

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4313965号
(P4313965)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)G03F 7/004 501
G03F 7/039 601

請求項の数 15 (全 141 頁)

(21) 出願番号 特願2001-287112 (P2001-287112)
 (22) 出願日 平成13年9月20日 (2001.9.20)
 (65) 公開番号 特開2003-98672 (P2003-98672A)
 (43) 公開日 平成15年4月4日 (2003.4.4)
 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 藤森 亨
 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 倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、
 (C) 酸素含有脂肪族第1級アミン、酸素含有脂肪族第2級アミン、および酸素含有脂肪族第3級アミンからなる群から選ばれた少なくとも1種の塩基性化合物、及び
 (C') 酸素を含有しない塩基性化合物
 を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(ただし、前記(C)および(C')成分の組み合わせにおいて、トリス(2-メトキシエチル)アミン及びトリn-ブチルアミンの組み合わせと、ピペリジンエタノール及びトリブチルアミンの組み合わせとを除く。)

【請求項 2】

更に、(E) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】

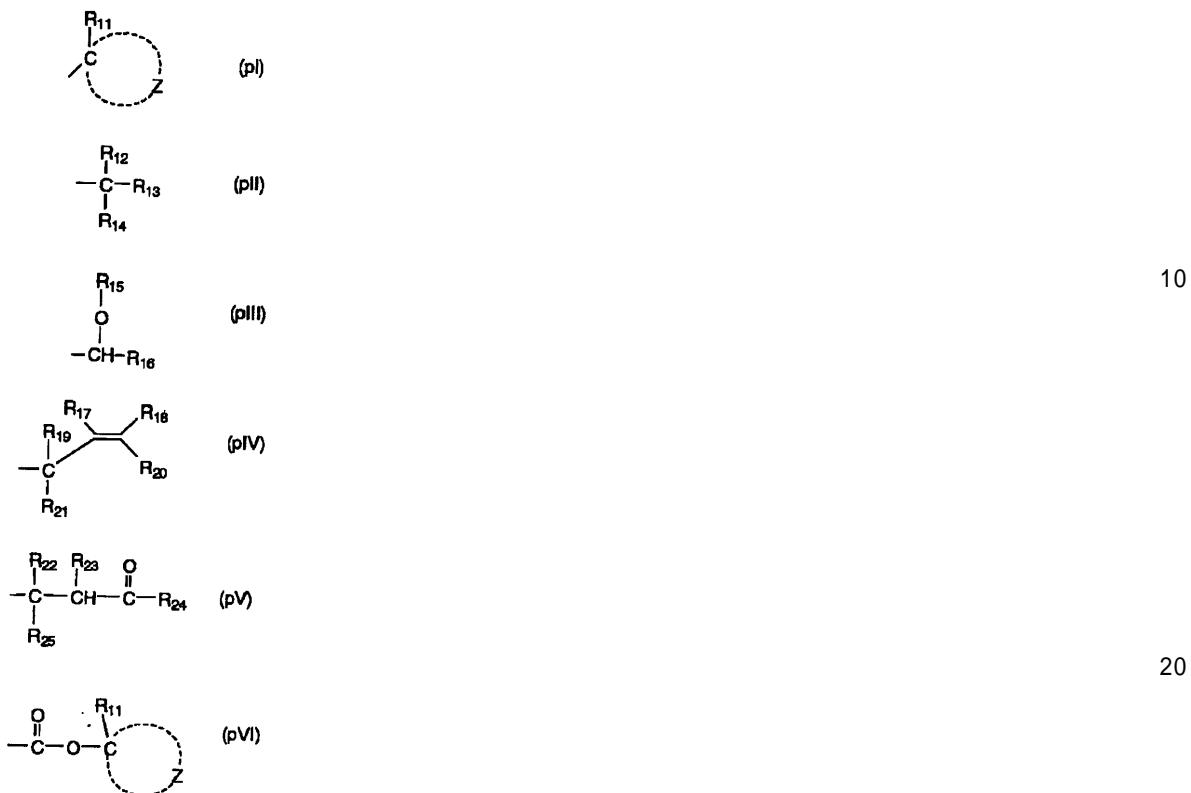
前記(B)成分の樹脂が、下記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有し、更に、下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポジ

10

20

型感光性組成物。

【化1】



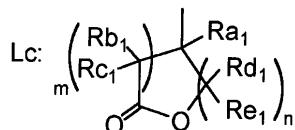
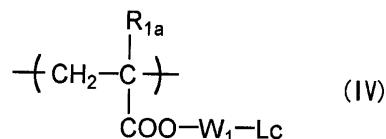
式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、 $R_{15}、R_{16}$ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、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。

【化2】



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

【化3】



10

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。 R_{a_1} , R_{b_1} , R_{c_1} , R_{d_1} , R_{e_1} 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。

【請求項4】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
 (C) 酸素含有脂肪族第1級アミンからなる塩基性化合物
 を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

20

【請求項5】

更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する請求項4に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項6】

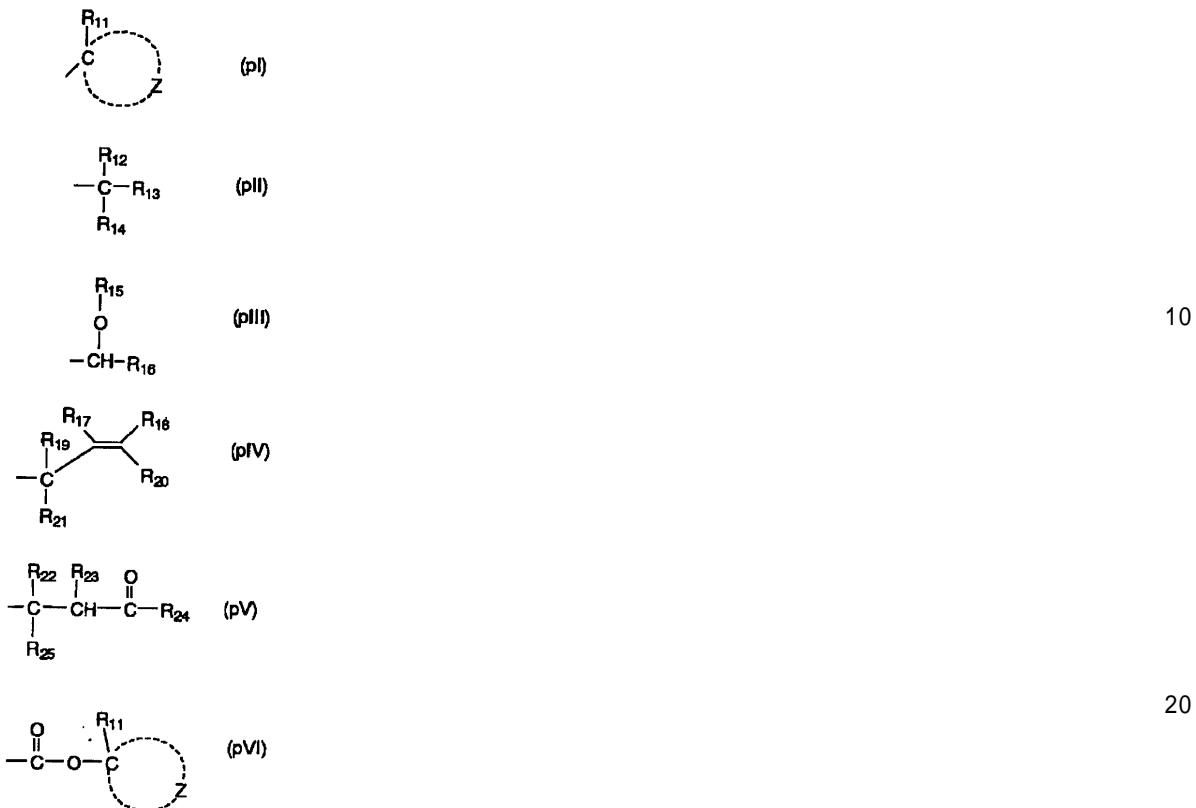
更に、(E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項4または5に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項7】

前記(B)成分の樹脂が、下記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有し、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を特徴とする請求項4~6のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

30

【化4】



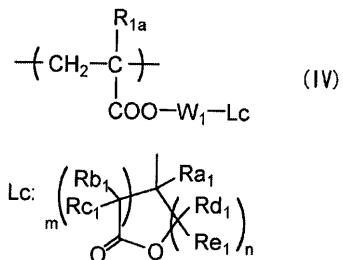
式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、R₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁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。

【化5】



式(II-AB)中：R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【化6】



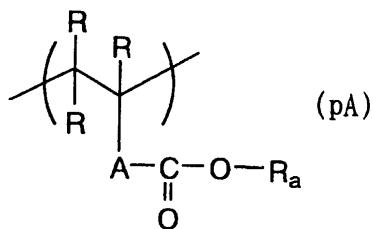
一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【請求項8】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
 (C) 酸素含有脂肪族第2級アミンからなる塩基性化合物
 を含有するポジ型感光性組成物であって、

前記(B)成分が、一般式(pI)~(pVI)で示される構造で保護された、下記一般式(pA)で示されるアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化7】



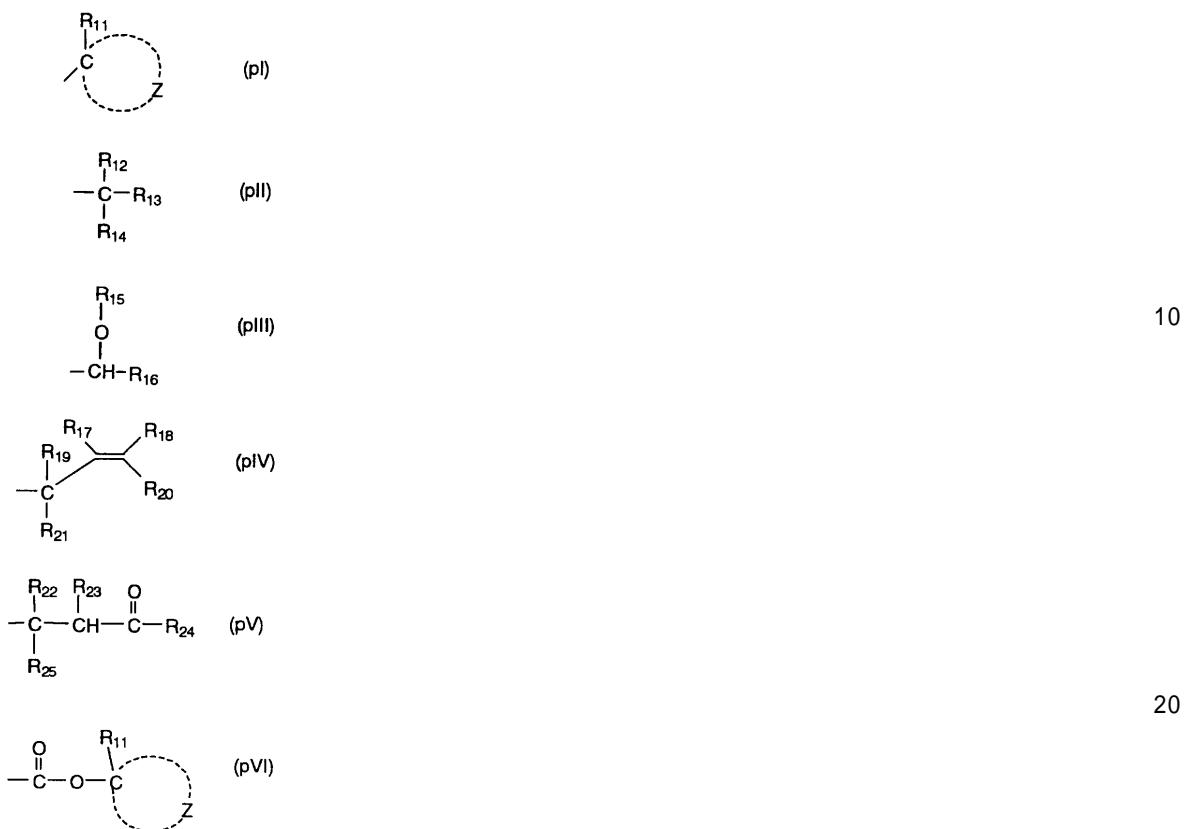
ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっていてもよい。 A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 R_a は、下記式(pI)~(pVI)のいずれかの基を表す。

10

20

30

【化 8】



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。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し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、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。

【請求項9】

更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する請求項8に記載のポジ型感光性組成物。

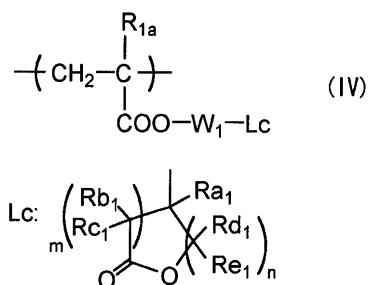
【請求項10】

更に、(E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項8または9に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項11】

前記(B)成分の樹脂が、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を特徴とする請求項8～10のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【化 9】



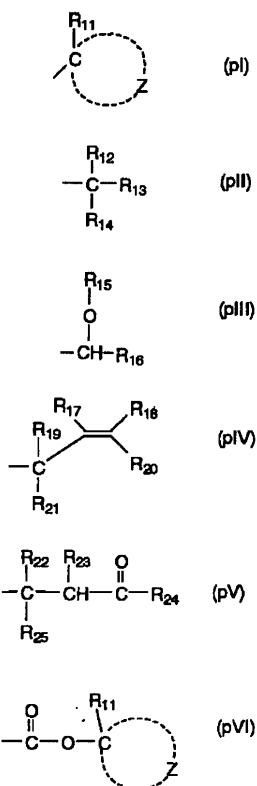
一般式(IV)中、 R_1a は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される单独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $R_{a1}, R_{b1}, R_{c1}, R_{d1}, R_{e1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【請求項 1 2】

- (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
- (B) 单環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
- (C) 酸素含有脂肪族第3級アミンからなる塩基性化合物（ただし、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテルを除く）
- (E) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有するポジ型感光性組成物であって、

前記 (B) 成分が、芳香族基を有さず、下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有し、かつ、一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化 1 0 】

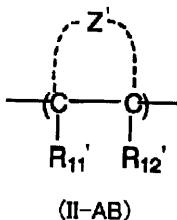


式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基

を形成するのに必要な原子団を表す。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し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、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。

10

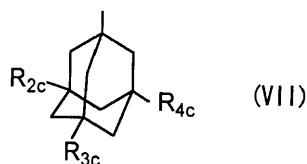
【化11】



式(II-AB)中：R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

20

【化12】



一般式(VII)中、R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

30

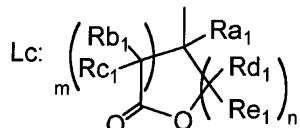
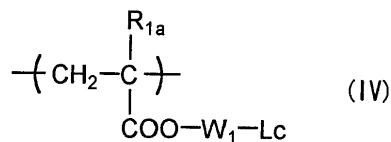
【請求項13】

更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する請求項12に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項14】

前記(B)成分の樹脂が、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を特徴とする請求項12または13に記載のポジ型感光性組成物。

【化13】



一般式(IV)中、R_{1a}は、水素原子又はメチル基を表す。W₁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。R_{a1}、R_{b1}、R_{c1}、R_{d1}、R_{e1}は

50

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。

【請求項15】

請求項1～14のいずれかに記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、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、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらに他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

20

【0004】

しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991)に記載されているが、トリアリールスルホニウム塩系酸発生剤は一般に半導体製造工程で行われるドライエッ칭に対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

30

【0005】

また、化学増幅系ポジ型レジスト組成物の酸発生剤として、トリアリールスルホニウム塩系酸発生剤及びフェナシルスルホニウム塩系酸発生剤が知られているが、トリアリールスルホニウム塩系酸発生剤は193nmの吸収が高い、フェナシルスルホニウム塩系酸発生剤は酸発生能が低い等の理由により、いずれも感度が低かった。

更に、現像欠陥についても問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、現像欠陥の問題が改善された、優れたポジ型感光性組成物を提供することにある。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型感光性組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

[1]

(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B)単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂、

(C)酸素含有脂肪族第1級アミン、酸素含有脂肪族第2級アミン、および酸素含有脂肪

50

族第3級アミンからなる群から選ばれた少なくとも1種の塩基性化合物、及び
(C')酸素を含有しない塩基性化合物

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物である。

(ただし、前記(C)および(C')成分の組み合わせにおいて、トリス(2-メトキシエチル)アミン及びトリn-ブチルアミンの組み合わせと、ピペリジンエタノール及びトリブチルアミンの組み合わせとを除く。)

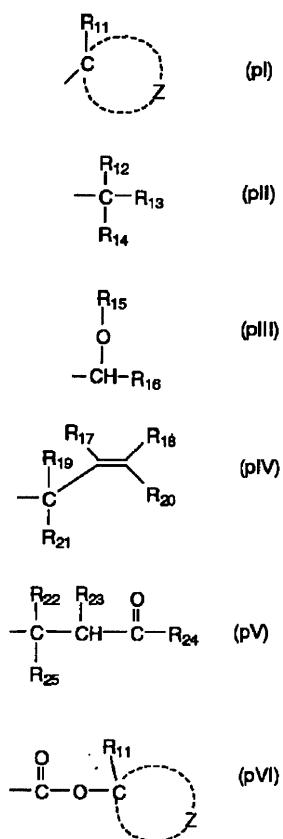
[2]

更に、(E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

[3]

前記(B)成分の樹脂が、下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有し、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を特徴とする〔1〕または〔2〕に記載のポジ型感光性組成物。

【化14】



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し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、 $R_{15}、R_{16}$ 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

10

20

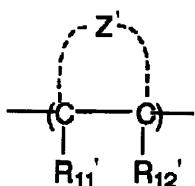
30

40

50

していてもよい。

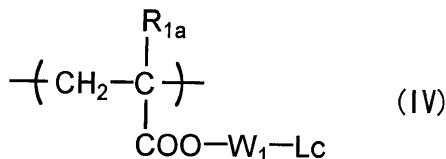
【化15】



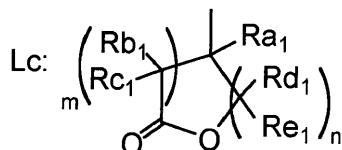
(II-AB)

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

【化16】



(IV)



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。 R_{a_1} , R_{b_1} , R_{c_1} , R_{d_1} , R_{e_1} 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。

[4]

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂、及び
(C) 酸素含有脂肪族第1級アミンからなる塩基性化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

[5]

更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する[4]に記載のポジ型感光性組成物。

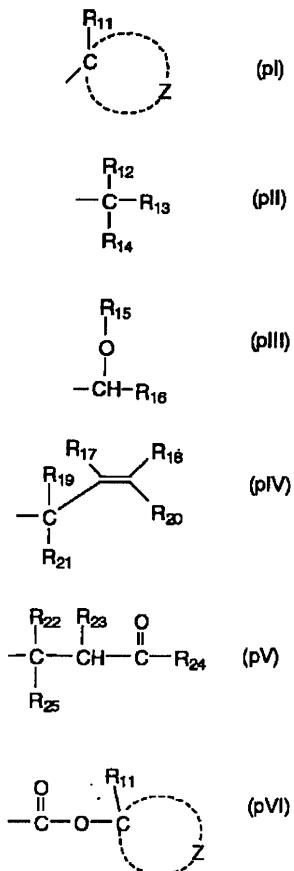
[6]

更に、(E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する[4]または[5]に記載のポジ型感光性組成物。

[7]

前記(B)成分の樹脂が、下記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有し、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を特徴とする[4]~[6]のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【化17】



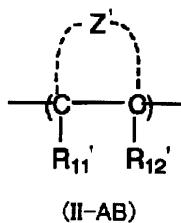
10

20

30

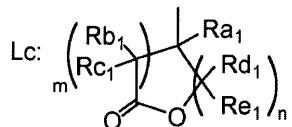
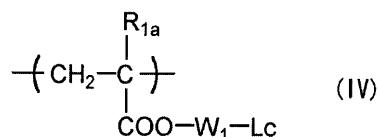
式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - プチル基、イソブチル基又はsec - プチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 R_{12} ~ R_{16} は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 R_{12} ~ R_{14} のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、 R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 R_{17} ~ R_{21} は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 4個の、直鎖も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} ~ 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} ~ 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} ~ 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。

【化18】



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

【化19】



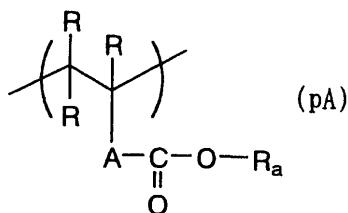
一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $\text{R a}_1, \text{R b}_1, \text{R c}_1, \text{R d}_1, \text{R e}_1$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

[8]

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 单環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
 (C) 酸素含有脂肪族第2級アミンからなる塩基性化合物
 を含有するポジ型感光性組成物であって、

前記(B)成分が、一般式(pI)~(pVI)で示される構造で保護された、下記一般式(pA)で示されるアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化20】



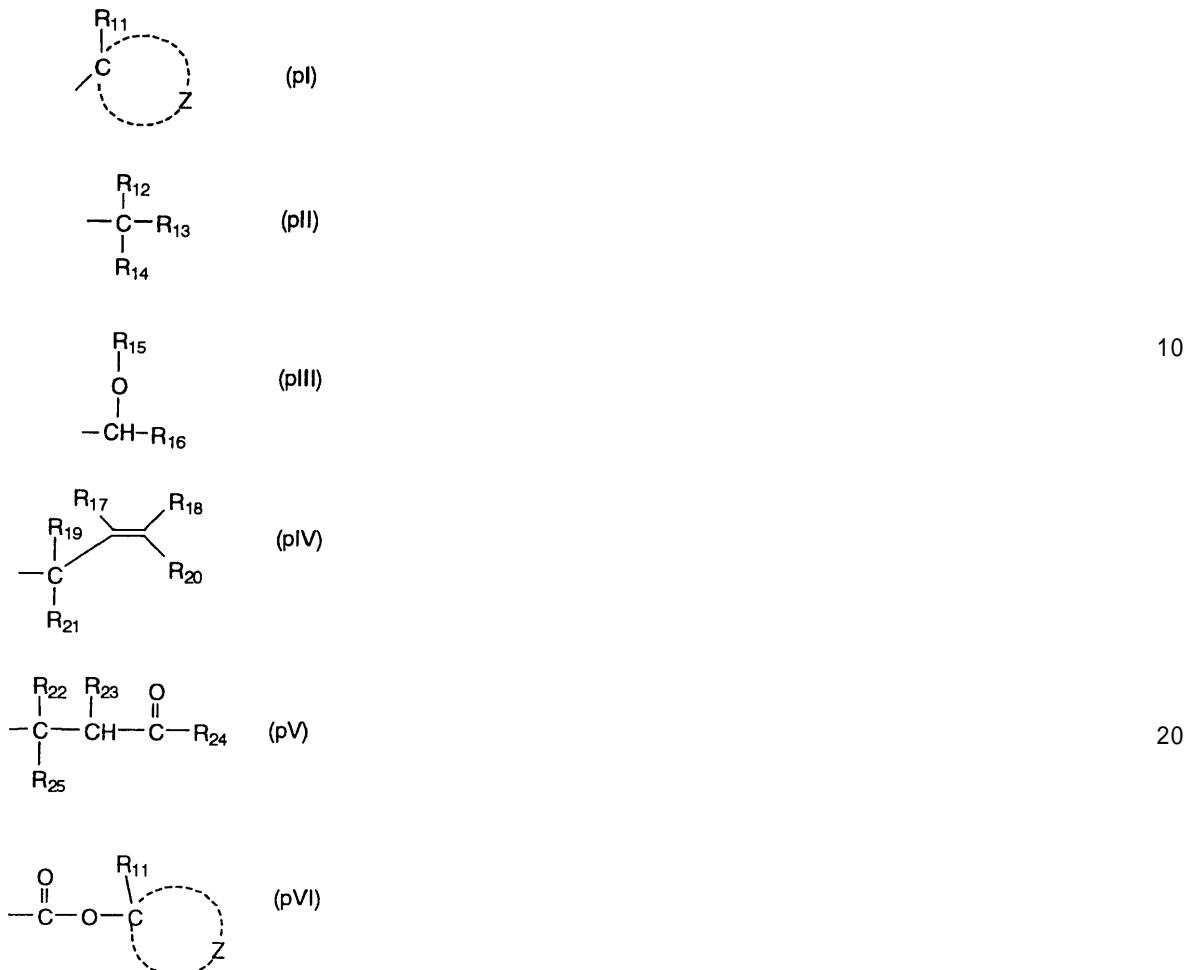
ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっていてもよい。 A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 R_a は、下記式(pI)~(pVI)のいずれかの基を表す。

【化21】

10

20

30



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* - プチル基、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。 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ 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し、但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、 R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ 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、 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ 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。 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ 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、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ 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いくてもよい。

〔9〕

更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する〔8〕に記載のポジ型感光性組成物。

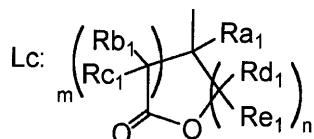
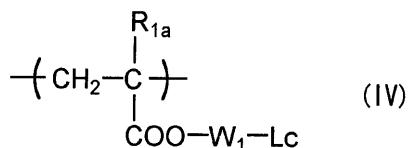
〔10〕

更に、(E)水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する〔8〕または〔9〕に記載のポジ型感光性組成物。

〔11〕

前記(B)成分の樹脂が、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を特徴とする〔8〕～〔10〕のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【化22】



10

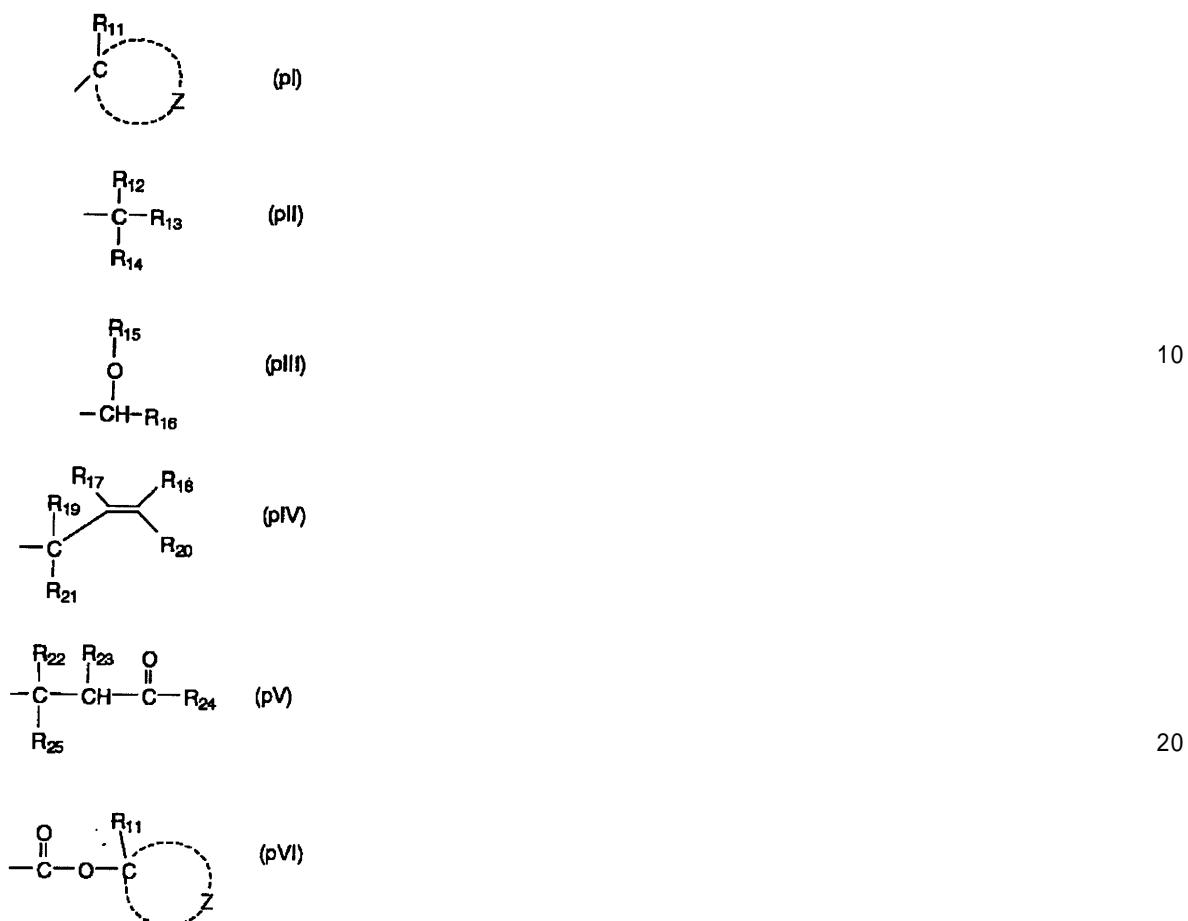
一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される单独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $R_{a1}, R_{b1}, R_{c1}, R_{d1}, R_{e1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

[1 2]

- (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
- (B) 单環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、及び
- (C) 酸素含有脂肪族第3級アミンからなる塩基性化合物（ただし、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテルを除く）
- (E) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有するポジ型感光性組成物であって、

前記（B）成分が、芳香族基を有さず、下記一般式（p I）～一般式（p VI）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式（II-AB）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有し、かつ、一般式（VII）で示される基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化 2 3】



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。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し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、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。

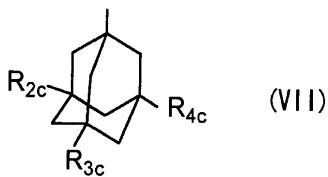
【化24】



式(II-AB)中：R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【化25】

50

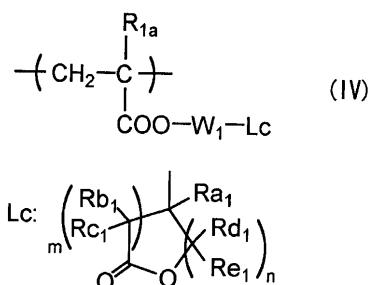


一般式(VII)中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

〔13〕に記載の発明は、更に、(C')酸素を含有しない塩基性化合物を含有する〔12〕に記載のポジ型感光性組成物。

[14]に記載の発明は、前記(B)成分の樹脂が、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を特徴とする[12]または[13]に記載のポジ型感光性組成物。

【化 2 6】



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。 R_{a_1} , R_{b_1} , R_{c_1} , R_{d_1} , R_{e_1} 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。

(1 5)

[1]～[14]のいずれかに記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法である。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
(B)单環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液
中での溶解度が増大する樹脂、

(C) 酸素含有脂肪族第1級アミン、酸素含有脂肪族第2級アミン、および酸素含有脂肪族第3級アミンからなる群から選ばれた少なくとも1種の塩基性化合物、及び
(C') 酸素を含有しない塩基性化合物

を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物、
(ただし、前記(C)および(C')成分の組み合わせにおいて、トリス(2-メトキシエチル)アミン及びトリn-ブチルアミンの組み合わせと、ピペリジンエタノール及びトリブチルアミンの組み合わせとを除く。)
に関するものであるが、その他の事項についても記載した。

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性構成又は放射線の照射により酸を発生する化合物

【 0 0 1 0 】

本発明の組成物には、成分（A）として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）を含有する。

そのような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活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の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。

【0011】

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-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0012】

また、これらの活性光線又は放射線の照射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、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0013】

さらに米国特許第3,779,778号、欧洲特許第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。

【0014】

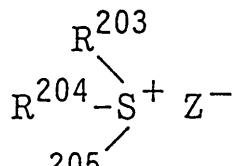
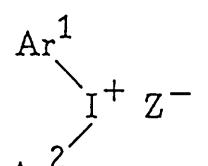
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0015】

(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0016】

【化1】



【0017】

ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0018】

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0019】

10

20

30

40

50

Z^- は対アニオンを示し、例えば $B F_4^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $S i F_6^{2-}$ 、 $C l O_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 等のパーカルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタカルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0020】

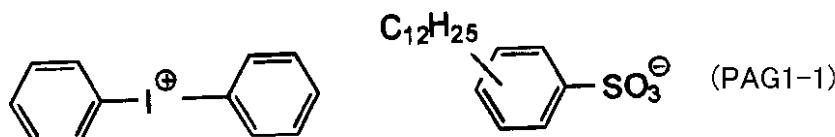
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つ及び $A r^1$ 、 $A r^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0021】

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。

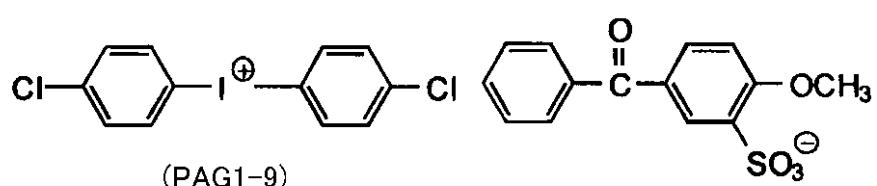
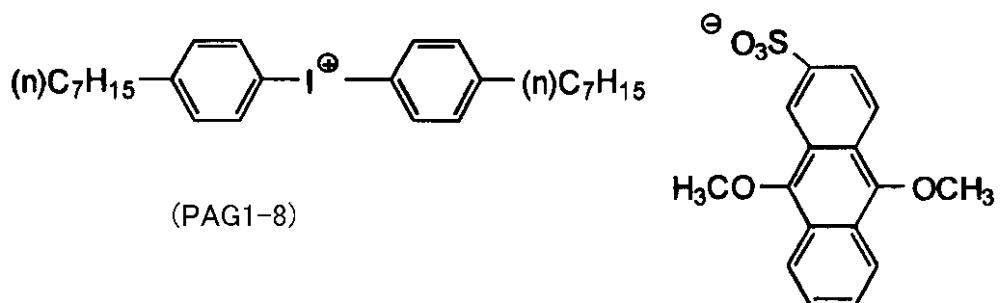
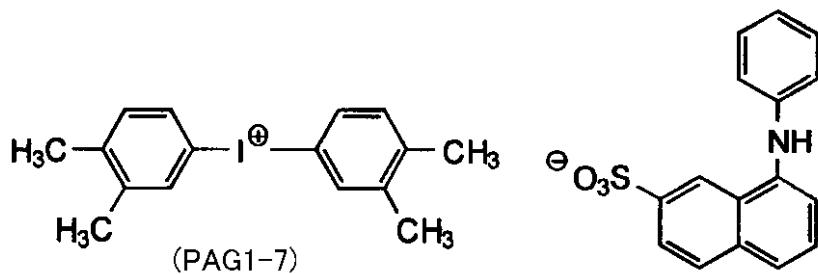
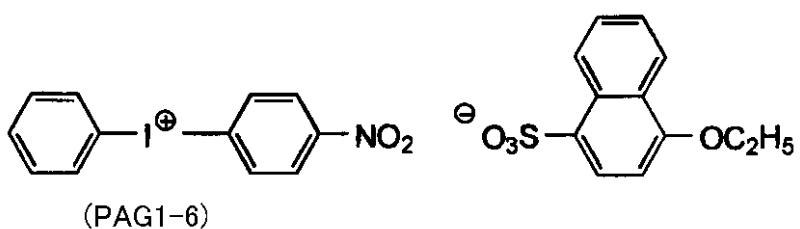
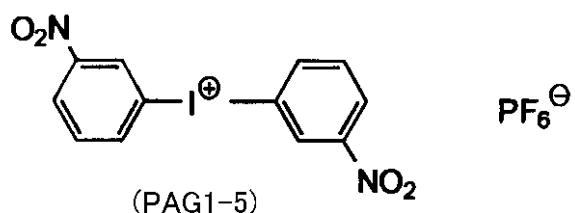
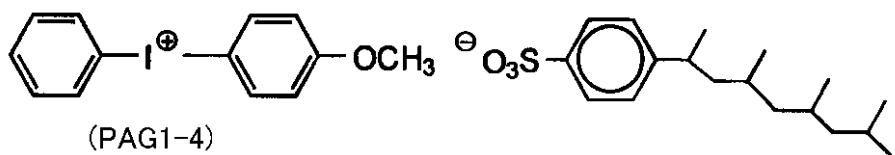
【0022】

【化2】

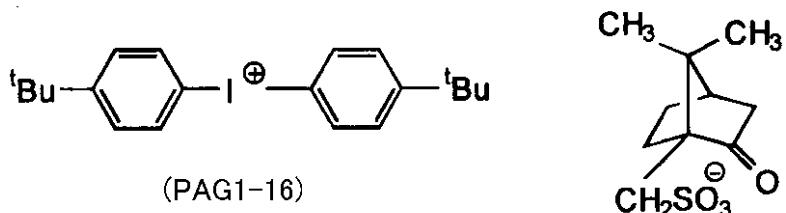
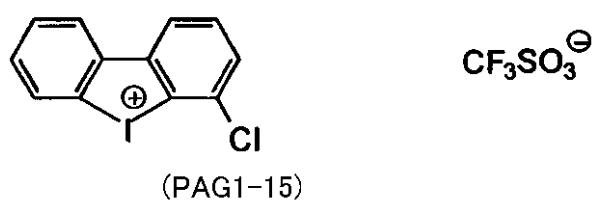
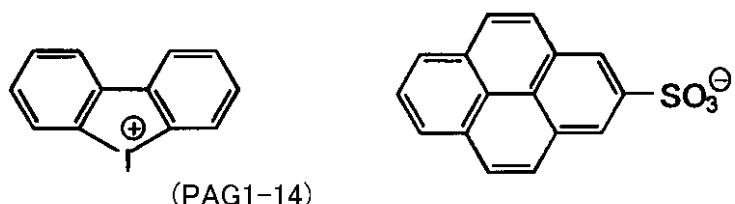
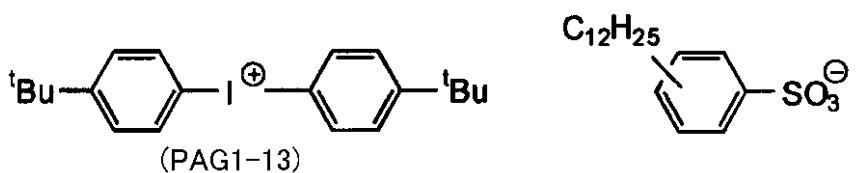
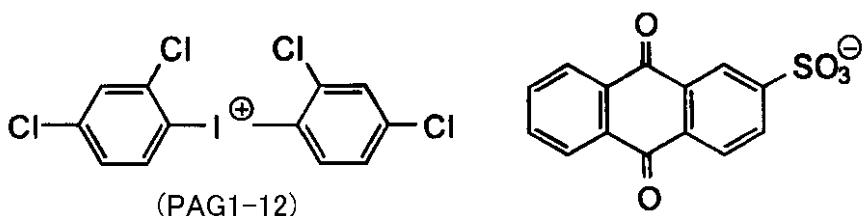
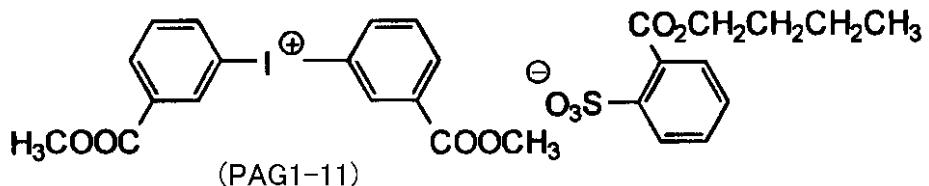
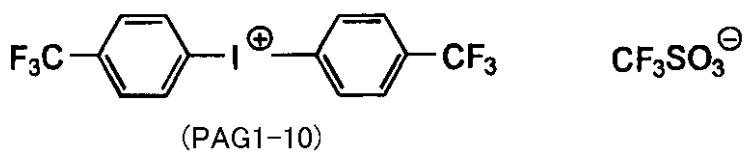


【0023】

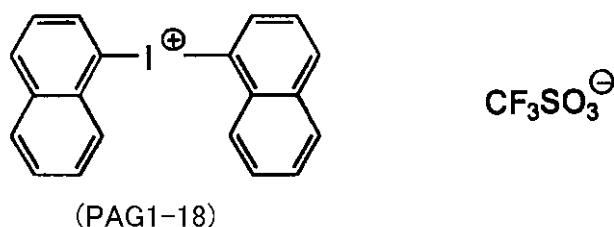
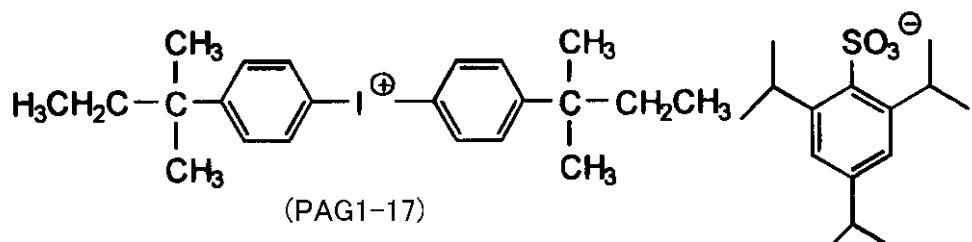
【化3】



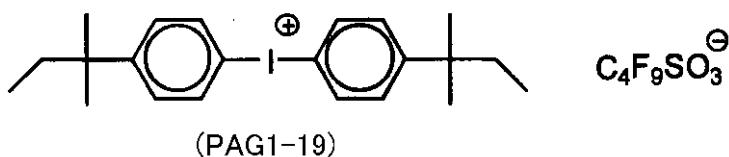
【 0 0 2 4 】
【 化 4 】



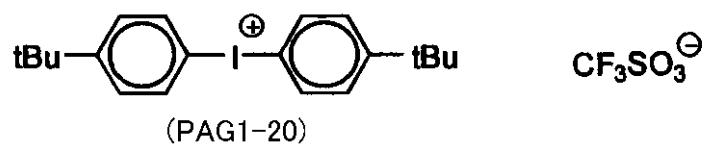
【0025】
【化5】



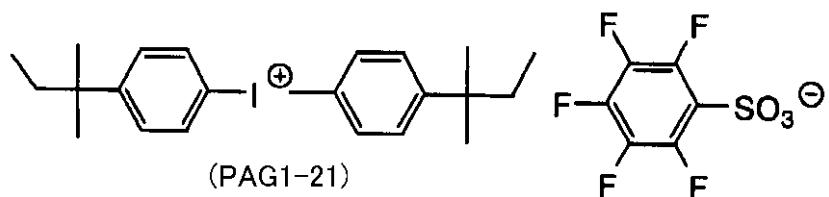
10



20

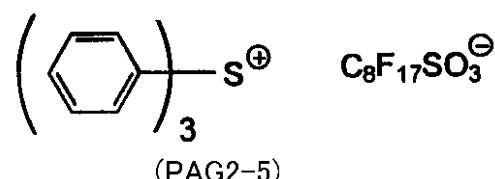
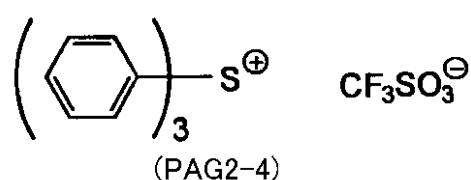
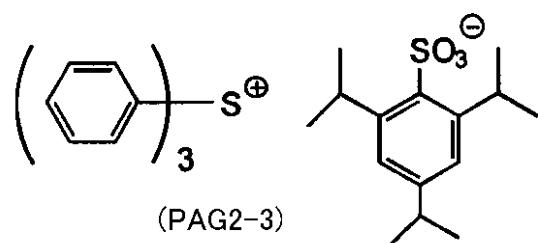
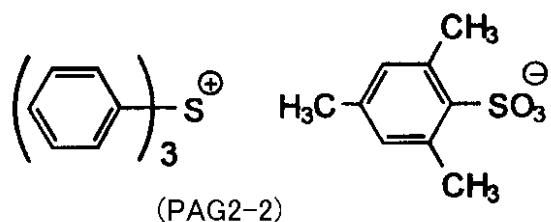
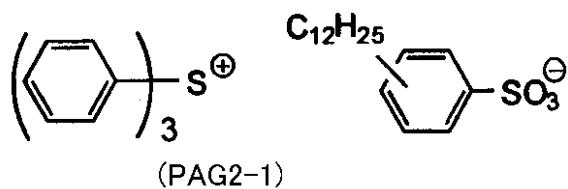


30

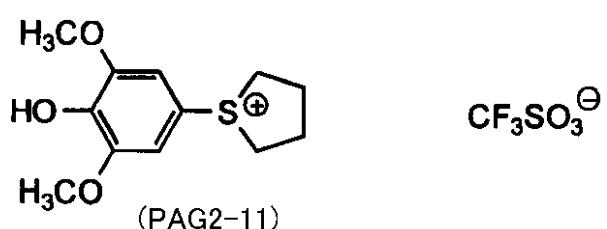
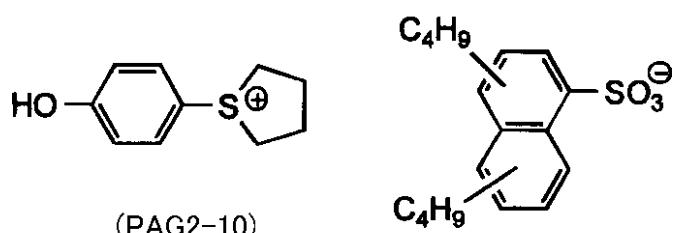
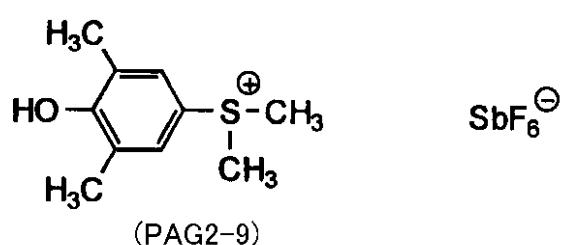
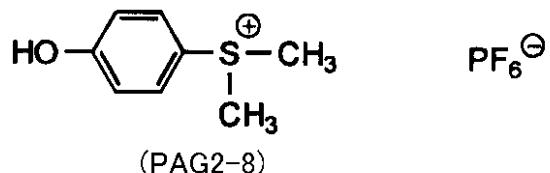
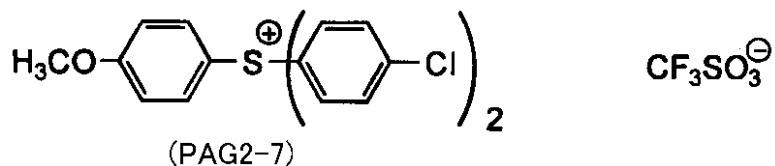
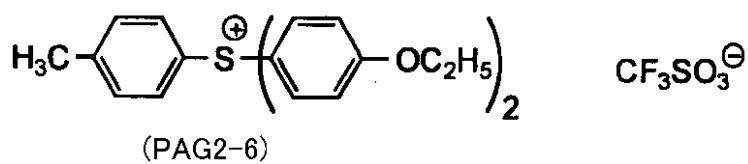


【0 0 2 6】

【化6】



【 0 0 2 7 】
【 化 7 】



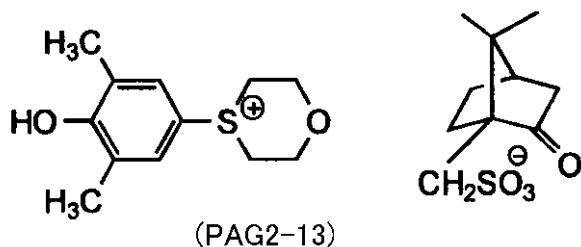
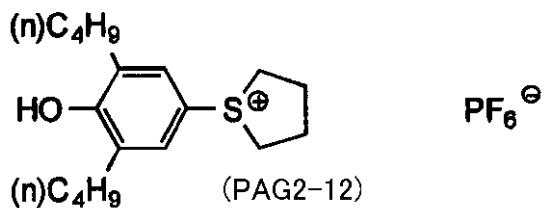
【 0 0 2 8 】
【 化 8 】

10

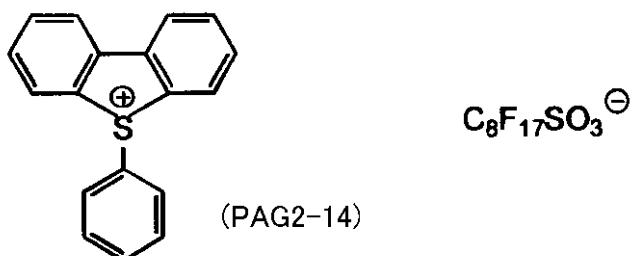
20

30

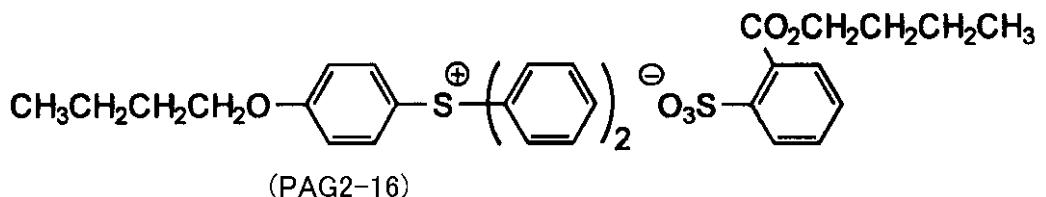
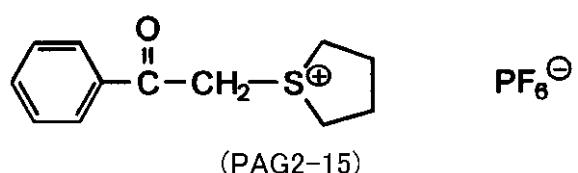
40



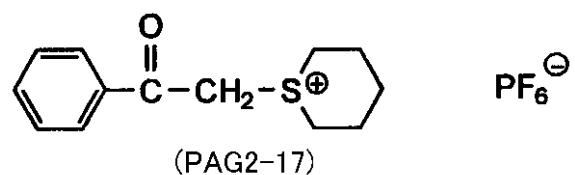
10



20

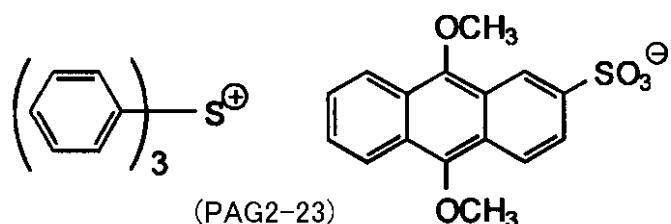
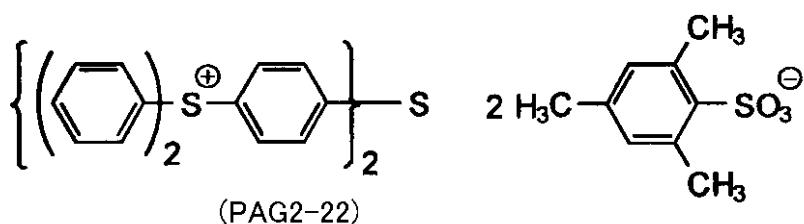
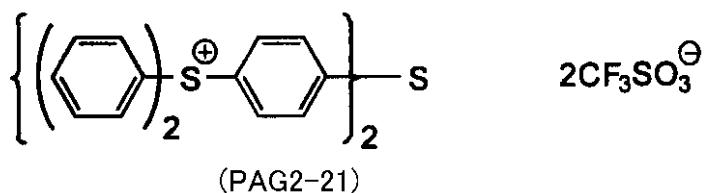
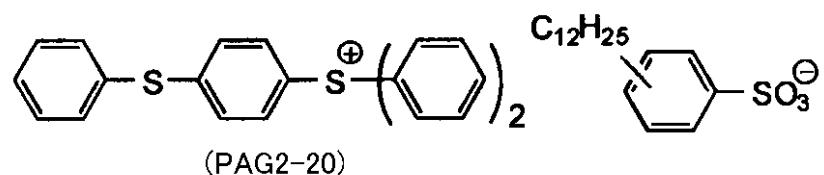
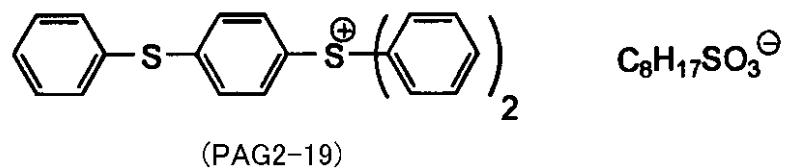
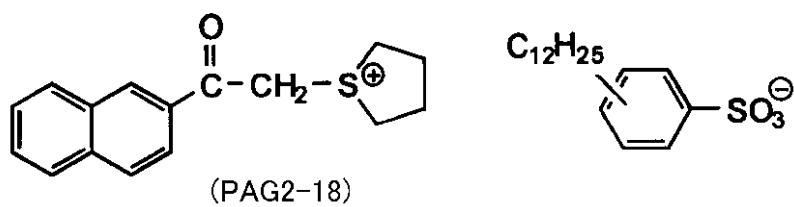


30

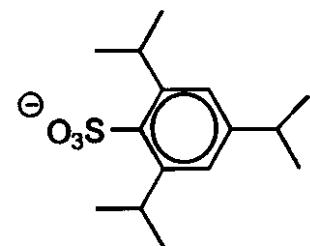
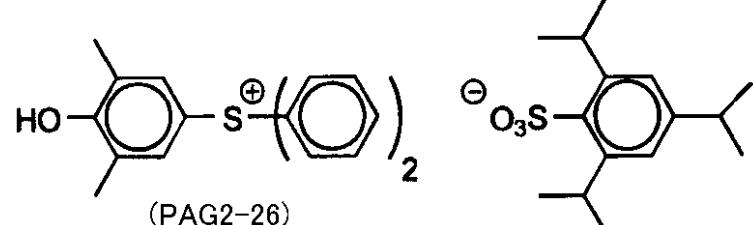
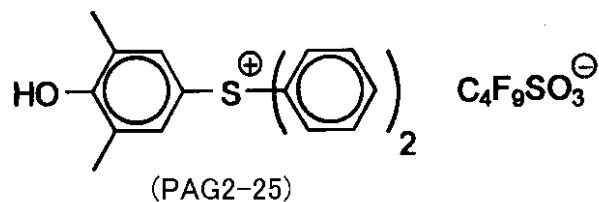
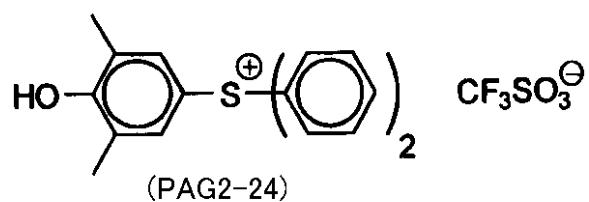


40

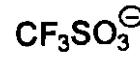
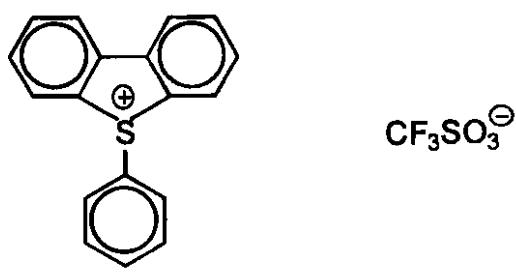
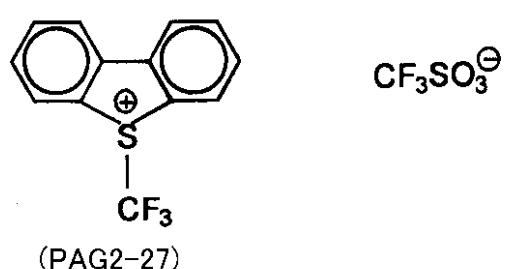
【 0 0 2 9 】
 【 化 9 】



【 0 0 3 0 】
【 化 1 0 】



10



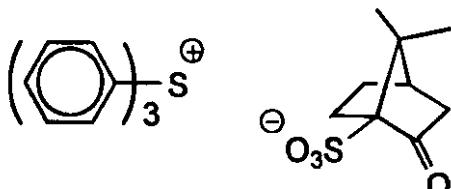
20

【 0 0 3 1 】

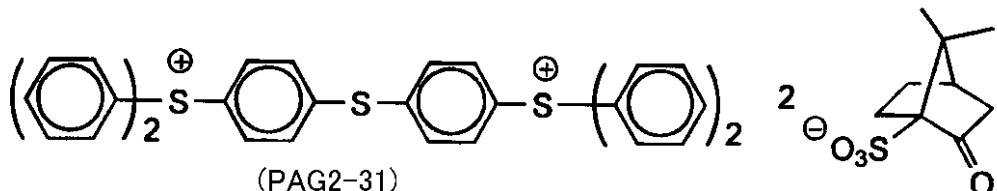
【 化 1 1 】



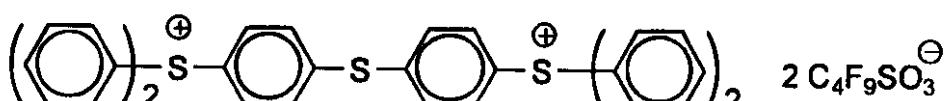
(PAG2-29)



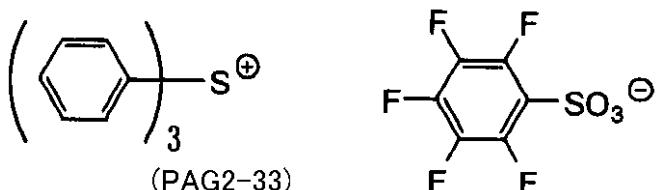
(PAG2-30)



(PAG2-31)



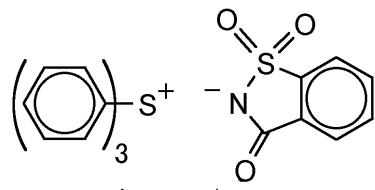
(PAG2-32)



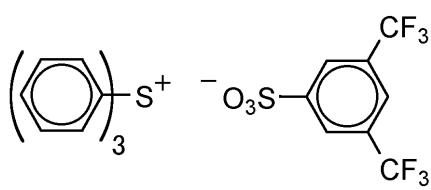
(PAG2-33)

【 0 0 3 2 】

【化 1 2 】



(PAG2-34)



(PAG2-35)

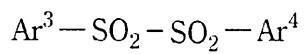
【 0 0 3 3 】

一般式（PAG1）、（PAG2）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。

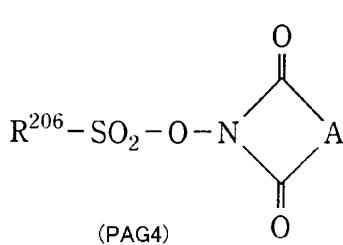
【 0 0 3 4 】

(2) 下記一般式 (PAG3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0035】
【化13】



(PAG3)



(PAG4)

10

【0036】

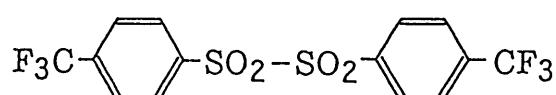
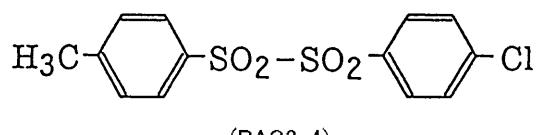
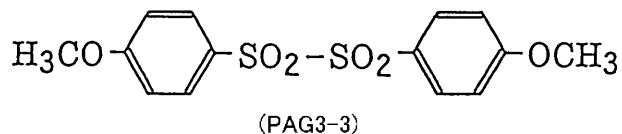
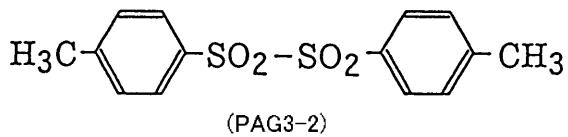
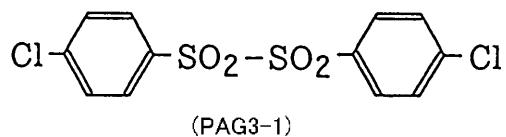
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。
 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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。

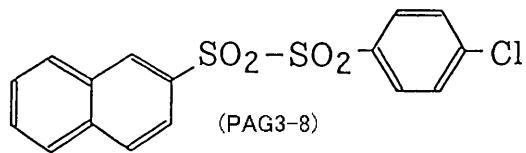
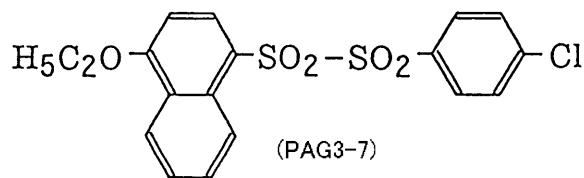
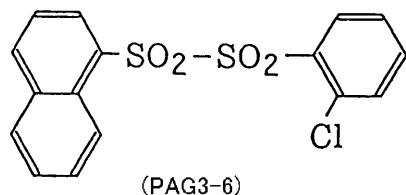
【0037】

【化14】

20

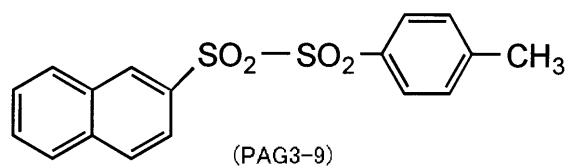


(PAG3-5)

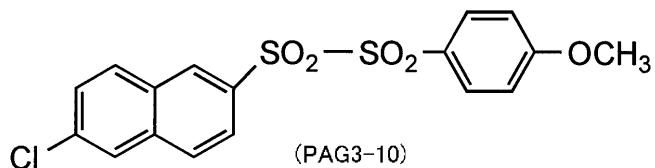


【0038】

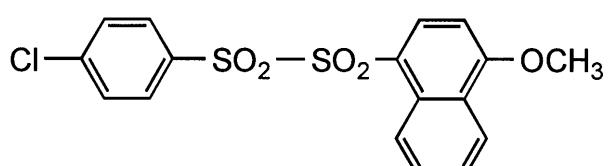
【化15】



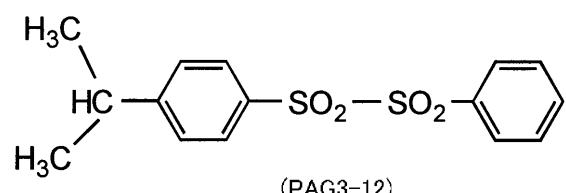
(PAG3-9)



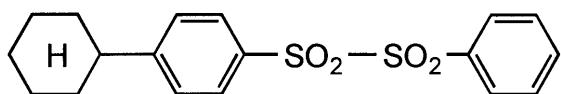
10



(PAG3-11)



20

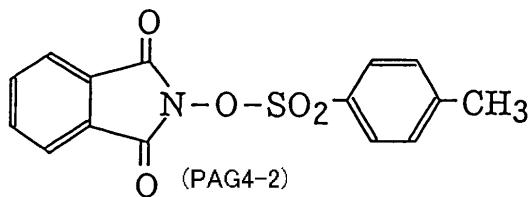
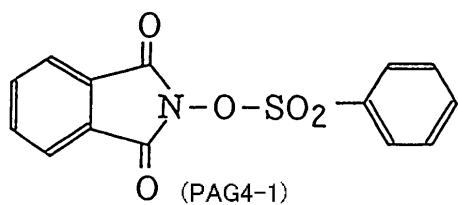


(PAG3-13)

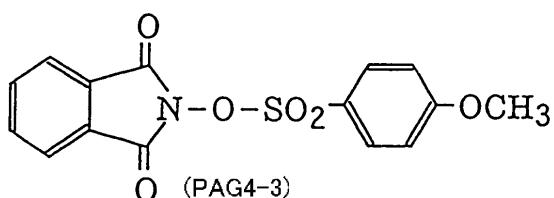
30

【 0 0 3 9 】

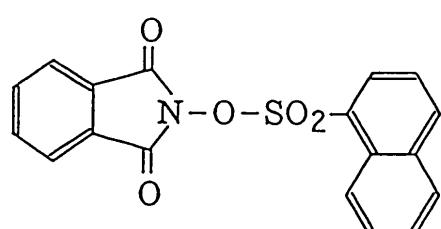
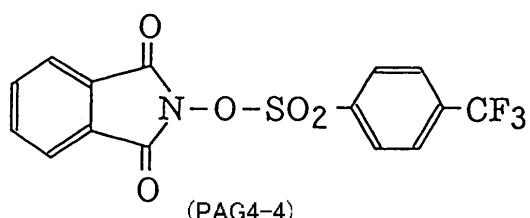
【 化 1 6 】



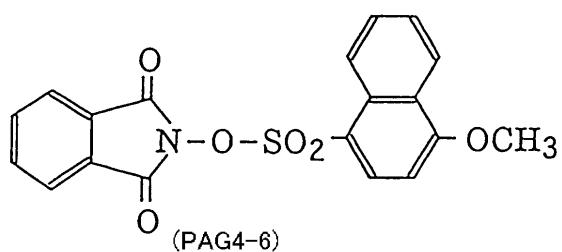
10



20

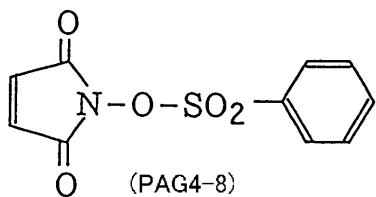
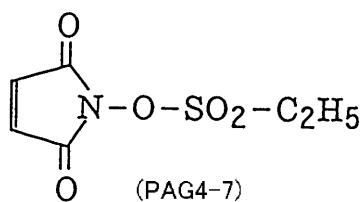


30

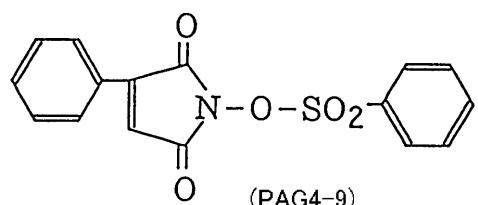


40

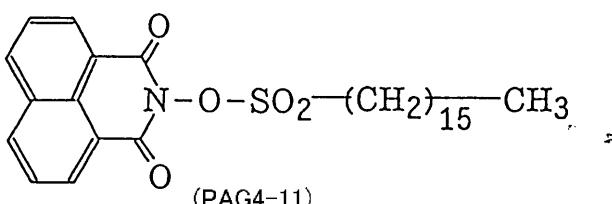
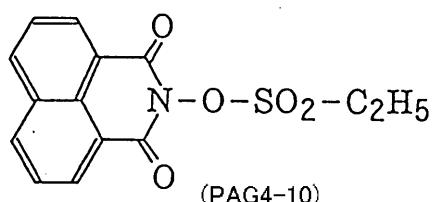
【 0 0 4 0 】
【 化 1 7 】



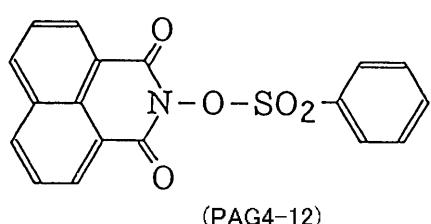
10



20



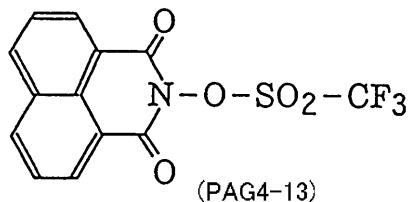
30



40

【0 0 4 1】

【化 1 8】



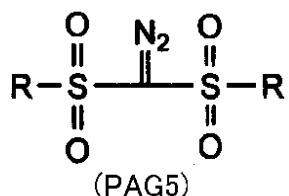
10

【0042】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0043】

【化19】



20

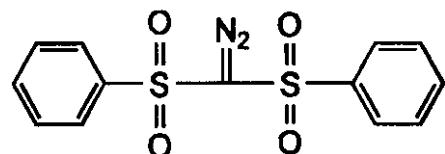
【0044】

ここで R は、直鎖状、分岐状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。

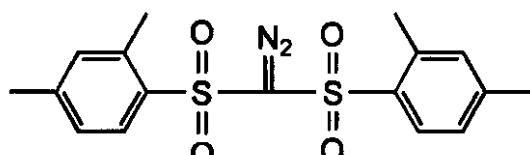
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

【化20】

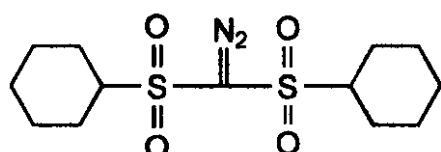


(PAG5-1)



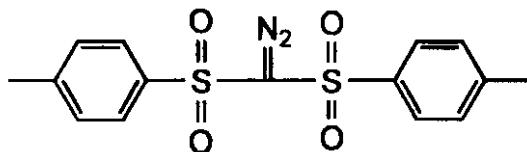
(PAG5-2)

10

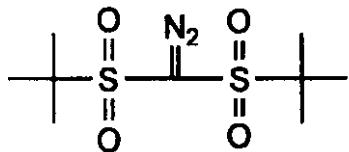


(PAG5-3)

20



(PAG5-4)



(PAG5-5)

30

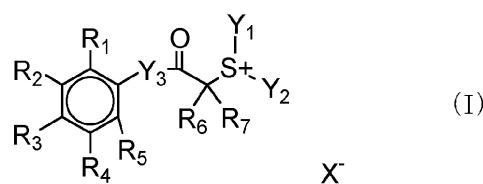
【0046】

また、上記化合物の他に、下記一般式(I)で表される化合物も本発明の成分(A)の酸発生剤として有効に用いられる。

【0047】

【化21】

40



式(I)中、

50

$R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 2 つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_3 は、単結合または 2 倍の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

但し、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも 1 つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと R_6 又は R_7 の少なくとも 1 つが結合して環を形成する。

尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (I) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

【0048】

$R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_7$ 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0049】

Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0050】

Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0051】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数 6 ~ 14 のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0052】

Y_1 と Y_2 とは結合して、式 (I) 中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数 4 ~ 10 のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式 (I) 中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0053】

10

20

30

40

50

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数1~5)で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0054】

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換してもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR-(Rは、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

10

【0055】

X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

20

【0056】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~30のアルキル基、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

30

【0057】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、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、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0058】

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

アルキル基としては、好ましくは炭素数1~15のアルキル基、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

40

アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、好ましくは炭素数1~15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、

50

ヘキシリチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシリチオ基、ウンデシリチオ基、ドデシリチオ基、トリデシリチオ基、テトラデシリチオ基、ペンタデシリチオ基、ヘキサデシリチオ基、ヘptaデシリチオ基、オクタデシリチオ基、ノナデシリチオ基、エイコシリチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0059】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6~12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0060】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0061】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0062】

尚、本発明の式(I)において、R₁からR₅の少なくとも1つとY₁又はY₂の少なくとも1つが結合して環が形成されるか、若しくは、R₁からR₅の少なくとも1つとR₆又はR₇の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(I)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

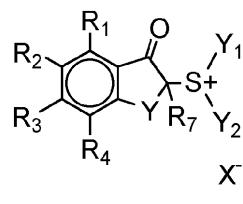
また、R₁からR₇のいずれか、若しくは、Y₁又はY₂のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0063】

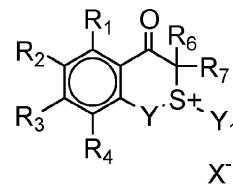
さらに式(I)の化合物は、下記一般式(IA)又は(IB)であるのが好ましい。

【0064】

【化22】



(IA)



(IB)

【0065】

式(IA)中、R₁~R₄、R₇、Y₁、Y₂及びX⁻は、上記式(I)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。

式(IB)中、R₁~R₄、R₆、R₇、Y₁及びX⁻は、上記式(I)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0066】

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR- (Rは、水素、ア

10

20

30

40

50

ルキル基、アシリル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

式(IA)中、Yとしてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、-CH₂-O-、-CH₂-S-が好ましく、最も好ましくはエチレン基、-CH₂-O-、-CH₂-S-のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面とC-S+シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0067】

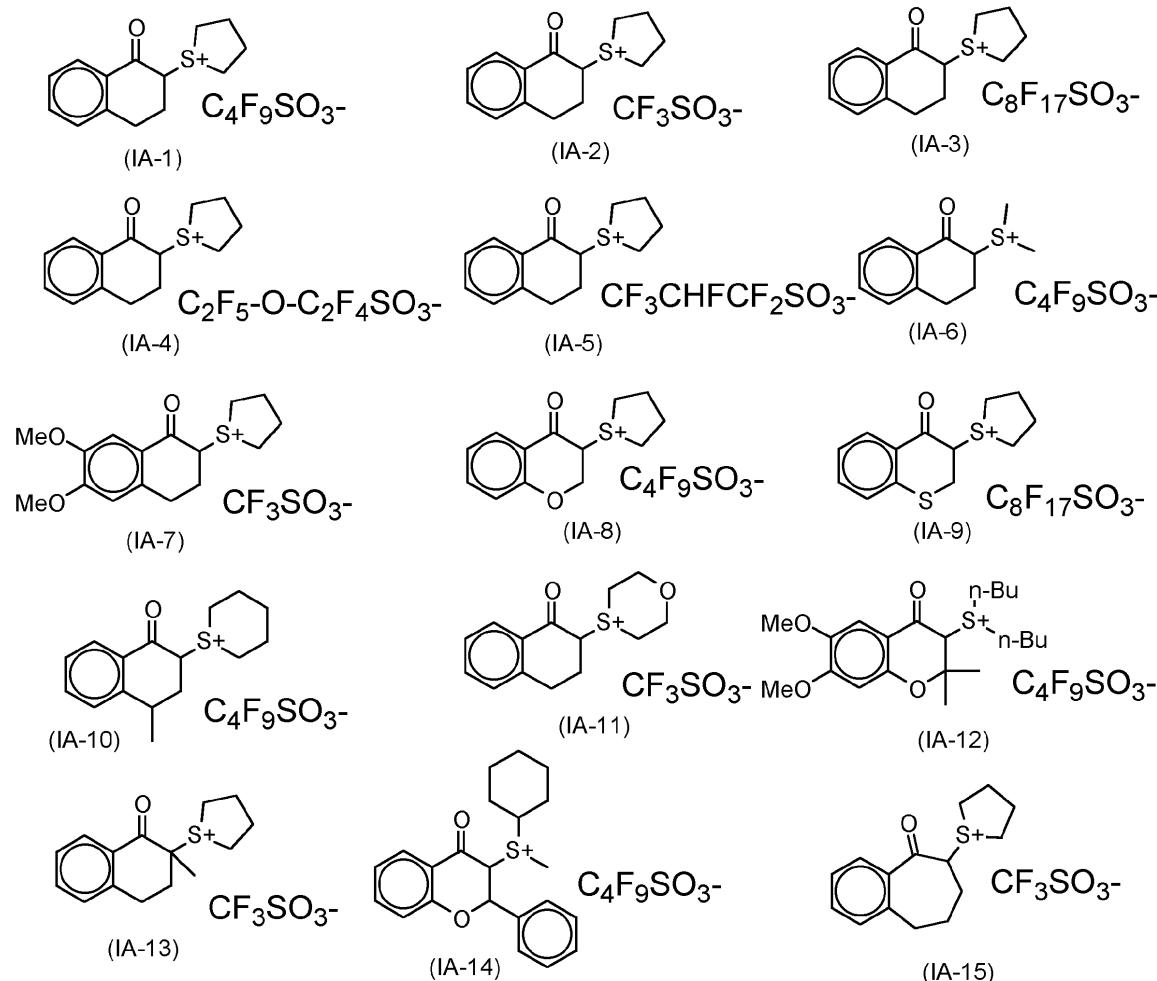
式(IA)に示す化合物は、対応する-ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンをシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(IB)に示す化合物は、アルールアルキルスルフィドに-又は-ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ができる。

【0068】

以下に、上記式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

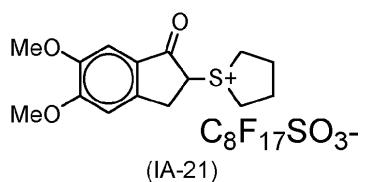
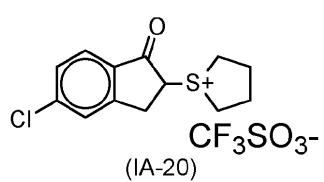
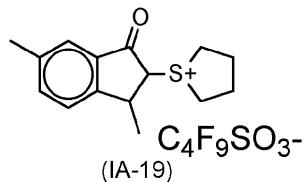
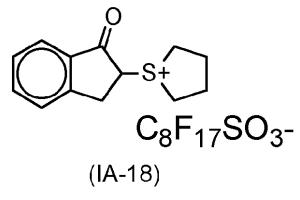
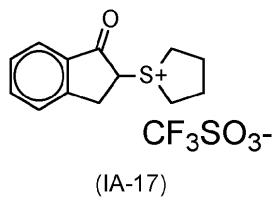
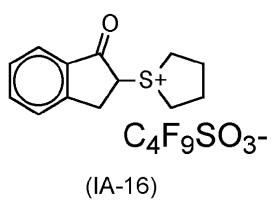
【0069】

【化23】

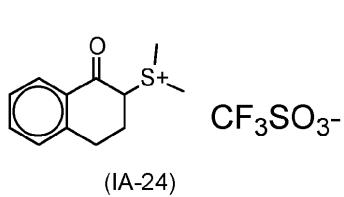
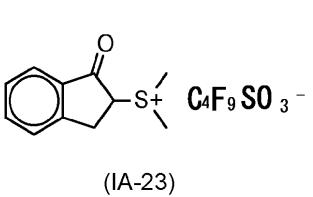
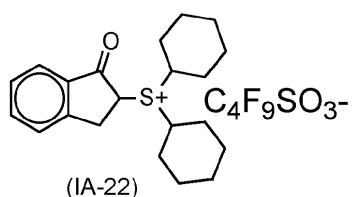


【0070】

【化24】

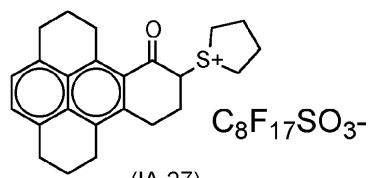
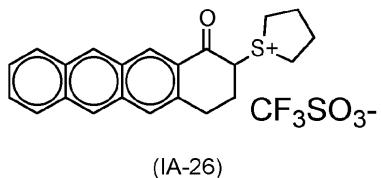
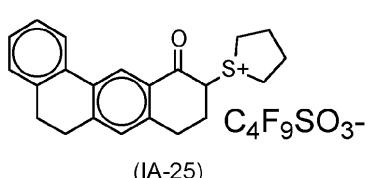


10

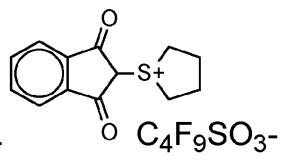
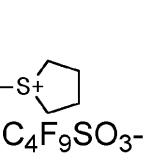


【0071】

【化25】



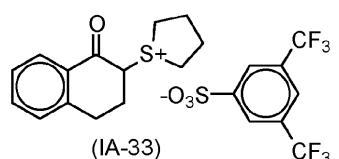
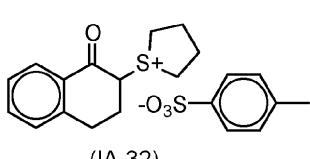
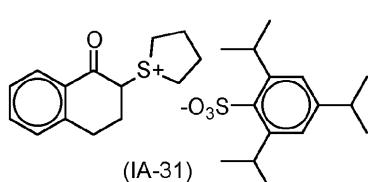
20



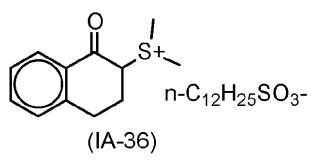
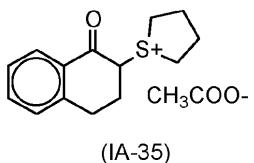
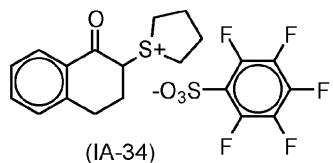
30

【0072】

【化26】

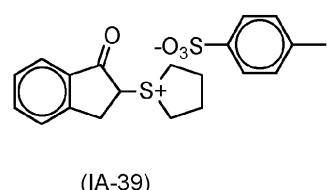
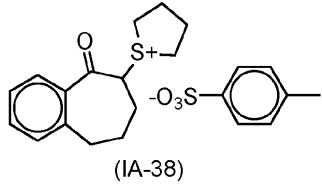
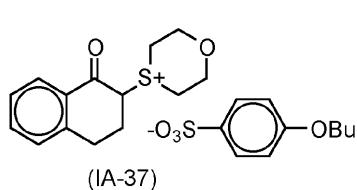


40



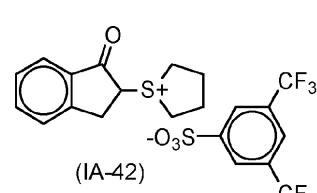
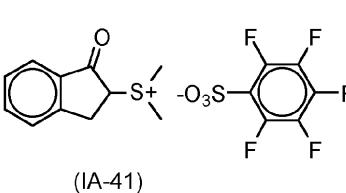
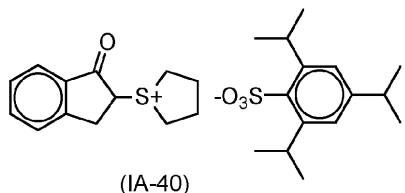
【0073】

【化27】

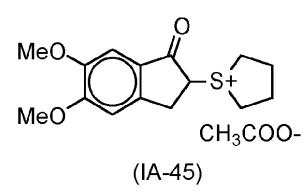
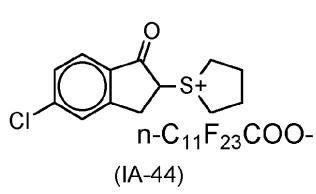
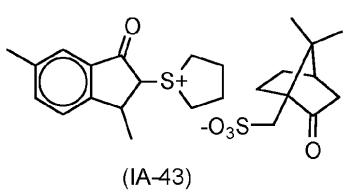


【 0 0 7 4 】

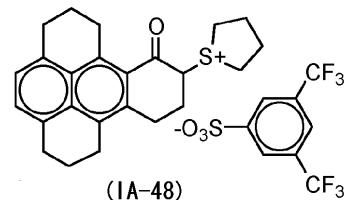
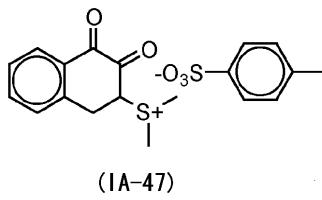
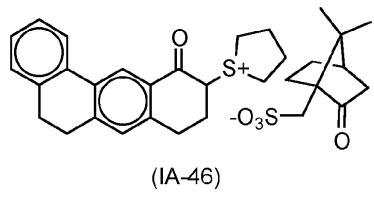
【 化 2 8 】



10

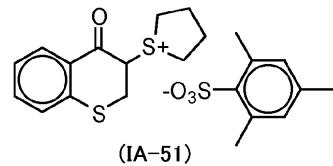
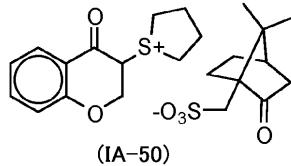
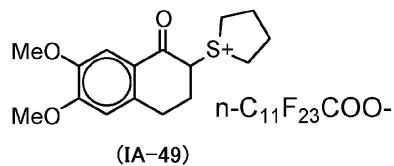


20

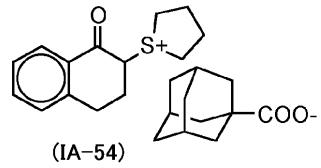
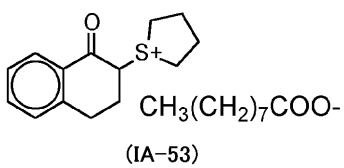
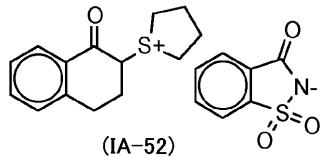


【 0 0 7 5 】

【 化 2 9 】



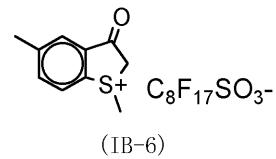
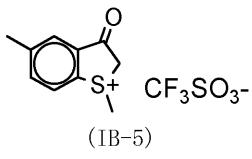
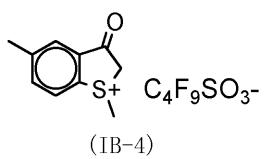
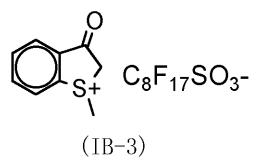
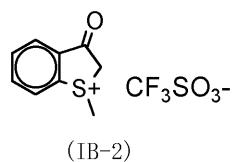
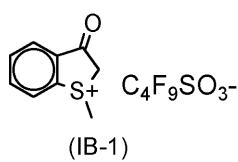
30



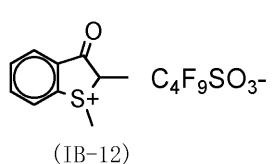
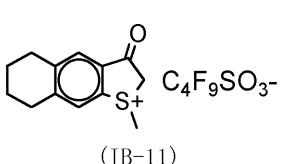
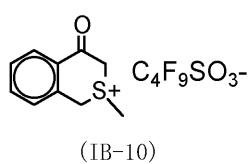
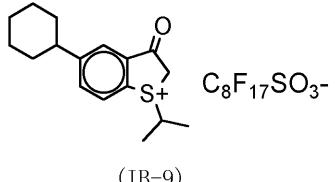
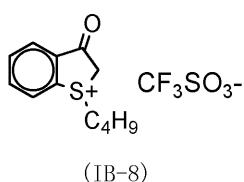
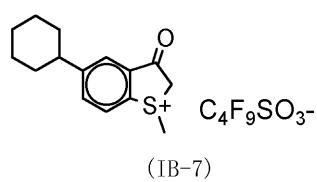
【 0 0 7 6 】

【 化 3 0 】

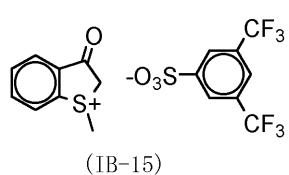
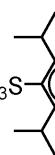
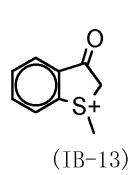
40



10



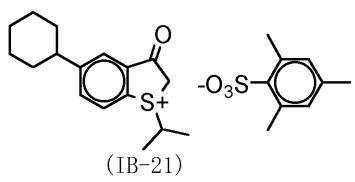
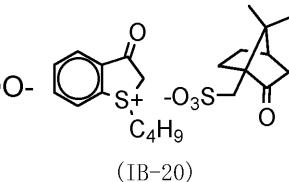
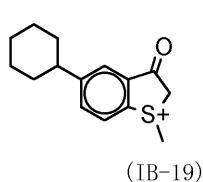
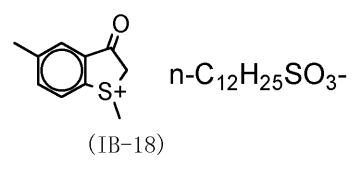
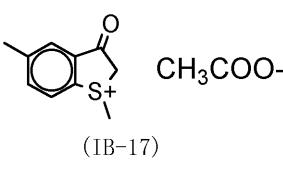
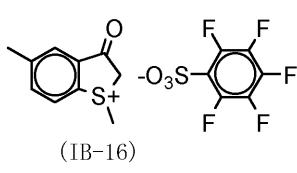
20



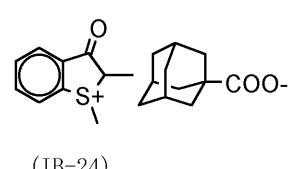
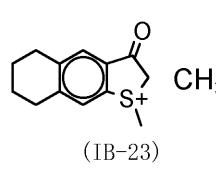
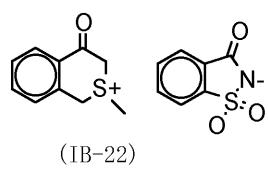
【 0 0 7 7 】

【 化 3 1 】

30



40



【 0 0 7 8 】

上記一般式 (I) で表される酸発生剤の具体例において、(IA - 1) ~ (IA - 30) 及び (IB - 1) ~ (IB - 12) がより好ましい。

50

【0079】

上記式(I)の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0080】

(A)成分の化合物の本発明のポジ型感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

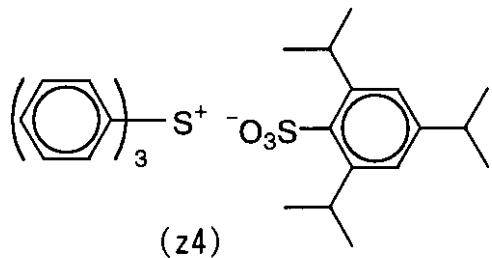
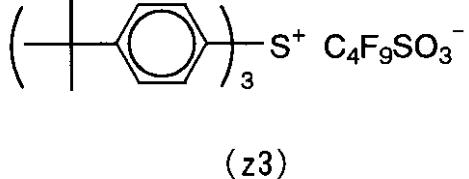
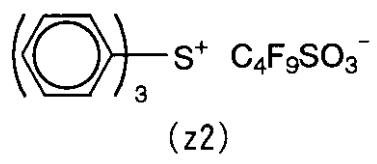
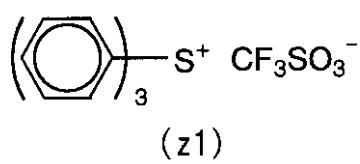
【0081】

本発明に使用される(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

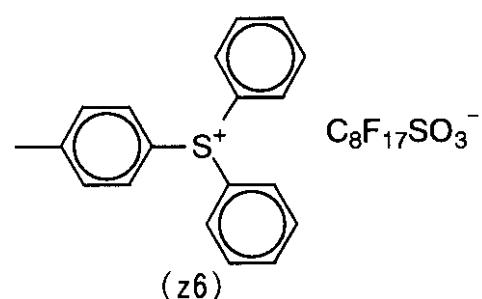
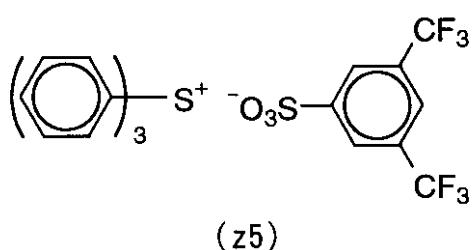
10

【0082】

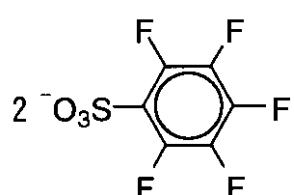
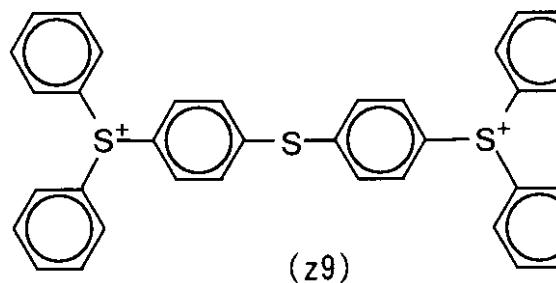
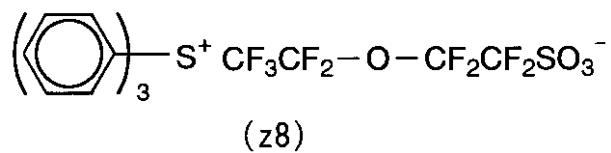
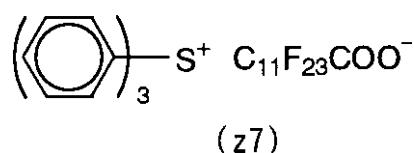
【化32】



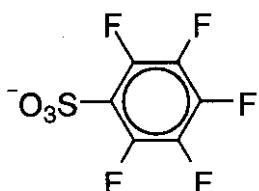
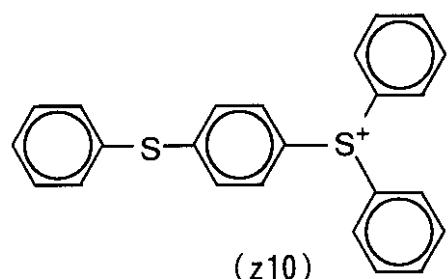
10



20

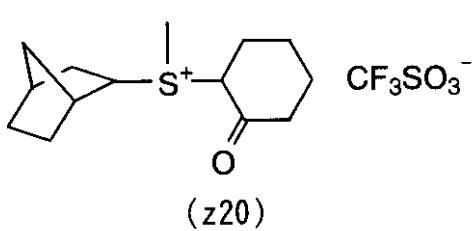
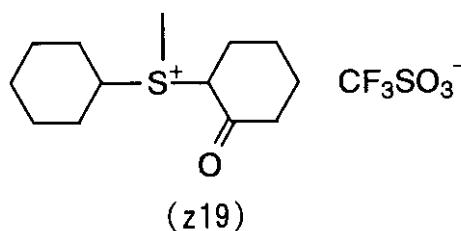
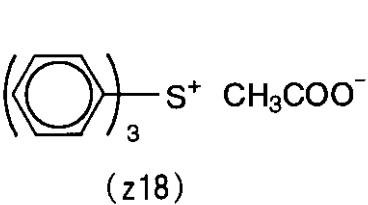
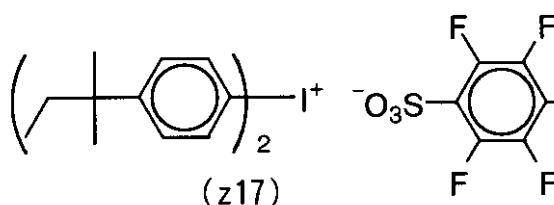
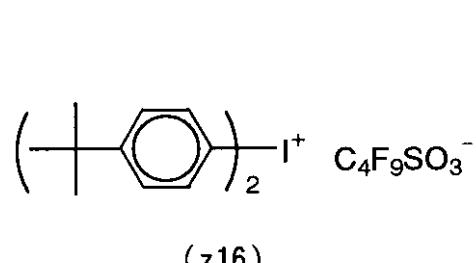
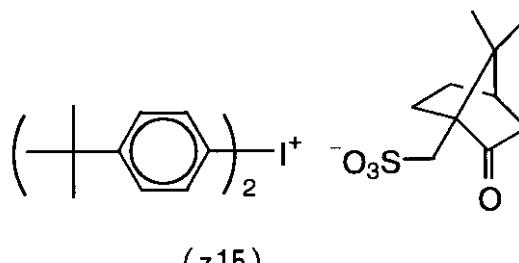
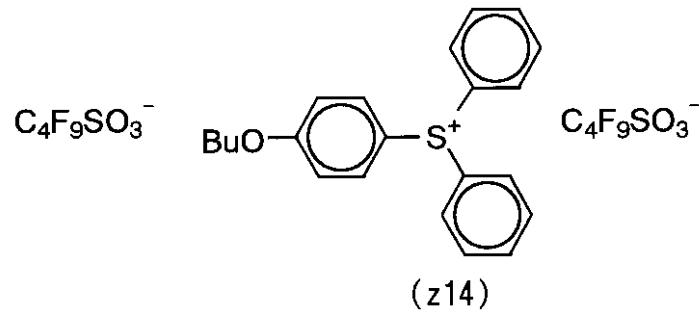
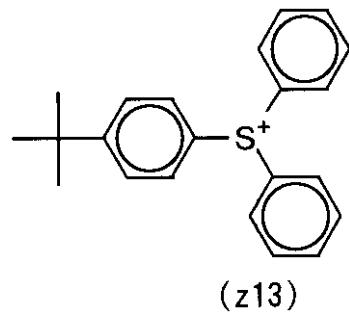
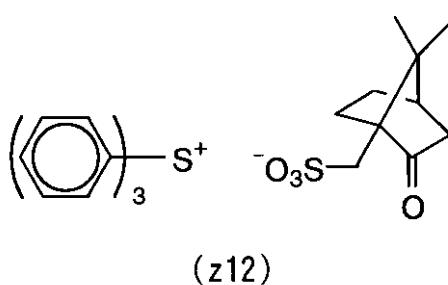
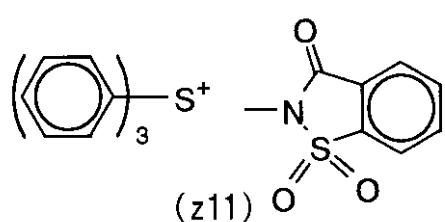


30



40

【 0 0 8 3 】
【 化 3 3 】



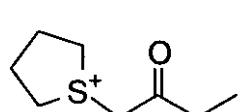
【0 0 8 4】
【化 3 4】

10

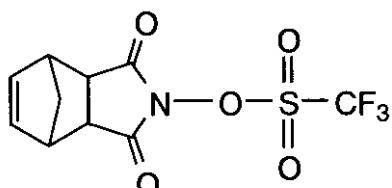
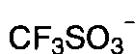
20

30

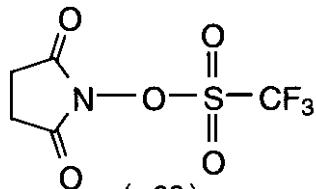
40



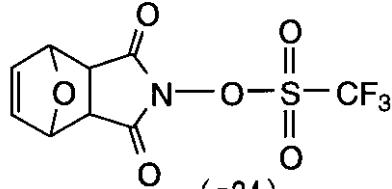
(z21)



(z22)

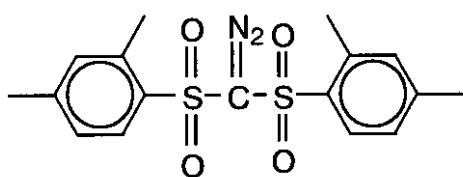


(z23)

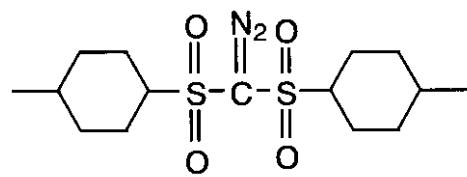


(z24)

10

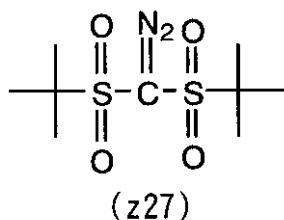


(z25)

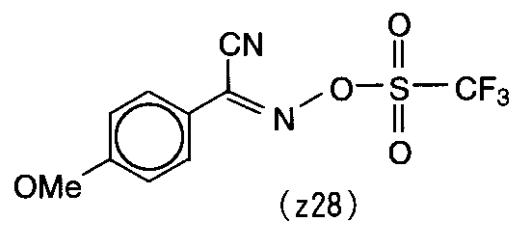


(z26)

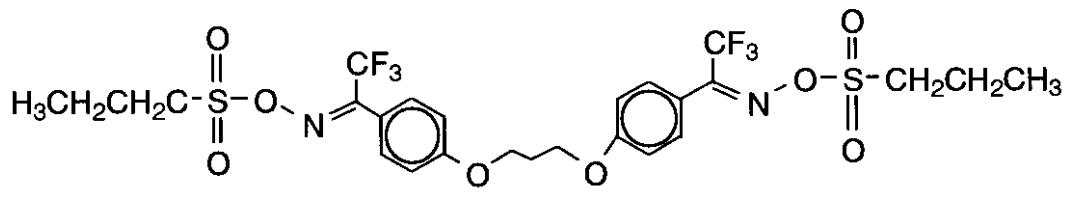
20



(z27)



(z28)

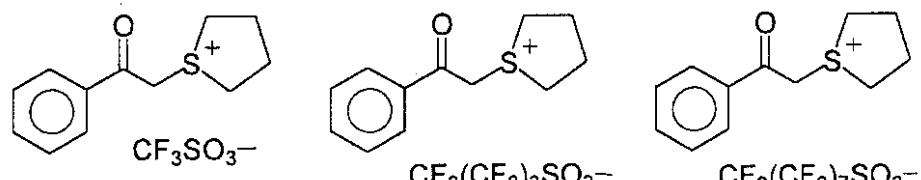


(z29)

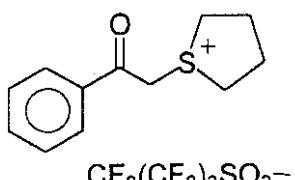
30

【 0 0 8 5 】

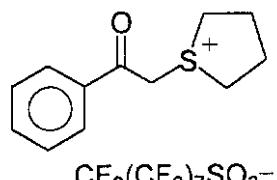
【 化 3 5 】



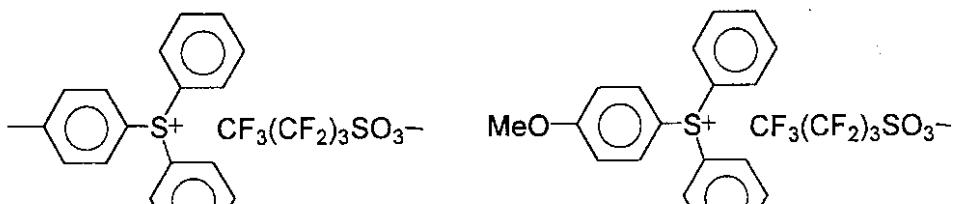
(z 30)



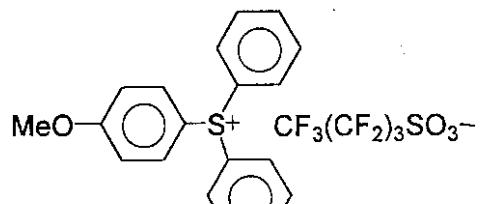
(z 31)



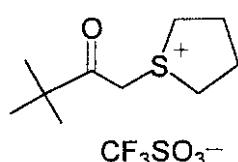
(z 32)



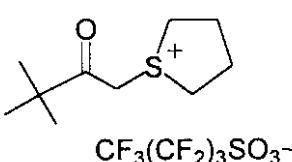
(z 33)



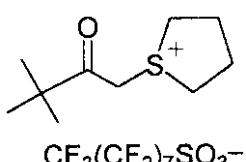
(z 34)



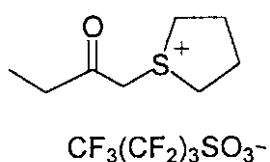
(z 35)



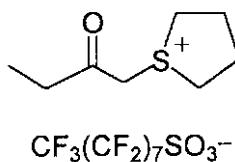
(z 36)



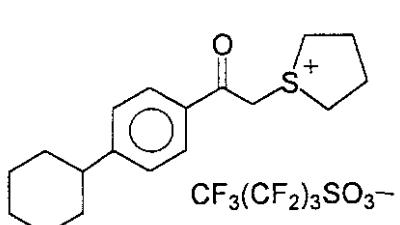
(z 37)



(z 38)



(z 39)



(z 40)

【0086】

(B) 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）

【0087】

本発明の(B)酸分解性樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、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であれば、何れでもよいが、一般式(I)～一般式(VI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0088】

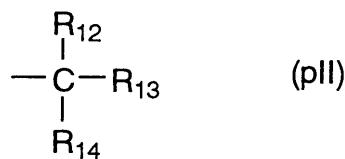
【化36】

10

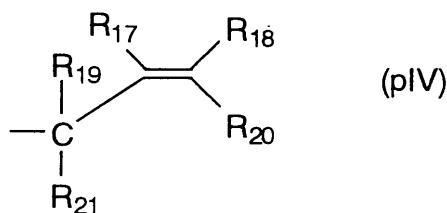
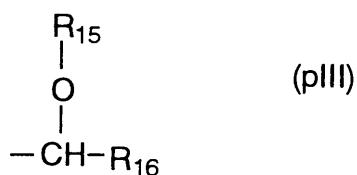
20

30

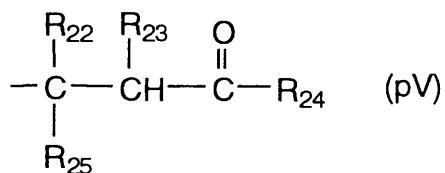
40



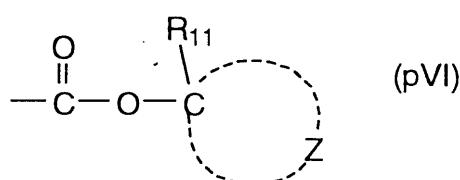
10



20



30



【 0 0 8 9 】

(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し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくは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。

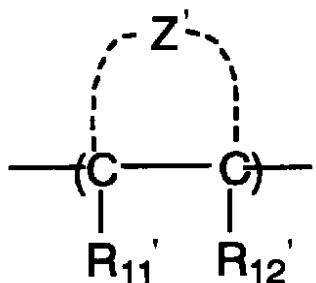
R₂₂～R₂₅は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す

50

。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0090】

【化37】



10

(II-AB)

【0091】

式(II-AB)中：

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

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

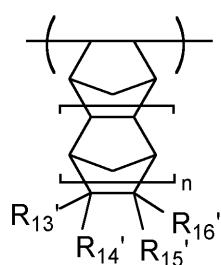
20

【0092】

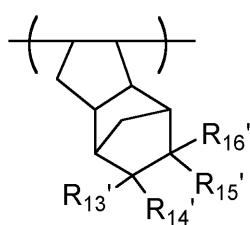
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0093】

【化38】



(III-A)



(III-B)

30

【0094】

式(II-A)、(II-B)中：

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

40

ここで、 R_5 は、置換基を有してもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2SO_2-$ 又は $-NH_2SO_2NH-$ を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。

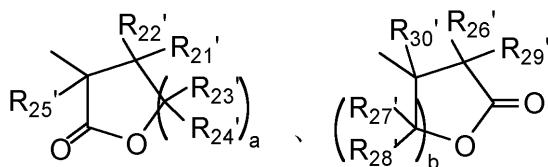
R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有してもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の-Y基を表す。

50

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。 - Y 基；

【0095】

【化39】



10

【0096】

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

【0097】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 R_{12} ~ R_{25} におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

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。

【0098】

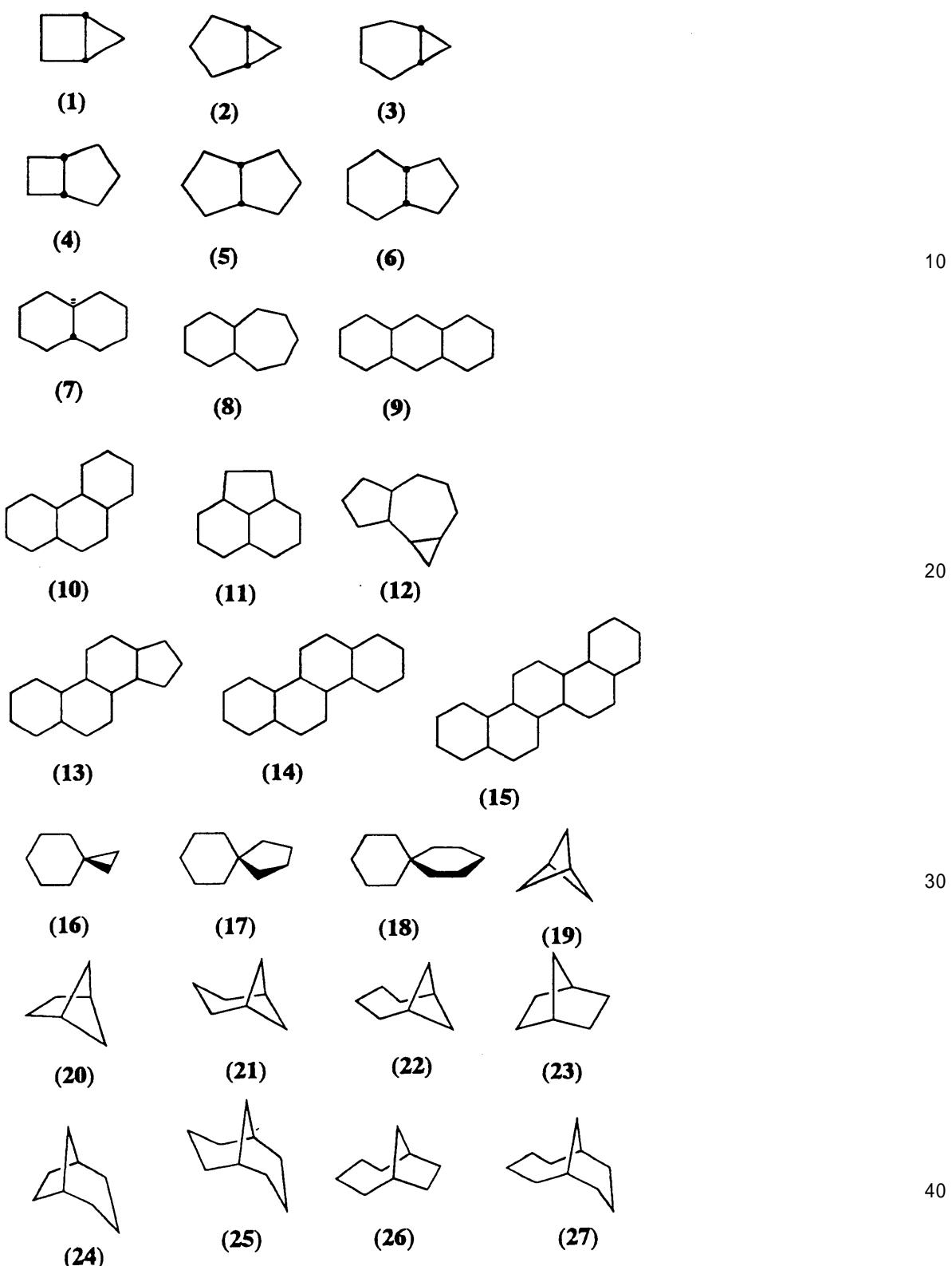
R_{11} ~ R_{25} における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

30

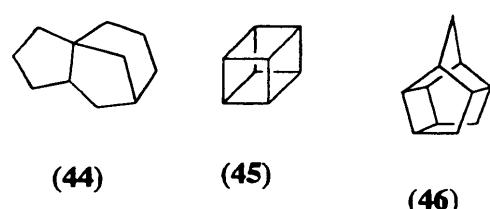
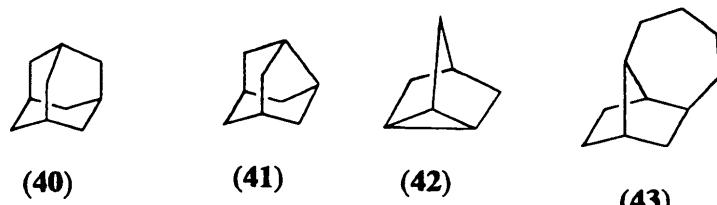
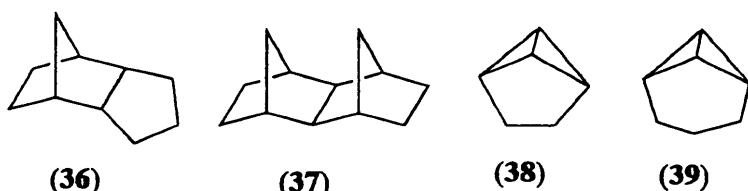
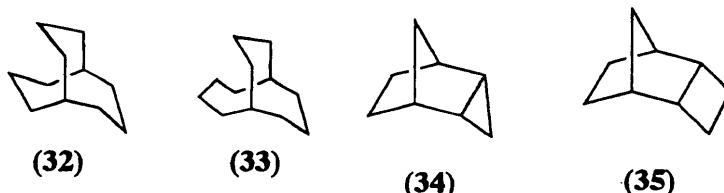
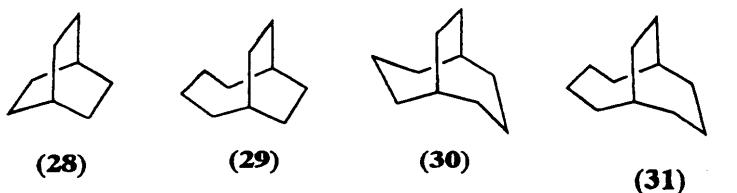
以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0099】

【化40】



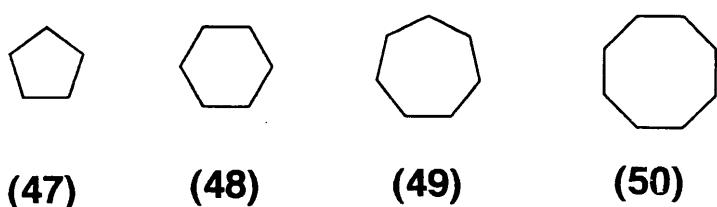
【0 1 0 0】
【化 4 1】



【0101】

【化42】

10



30

【0102】

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である。

40

【0103】

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、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

50

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

【0104】

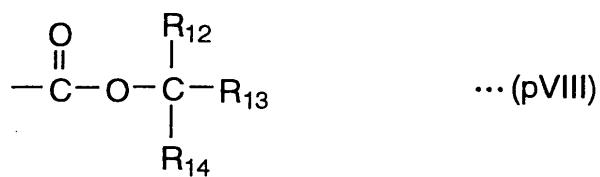
上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

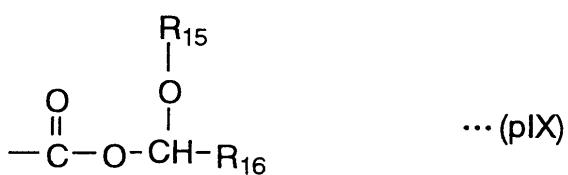
上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(p V I I)～(p X I)で表される基が挙げられる。

【0105】

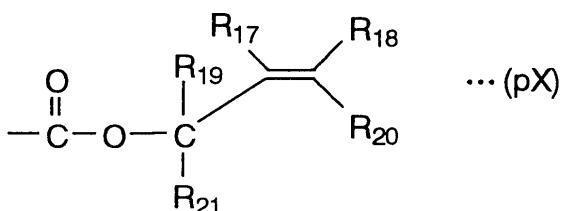
【化43】



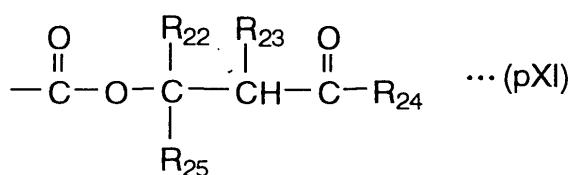
10



20



30



40

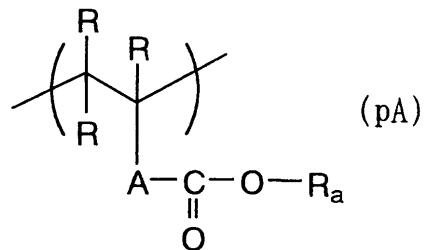
【 0 1 0 6 】

ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好みしい。

【 0 1 0 7 】

【 化 4 4 】



【0108】

10

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっていてもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、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。

Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

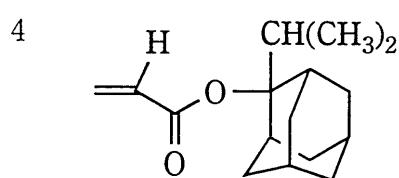
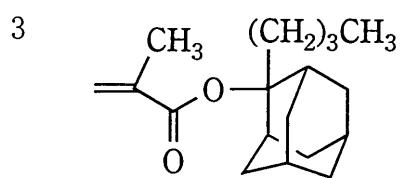
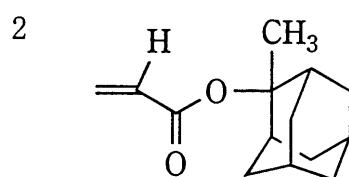
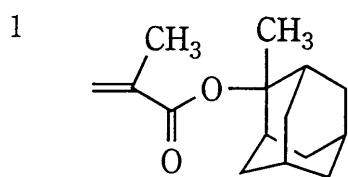
【0109】

以下、一般式(pA)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。

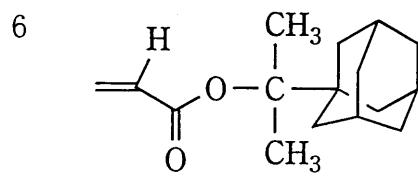
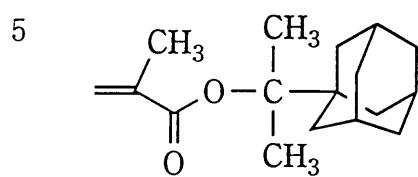
【0110】

20

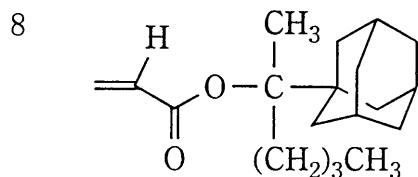
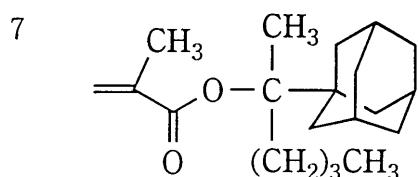
【化45】



10



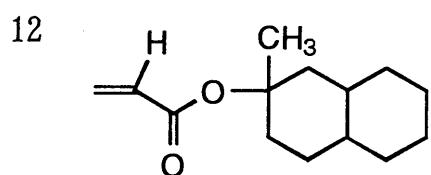
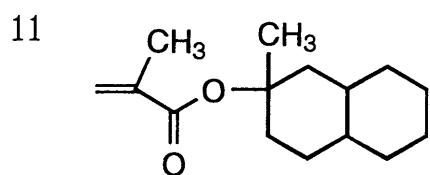
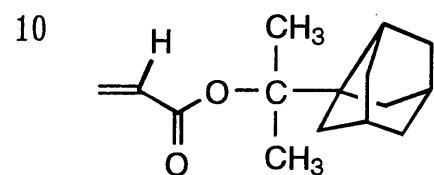
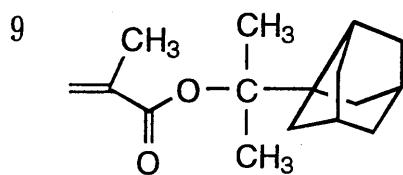
20



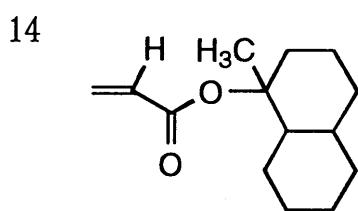
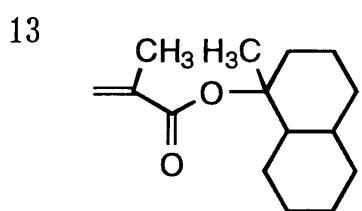
30

【0 1 1 1】

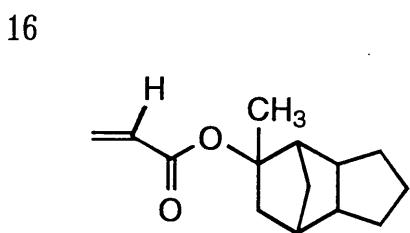
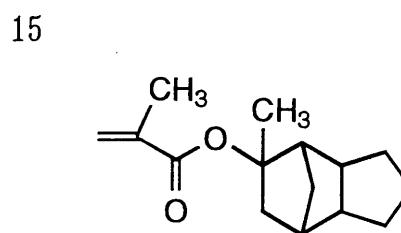
【化46】



10



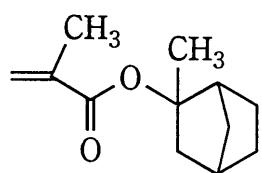
20



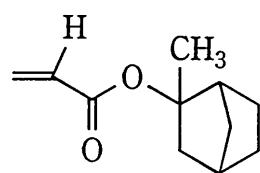
30

【 0 1 1 2 】
【 化 4 7 】

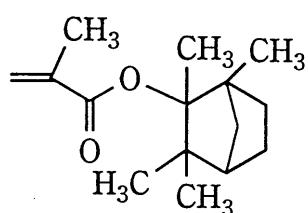
17



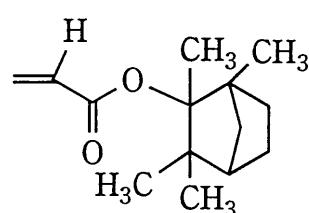
18



19

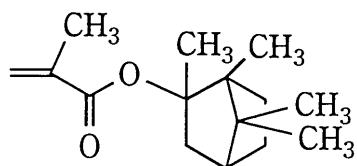


20

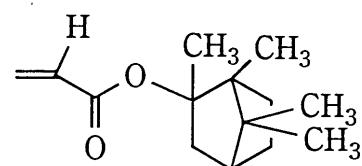


10

21

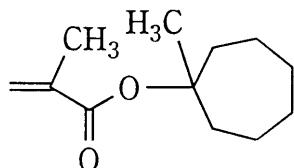


22

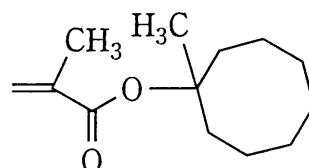


20

23



24

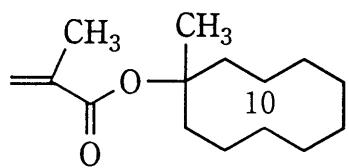


30

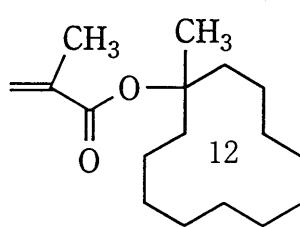
【0 1 1 3】

【化48】

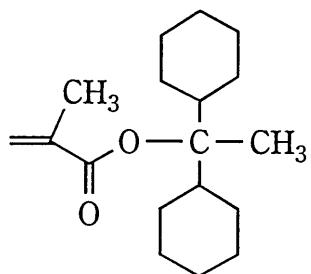
25



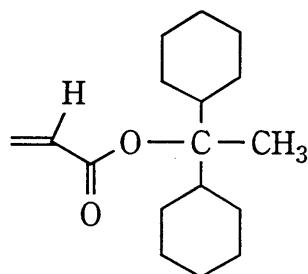
26



27

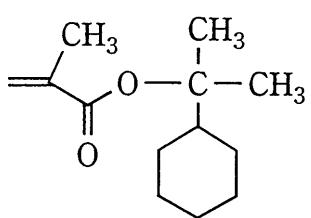


28

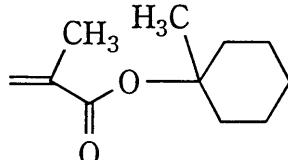


10

29



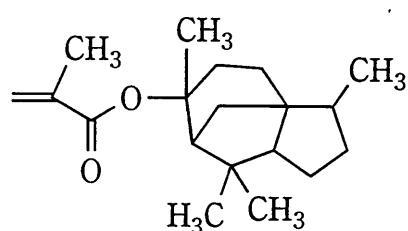
30



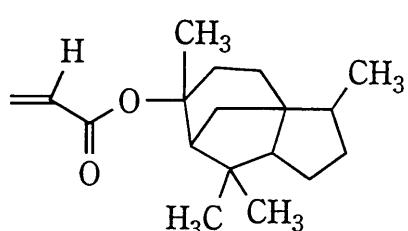
20

【 0 1 1 4 】
 【 化 4 9 】

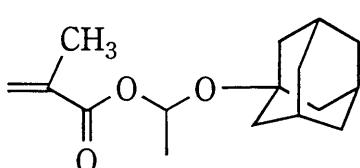
31



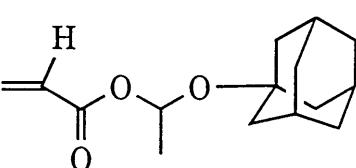
32



33

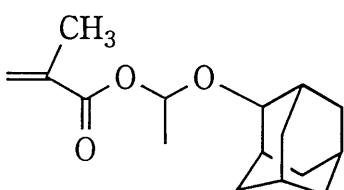


34

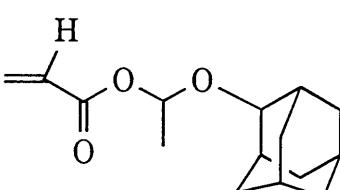


10

35



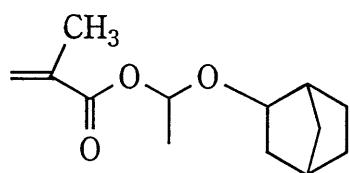
36



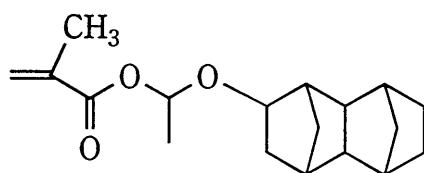
20

【 0 1 1 5 】
【 化 5 0 】

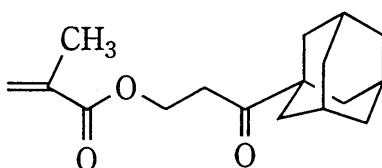
37



38

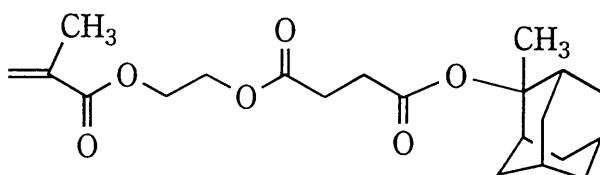


39



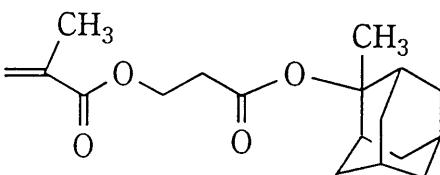
10

40



20

41



30

【0116】

上記一般式 (II-AB) において、 R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

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

【0117】

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

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 R_{21}' ~ R_{30}' におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0118】

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

40

50

とができる、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

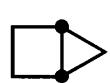
【0119】

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

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0120】

【化51】



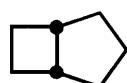
(1)



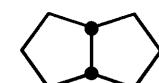
(2)



(3)

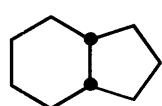


(4)

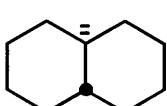


(5)

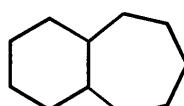
10



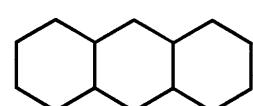
(6)



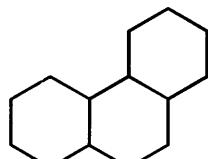
(7)



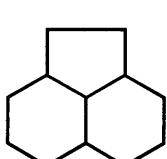
(8)



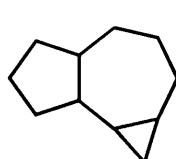
(9)



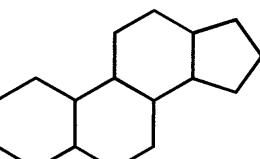
(10)



(11)

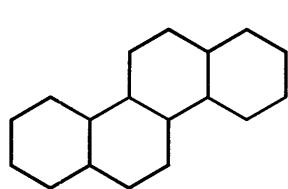


(12)

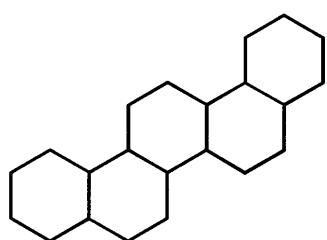


(13)

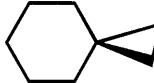
20



(14)



(15)



(16)



(17)

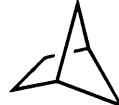
30



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)

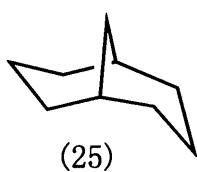
40



(23)



(24)



(25)



(26)



(27)

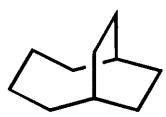
【0121】

【化52】

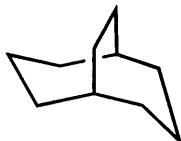
50



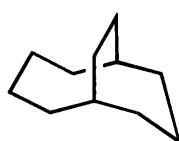
(28)



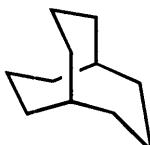
(29)



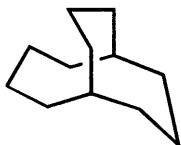
(30)



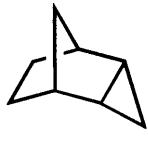
(31)



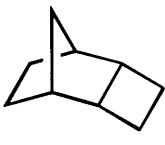
(32)



(33)

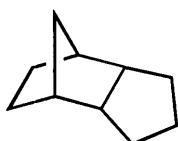


(34)



(35)

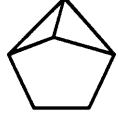
10



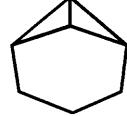
(36)



(37)

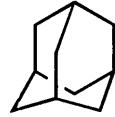


(38)



(39)

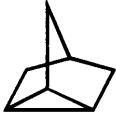
20



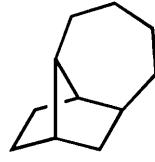
(40)



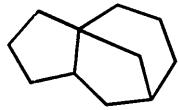
(41)



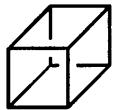
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



(47)

30

【0122】

好みしい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

40

【0123】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)中のR₁₃'～R₁₆'を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好みしい。

【0124】

上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、R₁₃'～R₁₆'は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R₁₇'、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

50

R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の - Y 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、- NH -、- NH₂ - 又は - NH₂ NH - を表す。

A' は、単結合または 2 倍の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。n は 0 又は 1 を表す。

R_{17}' は、- COOH、- COOR₅、- CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、- CO - NH - R₆、- CO - NH - SO₂ - R₆ 又は下記の - Y 基を表す。

R₆ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

前記 - Y 基において、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は 1 又は 2 を表す。 10

【0125】

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 - C(=O) - X - A' - R₁₇' に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、- C(=O) - X₁ - R₀ で表される。

式中、R₀ としては、t - ブチル基、t - アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1 - エトキシエチル基、1 - ブトキシエチル基、1 - イソブトキシエチル基、1 - シクロヘキシロキシエチル基等の 1 - アルコキシエチル基、1 - メトキシメチル基、1 - エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3 - オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3 - オキソシクロヘキシリエステル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X₁ は、上記 X と同義である。 20

【0126】

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

【0127】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基である。 30

【0128】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 2 つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数 5 ~ 12 の環が挙げられる。 40

【0129】

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

【0130】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシリル基、シアノ基、アシリオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げることができ、アシリル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシリオ 50

キシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0131】

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

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

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

10

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

【0132】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(ｐI)~一般式(ｐVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

20

【0133】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR₁₃'~R₁₆'の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

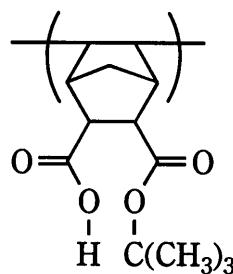
【0134】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として次の[II-1]~[II-175]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

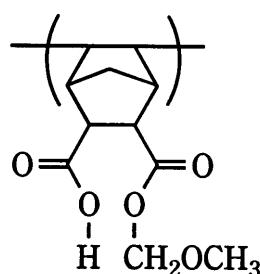
30

【0135】

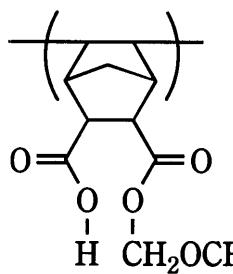
【化53】



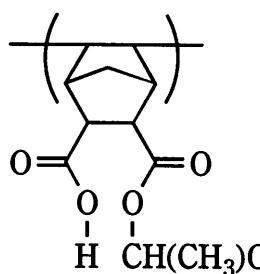
[II-1]



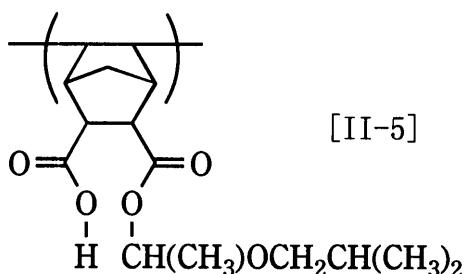
[II-2]



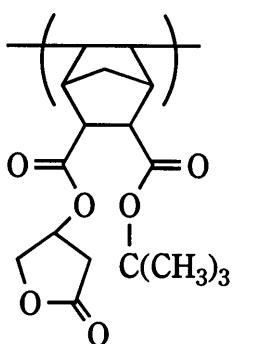
[II-3]



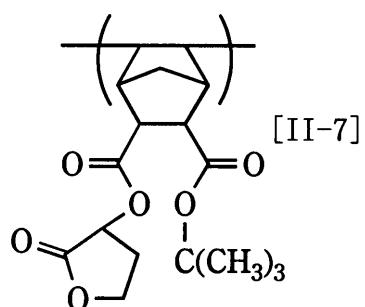
[II-4]



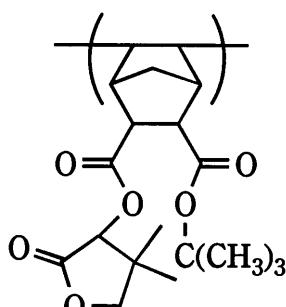
[II-5]



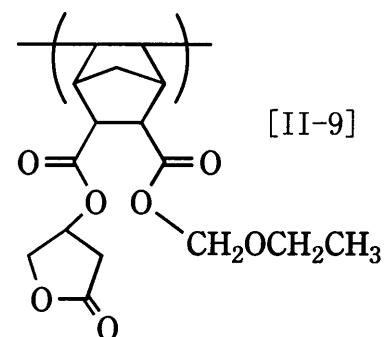
[II-6]



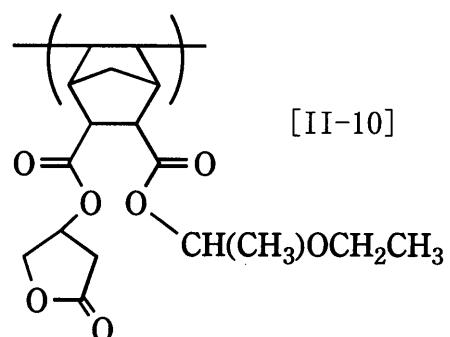
[II-7]



[II-8]



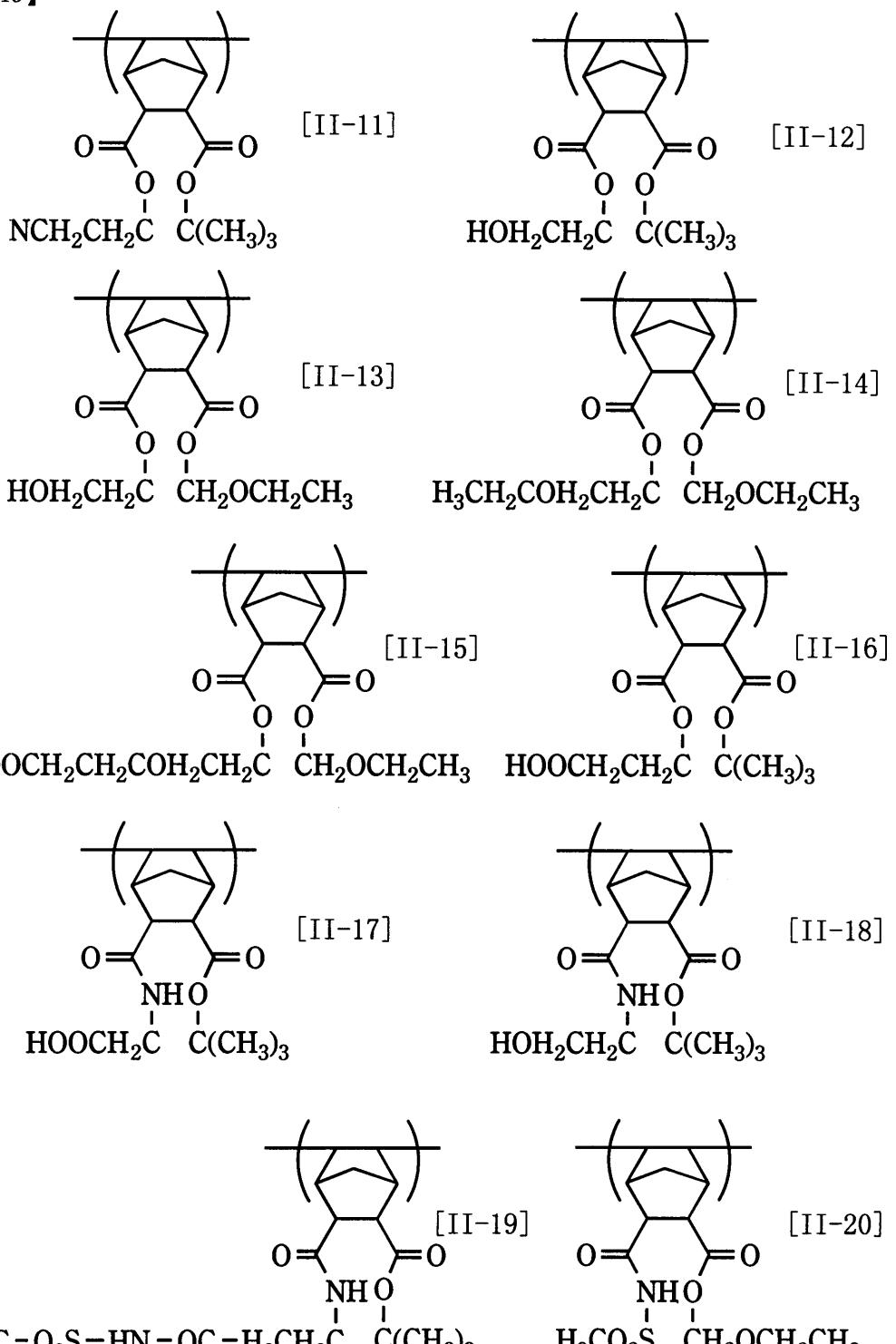
[II-9]



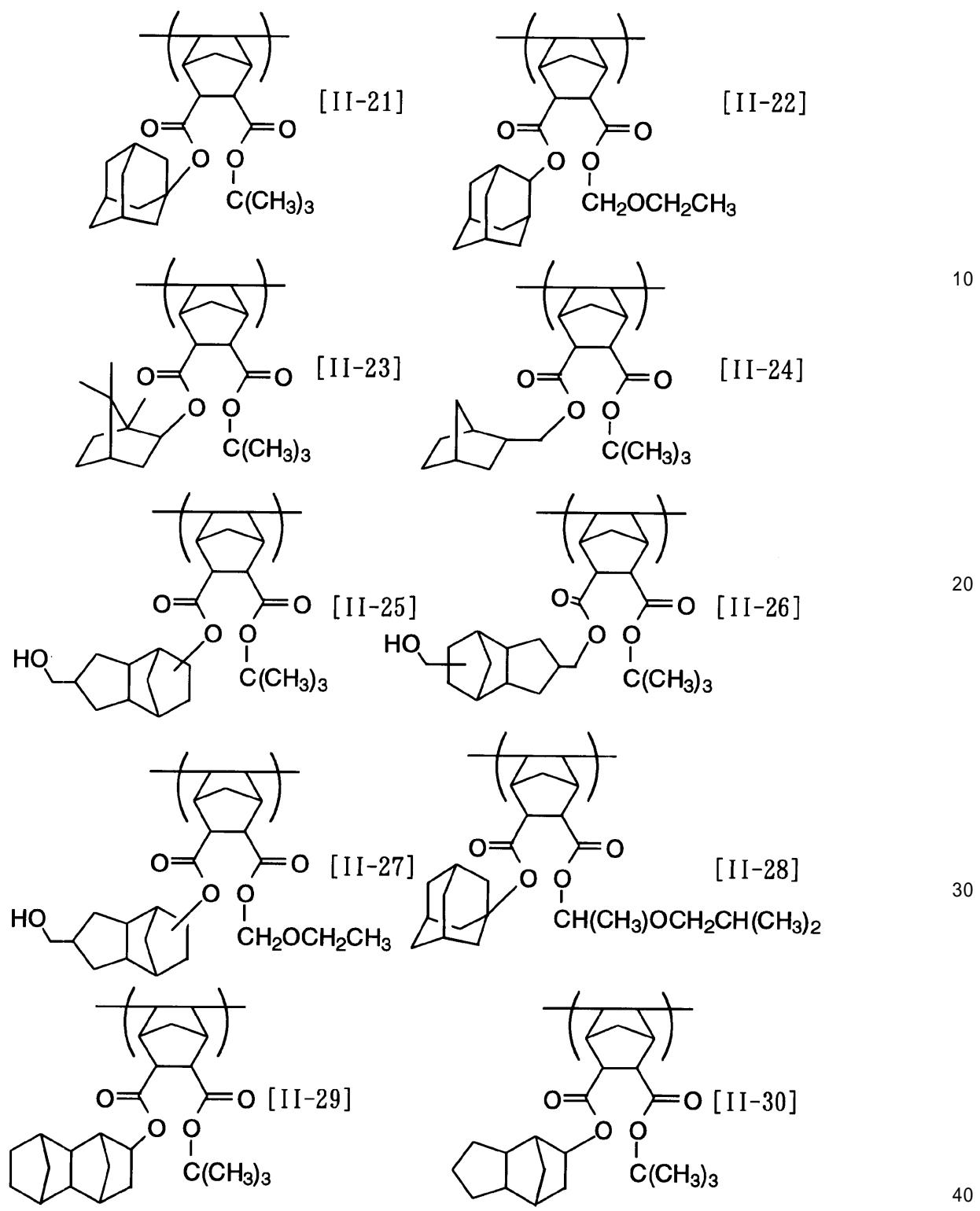
[II-10]

【0136】
【化54】

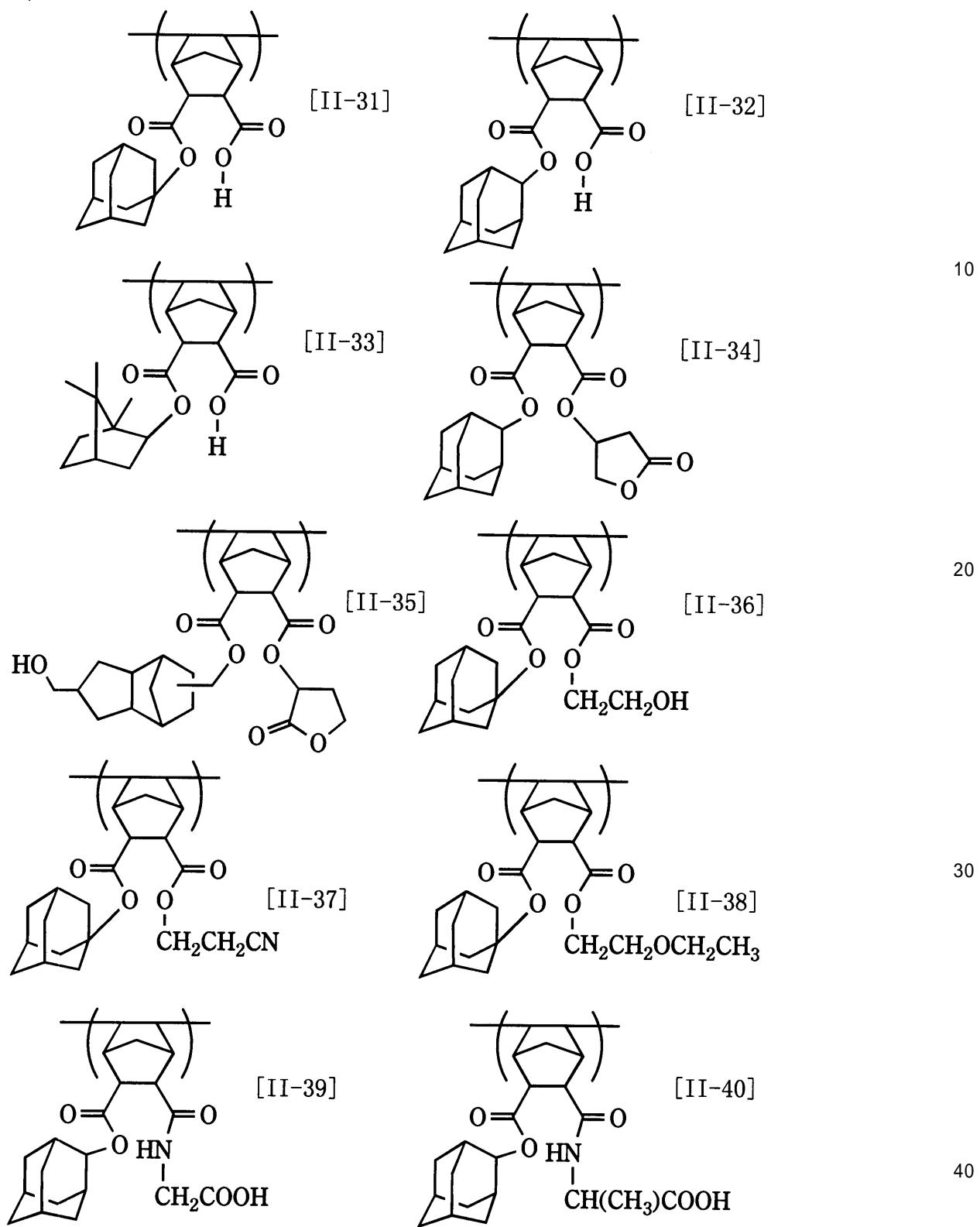
■ ■ ■ ■ ■



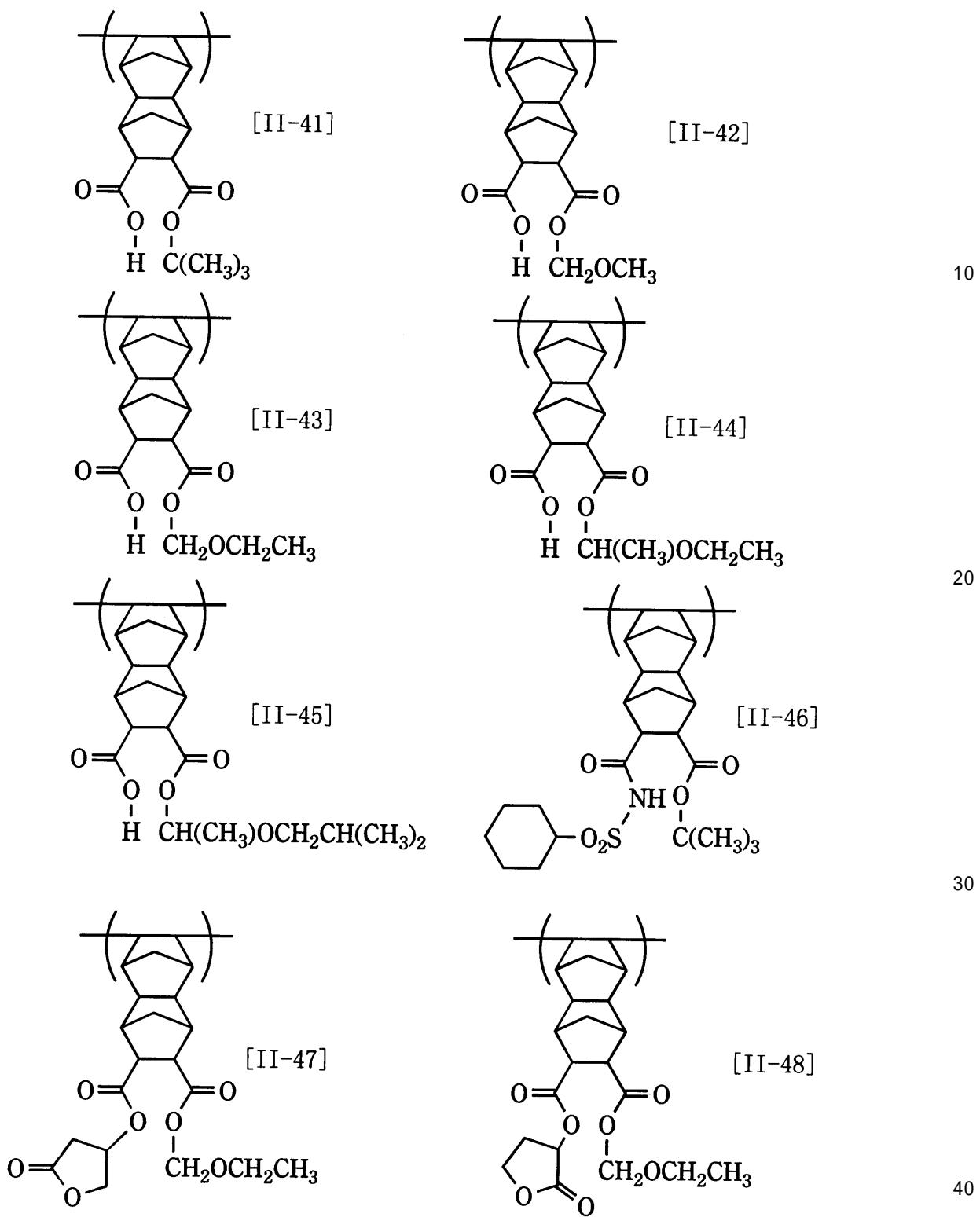
【 0 1 3 7 】
 【 化 5 5 】



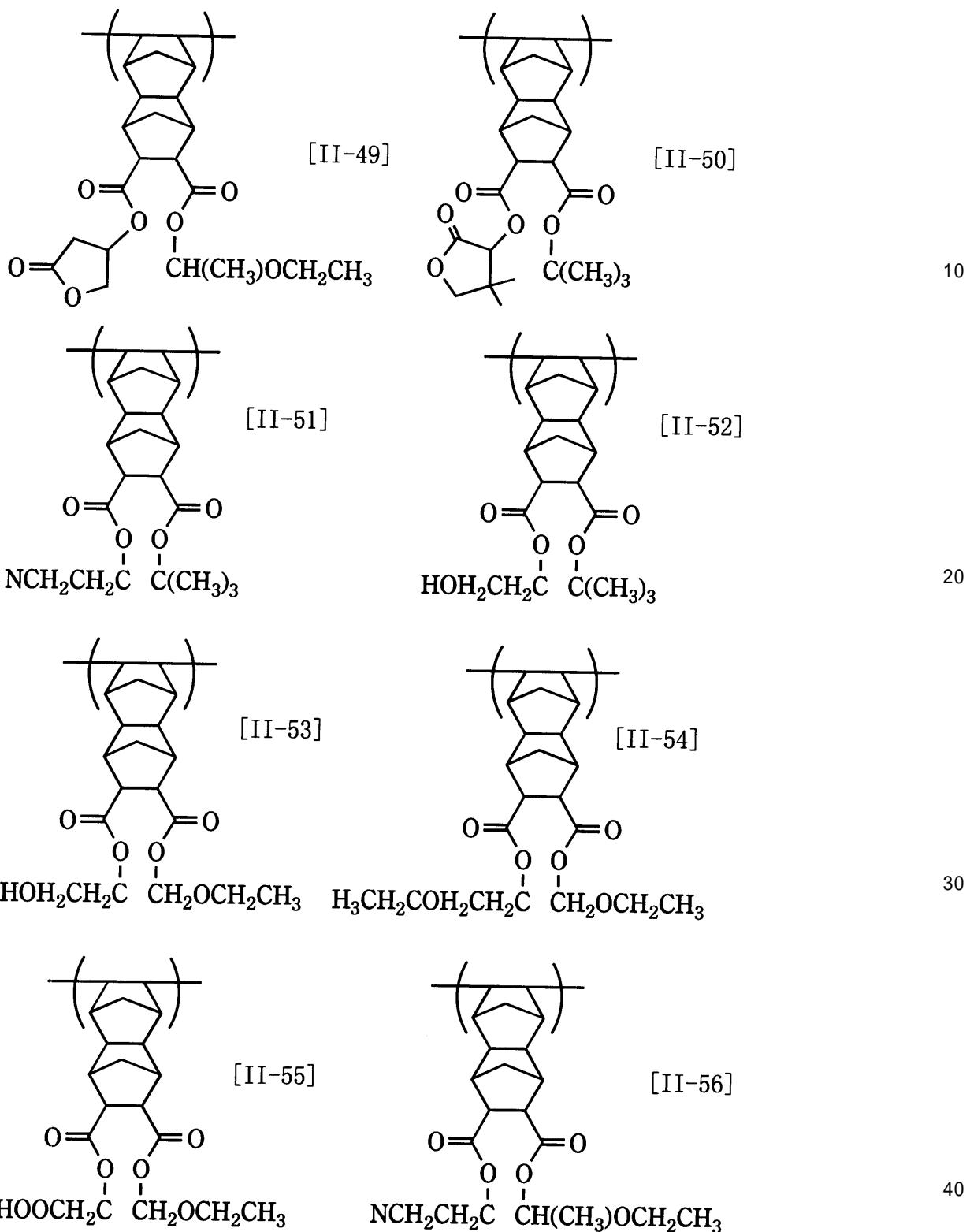
【0138】
【化56】



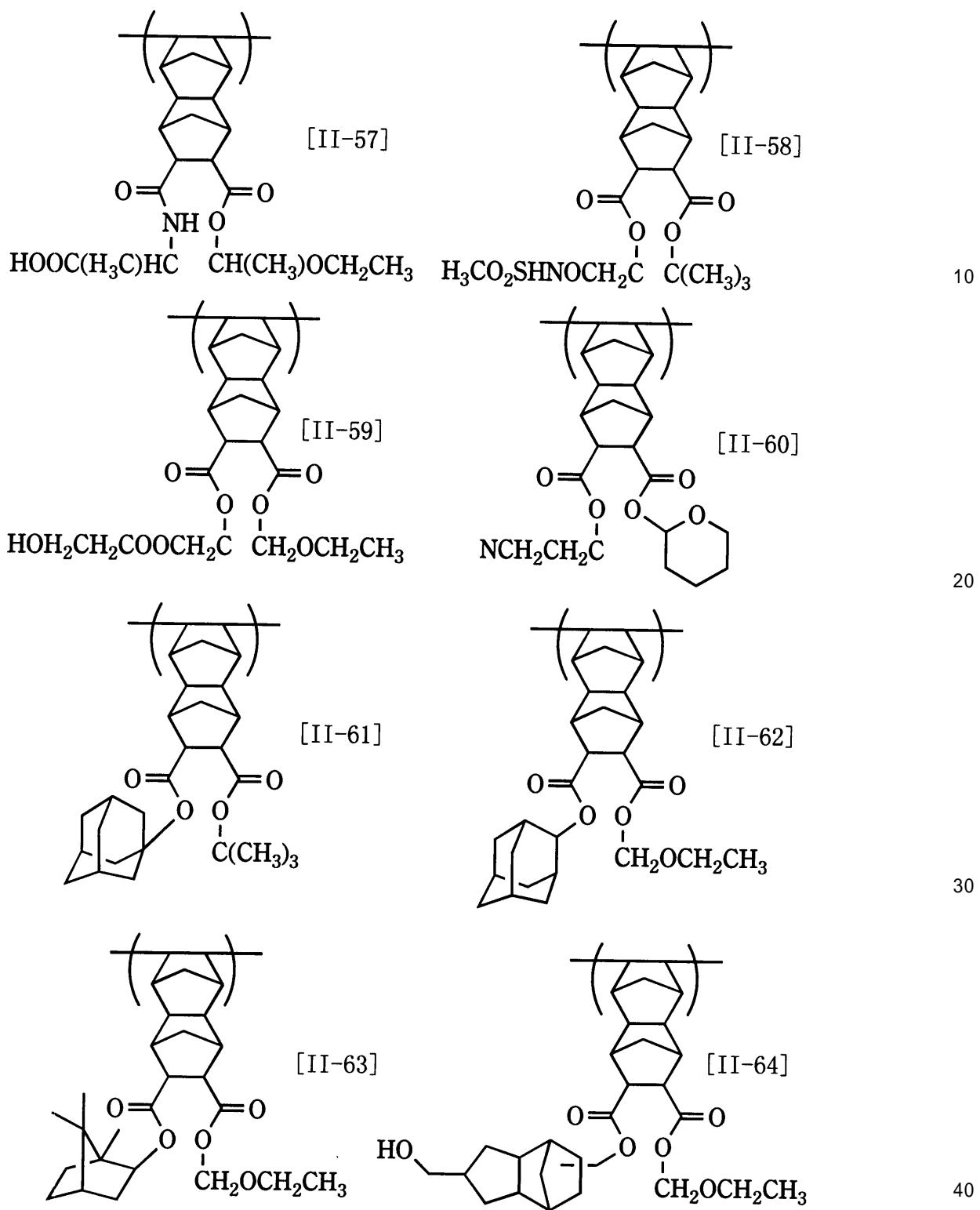
【0139】
【化57】



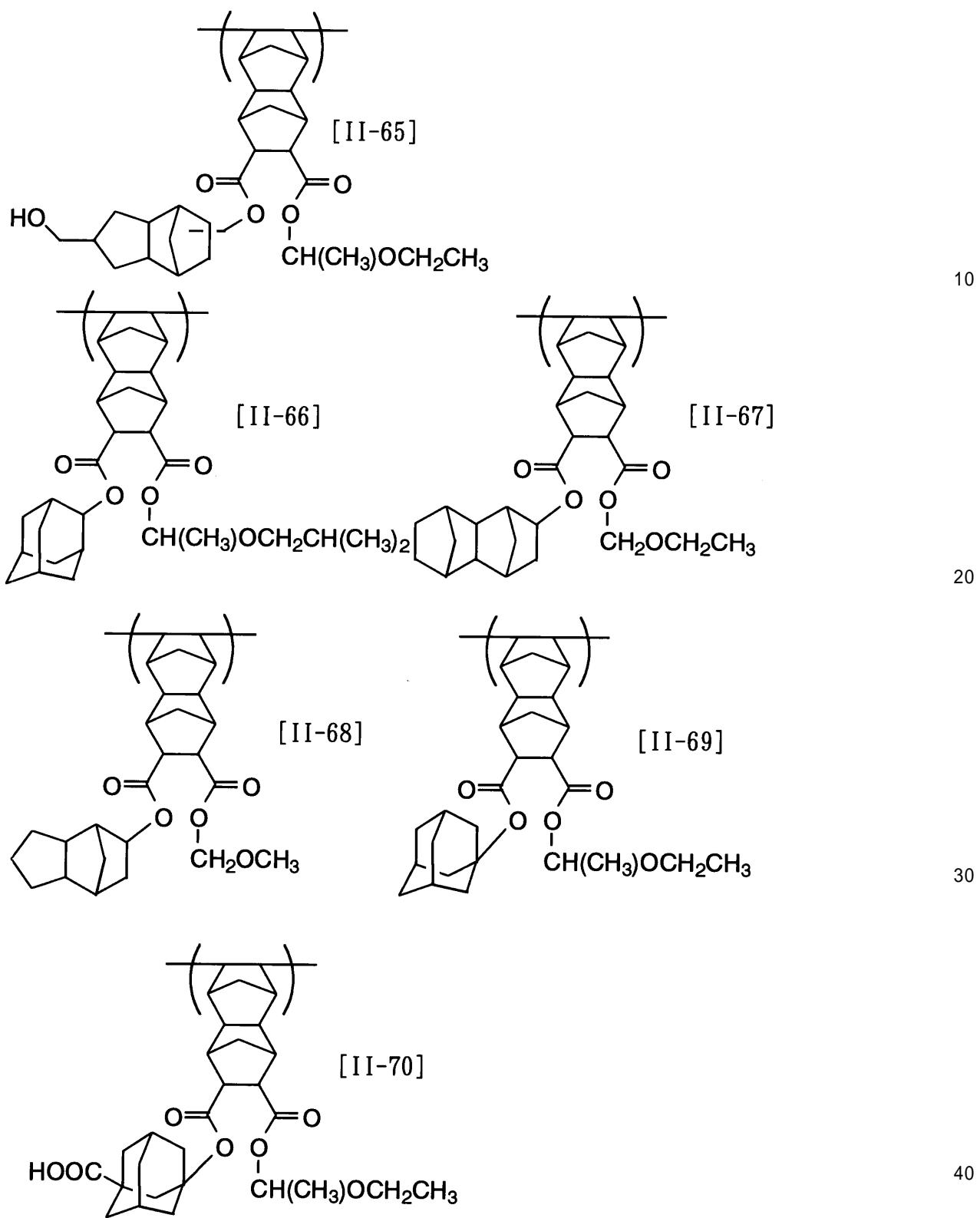
【 0 1 4 0 】
【 化 5 8 】



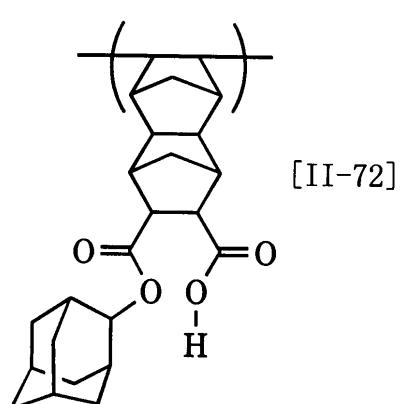
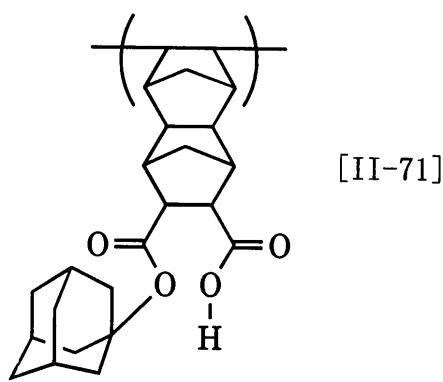
【 0 1 4 1 】
 【 化 5 9 】



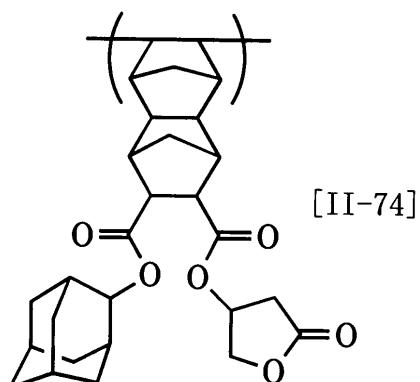
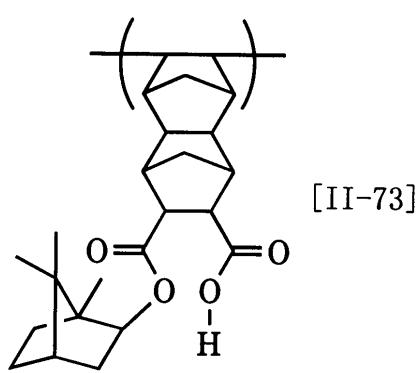
【0 1 4 2】
【化60】



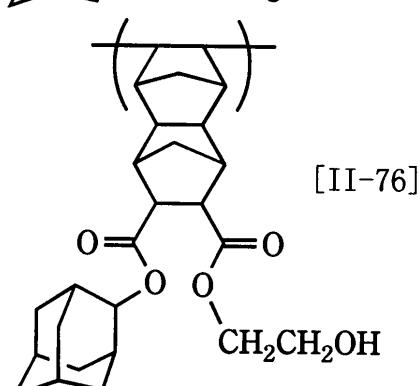
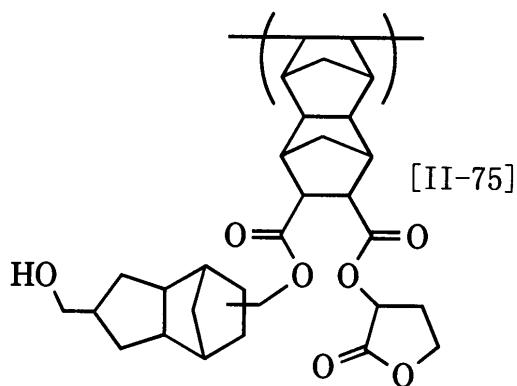
【 0 1 4 3 】
【 化 6 1 】



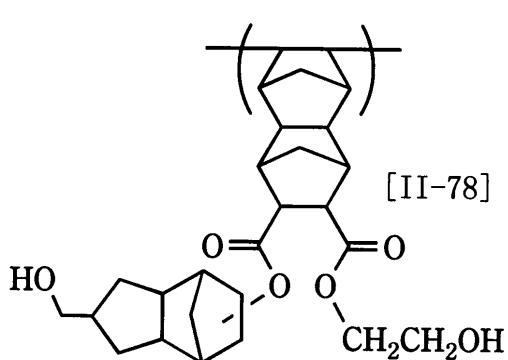
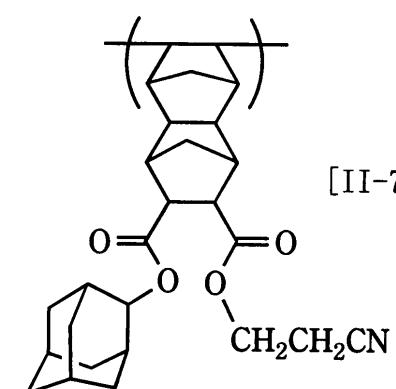
10



20

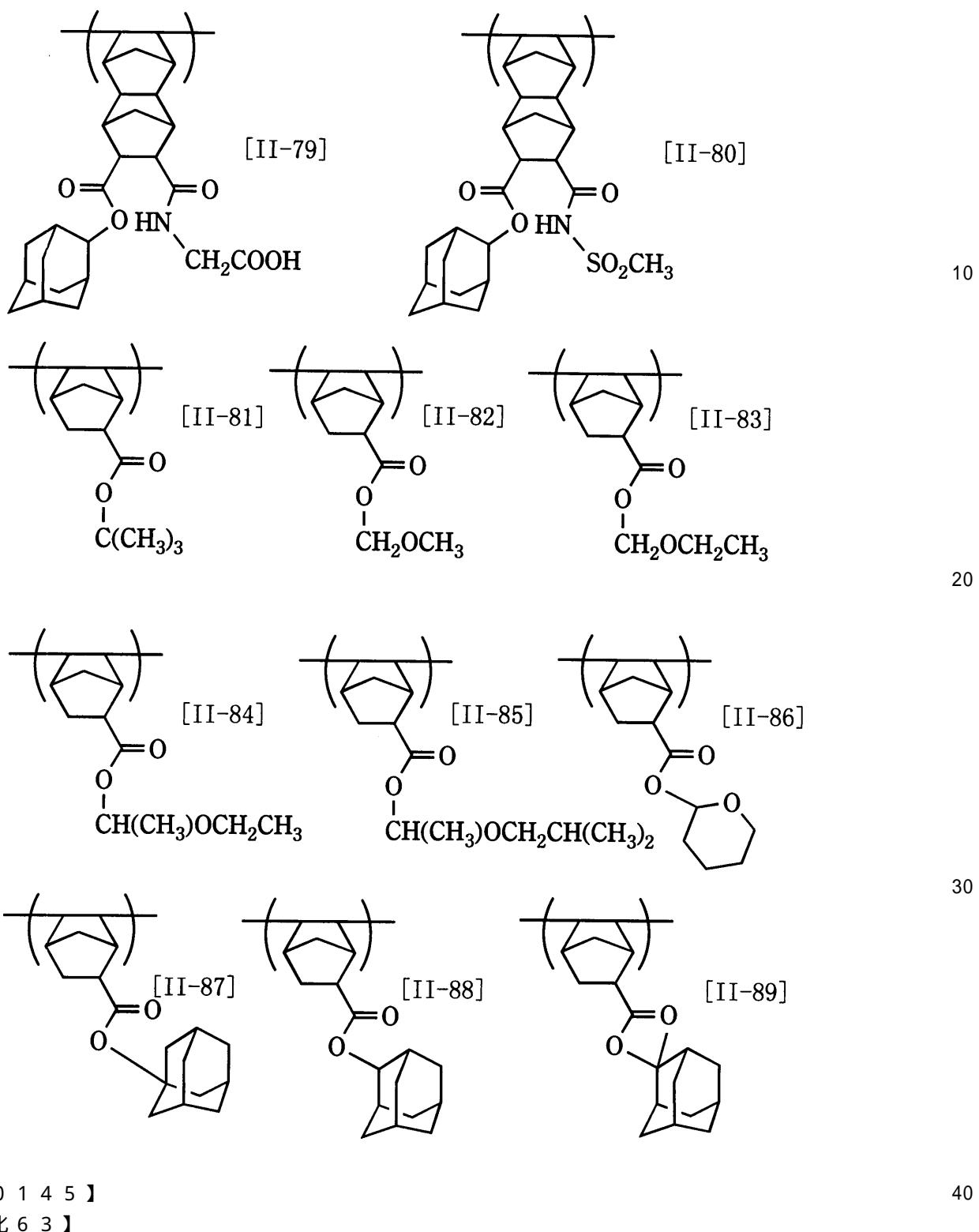


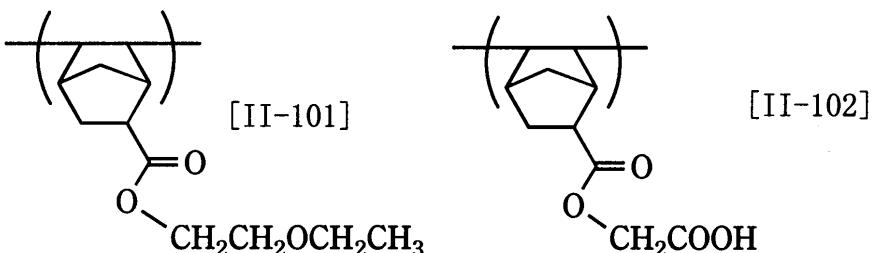
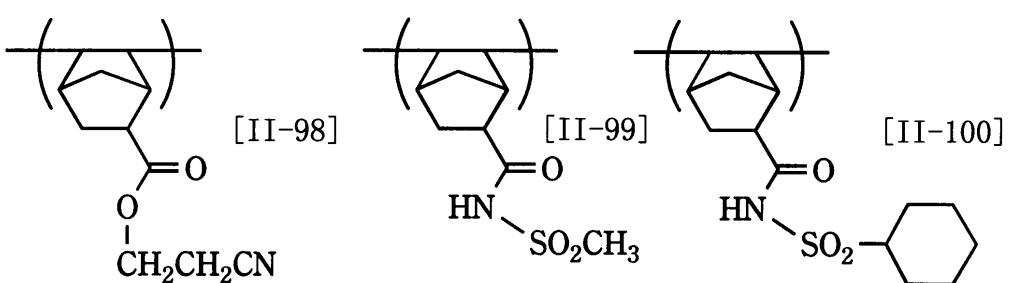
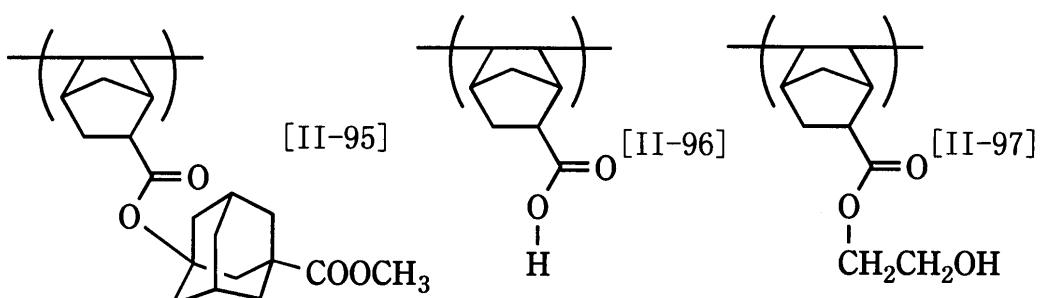
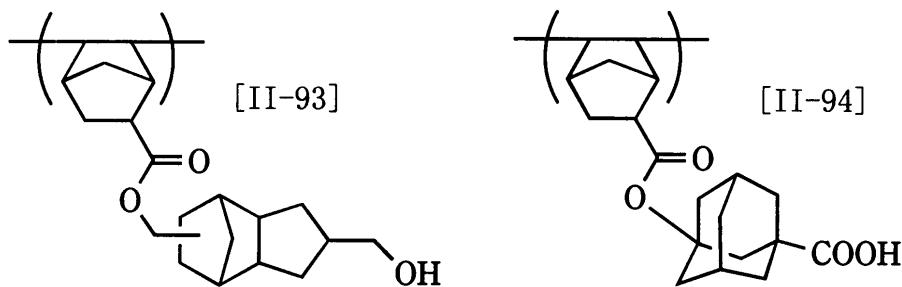
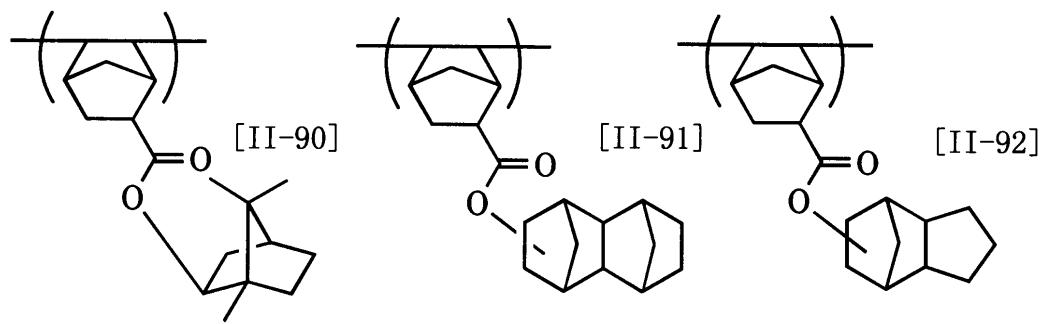
30



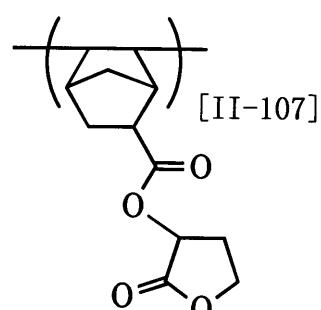
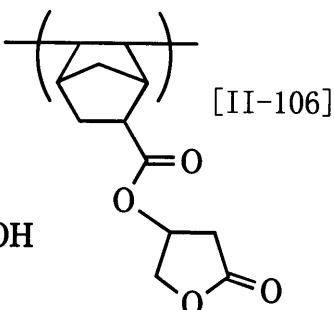
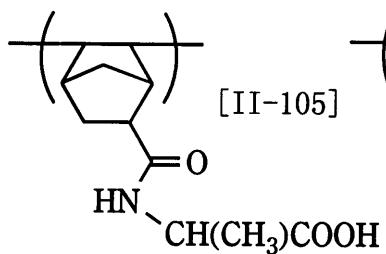
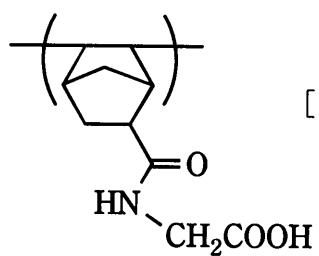
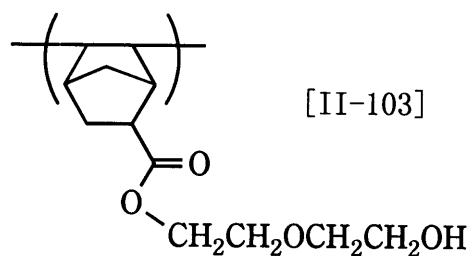
40

【 0 1 4 4 】
【 化 6 2 】

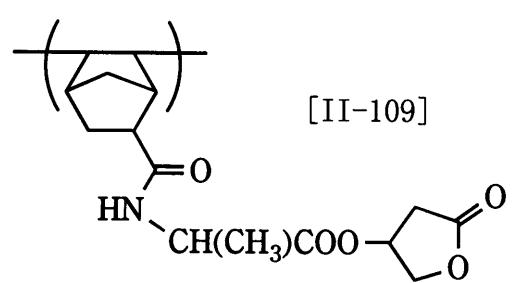
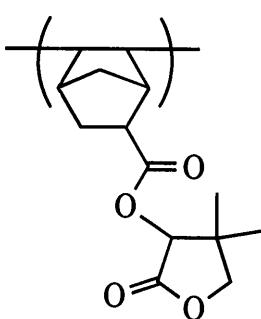




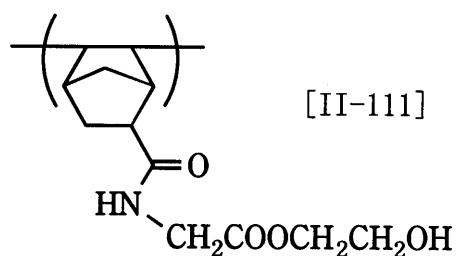
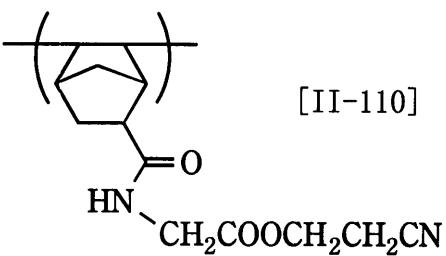
【0146】
【化64】



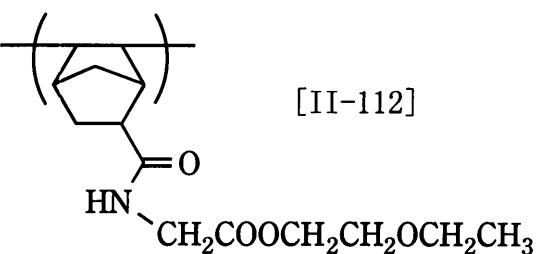
10



20

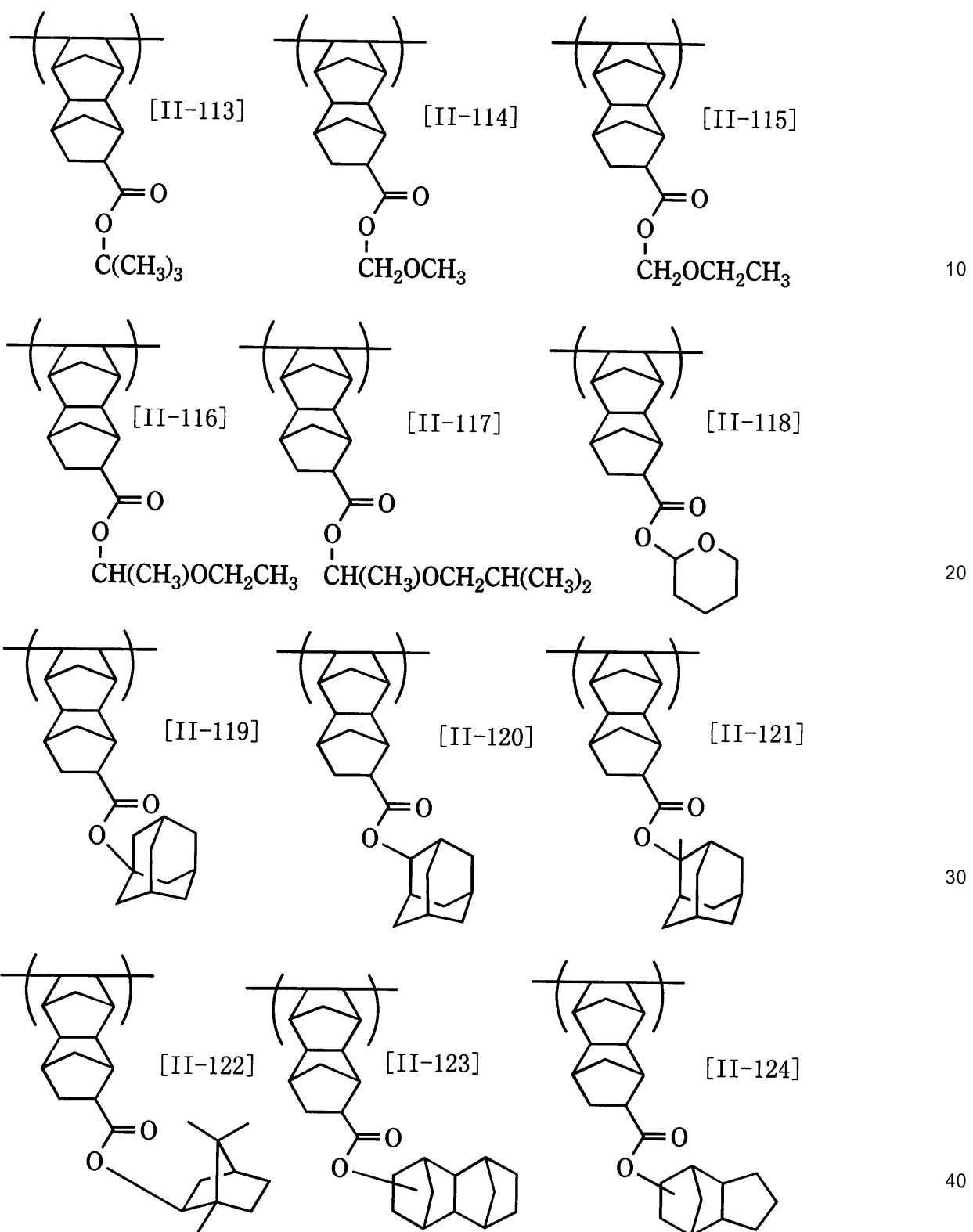


30

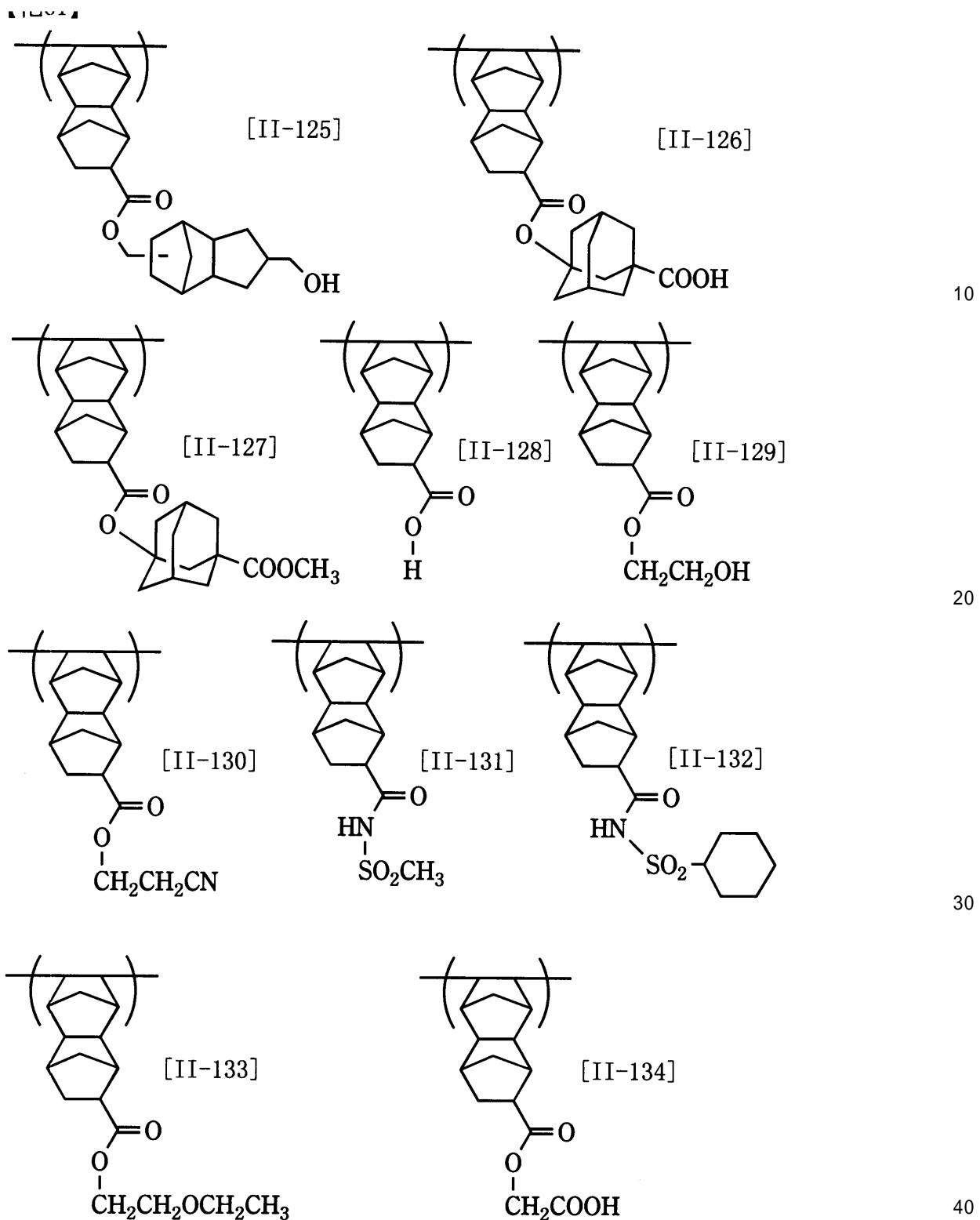


40

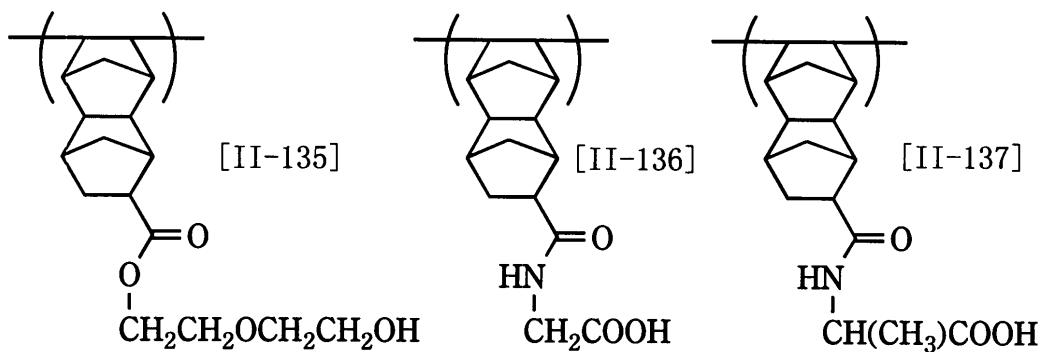
【0147】
【化65】



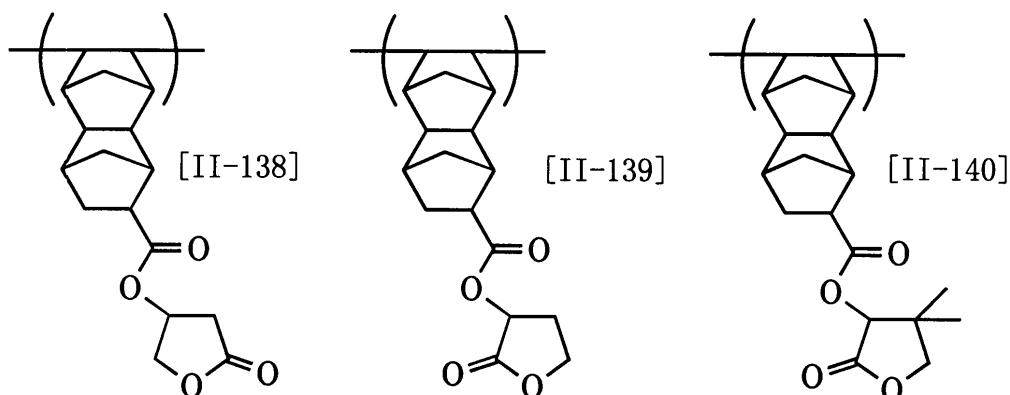
【0148】
【化66】



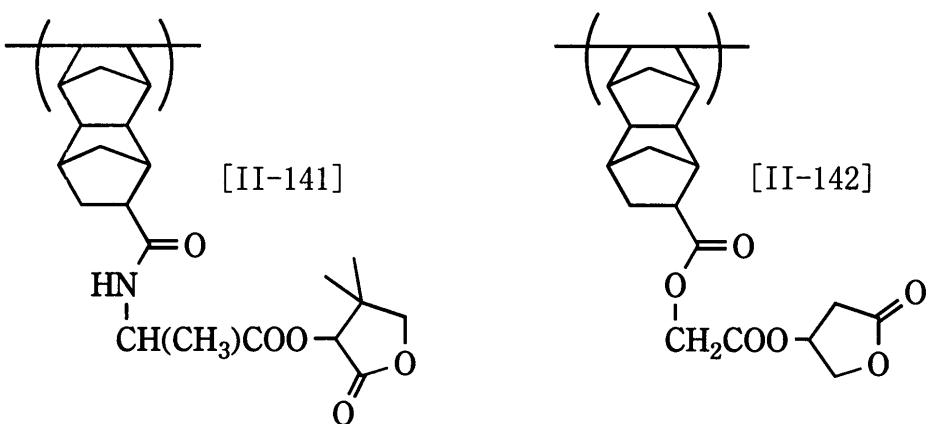
【0149】
【化67】



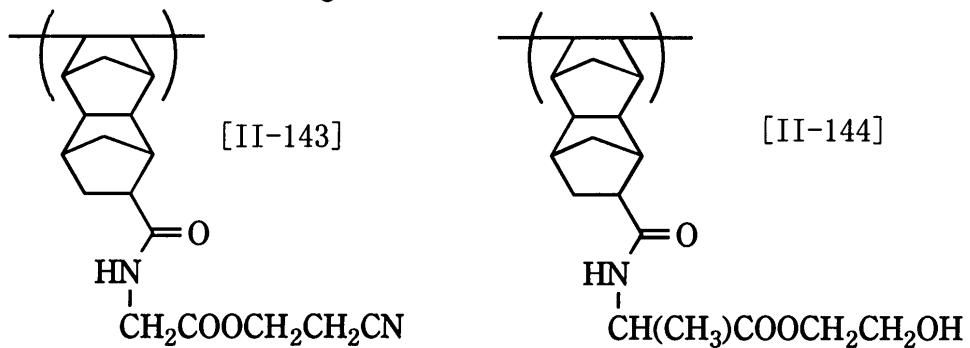
10



20

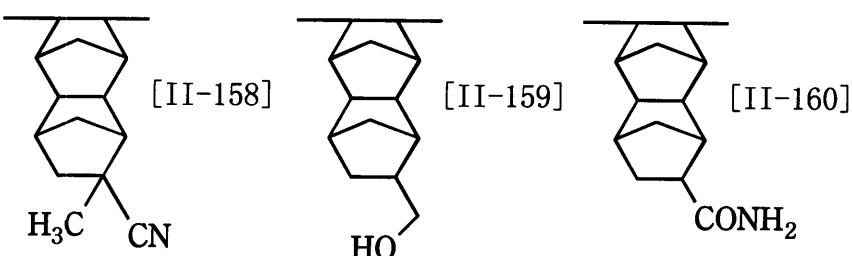
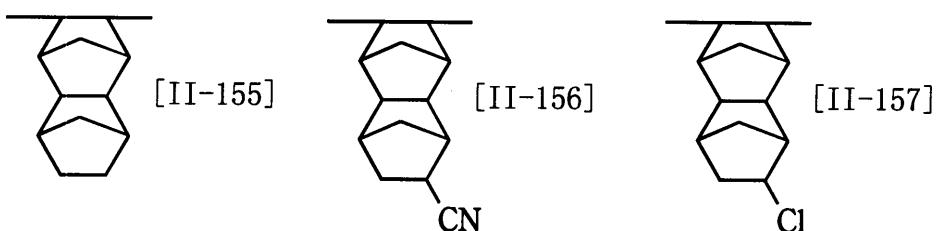
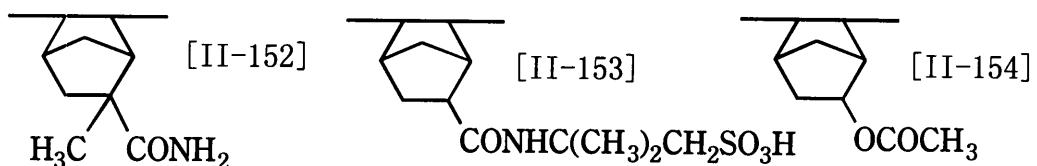
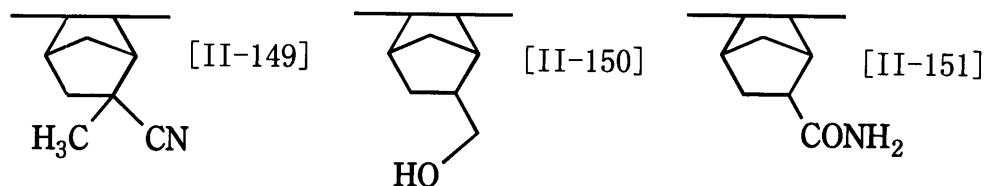
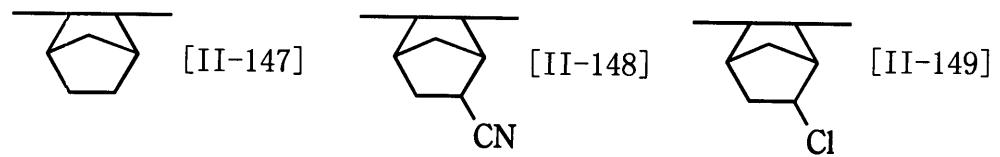
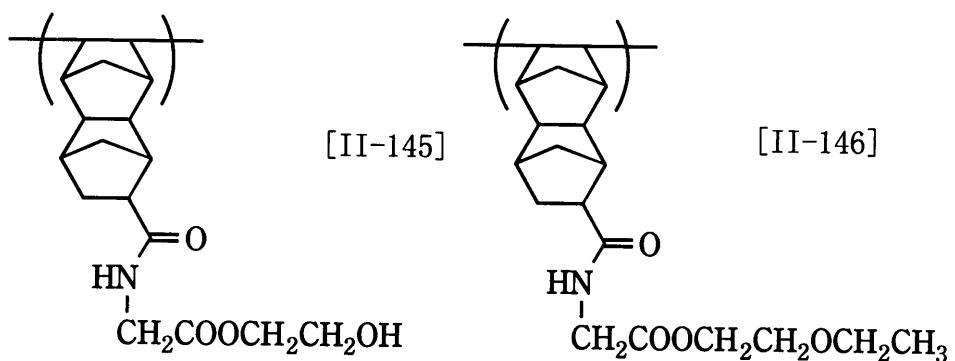


30

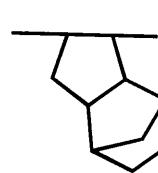
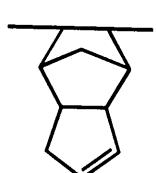
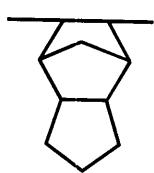
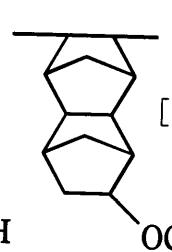
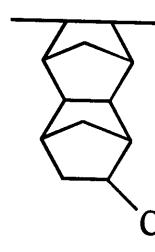
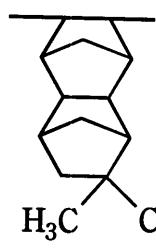


40

【0150】
【化68】

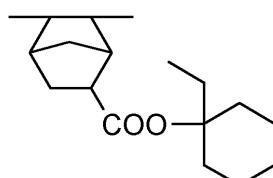
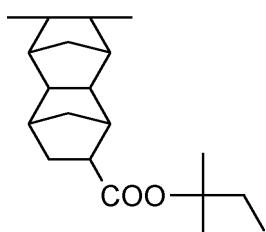


【0151】
【化69】

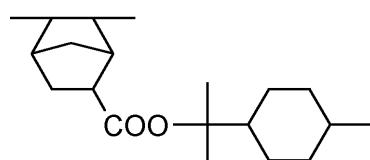
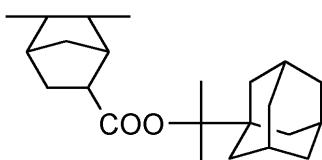


10

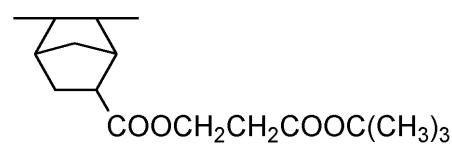
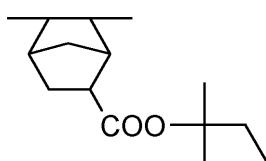
【0 1 5 2】
【化70】



20

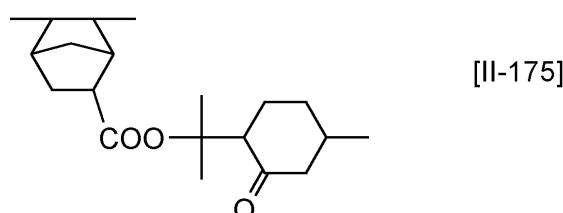
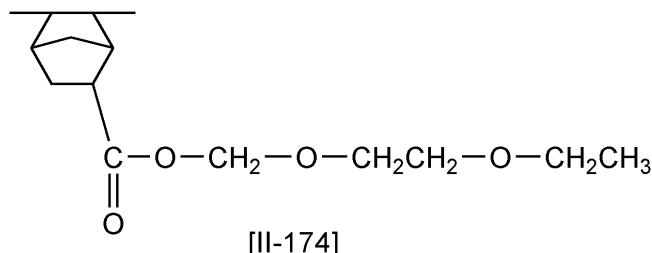
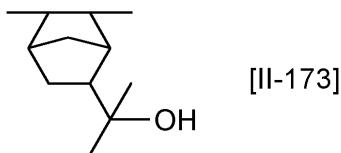


30



40

【0 1 5 3】
【化71】

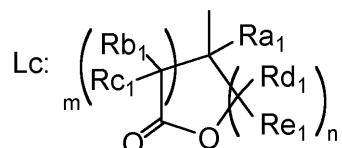
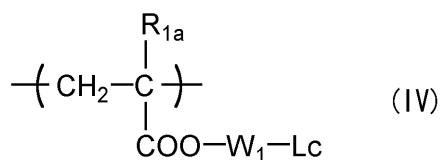


【0154】

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。

【0155】

【化72】



【0156】

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。

$Ra_1, Rb_1, Rc_1, Rd_1, Re_1$ 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。

【0157】

$Ra_1 \sim Re_1$ 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-ブチル基等を挙げることができる。

【0158】

一般式(IV)において、 W_1 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。

上記式中、R_f、R_g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。

【0159】

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。

【0160】

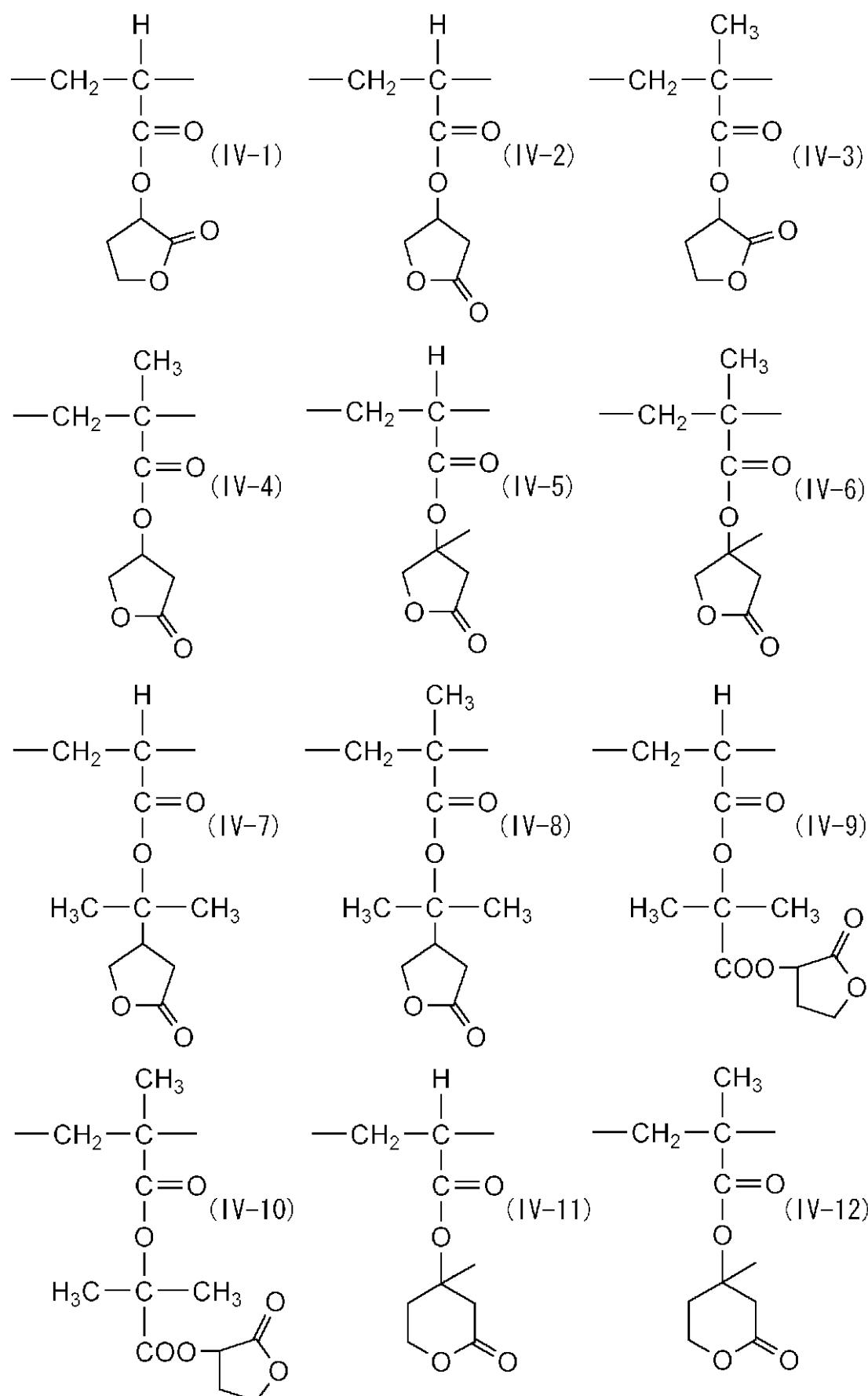
以下、一般式(IV)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0161】

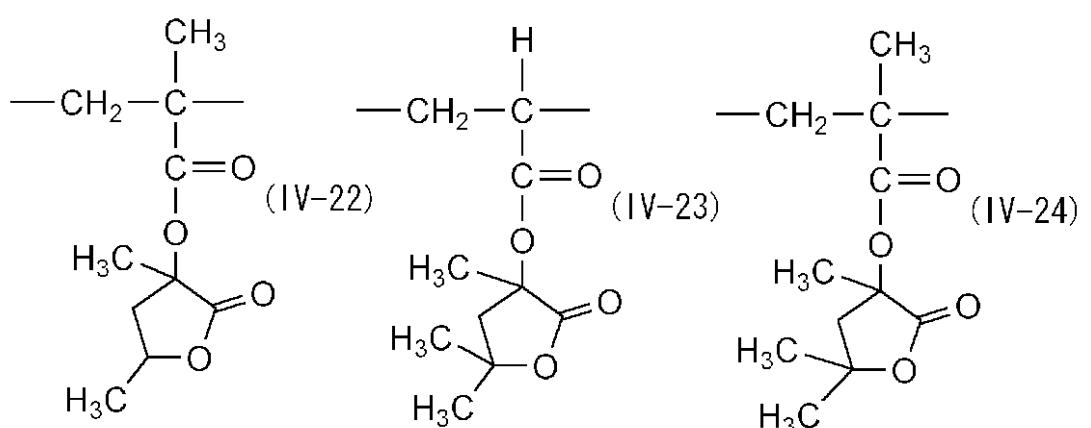
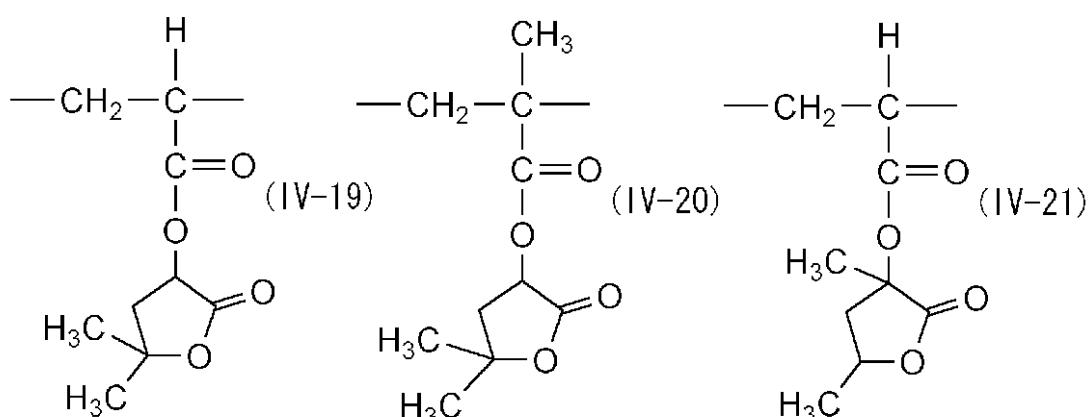
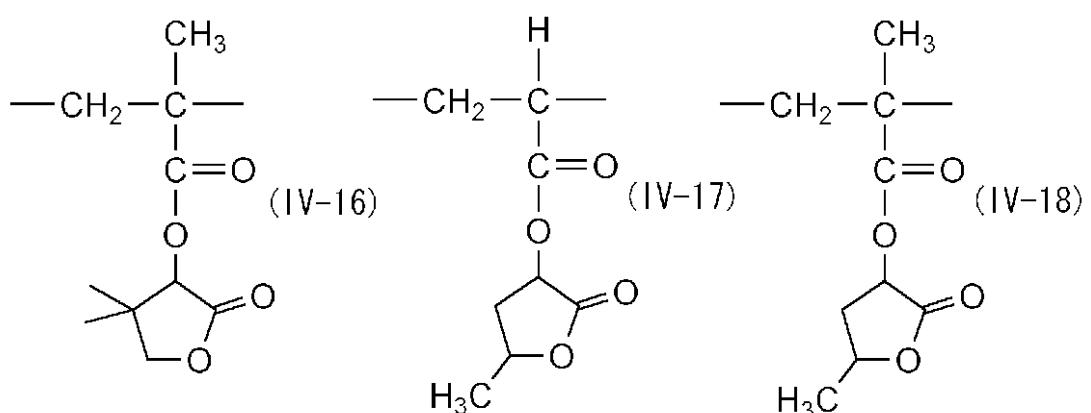
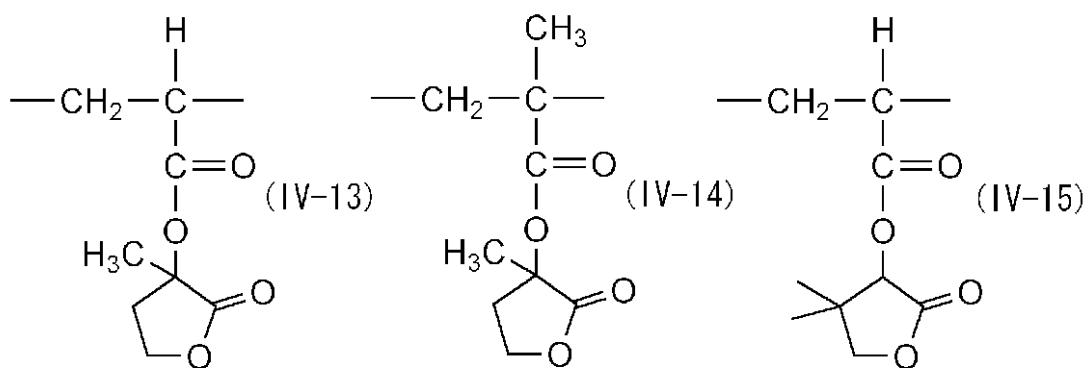
【化73】

10

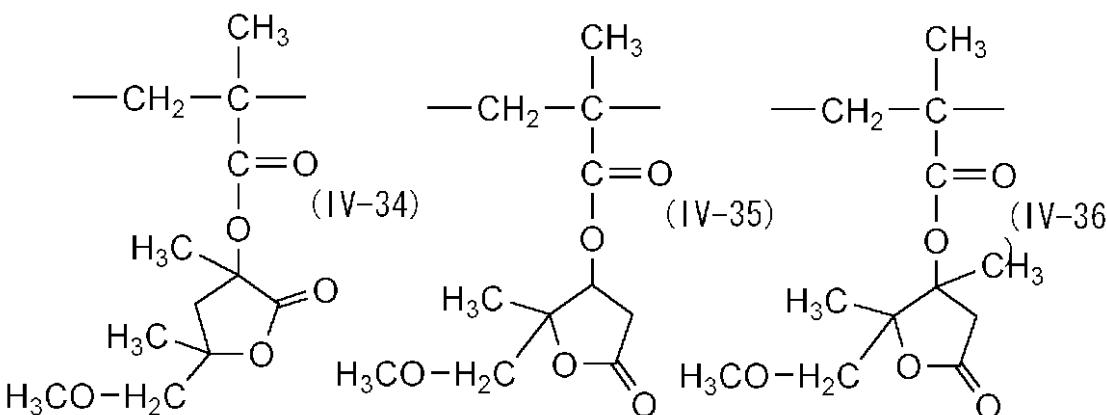
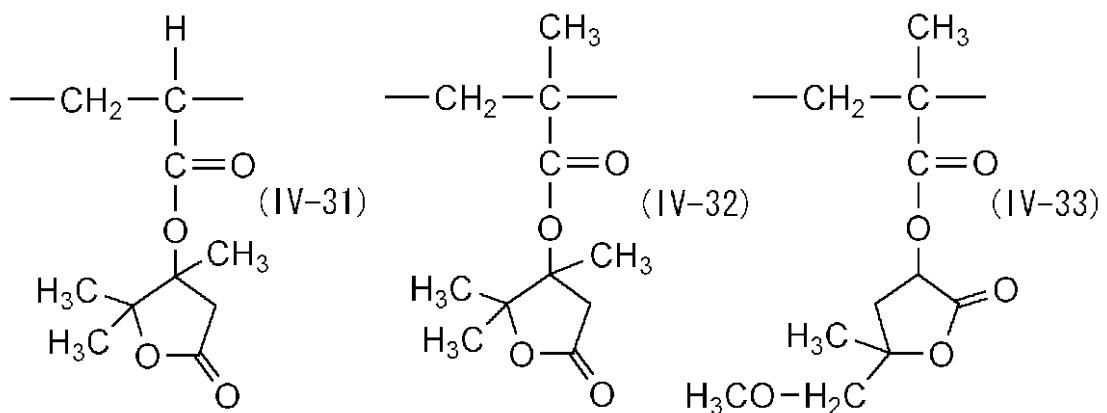
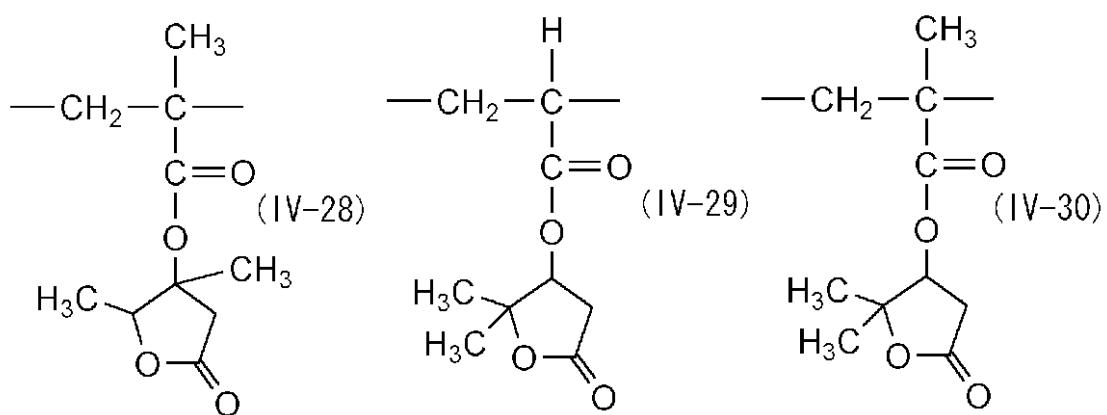
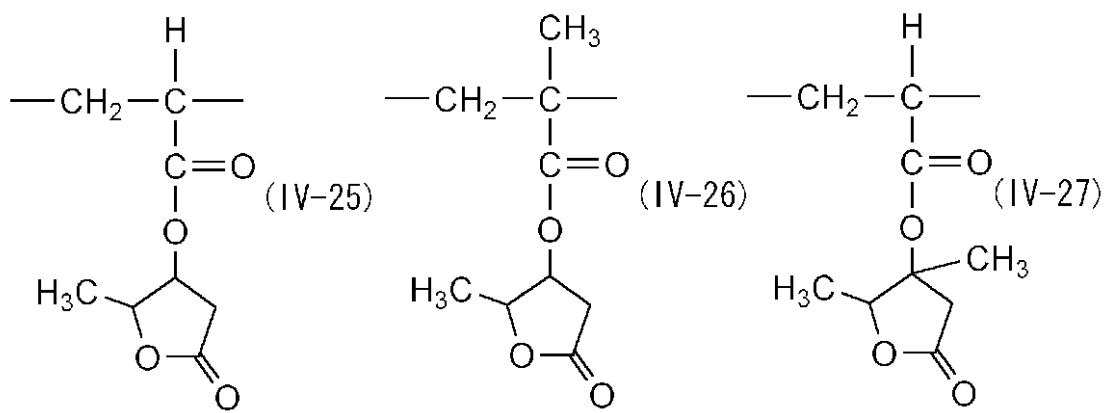
20



【0162】
【化74】



【 0 1 6 3 】
【 化 7 5 】



【 0 1 6 4 】

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。

更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレ-

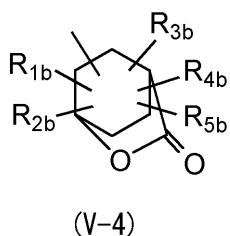
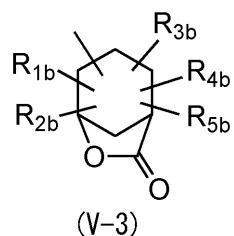
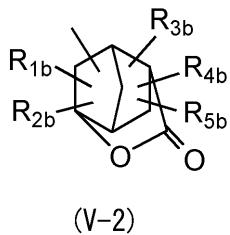
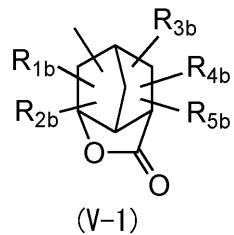
ト構造を有するものが好ましい。

【0165】

また、下記一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0166】

【化76】



10

20

【0167】

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。

【0168】

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。

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。

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。

【0169】

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。

30

40

50

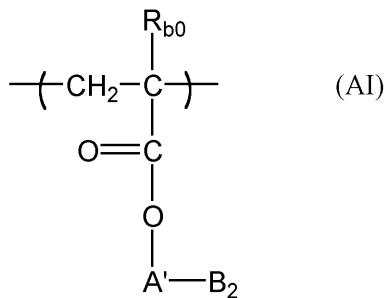
【0170】

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、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の R_{13}' ~ R_{16}' のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅ の R_5 が一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0171】

【化77】

10



【0172】

20

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。

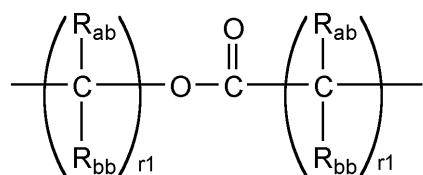
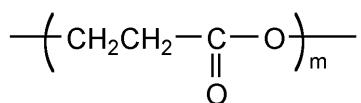
A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 値の基を表す。

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 値の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

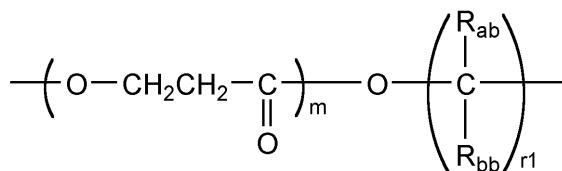
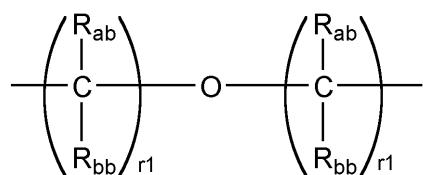
30

【0173】

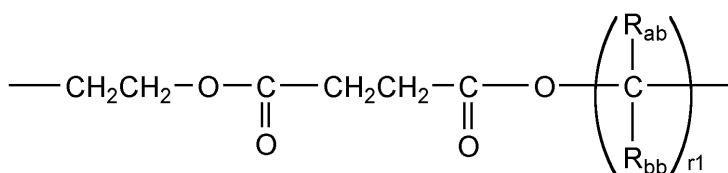
【化78】



10



20



【0174】

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。 r1 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。

【0175】

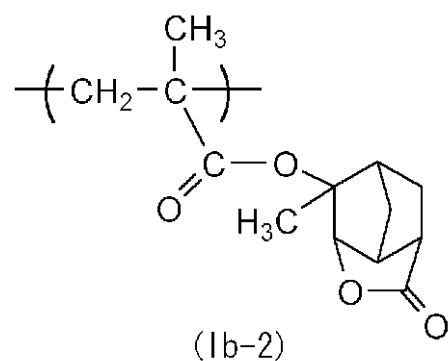
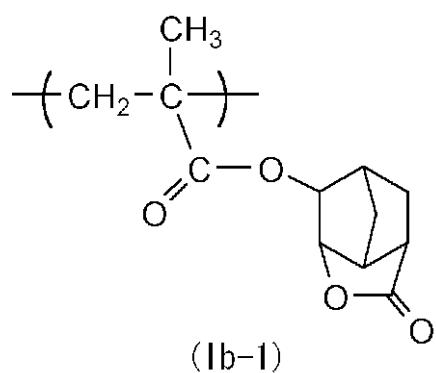
以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

30

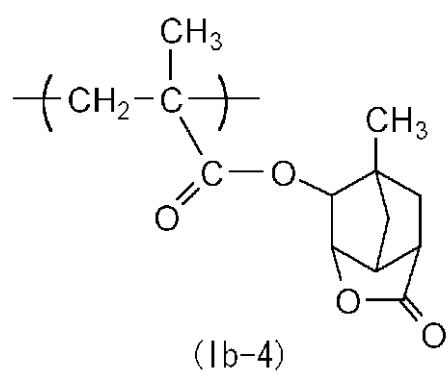
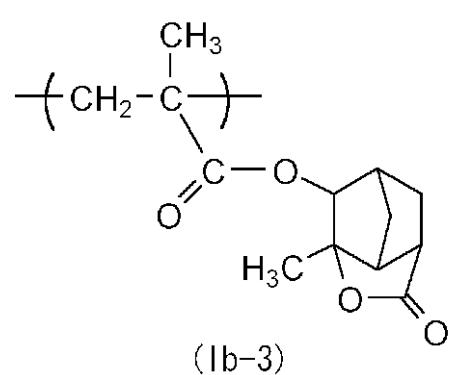
【0176】

【化79】

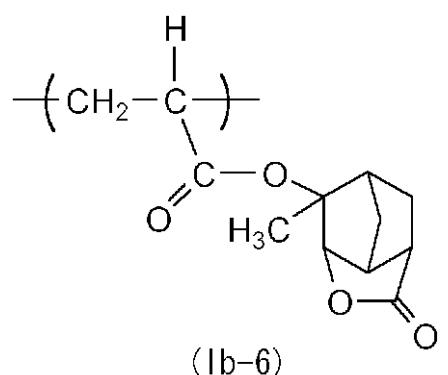
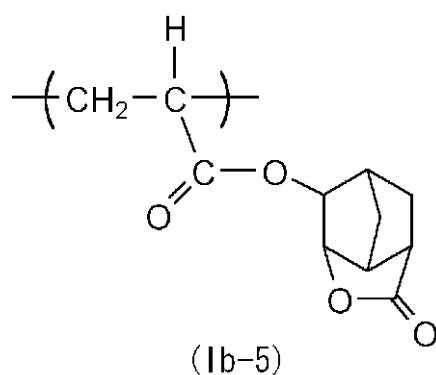
40



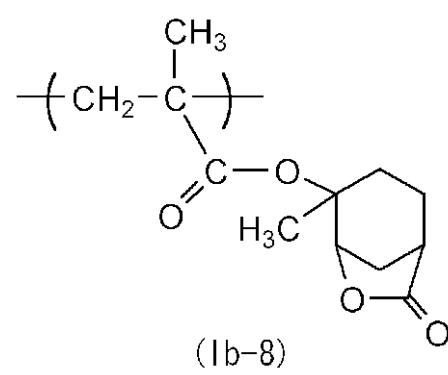
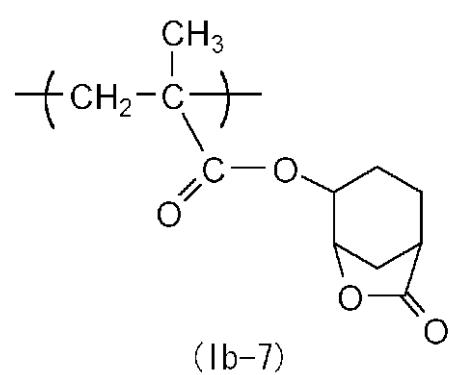
10



20

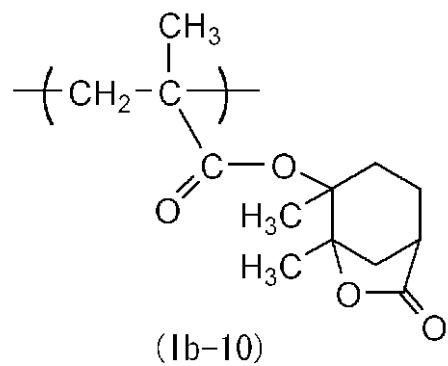
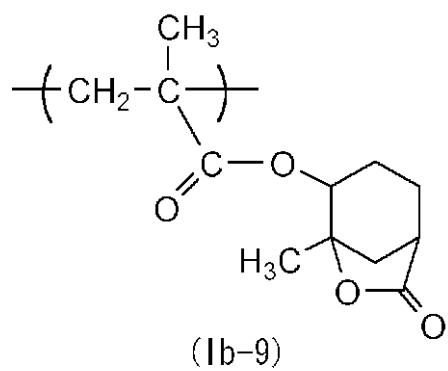


30

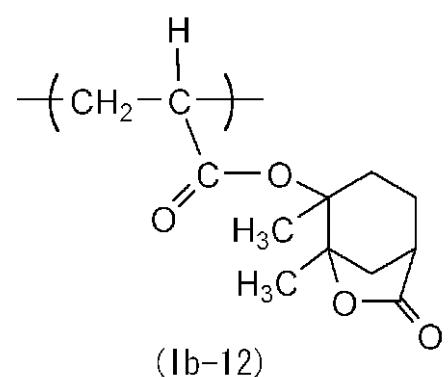
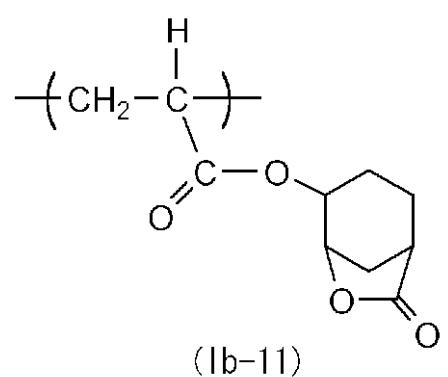


40

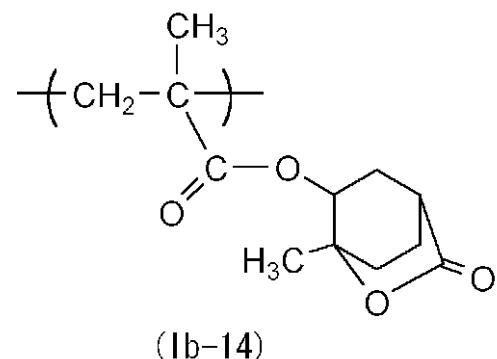
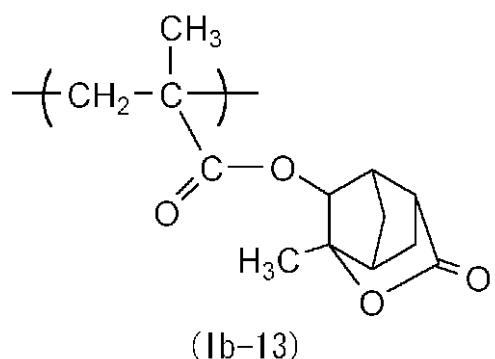
【 0 1 7 7 】
【 化 8 0 】



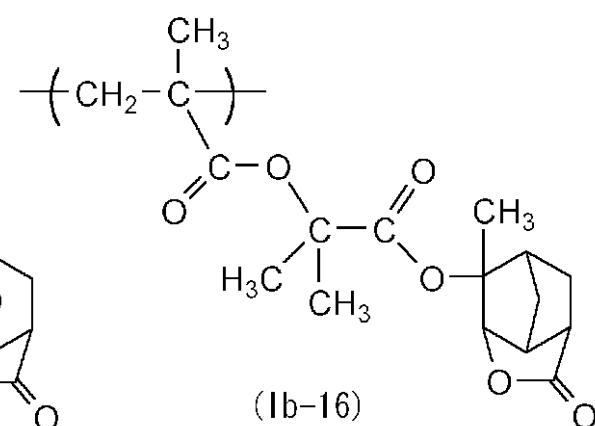
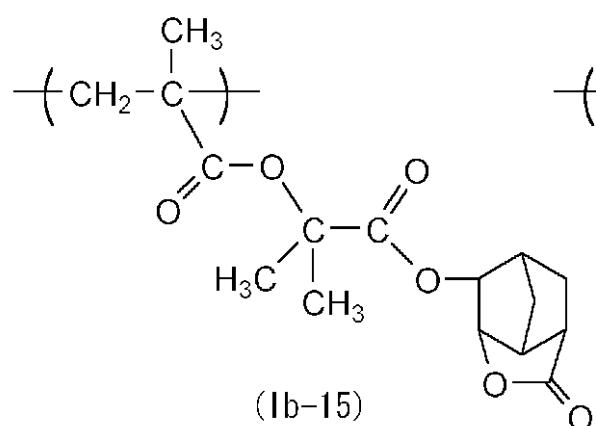
10



20



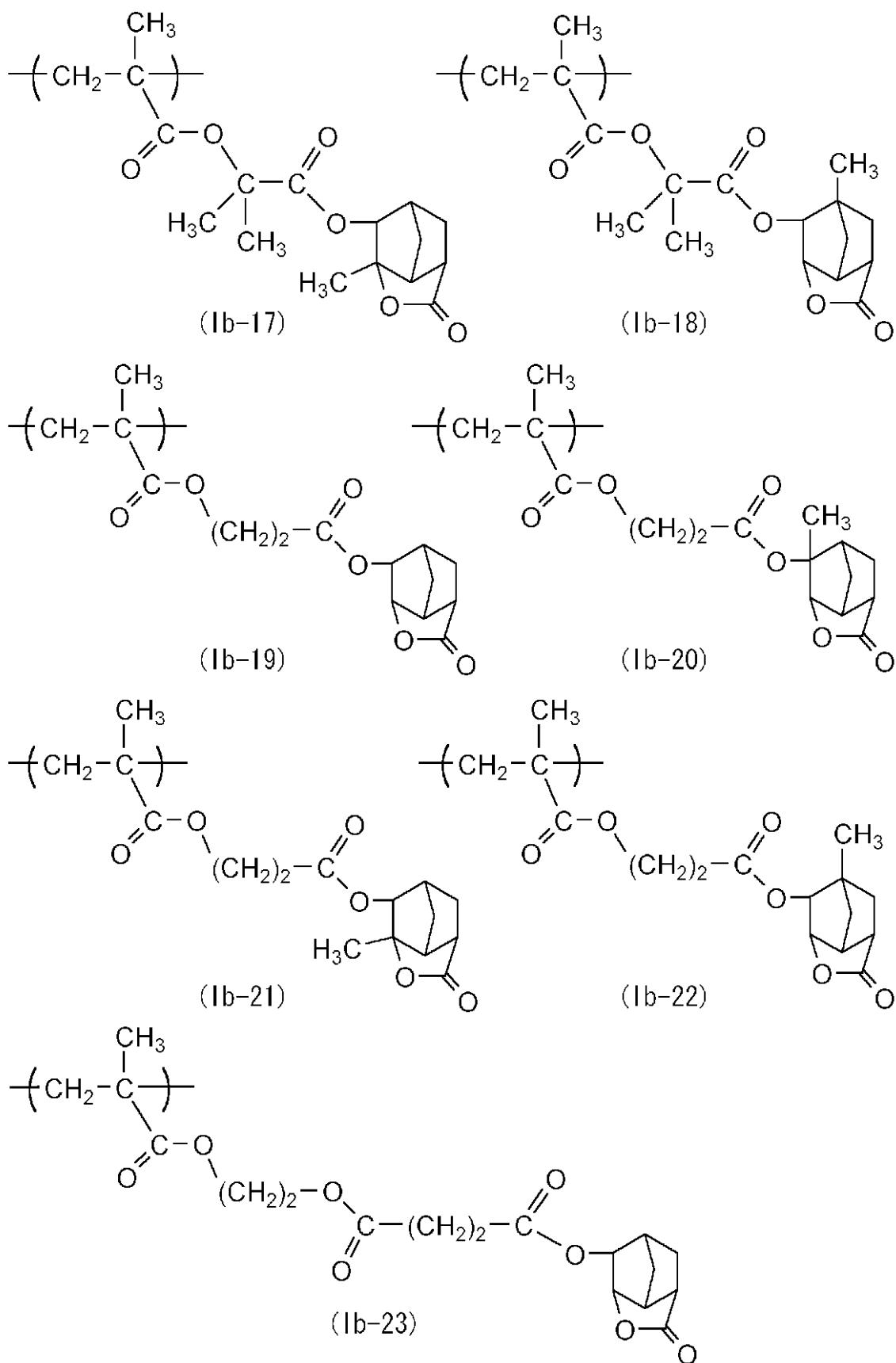
30



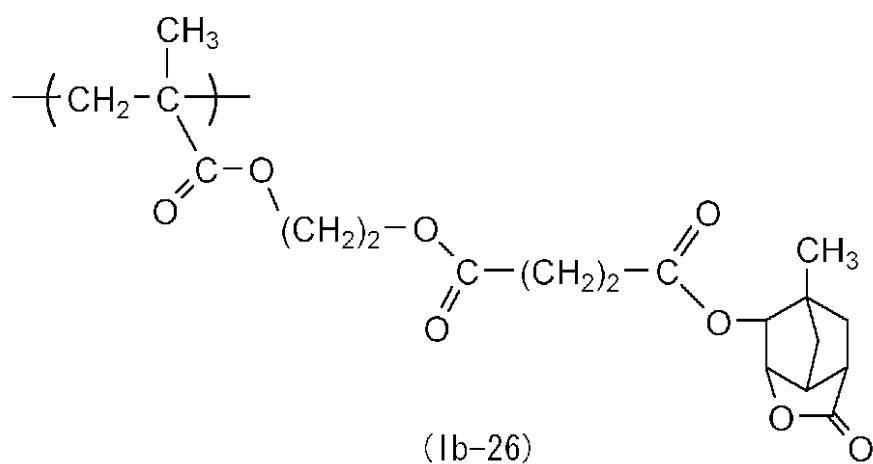
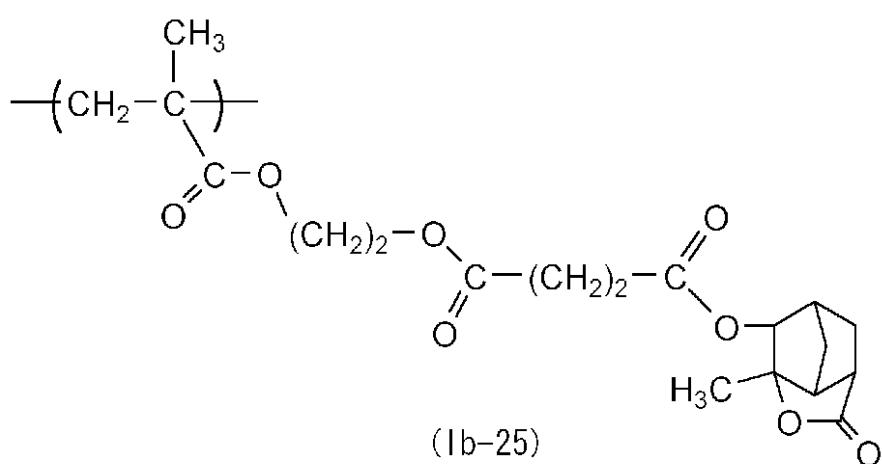
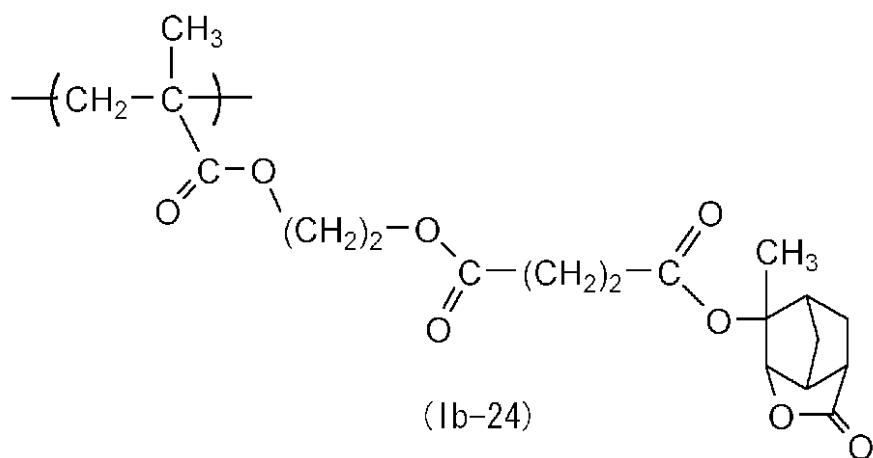
40

【0178】

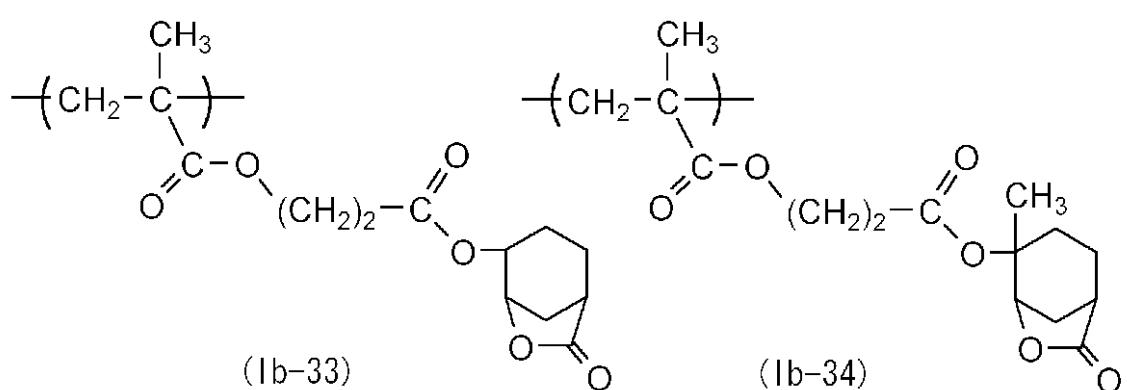
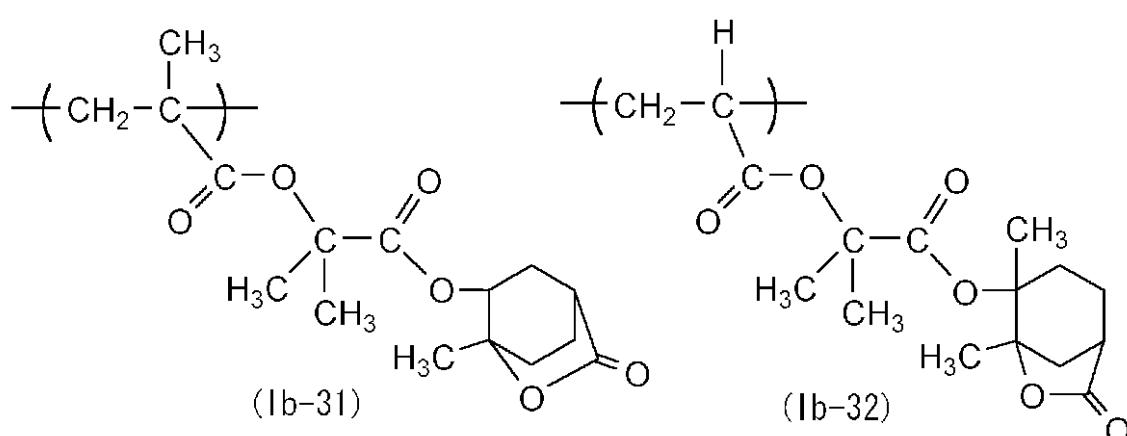
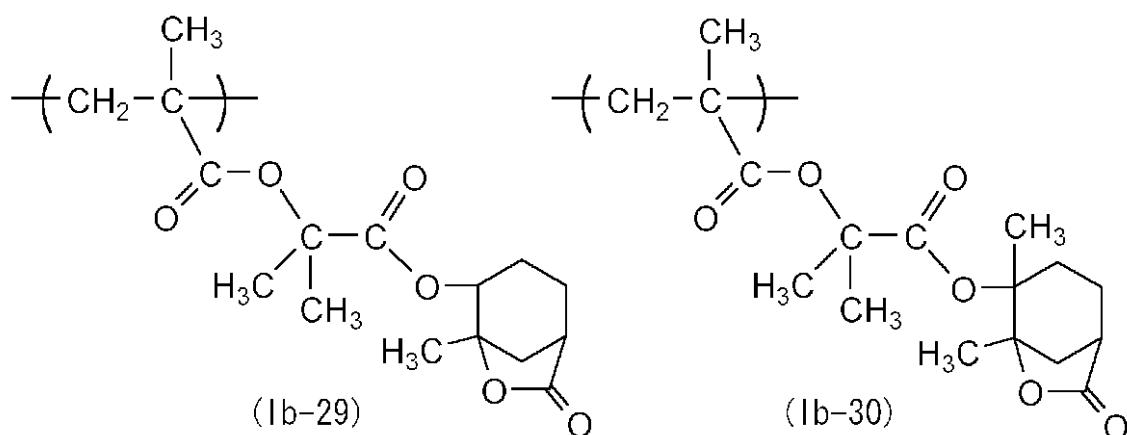
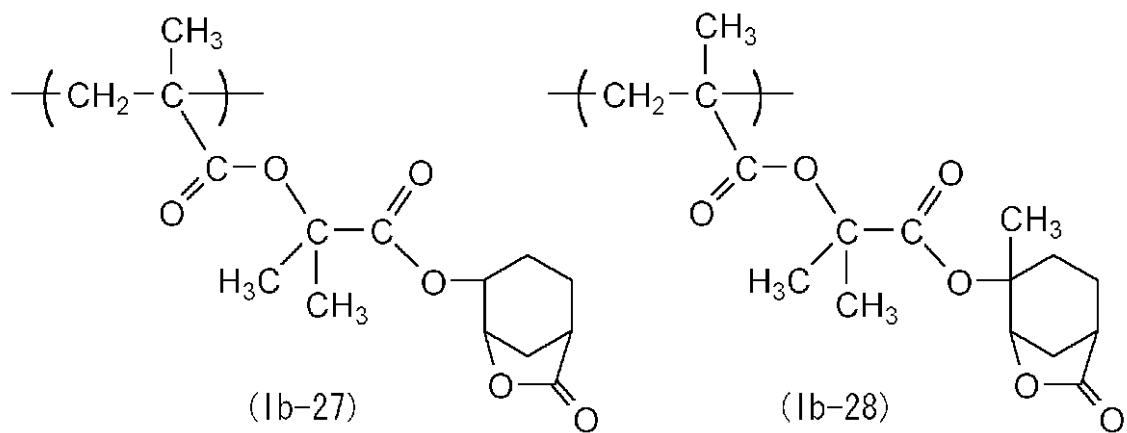
【化81】



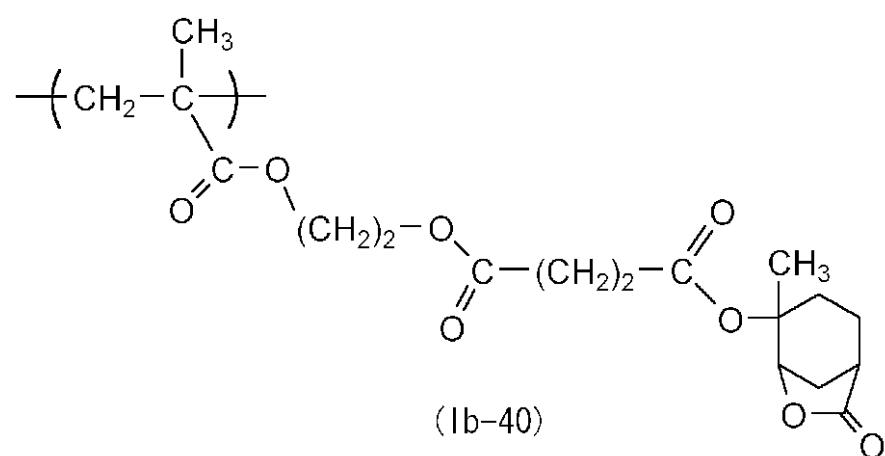
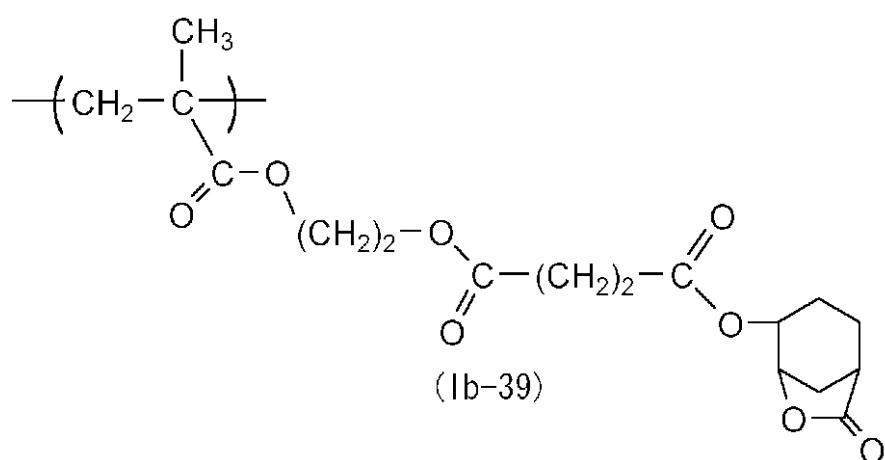
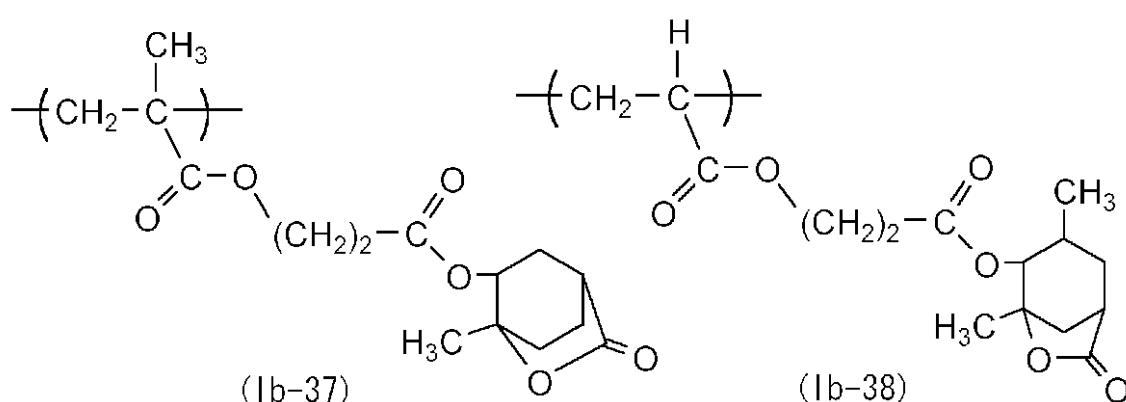
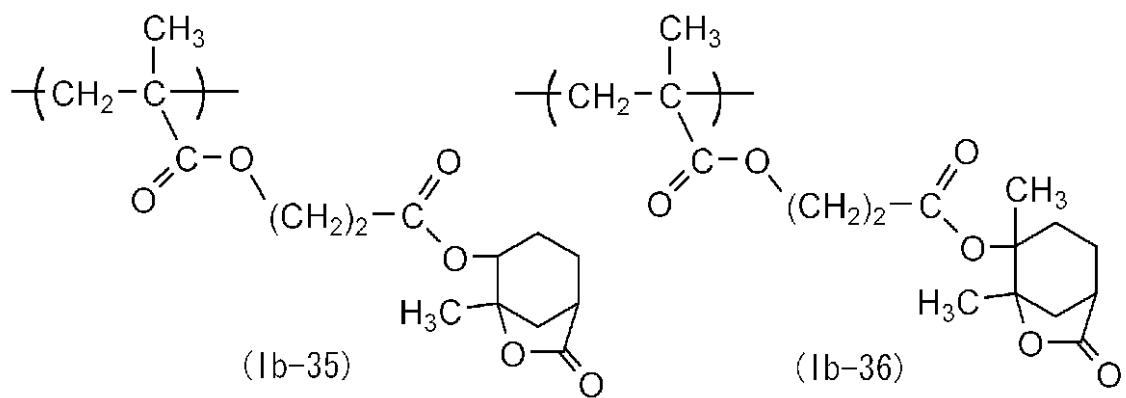
【 0 1 7 9 】
【 化 8 2 】



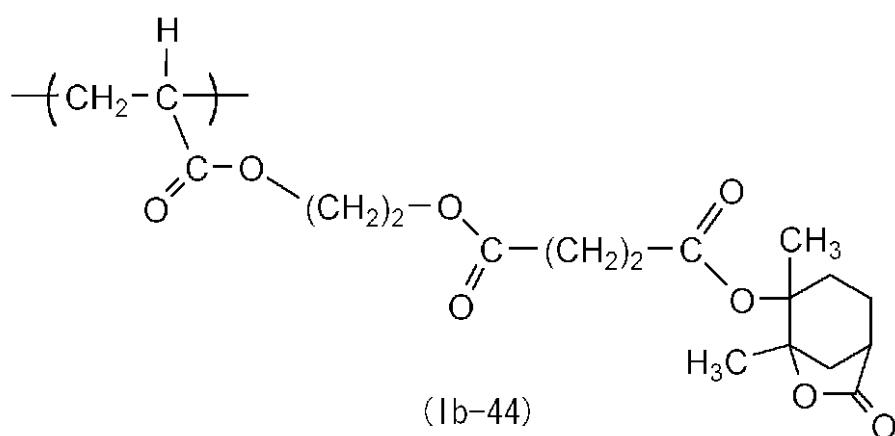
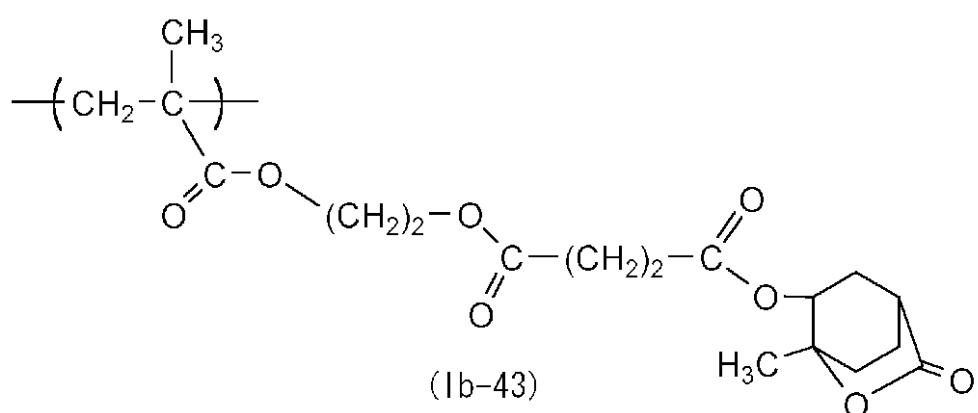
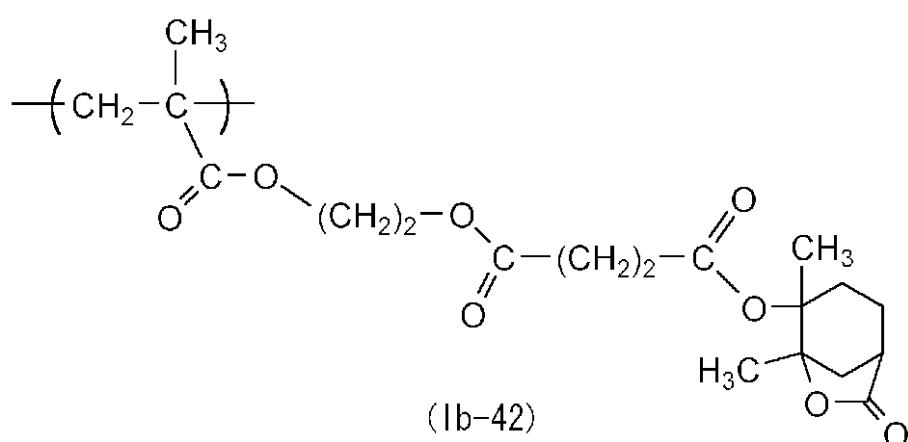
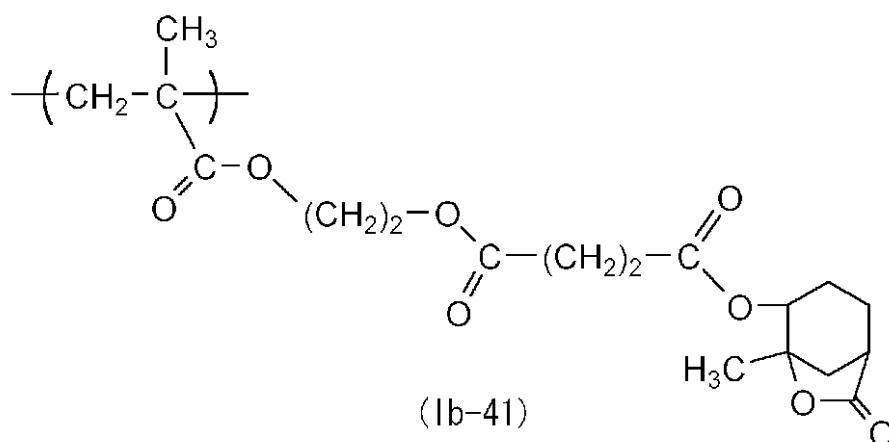
【 0 1 8 0 】
【 化 8 3 】



【0181】
【化84】



【 0 1 8 2 】
【 化 8 5 】

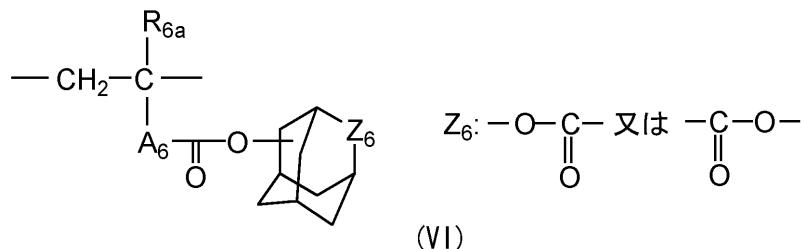


【 0 1 8 3 】

また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0184】

【化86】



10

【0185】

一般式(VI)において、A₆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。

【0186】

一般式(VI)において、A₆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 -

20

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、沃素原子等を挙げができる。

一般式(VI)において、A₆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

【0187】

Z₆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)NHSO₂CH₃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。

【0188】

40

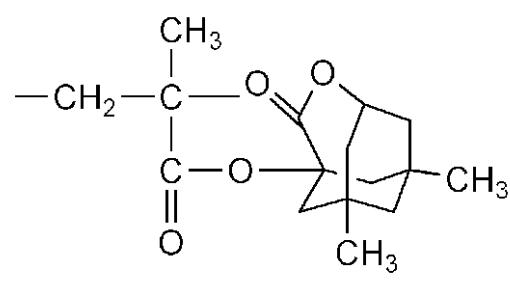
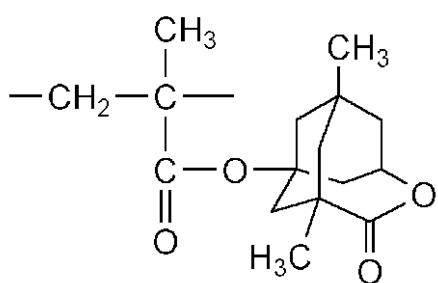
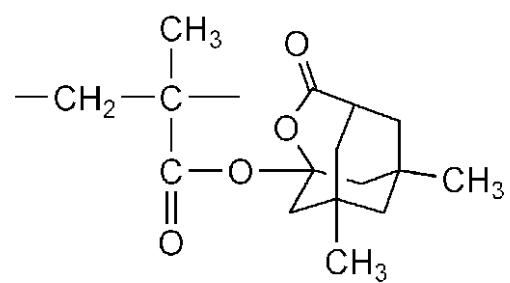
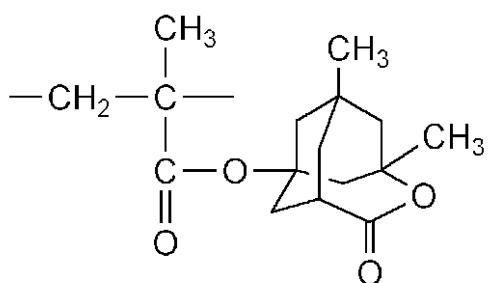
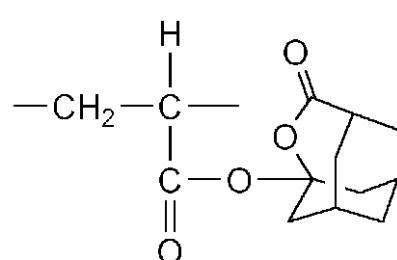
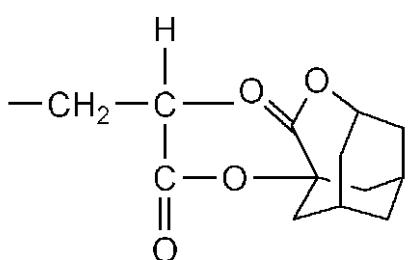
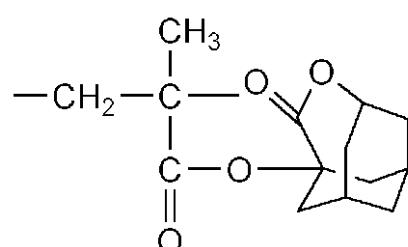
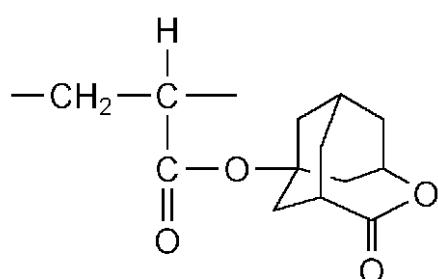
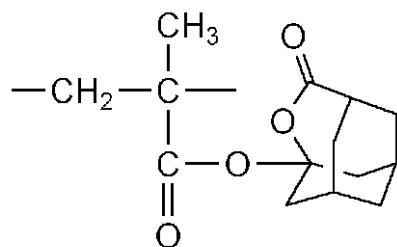
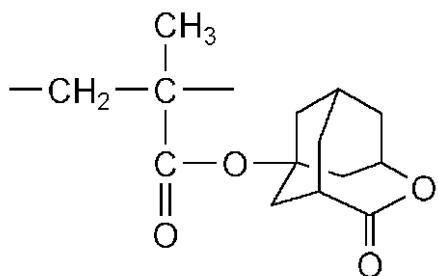
一般式(VI)において、A₆に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0189】

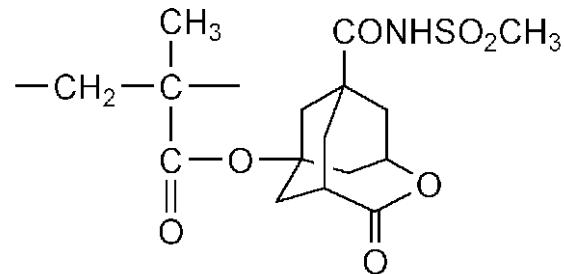
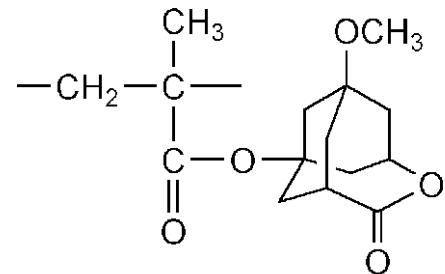
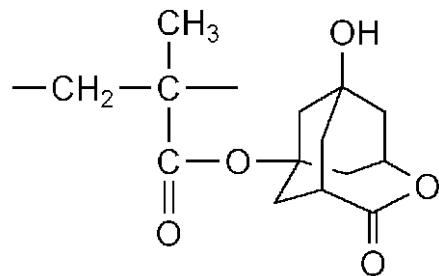
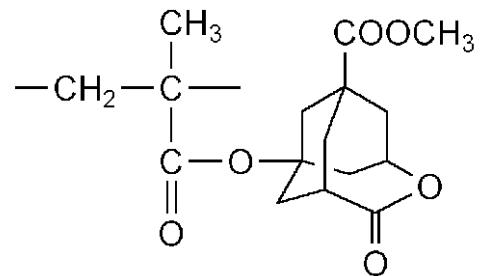
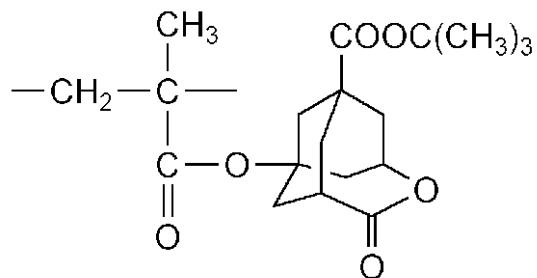
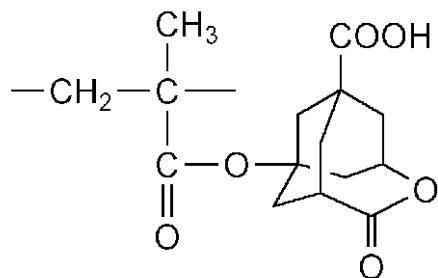
以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0190】

【化87】



【0191】
【化88】



【0192】

更に、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

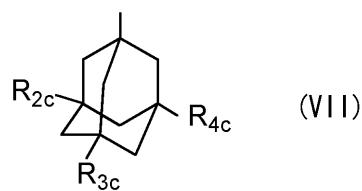
【0193】

【化89】

10

20

30



【0194】

40

一般式(VII)中、R_{2c} ~ R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0195】

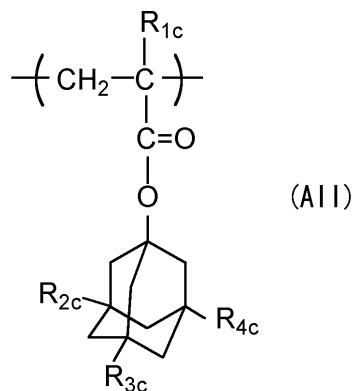
一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0196】

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR_{13'} ~ R_{16'}のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば-COOOR₅のR₅が一般式(V-1) ~ (V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

50

【 0 1 9 7 】
【 化 9 0 】



10

【 0 1 9 8 】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

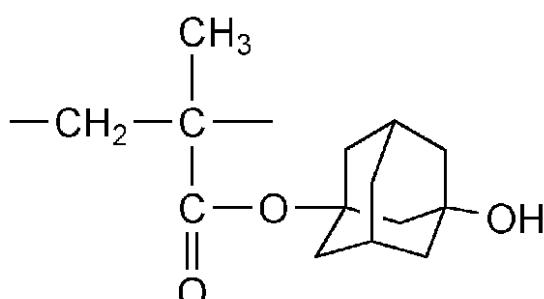
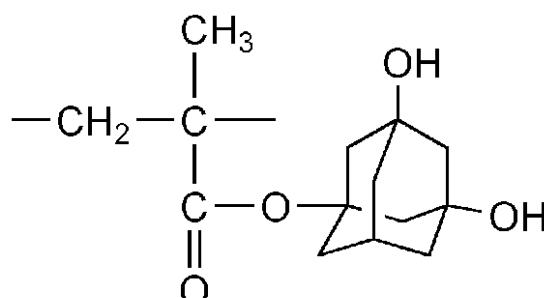
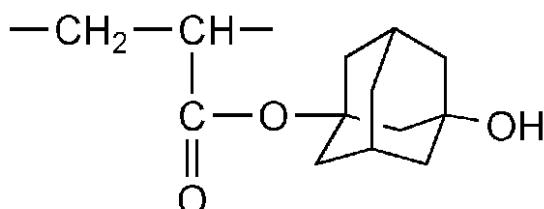
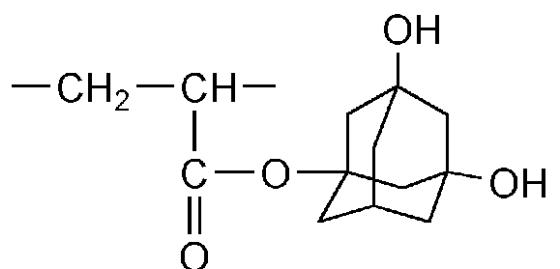
[0 1 9 9]

20

以下に、一般式 (A11) で表される構造を有す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。

(0200)

【化 9.1】



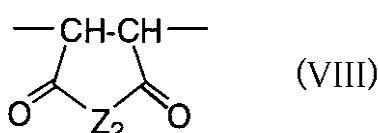
【0201】

更に、下記一般式(VIII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0202】

【化92】

40



【0203】

一般式(VIII)中：

Z_2 は、-O-又は-N(R_{41})-を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は- OSO_2- R_{42} を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

50

【0204】

上記一般式(VIII)に於いて、 Z_2 は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は-OSO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【0205】

上記R₄₁及びR₄₂におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記R₄₁及びR₄₂におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げができる。上記R₄₂におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げができる。

【0206】

R₄₁及びR₄₂としてのアルキル基及びハロアルキル基、R₄₂としてのシクロアルキル基又は樟腦残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数2~5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~5、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6~14、例えばフェニル基)等を挙げができる。

【0207】

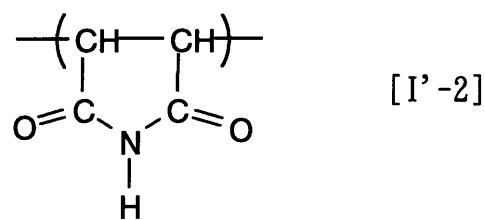
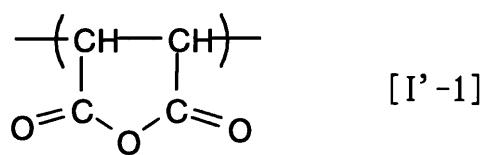
上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I'-1]~[I'-7]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0208】

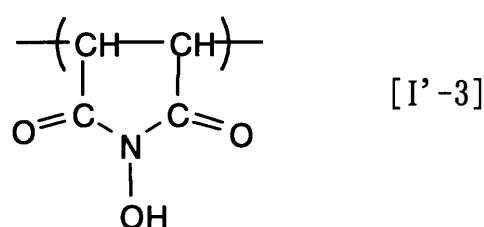
【化93】

10

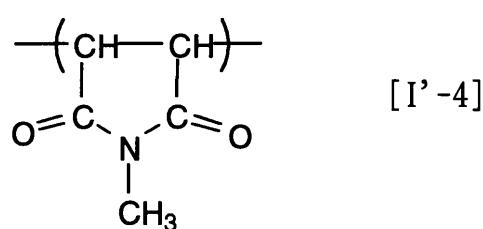
20



10



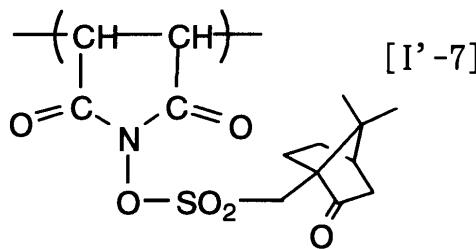
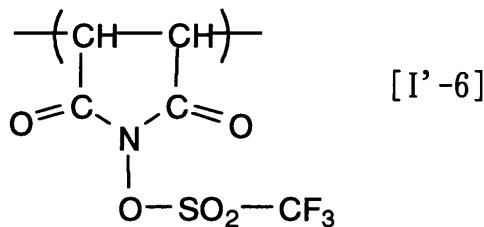
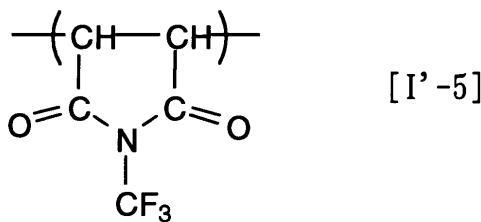
20



30

【0 2 0 9】

【化 9 4】



【0210】

(B) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッキ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。

【0211】

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) ドライエッキング耐性、

等の微調整が可能となる。

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

【0212】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

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

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメ

10

20

30

40

50

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。

【0213】

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。

10

【0214】

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。

20

【0215】

メタクリルアミド類：

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

30

【0216】

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。

【0217】

ビニルエーテル類：

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

40

【0218】

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

50

キシリカルボキシレート等。

【0219】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマ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；ジブチルフマレート等。

【0220】

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。

【0221】

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。

10

【0222】

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キ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。

【0223】

本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)

20

(2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び (メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

【0224】

酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分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 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% である。

30

【0225】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0226】

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本発明の組成物を溶解す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形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

40

50

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100～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

【0227】

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、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッキング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0228】

本発明のポジ型感光性組成物において、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。

【0229】

(C) 塩基性化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、(C)酸素含有脂肪族第1級アミン、酸素含有脂肪族第2級アミン、および酸素含有脂肪族第3級アミンからなる群から選ばれた少なくとも1種の塩基性化合物を含有する。ここで、酸素含有脂肪族第1級アミンとは、第1級アミンであるR-NH₂のR基の中に酸素原子を含有するものを表し、好ましくは、R基の中にエーテル結合を有するものである。酸素含有脂肪族第2級アミン及び酸素含有脂肪族第3級アミンについても同様である。

【0230】

酸素含有脂肪族アミンとしては、例えば、メトキシエトキシエチルアミン、ビス(メトキシエトキシエチル)アミン、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン等を挙げることができる。

【0231】

本発明で使用される(C)塩基性化合物としては、トリスメトキシメトキエチルアミン、トリスメトキシエトキシエチルアミン等がより好ましい。

【0232】

本発明において、上記(C)酸素含有脂肪族アミンの他に、従来一般に知られている酸素を含有しない塩基性化合物も併用することが出来る。併用できる塩基性化合物としては例えば含窒素塩基性化合物が挙げられる。

【0233】

含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平

10

20

30

40

50

9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0234】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。
10

これらの中でも、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0235】

これら塩基性化合物は、単独あるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、ポジ型感光性組成物の固形分を基準として、本発明の(C)酸素含有脂肪族アミンの他に併用可能な(C')塩基性化合物も含む総量として通常、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。
20

また、本発明の(C)酸素含有脂肪族アミンと併用可能な(C')塩基性化合物との混合比率としては、重量比で通常は10/90~90/10であり、好ましくは15/85~85/15、より好ましくは20/80~80/20である。

【0236】

(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型感光性組成物は、少なくとも上記成分(A)~(C)を含有するが、更に(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッソ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。
30

本発明のポジ型感光性組成物が上記(D)界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの(D)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。
40

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

【0237】

界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。
50

【0238】

(E) 有機溶剤

本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペントノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

10

【0239】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、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、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

20

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(重量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

30

【0240】

(F) 酸分解性溶解阻止化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、更に(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下、好ましくは100以上3000以下の溶解阻止低分子化合物(以下、「(F)酸分解性溶解阻止化合物」ともいう)を含有することが好ましい。

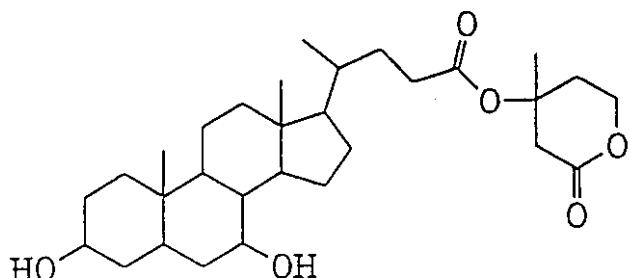
特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が(F)酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。(F)酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3~50重量%であり、より好ましくは5~40重量%である。

40

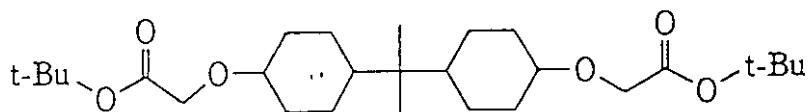
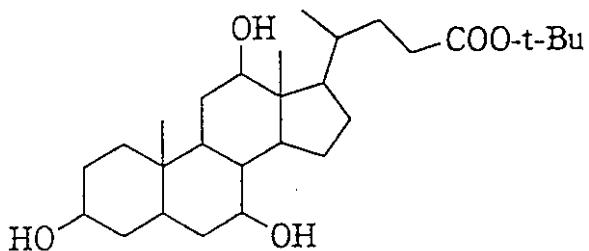
以下に(F)酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0241】

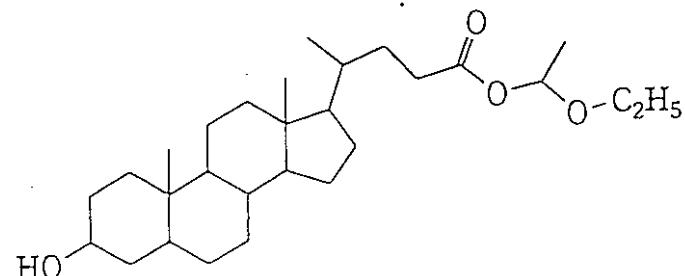
【化95】



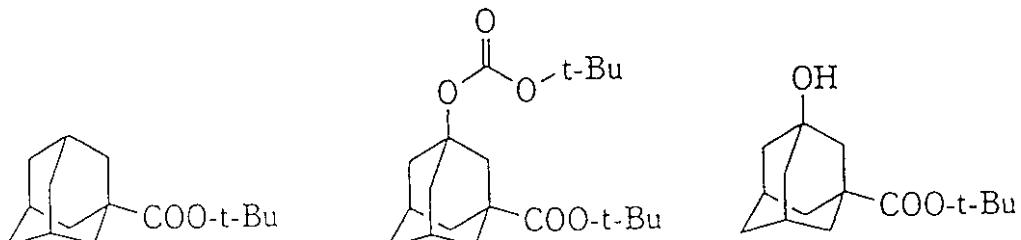
10



20



30



40

【0242】

(G) アルカリ可溶性樹脂

本発明のポジ型感光性組成物は、更に、酸分解性基を含有していない、(G)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量1000～20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000～50000程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。力

50

ルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッティング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシル基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

【0243】

その他の添加剤

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(D)成分以外の界面活性剤、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。

10

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂に対して2~50重量%であり、さらに好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0244】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210号、欧洲特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

20

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0245】

本発明においては、上記(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。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。

30

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。

40

【0246】

使用方法

本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記ポジ型感光性組成物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)上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、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250nm

50

以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。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。

【0247】

現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピ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。

さらに、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。

【0248】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

尚、実施例5, 8-11, 19, 21-24, 30-32, 38, 43, 50-52, 55, 60及び61は、「参考例」と読み替えるものとする。

【0249】

<樹脂の合成例>

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

C¹³NMRから求めたポリマー組成比は46/54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10700であった。

【0250】

上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)~(18)を合成した。

以下に上記樹脂(2)~(18)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。)

【0251】

【表1】

表1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	35	6	16	43	13200
16	50	20	20	10	11500
17	50	40	10		12300
18	40	10	40	10	11300

【0252】

また、以下に上記樹脂(1)～(18)の構造を示す。

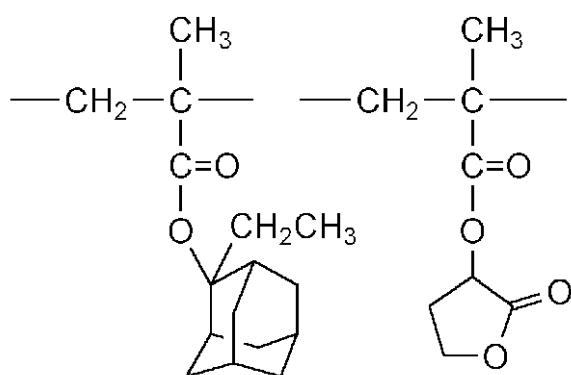
【0253】

【化96】

10

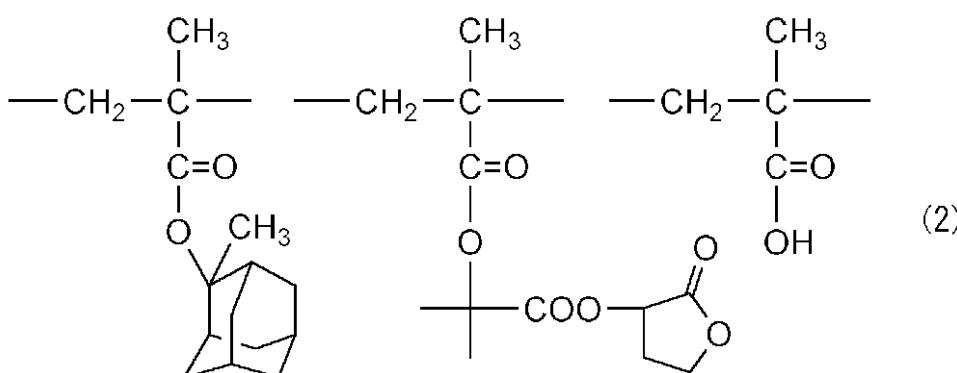
20

30



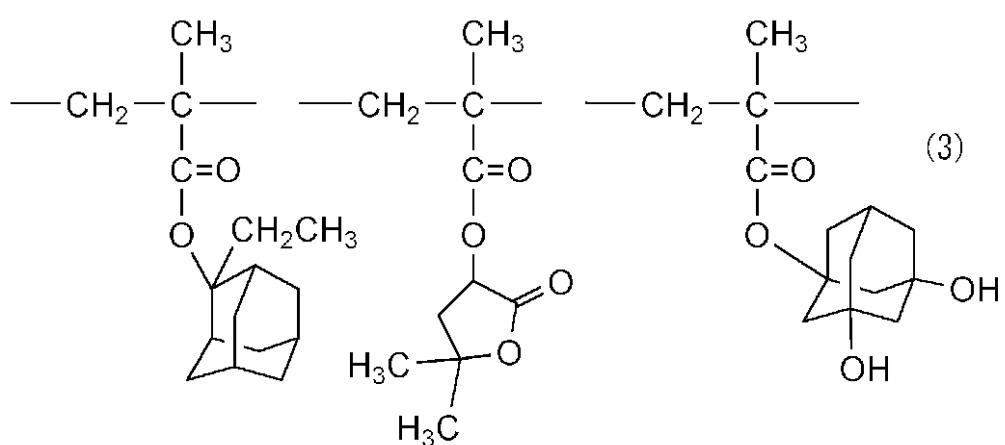
(1)

10



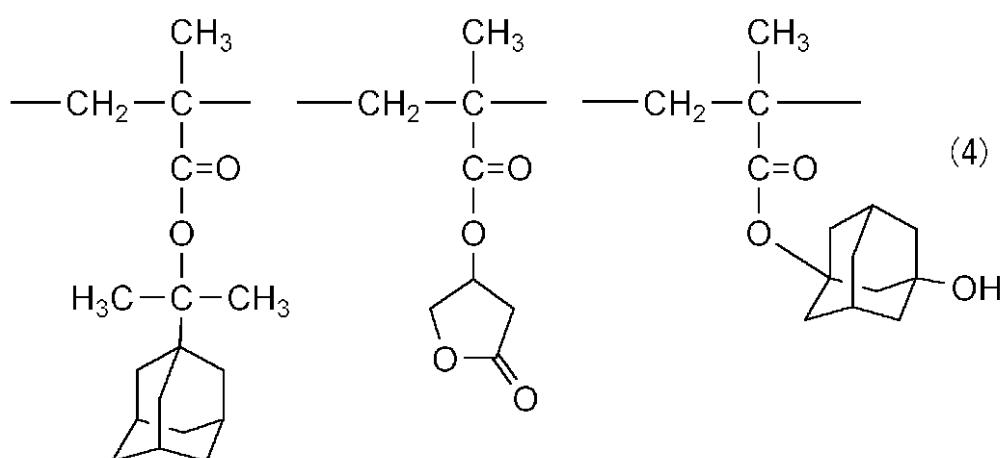
(2)

20



(3)

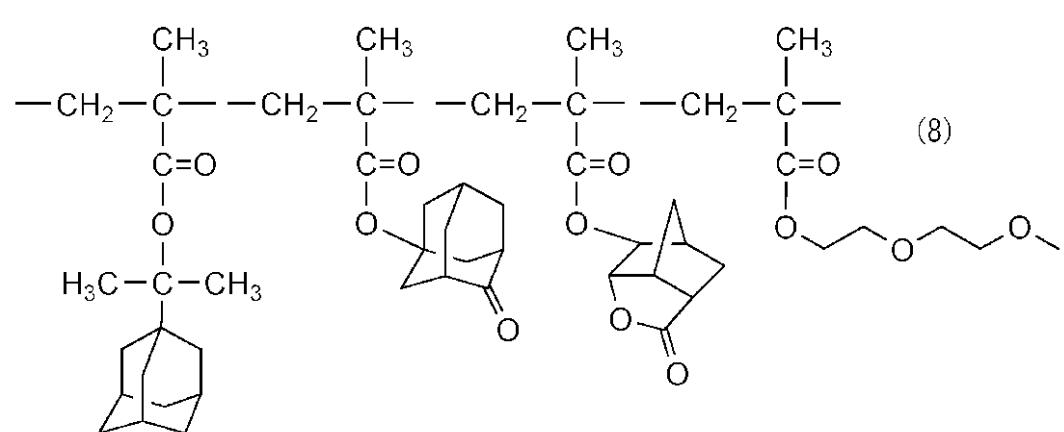
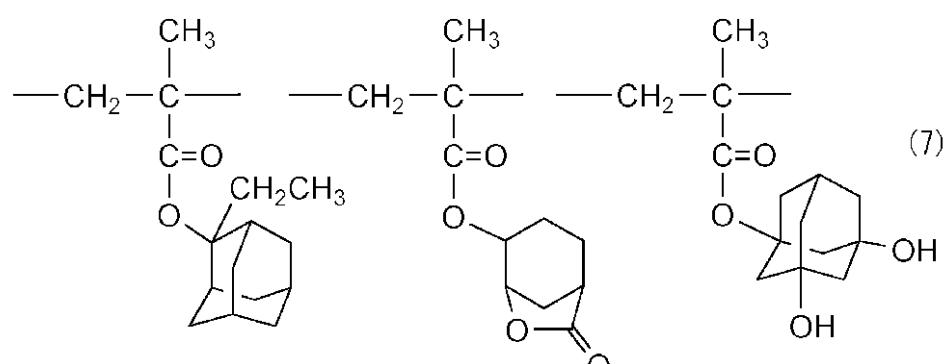
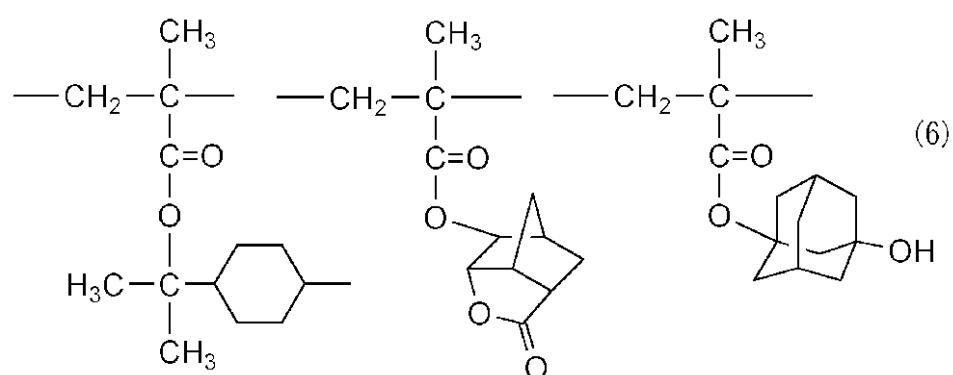
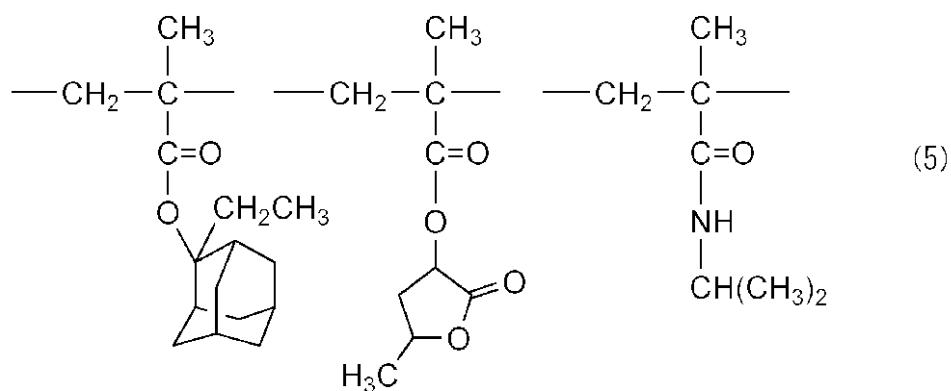
30



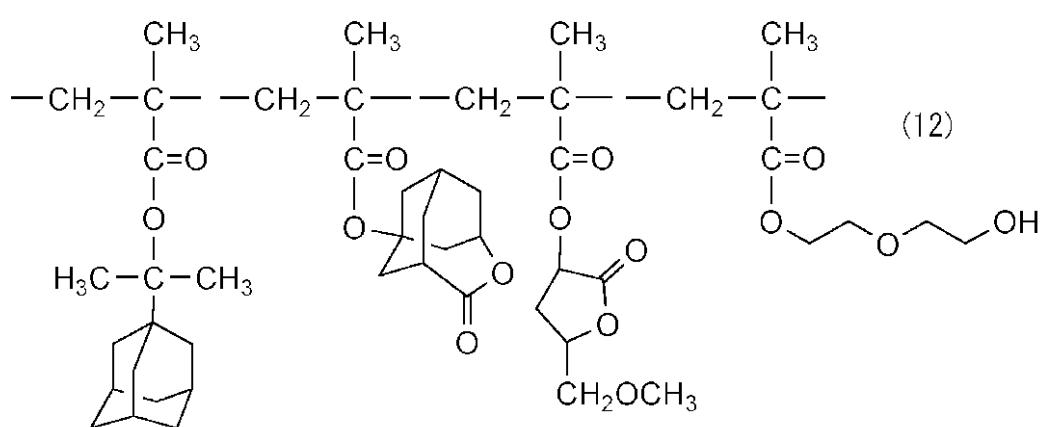
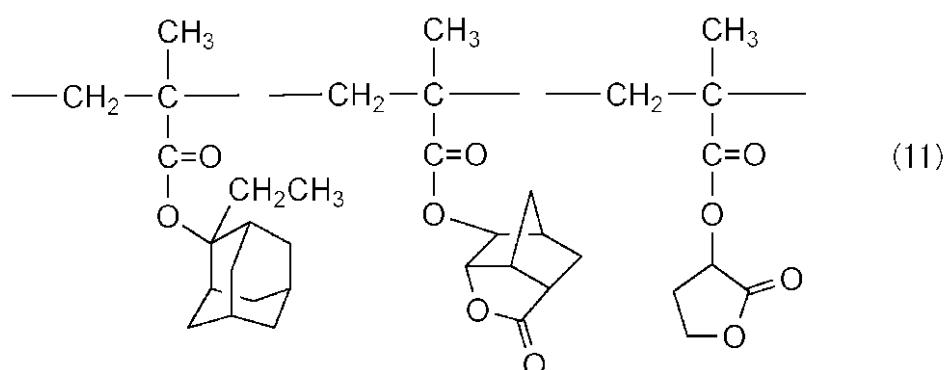
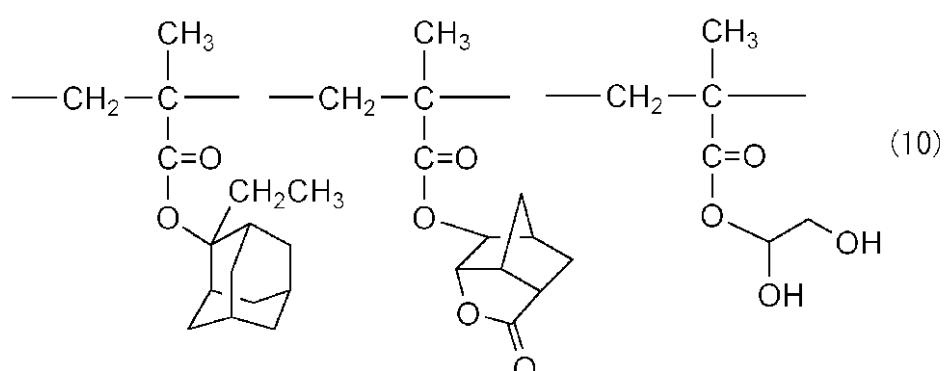
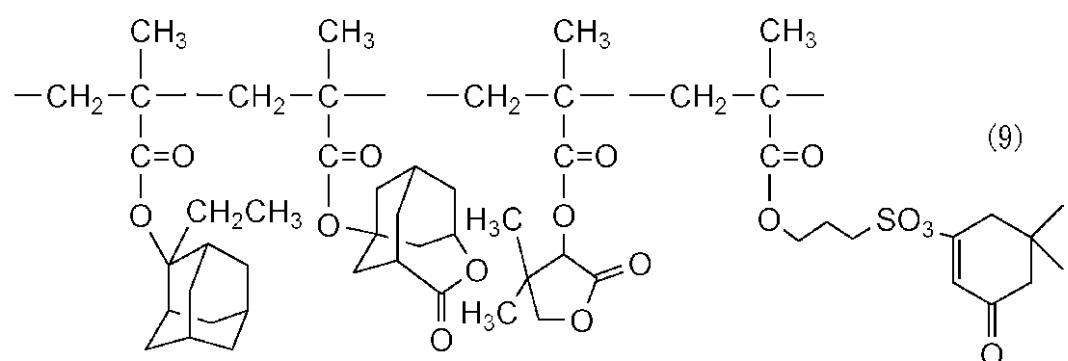
(4)

40

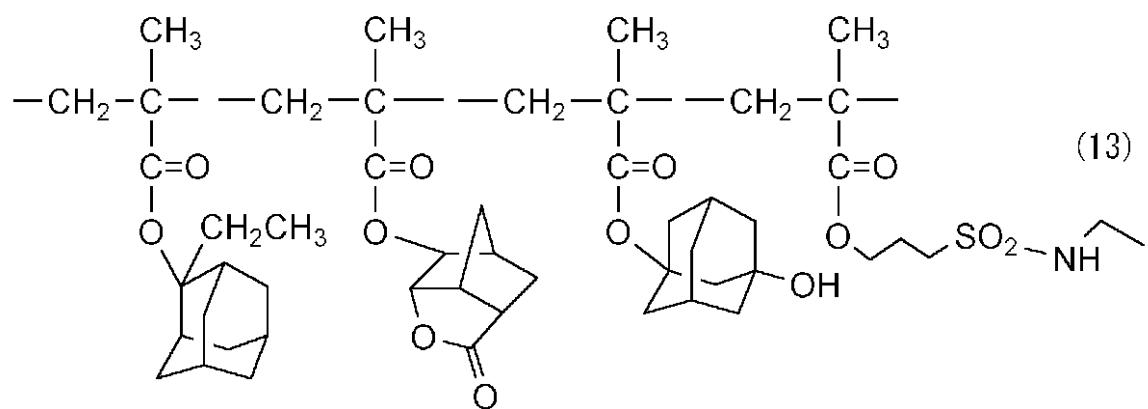
【0 2 5 4】
【化 9 7】



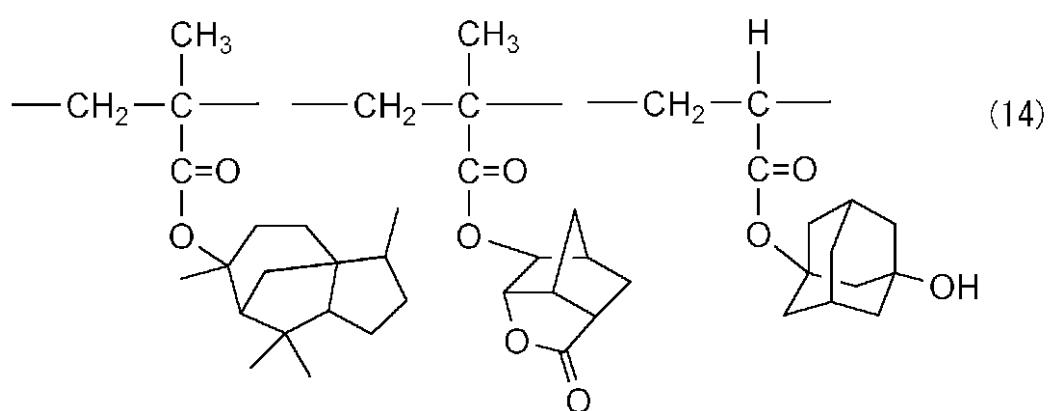
【0255】
【化98】



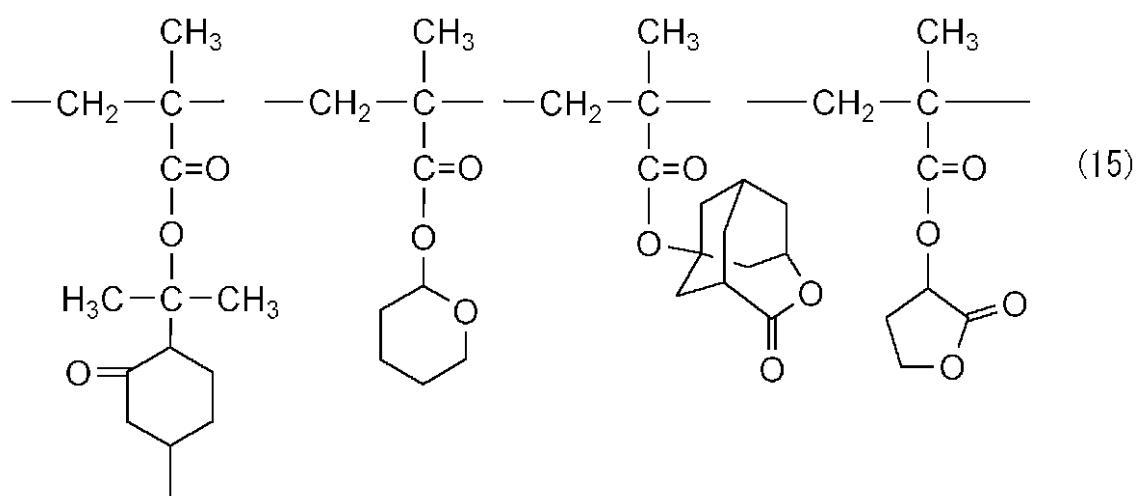
【0 2 5 6】
【化99】



10



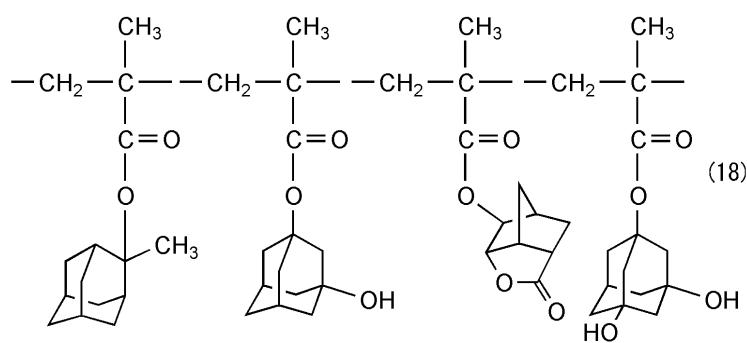
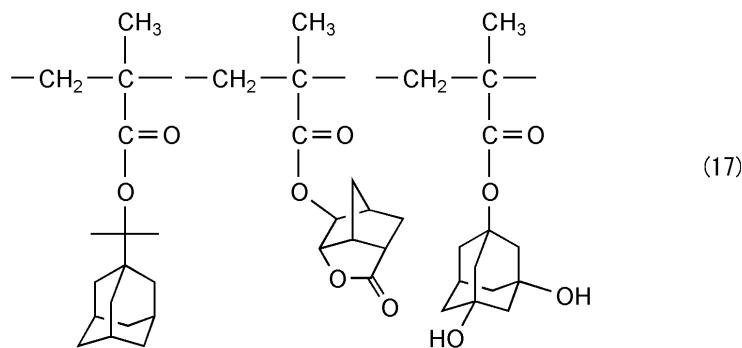
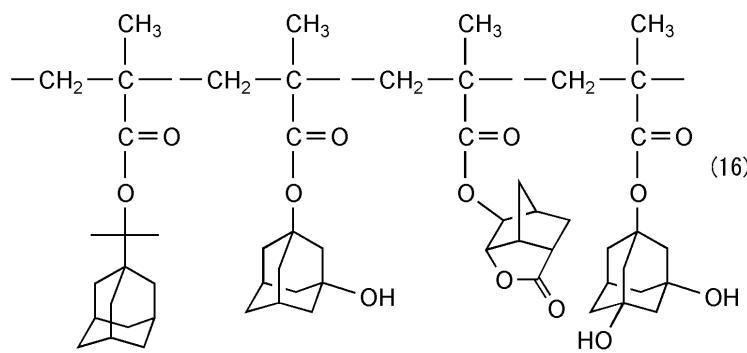
20



30

【 0 2 5 7 】
【 化 1 0 0 】

40



30

【 0 2 5 8 】

合成例 (2) 樹脂(19)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸 *t* ブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比 40 / 10 / 50)および THF(反応温度 60 重量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 60 で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 601 を 2 mol 1% 加え反応を開始させた。12 時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に稀釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(19)を得た。

得られた樹脂(19)の GPC による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 8300(重量平均)であった。また、NMR スペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸 *t* ブチルエステル / ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル / 無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は 42 / 8 / 50 であることを確認した。

【 0 2 5 9 】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(20)~(30)を合成した。

以下に上記樹脂(20)~(30)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン単位 1、2、3 は構造式の左からの順番である。)

【 0 2 6 0 】

【表2】

表2

樹脂	脂環オレフィン 単位 1(mol%)	脂環オレフィン 単位 2(mol%)	脂環オレフィン 単位 3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
20	35	15		50	8200
21	20	30		50	8600
22	36	14		50	9100
23	31	19		50	7900
24	35	5	10	50	8300
25	33	17		50	8500
26	38	12		50	8900
27	31	6	13	50	8100
28	33	7	10	50	9100
29	40	10		50	9300
30	34	16		50	8800

10

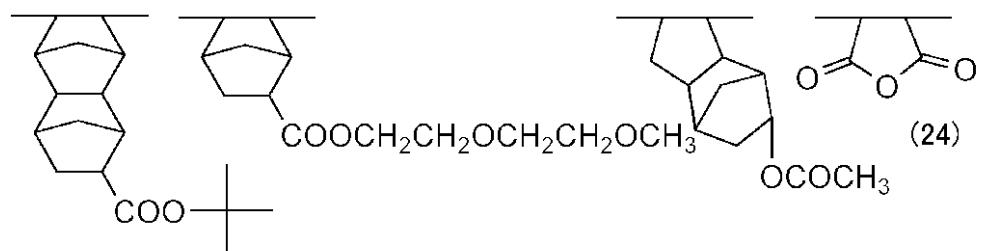
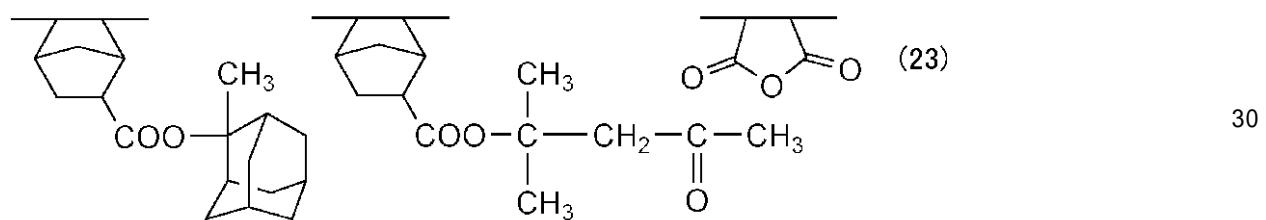
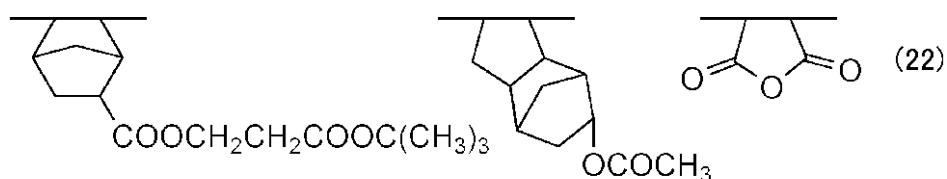
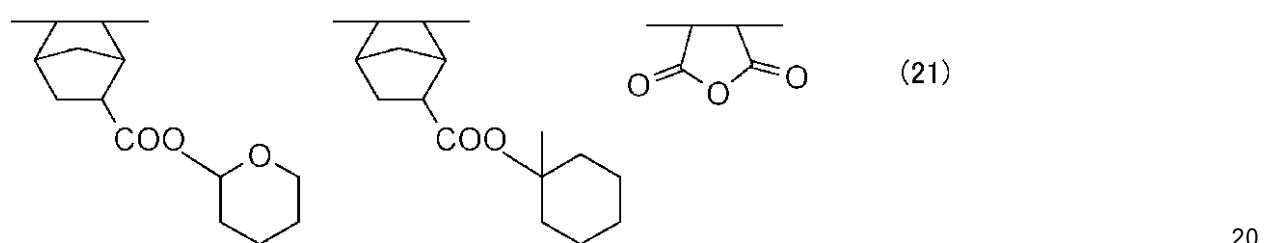
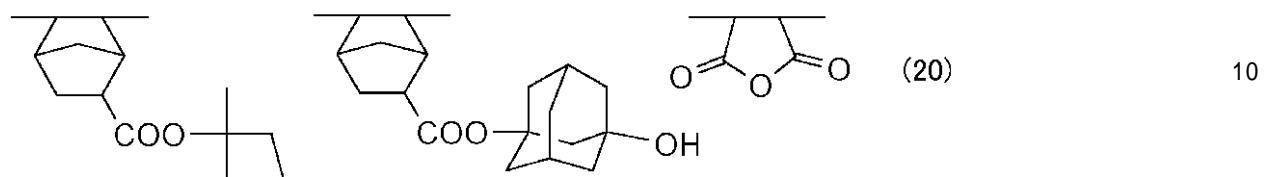
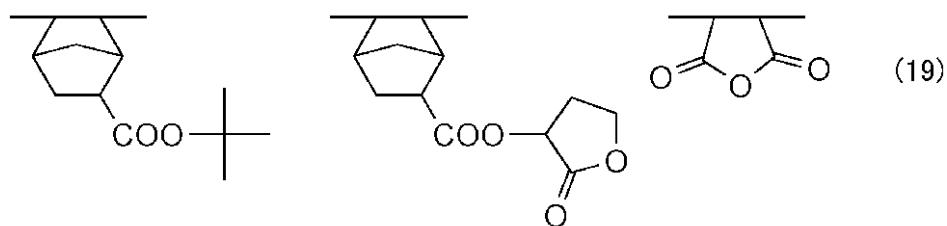
20

【0261】

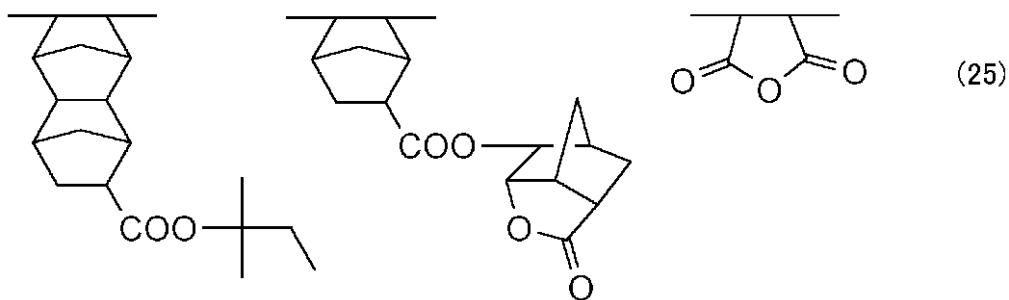
また、以下に上記樹脂(19)～(30)の構造を示す。

【0262】

【化101】

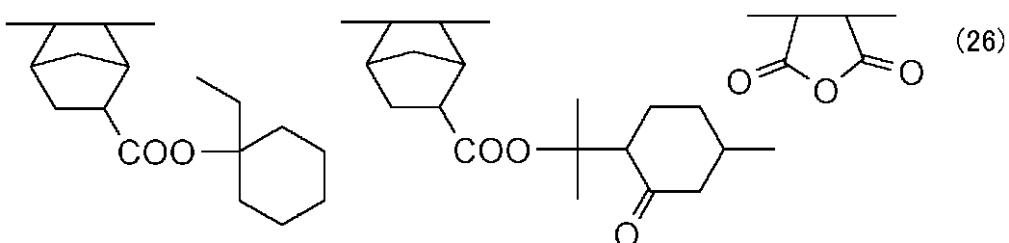


【0 2 6 3】
【化1 0 2】



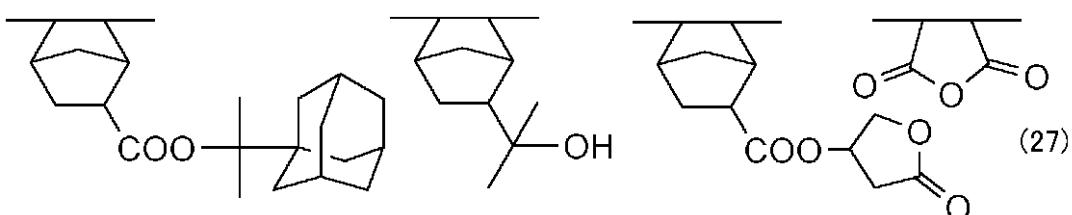
(25)

10



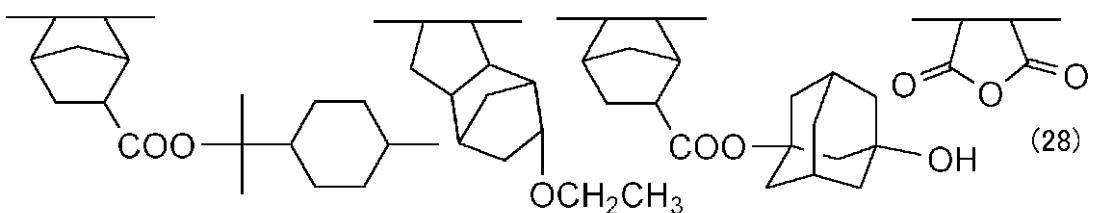
(26)

20



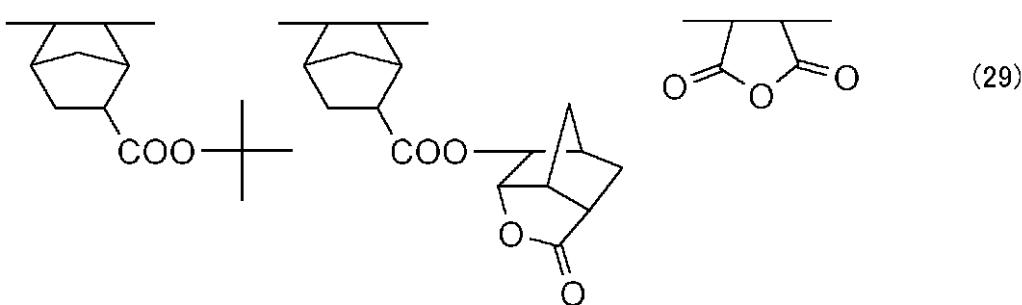
(27)

20



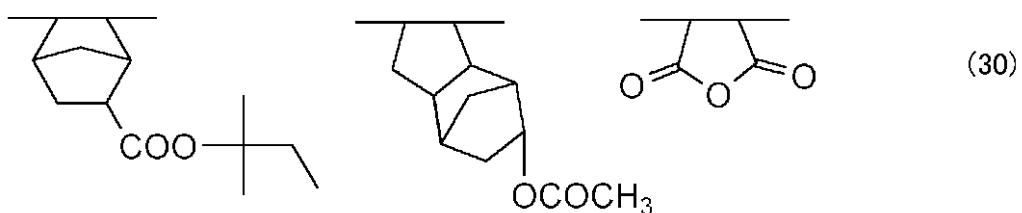
(28)

30



(29)

40



(30)

【 0 2 6 4 】

合成例 (3) 樹脂 (31) の合成 (ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で 35 / 35 / 20 / 10 で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固体分 60 % の溶液を調製した。これを窒素気流下 65 で加熱

50

した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/t-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(31)を得た。

得られた樹脂(31)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/t-ブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

10

【0265】

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(32)~(44)を合成した。

以下に上記樹脂(32)~(44)の組成比、分子量を示す。

【0266】

【表3】

樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
32	20/15	40	15/10	11900
33	32	37	20/8/3	10500
34	16	21	36/27	13900
35	15	22	34/29	12300
36	17	20	33/30	12400
37	18	24	32/26	13000
38	15	19	36/30	12700
39	15	20	29/10/26	13100
40	17	21	31/31	12800
41	18	17/3	30/32	13300
42	16	19	31/12/11/11	12600
43	20	22	58	14700
44	23	28	35/14	13300

20

30

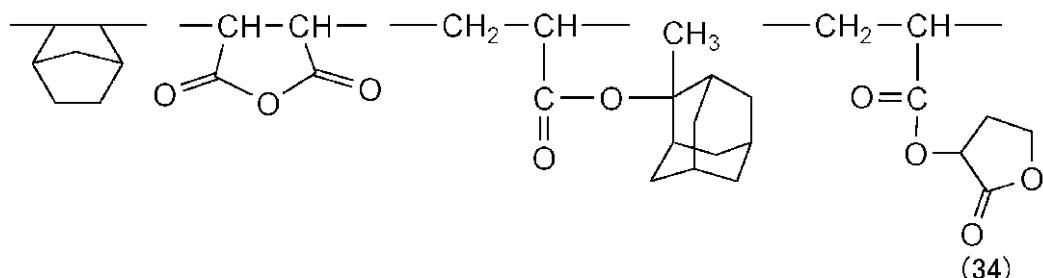
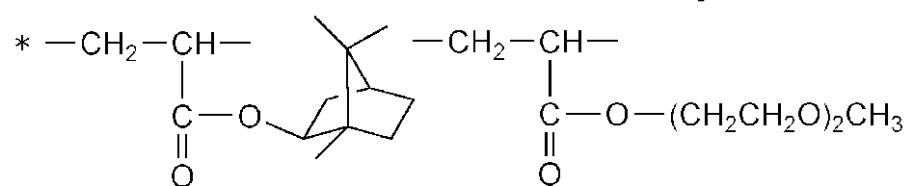
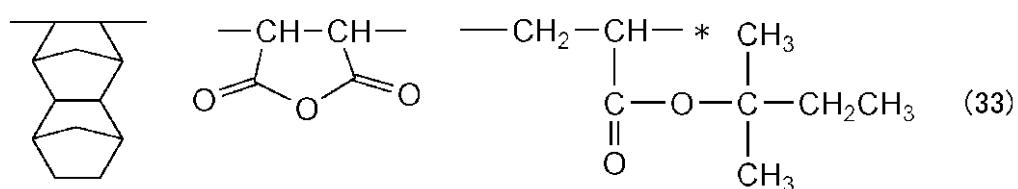
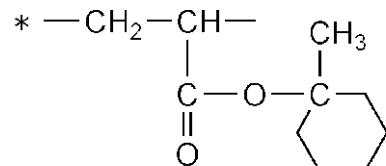
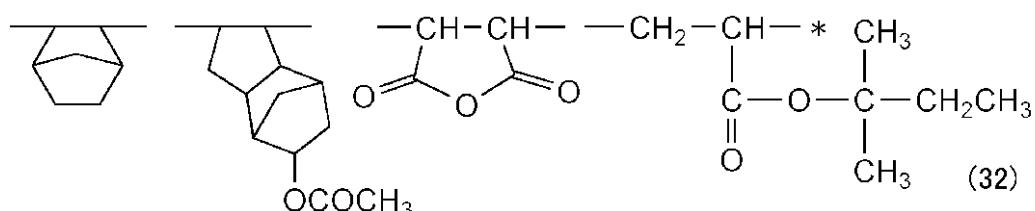
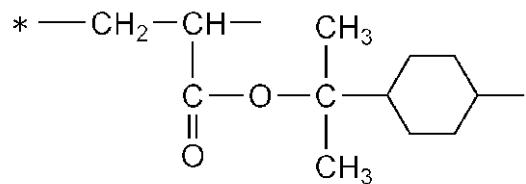
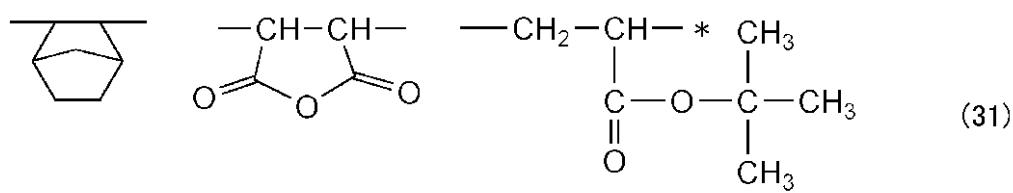
【0267】

また、以下に上記樹脂(31)~(44)の構造を示す。

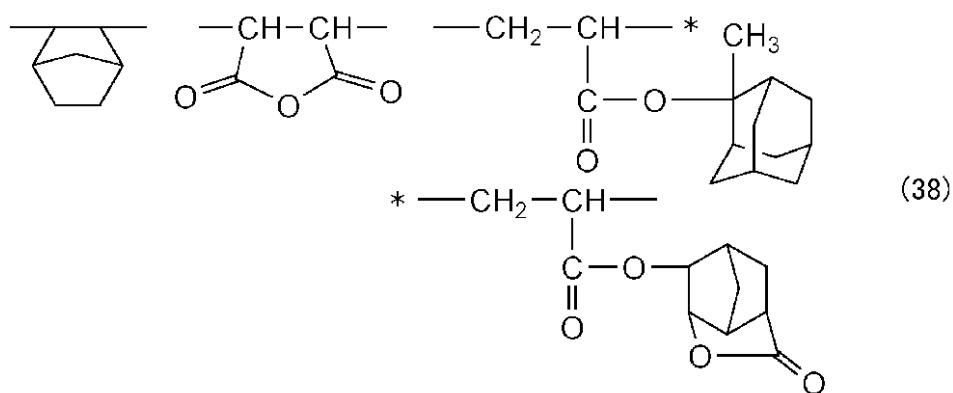
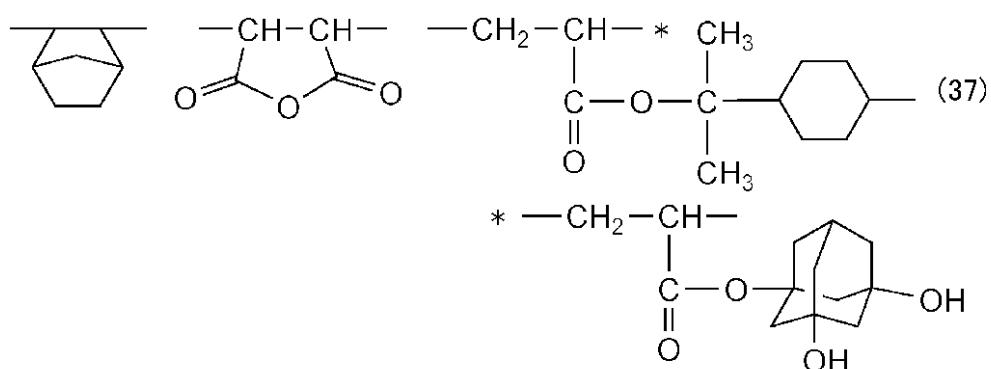
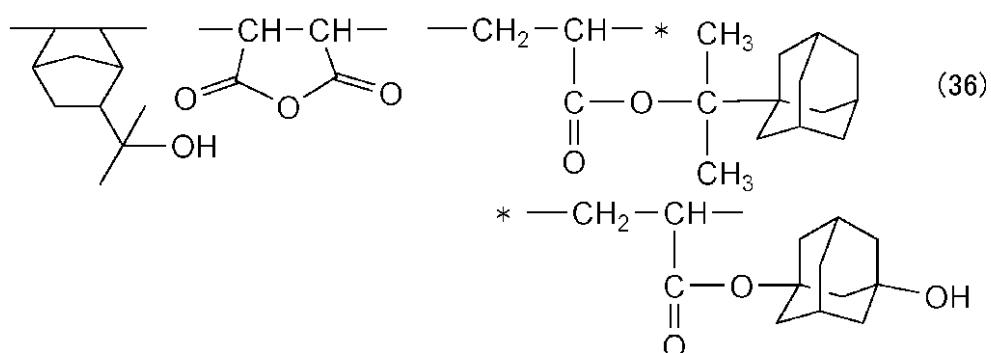
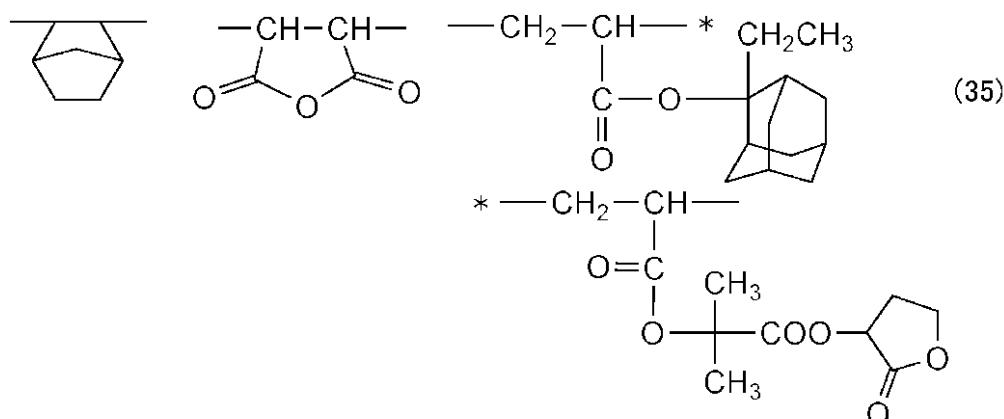
【0268】

【化103】

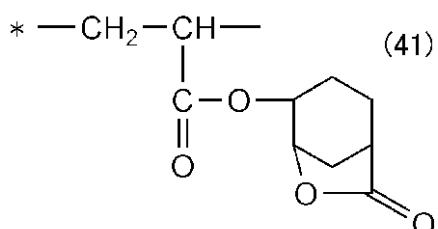
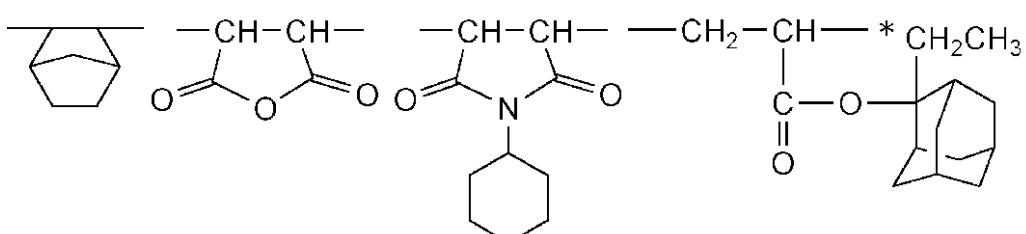
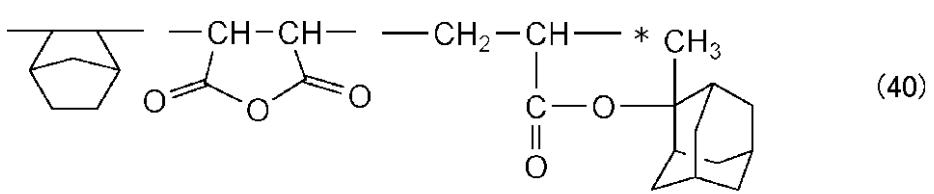
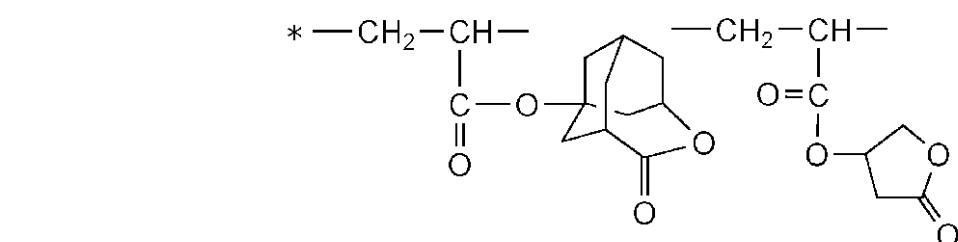
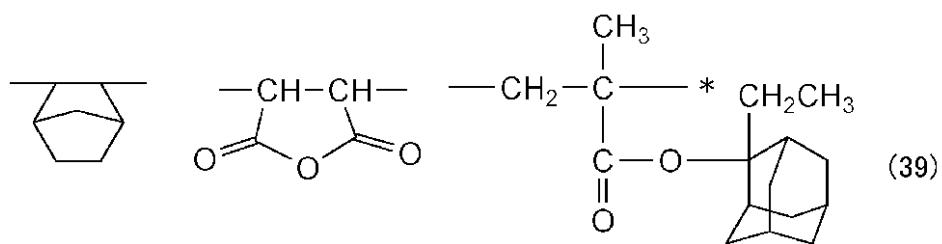
40



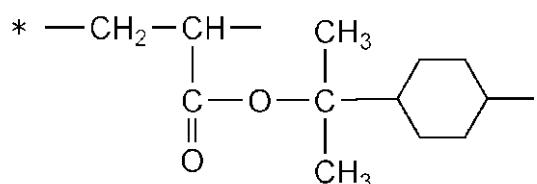
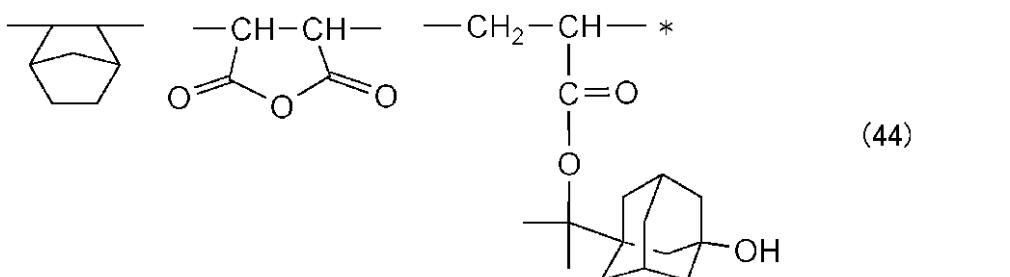
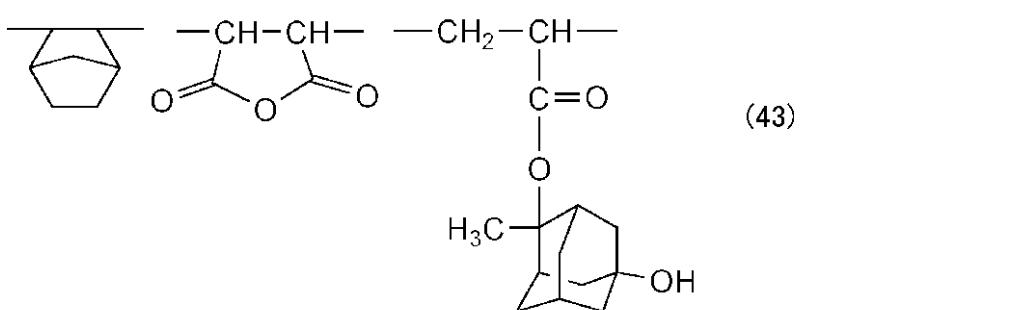
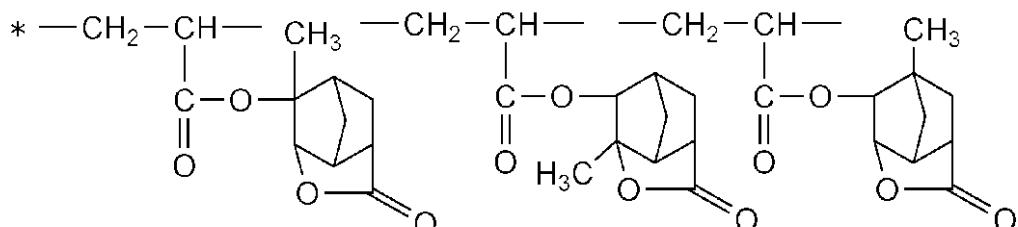
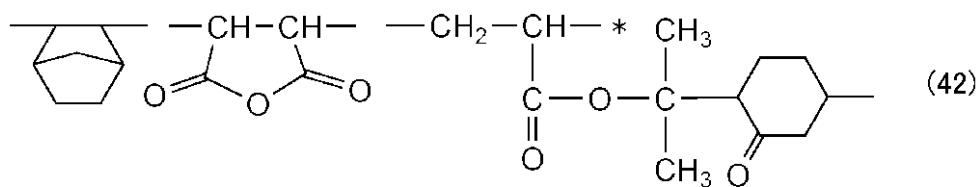
【0 2 6 9】
 【化104】



【0270】
【化105】



【0271】
【化106】



【 0 2 7 2 】

合成例(4) 樹脂(45)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネンカルボン酸 t プチルエステル、無水マレイン酸、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で 20 / 20 / 35 / 25 で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン / テトラヒドロフラン = 1 / 1 溶媒に溶解し、固体分 60 % の溶液を調製した。これを窒素気流下 65 度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 601 を 3 mol % 加え反応を開始させた。12 時間加熱した後、反応混合物を 5 倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン / テトラヒドロフラン = 1 / 1 溶媒に溶解させ 5 倍量のヘキサン / メチル t B u E - テルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂 (45) を得た。

得られた樹脂(45)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

【0273】

合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(46)～(69)を合成した。

以下に上記樹脂(46)～(69)の組成比、分子量を示す。

【0274】

【表4】

10

表4

樹脂	脂環オレフィン	一般式(III)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	Mw
46	24	29	31/16	12300
47	21	28	32/29	11100
48	22	27	28/23	11300
49	27	31	24/18	10700
50	32	38	20/10	9700
51	31	35	21/13	9200
52	29	35	20/16	8900
53	35	39	23/3	8700
54	28	36	22/14	10600
55	28/8	44	20	9100
56	30/6	42	22	7700
57	46	47/3	4	6300
58	37/6	48	9	6800
59	34/10	51	5	7400
60	41	43	10/6	6700
61	39	42	11/8	8800
62	36	42	10/12	9300
63	39	43	14/4	9800
64	38	42	15/5	9300
65	24	27	25/24	12600
66	19	24	40/17	9500
67	29	32	34/5	10400
68	20	25	26/5/24	13400
69	16	24	32/24/4	12700

20

30

40

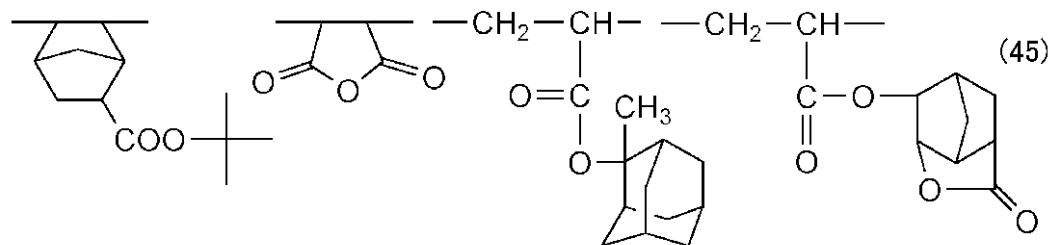
【0275】

また、以下に上記樹脂(45)～(69)の構造を示す。

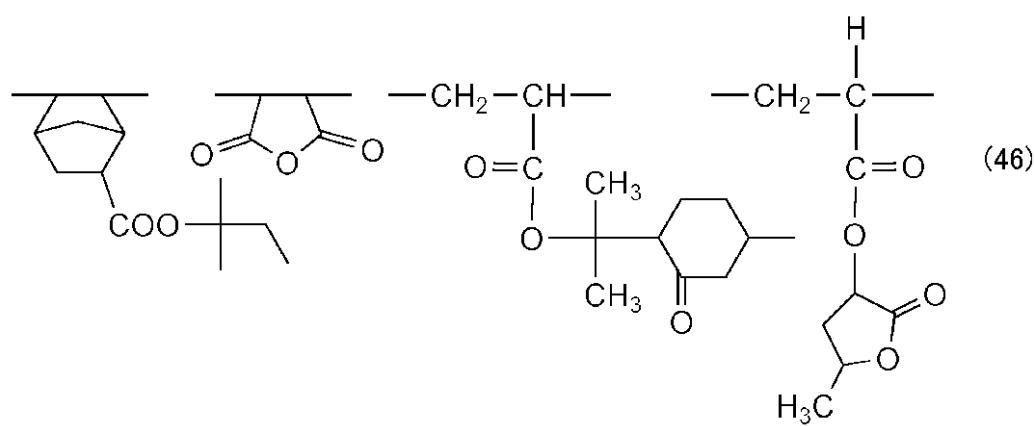
【0276】

50

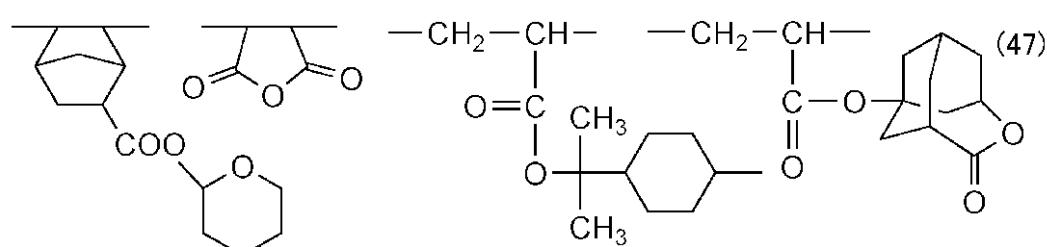
【化 1 0 7】



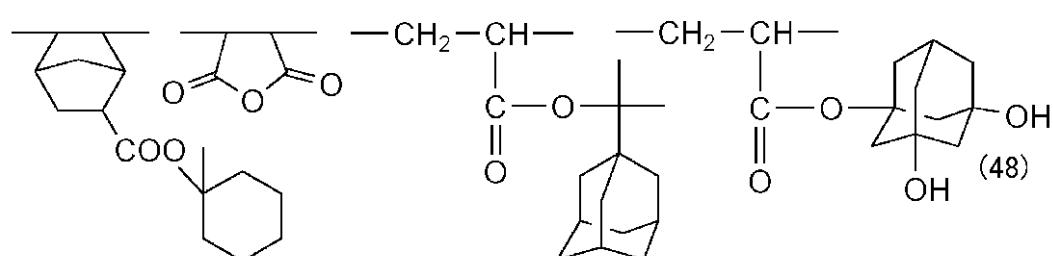
10



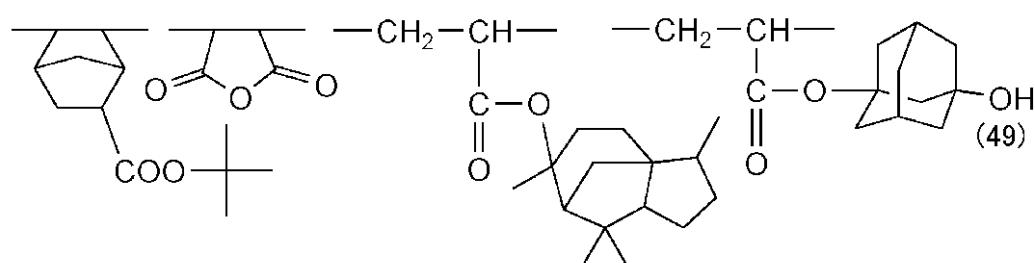
20



30

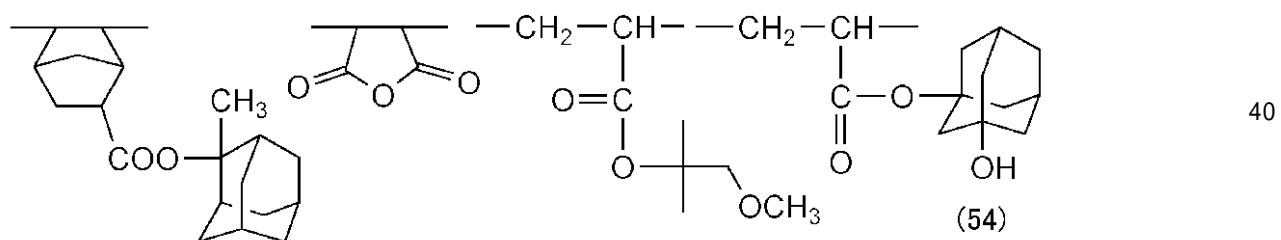
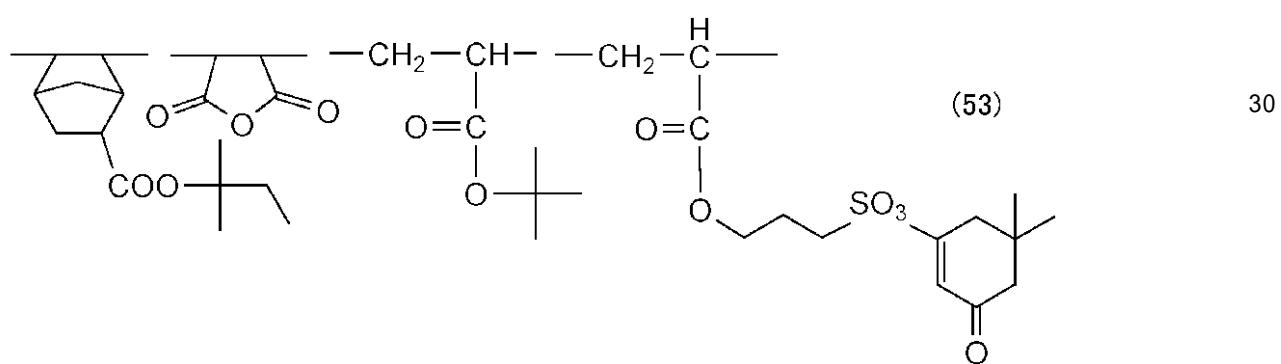
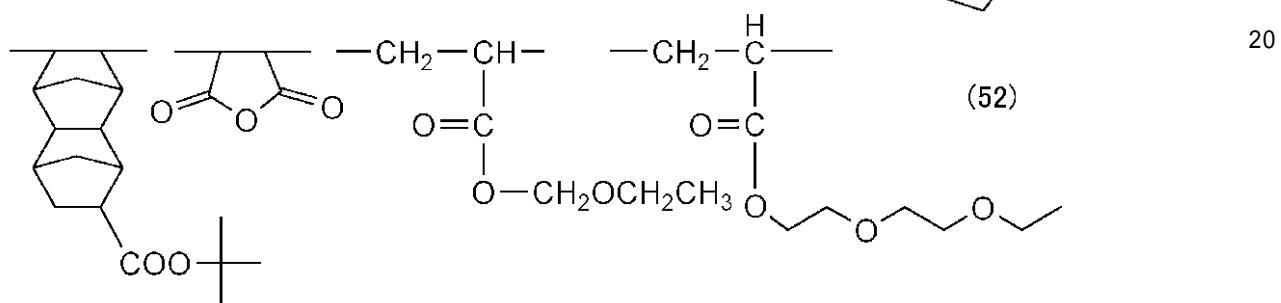
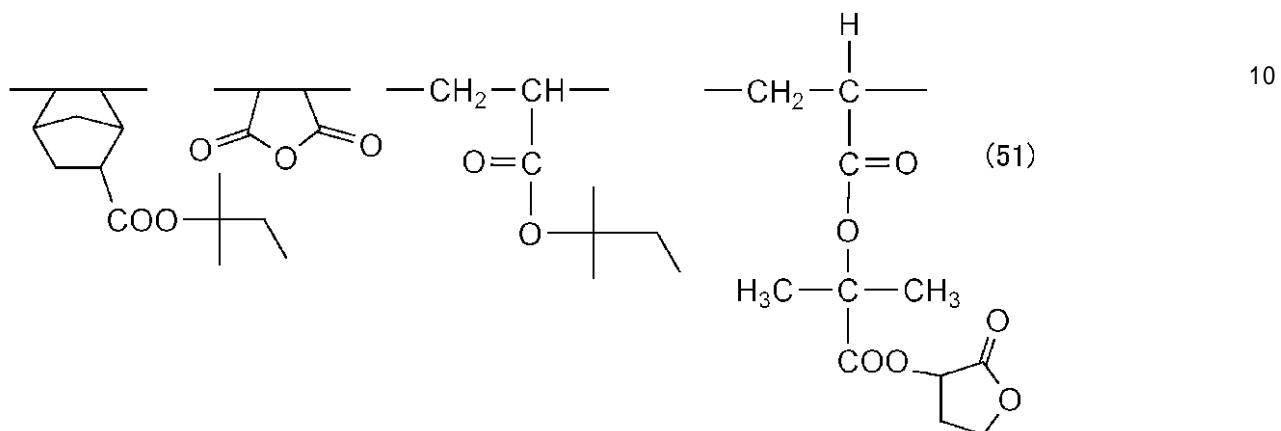
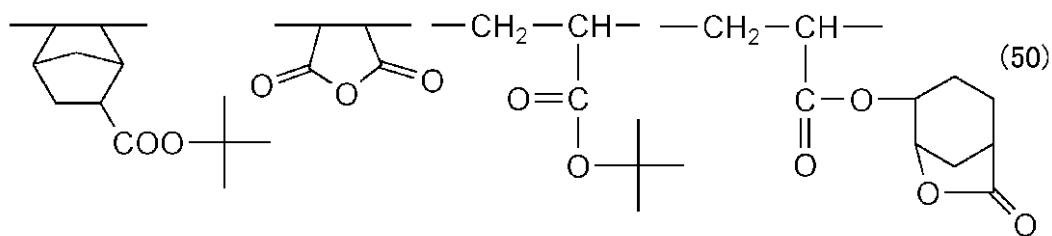


40

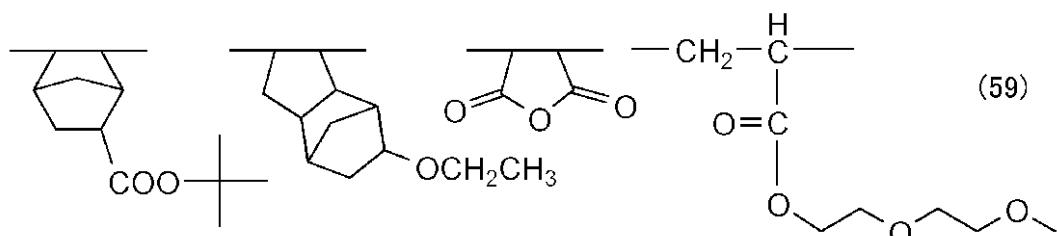
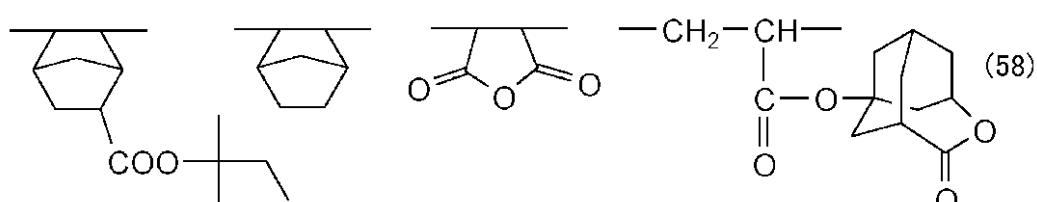
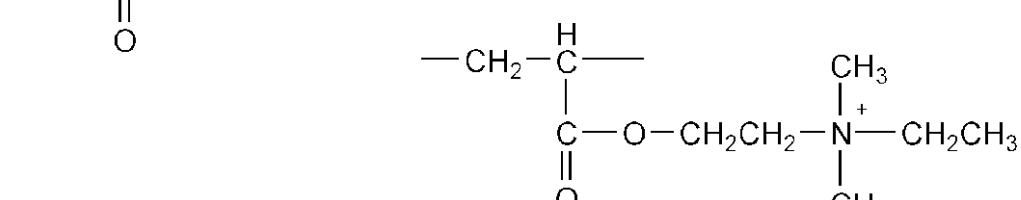
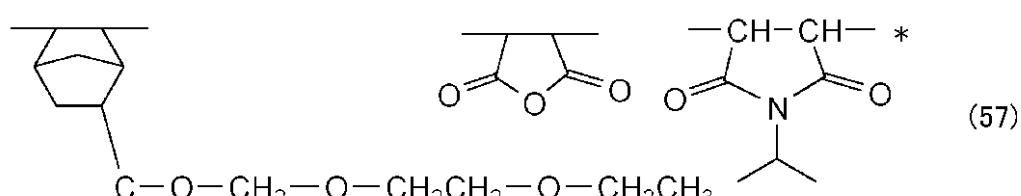
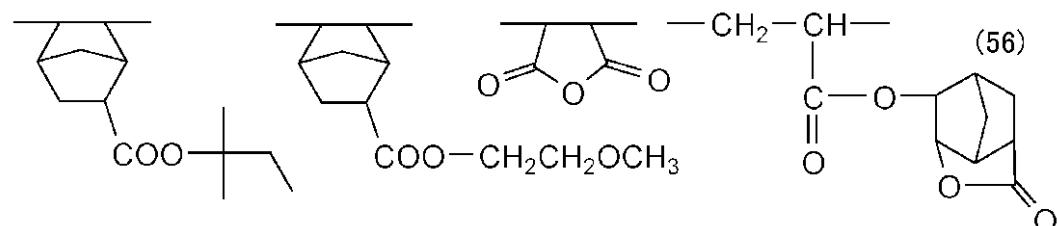
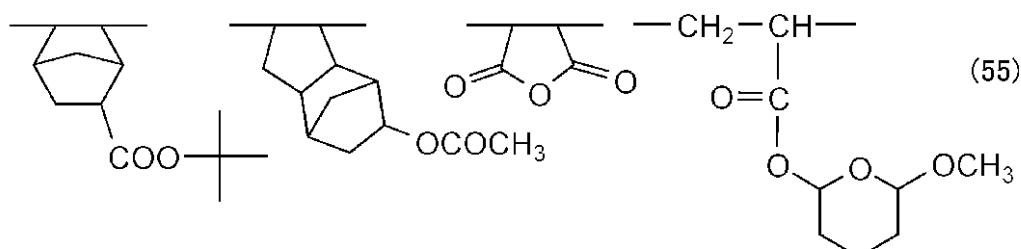


【 0 2 7 7 】

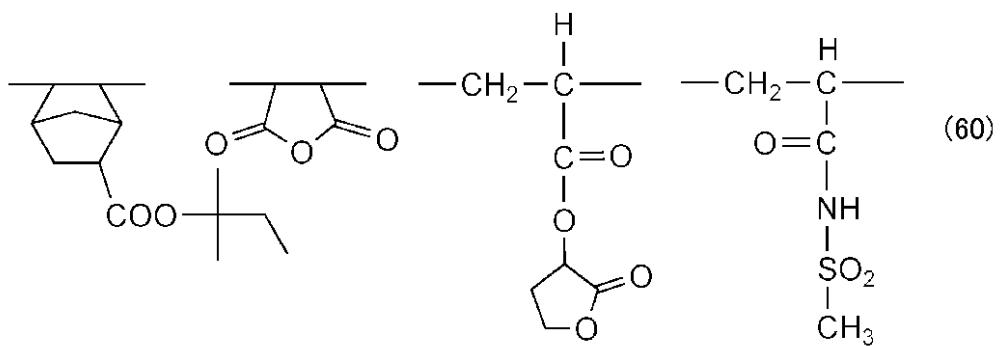
【化 1 0 8】



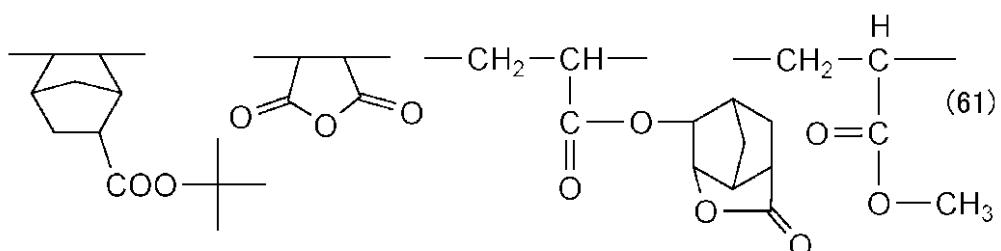
【0278】
【化109】



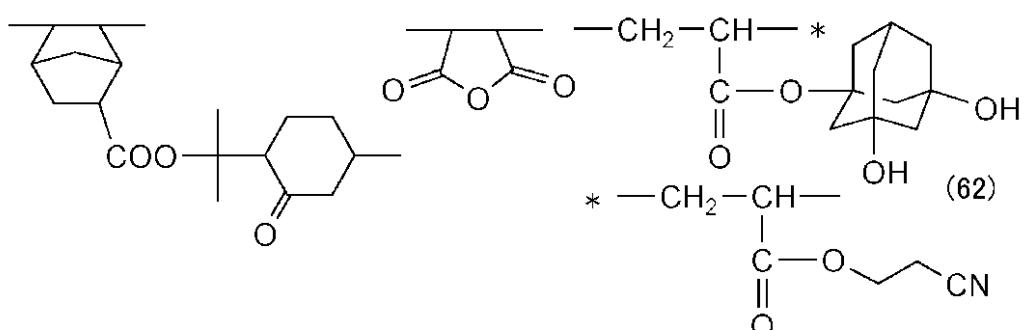
【0279】
【化110】



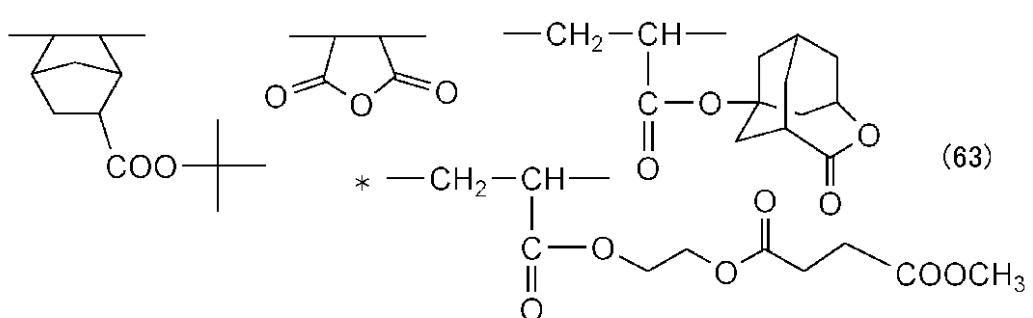
10



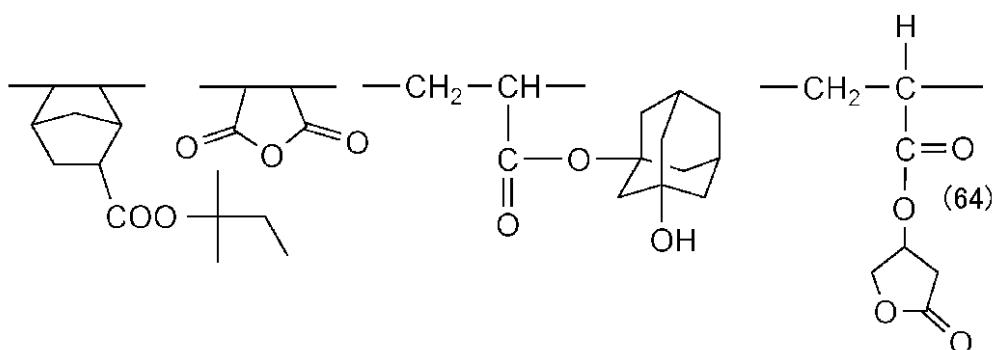
20



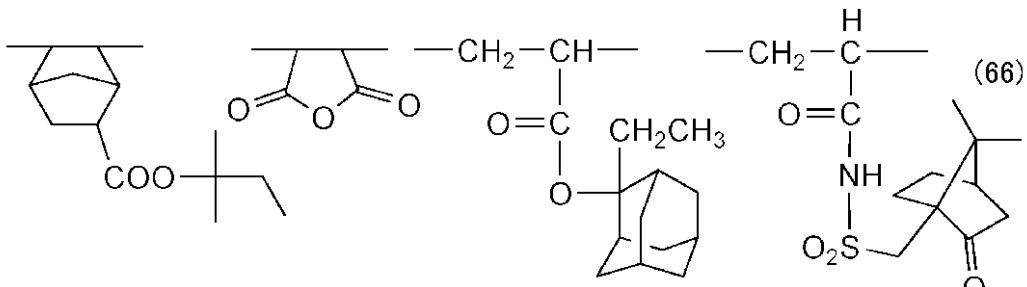
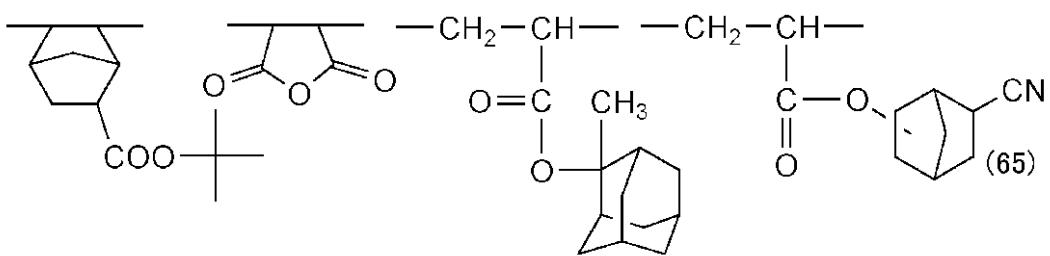
30



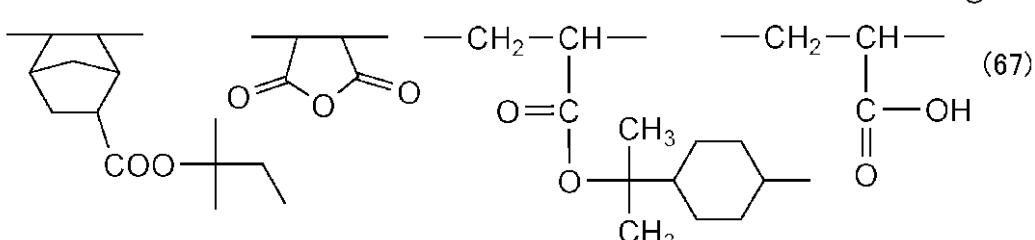
40



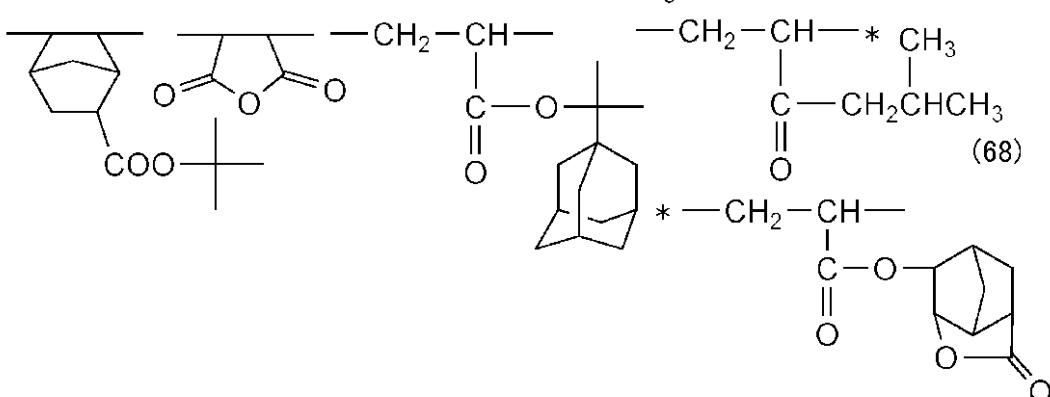
【 0 2 8 0 】
【 化 1 1 1 】



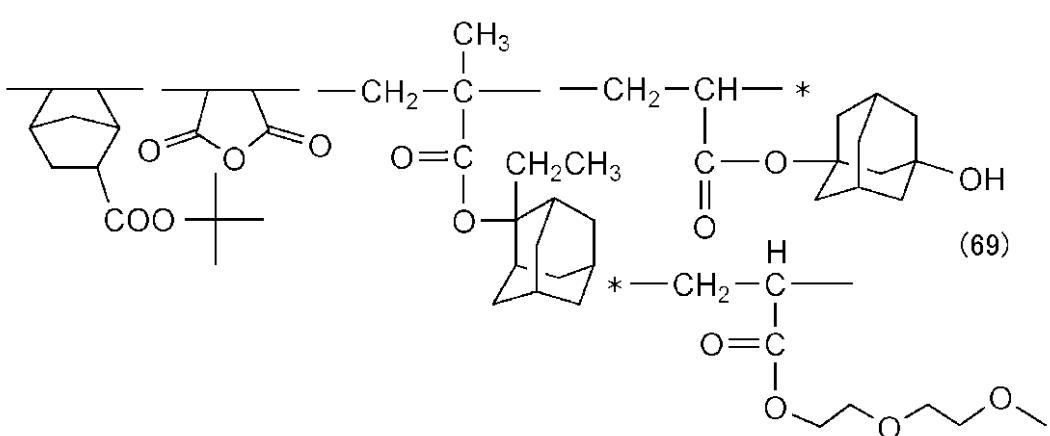
10



20



30



40

【0281】

〔実施例1～76及び比較例1～4〕

上記合成例で合成した樹脂と下記の表5～7に記載の各成分を、固体分濃度12重量%の割合で表5～7に記載した溶剤に溶解した後、0.1μmのテフロンフィルターでろ過してポジ型感光性組成物を調製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表8～10に示した。

50

【0282】

【表5】

表5

	樹脂 (10 g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (0.03 g)	界面 活性剤 (0.03 g)	溶剤 種類、 混合重量比	
実施例 1	(1)	z2, 45 mg	C1	W-1	A1/B1=95/5	10
実施例 2	(2)	z2, 45 mg	C2	W-1	A1=100	
実施例 3	(3)	z3, 45 mg	C3	W-2	A1/B1=90/10	
実施例 4	(4)	z8, 47 mg	C4	W-2	A3/B2=80/20	
実施例 5	(5)	z5, 43 mg	C5	W-3	A2/B1=90/10	
実施例 6	(6)	z19, 90 mg	C3	W-3	A4/B1=90/10	
実施例 7	(7)	z20, 90 mg	C4	W-4	A1/B1=50/50	
実施例 8	(8)	z21, 95 mg	C5	W-4	A1/B1=90/10	
実施例 9	(9)	z21, 98 mg	C3	W-1	A5/B2=90/10	
実施例 10	(10)	z34, 45 mg	C4	W-1	A1/B1=95/5	20
実施例 11	(11)	z31, 75 mg	C5	W-2	A1/B1=90/10	
実施例 12	(12)	z38, 90 mg	C3/Ca(1/1)	W-2	A1/B1=95/5	
実施例 13	(13)	z2/z31, 30/50 mg	C3/Ca(1/1)	W-3	A1/B1=95/5	
実施例 14	(14)	z3/z38, 30/50 mg	C4/Cb(1/1)	W-3	A1/B1=95/5	
実施例 15	(15)	z2/z38, 30/45 mg	C5/Cc(1/1)	W-4	A1/B1=80/20	
実施例 16	(16)	z31, 95 mg	C3/Cd(1/1)	W-4	A1/B1=80/20	
実施例 17	(17)	z40, 90 mg	C4/Ce(1/1)	W-4	A1/B1=95/5	30
実施例 18	(18)	z36, 90 mg	C3	W-4	A1/B1=95/5	
実施例 19	(19)	z19/z14, 60/30 mg	C4	W-4	A1/B1=95/5	
実施例 20	(20)	z2, 45 mg	C3	W-4	A1/B1=95/5	
実施例 21	(21)	z2, 45 mg	C3	W-1	A1/B1=95/5	
実施例 22	(22)	z19, 90 mg	C4	W-1	A1/B1=80/20	
実施例 23	(23)	z2/z11, 40/40 mg	C3	W-2	A1/B1=90/10	
実施例 24	(24)	z13, 43 mg	C5	W-2	A3/B2=80/20	
実施例 25	(25)	z13/z12, 45/20 mg	C3/Ca(1/1)	W-3	A2/B1=90/10	40

【0283】

【表6】

表 6

	樹脂 (10 g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (0.03 g)	界面 活性剤 (0.03 g)	溶剤 種類、 混合重量比
実施例 26	(26)	z8, 45 mg	C3/Ca(1/1)	W-3	A4/B1=90/10
実施例 27	(27)	z8, 45 mg	C4/Cb(1/1)	W-4	A1/B1=50/50
実施例 28	(28)	z8/z12, 45/20 mg	C5/Cd(1/1)	W-4	A1/B1=90/10
実施例 29	(29)	z30/z26, 60/20 mg	C1/Cd(1/1)	W-1	A5/B2=90/10
実施例 30	(30)	z30/z27, 70/20 mg	C3	W-1	A1/B1=95/5
実施例 31	(31)	z8/z29, 40/30 mg	C4	W-2	A1/B1=90/10
実施例 32	(32)	z33, 40 mg	C5	W-2	A1/B1=95/5
実施例 33	(33)	z34, 40 mg	C1	W-3	A1/B1=95/5
実施例 34	(34)	z33/z30, 40/20 mg	C2	W-3	A1/B2=95/5
実施例 35	(35)	z33/z30, 40/20 mg	C3/Ca(1/1)	W-4	A1/B1=80/20
実施例 36	(36)	z34/z36, 40/80 mg	C5/Cd(1/1)	W-4	A1/B1=80/20
実施例 37	(37)	z40/z34, 60/20 mg	C4/Cc(1/1)	W-4	A1/B1=95/5
実施例 38	(38)	z38/z33, 40/40 mg	C3	W-4	A1/B1=95/5
実施例 39	(39)	z23/z30, 50/30 mg	C1	W-4	A1/B1=95/5
実施例 40	(40)	z2/z7, 45/20 mg	C4	W-4	A1/B1=95/5
実施例 41	(41)	z9, 45 mg	C2	W-1	A1/B1=95/5
実施例 42	(42)	z10, 45 mg	C3/C2(1/1)	W-1	A1/B1=80/20
実施例 43	(43)	z2/z1, 35/10 mg	C4/C3(1/1)	W-2	A1/B1=90/10
実施例 44	(44)	z6, 40 mg	C3/Cd(1/1)	W-2	A3/B2=80/20
実施例 45	(45)	z6/z1, 30/15 mg	C4/Cb(1/1)	W-3	A2/B1=90/10
実施例 46	(46)	z16, 40 mg	C3/Cd(1/1)	W-3	A4/B1=90/10
実施例 47	(47)	z2/z18, 45/10 mg	C4/Cc(1/1)	W-4	A1/B1=50/50
実施例 48	(48)	z19/z20, 40/40 mg	C2	W-4	A1/B1=90/10
実施例 49	(49)	z8/z12, 45/20 mg	C4	W-1	A5/B2=90/10
実施例 50	(50)	z33, 40 mg	C3	W-1	A1/B1=95/5

【 0 2 8 4 】

【表 7】

10

20

30

40

表 7

	樹脂 (10 g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (0.03 g)	界面 活性剤 (0.03 g)	溶剤 種類、 混合重量比
実施例 51	(51)	z30/z26, 60/20 mg	C4	W-2	A1/B1=90/10
実施例 52	(52)	z33, 40 mg	C3	W-2	A1/B1=95/5
実施例 53	(53)	z33/z30, 40/20 mg	C1	W-3	A1/B1=95/5
実施例 54	(54)	z40/z34, 60/20 mg	C3	W-3	A1/B1=95/5
実施例 55	(55)	z23/z30, 50/30 mg	C3/C5(1/1)	W-4	A1/B1=80/20
実施例 56	(56)	z9, 45 mg	C3/Ca(1/1)	W-4	A1/B1=80/20
実施例 57	(57)	z9, 45 mg	C4/Cc(1/1)	W-4	A1/B1=95/5
実施例 58	(58)	z2/z1, 35/10 mg	C5/Cb(1/1)	W-4	A1/B1=95/5
実施例 59	(59)	z6, 50 mg	C3/Ca(1/1)	W-4	A1/B1=95/5
実施例 60	(60)	z16, 40 mg	C4	W-4	A1/B1=95/5
実施例 61	(61)	z2/z18, 45/10 mg	C4	W-1	A1/B1=95/5
実施例 62	(62)	z33, 40 mg	C3	W-1	A1/B1=80/20
実施例 63	(63)	z8/z12, 45/20 mg	C3/Cb(1/1)	W-2	A1/B1=90/10
実施例 64	(64)	z16, 40 mg	C2/Ca(1/1)	W-2	A3/B2=80/20
実施例 65	(65)	z2/z20, 45/20 mg	C4/Ce(1/1)	W-3	A2/B1=90/10
実施例 66	(66)	z8/z12, 45/20 mg	C3/Ce(1/1)	W-3	A4/B1=90/10
実施例 67	(67)	z23/z30, 50/30 mg	C5/Ce(1/1)	W-1	A1/B1=90/10
実施例 68	(68)	z33, 40 mg	C4/Cd(1/1)	W-1	A1/B1=95/5
実施例 69	(69)	z30/z26, 40/20 mg	C4/Cc(1/1)	W-4	A1/B1=90/10
実施例 70	(16)	z9, 45 mg	C3/Cd(1/1)	W-4	A1/B1=80/20
実施例 71	(16)	z31, 95 mg	C4/Ca(1/1)	W-3	A2/B1=90/10
実施例 72	(16)	z40, 90 mg	C4	W-2	A1/B1=95/5
実施例 73	(16)	z36, 90 mg	C3	W-1	A1/B1=95/5
実施例 74	(17)	z2/z12, 45/20 mg	C4	W-3	A1/B1=90/10
実施例 75	(17)	z2/z12, 45/20 mg	C4	W-2	A1/B1=90/10
実施例 76	(17)	z14/z22, 45/20 mg	C4	W-1	A1/B1=80/20
比較例 1	(1)	z6, 45 mg	Ca	W-1	A1/B1=95/5
比較例 2	(13)	z6/z36, 40/80 mg	Ca	W-1	A1/B1=95/5
比較例 3	(16)	z6/z39, 40/80 mg	Cc	W-1	A1/B1=95/5
比較例 4	(17)	z6, 45 mg	Cc	W-1	A1/B1=95/5

【 0 2 8 5 】

表 5 ~ 7 における略号は以下のとおりである。

【 0 2 8 6 】

光酸発生剤 :

上記 (A) 成分の具体例 z 1 ~ z 4 0

10

20

30

40

50

【0287】

塩基性化合物についての略号は以下のとおりである。尚、表5～7における複数使用の場合の比は重量比である。

C 1 : メトキシエトキシエチルアミン
 C 2 : ビス(メトキシエトキシエチル)アミン
 C 3 : トリスメトキシメトキシエチルアミン
 C 4 : トリスメトキシエトキシエチルアミン
 C 5 : トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

C a : トリブチルアミン
 C b : トリオクチルアミン
 C c : 2,6-ジイソプロピルアニリン

C d : 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

C e : アンチピリン

【0288】

界面活性剤 :

W - 1 : メガファック F 176 (大日本インキ(株)製) (フッ素系)

W - 2 : メガファック R 08 (大日本インキ(株)製)
 (フッ素及びシリコン系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 341 (信越化学工業(株)製)
 (シリコン系)

W - 4 : トロイゾル S - 366 (トロイケミカル(株)製)

【0289】

溶剤についての略号は以下のとおりである。尚、表5～7における複数使用の場合の比は重量比である。

A 1 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 : 2-ヘプタノン

A 3 : エチルエトキシプロピオネート

A 4 : -ブチロラクトン

A 5 : シクロヘキサン

B 1 : プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 : 乳酸エチル

【0290】

(評価試験)

初めに Brewer Science社製 ARC - 25 をスピンドルをを利用してシリコンウェハー上に 30 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溶液をスピンドルをを利用して塗布し、実施例 1～18 及び比較例 1～2 は 115、それ以外は 135 で 90 秒間乾燥して、約 0.4 μm のポジ型フォトレジスト膜を作製し、それに ArF エキシマレーザー (193 nm) ステッパー (ISI 社製) で露光した。露光後の加熱処理を、実施例 1～18 及び比較例 1～2 は 115、それ以外は 130 で 90 秒間を行い、2.38 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、その後蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、現像欠陥を以下のようにして評価した。これらの評価結果を表 8～10 に示す。

【0291】

(現像欠陥) : 上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケールエー・テンコール(株)製 KLA - 2112 機により現像欠陥数を測定し、得られた 1 次データ値を現像欠陥数とした。この値が小さいほど好ましい。

【0292】

【表 8】

表8

	現像欠陥数
実施例 1	2
実施例 2	3
実施例 3	2
実施例 4	3
実施例 5	3
実施例 6	2
実施例 7	2
実施例 8	2
実施例 9	2
実施例 10	4
実施例 11	1
実施例 12	1
実施例 13	2
実施例 14	1
実施例 15	1
実施例 16	1
実施例 17	1
実施例 18	3
実施例 19	4
実施例 20	2
実施例 21	3
実施例 22	1
実施例 23	2
実施例 24	4
実施例 25	3

10

20

30

【0293】

【表9】

表9

	現像欠陥数
実施例 26	5
実施例 27	2
実施例 28	1
実施例 29	3
実施例 30	2
実施例 31	4
実施例 32	3
実施例 33	1
実施例 34	2
実施例 35	3
実施例 36	2
実施例 37	4
実施例 38	2
実施例 39	3
実施例 40	4
実施例 41	3
実施例 42	1
実施例 43	2
実施例 44	3
実施例 45	4
実施例 46	2
実施例 47	4
実施例 48	3
実施例 49	1
実施例 50	3

10

20

30

【0294】

【表10】

表10

	現像欠陥数
実施例 51	4
実施例 52	2
実施例 53	3
実施例 54	4
実施例 55	1
実施例 56	2
実施例 57	3
実施例 58	4
実施例 59	2
実施例 60	4
実施例 61	1
実施例 62	4
実施例 63	3
実施例 64	1
実施例 65	2
実施例 66	4
実施例 67	3
実施例 68	1
実施例 69	2
実施例 70	4
実施例 71	2
実施例 72	3
実施例 73	4
実施例 74	2
実施例 75	4
実施例 76	3
比較例 1	39
比較例 2	46
比較例 3	38
比較例 4	46

【0295】

表8～10の結果から明らかなように、本発明の組成物は現像欠陥の発生数が非常に少ない。

【0296】

【本発明の効果】

本発明は、現像欠陥発生数が非常に少ない、優れたポジ型感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-235863(JP,A)
特開2001-122850(JP,A)
特開2002-062657(JP,A)
特開2001-330959(JP,A)
特開2003-113213(JP,A)
特開2003-147023(JP,A)
特開平11-265067(JP,A)
特開平10-324748(JP,A)
特開2001-125271(JP,A)
特開2000-330283(JP,A)
特開2000-159758(JP,A)
特開2001-125258(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18