

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4149153号
(P4149153)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.	F 1
GO3F 7/039	(2006.01) GO3F 7/039 601
CO8F 220/18	(2006.01) CO8F 220/18
CO8F 220/28	(2006.01) CO8F 220/28
CO8F 224/00	(2006.01) CO8F 224/00
HO1L 21/027	(2006.01) HO1L 21/30 502R

請求項の数 6 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願2001-300944 (P2001-300944)
(22) 出願日	平成13年9月28日 (2001.9.28)
(65) 公開番号	特開2003-107709 (P2003-107709A)
(43) 公開日	平成15年4月9日 (2003.4.9)
審査請求日	平成17年11月29日 (2005.11.29)

(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(72) 発明者	佐藤 健一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

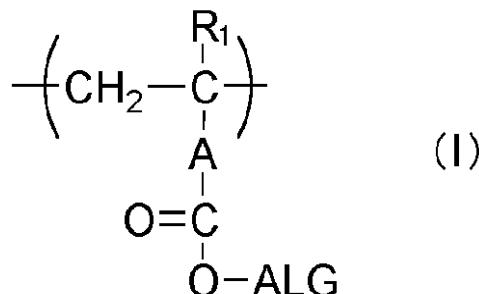
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一般式 (I) で表される繰り返し単位、一般式 (II) で表される繰り返し単位、式 (III) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(但し、下記に示す繰り返し単位を有する樹脂 a を除く)、及び、(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を含有するポジ型レジスト組成物。

【化 1】

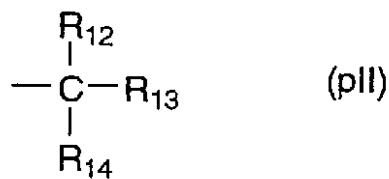


10

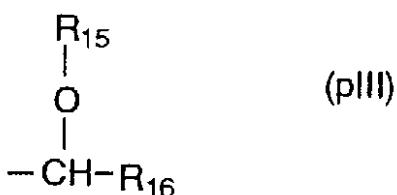
一般式 (I) において、R₁ は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表し、ALG は下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) で表される基のいずれかを表す。

20

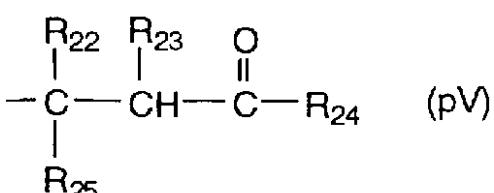
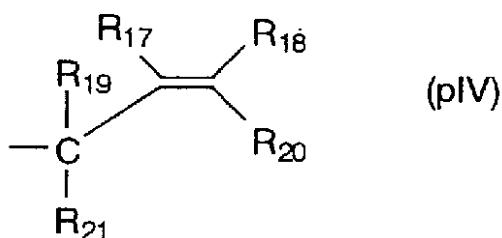
【化2】



10



20



30

式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

40

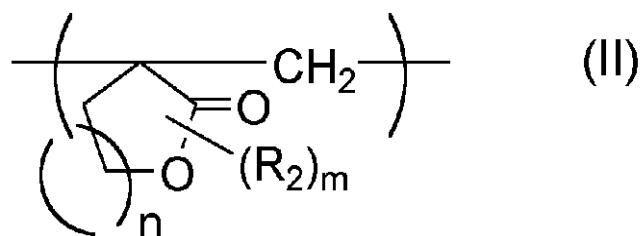
R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、及びR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R₂₂～R₂₅は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成してもよい。

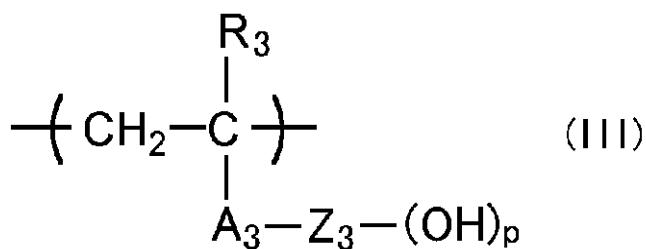
50

【化3】



一般式(II)において、 R_2 はアルキル基を表す。 m は0～4の整数を表す。 n は0～4の整数を表す。 m が2～4であるとき、複数の R_2 は、同じでも異なっていてもよい。

【化4】

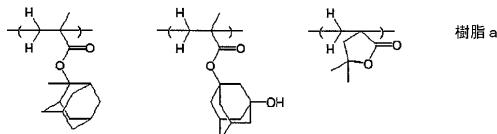


10

20

一般式(III)において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。
 A_3 は単結合又は2価の連結基を表す。
 Z_3 は $p+1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。
 p は1～3の整数を表す。

樹脂aは、下記に示す繰り返し単位を有する樹脂である。
【化5】



30

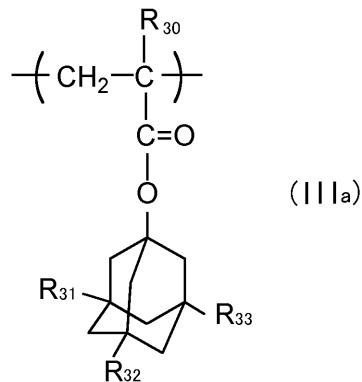
【請求項2】

樹脂(A)が、更に、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

一般式(III)で表される繰り返し単位が下記一般式(IIIa)で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化6】



10

一般式(IIIa)中、 R_{30} は、水素原子又はメチル基を表す。

R_{31} ～ R_{33} は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【請求項4】

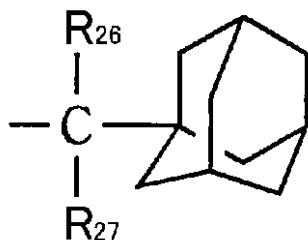
一般式(IIIa)で表される繰り返し単位において、 R_{31} ～ R_{33} のうちの二つが水酸基であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項5】

一般式(I)において、Aが単結合であり、ALGが下記で表される基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化7】



30

R_{26} 及び R_{27} は、各々独立に、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか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】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

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

50

製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】

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

10

【0004】

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

【0005】

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

20

【0006】

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

30

【0007】

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

【0008】

40

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

50

問題がある。

【0009】

特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基と含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【0010】

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

特開平10-130340号公報には、ノルボルネン構造を主鎖に有する特定の繰り返し構造単位を有するターポリマーを含有する化学增幅型のレジストが開示されている。

【0011】

特許第3042618号には、ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共に重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。

【0012】

特開2001-81139号では、主鎖にラクトン骨格など特定の含酸素脂環構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂の使用により、ドライエッチング耐性の改良が提案されている。

【0013】

しかしながら、これら従来のレジスト材料を用いても、ハーフトーン型位相シフトマスクを用いコンタクトホールパターンを形成した際のサイドロープ光に対する耐性は不十分なものであった。そして、解像力とともにコンタクトホールパターン形成時のハーフトーン位相差シフトマスク適性が優れるポジ型組成物が望まれていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、コンタクトホールパターン形成時のハーフトーン位相差シフトマスク適性と解像力に優れたポジ型レジスト組成物、更には、エッチング時のホール変形が少なく、また、アンダー露光時の露光マージンが広いポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学增幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0016】

(1) (A)一般式(I)で表される繰り返し単位、一般式(II)で表される繰り返し単位、式(III)で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(但し、下記に示す繰り返し単位を有する樹脂aを除く)、及び、(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を含有するポジ型レジスト組成物。

【0017】

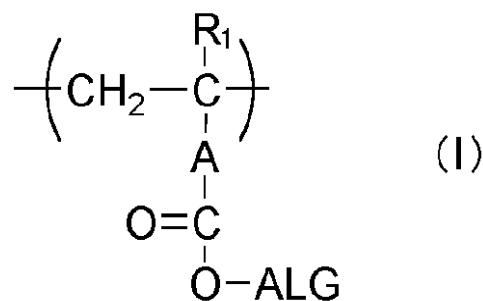
【化7】

10

20

30

40



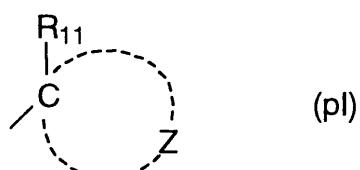
10

【 0 0 1 8 】

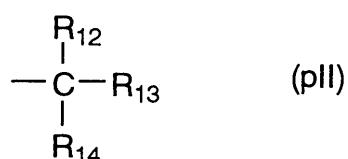
一般式 (I) において、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 $A_1 L G$ は下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) のいずれかを表す。

【 0 0 1 9 】

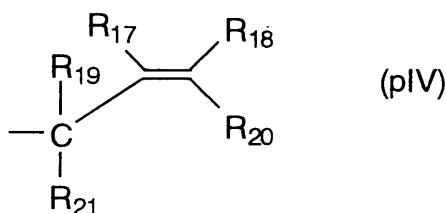
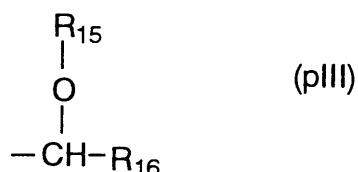
【化 8】



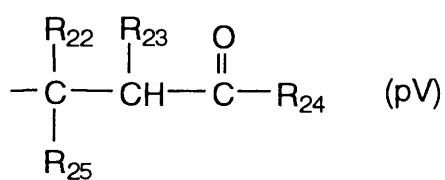
20



30



40



【 0 0 2 0 】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を

50

形成するのに必要な原子団を表す。

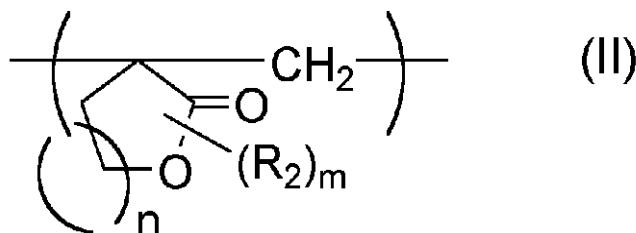
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0021】

【化9】

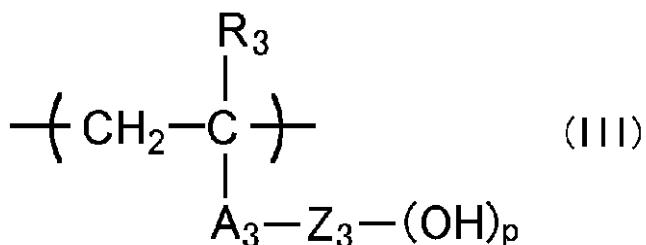


【0022】

一般式(II)において、 R_2 はアルキル基を表す。 m は0～4の整数を表す。 n は0～4の整数を表す。 m が2～4であるとき、複数の R_2 は、同じでも異なっていてもよい。

【0023】

【化10】



【0024】

一般式(III)において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

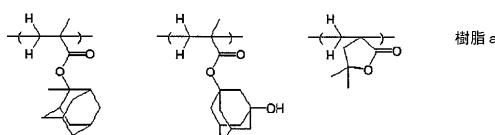
A_3 は単結合又は2価の連結基を表す。

Z_3 は $p+1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。

p は1～3の整数を表す。

樹脂aは、下記に示す繰り返し単位を有する樹脂である。

【化8】



【0025】

(2) 樹脂(A)が、更に、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位を含有することを特徴とする前記(1)に記載

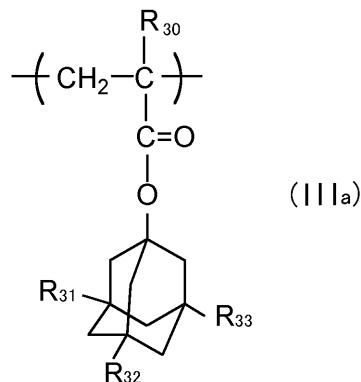
50

のポジ型レジスト組成物。

(3) 一般式(III)で表される繰り返し単位が下記一般式(IIIa)で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0026】

【化11】



【0027】

一般式(IIIa)中、R₃₀は、水素原子又はメチル基を表す。

R₃₁～R₃₃は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。 20

【0028】

(4) 一般式(IIIa)で表される繰り返し単位において、R₃₁～R₃₃のうちの二つが水酸基であることを特徴とする上記(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

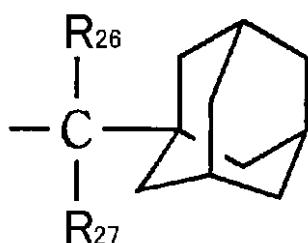
【0029】

(5) 一般式(I)において、Aが単結合であり、ALGが下記で表される基であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

【化12】

30



【0031】

R₂₆及びR₂₇は、各々独立に、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 40

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

(1) (A)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

【0033】

本発明における(A)樹脂としては、上記した一般式(I)で表される酸分解性基含有繰り返し単位を含有することを要件とする。一般式(I)において、Rは水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは上記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む基である。 50

【0034】

Aの連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

- [C (R_b)(R_c)]_r -

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

10

【0035】

一般式（pI）～（pV）において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

20

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

【0036】

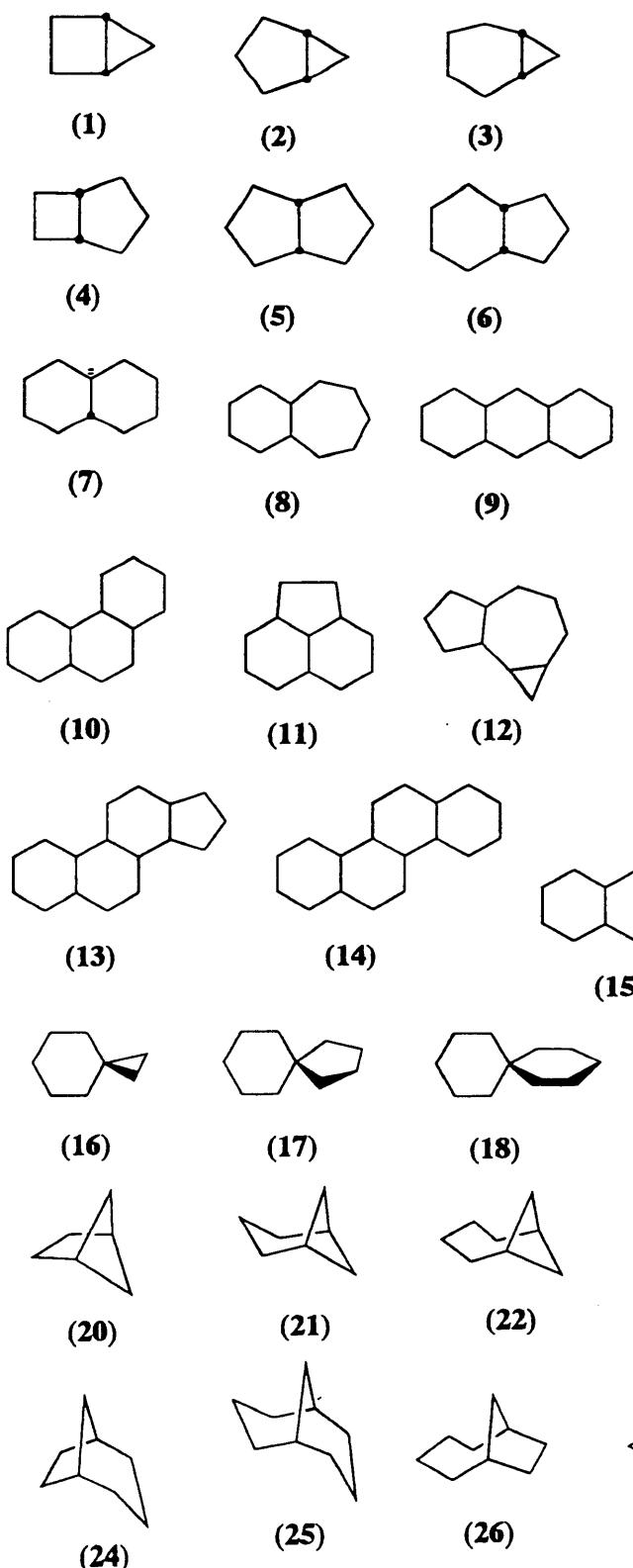
R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

30

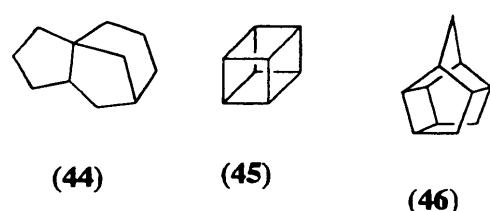
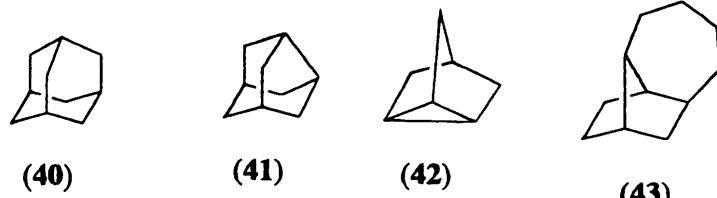
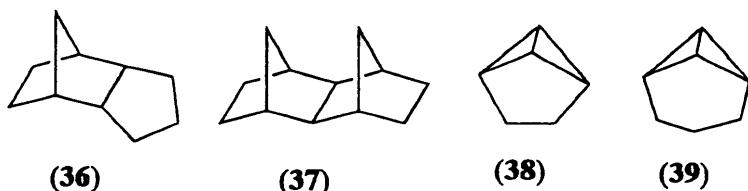
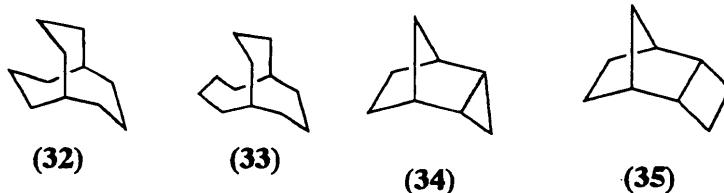
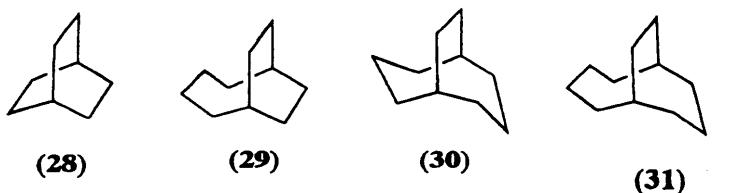
以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0037】

【化13】



【 0 0 3 8 】
【 化 1 4 】



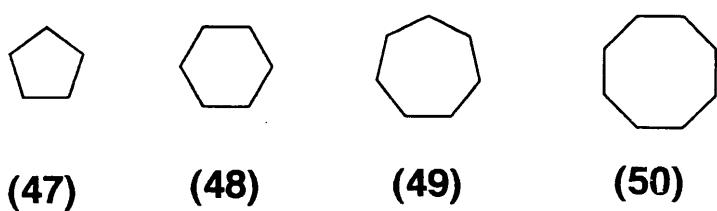
【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】

10

20

30



【 0 0 4 0 】

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

40

【 0 0 4 1 】

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

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。

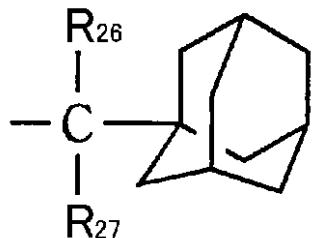
上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。

【0042】

尚、走査型電子顕微鏡で観察時のパターンサイズの変動が少ない点（SEM耐性）から、一般式（I）において、Aが単結合であり、ALGが下記で表される基である繰り返し単位が特に好ましい。

【0043】

【化16】



10

20

【0044】

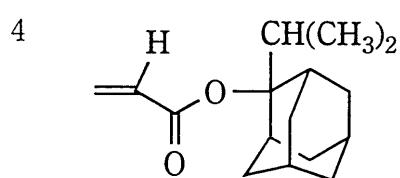
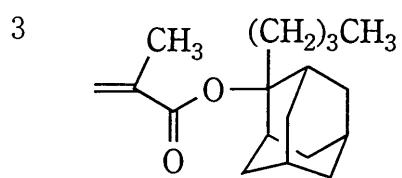
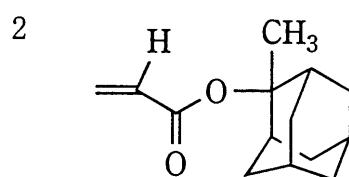
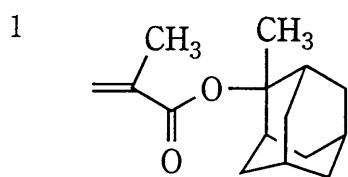
R₂₆及びR₂₇は、各々独立に、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

【0045】

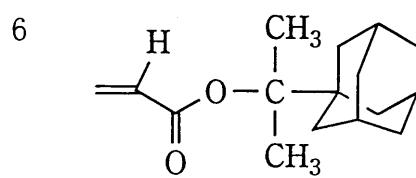
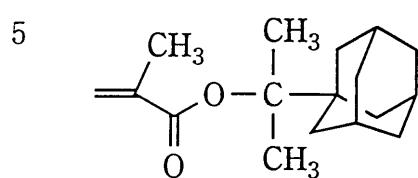
以下、一般式（I）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0046】

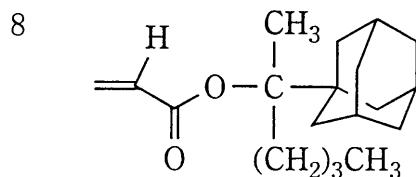
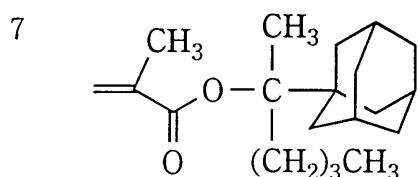
【化17】



10



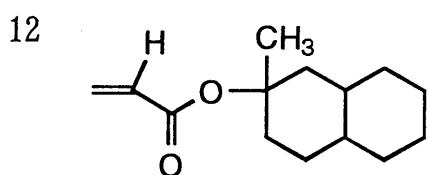
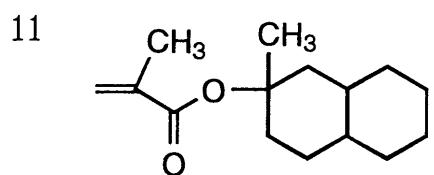
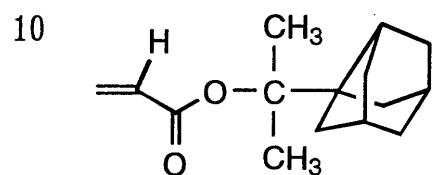
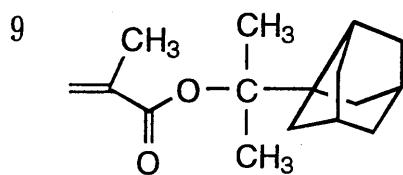
20



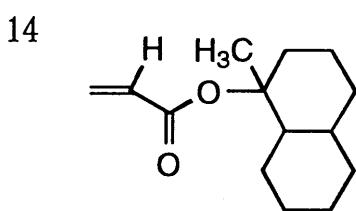
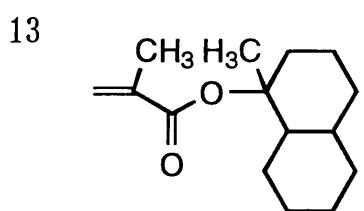
30

【 0 0 4 7 】

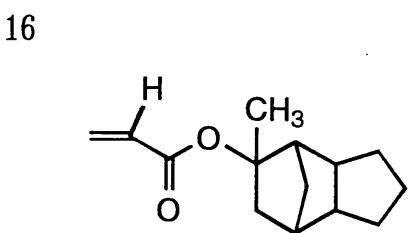
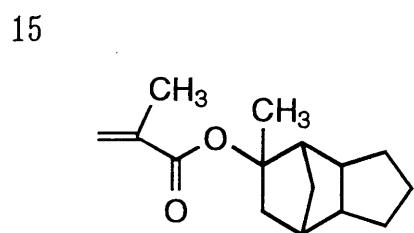
【 化 1 8 】



10



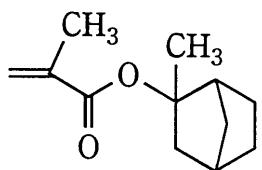
20



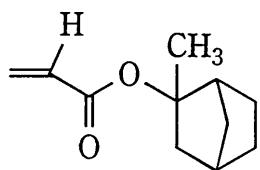
30

【 0 0 4 8 】
【 化 1 9 】

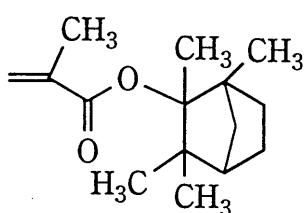
17



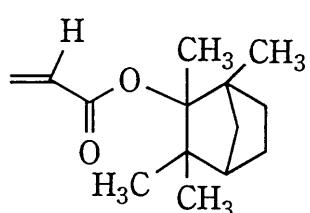
18



19

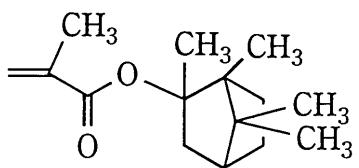


20

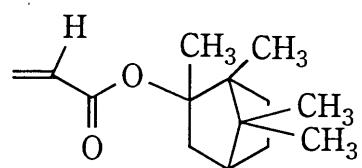


10

21

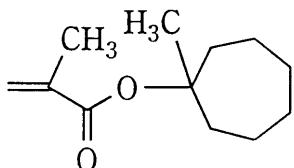


22

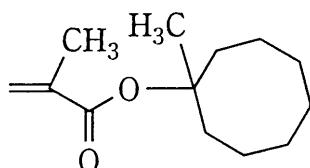


20

23



24

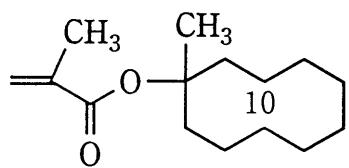


30

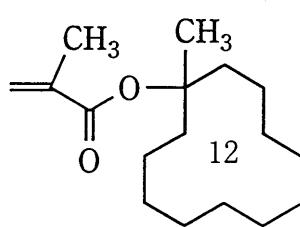
【0 0 4 9】

【化20】

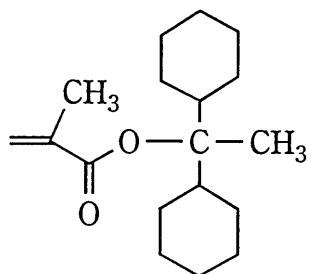
25



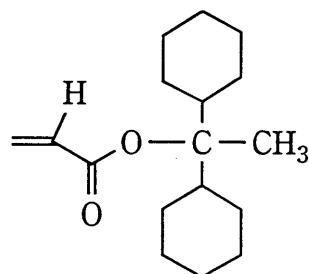
26



27

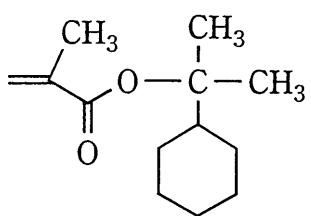


28

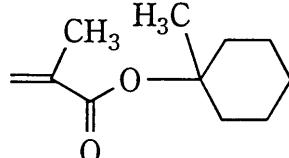


10

29



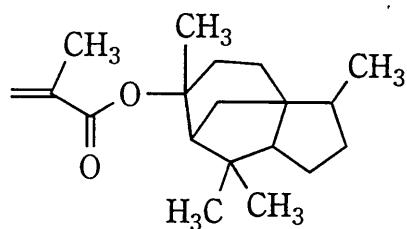
30



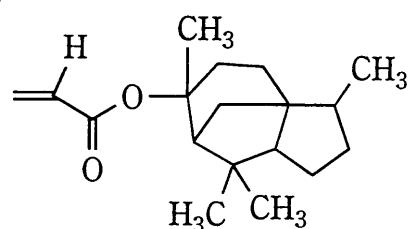
20

【 0 0 5 0 】
 【 化 2 1 】

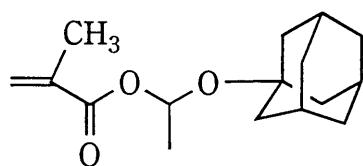
31



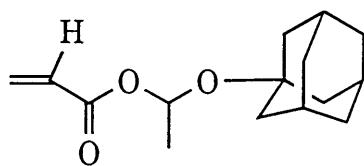
32



33

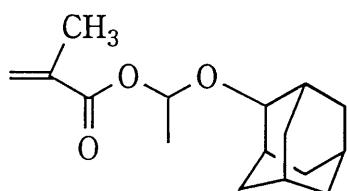


34

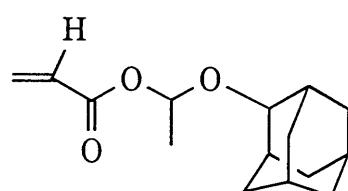


10

35



36

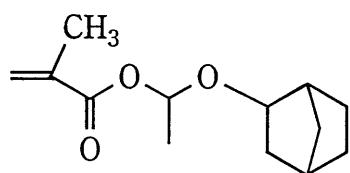


20

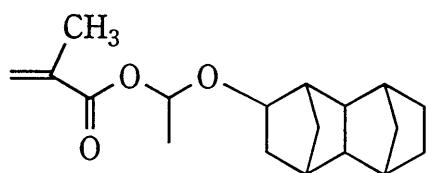
【 0 0 5 1 】

【 化 2 2 】

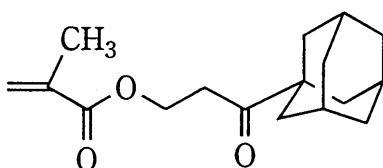
37



38

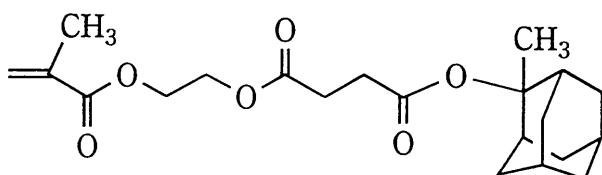


39



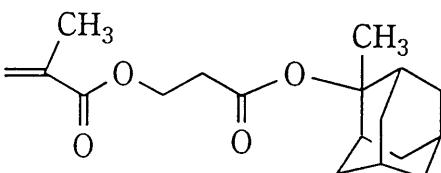
10

40



20

41



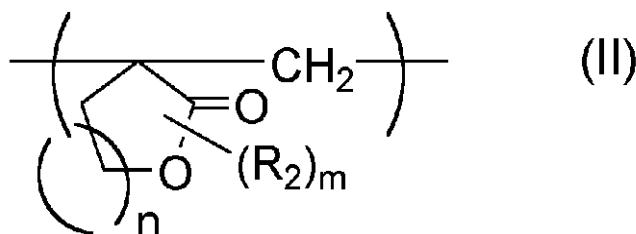
30

【0052】

次に、一般式 (II) で表される 2 - メチレンラクトン構造を有する繰り返し単位について説明する。

【0053】

【化23】



40

【0054】

一般式 (II)において、 R_2 はアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5、特に好ましくは炭素数 1 ~ 3）を表す。 m は、0 ~ 4 の整数、好ましくは 0 ~ 2 を表す。 n は 0 ~ 4 の整数を表す。 m が 2 ~ 4 であるとき、複数の R_2 は、同じでも異なっていてもよい。

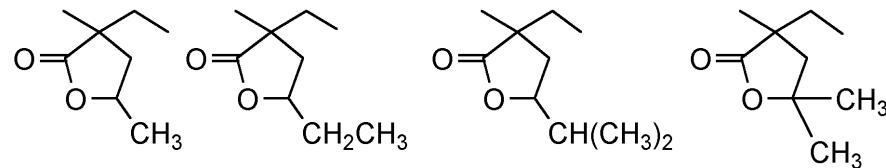
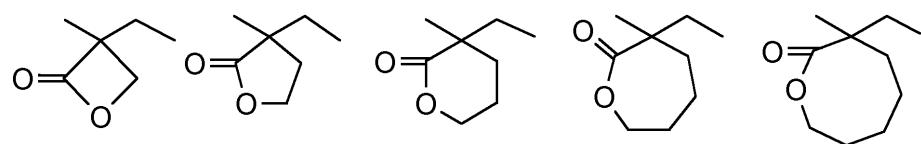
【0055】

50

以下に一般式(II)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0056】

【化24】



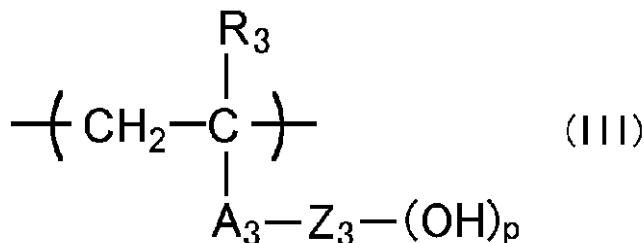
10

【0057】

次に、一般式(III)で表される繰り返し単位について説明する。

【0058】

【化25】



20

【0059】

一般式(III)において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

A_3 は単結合又は2価の連結基を表す。

30

Z_3 は $p+1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。

p は1~3の整数を表す。

即ち、 $-\text{Z}_3-(\text{OH})_p$ は、脂環式炭化水素基に水酸基が p 個置換した基を表す。

【0060】

A_3 の2価の連結基としては、一般式(I)における A と同様のものを挙げることができ、好ましい基についても同様である。

Z_3 の脂環式炭化水素基としては、一般式(I)における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ としての脂環式炭化水素基を挙げることができ、好ましい基についても同様である。

p 個の水酸基は、 Z_3 の脂環式炭化水素基自体、及び、脂環式炭化水素が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

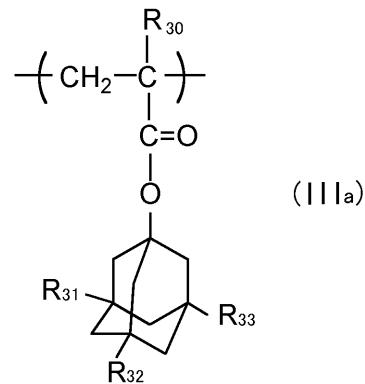
40

【0061】

尚、アンダー露光によるラインパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式(III)で表される繰り返し単位として、下記一般式(IIIa)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0062】

【化26】



10

【0063】

一般式(IIIa)中、R₃₀は、水素原子又はメチル基を表す。

R₃₁～R₃₃は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【0064】

また、アンダー露光によるホールパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式(IIIa)で表される繰り返し単位において、R₃₁～R₃₃のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

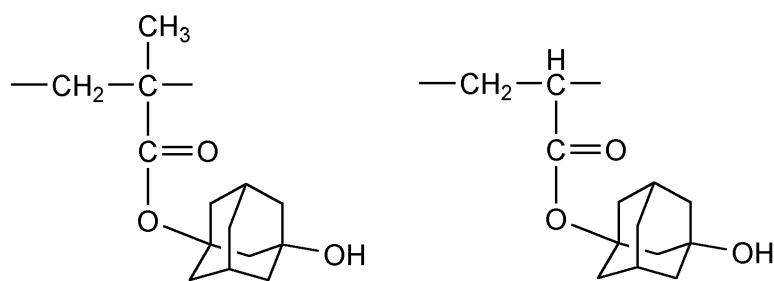
20

【0065】

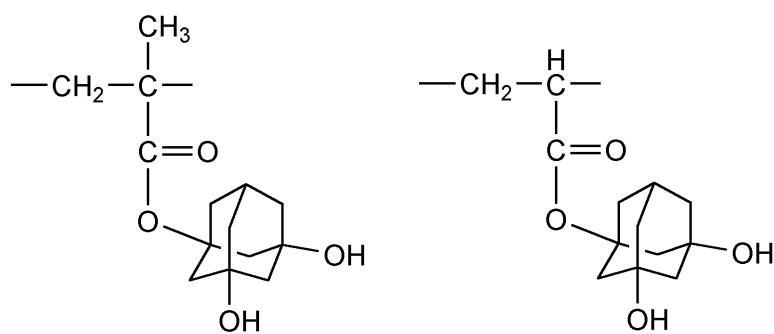
以下に一般式(III)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0066】

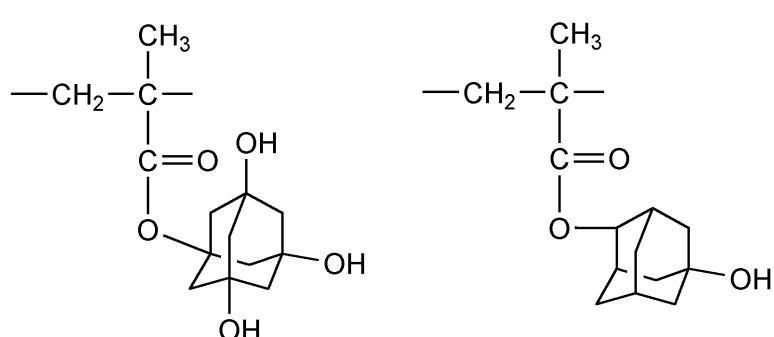
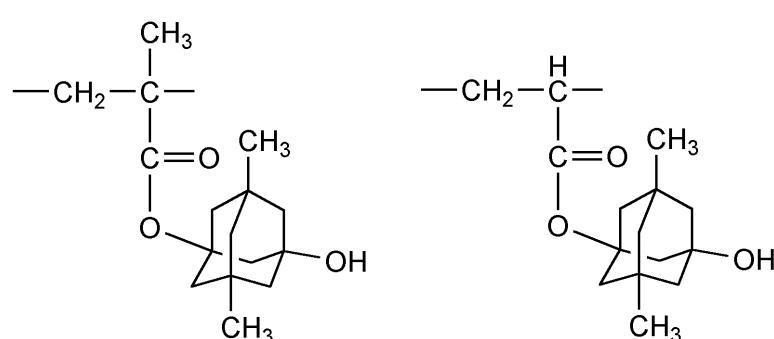
【化27】



10



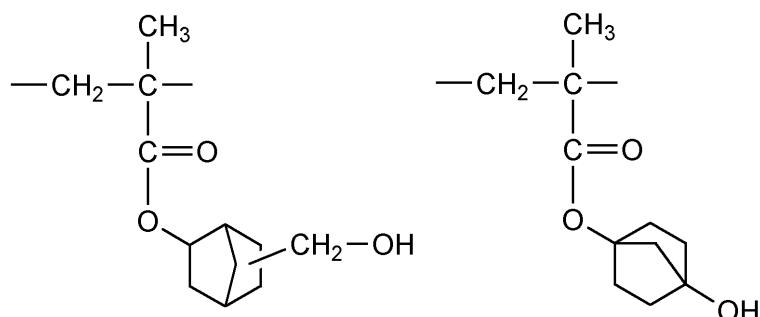
20



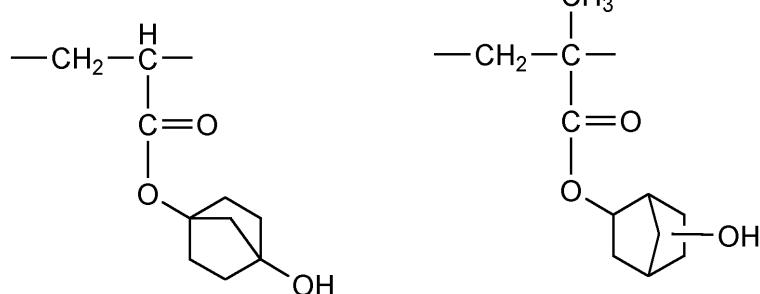
30

【0067】
【化28】

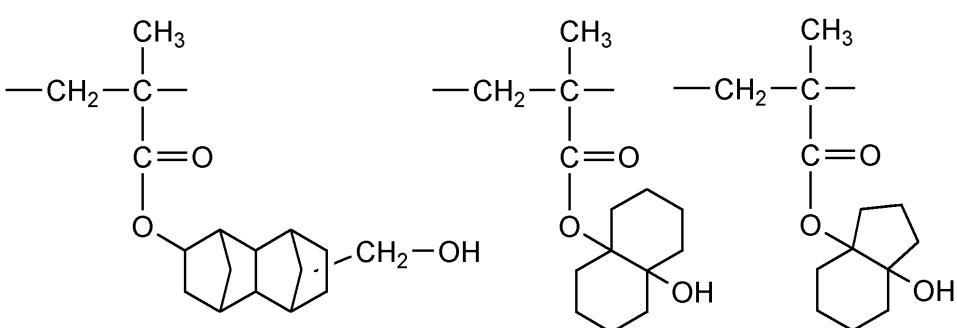
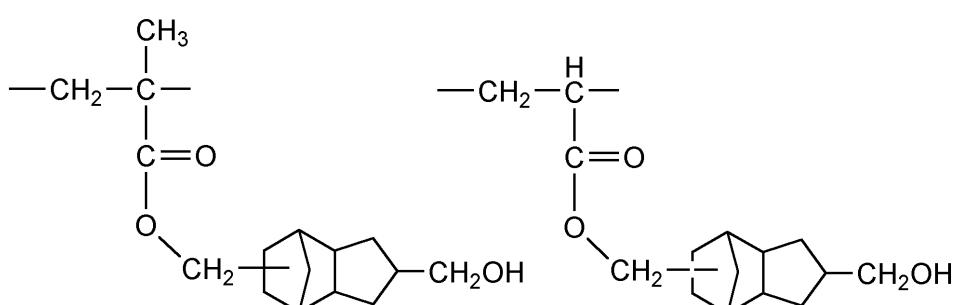
40



10



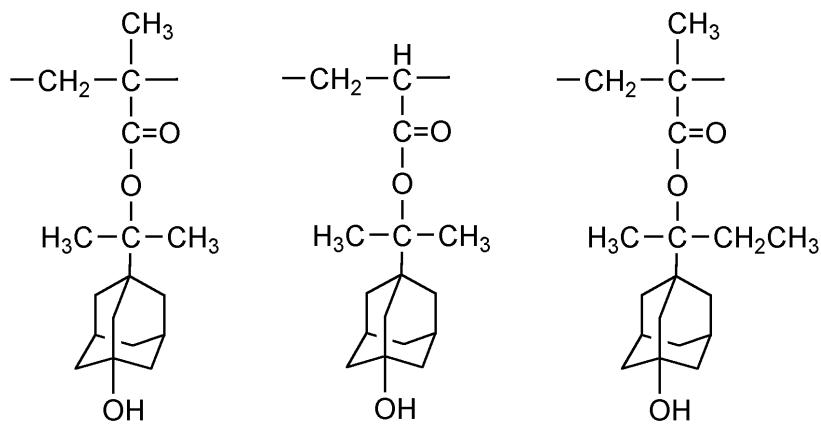
20



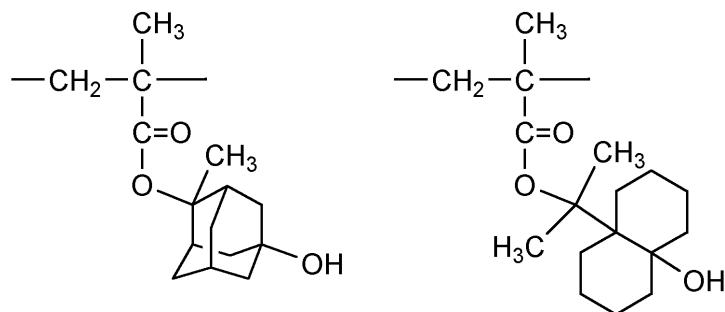
30

【 0 0 6 8 】

【 化 2 9 】



10



20

【0069】

また、本発明の組成物に添加される樹脂は、エッティング時のホール変形を抑制する点で、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位を挙げることができる。

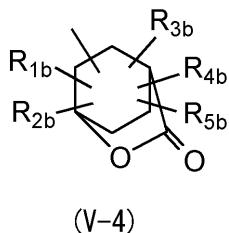
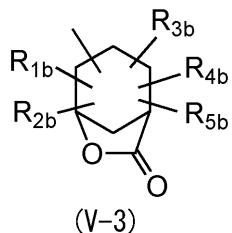
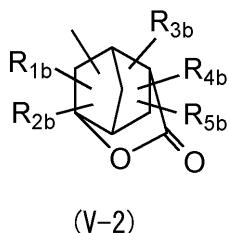
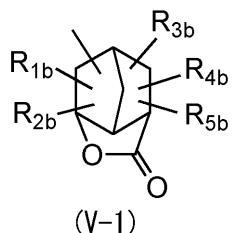
【0070】

例えば、シクロヘキサンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V-1) 及び (V-2) で表される基を有する繰り返し単位、ノルボルナンラクトンを有する繰り返し単位としては下記一般式 (V-3) 及び (V-4) で表される基を有する繰り返し単位、アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V-I) で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0071】

【化30】

30



10

【 0 0 7 2 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

20

【 0 0 7 3 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、R_{1b} ~ R_{5b} におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【 0 0 7 4 】

R_{1b} ~ R_{5b} におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

30

R_{1b} ~ R_{5b} におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} ~ R_{5b} は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

40

【 0 0 7 5 】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

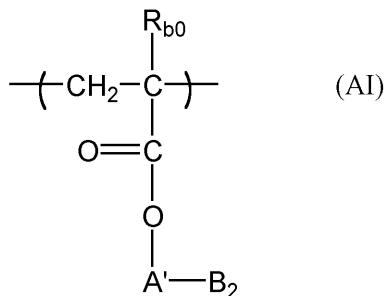
【 0 0 7 6 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

【化 3 1】

50



10

【0078】

一般式(AI)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)~(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

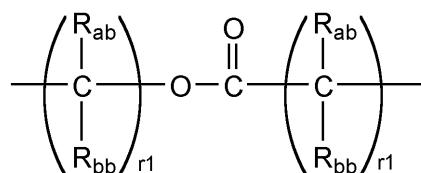
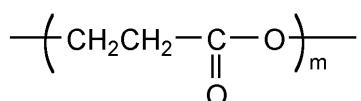
A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

20

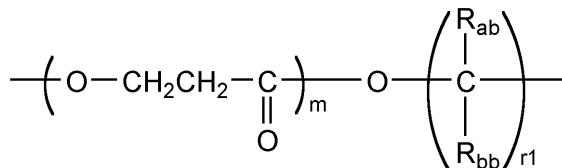
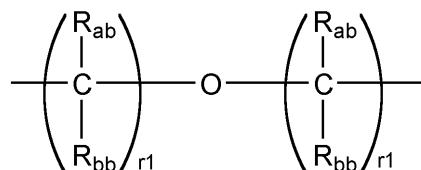
B_2 は、一般式(V-1)~(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0079】

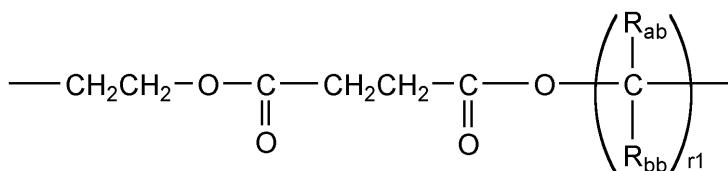
【化32】



30



40



50

【0080】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。

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

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 10

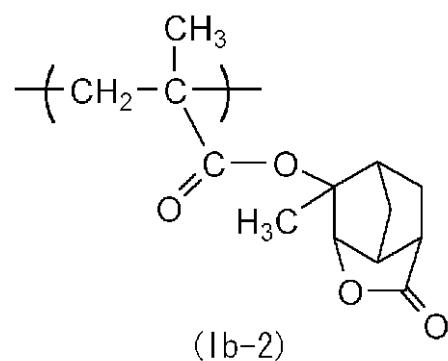
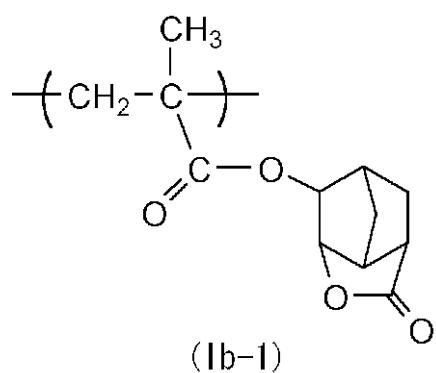
r_1 は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0081】

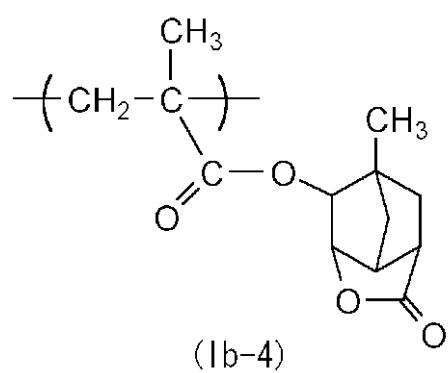
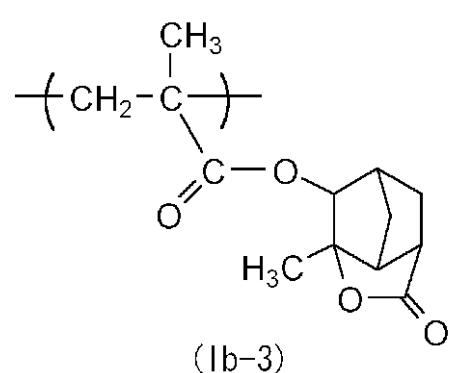
以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0082】

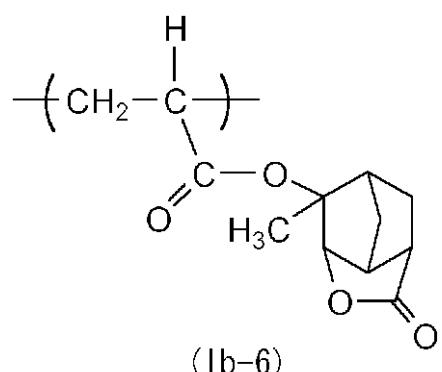
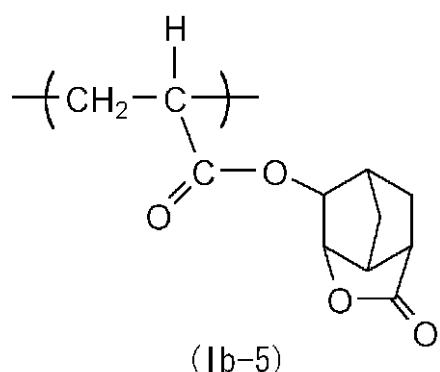
【化33】



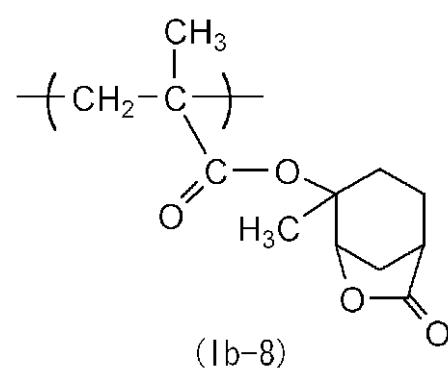
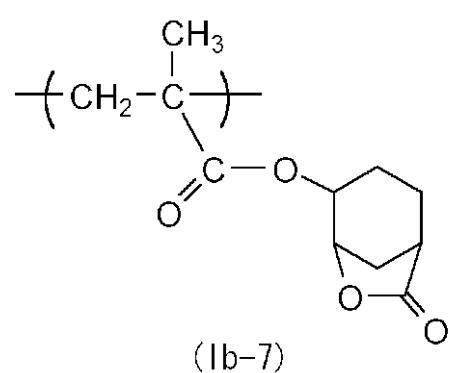
10



20

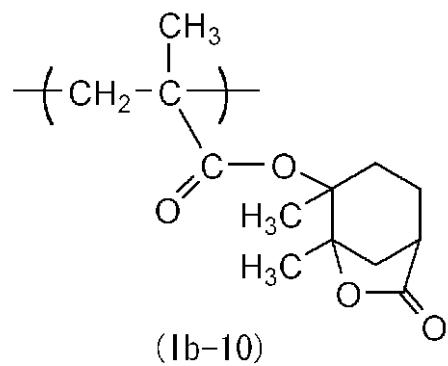
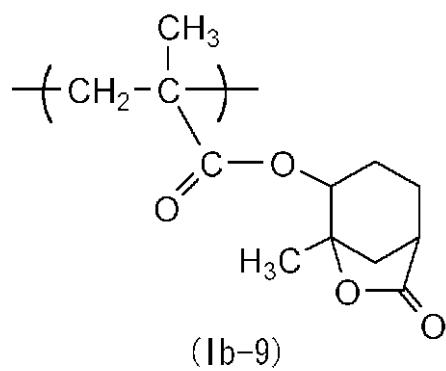


30

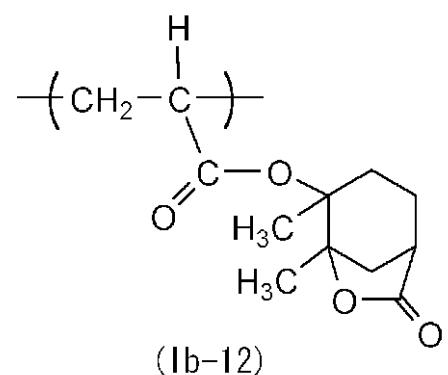
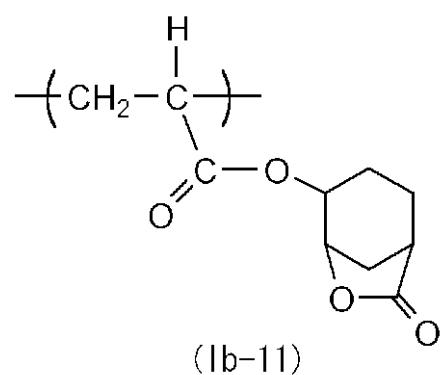


40

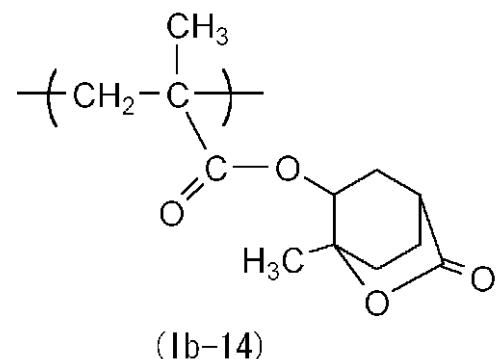
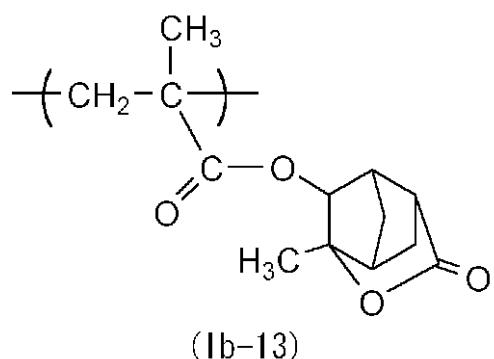
【 0 0 8 3 】
【 化 3 4 】



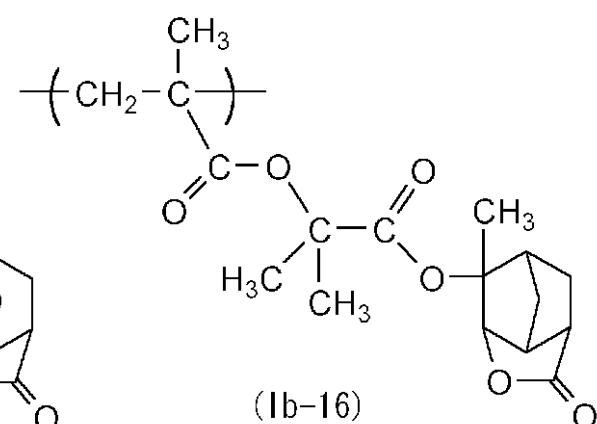
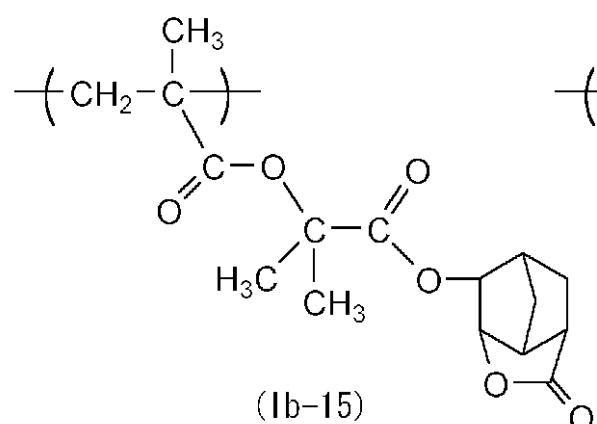
10



20



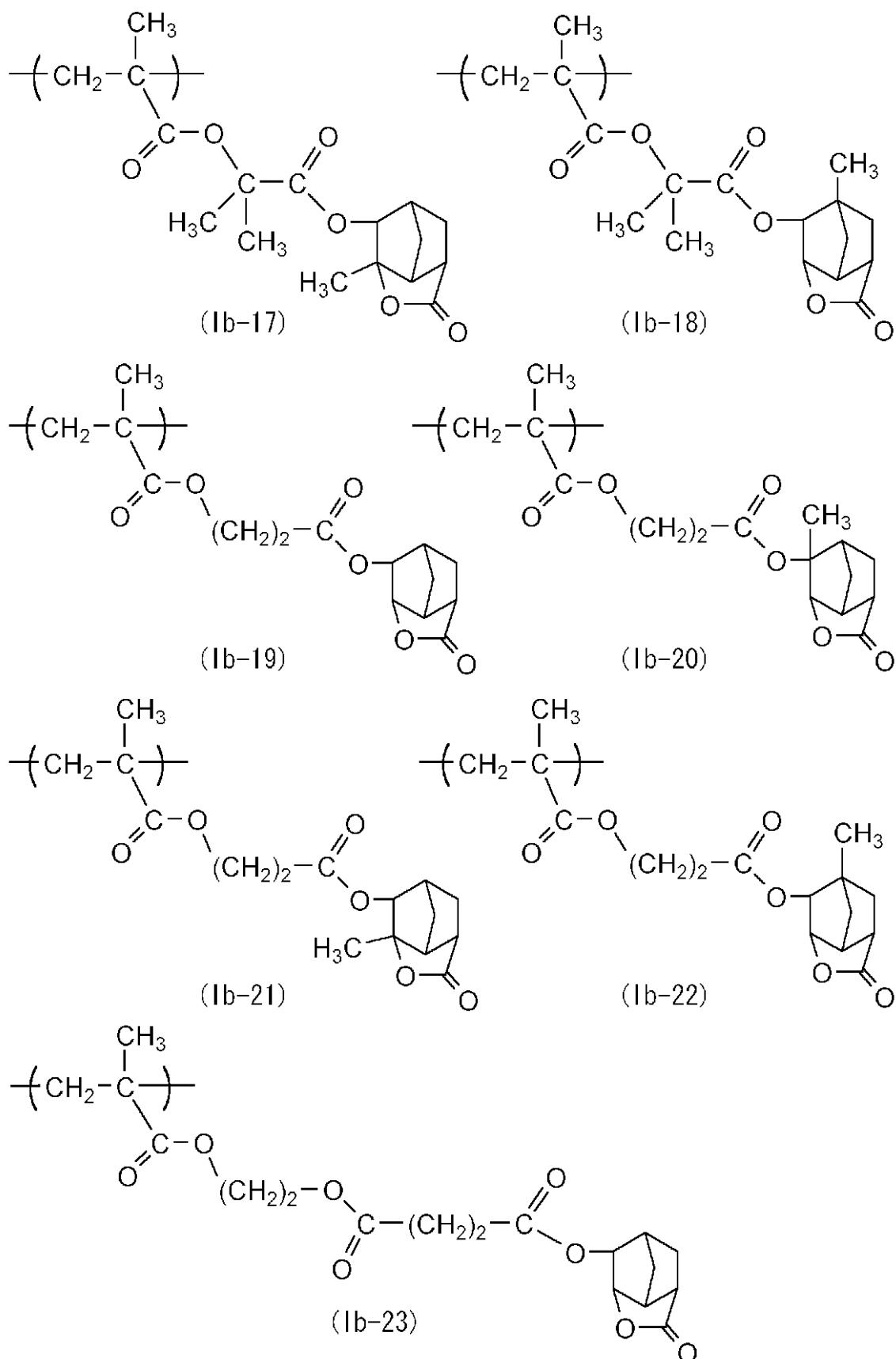
30



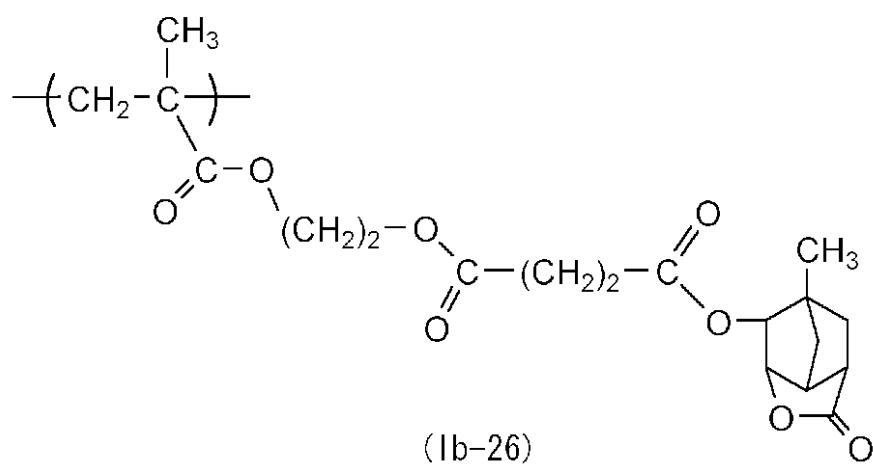
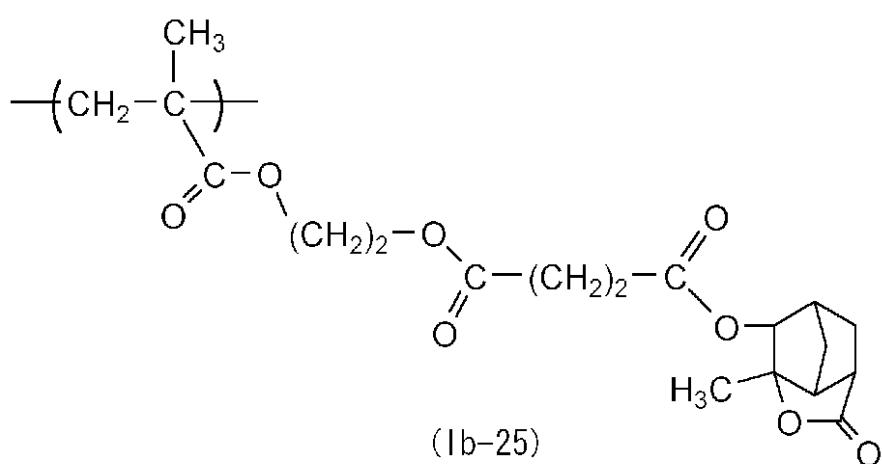
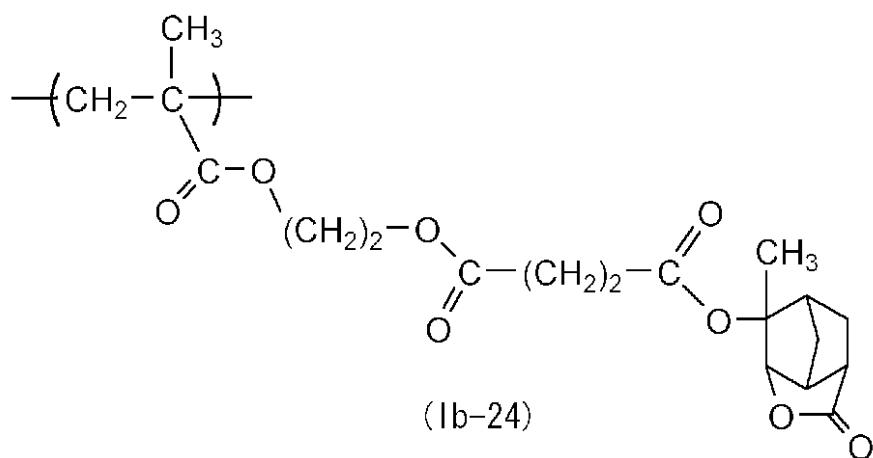
40

【 0 0 8 4 】

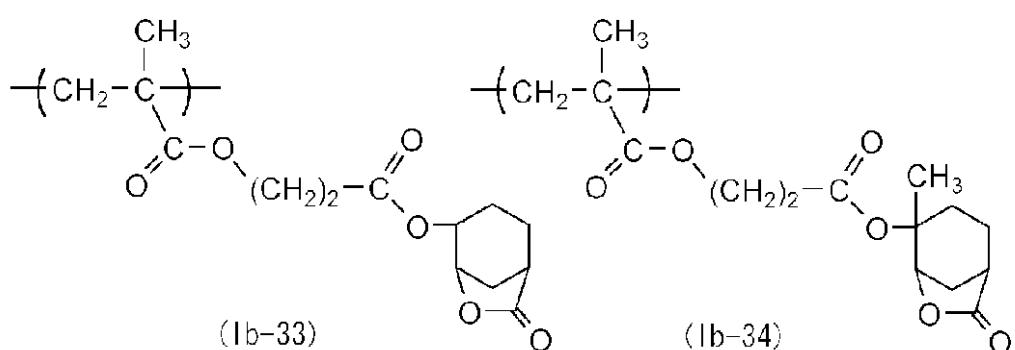
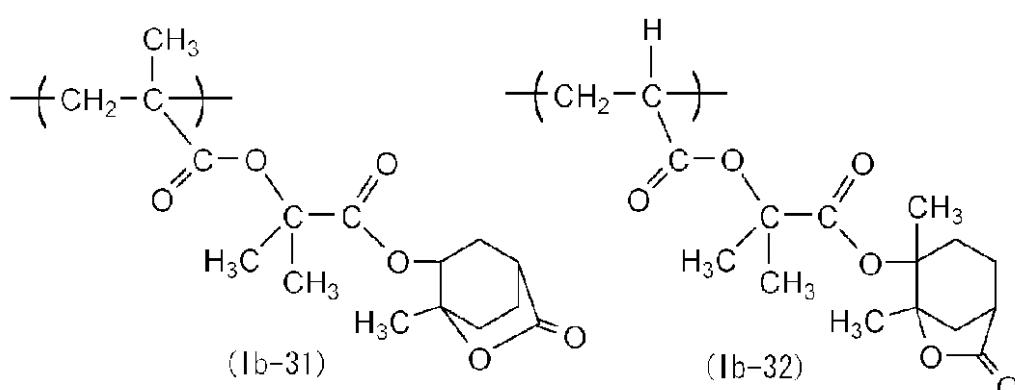
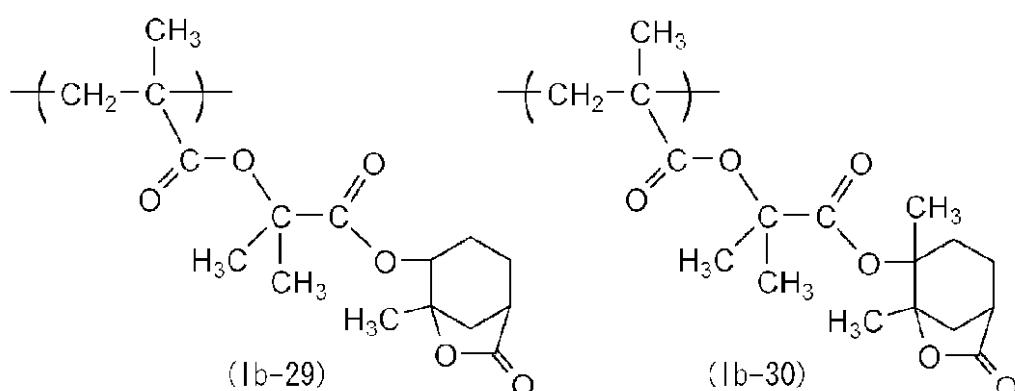
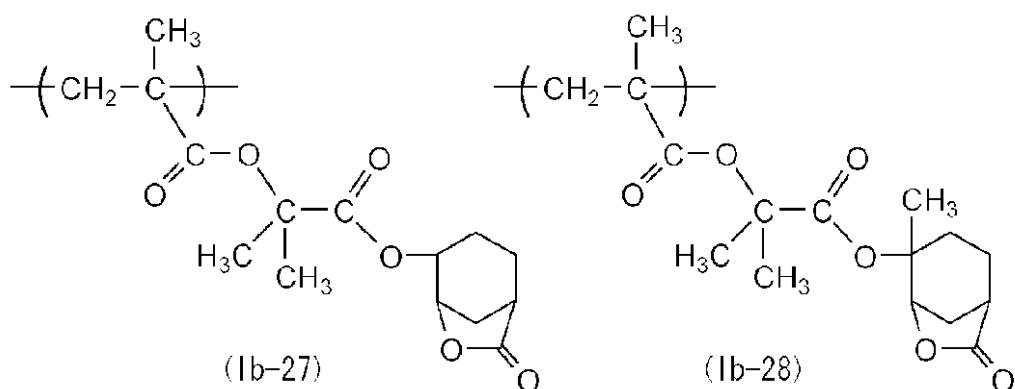
【 化 3 5 】



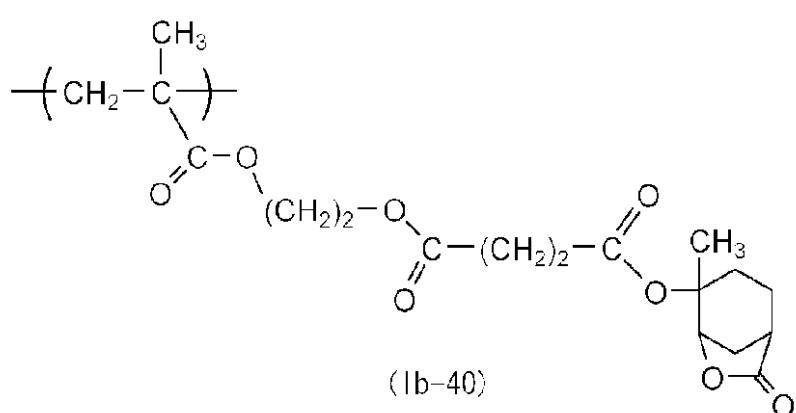
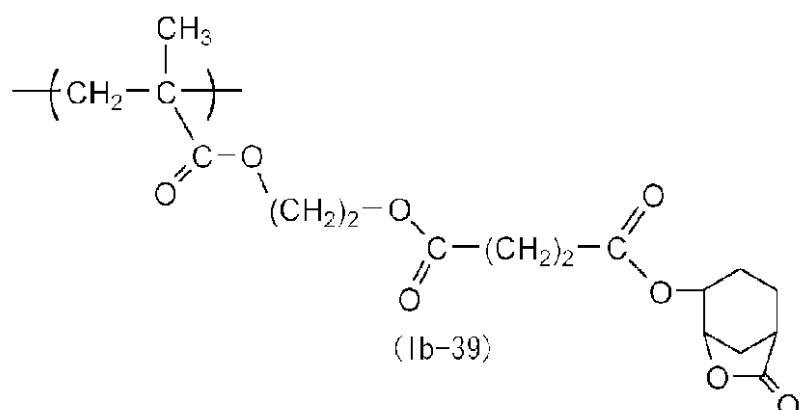
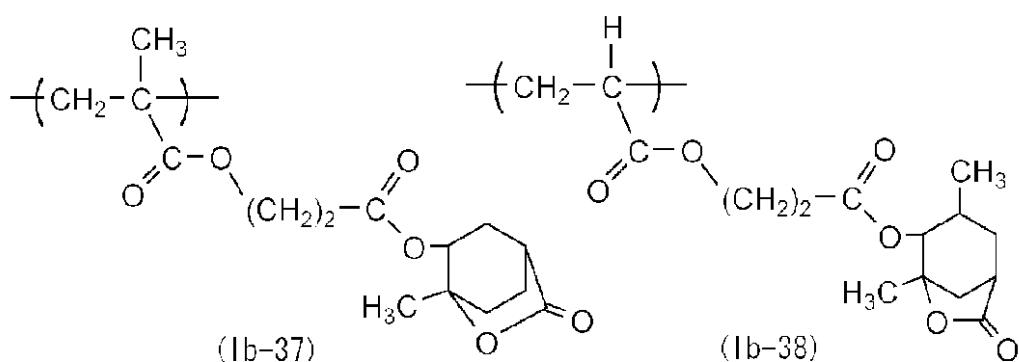
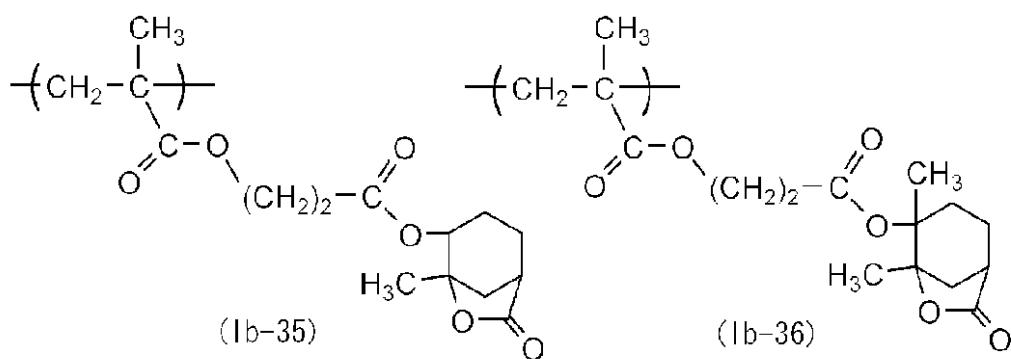
【 0 0 8 5 】
【 化 3 6 】



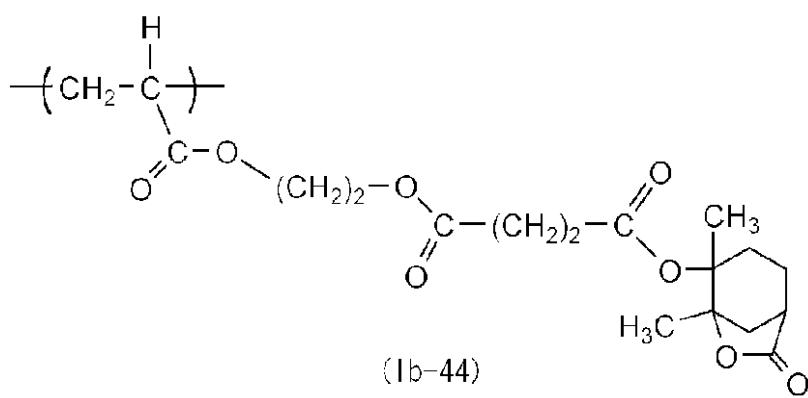
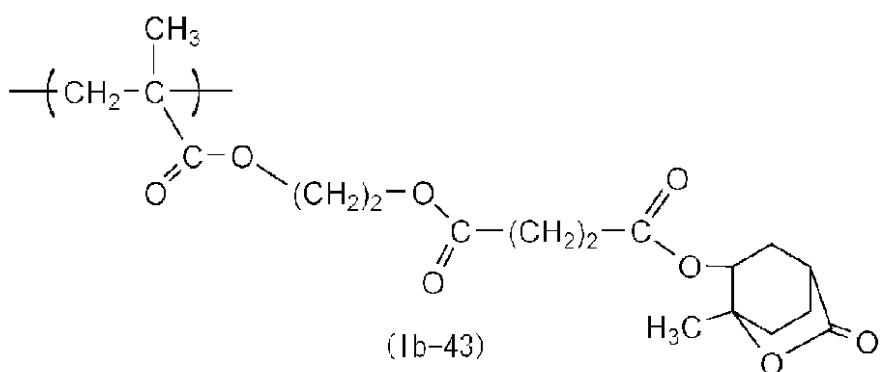
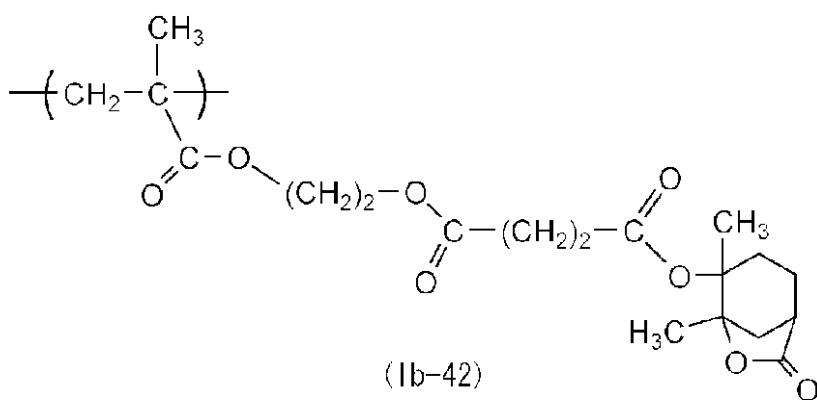
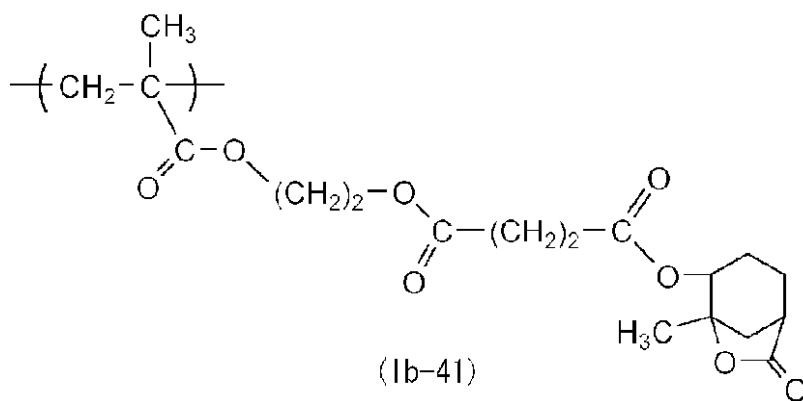
【 0 0 8 6 】
【 化 3 7 】



【 0 0 8 7 】
【 化 3 8 】



【0088】
【化39】

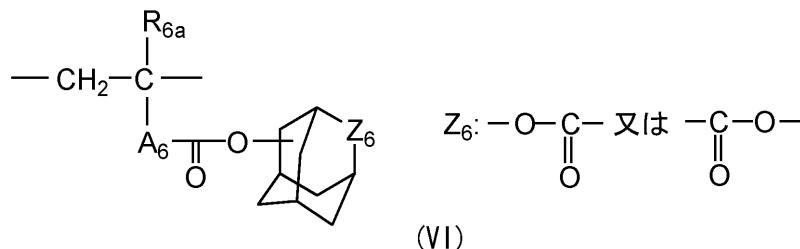


【0089】

アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0090】

【化40】



【0091】

10

一般式（V I）において、 A_6 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单独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0092】

一般式（V I）において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

- [C(Rnf)(Rng)]^r -

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

20

【0093】

一般式（V I）において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

30

【0094】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシリル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-C(=O)NH₂SO₃CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0095】

一般式（V I）において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

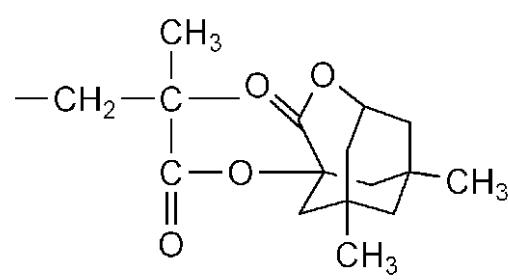
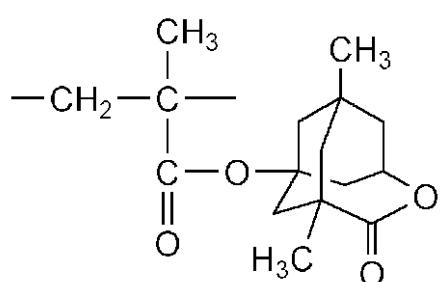
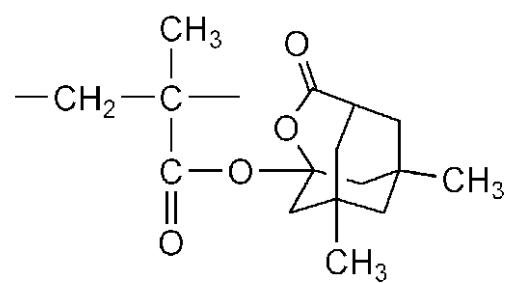
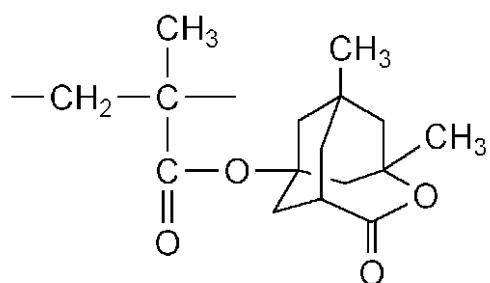
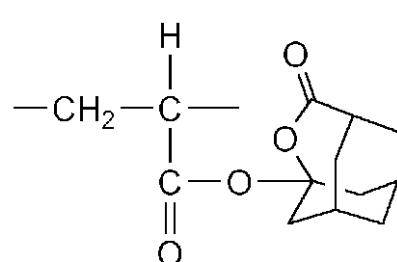
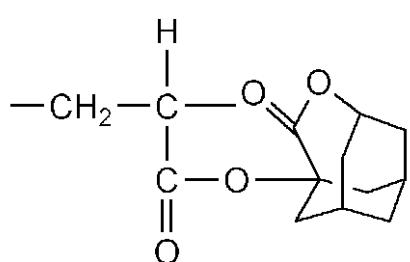
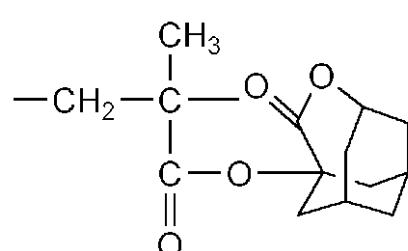
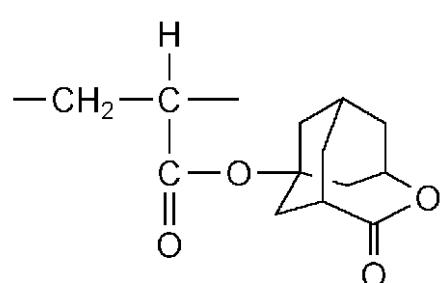
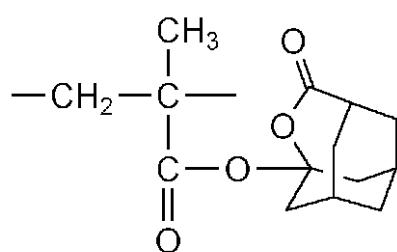
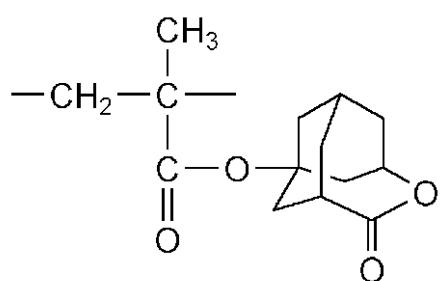
40

【0096】

以下に、一般式（V I）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

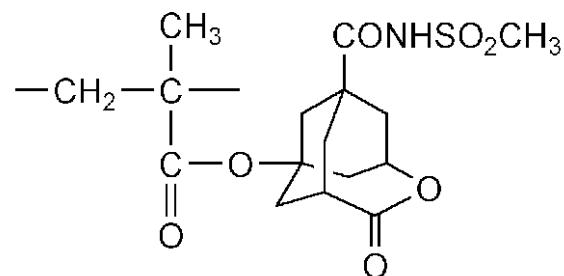
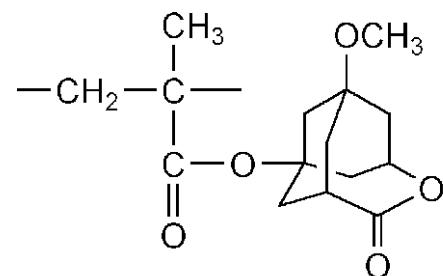
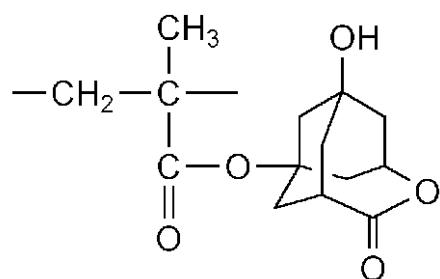
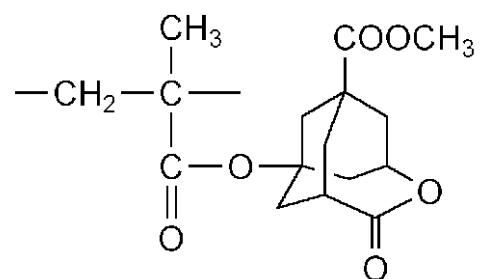
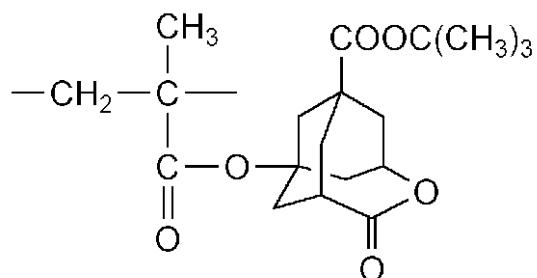
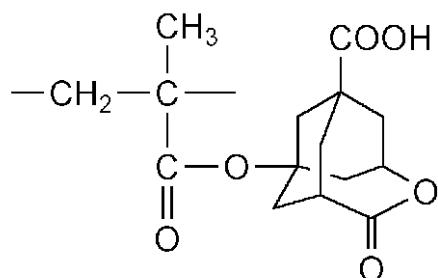
【0097】

【化41】



【 0 0 9 8 】

【 化 4 2 】

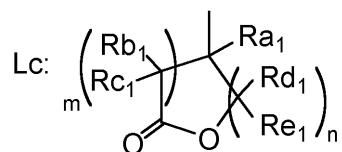
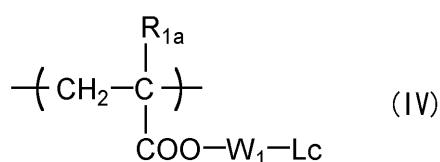


【0099】

本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0100】

【化43】



【0101】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、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。

$\text{R}_{a1}, \text{R}_{b1}, \text{R}_{c1}, \text{R}_{d1}, \text{R}_{e1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0102】

$\text{R}_{a1} \sim \text{R}_{e1}$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げ

10

20

30

40

50

ることができる。

【0103】

一般式(IV)において、W₁のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

- [C(Rf)(Rg)]_{r₁}-

上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

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

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

r₁は1~10の整数である。

【0104】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキカルボニル基、アシル基が挙げられる。

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

【0105】

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

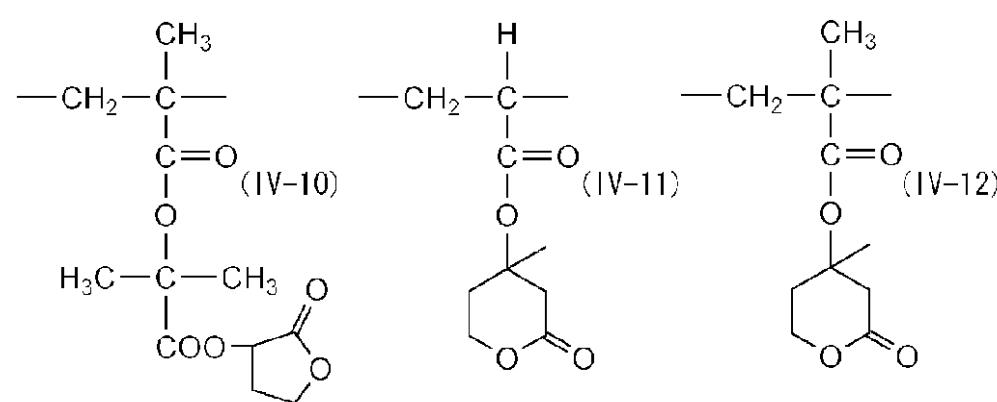
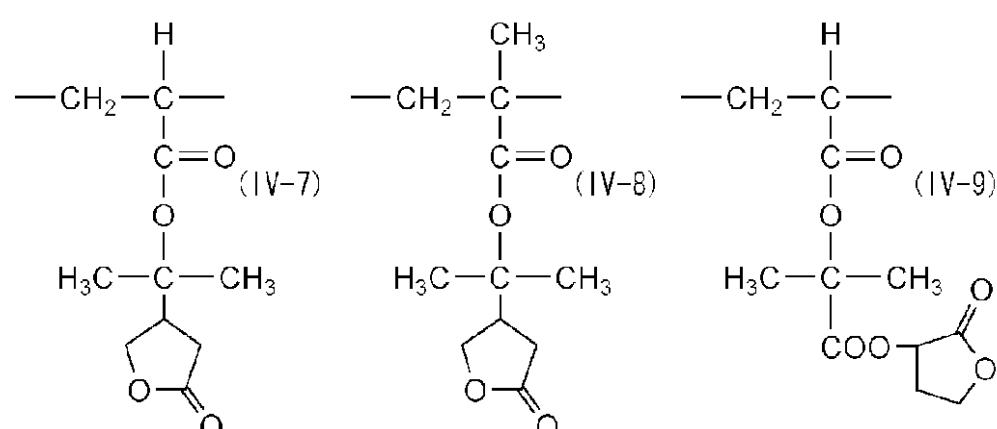
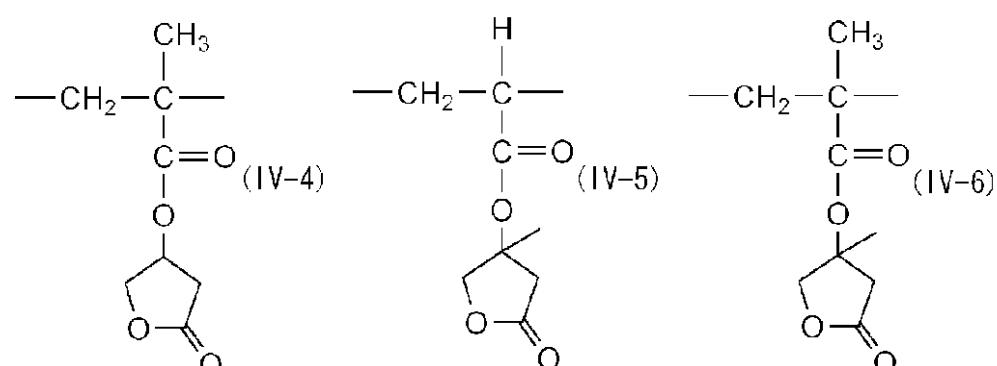
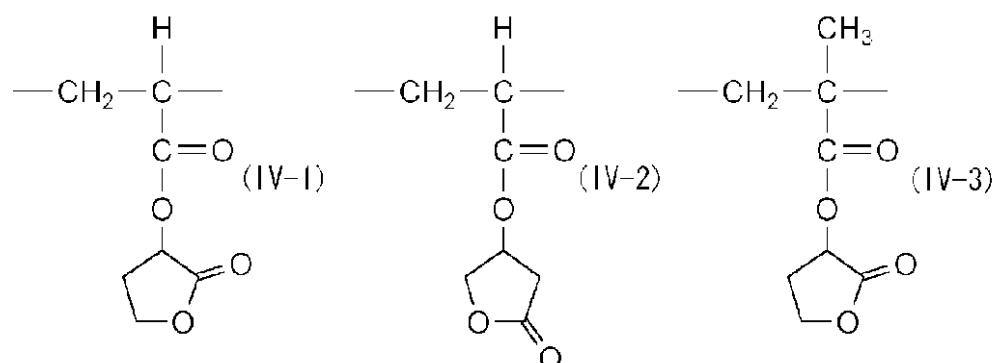
【0106】

【化44】

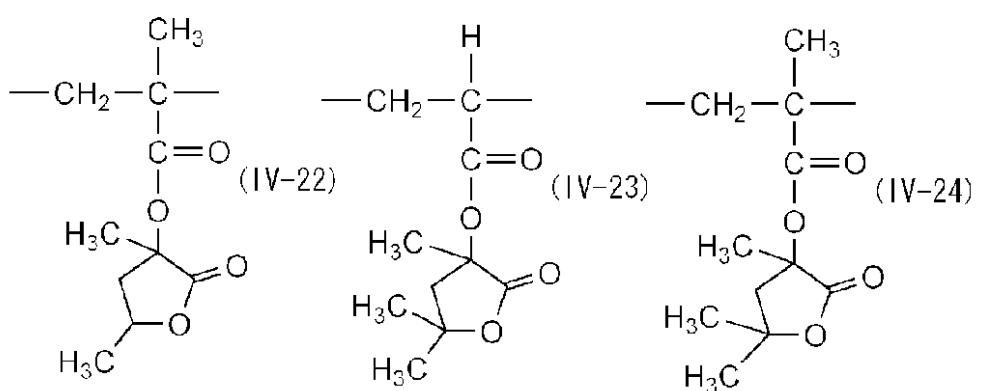
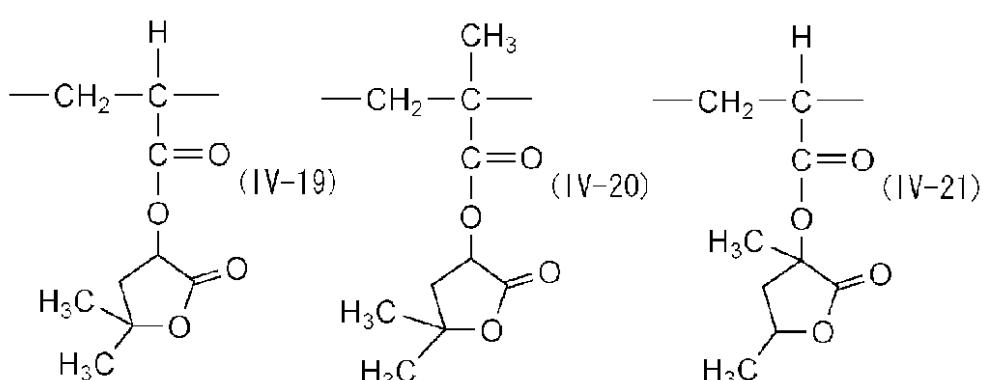
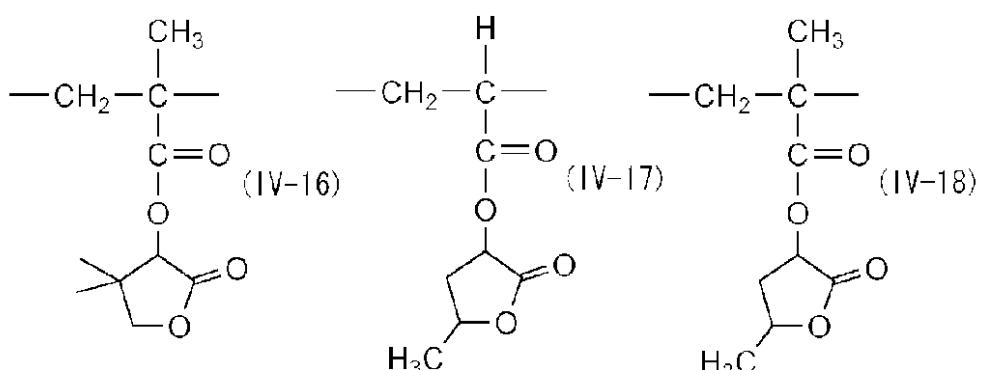
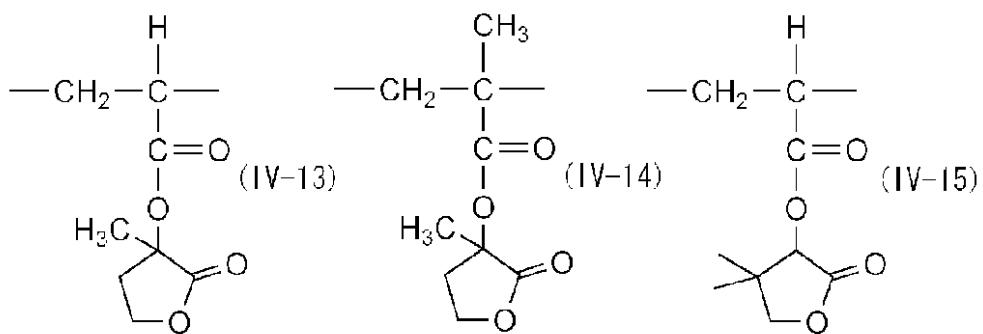
10

20

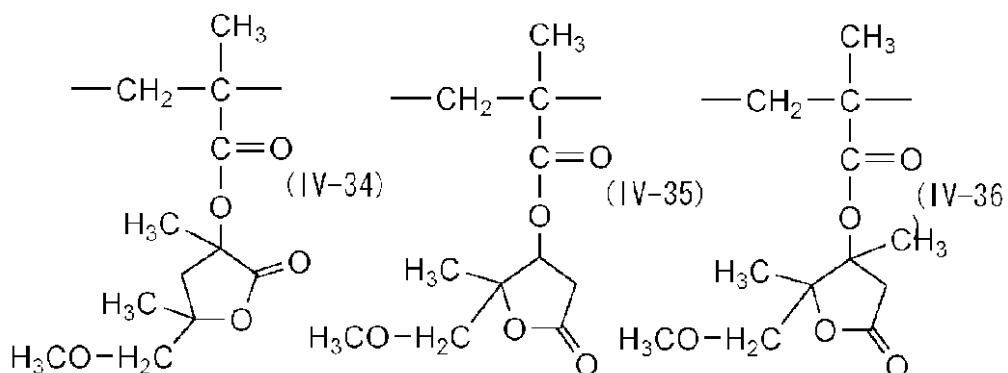
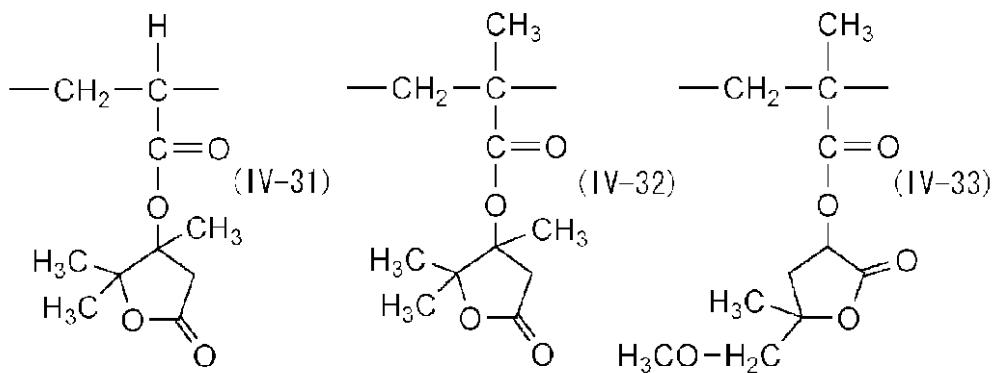
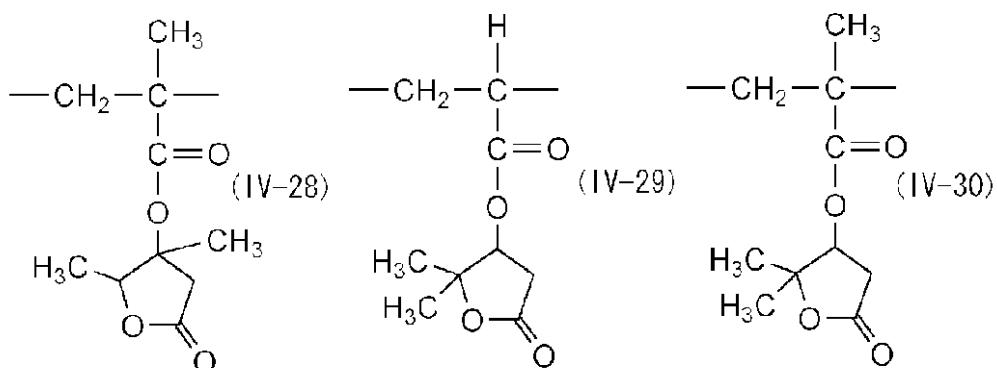
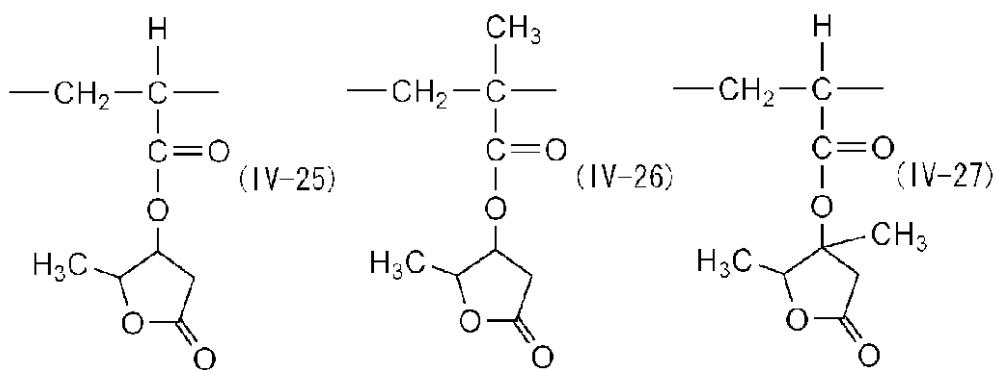
30



【0107】
【化45】



【0108】
【化46】



【0109】

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。

【0110】

(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、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単位を含有することができる。

【0111】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

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

等の微調整が可能となる。

10

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

【0112】

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-ヒドロキシベ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。

20

【0113】

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-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベ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。

30

【0114】

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。

40

【0115】

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

50

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。

【0116】

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。

【0117】

ビニルエーテル類：

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

【0118】

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リカルボキシレート等。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。スマー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；ジブチルスマレート等。

【0119】

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

【0120】

その他にも、上記種々の繰り返し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。

【0121】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッティ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。

【0122】

本発明の酸分解性樹脂(A)中、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、20~60モル%が好ましく、より好ましくは24~55モル%、更に好ましくは28~50モル%である。

一般式(II)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、2~30モル%が好ましく、より好ましくは5~25モル%、更に好ましくは8~20モル%である。

一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、5~50モル%が好ましく、より好ましくは10~45モル%、更に好ましくは15~40モル%である。

脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~55モル%、更に好ましくは15~50モル%である。

一般式(IV)で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~50モル%、更に好ましくは15~45モル%である。

本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から、酸分解性樹脂

10

20

30

40

50

は芳香族基を有しないことが好ましい。

【0123】

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。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。
所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固体回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10
～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

10

【0124】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、3,000～100,000が好ましく、より好ましくは、4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。重量平均分子量が3,000未満では耐熱性やドライエッティング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、100,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。
20

20

【0125】

また、本発明に係る樹脂の分散度（M_w / M_n）としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0126】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固体分中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。
30

【0127】

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

【0128】

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。
40

40

【0129】

また、その他の本発明で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/有機ハロゲン化合物、o-二トロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトルホン、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。

【0130】

50

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

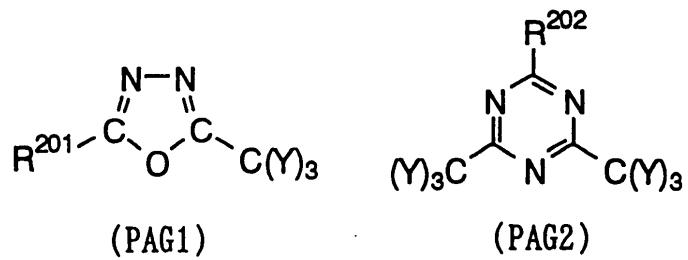
【0131】

上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤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。

【0132】

【化47】



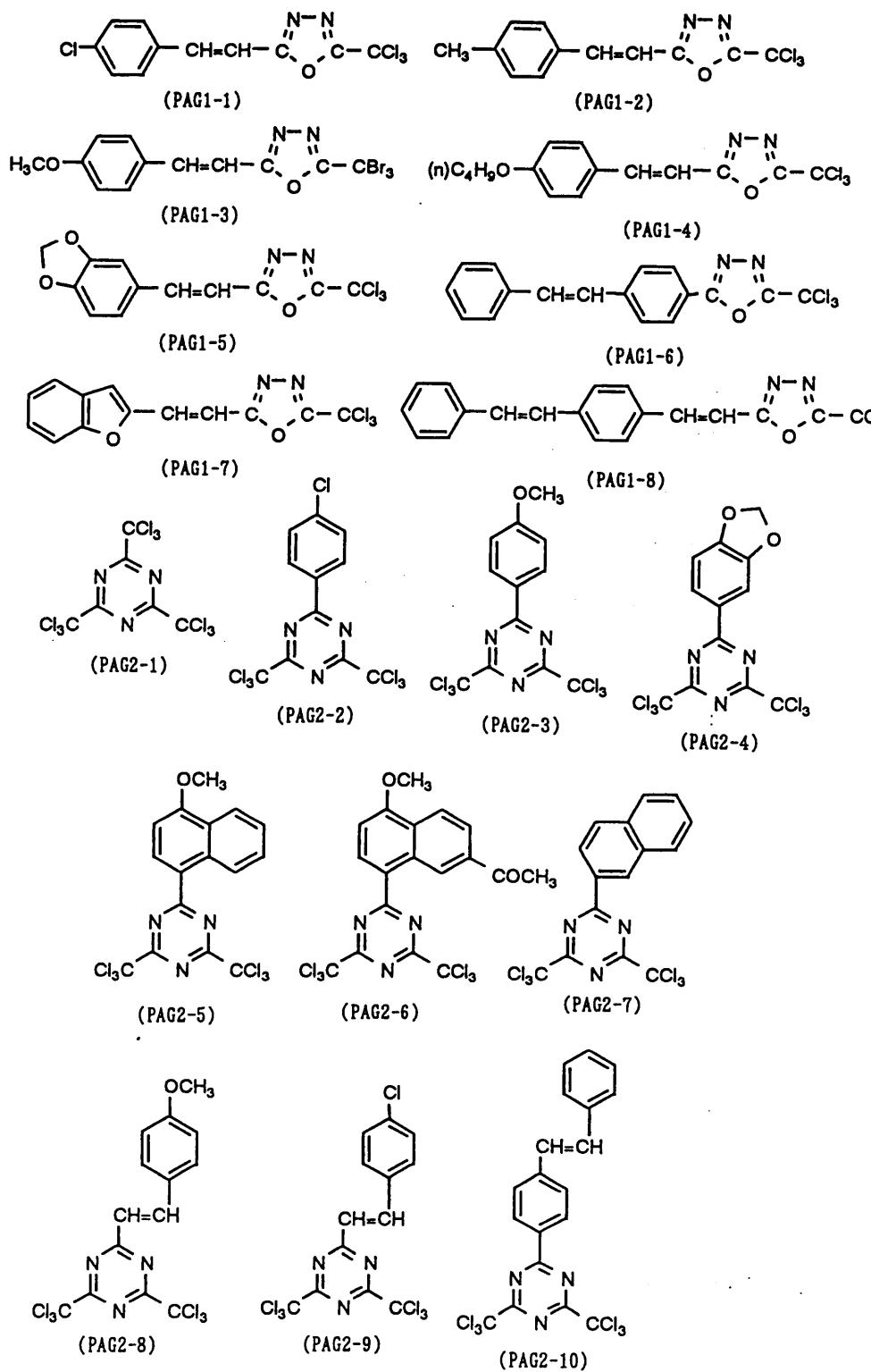
【0133】

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

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

【0134】

【化48】

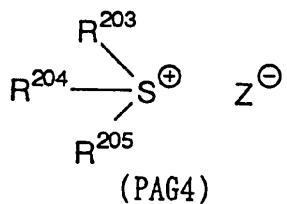
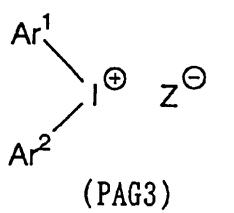


【0135】

(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。

【0136】

【化49】



【0137】

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

【0138】

Z^\ominus 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、ペンタフルオロベニ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ができるがこれらに限定されるものではない。

【0139】

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。

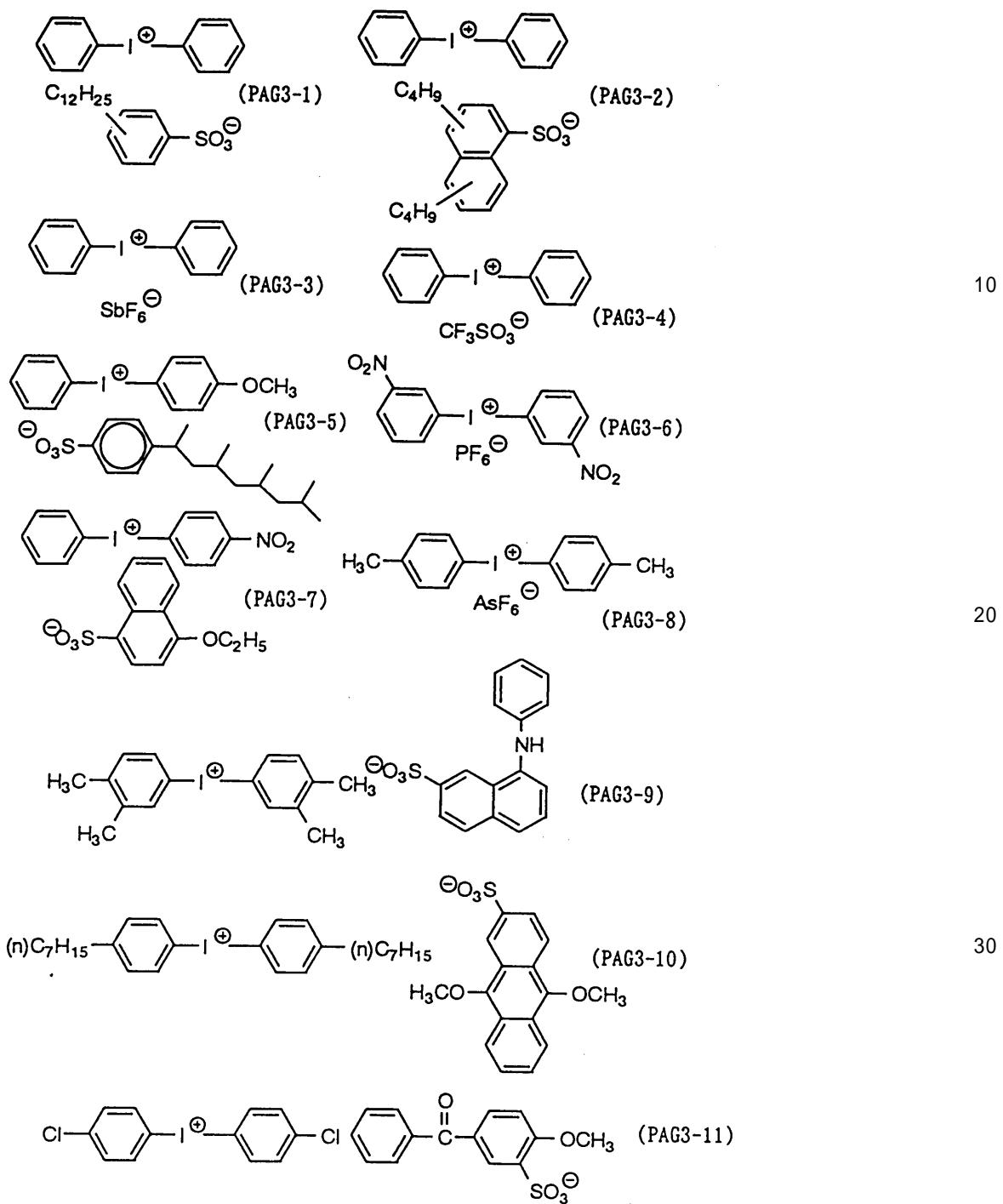
20

【0140】

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。

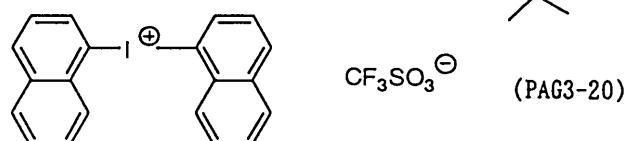
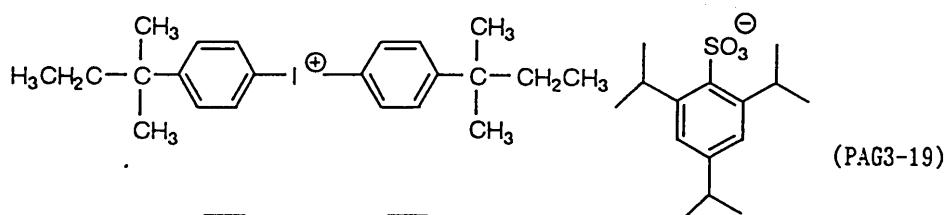
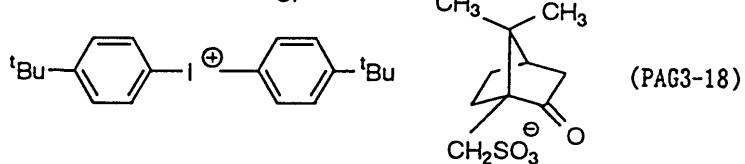
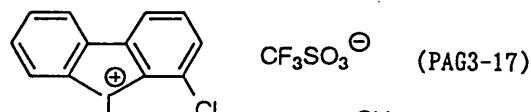
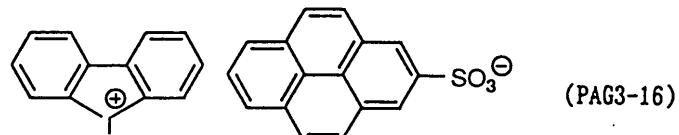
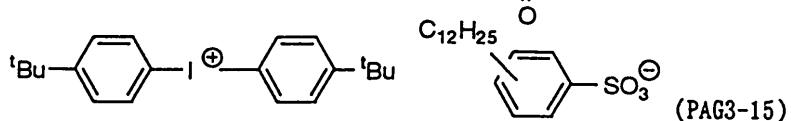
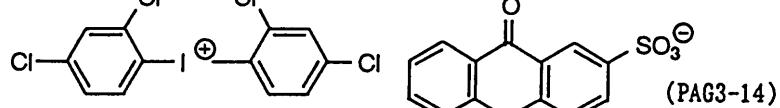
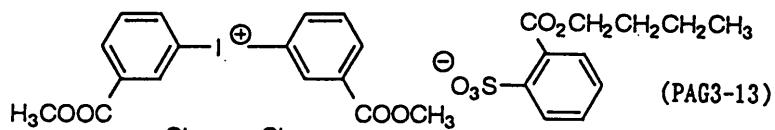
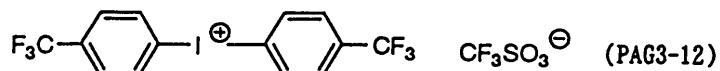
【0141】

【化50】



【 0 1 4 2 】

【 化 5 1 】



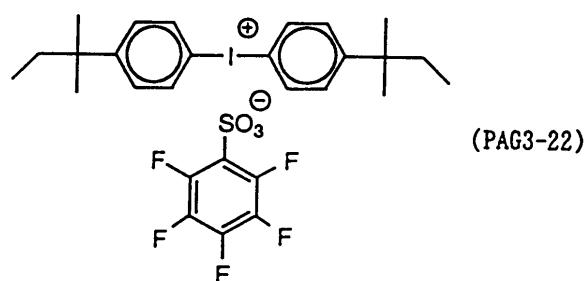
【 0 1 4 3 】
【 化 5 2 】

10

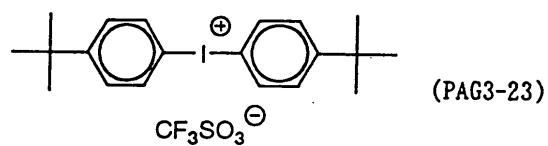
20

30

40

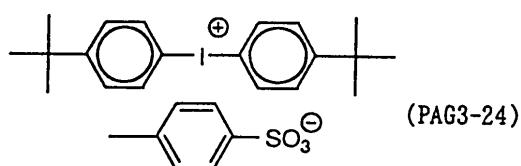


(PAG3-22)



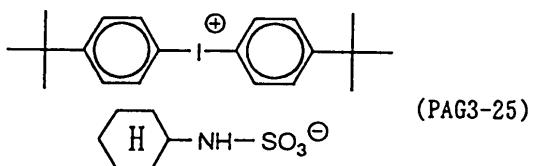
10

(PAG3-23)



(PAG3-24)

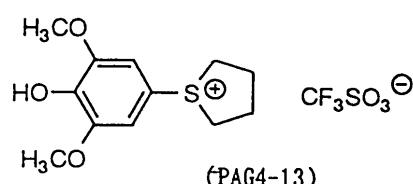
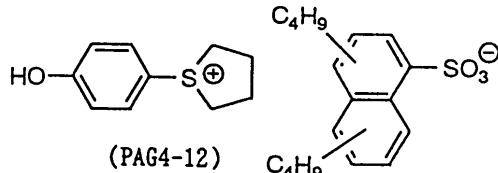
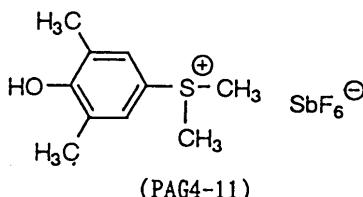
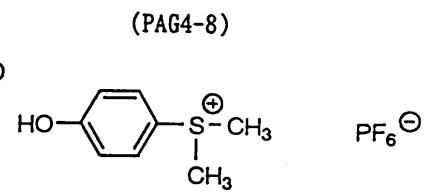
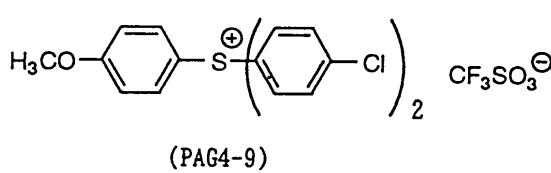
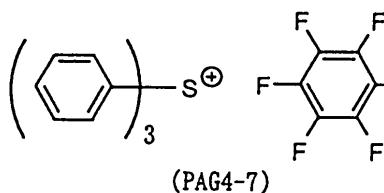
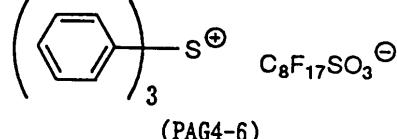
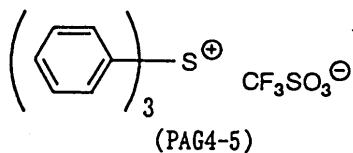
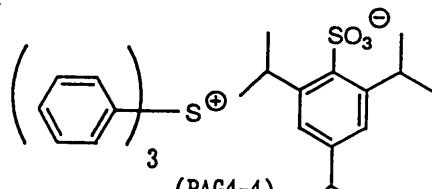
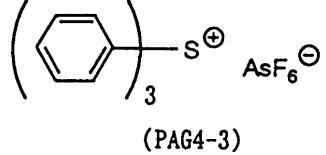
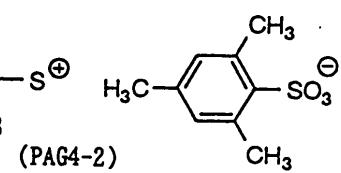
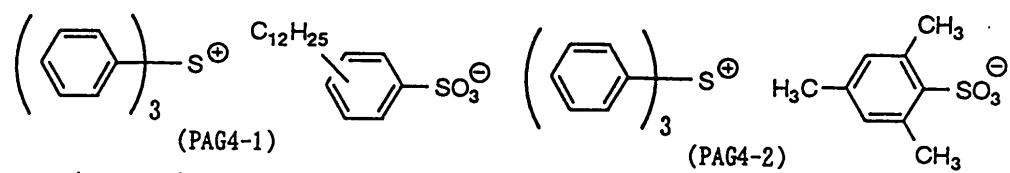
20



(PAG3-25)

【0 1 4 4】

【化53】



【0 1 4 5】

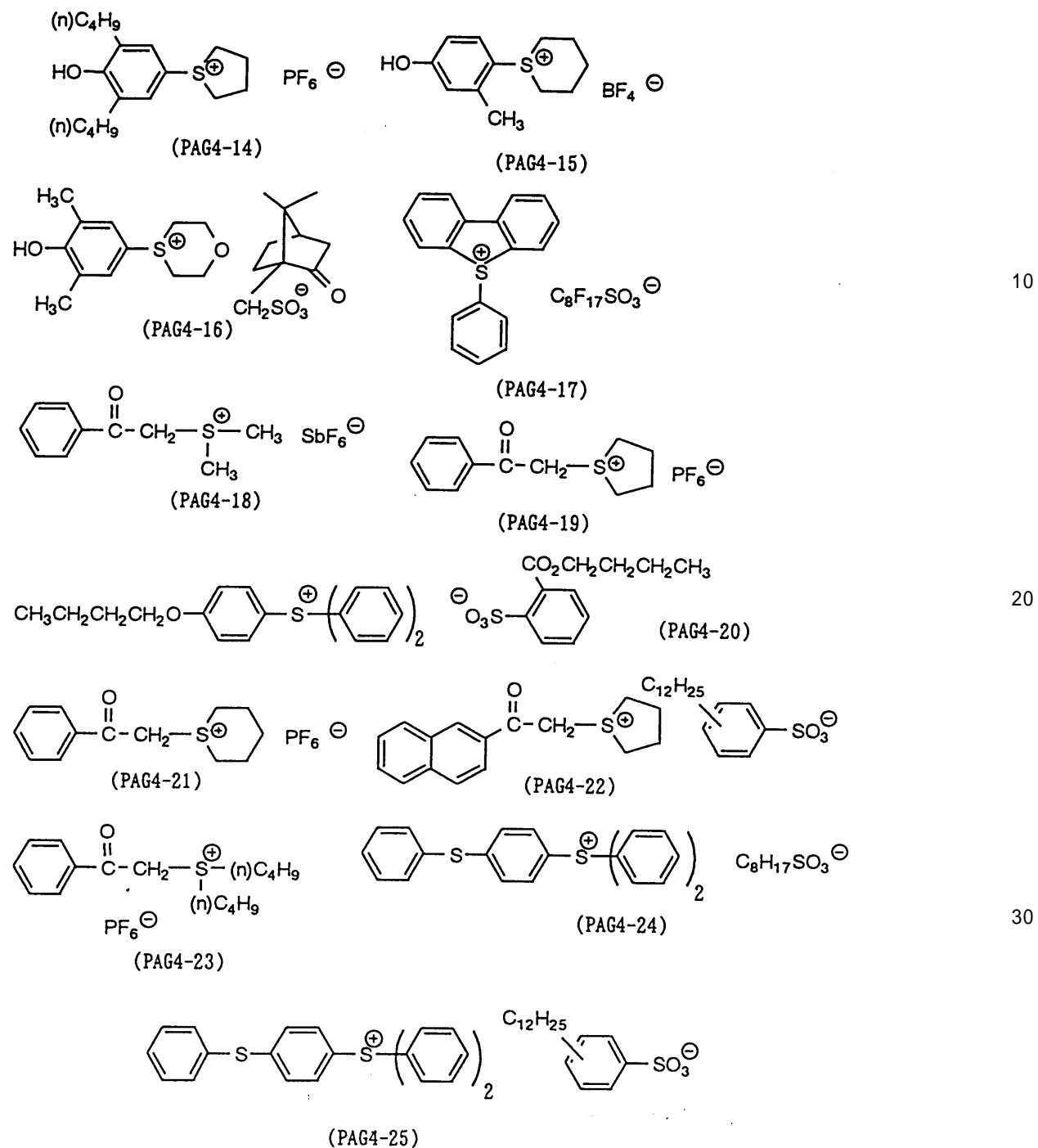
【化54】

10

20

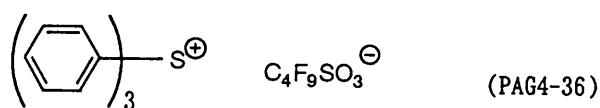
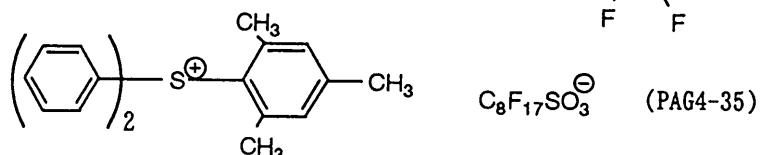
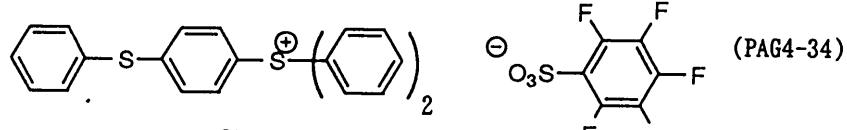
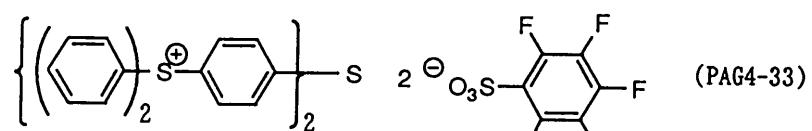
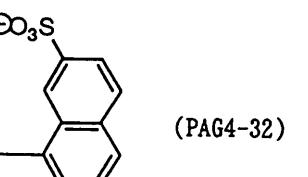
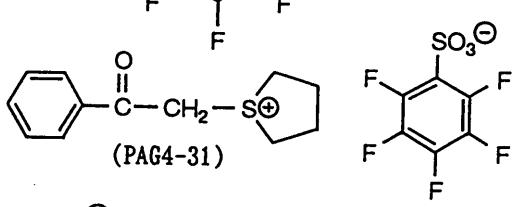
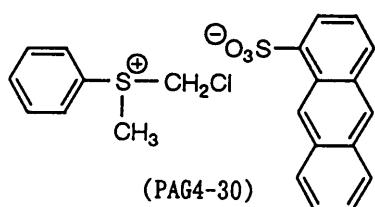
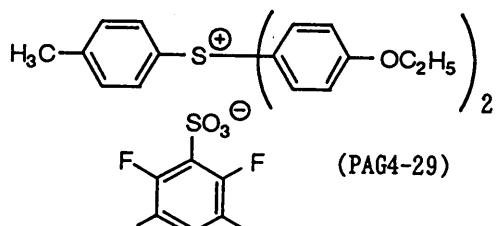
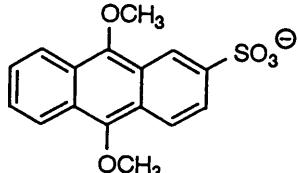
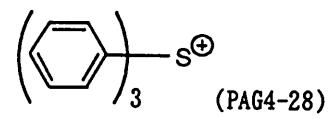
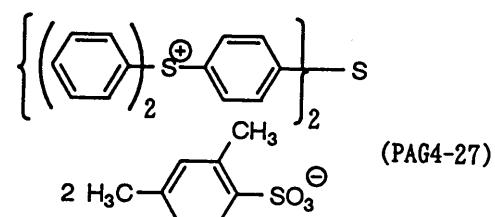
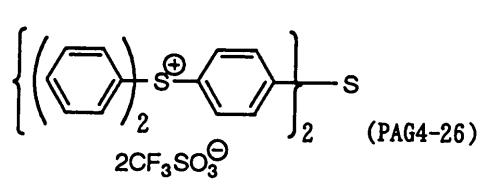
30

40



【0 1 4 6】

【化55】



【0 1 4 7】

【化56】

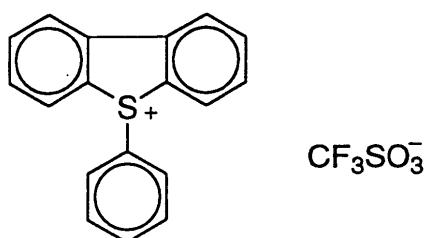
10

20

30

40

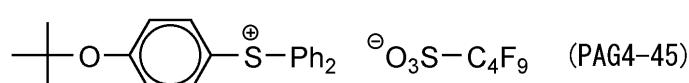
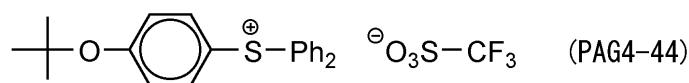
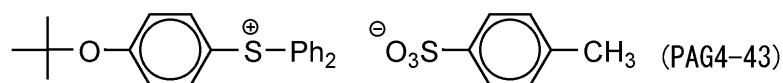
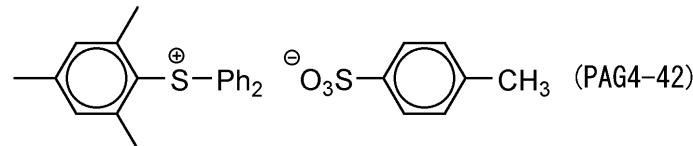
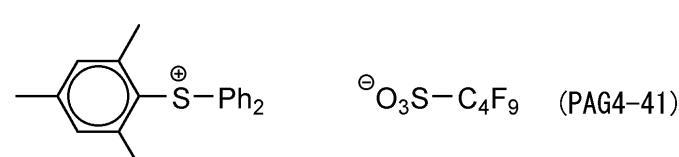
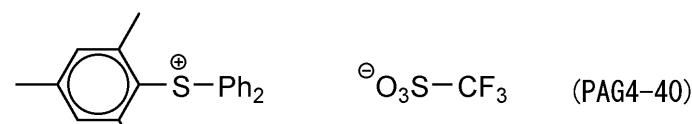
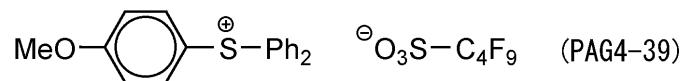
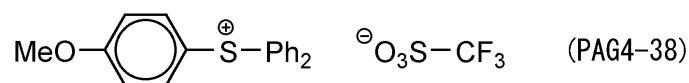
PAG4-37



50

【 0 1 4 8 】

【 化 5 7 】



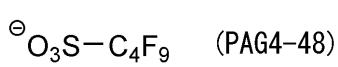
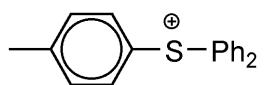
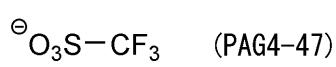
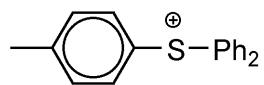
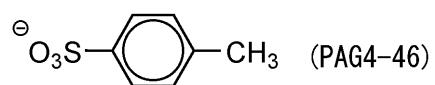
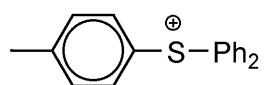
【 0 1 4 9 】

【 化 5 8 】

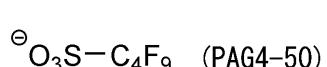
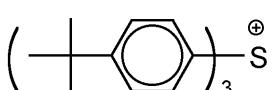
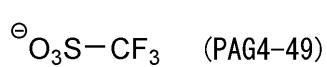
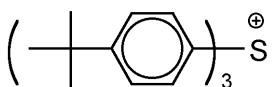
10

20

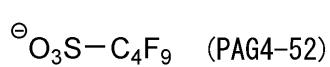
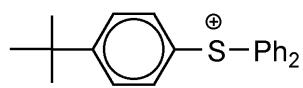
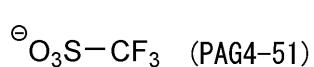
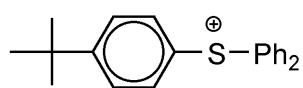
30



10

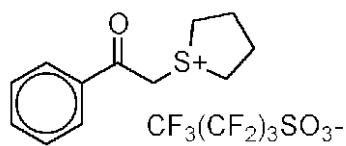


20

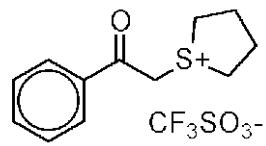


【0 1 5 0】

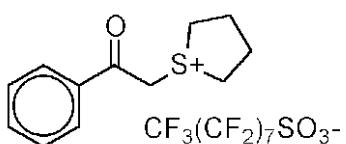
【化59】



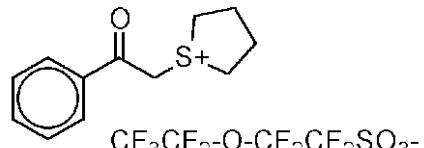
(PAG 4-53)



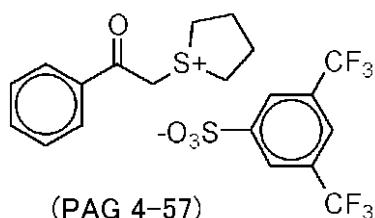
(PAG 4-54)



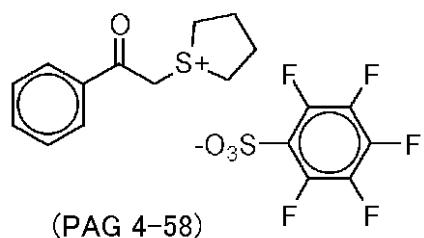
(PAG 4-55)



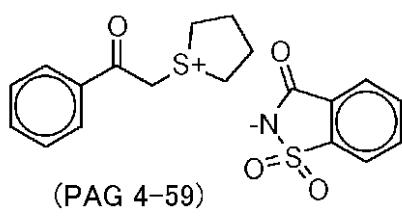
(PAG 4-56)



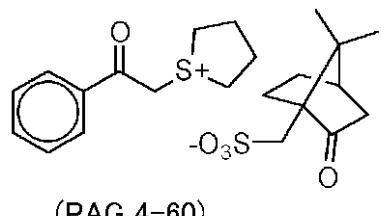
(PAG 4-57)



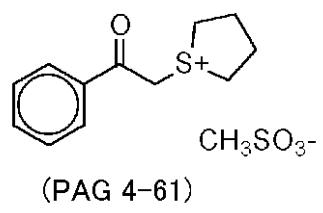
(PAG 4-58)



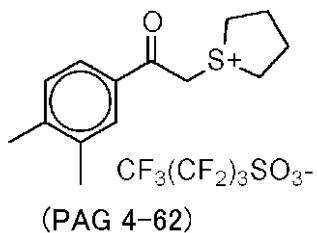
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



(PAG 4-61)



(PAG 4-62)

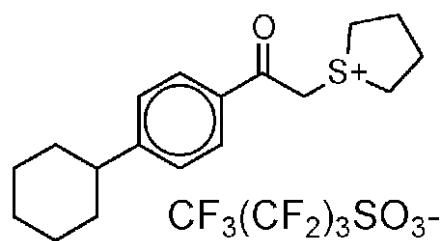
【0151】
【化60】

10

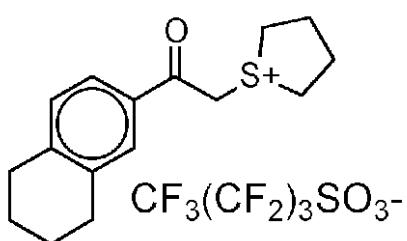
20

30

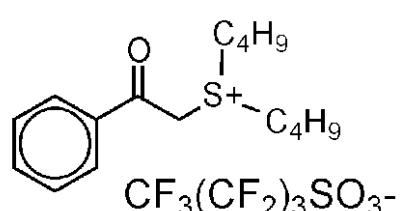
40



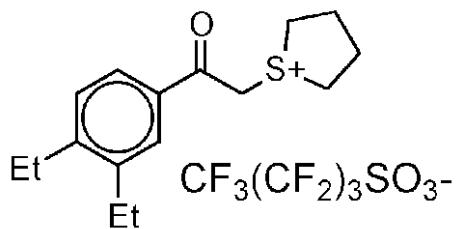
(PAG 4-63)



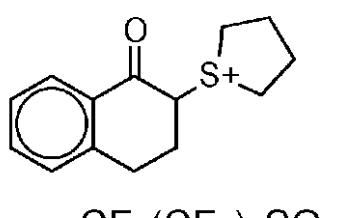
(PAG 4-64)



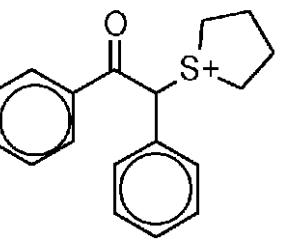
(PAG 4-65)



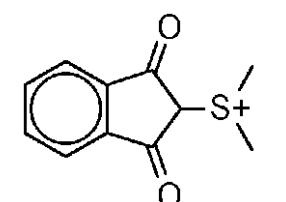
(PAG 4-66)



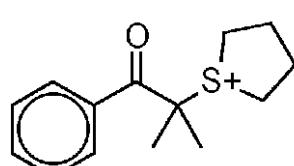
(PAG 4-67)



(PAG 4-68)



(PAG 4-69)



(PAG 4-70)

【 0 1 5 2 】

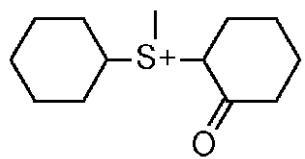
【 化 6 1 】

10

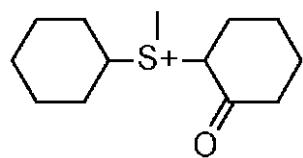
20

30

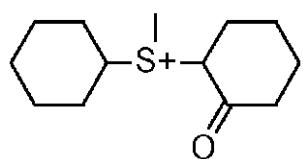
40



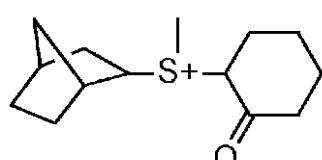
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



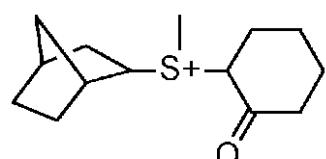
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



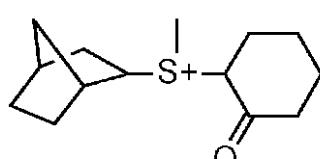
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



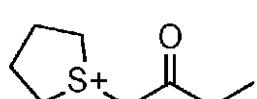
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



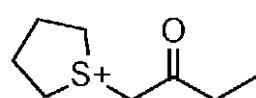
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



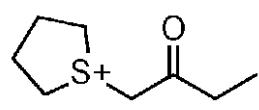
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



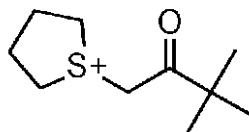
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)

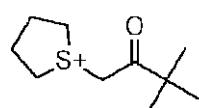


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



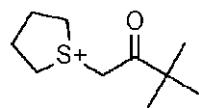
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

【 0 1 5 3 】
【 化 6 2 】



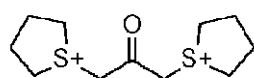
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-81)



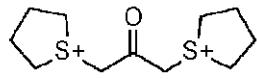
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

(PAG 4-82)



2 CF_3SO_3^-

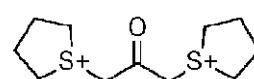
(PAG 4-83)



2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

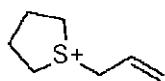
(PAG 4-84)

10



2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

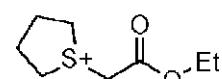
(PAG 4-85)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

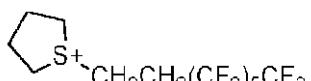
(PAG 4-86)

20



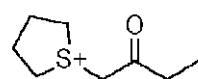
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-87)



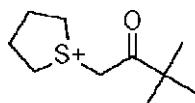
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-88)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

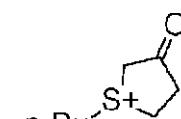
(PAG 4-89)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

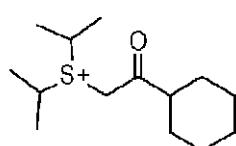
(PAG 4-90)

30



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-91)



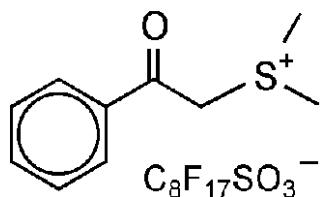
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-92)

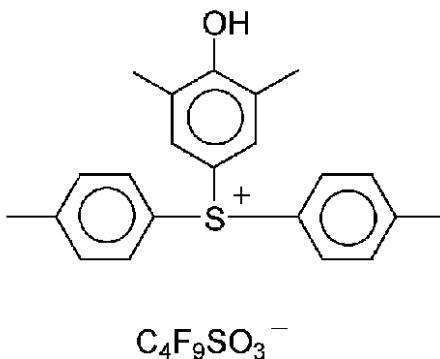
40

【0 1 5 4】

【化 6 3】



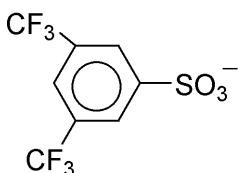
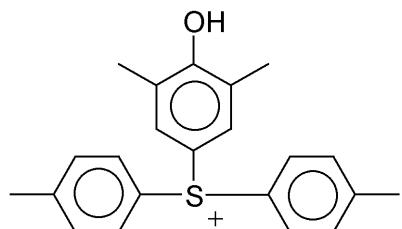
(PAG4-93)



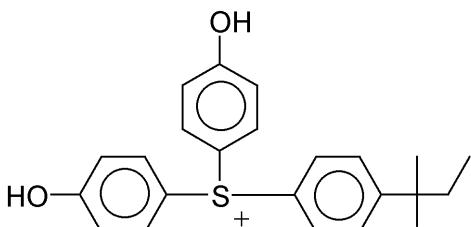
(PAG4-94)

10

【0155】
【化64】



(PAG4-95)



(PAG4-96)

20

30

【0156】

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。

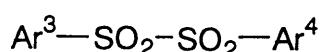
【0157】

(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。

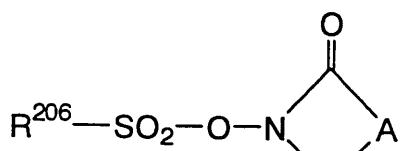
【0158】

【化65】

40



(PAG5)



(PAG6)

【0159】

50

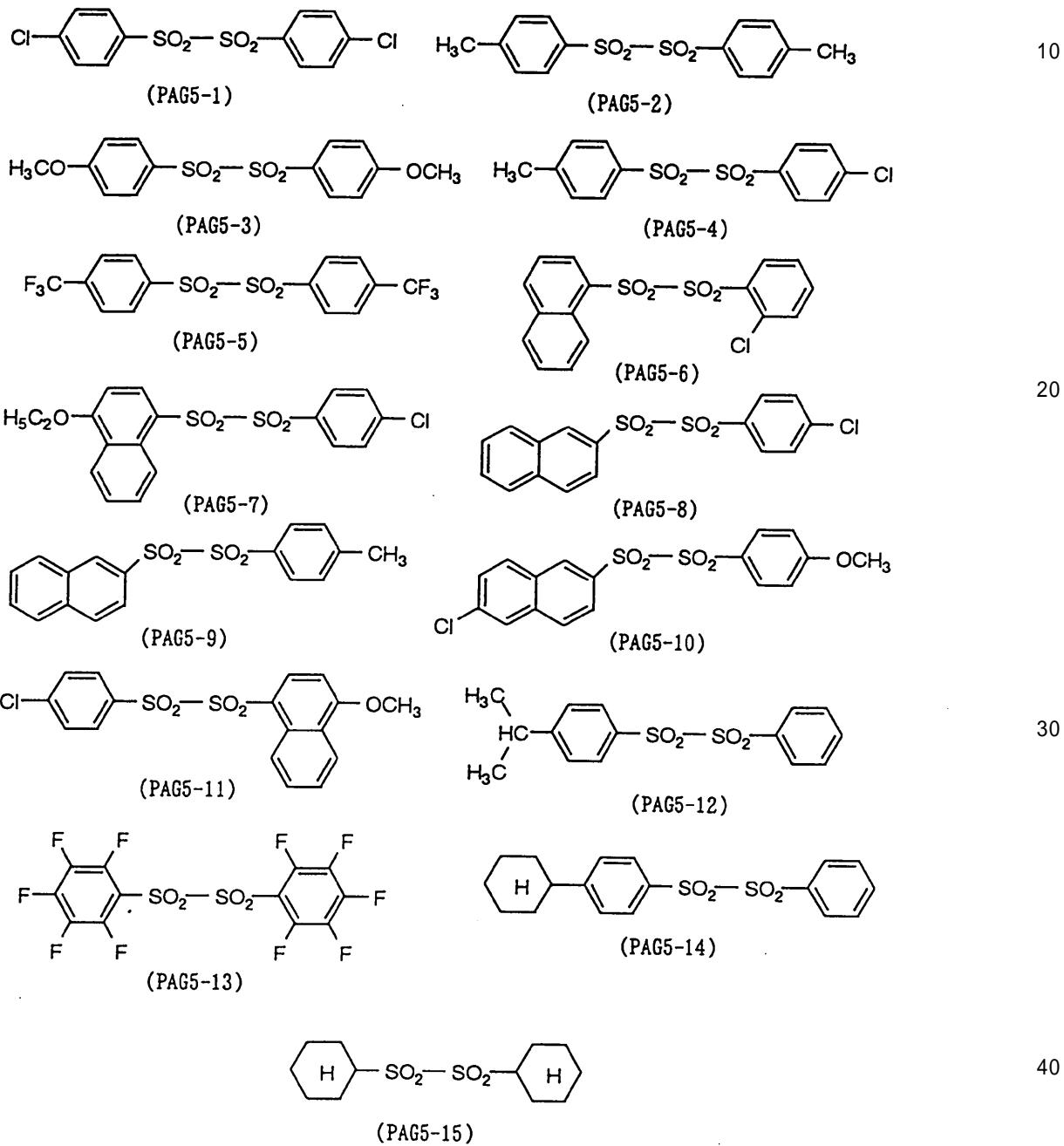
式中、 $A r^3$ 、 $A r^4$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルケン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0160】

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。

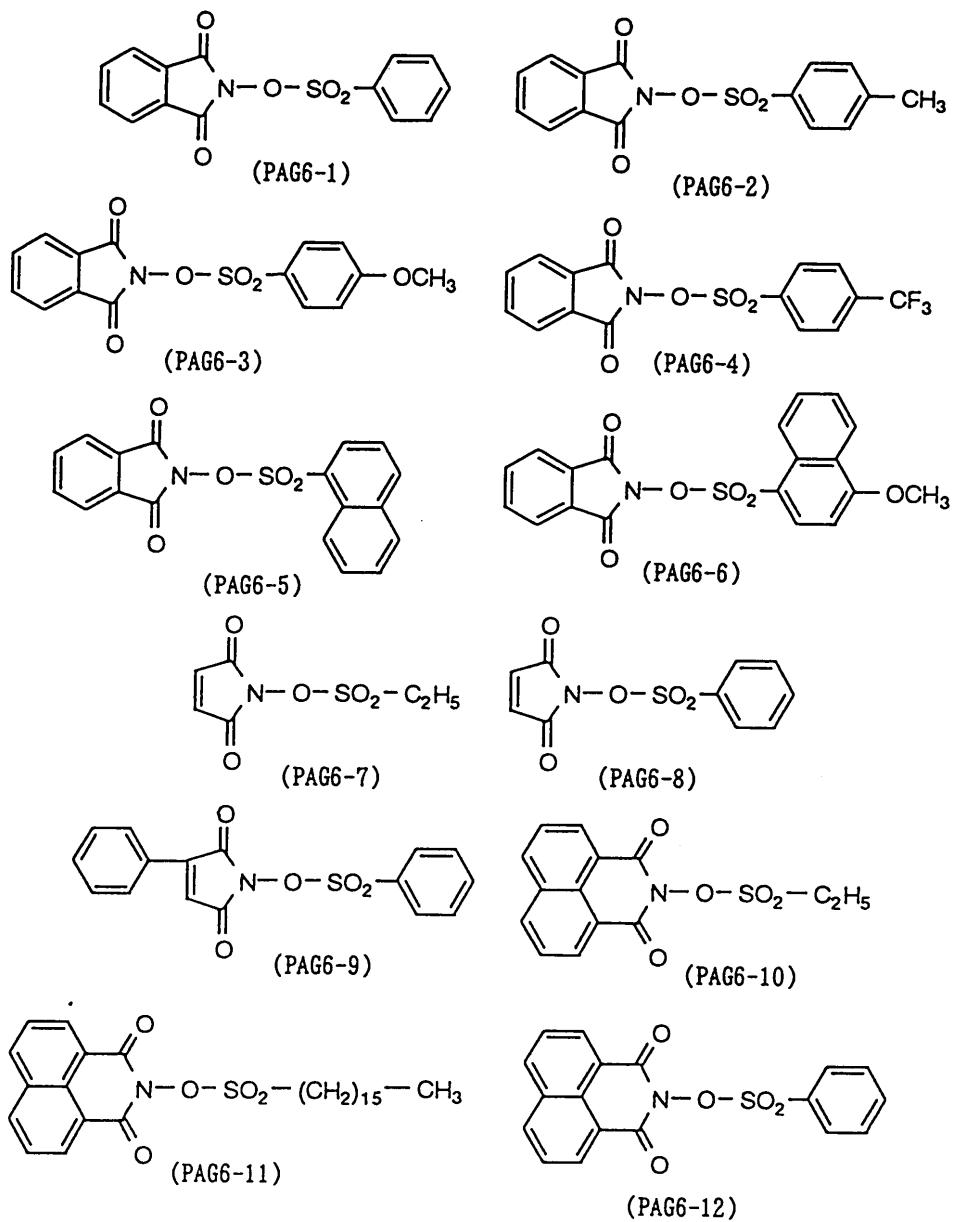
【0161】

【化66】

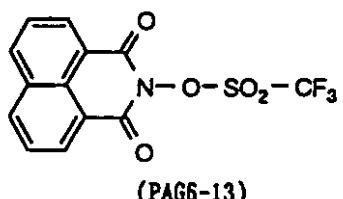


【0162】

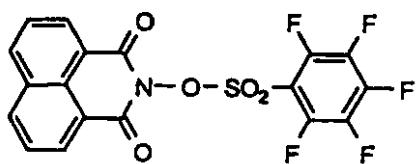
【化67】



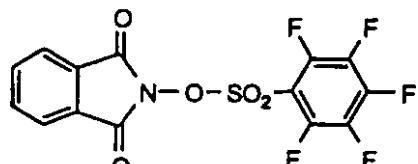
【 0 1 6 3 】
【 化 6 8 】



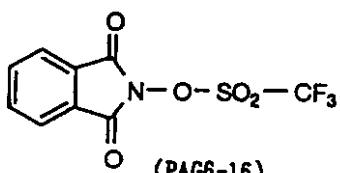
(PAG6-13)



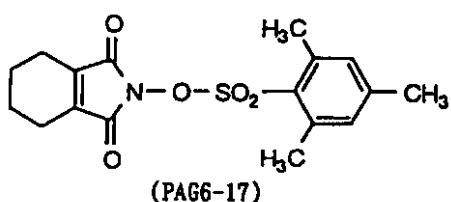
(PAG6-14)



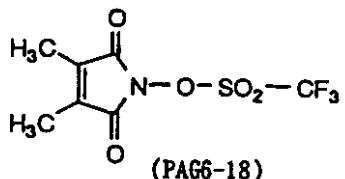
(PAG6-15)



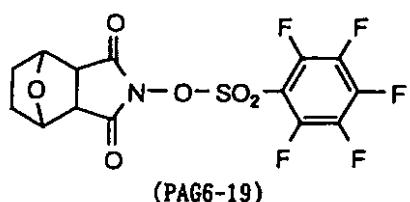
(PAG6-16)



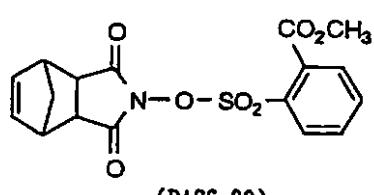
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

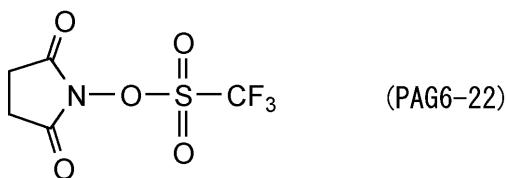
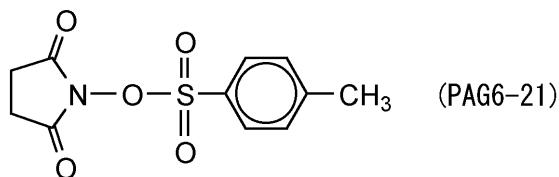
【 0 1 6 4 】

【化 6 9】

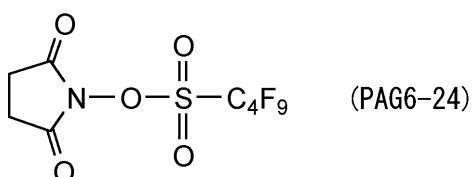
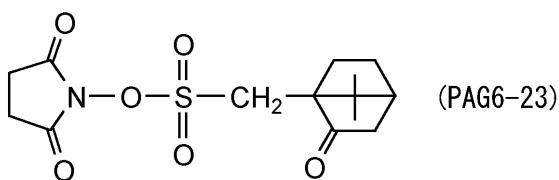
10

20

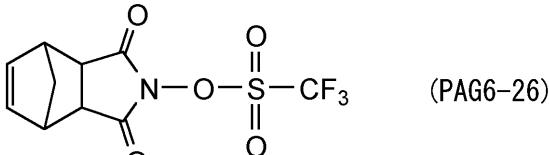
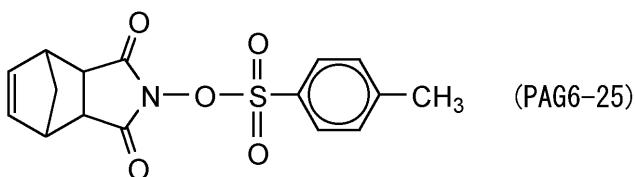
30



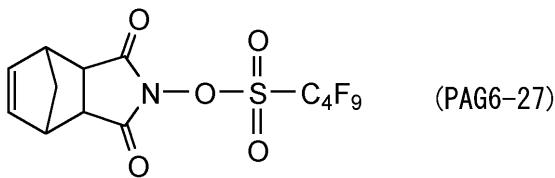
10



20

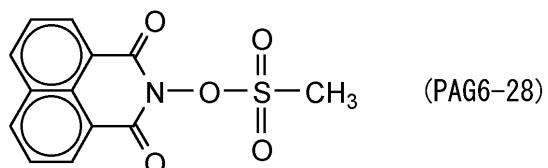


30

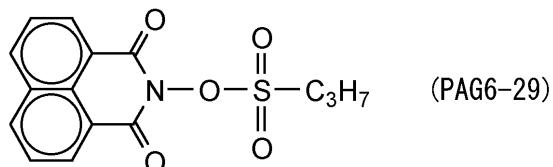


【 0 1 6 5 】

【 化 7 0 】

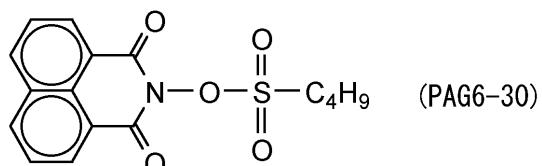


(PAG6-28)

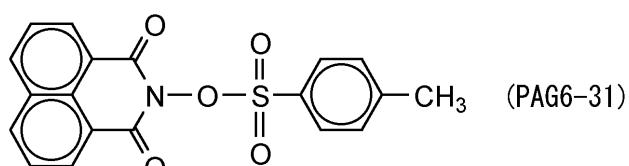


(PAG6-29)

10

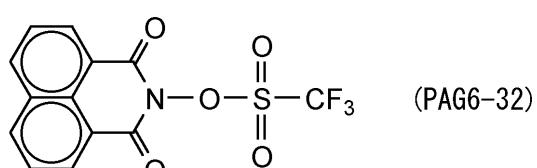


(PAG6-30)

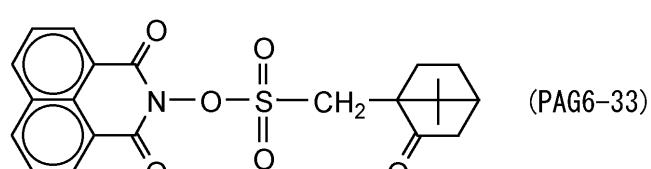


(PAG6-31)

20

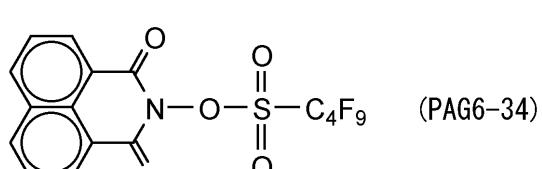


(PAG6-32)



(PAG6-33)

30



(PAG6-34)

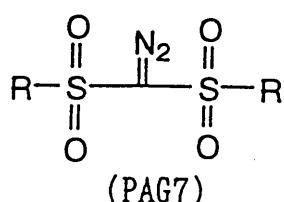
【0166】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0167】

【化71】

40



(PAG7)

【0168】

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くてもよいアリール基を

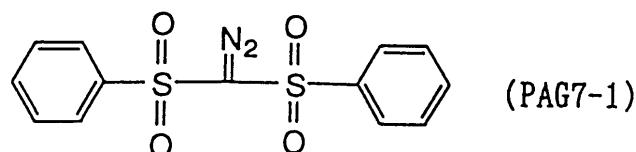
50

表す。

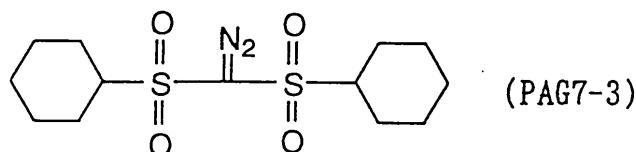
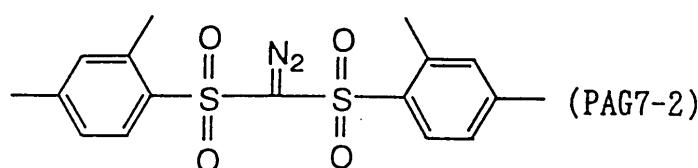
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0169】

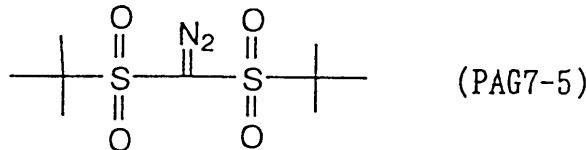
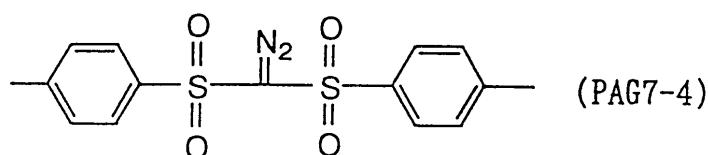
【化72】



10



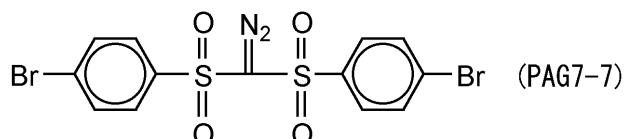
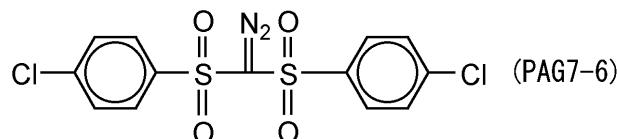
20



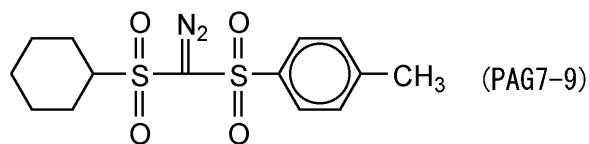
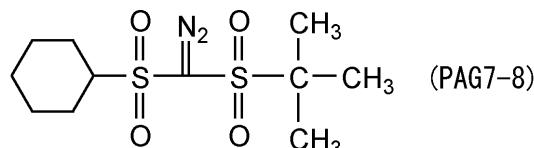
30

【0170】

【化73】



10



【0171】

20

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固体分を基準として、通常0.01~30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、0.001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）マージンが狭くなる傾向がある。

【0172】

〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

30

【0173】

(C)界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、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好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。

40

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、F189、R08（大日本インキ（株）製）、サーフロ

50

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。

【0174】

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

【0175】

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

【0176】

(D) 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記(A)~(E)で表される構造が挙げられる。

【0177】

【化74】



【0178】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²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R²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0179】

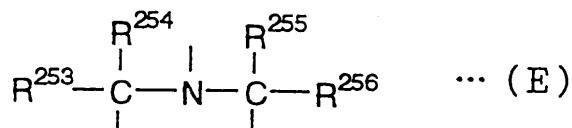
【化75】

10

20

30

40



【0180】

(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。

【0181】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、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。

【0182】

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、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)セバゲートが好ましい。

【0183】

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

【0184】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、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(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0185】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ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エチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、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、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0186】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。

使用することができる基板としては、通常のBareSi基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

また、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。

【0187】

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

10

20

30

40

50

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。

また、有機反射防止膜として、ブ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、ARC25、シブレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

10

【0188】

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、コーラ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、ペークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0189】

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

20

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

【0190】

【実施例】

30

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

【0191】

合成例（1）樹脂（1）の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-メチレンブチロラクトン、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを40/40/20の割合で仕込み、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）/PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）=7/3に溶解し、固体分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）/PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）=7/3、40gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリスラリーし目的物である樹脂（1）を回収した。

40

NMRから求めたポリマー組成比は43/36/21であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10300であった。

上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂（2）～（12）を合成した。（繰り返し単位の組成比は、構造式の左からの順番である。）

【0192】

【表1】

50

表 1

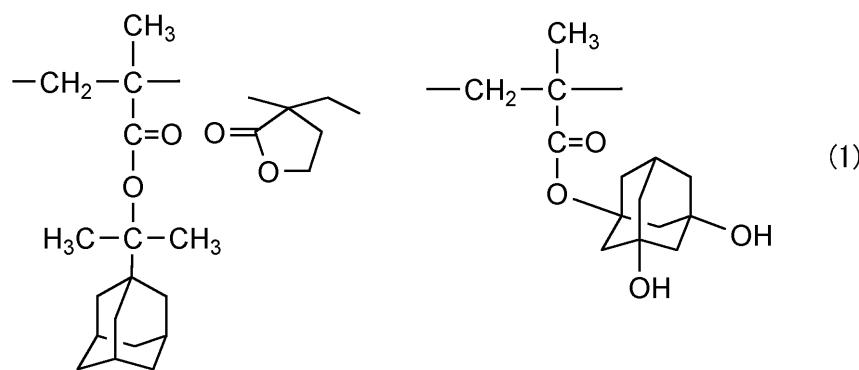
樹脂	一般式(I) の繰り返し 単位 (mol%)	一般式(II) の繰り返し 単位 (mol%)	一般式(III) の繰り返し 単位 (mol%)	脂環ラクトン 含有 繰り返し 単位 (mol%)	その他の繰 り返し単位 (mol%)	重量 平均 分子量
2	36	10	21	33		9800
3	42	13	30	15		8900
4	43	11	26	20		10600
5	49	16	35			9900
6	35	12	30	23		10100
7	48	18	34			9100
8	40	12	21		27	8200
9	41	10	19	30		12700
10	38	8	18/11	25		12100
11	29	11	15	45		7900
12	31	8	8/13	40		10900

【 0 1 9 3 】

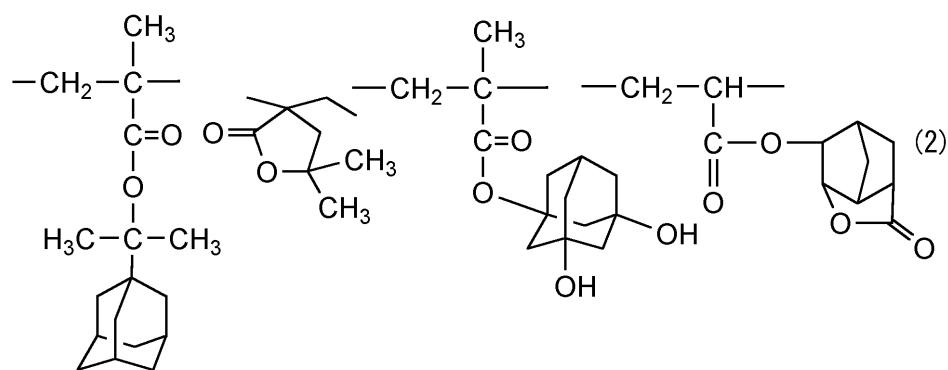
また、以下に上記樹脂(1)～(12)の構造を示す。

【 0 1 9 4 】

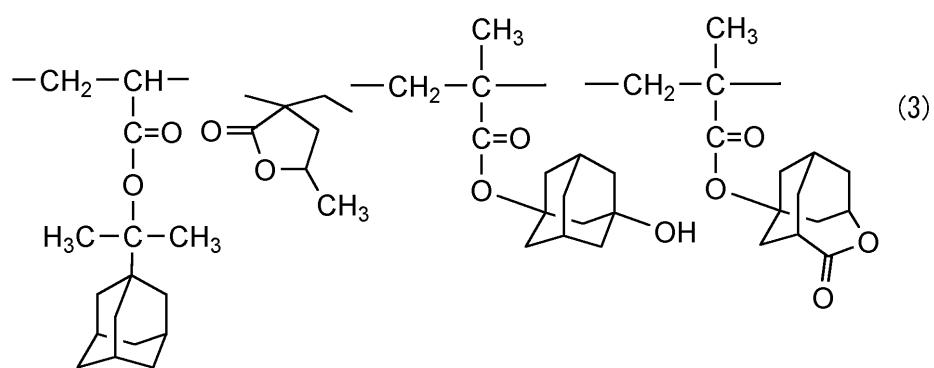
【 化 7 6 】



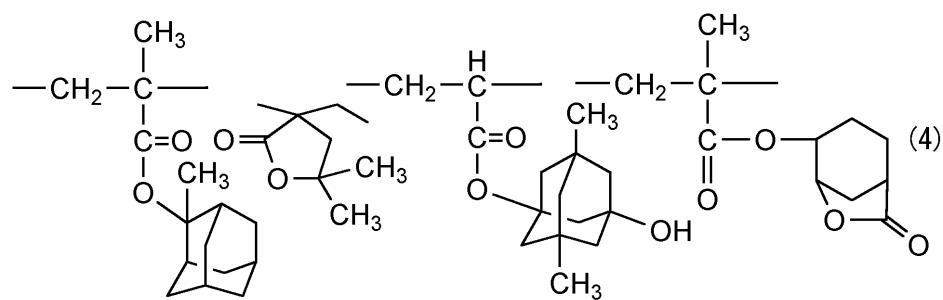
10



20

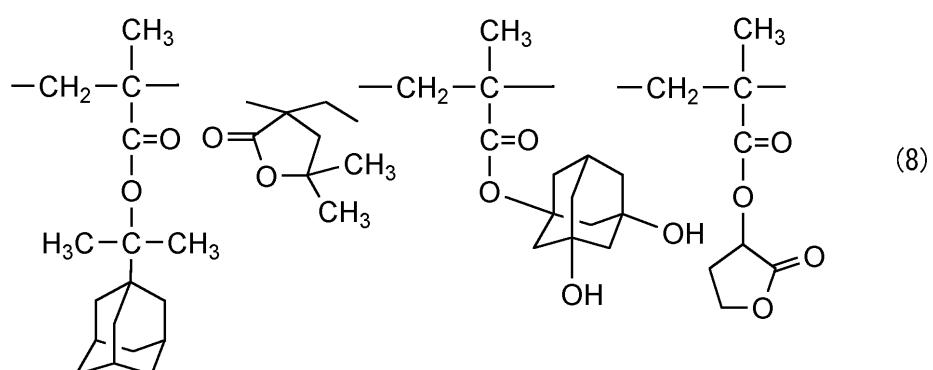
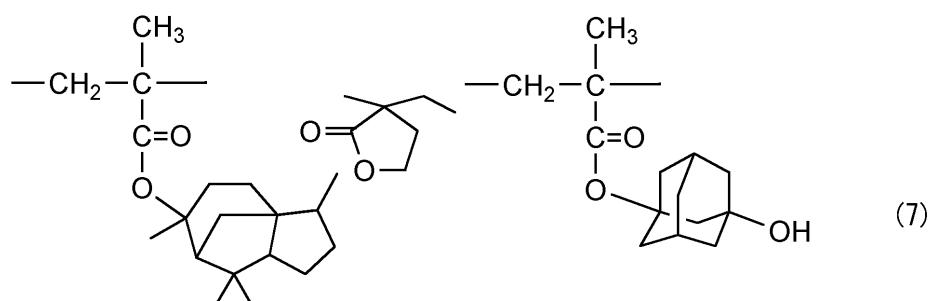
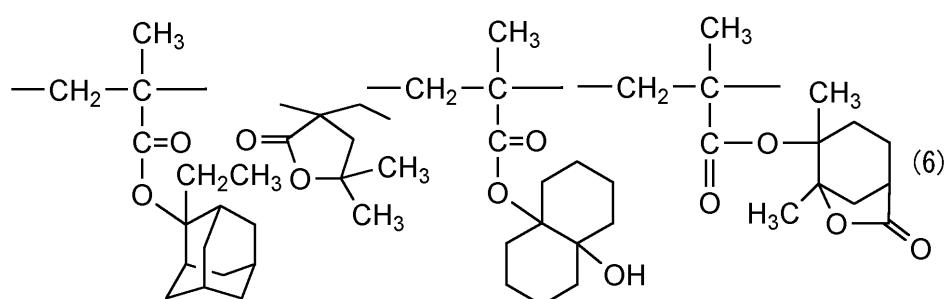
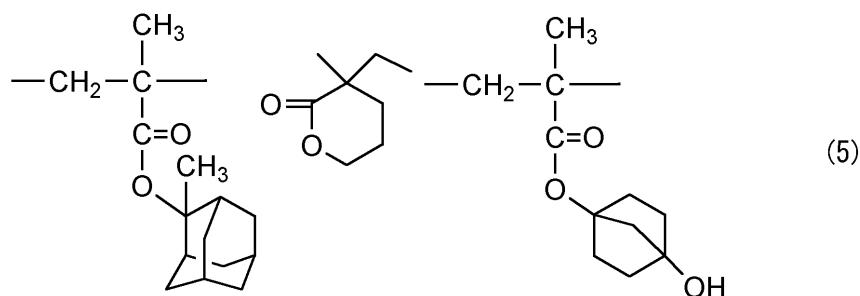


30



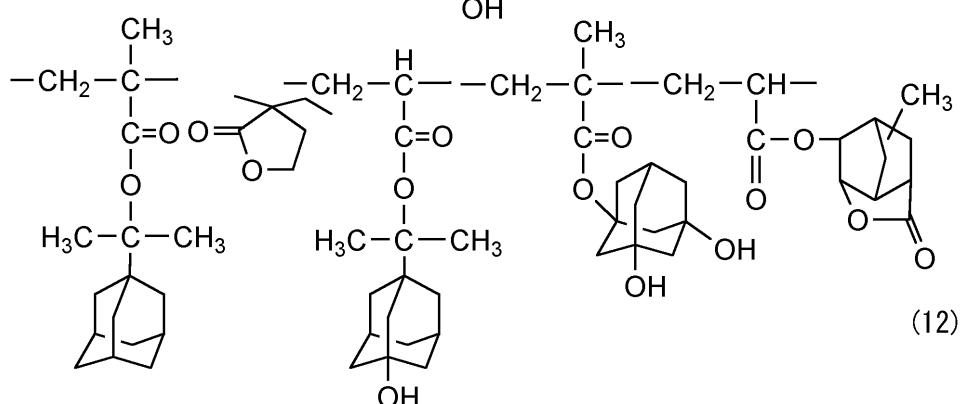
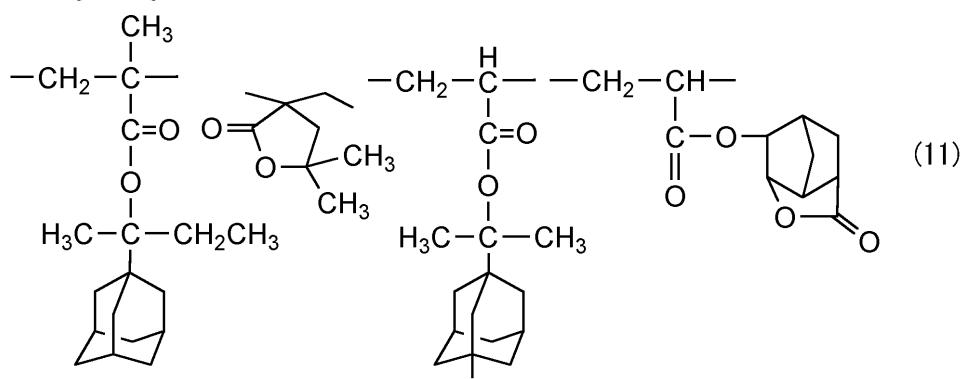
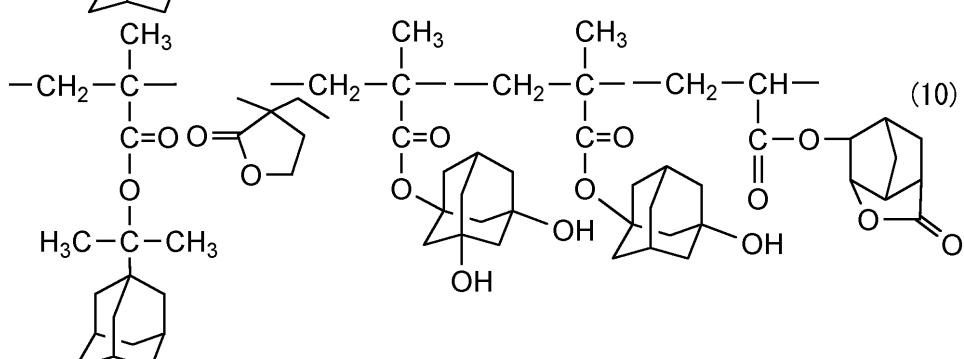
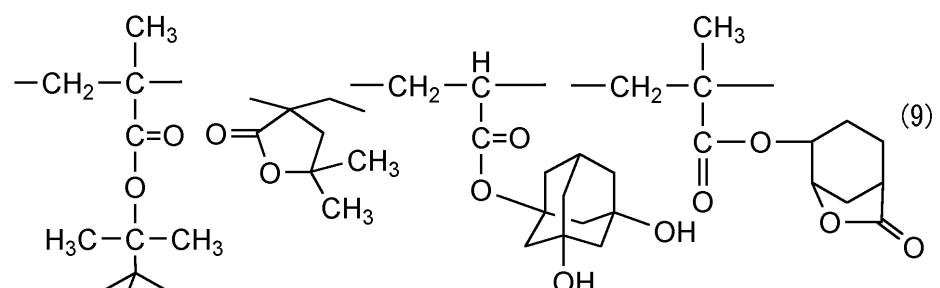
【 0 1 9 5 】
【 化 7 7 】

40



【 0 1 9 6 】

【 化 7 8 】



【 0 1 9 7 】

実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

表 2 におけるように、上記合成例で合成した樹脂 (2 g) 、
光酸発生剤 (配合量は表 2 に示した) 、

有機塩基性化合物 (4 m g) 、

必要により界面活性剤 (1 0 m g)

を配合し、固体分 1 4 重量 % となるように表 2 に示す溶剤に溶解した後、 0 . 1 μ m のミクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 1 2 と比較例 1 のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表 2 における各成分について複数使用の際の比率は重量比である。

【0198】

尚、比較例1に使用した樹脂R1は、特開2001-81139号の合成例5に従い合成した2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン/5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシビシクロ[2,2,1]ヘプタン-2-カルボキシリック-6-ラクトン/2-メチレン-4,4-ジメチル-4-ブチロラクトン(50/45/5)重量平均分子量11000である。

【0199】

【表2】

表2

	樹脂 (2g)	光酸発生剤	塩基性 化合物 (4mg)	界面活 性剤 (10mg)	溶剤
実施例1	(1)	PAG4-39 /PAG4-57 =28/20mg	3	2	PGMEA /PGME=7/3
2	(2)	PAG4-96 =46mg	4	5	PGMEA /PGME=7/3
3	(3)	PAG4-41 /PAG4-65 =20/80mg	6	5	PGMEA /PGME=7/3
4	(4)	PAG4-94 =45mg	1	1	PGMEA
5	(5)	PAG4-50 =43mg	2	4	PGMEA
6	(6)	PAG4-48 =42mg	1	3	PGMEA/エチレン カーボネート =9/1
7	(7)	PAG4-45 =50mg	5	5	PGMEA
8	(8)	PAG4-95 =44mg	4	5	PGMEA /PGME=7/3
9	(9)	PAG4-48 /PAG4-78 =40/10mg	6	2	PGMEA /PGME=7/3
10	(10)	PAG4-48 /PAG4-96 =38/12mg	4	5	PGMEA /PGME=7/3
11	(11)	PAG4-52 /PAG4-95 =40/5mg	3/4=1/1	5	PGMEA /PGME=7/3
12	(12)	PAG4-96 =45mg	4/5=1/1	2	PGMEA /PGME=7/3
比較例1	R1	PAG4-5 =40mg	なし	なし	PGMEA

【0200】

界面活性剤としては、

W1: メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W2: メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコーン系)

W3: ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

10

20

30

40

50

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
 W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）
 を表す。

【0201】

アミンとしては、

- 1は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン（DBN）を表し、
 2は、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート
 3は、トリオクチルアミン
 4は、トリフェニルイミダゾール
 5は、アンチピリン
 6は、2,6-ジイソプロピルアニリン

を表す。

【0202】

（評価方法）

〔1〕解像力

Si基板上にBrewer Science社製DUV30Jを160nmの膜厚で塗布した後、レジストを膜厚0.4μmで塗布、120、60秒乾燥後、ISI社製ArFステッパーにより露光した。露光後、120、60秒間の加熱処理を行い、引き続き2.38%TMAHで60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピンドル乾燥によりコンタクトホールパターンを得た。マスクサイズ0.16μm（Hole Duty比=1:2）を再現する露光量における限界解像力を解像力とした。

【0203】

〔2〕ハーフトーン位相差シフトマスク適性

4インチのBare Si基板上にBrewer Science社製DUV30Jを160nmの膜厚で塗布した後、各レジスト膜を0.30μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで120、60秒間乾燥した。次に、0.20μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1:3）のハーフトーンマスク（透過率80%）を介してISI社製ArFステッパーにより露光した。露光後、120、60秒間の加熱処理を行い、引き続き2.38重量%TMAHで60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピンドル乾燥により画像を得た。この際、0.20μmの直径を有するコンタクトホール（マスク）が0.16μmに再現する露光量を最適露光量をE_{opt}とし、更にサイドロープ光がレジスト基板上に転写される最低露光量をE_{limit}と定義し、それらの比E_{limit}/E_{opt}をサイドロープ光耐性の指標とした。この際、比較例1の値を1と規格化し、それとの相対評価により他のサイドロープ光耐性を示した。この値は大きい程サイドロープ光耐性が優れ、小さい程劣ることを示す。

【0204】

〔3〕エッチング時のホール変形

0.20μmのコンタクトホールパターンをCHF₃/O₂=14/6プラズマで60秒間エッチングを行い、得られたサンプルを断面及び表面を観察し、以下のように評価した。

：レジスト表面の凹凸とホール形状の変形のいずれもが観察されないもの。
 ：ホール形状の変形が観察されるものの、レジスト表面は若干の凹凸に止まっているもの。

×：レジスト表面の凹凸とホール形状の変形のいずれもが顕著なもの。

【0205】

〔4〕ライン形成時のアンダー露光マージン

シリコンウェハー上にBrewer Science社製DUV30(160nm)を塗布した基板上にレジスト液を塗布、120、90秒ベークして0.30μmの膜厚で塗設した。

こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパー（ISI社 ArF露光機9300）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 120 、 90 秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (2.38 重量 %) で 60 秒間現像し、蒸留水でリノス、乾燥してパターンを得た。マスク線幅 0.13 μm (ライン / スペース比 = 1 / 1) パターンを再現する露光量を最適露光量 (E1) とし、露光量を減らした際に、ターゲット線幅 130 nm + 10 % を満たす露光量を E2 とした際の、 (E1 - E2) × 100 / E2 (%) をアンダー露光マージンとした。

【0206】

〔5〕ホールパターン形成時のアンダー露光マージン

Brewer Science 社製 DUV30J をスピンコーラーを利用してシリコンウエハー上に 160 nm 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、 120 で 90 秒間乾燥、約 0.4 μm のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それに ArF エキシマレーザー (波長 193 nm, NA = 0.6 の ISI 社製 ArF ステッパー) で 1/2 ピッチのコンタクトホールパターン (マスクサイズ 0.14 ミクロン) により露光量を変化させながら露光した。露光後の加熱処理を 120 で 90 秒間行い、 2.38 重量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。

マスクの 0.14 μm コンタクトホールパターンを再現する露光量を最適露光量 (E1) とし、露光量を減らした際に、ターゲット線幅 140 nm - 10 % を満たす露光量を E2 とした際の、 (E1 - E2) × 100 / E2 (%) をアンダー露光マージンとした。

【0207】

〔6〕SEM 耐性

140 nm の孤立ラインを、走査型電子顕微鏡にて、加速電圧 800 V 、ビーム電流 10.3 pA で観察した際の、初期線幅 (L1) と電子線照射開始より 100 秒後の線幅 (L2) を測定し、 (L1 - L2) × 100 / L1 (%) を SEM シュリンク率とし、 SEM 耐性の指標とした。

これらの評価結果を下記表 3 に示す。

【0208】

【表 3】

表3

	解像性 (μm)	ハーフトーン位相 差シフトマスク適 性	エッ칭時ホール変 形耐性	アンダー露 光ライン形 成時の露光 マージン (%)	アンダー露 光ホール形成時 の露光マ ージン (%)	S E M 耐性 (%)
実施例 1	0.135	1.8	△	10	9	6
2	0.13	2.0	○	11	10	4
3	0.135	1.8	○	8	8	6
4	0.14	1.7	○	8	8	8
5	0.145	1.6	△	6	6	10
6	0.145	1.6	○	7	6	9
7	0.145	1.6	△	8	7	9
8	0.135	1.8	△	10	9	6
9	0.13	2.0	○	11	10	4
10	0.13	2.0	○	11	10	4
11	0.13	1.9	○	10	8.5	6
12	0.13	2.0	○	12	10.5	4
比較例 1	0.155	1	×	4	3	17

【0209】

10

表3の結果から明らかなように、本発明の組成物は、コンタクトホールパターン形成時のハーフトーン位相差シフトマスク適性及び解像力に優れており、また、更には、エッ칭時のホール変形が少なく、アンダー露光側での露光マージンが広く、S E M耐性にも優れていることがわかる。

【0210】

20

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、コンタクトホールパターン形成時のハーフトーン位相差シフトマスク適性と解像力に優れたポジ型レジスト組成物、更には、エッ칭時のホール変形が少なく、また、アンダー露光時の露光マージンが広いポジ型レジスト組成物を提供することができる。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-066612(JP,A)
特開2001-081139(JP,A)
特開2001-209180(JP,A)
特開2000-338674(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-18

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)