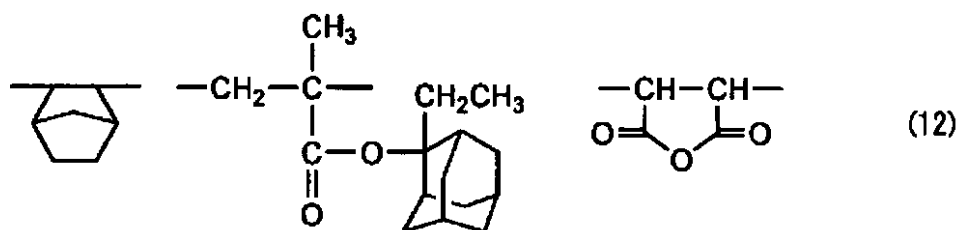
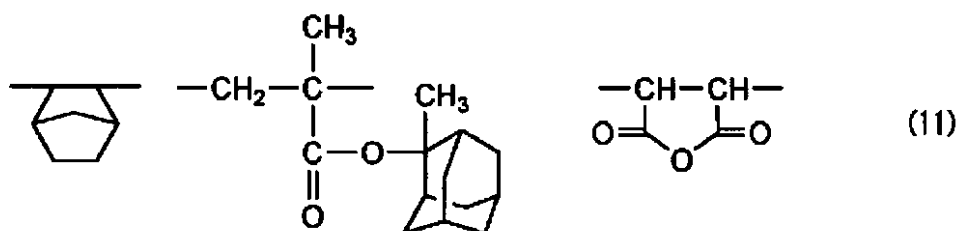
【 化 3 2 】

10

20

30





【 0 1 1 8 】

本発明のボジ型レジスト組成物において、(i) の態様の場合には、上記酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中 4 0 ~ 9 9 . 9 9 重量 % が好ましく、より好ましくは 5 0 ~ 9 9 . 9 7 重量 % である。

【 0 1 1 9 】

次に、(A) 成分の (i i) の態様である、アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物との組み合わせを説明する。

アルカリ可溶性樹脂としてはアルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。

また p - ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。

中でもポリ (p - ヒドロキシスチレン) 、ポリ (p - / m - ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (p - / o - ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / スチレン) 共重合体が好ましく用いられる。更にポリ (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルス

チレン)、ポリ(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン)の様なポリ(アルキル置換ヒドロキシスチレン)樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。スチレン-無水マレイン酸共重合体あるいは特願平6-98671号記載の樹脂やカルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0120】

本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算値)は1000~100000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、100,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~50000の範囲である。

10

本発明のポジ型レジスト組成物において、(ii)の態様の場合には、上記アルカリ可溶性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0121】

次に、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物について説明する。

これらは好ましくは分子量が3000以下の一定の分子量を有し、単一の構造を有する化合物に酸で分解しうる基を導入した、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる化合物のことである。

20

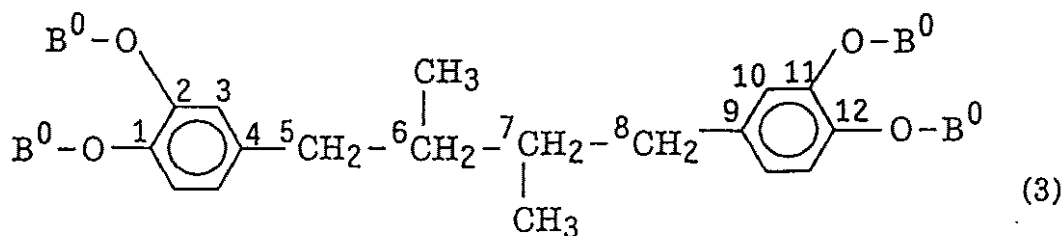
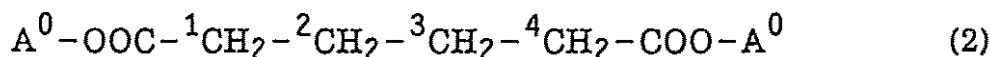
好ましくはその構造中に酸で分解しうる基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。更に好ましくは10個、より好ましくは12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、より好ましくは11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。

本発明において、酸分解性溶解抑止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上はなれている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

30

【0122】

【化34】



酸分解性基: $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$

【0123】

また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有してもよいが、好ましくは1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物が好ましい。更に本発明の溶解阻止化合物の分子量は3000以下が好ましく、より好ましくは500～3000であり更に好ましくは1000～2500である。

【0124】

本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-COO-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

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

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0125】

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

【0126】

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・ブ

10

20

30

40

50

ロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フエネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・パレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0127】

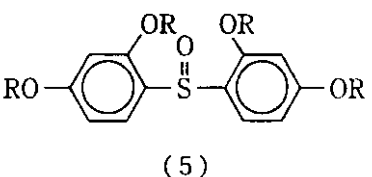
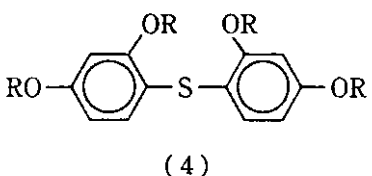
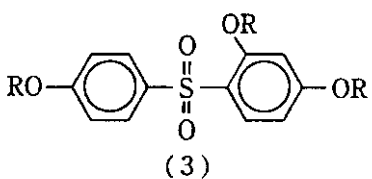
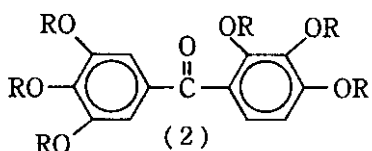
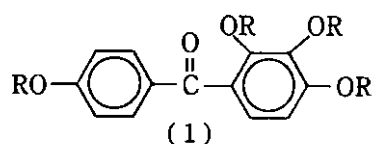
酸により分解しうる基として、好ましくはシリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基などである。さらに好ましくは、第3級のアルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0128】

好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

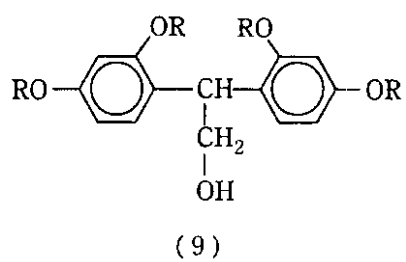
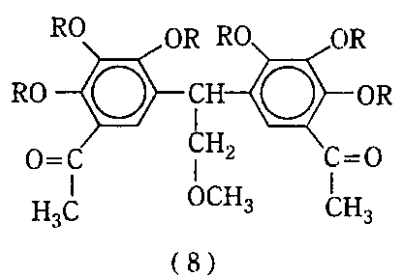
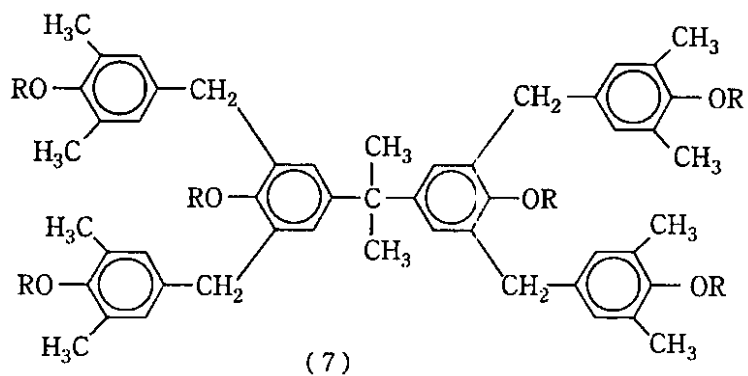
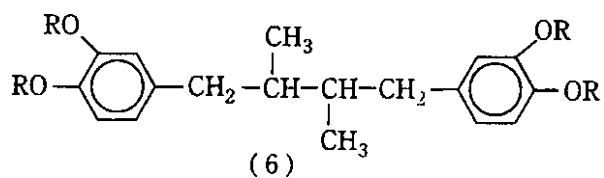
【0129】

【化35】



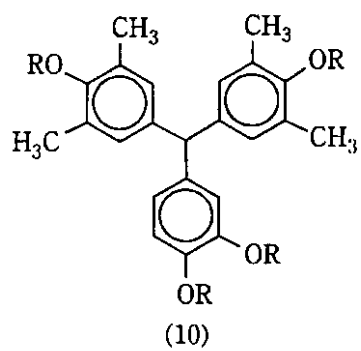
【0130】

【化36】

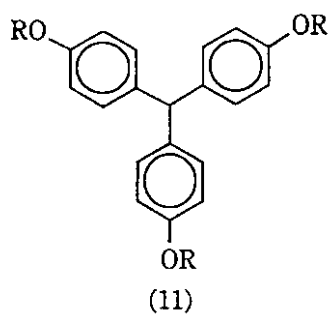


【 0 1 3 1 】

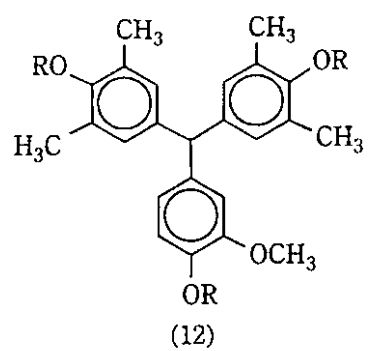
【 化 3 7 】



10



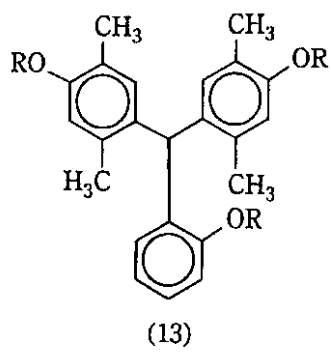
20



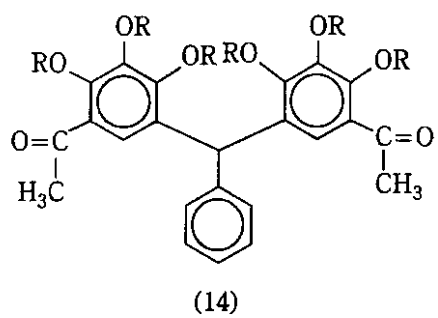
30

【 0 1 3 2 】

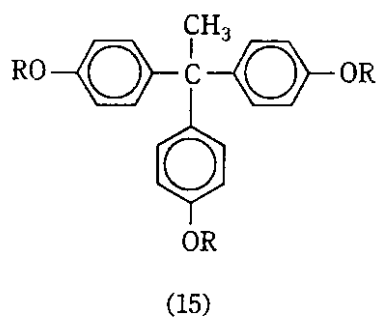
【 化 3 8 】



10



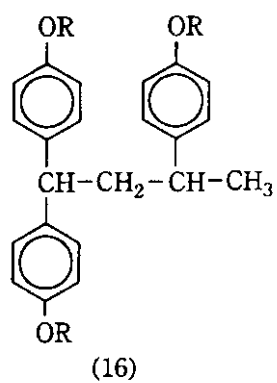
20



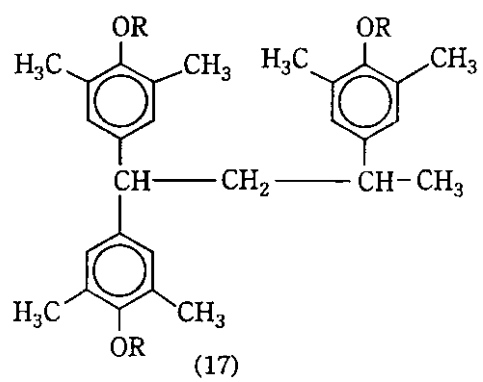
30

【 0 1 3 3 】

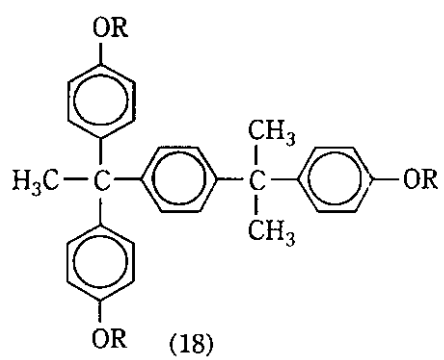
【 化 3 9 】



10



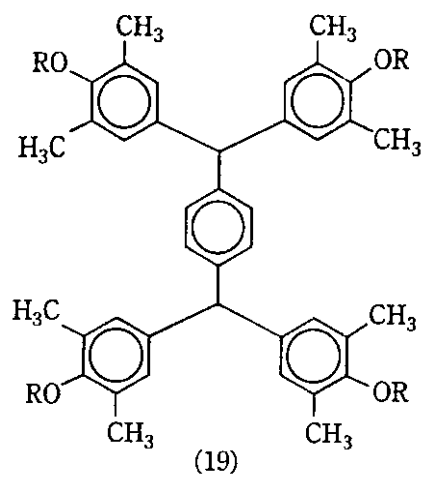
20



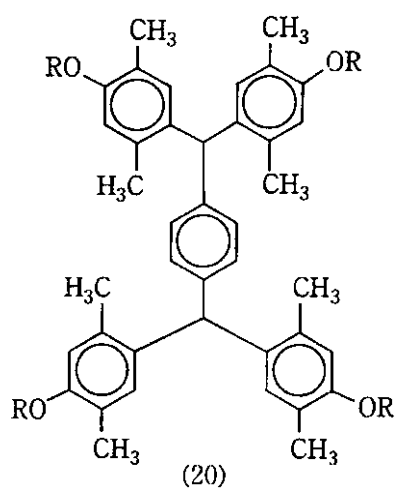
30

【 0 1 3 4 】

【 化 4 0 】



10

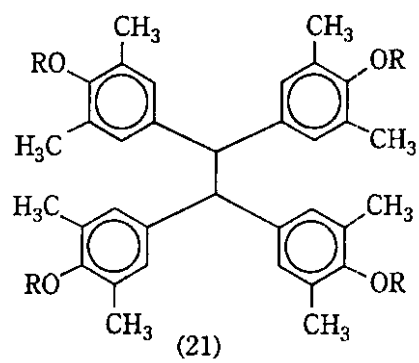


20

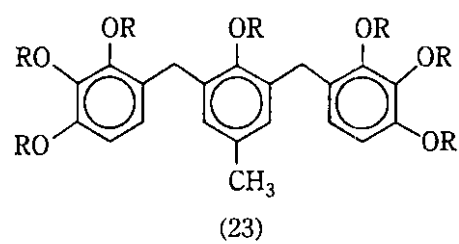
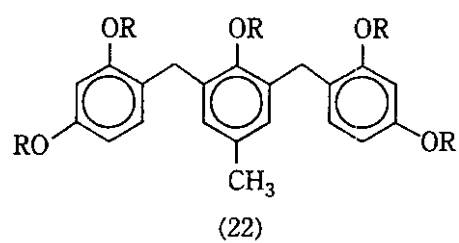
【 0 1 3 5 】

【 化 4 1 】

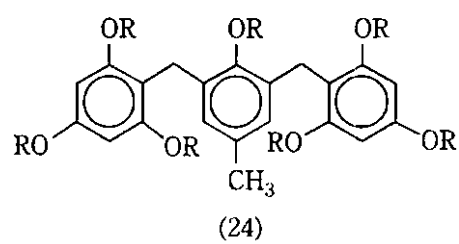
30



10



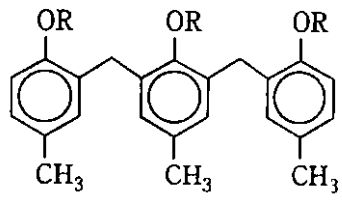
20



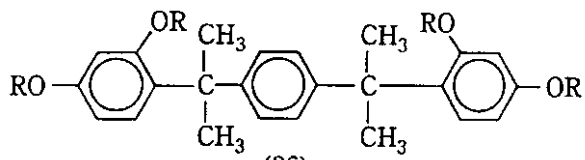
30

【 0 1 3 6 】

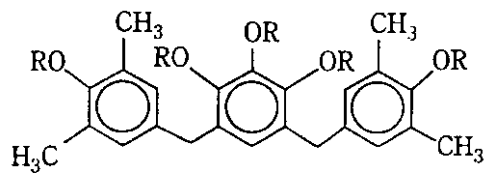
【 化 4 2 】



(25)



(26)



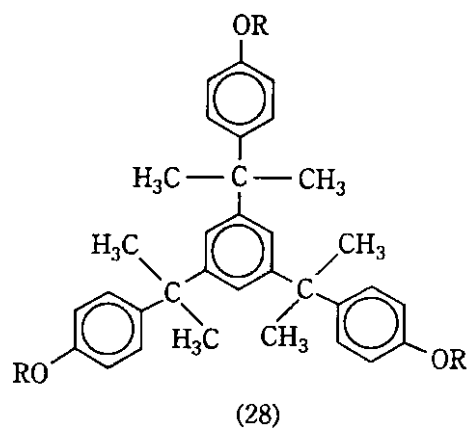
(27)

【 0 1 3 7 】

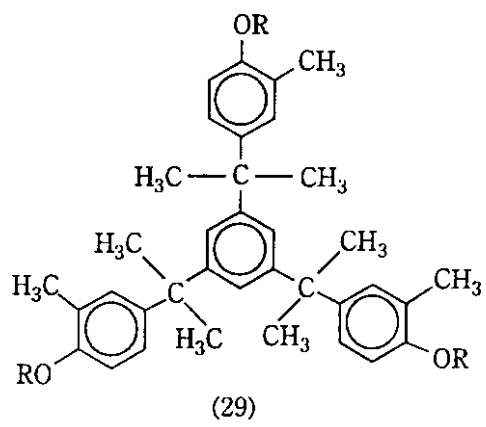
【 化 4 3 】

10

20



10

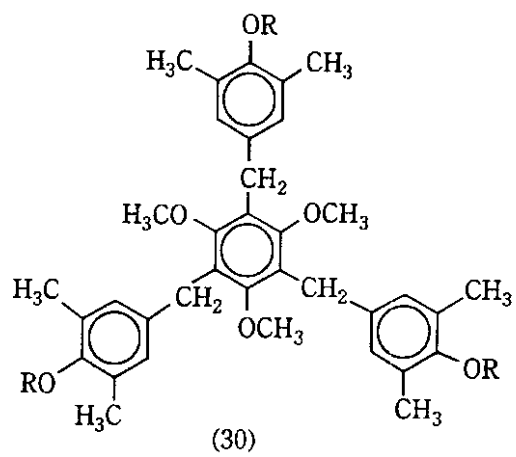


20

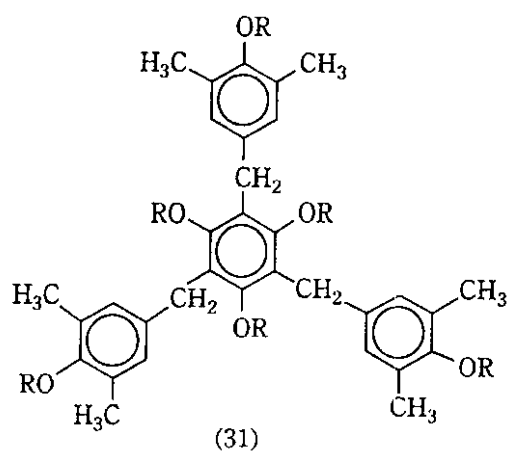
【 0 1 3 8 】

【 化 4 4 】

30



10

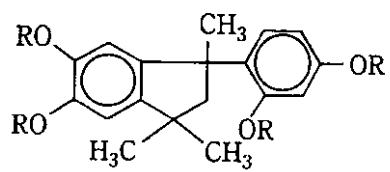


20

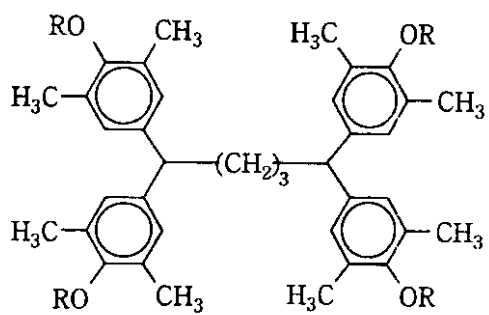
【 0 1 3 9 】

30

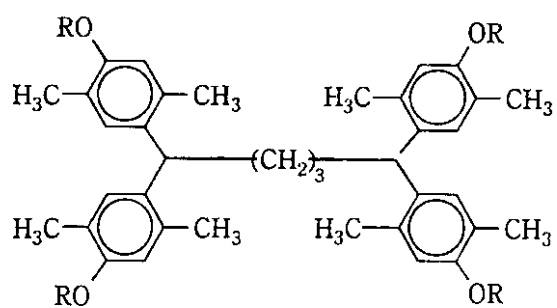
【 化 4 5 】



(32)



(33)



(34)

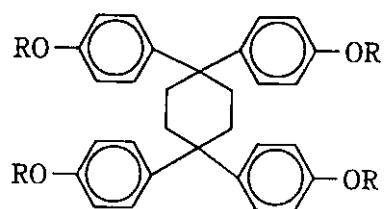
【 0 1 4 0 】

【 化 4 6 】

10

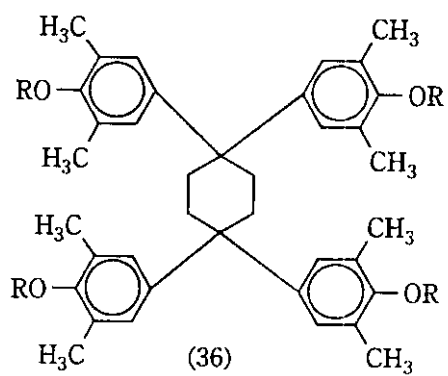
20

30



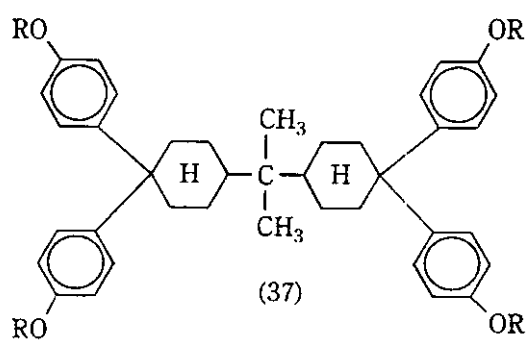
(35)

10



(36)

20

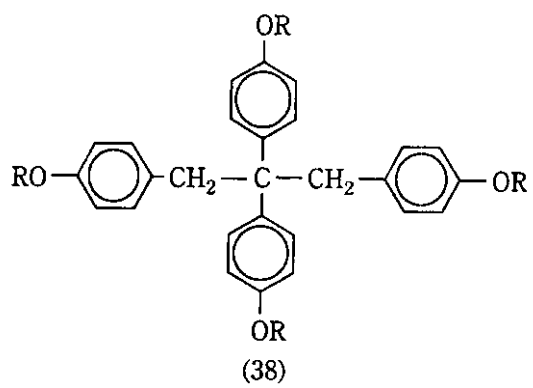


(37)

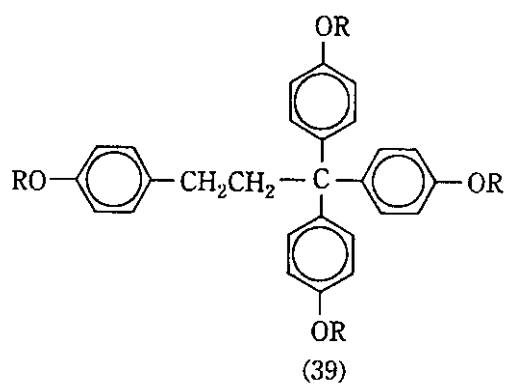
30

【 0 1 4 1 】

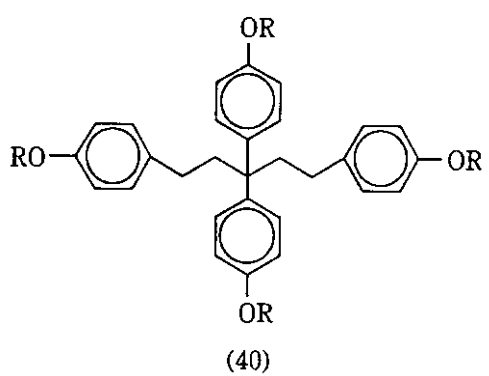
【 化 4 7 】



10



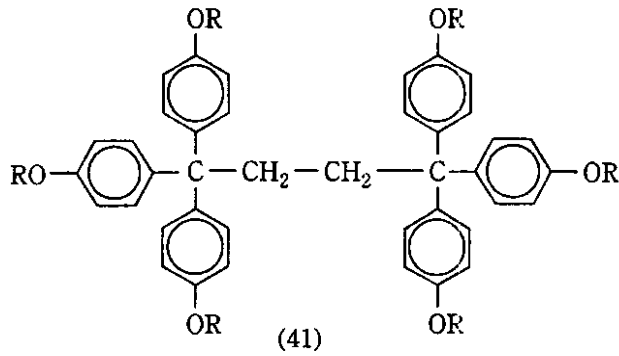
20



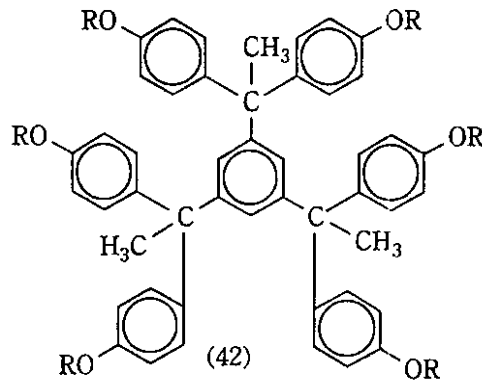
30

【 0 1 4 2 】

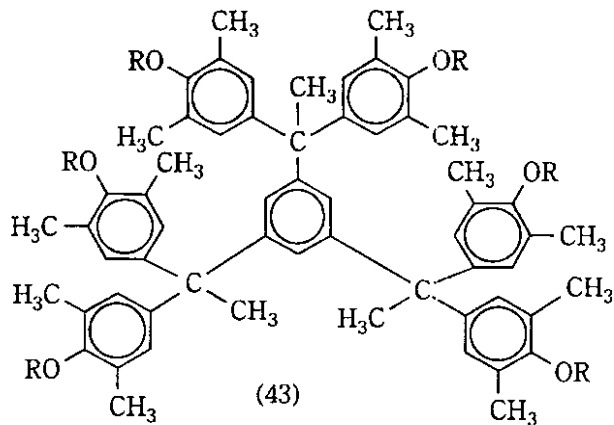
【 化 4 8 】



10



20



30

【 0 1 4 3 】

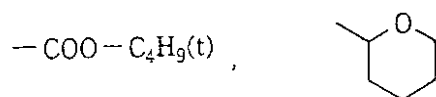
上記化合物 (1) ~ (4 3) 中の R は、水素原子及び下記の基を表す。

【 0 1 4 4 】

【 化 4 9 】



40



【 0 1 4 5 】

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

【 0 1 4 6 】

A r F エキシマレーザーレジスト用途として好適なものは、特願2000-248658号記載の [

50

3] (C) に示される溶解阻止化合物があげられるがこの限りではない。

本発明において、(ii) の態様の場合、該溶解阻止化合物の含量は、組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として 3 ~ 45 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量%、より好ましくは 10 ~ 20 重量% である。

【0147】

(iii) に示される態様は、前記(i)で示された酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂に、同じく前記(ii)で示された、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物の両者を含んでなるものである。更に、感度や定在波の影響などを調節するため、アルカリ可溶性の樹脂を添加してもよい。

10

(iii) の態様の場合の各成分の含量は、前記(ii)の態様の場合の、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、更に、感度や定在波の影響などを調節するため、アルカリ可溶性の樹脂の各含量と同じ範囲を挙げることができる。

【0148】

本発明で用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤：電子線で酸を発生する化合物も含む）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光）、ArF エキシマレーザー光、F₂ エキシマレーザー光、電子線、X 線、分子線あるいはイオンビームなどにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜選択して用いることができる。

20

【0149】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

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

30

【0150】

さらに V.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 45 55 (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。

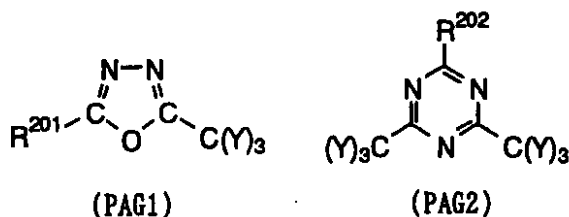
【0151】

上記酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。
(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

40

【0152】

【化50】



50

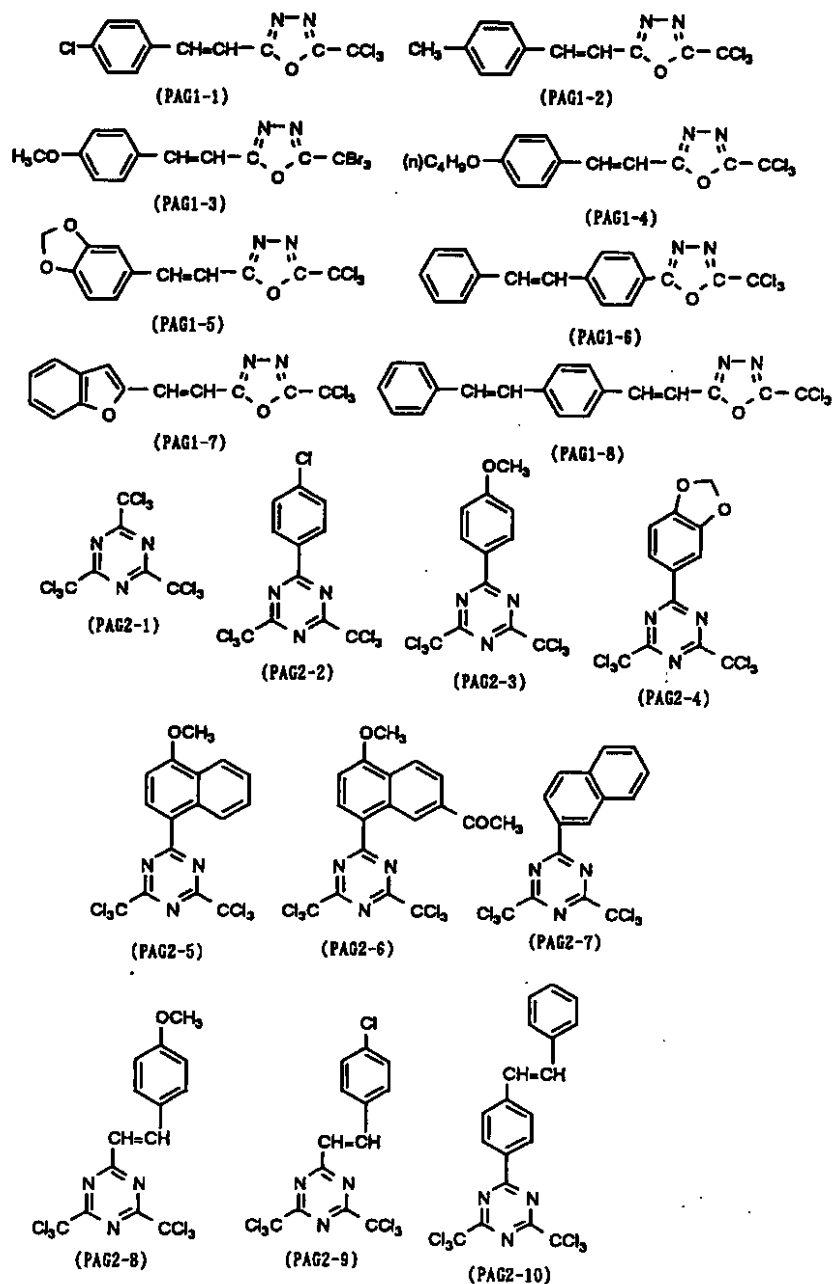
【 0 1 5 3 】

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は塩素原子又は臭素原子を示す。

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

【 0 1 5 4 】

【 化 5 1 】

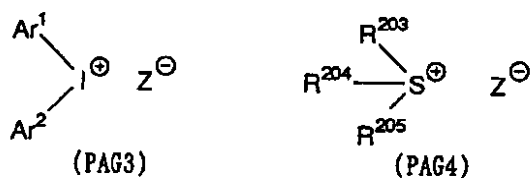


【 0 1 5 5 】

(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【 0 1 5 6 】

【 化 5 2 】



【 0 1 5 7 】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{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。

10

【 0 1 5 8 】

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

【 0 1 5 9 】

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

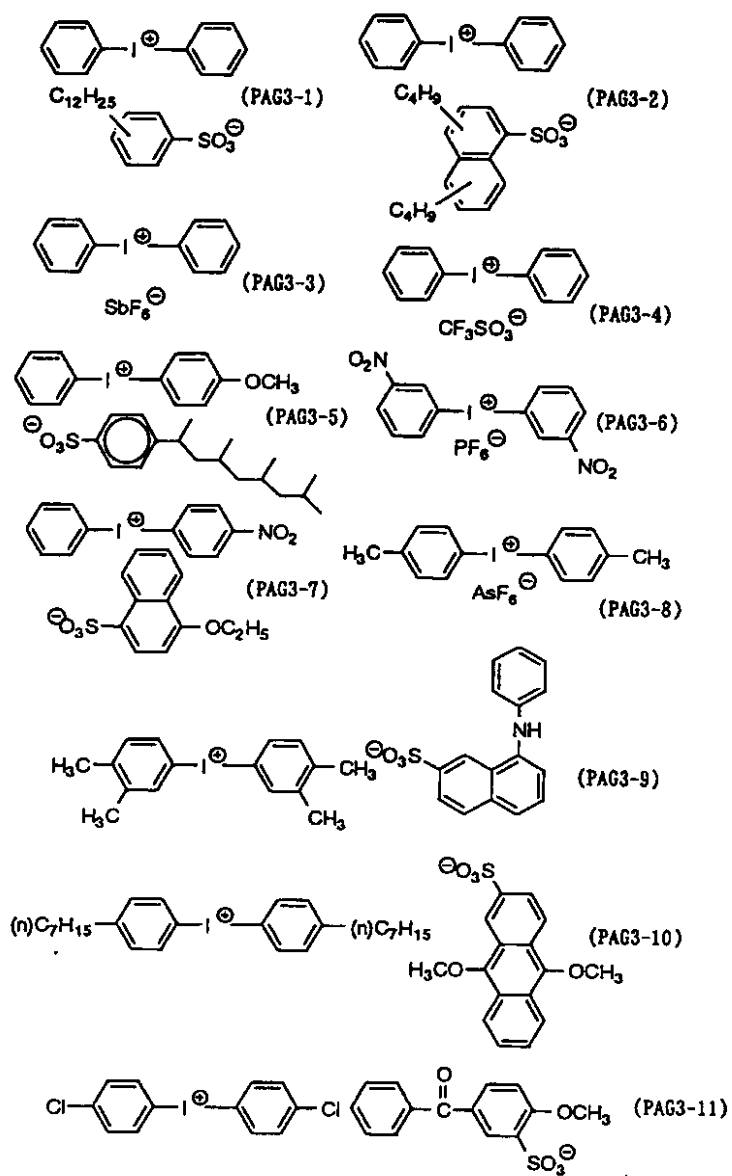
20

【 0 1 6 0 】

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 6 1 】

【 化 5 3 】



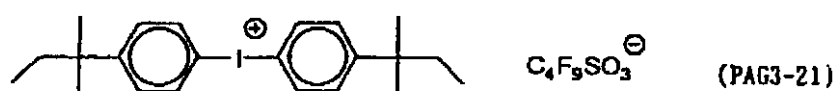
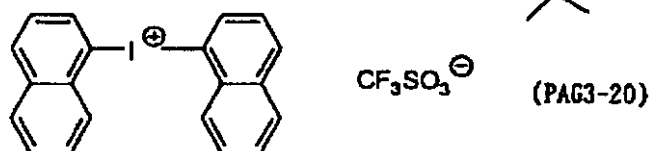
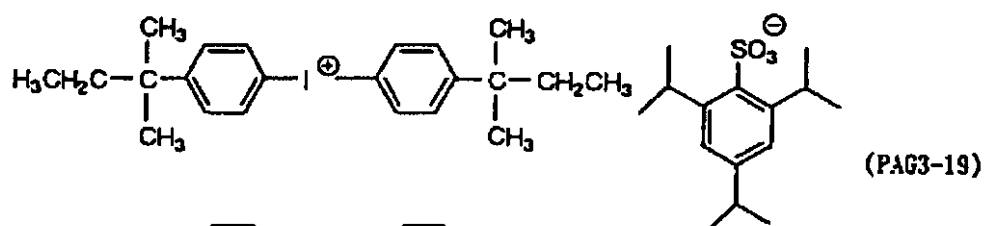
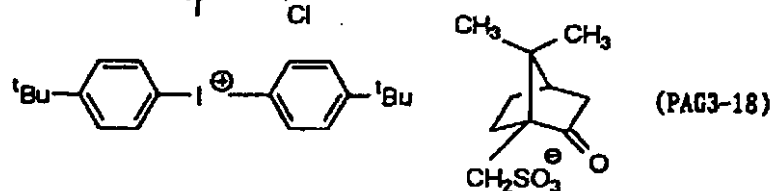
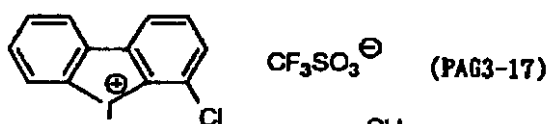
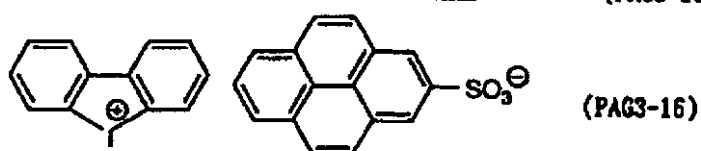
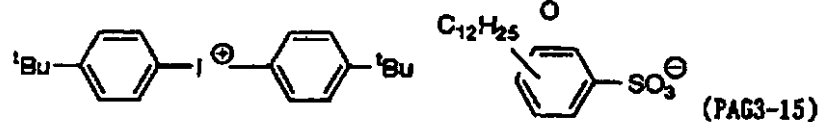
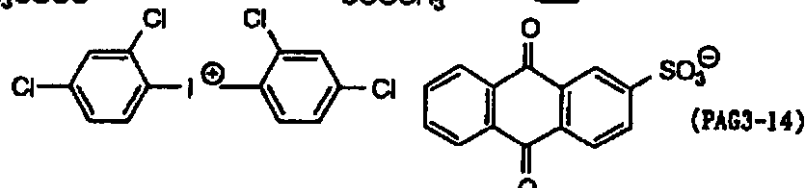
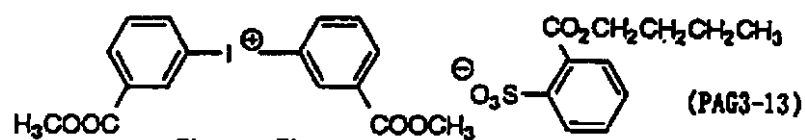
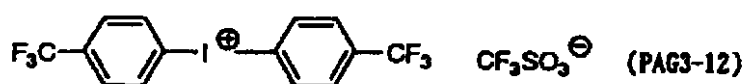
10

20

30

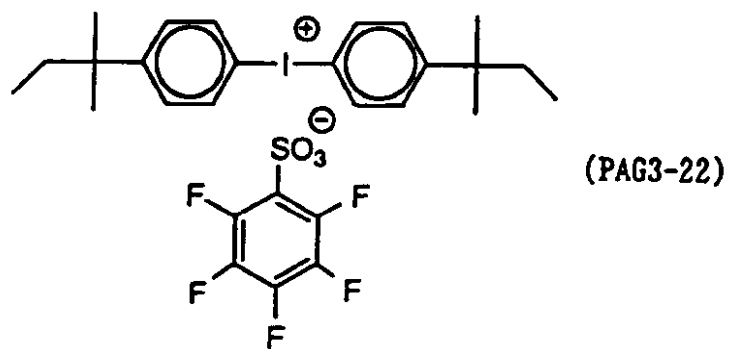
【 0 1 6 2 】

【 化 5 4 】

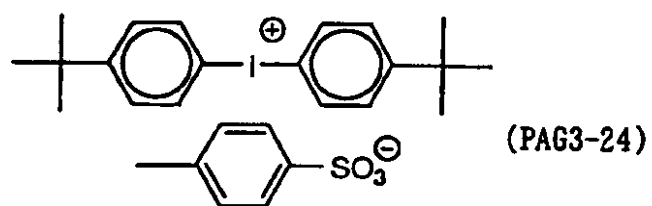
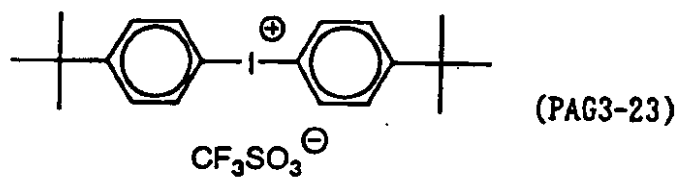


【 0 1 6 3 】

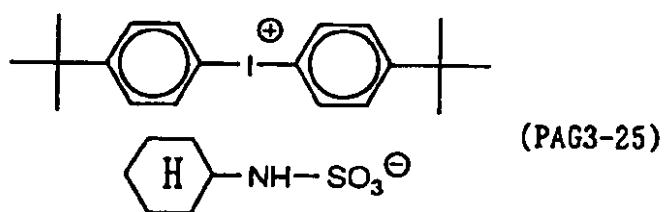
【 化 5 5 】



10



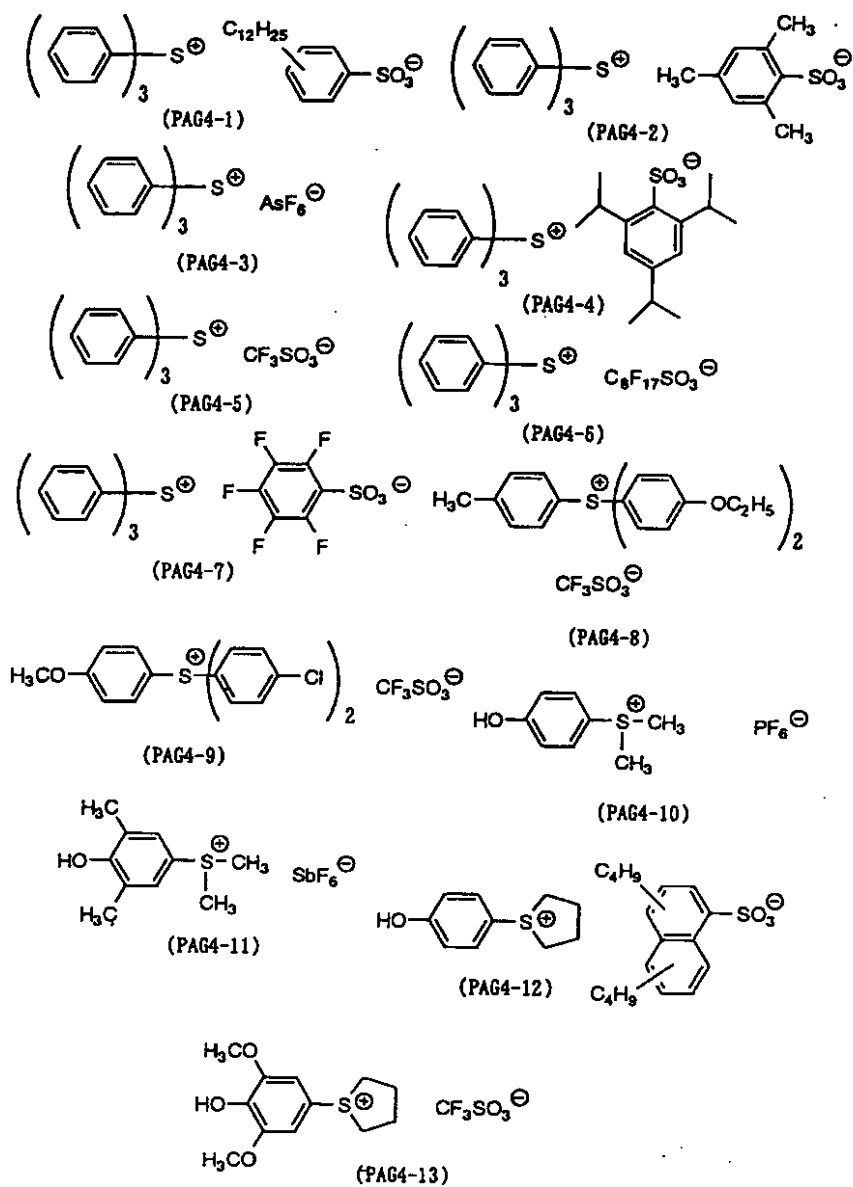
20



30

【 0 1 6 4 】

【 化 5 6 】



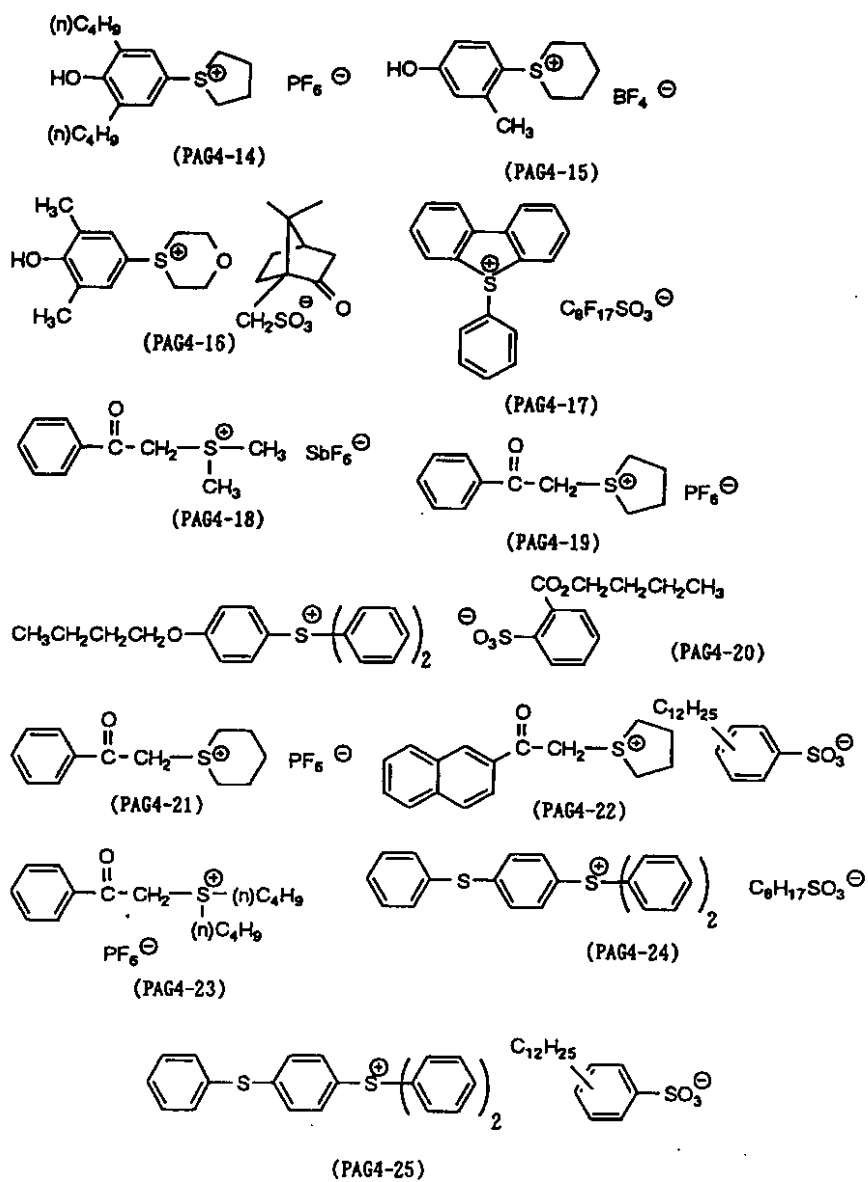
10

20

30

【 0 1 6 5 】

【 化 5 7 】



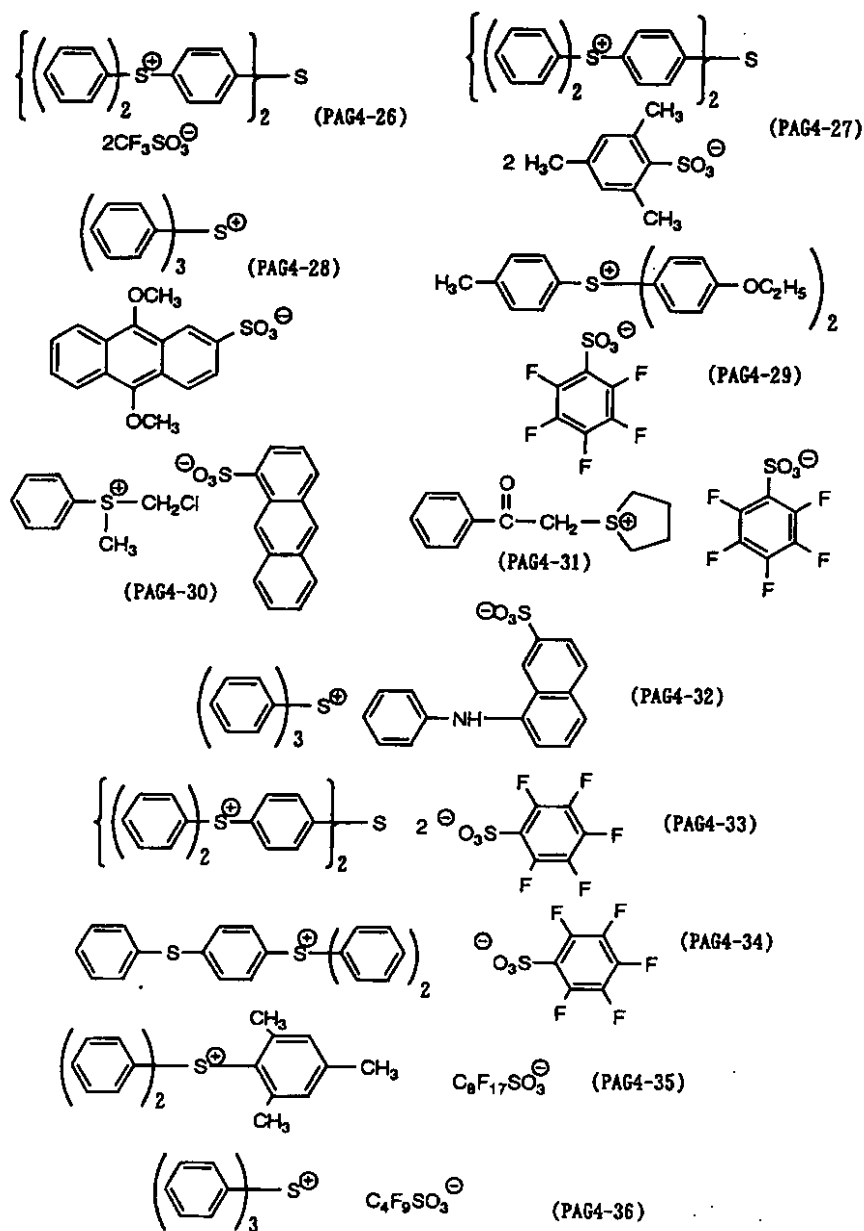
10

20

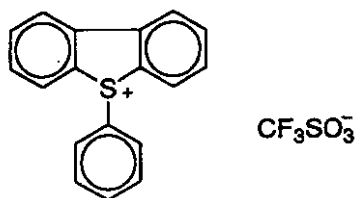
30

【 0 1 6 6 】

【 化 5 8 】

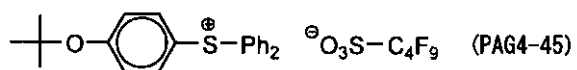
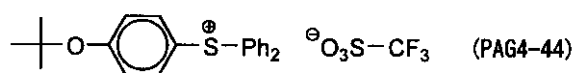
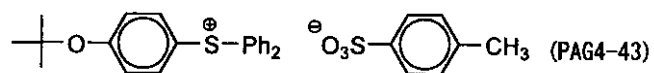
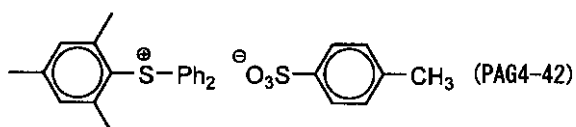
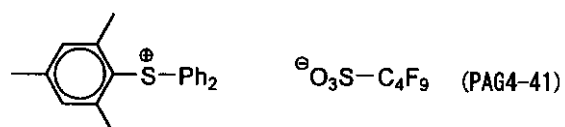
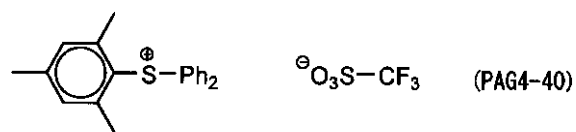
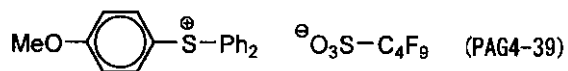
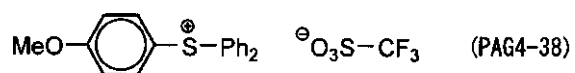


PAG4-37



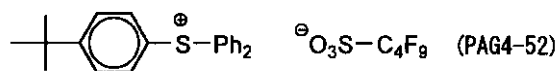
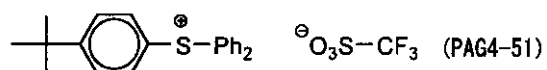
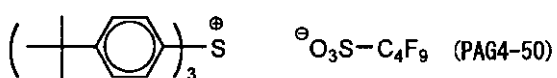
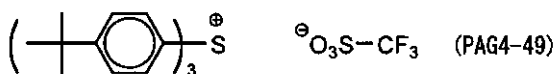
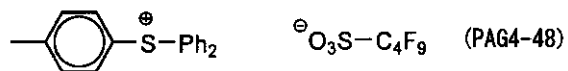
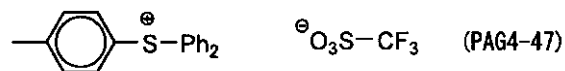
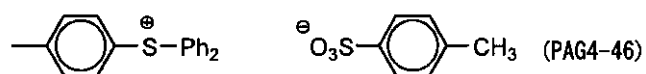
【 0 1 6 7 】

【 化 5 9 】



【 0 1 6 8 】

【 化 6 0 】



【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

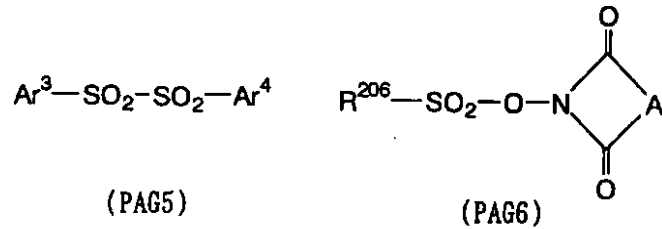
上記において、Phはフェニル基を表す。一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0170】

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

【0171】

【化61】



10

【0172】

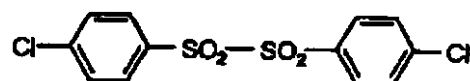
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

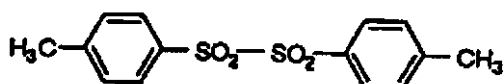
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0173】

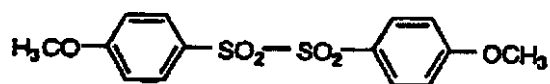
【化62】



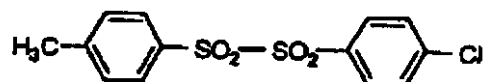
(PAG5-1)



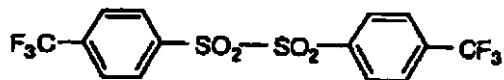
(PAG5-2)



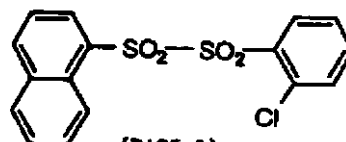
(PAG5-3)



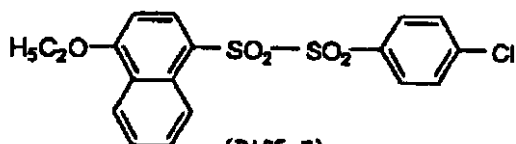
(PAG5-4)



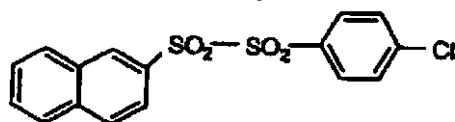
(PAG5-5)



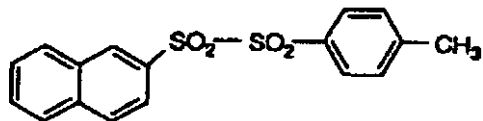
(PAG5-6)



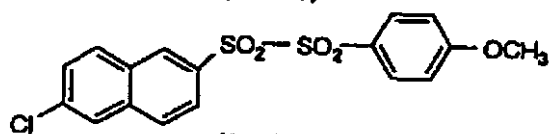
(PAG5-7)



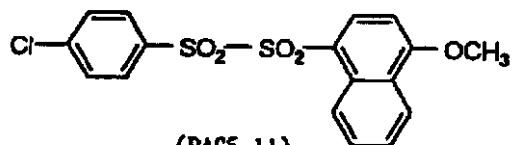
(PAG5-8)



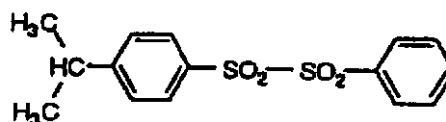
(PAG5-9)



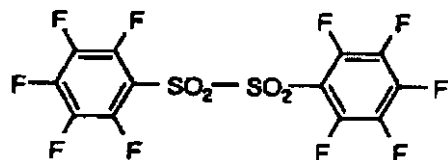
(PAG5-10)



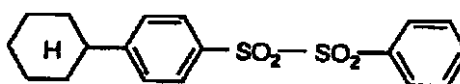
(PAG5-11)



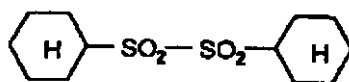
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

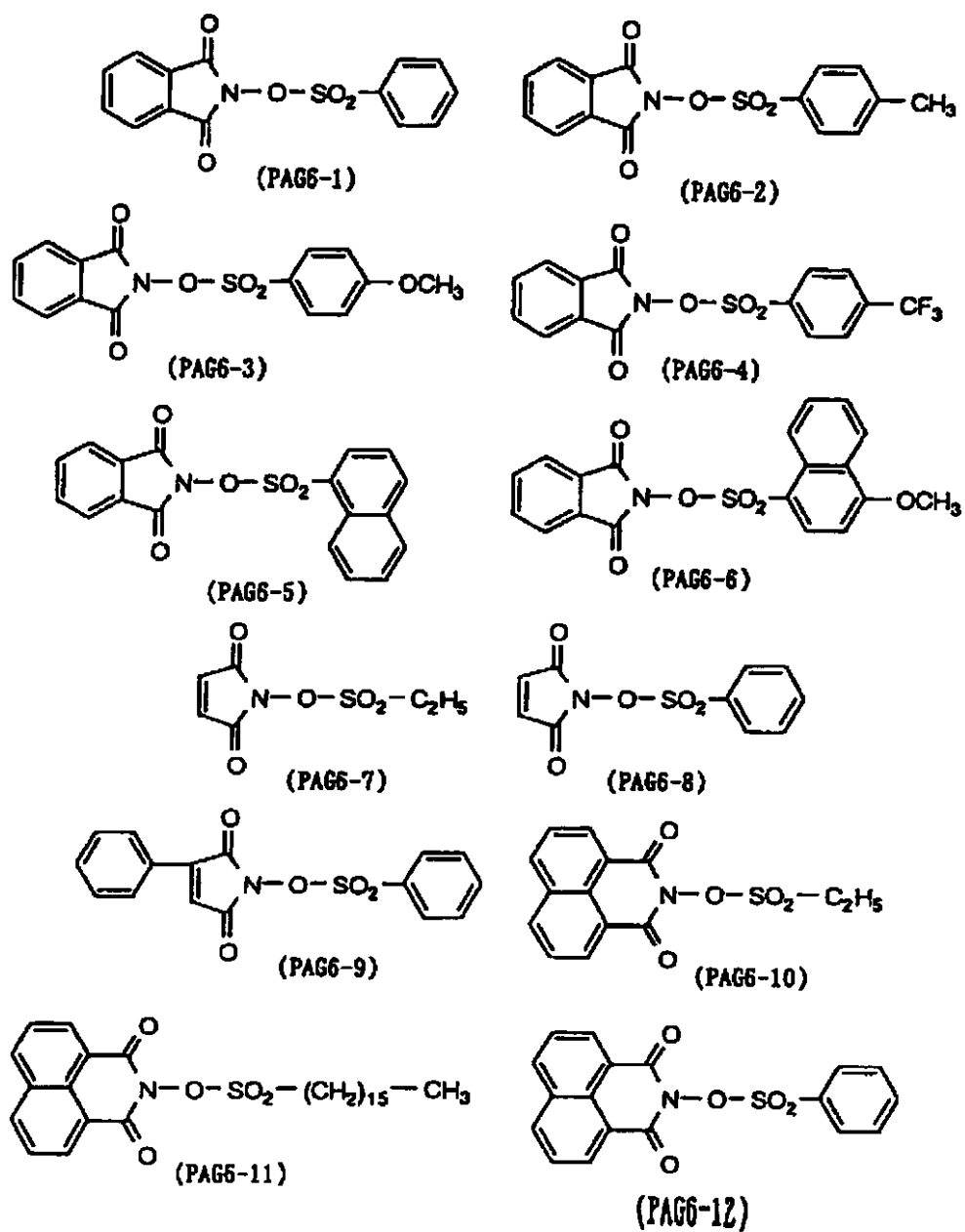
10

20

30

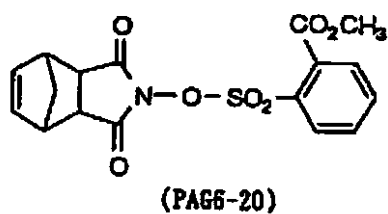
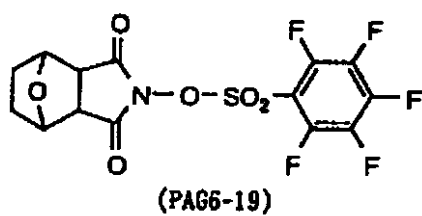
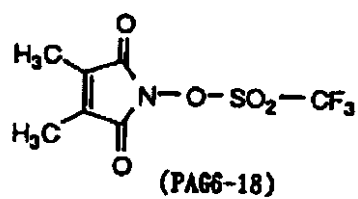
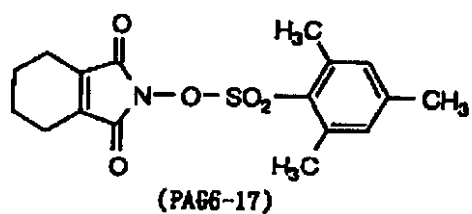
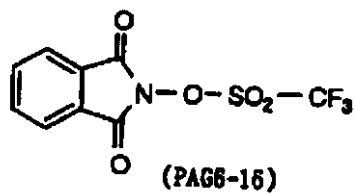
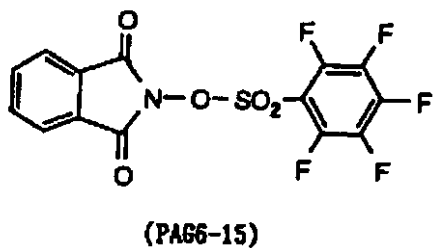
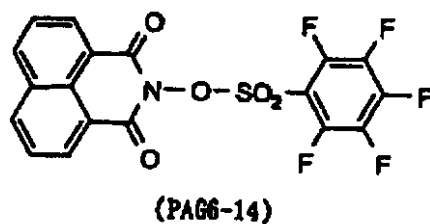
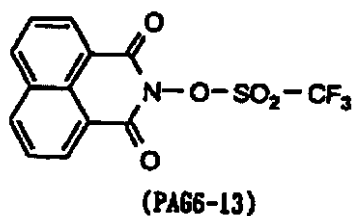
【 0 1 7 4 】

【 化 6 3 】



【 0 1 7 5 】

【 化 6 4 】



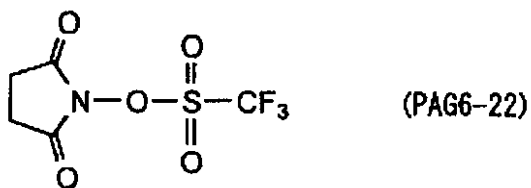
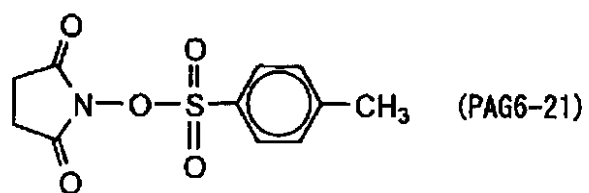
【 0 1 7 6 】

【 化 6 5 】

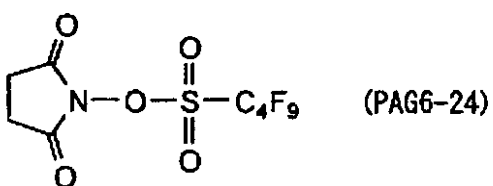
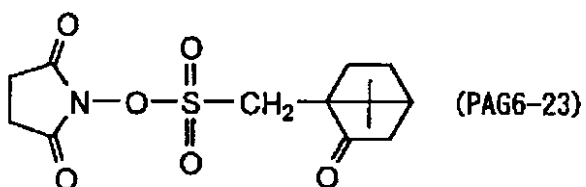
10

20

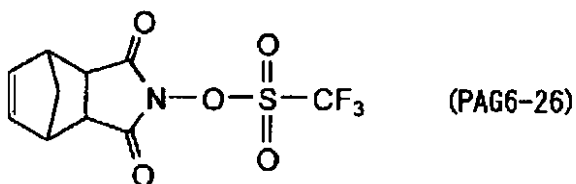
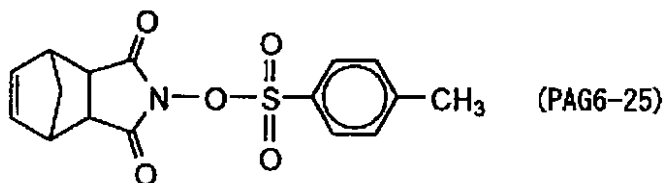
30



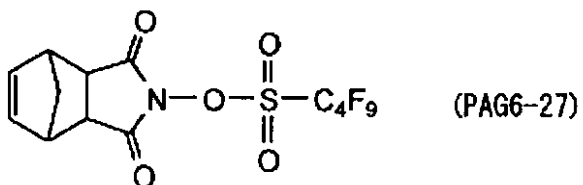
10



20



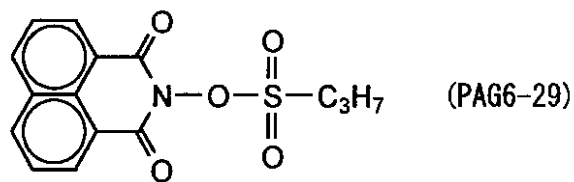
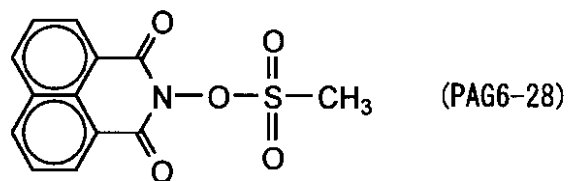
30



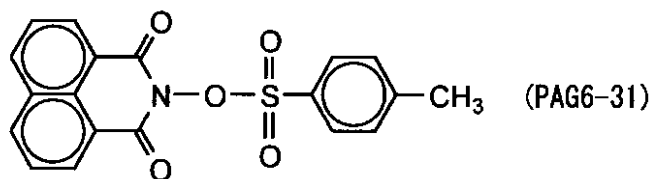
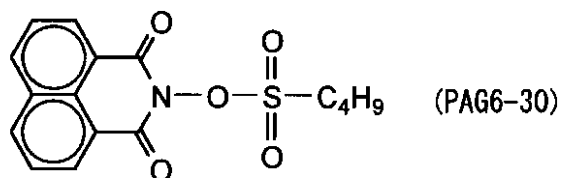
40

【 0 1 7 7 】

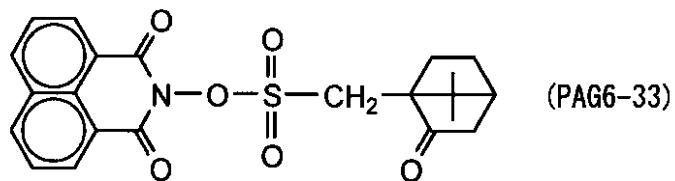
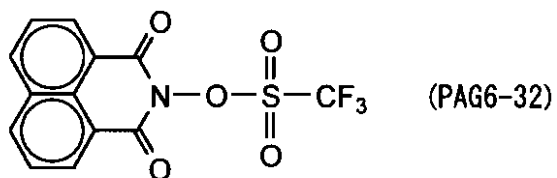
【 化 6 6 】



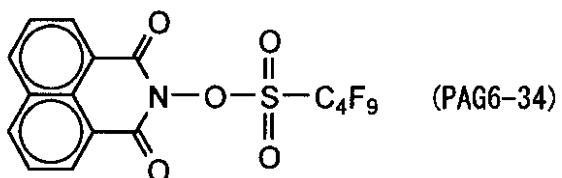
10



20



30



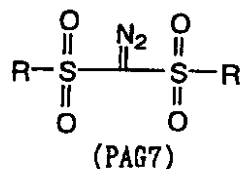
40

【 0 1 7 8 】

(4) 下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 7 9 】

【 化 6 7 】



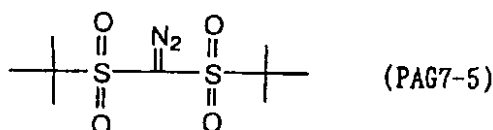
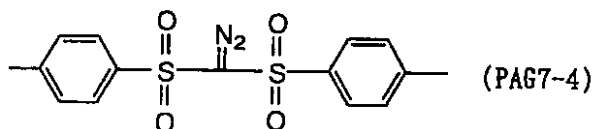
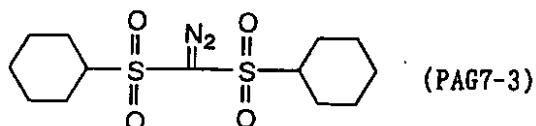
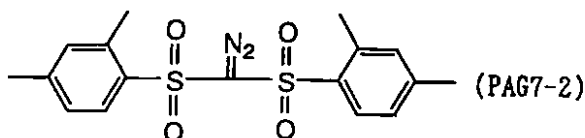
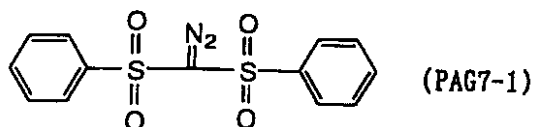
【0180】

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

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

【0181】

【化68】



【0182】

更に、特願2000-241457号、特願2000-240060号、特願2000-234733号、特願2000-150217号、特願2000-188077号、特願2000-62378号に記載された光酸発生剤を好適に用いることができる。

【0183】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0.1重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0184】

本発明の組成物には、更に塩基性化合物を添加することができる。

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

10

20

30

40

50

を加えることにより、経時での感度変動が改良される。有機塩基性化合物としては、以下で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0185】

【化69】



10

【0186】

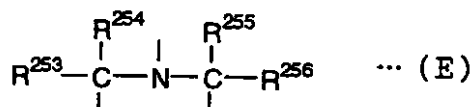
ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0187】

【化70】



20



30

【0188】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

40

【0189】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、ジシクロヘキシルメチルアミン、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジ

50

ン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルホリン、N - (2 - アミノエチル)モルホリン、1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - ヒドロキシエチルモルホリン、N - ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11 - 52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報〔0005〕に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0190】

特に好ましい具体例は、1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4 - ジメチルイミダゾリン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲート、ジシクロヘキシルメチルアミンが好ましい。

【0191】

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001 ~ 10重量%、好ましくは0.01 ~ 5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。

一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0192】

本発明のポジ型レジスト組成物には、本願発明に係わるフッ素系ポリマーに加えて、更に他のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

【0193】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176

10

20

30

40

50

、F189（大日本インキ（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0194】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタ

クリル酸系（共）重合ポリフローNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0195】

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

【0196】

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

【0197】

更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0198】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板

(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0199】

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

10

【0200】

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

20

【0201】

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

30

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

【0202】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

40

ここで露光光あるいは放射線としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光あるいはX線、電子線等が挙げられ、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子線等が挙げられる。

【0203】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り重量%を示す。

【0204】

50

合成例 1

p - アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流下攪拌し、83℃にてアゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.033 g を3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (樹脂 R - 1) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は13,000であった。

10

【0205】

合成例 2

常法に基づいて脱水、蒸留精製した p - tert - ブトキシスチレンモノマー 35.2 g (0.2 モル) 及びスチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、83℃にてアゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.033 g を3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。これに4 N 塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / スチレン) 共重合体 (樹脂 R - 2) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11,000であった。

20

【0206】

合成例 3

P - ヒドロキシスチレン 40 g (0.33 モル)、アクリル酸 tert - ブチル 10.7 g (0.08 モル) をジオキサン 50 g に溶解しアゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 8 g を加えて窒素気流下 60℃にて8時間加熱攪拌を行った。反応液を1200 ml のヘキサンの投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、アセトンに溶解し、5 L の超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥しポリ (p - ヒドロキシスチレン / tert - ブチルアクリレート) 共重合体 (樹脂 R - 3) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は21,000であった。

30

【0207】

合成例 4

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 日本曹達 (株) 製 (分子量 8,000) 24 g をジオキサン 100 ml に溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。この溶液にジ - tert - ブチル - ジカーボネート 13.1 g を加え、攪拌しながらトリエチルアミン 36 g を滴下した。滴下終了後、反応液を5時間攪拌した。この反応液を1重量%アンモニア水溶液に滴下し、ポリマーを析出させた。得られた樹脂を乾燥後アセトンに溶解し、5 L の超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥しポリ (p - ヒドロキシスチレン / p - tert - ブトキシカルボニルオキシスチレン) 共重合体 (樹脂 R - 4) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は8,300であった。

40

【0208】

合成例 5

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 日本曹達 (株) 製 (分子量 8,000) 70 g をプロ

50

ビレングリコールメチルエーテルアセテート (P G M E A) 3 2 0 g に溶解し更に p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0 . 3 5 g を加え 6 0 ℃ に加熱溶解した。この混合物を 6 0 ℃ 、 2 0 m m H g まで減圧して約 4 0 g の溶剤を系中に残存している水とともに留去した。2 0 ℃ まで冷却し、ベンジルアルコール 1 8 . 9 g を添加溶解した。その後ジ - tert - ブチルビニルエーテル 1 7 . 5 g を添加し、5 時間 2 0 ℃ 下撈拌を続けた。更にピリジン 5 . 5 g を添加し、続いて無水酢酸 5 . 9 g を加え 2 0 ℃ 下 1 時間 3 0 分撈拌を行った。反応混合物に酢酸エチル 2 8 0 m l を加え、更に 1 4 0 m l の水及び 1 2 m l のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗操作を 3 回繰り返した後、6 0 ℃ 、 2 0 m m H g にて留去を行い系中の水分を除去した。

更に得られた樹脂溶液をアセトンで希釈し、大量のヘキサンに沈殿させることで白色の樹脂を得た。この操作を 3 回繰り返し、得られた樹脂を真空乾燥器で 4 0 ℃ 、 2 4 時間加熱して乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - ベンジルオキシエトキシ) スチレン / p - アセトキシスチレン) 共重合体 [樹脂 R - 5] を得た。重量平均分子量は 8 , 4 0 0 であった。

【 0 2 0 9 】

合成例 6

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) [アルカリ可溶性樹脂 R - 1] 7 0 g を用い、ベンジルアルコールの代わりにフェネチルアルコール 2 2 . 0 g を用いた以外は、前記合成例 5 と同一の操作を行い、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - フェネチルエトキシ) スチレン / p - アセトキシスチレン) 共重合体 [樹脂 R - 6] を得た。重量平均分子量は 1 3 , 8 0 0 であった。

【 0 2 1 0 】

合成例 7

ポリ (p - ヒドロキシスチレン / スチレン) [アルカリ可溶性樹脂 R - 2] 7 0 g を P G M E A 3 2 0 g に溶解し、更に P - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0 . 3 5 g を加え 6 0 ℃ に加熱溶解した。この混合物を 6 0 ℃ 、 2 0 m m H g まで減圧して約 4 0 g の溶剤を系中に残存している水とともに留去した。2 0 ℃ まで冷却し、エチルビニルエーテル 8 . 7 g を添加した。その後 5 時間 2 0 ℃ 下撈拌を続けた。トリエチルアミンを 0 . 3 g 加えた後、反応混合物に酢酸エチル 2 8 0 m l を加え、更に 1 4 0 m l の水及び 1 2 m l のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗操作を 3 回繰り返した後、6 0 ℃ 、 2 0 m m H g にて留去を行い系中の水分を除去し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン / スチレン) 共重合体 [樹脂 R - 7] を得た。重量平均分子量は 1 2 6 0 0 であった。

【 0 2 1 1 】

合成例 8

ポリ (p - ヒドロキシスチレン / tert - ブチルアクリレート) [樹脂 R - 3] 7 0 g を用いた以外は上記合成例 7 と同様の操作を行い、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン / tert - ブチルアクリレート) 共重合体 [樹脂 R - 8] を得た。重量平均分子量は 2 2 , 0 0 0 であった。

【 0 2 1 2 】

合成例 9

ノルボルネン、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で 3 5 / 3 0 / 3 5 で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分 6 0 % の溶液を調製した。これを窒素気流下 6 0 ℃ で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 6 0 1 を 1 . 5 m o l % 加え反応を開始させた。1 0 時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで 2 倍に希釈した後、大量の tert - ブチルメチルエーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂 [R - 9] を得た。

得られた樹脂 [R - 9] の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 9 7 0 0 (重量平均) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 [R - 9] の組成は

10

20

30

40

50

本発明のノルボルネン / アクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチルエステル / 無水マレイン酸をモル比で 3 2 / 2 8 / 4 0 であった。

【 0 2 1 3 】

合成例 1 0

1 - [- メチル - - (4 ' - ヒドロキシフェニル) エチル] - 4 - [' , ' - ビス (4 " - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン 4 2 . 4 g (0 . 1 0 モル) を N , N - ジメチルアセトアミド 3 0 0 m l に溶解し、これに炭酸カリウム 4 9 . 5 g (0 . 3 5 モル)、及びプロモ酢酸クミルエステル 8 4 . 8 g (0 . 3 3 モル) を添加した。その後、1 2 0 にて 7 時間撹拌した。反応混合物をイオン交換水 2 L に投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮、精製し、酸分解性溶解阻止化合物 [I - 1] (水酸基の水素原子は全て - C H ₂ C O O C (C H ₃) ₂ C ₆ H ₅ 基で置換) 7 0 g を得た。

10

【 0 2 1 4 】

合成例 1 1

1 , 3 , 3 , 5 - テトラキス - (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン 4 4 g を N , N - ジメチルアセトアミド 2 5 0 m l に溶解させ、これに炭酸カリウム 7 0 . 7 g、次いでプロモ酢酸 t - ブチル 9 0 . 3 g を加え 1 2 0 にて 7 時間撹拌した。反応混合物をイオン交換水 2 L に投入し、得られた粘ちょう物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製し酸分解性溶解阻止化合物 [I - 2] (水酸基の水素原子は全て - C H ₂ C O O C ₄ H ₉ (t) で置換) が 8 7 g 得られた。

20

【 0 2 1 5 】

合成例 1 2

1 , 3 , 3 , 5 - テトラキス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリエチルベンゼン 2 0 g をジエチルエーテル 4 0 0 m l に溶解させた。この溶液に窒素雰囲気下で 3 , 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン 4 2 . 4 g、触媒量の塩酸を加え、2 4 時間還流した。反応終了後少量の水酸化ナトリウムを加えた後ろ過した。ろ液を濃縮し、これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると酸分解性溶解阻止化合物 [I - 3] (水酸基は全て T H P 基) が 5 5 . 3 g 得られた。

【 0 2 1 6 】

合成例 1 3

オーブンで乾燥させ、アルゴンでパージしたシュレンク管に、(予め 6 0 の真空下で一晩乾燥させた) デオキシコール酸 t - ブチル (2 g、4 . 4 5 7 ミリモル)、(C a H ₂ から蒸留した) N - メチルモルホリン (1 . 1 m L、1 0 ミリモル) 及び塩化メチレン (8 m L) を充填することにより、t - ブチルデオキシコレーートを合成した。

30

【 0 2 1 7 】

0 にまで冷却し、そして、蒸留済みの二塩化グルタリル (0 . 5 5 2 g、4 . 3 2 4 ミリモル、9 7 モル %) を気密注入器を用いてゆっくりと添加した。この添加が終了するにつれて、塩の沈殿が始まった。得られたスラリーを撹拌し、そして、3 0 分間かけて室温にまで昇温させ、次いで、4 0 で 3 0 分間加温した。

【 0 2 1 8 】

その後、この混合物を塩化メチレン (4 0 m L) と水 (4 0 m L) を含有する分液漏斗に注ぎ込んだ。有機層を稀酢酸アンモニウム水溶液で 4 回洗浄し、そして、濃縮し、固形物を得た。この固形物をジオキサンから凍結乾燥させ、粉末を得た。

40

【 0 2 1 9 】

この粉末を水 (1 0 0 m L) 中に分散させ、1 時間撹拌した。濾過して粉末を再回収し、真空中で乾燥させた。収量は 1 . 5 g (収率 6 4 %) であった。この方法をテトラヒドロフラン (T H F) を用いて繰り返した場合、収量は 1 . 7 g (収率 7 4 %) であった。このオリゴマーを酸分解性溶解阻止化合物 [I - 4] とする。

【 0 2 2 0 】

参考例 1 a ~ 4 a 及び実施例 5 a ~ 1 6 a

50

(感放射線性樹脂組成物の調製と評価：KrFエキシマレーザー露光)

下記表 - 1 に示す各素材をPGMEA (プロピレングリコールメチルエーテルアセレート) 8 g に溶解し、0.1 μm のフィルターで濾過してレジスト組成物溶液を作製した。(PGMEA 溶液で得られた樹脂については固形分濃度を換算して表に示した)

このレジスト組成物溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、130 で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー (NA = 0.63) を用い、パターン露光し、露光後すぐに110 で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液で23 下60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。

10

ここで、得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、下記のようにレジストの性能を評価した。

【0221】

感度は、0.25 μm のラインアンドスペース (ピッチ1:1) パターンが解像される露光エネルギーで決定した。解像力はこの露光量で解像できる限界解像力で表した。同時に、0.20 μm の孤立ライン (ピッチ1:10) パターンの残りを観察し、パターン飛びが全くないものを、1/2以上残っているものを、大部分のパターンが剥がれ消失しているものを×とした。

【0222】

20

【表1】

表-1 ポジ型フォトリソスト組成物の処方(実施例、参考例及び比較例の処方)

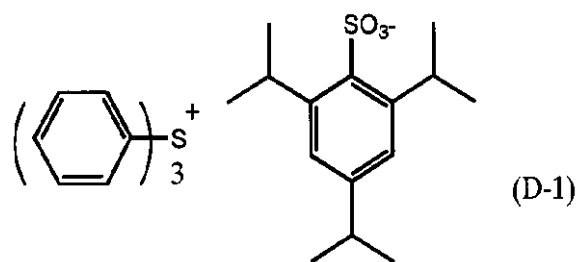
	樹脂(添加量)	酸分解性 溶解阻止 化合物	光酸発生剤 (添加量)	有機塩基化合物 (添加量)	フルオロ脂肪族基 含有高分子化合物 (ppm)*
参考例 1a	R-3 (1.6g)	なし	D-1 (0.06g)	E-1 (0.005g)	P-1 (10ppm)
参考例 2a	R-4 (1.6g)	なし	D-2 (0.07g)	E-2 (0.005g)	P-3 (100ppm)
参考例 3a	R-4 (1.6g)	なし	D-3 (0.08g)	なし	P-4 (100ppm)
参考例 4a	R-5 (1.6g)	なし	D-1/D-3 (0.04/0.04g)	E-3 (0.005g)	P-6 (150ppm)
実施例 5a	R-6 (1.6g)	なし	D-1 (0.08g)	E-1 (0.005g)	P-7 (5ppm)
実施例 6a	R-6 (1.6g)	なし	D-2 (0.08g)	E-2 (0.003g)	P-10 (20ppm)
実施例 7a	R-6/R-1 (1.0g/0.5g)	なし	D-3 (0.08g)	E-3 (0.006g)	P-11 (40ppm)
実施例 8a	R-6/R-1 (1.0g/0.5g)	なし	D-2/D-3 (0.05g/0.03g)	E-1 (0.002g)	P-12 (150ppm)
実施例 9a	R-7 (1.6g)	なし	D-1 (0.06g)	なし	P-13 (350ppm)
実施例 10a	R-7 (1.6g)	I-1 (0.43g)	D-2 (0.03g)	E-1 (0.005g)	P-14 (500ppm)
実施例 11a	R-8 (90g)	なし	D-3 (0.10g)	E-2 (0.005g)	P-8 (1000ppm)
実施例 12a	R-8 (1.6g)	I-2 (0.20g)	D-1 (0.05g)	E-3 (0.007g)	P-16 (500ppm)
実施例 13a	R-1 (1.5g)	I-3 (0.43g)	D-2 (0.08g)	E-1 (0.005g)	P-17 (300ppm)
実施例 14a	R-2 (1.6g)	I-1 (0.44g)	D-3 (0.07g)	なし	P-18 (50ppm)
実施例 15a	R-3 (1.6g)	I-2 (0.20g)	D-1 (0.08g)	E-1 (0.005g)	P-19 (5ppm)
実施例 16a	R-4 (1.6g)	I-3 (0.20g)	D-2 (0.06g)	E-2 (0.005g)	P-20 (3ppm)
比較例 1a	R-4 (1.6g)	なし	D-3 (0.09g)	E-3 (0.005g)	なし
比較例 2a	R-5 (1.6g)	なし	D-1 (0.08g)	E-1 (0.001g)	なし
比較例 3a	R-6 (1.6g)	なし	D-2 (0.08g)	E-2 (0.004g)	PR-1 (5ppm)
比較例 4a	R-7 (1.6g)	I-1 (0.43g)	D-1/D-3 (0.04g/0.04g)	E-3 (0.005g)	PR-2 (150ppm)
比較例 5a	R-1 (1.5g)	I-2 (0.43g)	D-2/D-3 (0.05g/0.03g)	E-1 (0.005g)	PR-3 (500ppm)
比較例 6a	R-2 (1.6g)	I-3 (0.44g)	D-3 (0.08g)	なし	なし
比較例 7a	R-2 (1.6g)	I-1 (0.20g)	D-1 (0.05g)	E-2 (0.005g)	PR-4 (1000ppm)

*: 樹脂に対する添加濃度 ppm

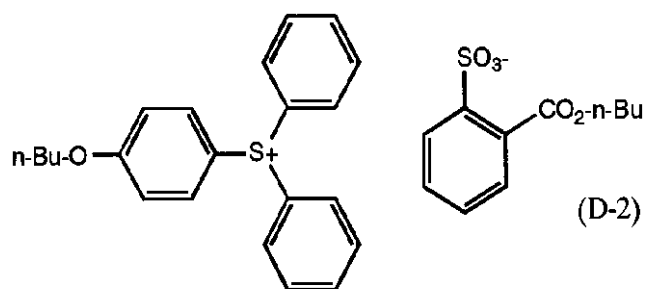
【 0 2 2 3 】

【 化 7 1 】

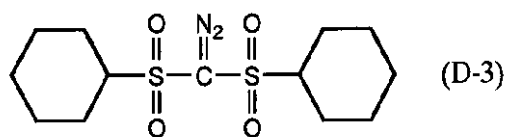
光酸発生剤



10



20

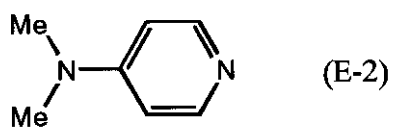
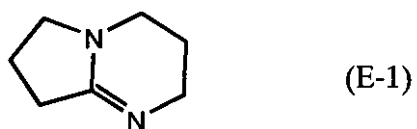


【 0 2 2 4 】

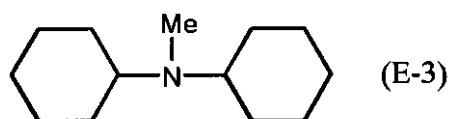
30

【 化 7 2 】

有機塩基化合物



40



【 0 2 2 5 】

【 表 2 】

表-2 フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物

番号	フッ素系ポリマー	フッ素化脂肪族側鎖
P-1	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-178K	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-2	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-470	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-3	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-473	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-4	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-475	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-5	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-476	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-6	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-472	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{13} 基を含有
P-7	本文明細中に記載 重量平均分子量 5万	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-10	本文明細中に記載 重量平均分子量 1万	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有
P-11	本文明細中に記載	重量平均分子量 2万
P-12	本文明細中に記載	重量平均分子量 1.5万
P-13	本文明細中に記載	重量平均分子量 2万
P-14	本文明細中に記載	重量平均分子量 0.6万
P-16	本文明細中に記載	重量平均分子量 2万
P-17	本文明細中に記載	重量平均分子量 3万
P-18	本文明細中に記載	重量平均分子量 2.5万
P-19	本文明細中に記載	重量平均分子量 1.5万
P-20	本文明細中に記載	重量平均分子量 2万
PR-1 (比較)	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-177	電解フッ素化法で製造された C_8F_{17} 基を含有
PR-2 (比較)	分子式はP-16~P-20と同じ 重量平均分子量 2.7万	n=3,4,5,6の混合物であり、n=4の成分の含率がn=4を含めた、これら成分の総和に対し35モル%、かつn=3の成分の含率が28モル%
PR-3 (比較)	分子式はP-16~P-20と同じ 重量平均分子量 2.1万	n=3,4,5,6の混合物であり、n=4の成分の含率がn=4を含めた、これら成分の総和に対し98.5モル%
PR-4	分子式はP-16~P-20と同じ 重量平均分子量 2.3万	n=3,4,5,6の混合物であり、n=3の成分の含率がn=3を含めた、これら成分の総和に対し98.5モル%

【0226】

【表3】

表ー3 レジスト性能の評価結果

	解像力 (μm)	孤立ライン飛び
参考例 1a	0.21	○
参考例 2a	0.22	○
参考例 3a	0.21	○
参考例 4a	0.21	○
実施例 5a	0.22	○
実施例 6a	0.21	○
実施例 7a	0.20	○
実施例 8a	0.21	○
実施例 9a	0.21	○
実施例 10a	0.21	○
実施例 11a	0.22	○
実施例 12a	0.21	○
実施例 13a	0.20	○
実施例 14a	0.22	○
実施例 15a	0.21	○
実施例 16a	0.22	○
比較例 1a	0.23	×
比較例 2a	0.23	×
比較例 3a	0.24	×
比較例 4a	0.24	×
比較例 5a	0.23	×
比較例 6a	0.23	×
比較例 7a	0.24	△

10

20

【0227】

参考例 17a ~ 21a 及び実施例 22a ~ 28a

(感放射線性樹脂組成物の調製と評価：電子線露光)

下記表 - 4 に示した成分を PGMEA 8.2 g に溶解させ、これを 0.1 μm のテフロンフィルターにより濾過してレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピンコーターを用いてシリコンウエハー上に塗布し、120、90 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.5 μm のレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線描画装置 (加速電圧 50 KeV) を用いて照射を行った。

30

照射後に真空吸着型ホットプレートで 110 60 秒加熱を行い、2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で 60 秒間現像し、30 秒間水でリンスして乾燥した。得られたラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

【0228】

【表 4】

表-4 ポジ型フォトレジスト組成物の処方 (実施例、参考例及び比較例の処方)

	樹脂 (添加量)	酸分解性 溶解阻止 化合物	光酸発生 剤 (添加量)	有機塩基化 合物 (添加量)	フルオロ脂肪 族基含有高 分子化合物 (ppm)
参考例 17a	R-4 (1.5g)	なし	D-5 (0.07g)	E-1 (0.005g)	P-2 (100ppm)
参考例 18a	R-4 (1.5g)	なし	D-6 (0.08g)	なし	P-3 (100ppm)
参考例 19a	R-5 (1.6g)	なし	D-4 (0.04g)	E-3 (0.005g)	P-4 (150ppm)
参考例 20a	R-6 (1.6g)	なし	D-4 (0.08g)	E-2 (0.005g)	P-5 (5ppm)
参考例 21a	R-6 (1.6g)	なし	D-5 (0.08g)	E-1 (0.003g)	P-6 (20ppm)
実施例 22a	R-6/R-1 (1.0g/0.5g)	なし	D-6 (0.05g)	E-2 (0.002g)	P-1 2 (150ppm)
実施例 23a	R-7 (1.6g)	なし	D-5 (0.06g)	なし	P-1 3 (350ppm)
実施例 24a	R-7 (1.3g)	I-1 (0.43g)	D-4 (0.03g)	E-1 (0.005g)	P-1 4 (500ppm)
実施例 25a	R-8 (90g)	なし	D-4 (0.10g)	E-2 (0.005g)	P-7 (1000ppm)
実施例 26a	R-8 (1.6g)	I-2 (0.20g)	D-6 (0.05g)	E-3 (0.007g)	P-1 6 (500ppm)
実施例 27a	R-2 (1.6g)	I-1 (0.44g)	D-4 (0.07g)	なし	P-1 8 (50ppm)
実施例 28a	R-3 (1.6g)	I-2 (0.20)	D-5 (0.08g)	E-1 (0.005g)	P-1 9 (5ppm)
比較例 8a	R-4 (1.6g)	なし	D-4 (0.09g)	E-3 (0.005g)	なし
比較例 9a	R-5 (1.6g)	なし	D-5 (0.05g)	E-1 (0.001g)	なし
比較例 10a	R-6 (1.6g)	なし	D-4 (0.08g)	E-2 (0.004g)	PR-1 (5ppm)
比較例 11a	R-7 (1.6g)	I-1 (0.43g)	D-4 (0.04g)	E-3 (0.005g)	PR-2 (150ppm)
比較例 12a	R-1 (1.5g)	I-2 (0.43g)	D-5 (0.08g)	E-1 (0.005g)	PR-3 (500ppm)
比較例 13a	R-2 (1.6g)	I-3 (0.40g)	D-6 (0.08g)	なし	なし
比較例 14a	R-2 (1.6g)	I-1 (0.2g)	D-4 (0.05g)	E-2 (0.005g)	PR-4 (1000ppm)

* : 樹脂に対する添加濃度 ppm

【 0 2 2 9 】

【 化 7 3 】

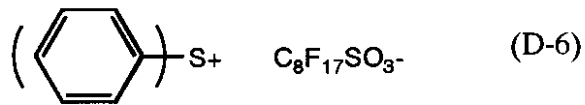
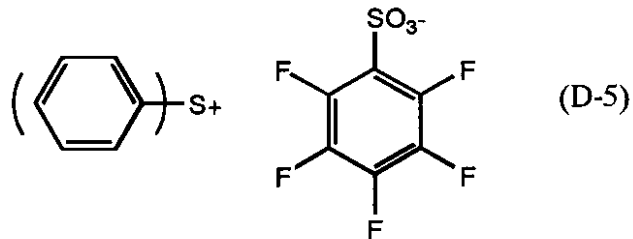
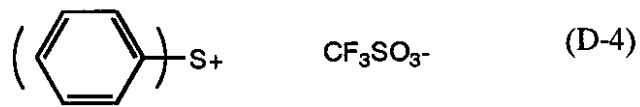
10

20

30

40

光酸発生剤



10

【 0 2 3 0 】

ラインアンドスペースパターンでは0.2 μmを1:1で設計寸法に解像できる最小照射量を感度とし、該照射量での解像できる最小サイズを解像度とした。また、同時に、0.15 μmの孤立ライン（ピッチ1:10）パターンの残りを観察し、パターン飛びが全くないものを、1/2以上残っているものを、大部分のパターンが剥がれ消失しているものを×とした。

20

【 0 2 3 1 】

【 表 5 】

表—5 レジスト性能の評価結果

	解像力 (μm)	孤立ライン飛び
参考例 17a	0.10	○
参考例 18a	0.09	○
参考例 19a	0.10	○
参考例 20a	0.11	○
参考例 21a	0.09	○
実施例 22a	0.11	○
実施例 23a	0.11	○
実施例 24a	0.10	○
実施例 25a	0.11	○
実施例 26a	0.09	○
実施例 27a	0.11	○
実施例 28a	0.10	○
比較例 8a	0.12	×
比較例 9a	0.12	×
比較例 10a	0.12	×
比較例 11a	0.13	×
比較例 12a	0.12	×
比較例 13a	0.12	×
比較例 14a	0.12	△

30

40

【 0 2 3 2 】

参考例 29a ~ 30a 及び実施例 31a ~ 34a

50

(感放射線性樹脂組成物の調製と評価：A r F エキシマレーザー露光)

表 - 6 に示した樹脂 2 g、光酸発生剤、酸分解性溶解阻止化合物 2 0 0 m g、有機塩基性化合物 5 m g、及びフルオロ脂肪族基含有高分子化合物を所定量配合し、それぞれ固形分重量%の割合で P G M E A に溶解した後、0 . 1 μm のマイクロフィルターで濾過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 2 3 3 】

【表 6】

表-6 ポジ型フォトレジスト組成物の処方（実施例、参考例及び比較例の処方）

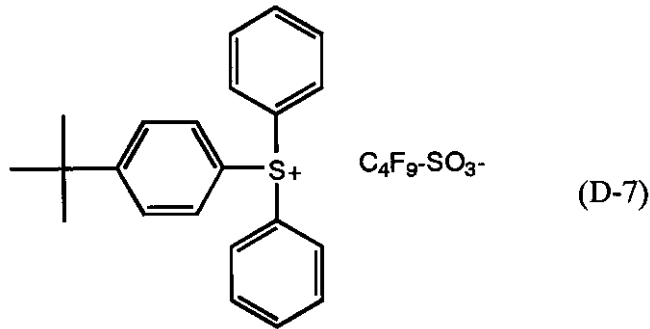
	樹脂	酸分解性溶解阻止化合物	光酸発生剤（添加量）	有機塩基化合物	フルオロ脂肪族基含有高分子化合物 (ppm) *
参考例 29a	R-9	なし	D-7 45mg	なし	P-3 (100ppm)
参考例 30a	R-9	なし	D-8 45mg	E-1	P-6 (20ppm)
実施例 31a	R-9	なし	D-9 60mg	E-2	P-1 2 (150ppm)
実施例 32a	R-9	なし	D-7 45mg	E-1	P-1 4 (500ppm)
実施例 33a	R-9	I-4 200mg	D-8 45mg	E-3	P-1 6 (500ppm)
実施例 34a	R-9	I-4 200mg	D-9 40mg	E-1	P-1 9 (5ppm)
比較例 15a	R-9	なし	D-7 45mg	E-3	なし
比較例 16a	R-9	なし	D-8 60mg	E-2	P R-1 (50ppm)
比較例 17a	R-9	なし	D-9 45mg	E-3	P R-2 (150ppm)
比較例 18a	R-9	I-4 200mg	D-7 40mg	E-1	P R-3 (1000ppm)
比較例 19a	R-9	I-4 200mg	D-8 45mg	E-2	P R-4 (500ppm)

*：樹脂に対する添加濃度 ppm

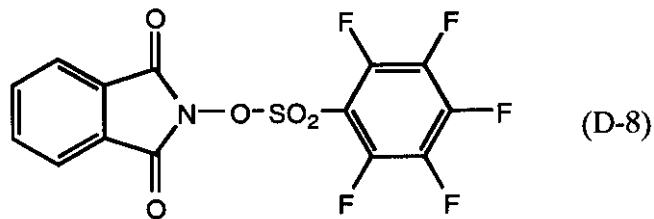
【 0 2 3 4 】

【化 7 4】

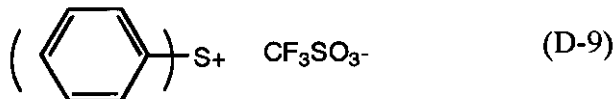
光酸発生剤



10



20



【 0 2 3 5 】

シリコンウエハー上にシプレー社製反射防止膜 A R - 1 9 を塗布し、2 1 5 で 9 0 秒間ベークし 8 5 0 Å の膜厚で塗布した。このようにして得られた基板上に上記で調製したレジスト液を塗布、1 3 5 で 9 0 秒ベークし 0 . 3 0 μm の膜厚を得た。

30

こうして得られたウエハーを A r F エキシマレーザーステッパー（I S I 社製 A r F 露光機 9 3 0 0 ）に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で 1 5 0 、9 0 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液（2 . 3 8 重量％）で 6 0 秒間現像し、超純水でリンス、乾燥してパターンを得た。

【 0 2 3 6 】

ラインアンドスペースパターンでは 0 . 1 6 μm を 1 : 1 で設計寸法に解像する最小照射量を感度とし、該照射量での解像できる最小サイズを解像度とした。

また、同時に、0 . 1 2 μm の孤立ライン（ピッチ 1 : 1 0 ）パターンの残りを観察し、パターン飛びが全くないものを、1 / 2 以上残っているものを、大部分のパターンが剥がれ消失しているものを × とした。

40

【 0 2 3 7 】

【表 7】

表—7 レジスト性能の評価結果

	解像力 μm	孤立ライン飛び
参考例 29a	0.13	○
参考例 30a	0.13	○
実施例 31a	0.125	○
実施例 32a	0.125	○
実施例 33a	0.13	○
実施例 34a	0.13	○
比較例 15a	0.14	×
比較例 16a	0.14	×
比較例 17a	0.14	×
比較例 18a	0.145	×
比較例 19a	0.135	△

10

【0238】

本発明により化学増幅型レジストの解像力を向上させ、特に、孤立パターンの飛びを抑制できるレジスト組成物を提供することができることが判る。

【0239】

20

【発明の効果】

本発明は、半導体デバイスの製造において、化学増幅型レジストの解像力を向上させ、特に、孤立パターンの飛びを抑制できるレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 曾呂利 忠弘
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2000-187330(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027