

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4139548号
(P4139548)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.		F I
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039 601
C08L 33/00	(2006.01)	C08L 33/00
C08L 33/06	(2006.01)	C08L 33/06
C08L 33/14	(2006.01)	C08L 33/14
C08L 35/00	(2006.01)	C08L 35/00

請求項の数 8 (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-105299 (P2000-105299)
 (22) 出願日 平成12年4月6日(2000.4.6)
 (65) 公開番号 特開2001-290272 (P2001-290272A)
 (43) 公開日 平成13年10月19日(2001.10.19)
 審査請求日 平成17年11月14日(2005.11.14)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 佐々木 知也
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 水谷 一良
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

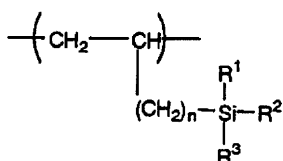
(A) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位と、下記一般式(IIa)で表される繰り返し単位、下記一般式(III)で表される繰り返し単位、および以下のような特性を有し、一般式(IV)で表される繰り返し単位

〔一般式(I)~(III)で表される繰り返し単位に対応する単量体と共重合可能であり、酸に対して実質的に分解しない。〕

を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂を含有する事を特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

一般式(I)

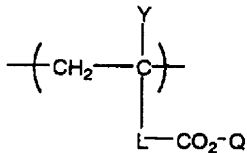
【化1】



式(I)中、R¹~R³は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。nは0または1を表す。

一般式(IIa)

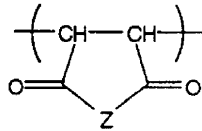
【化2】



式(IIa)中、Yは水素原子またはメチル基を表す。Lは単結合を表す。Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

一般式(III)

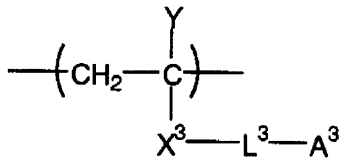
【化3】



式(III)中、Zは酸素原子、又はN-R⁴を表す。R⁴は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基あるいはO-SO₂-R⁵を表す。R⁵はアルキル基、トリハロメチル基を表す。

一般式(IV)

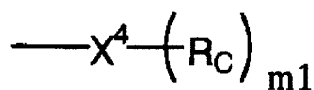
【化4】



式(IV)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。X³は-CO₂-、-O-、-CON(R)-から選ばれる基を表す(ここでRは前記と同義である。)。L³は単結合を表す。A³は下記一般式(V)を表す。

一般式(V)

【化5】



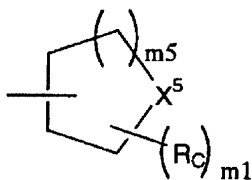
式(V)中、X⁴は、カルボニル結合またはエステル結合を環の中にも含んでいてもよい脂環式炭化水素基を表す。R_cは、それぞれ独立に水素原子または-OHを表す。m₁は0以上5以下の整数である。

【請求項2】

前記一般式(IV)のA³が、下記一般式(VII)で表される基であることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

一般式(VII)

【化6】



式(VII)中、X⁵は-CO-O-、-C(=O)-から選ばれる基を表す。R_c、m₁は前記と同義である。m⁵は0~2の整数を表す。

10

20

30

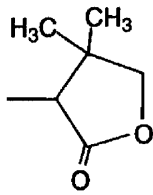
40

50

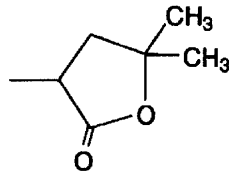
【請求項 3】

前記一般式 (VII) で表される基が、下記一般式 (VIII) 又は一般式 (IX) で表される基であることを特徴とする請求項 2 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化 7】



(VIII)



(IX)

10

【請求項 4】

前記一般式 (V) における X⁴ が、アダマンタン残基であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記 (A) の樹脂とともに、

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 上記 (A)、(B) を溶解する有機溶剤、及び

(D) 有機塩基性化合物

20

を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 6】

上記 (B) 成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 7】

更に、(E) フッ素系、シリコン系及びノニオン系界面活性剤のうち少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 8】

30

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

40

半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

【0003】

しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。

50

更に、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。

即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていがないために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。

【 0 0 0 4 】

さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さとの幅の比を大きくすることができなくなった。

10

【 0 0 0 5 】

これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74 (1 9 8 1) [Solid State Technology, 74 (1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。

一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターンニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜を O_2 RIE (リアクティブイオンエッチング) によりパターンニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

20

【 0 0 0 6 】

この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

30

【 0 0 0 7 】

以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトリソレジスト、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマーレーザー光、ArFエキシマーレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。この様な短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。

40

【 0 0 0 8 】

なかでもArFエキシマーレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、t-ブチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。

【 0 0 0 9 】

ArFエキシマーレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有レジストの例として、無水マレイン酸 - 不飽和カルボン酸 t - ブチルエステル - アリルトリメチルシラン

50

- エトキシエチルメタアクリレートからなるポリマーが特開平 1 1 - 2 3 1 5 4 2 号公報に開示されている。このレジストは、超微細パターンの加工に向けての解像力、ラインパターンのエッジラフネスが悪いという問題点を有していた。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。また、塗膜の疎水性が高いので露光部のアルカリ現像液浸透性が悪く、現像欠陥が多量に発生するという問題点も有していた。

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において解像力、ラインパターンのエッジラフネスに優れ、現像欠陥の少ないポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

10

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。即ち、本発明は、下記ポジ型フォトレジスト組成物である。

(1) (A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (II a) 及び (II b) のうち少なくともいずれかで表される繰り返し単位、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位、および

以下のような特性を有する繰り返し単位 (I V) :

20

〔 一般式 (I) ~ (III) で表される繰り返し単位に対応する単量体と共重合可能であり、ラクトン構造を含む基、ラクタム構造を含む基、 - OH、 - OCH₃、 - OCOR_a、 - NHCOR_a、 - NH₂SO₂R_a、 - N(R)COR_a、 - N(R)SO₂R_a、 - COOH、 - COOR_a、 - CONHR_a、 - CONHSO₂R_a、 - CON(R)SO₂R_a、 - CON(R_a)(R_b)、 - CN の群から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有し (ここで、R、R_a、R_b はそれぞれ独立に置換されていても良い、炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはアシル基を表す。)、酸に対して実質的に分解しない。 〕

を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

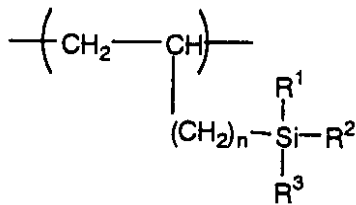
を含有する事の特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

一般式 (I)

30

【 0 0 1 2 】

【 化 1 0 】



【 0 0 1 3 】

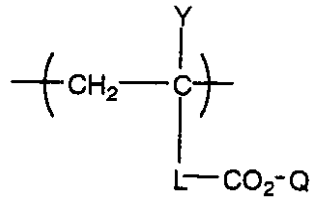
40

式 (I) 中、R¹ ~ R³ は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。n は 0 または 1 を表す。

一般式 (II a)

【 0 0 1 4 】

【 化 1 1 】



【0015】

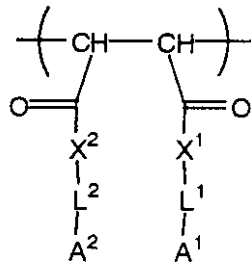
式(IIa)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。Lは単結合もしくは2価の連結基を表す。Qは水素原子または酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

10

一般式(IIb)

【0016】

【化12】



20

【0017】

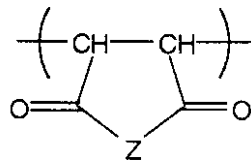
式(IIb)中、X¹とX²は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NHSO₂-から選ばれた基を表す。L¹とL²は、それぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。A¹は、-Q又は-COOQを表すが、X¹が酸素原子で、L¹が単結合を表す場合にはA¹は-Qを表す。A²は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR'、-CO-NH-R''、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良い環状炭化水素基、アルコキシ基、又は-COOQを表す(ここでR'、R''はそれぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。)。Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

30

一般式(III)

【0018】

【化13】



40

【0019】

式(III)中、Zは酸素原子、又はN-R³を表す。R³は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基あるいは-O-SO₂-R⁴を表す。R⁴はアルキル基、トリハロメチル基を表す。

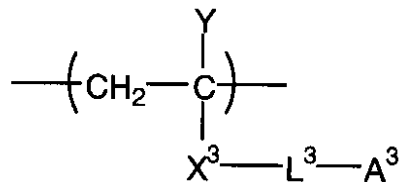
(2) 上記繰り返し単位(IV)が、上記繰り返し単位(IV)における特性を有し、且つ下記一般式(V)で表される繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

一般式(V)

【0020】

【化14】

50



【0021】

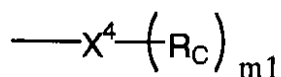
式(IV)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。X³は-CO₂-、-O-、-CON(R)-から選ばれる基を表す(ここでRは前記と同義である。)。L³は単結合もしくは2価の連結基を表す。A³は下記一般式(V)又は(VI)で表される基のいずれかを表す。

10

一般式(V)

【0022】

【化15】



【0023】

式(V)中、X⁴は、カルボニル結合またはエステル結合を環の中に含んでいてもよい脂環式炭化水素基を表す。R_cは、それぞれ独立に水素原子、アルキル、置換基として-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、-CNの群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有するアルキル基あるいは、-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる基を表す(ここで、R、R_a、R_bはそれぞれ上記と同義である。)。m₁は0以上5以下の整数である。

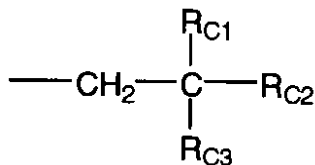
20

一般式(VI)

30

【0024】

【化16】



【0025】

式(VI)中、R_{c1}、R_{c3}は、各々独立に、水素原子、置換されていても良い炭素数1~10のアルキル基、置換基として-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有するアルキル基あるいは、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる基を表す。ただし、R_{c1}、R_{c3}は同時に水素ではない。

40

R_{c2}は、-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-C

50

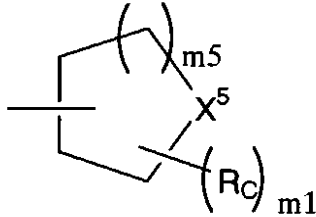
Nの群から選ばれる基を表す。ここで、R、R a、R bは前記と同義である。

(3) 前記一般式(IV)のA³が、下記一般式(VII)で表される基であることを特徴とする前記(2)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

一般式(VII)

【0026】

【化17】



10

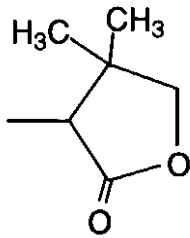
【0027】

式(VII)中、X⁵は-CO-O-、-C(=O)-から選ばれる基を表す。R c、m 1は前記と同義である。m⁵は0~2の整数を表す。

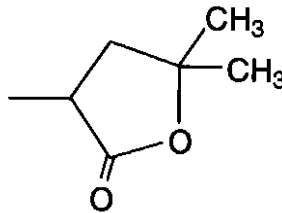
(4) 前記一般式(VII)で表される基が、下記一般式(VIII)又は一般式(IX)で表される基であることを特徴とする前記(3)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0028】

【化18】



(VIII)



(IX)

30

【0029】

(5) 前記一般式(V)におけるX⁴が、アダマンタン残基であることを特徴とする前記(2)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(6) 前記(A)の樹脂とともに、

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 上記(A)、(B)を溶解する有機溶剤、及び

(D) 有機塩基性化合物

を含有することを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

40

(7) 上記(B)成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする前記(6)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(8) 更に、(E) フッ素系、シリコン系及びノニオン系界面活性剤のうち少なくとも1種を含有することを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0030】

本発明においては、上記特定の構造の繰り返し単位を有するシリコン含有酸分解性樹脂を用いることで、解像力、現像欠陥が改良され、更に有機塩基性化合物を加えることでパターンのラインエッジラフネスが改良される。ラインエッジラフネスが良化する機構は明らかではないが、上記樹脂中の該高親水性部と上記(B)成分と有機塩基性化合物が協働的

50

に働いて、ライン側壁およびエッジ部分に相当するエリアの上記樹脂の酸分解性基分解率が制御されたものと推定される。

【0031】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の(A)の樹脂について説明する。

繰り返し構造単位(I)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を表す。

上記アルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。

ハロアルキル基としては、クロロメチル基、プロモメチル基、ヨードメチル基が挙げられる。

【0032】

アルコキシ基としては、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

トリアルキルシリルのアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、中でも最も好ましいのはメチル基である。

【0033】

トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。

nは0または1を表し、好ましくは1である。これにより、エッジラフネスが一層良好となる。

上記一般式(I)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

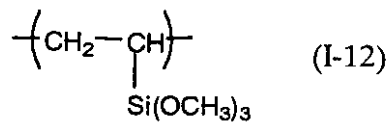
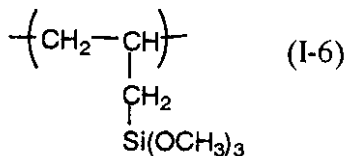
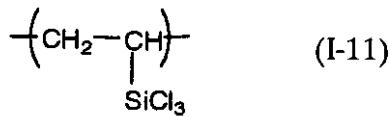
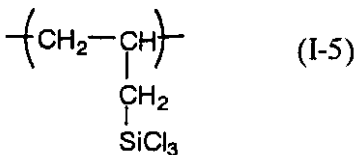
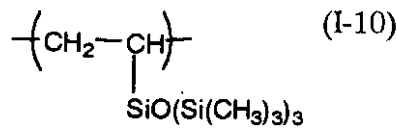
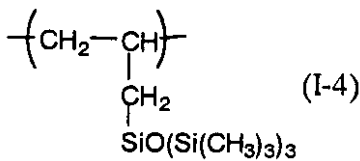
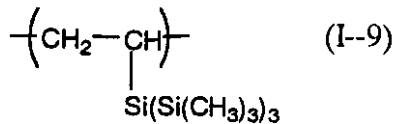
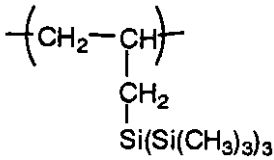
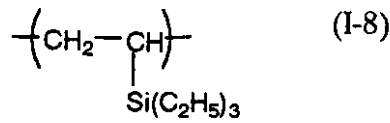
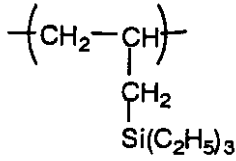
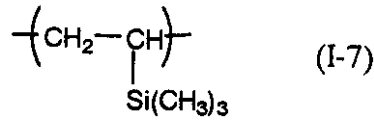
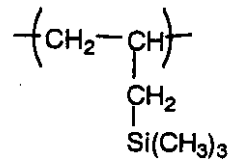
【0034】

【化19】

10

20

30



【 0 0 3 5 】

繰り返し単位 (IIa) において、Y は水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。L は単結合もしくは 2 価の連結基を表す。Q は水素原子または酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基は、露光により (B) 成分から発生した酸により、樹脂から分解 / 離脱して -COOH 基を発生する基である。そのような基としては具体的には、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-プトキシエチル基、1-イソプトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-メチルーアダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-(ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

繰り返し単位 (IIb) において、X¹ と X² はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NH-SO₂- から選ばれた基を表す。L¹ と L² はそれぞれ独立に単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

上記 L¹ と L² における 2 価の連結基としては、具体的にはアルキレン基、置換アルキレン

10

20

30

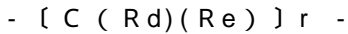
40

50

基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりの群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0037】

上記L¹とL²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。



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

【0038】

A¹とA²はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR'、-CO-NH-R''、置換されていても良いアルキル基、アルコキシ基、環状炭化水素基、又は-COOQを表す。(R'、R''はそれぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。)

【0039】

A¹、A²、R'、R''における、アルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。同じくアルコキシ基としては、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。同じくQは、繰り返し単位(IIa)のQと同様な基が挙げられる。

【0040】

上記アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基等が挙げられる。

A¹とA²の環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。これらの環状炭化水素基の環を形成する結合の中に、エステル結合又はカルボニル結合を有していてもよい。

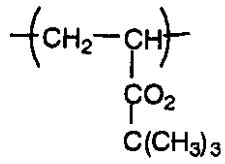
【0041】

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

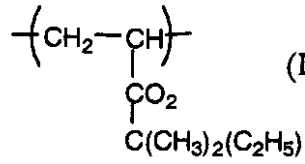
上記一般式(IIa)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0042】

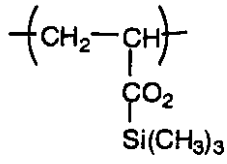
【化20】



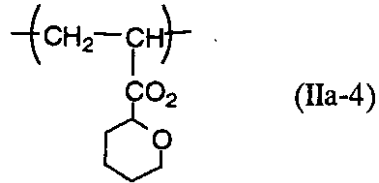
(IIa-1)



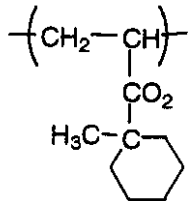
(IIa-2)



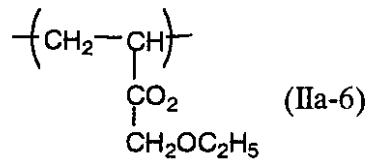
(IIa-3)



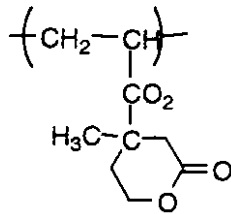
(IIa-4)



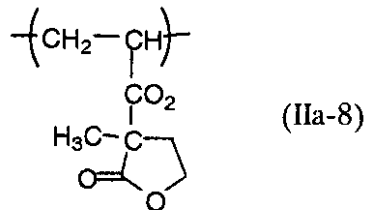
(IIa-5)



(IIa-6)



(IIa-7)



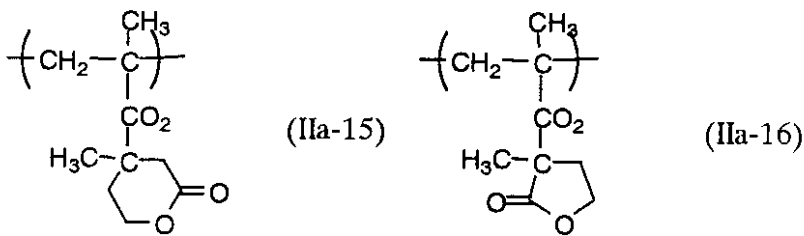
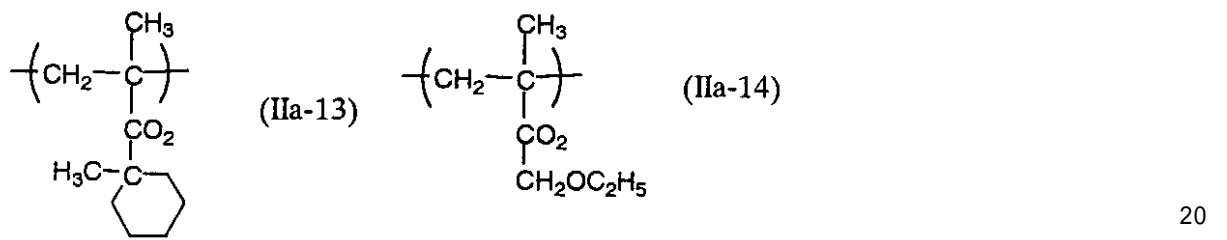
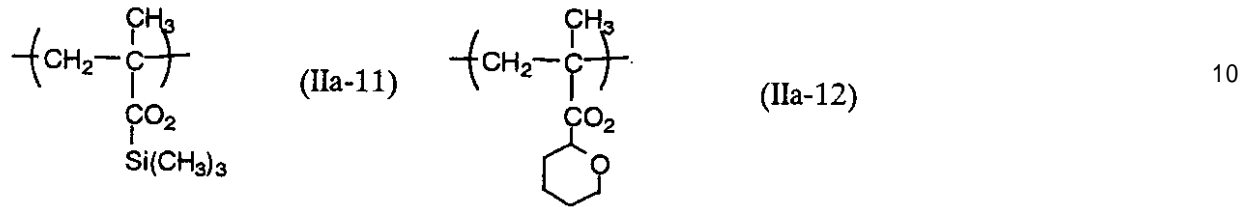
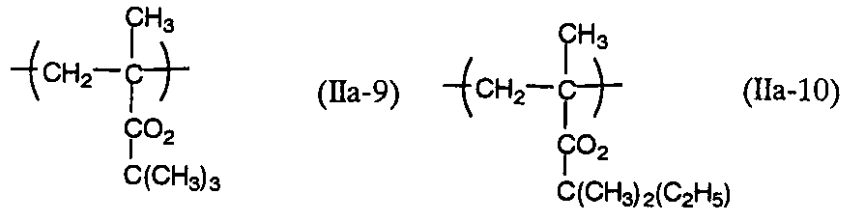
(IIa-8)

【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】

10

20



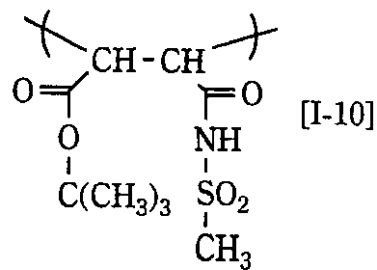
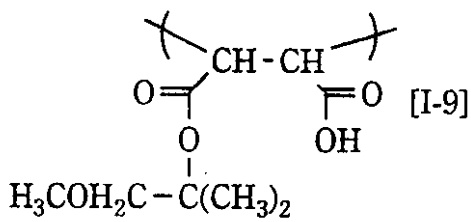
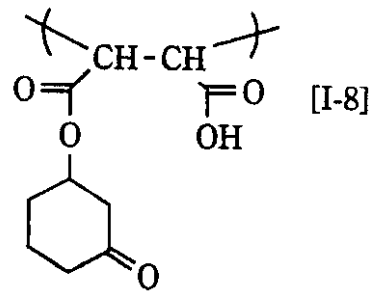
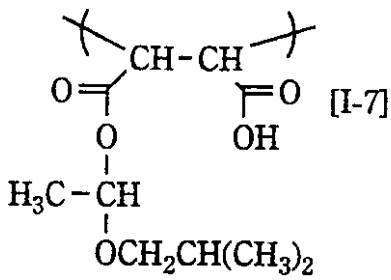
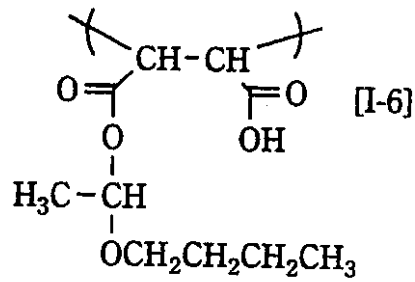
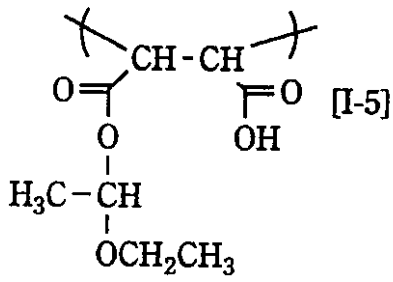
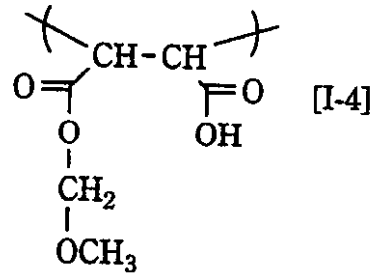
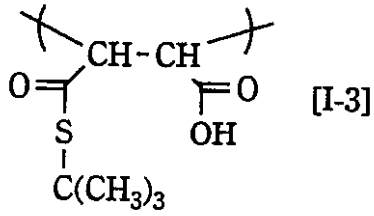
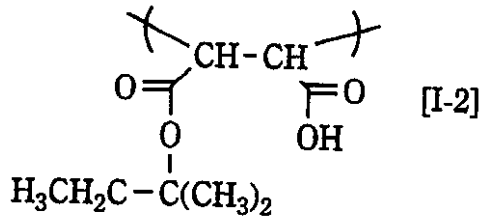
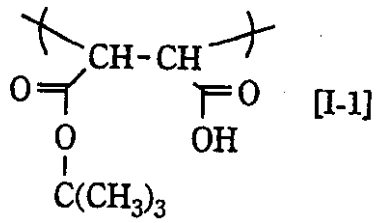
【 0 0 4 4 】

上記一般式 (IIb) で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

【 化 2 2 】

30



10

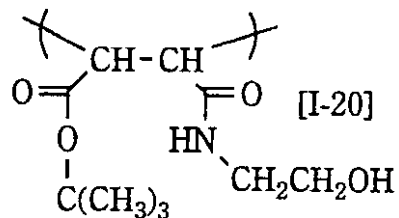
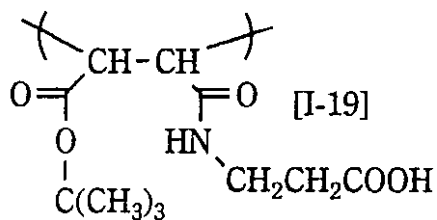
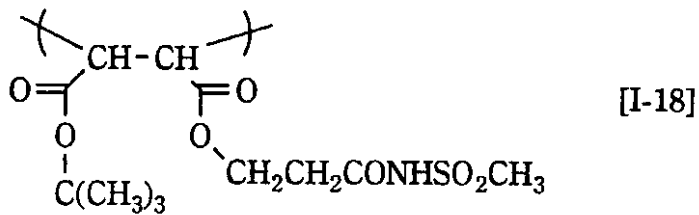
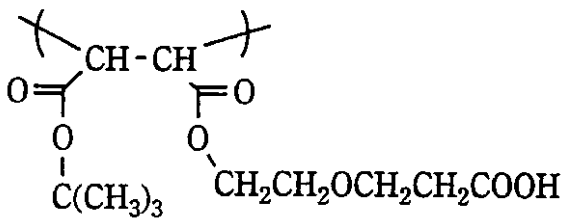
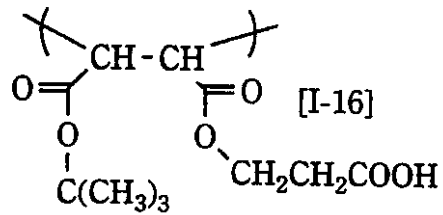
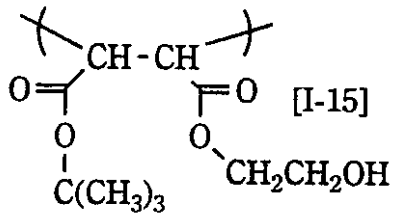
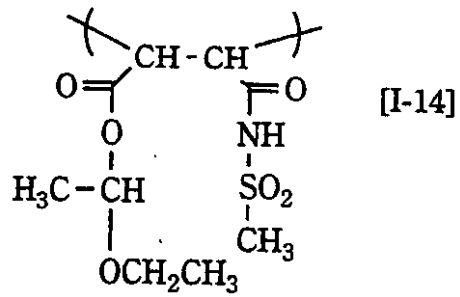
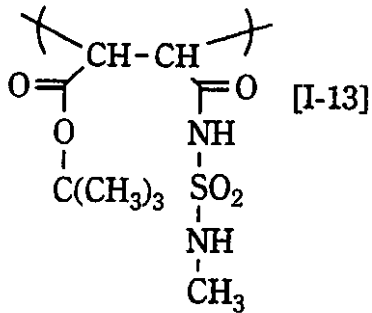
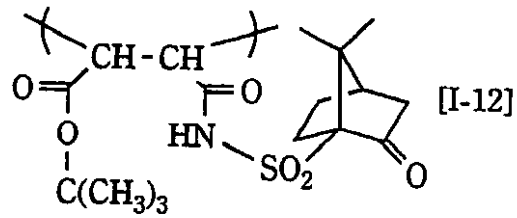
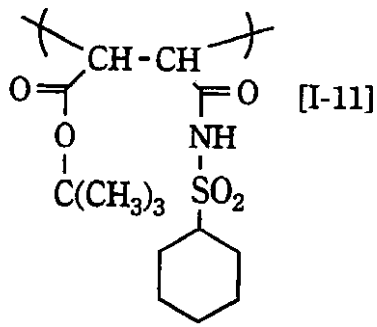
20

30

40

【 0 0 4 6 】

【 化 2 3 】



【 0 0 4 7 】

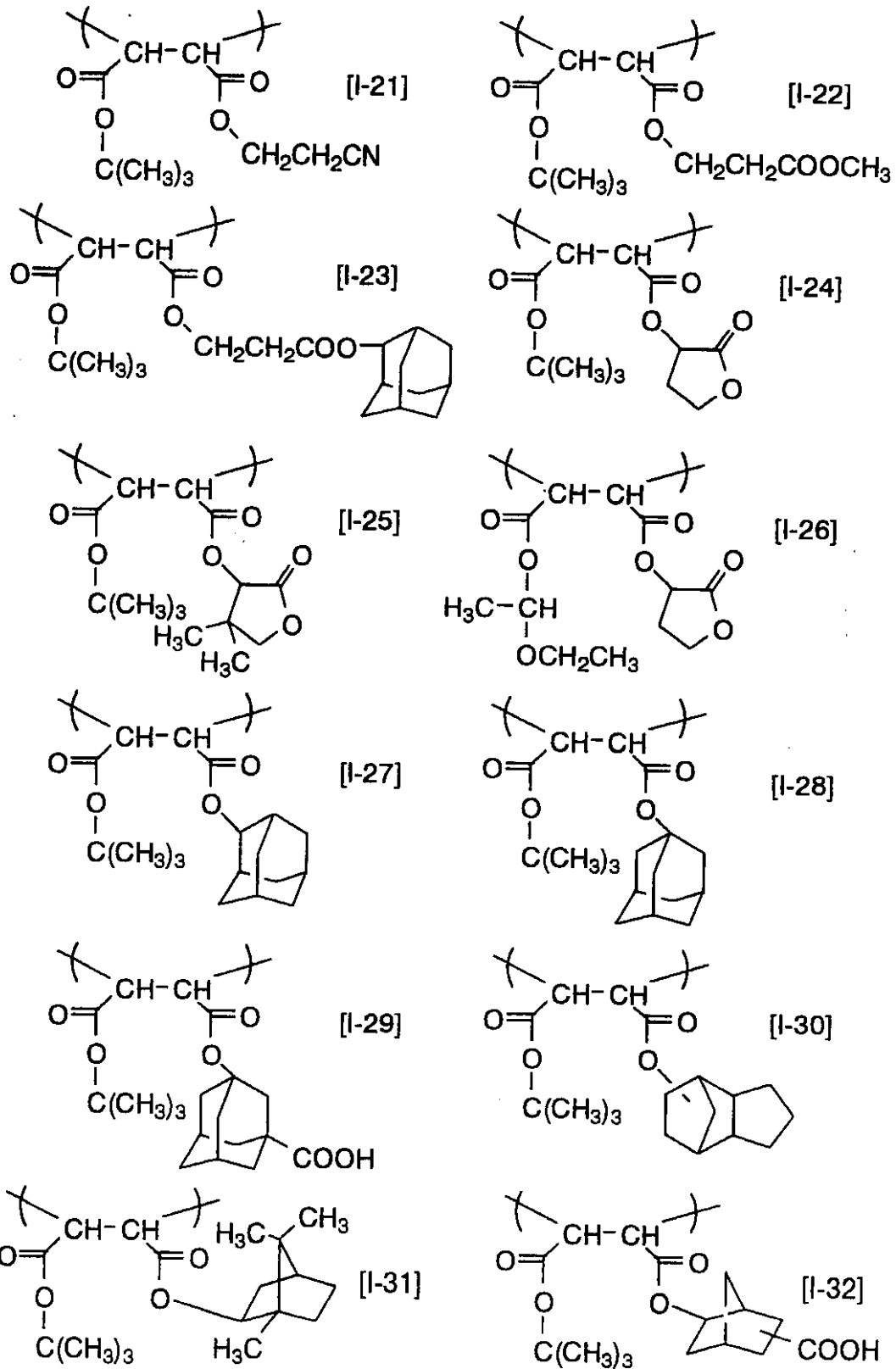
【 化 2 4 】

10

20

30

40



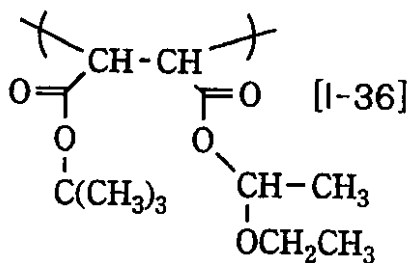
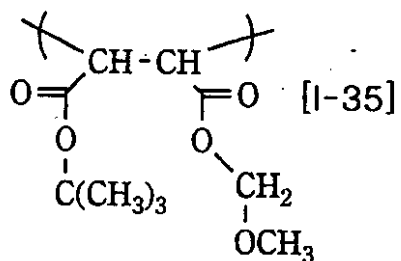
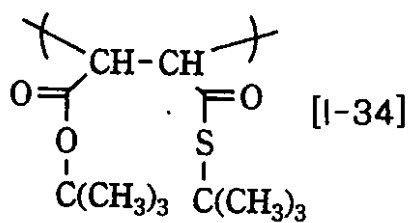
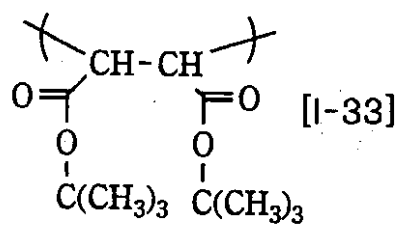
10

20

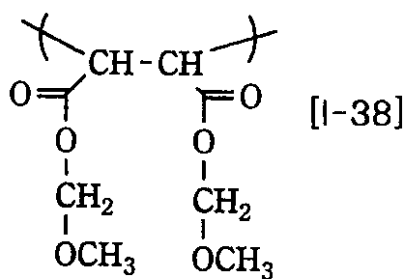
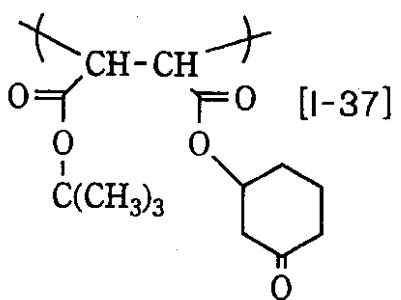
30

40

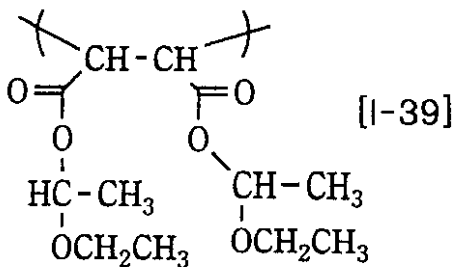
[0 0 4 8]
[化 2 5]



10



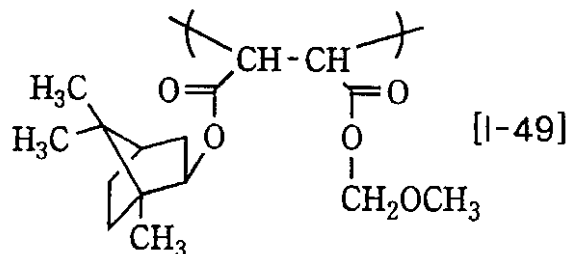
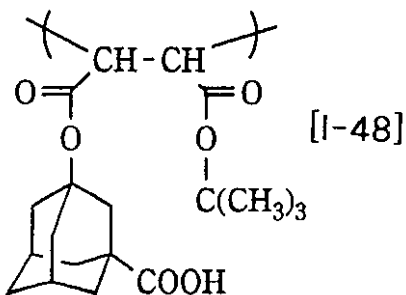
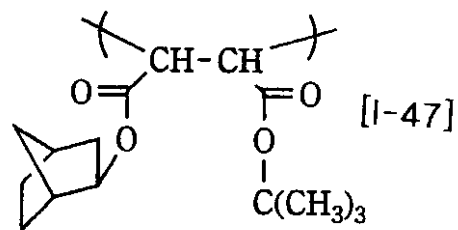
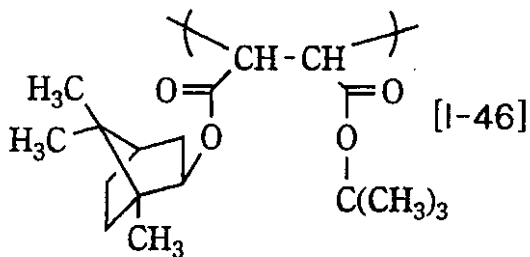
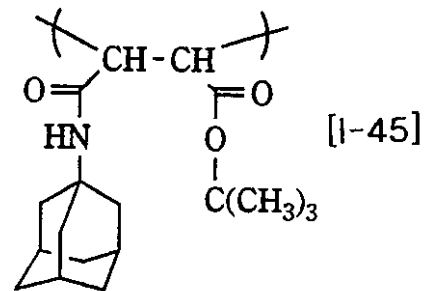
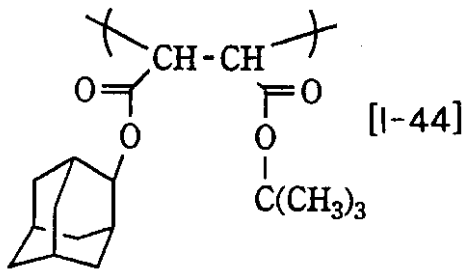
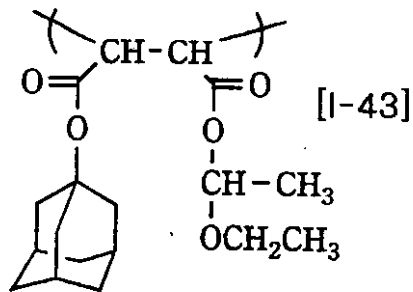
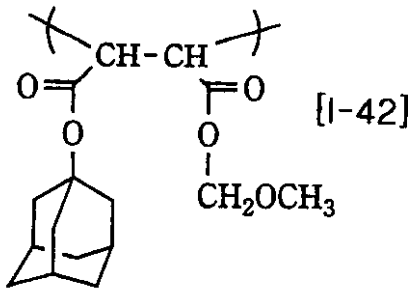
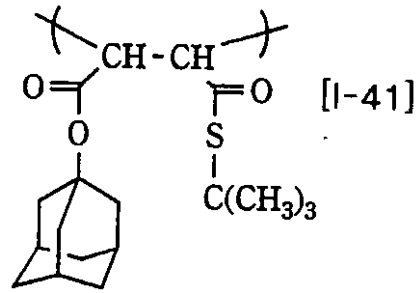
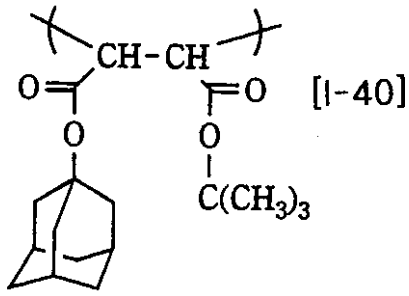
20



30

【 0 0 4 9 】

【 化 2 6 】



【 0 0 5 0 】

繰り返し単位(III)において、Zは酸素原子、N - R³を表す。R³は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは - O - SO₂ - R⁴を表す。R⁴はアルキル基、トリハロメチル基を表す。R³、R⁴のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基である。

10

20

30

40

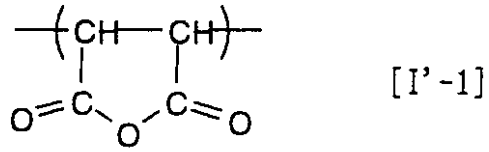
50

【 0 0 5 1 】

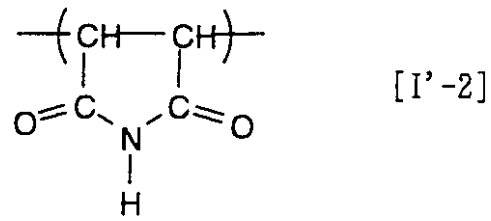
上記一般式(III)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

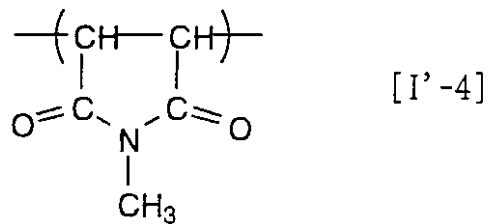
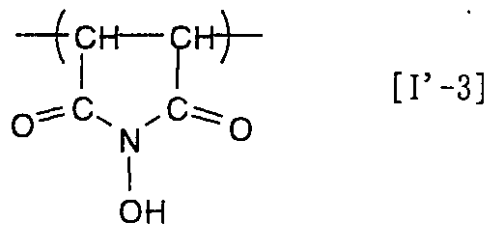
【化27】



10



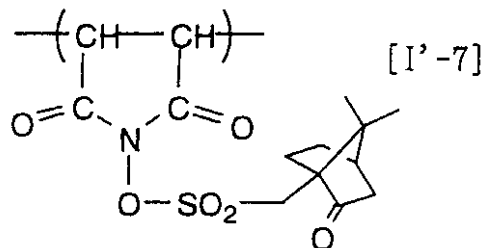
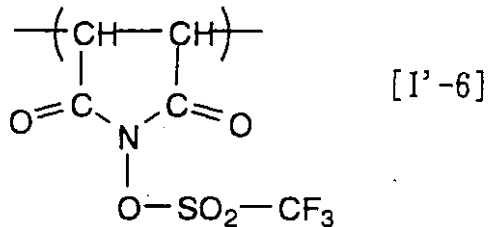
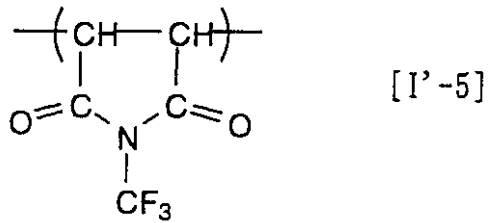
20



30

【 0 0 5 3 】

【化28】



【0054】

繰返し単位 (IV) は、以下の 1) ~ 3) の特性を有する。

1) 一般式 (I) ~ (III) で表される繰返し単位に対応する単量体と共重合可能である。

2) ラクトン構造を含む基、ラクタム構造を含む基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCORa}$ 、 $-\text{NHCORa}$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{Ra}$ 、 $-\text{N(R)CORa}$ 、 $-\text{N(R)SO}_2\text{Ra}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COORa}$ 、 $-\text{CONHRa}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{Ra}$ 、 $-\text{CON(R)SO}_2\text{Ra}$ 、 $-\text{CON(Ra)(Rb)}$ 、 $-\text{CN}$ の群から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有し (ここで、 R 、 Ra 、 Rb はそれぞれ独立に置換されていても良い、炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはアリール基を表す。)

3) 酸に対して実質的に分解しない。

【0055】

上記 1) において、一般式 (I) ~ (III) で表される繰返し単位に対応する単量体と共重合可能であるとは、具体的には、一般式 (I) ~ (III) で表される繰返し単位に対応する単量体と繰返し単位 (IV) に対応する単量体とを共存下で重合を行なうと、一般式 (I) ~ (IV) で表される繰返し単位に対応する単量体それぞれが常に 1 モル% 以上含まれたポリマーが生成することを意味する。

【0056】

上記 3) 酸に対して実質的に分解しないとは、酸により全く分解しない場合、あるいは例え分解しても、分解率が低い (5 モル% 未満) 場合も含む。

【0057】

上記 2) において、ラクトン構造を含む基としては、置換基を有していてもよい、 γ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン骨格を含む基等が挙げられる。ここで置換基としてはメチル、エチル、プロピルなどの低級アルキル基又はメトキシなどが挙げられる。

ラクタム構造を含む基としては、置換基を有していてもよい、 γ -プロピオラクタム、 ϵ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム骨格を含む基等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。ここで置換基としてはメチル、エチル、プロピルなどの低級アルキル基又はメトキシなどが挙げられる。

【0058】

R、R_a、R_bの置換されていても良い炭素数1～10のアルキル又はアリール基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチルが挙げられる。

上記アルキル基、アリール基における更なる置換基としては、メチル、エチルプロピル等の低級アルキル基又はメトキシ基が挙げられる。

【0059】

Rとしては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロヘキシル基、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基である。

R_a、R_bとしては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基である。更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、シクロヘキシル基である。

【0060】

繰り返し単位(IV)としては、上記一般式(IV)で表されるものが好ましい。

式(IV)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。X³は-CO₂-、-O-、-CON(R)-から選ばれる基を表す(ここでRは前記と同義である。)。L³は単結合もしくは2価の連結基を表す。A³は上記一般式(V)又は(VI)で表される基のいずれかを表す。

【0061】

式(V)中、X⁴は、カルボニル結合またはエステル結合を環の中に入れてもよい脂環式炭化水素基を表す。R_cは、それぞれ独立に水素原子、アルキル、置換基として-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、-CNの群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有するアルキル基あるいは、-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる基を表す(ここで、R、R_a、R_bはそれぞれ上記と同義である。)。m₁は0以上5以下の整数である。

【0062】

式(VI)中、R_{c1}、R_{c3}は、各々独立に、水素原子、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基として-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有するアルキル基あるいは、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる基を表す。ただし、R_{c1}、R_{c3}は同時に水素ではない。R_{c2}は、-OH、-OCH₃、-OCOR_a、-NHCOR_a、-NH₂SO₂R_a、-N(R)COR_a、-N(R)SO₂R_a、-COOH、-COOR_a、-CONHR_a、-CONHSO₂R_a、-CON(R)SO₂R_a、-CON(R_a)(R_b)、又は-CNの群から選ばれる基を表す。ここで、R、R_a、R_bは前記と同義である。

【0063】

10

20

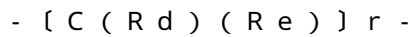
30

40

50

式(IV)において、 X^3 としては $-CO_2-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、より好ましくは $-CO_2-$ である。

L^3 における2価の連結基としては、具体的にはアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基より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 L^3 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が挙げられる。



この式中 R_d 、 R_e はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。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、ヨウ素原子等が挙げられる。 r は1~10の整数を表す。

【0064】

上記 L^3 におけるアリーレン基、置換アリーレン基中のアリーレン基としては、 o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基、2,3-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基が挙げられる。このうち o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基が好ましく、より好ましくは m -フェニレン基、 p -フェニレン基である。

上記 L^3 におけるアミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基の窒素原子上には置換基を有していてもよい。その窒素原子上の置換基としては、水素原子、アルキル基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基である。

【0065】

式(V)において、 X^4 の脂環式炭化水素基としては、具体的には -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、 -パレロラクトン、テトラヒドロピラン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボロン等の各残基が挙げられ、好ましい環としては、 -ブチロラクトン、 -パレロラクトン、アダマンタンである。

【0066】

R_c のアルキル基、あるいは置換基を有するアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数1~10個のものが挙げられ、具体的には、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシルが挙げられる。

R_c としては、水素原子、メチル、エチル、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CN$ が好ましく、より好ましくは水素原子、メチル、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ である。 m_1 としては、1~4が好ましく、より好ましくは2又は3である。

【0067】

式(VI)において、 R_{c1} 、 R_{c3} におけるアルキル基、あるいは置換アルキルのアルキル基としては、具体的には、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0068】

R_{c1} 、 R_{c3} としては、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、シクロヘキシル基、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2COOCH_3$ が挙げられ、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、シクロヘキシル基、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ であり、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ である。

Rc2としては、-OH、-OCH₃、-COOH、-COOCH₃、-CNが好ましく、より好ましくは-OH、-COOH、-CNである。

【0069】

前記一般式(IV)のA³が一般式(V)で表される基であることが好ましく、その中でも一般式(V)で表される基が、下記一般式(VII)で表される基であることが更に好ましく、一般式(V)で表される基が、一般式(VIII)又は一般式(IX)で表される基であることが最も好ましい。

式(VII)中、X⁵は-C(=O)-O-、-C(=O)-から選ばれる基を表す。Rcは前記と同義である。

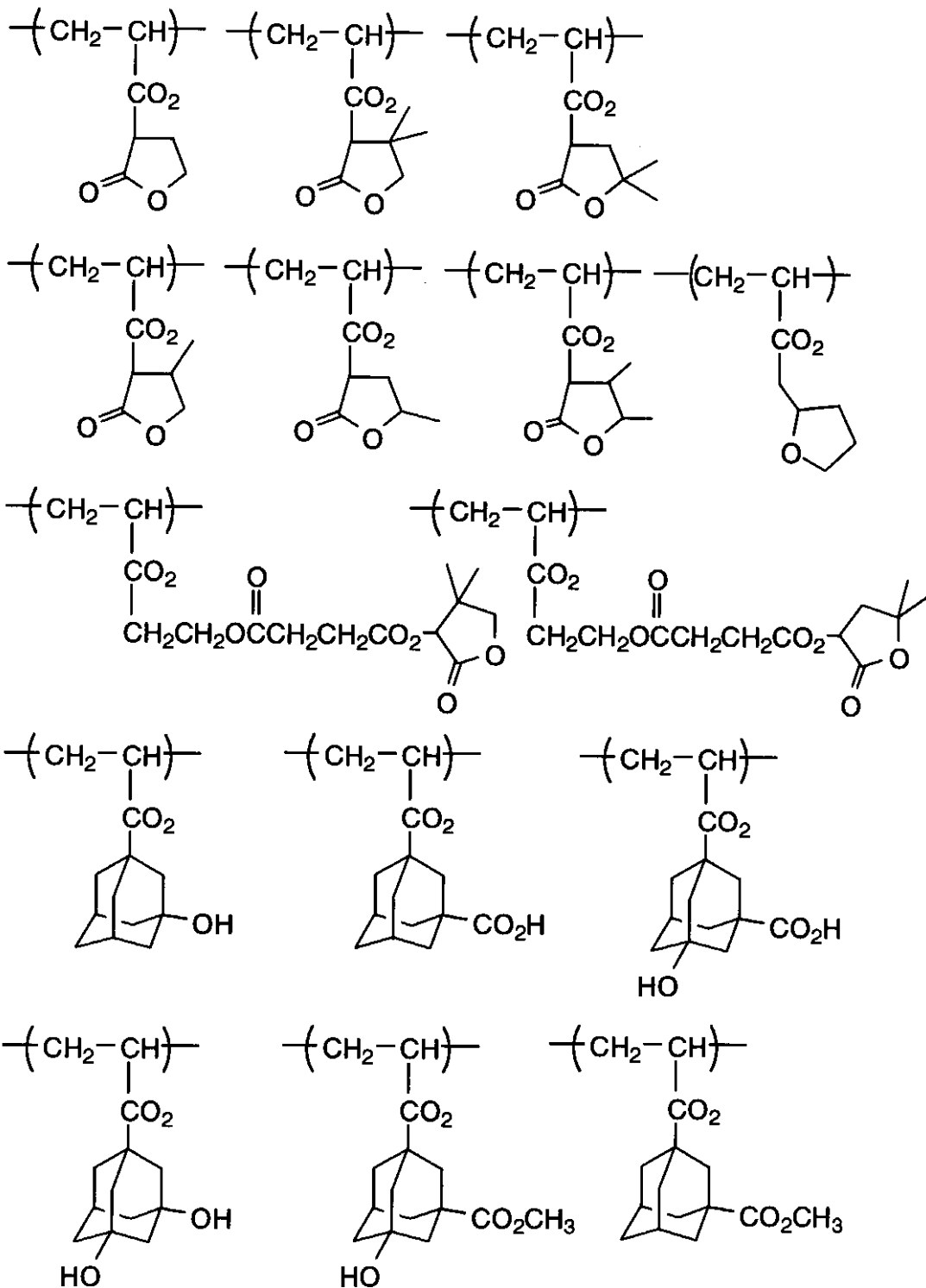
m⁵は0~2の整数を表す。

式(VII)中、X⁵としては-CO-O-が好ましい。Rcとしては、水素原子、メチル、エチル、-OH、-OCH₃、-COOH、-COOCH₃、-CNが好ましく、より好ましくは水素原子、メチル、-OH、-COOH、-CNである。m¹としては0~2が好ましい。m⁵としては0または1が好ましい。上記一般式(V)で表される基を含有する繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0070】

【化29】

式(V)の例



10

20

30

40

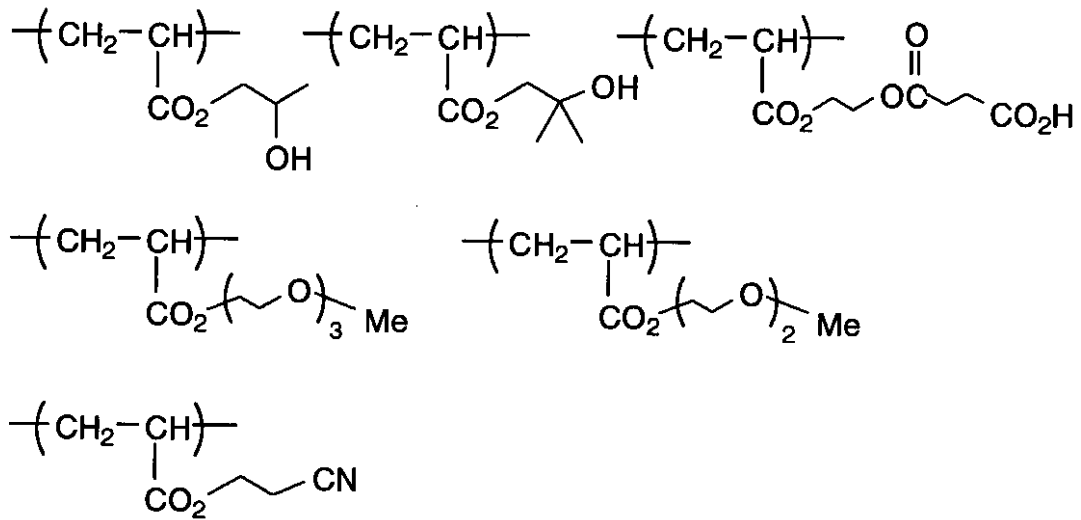
【0071】

上記一般式(VI)で表される基を含有する繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0072】

【化30】

式(VI)の例



10

【0073】

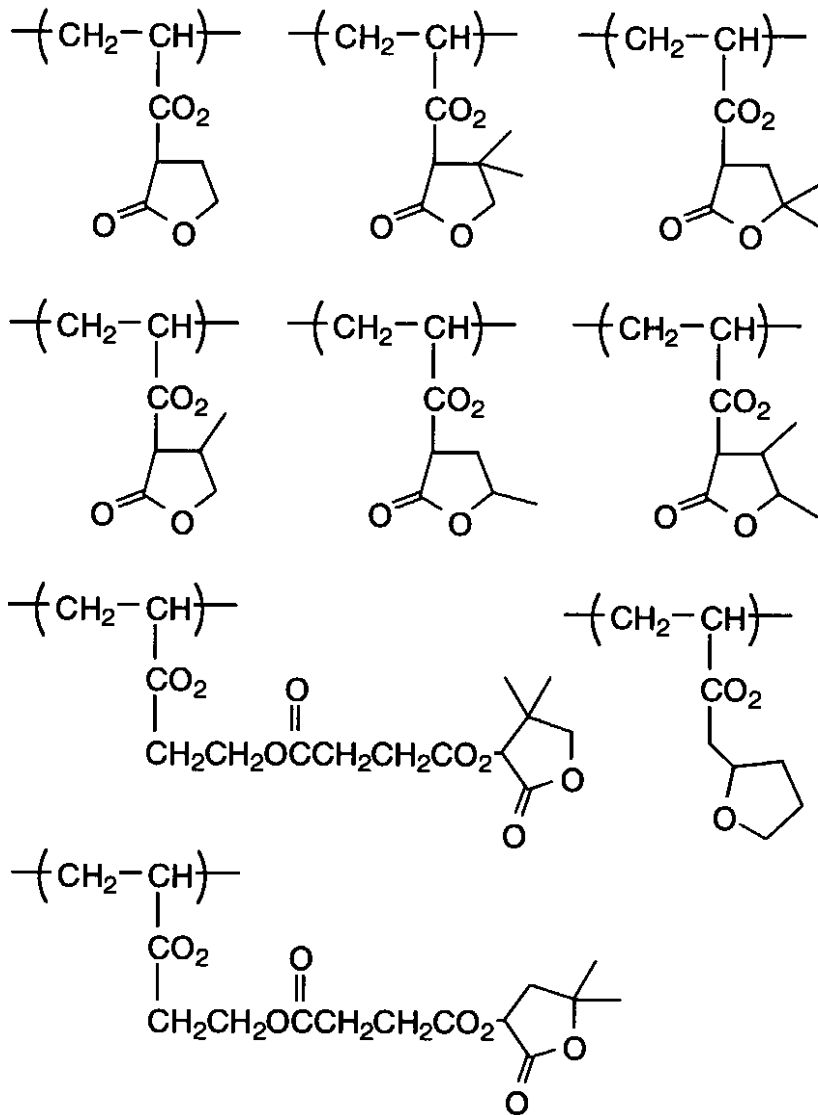
上記一般式(VII)で表される基を含有する繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

20

【0074】

【化31】

式(VII)の例



10

20

30

【0075】

本発明における(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰り返し単位、ならびに繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、所望のレジストの酸素プラズマエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。

【0076】

一般的に、本発明の(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。

また繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、5~50モル%であり、好ましくは10~40モル%である。

繰り返し単位(III)の含有量は、全繰り返し単位に対して、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。

繰り返し単位(IV)の含有量は、全繰り返し単位に対して3~40モル%であり、好ましくは5~30モル%である。

【0077】

40

50

本発明の(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体、一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位に相当する単量体、一般式(III)で表される繰り返し単位に相当する単量体、および一般式(IV)で表される繰り返し単位に相当する単量体を重合触媒存在下で共重合することによって得られる。別法として、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体と一般式(IIa)の繰り返し単位に相当する単量体にさらに無水マレイン酸を共重合するか、あるいは一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体に無水マレイン酸を共重合したのち、これら得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を部分的に、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類との開環エステル化、あるいは加水分解して合成する方法もある。

10

【0078】

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チング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる(A)樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0079】

20

次に(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用される公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくはg線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生させる化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して用いることができる。

【0080】

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

30

【0081】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,6

40

50

26号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*,10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J.PolymerSci.,Polymer Chem.Ed.*, 17,1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA*,p478 Tokyo,Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg. Chem.*,19,3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*,19(12),377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J. Polymer Sci.*,25,753(1987)、E.Reichmanis et al, *J. Polymer Sci.,Polymer Chem. Ed.*,23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*,36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R. Barton et al, *J.Chem Soc.*,3571(1965)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc.,PerkinI*,1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17),1445(1975)、J.W.Walker et al *J.Am.Chem.Soc.*,110,7170(1988)、S.C.Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*,18,1799(1985)、E.Reichman et al, *J.Electrochem.Soc., Solid State Sci. Technol.*,130(6)、F.M.Houlihan et al,*Macromolecules*,21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*,35(8)、G. Berner et al, *J.Rad.Curing*,13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, *Polymer Preprints,Japan*,37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0082】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, *J.Imaging Sci.*,30(5),218(1986)、S.Kondo et al, *Makromol.Chem.,Rapid Commun.*,9,625(1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*,152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, *J. PolymerSci.,Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0083】

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

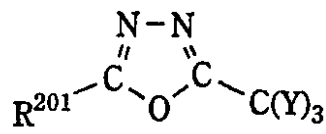
【0084】

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

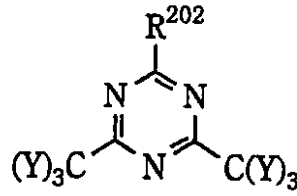
(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0085】

【化32】



(PAG1)



(PAG2)

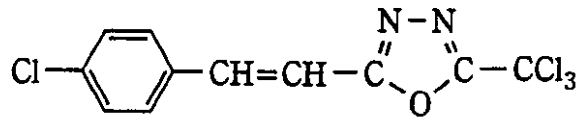
【0086】

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

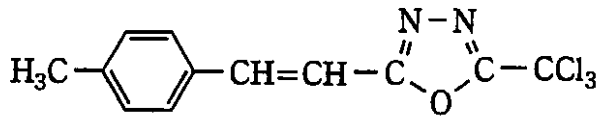
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0087】

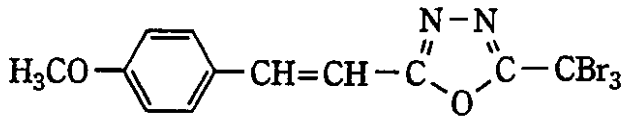
【化33】



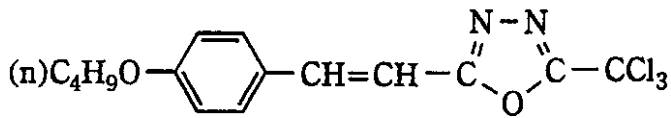
(PAG1-1)



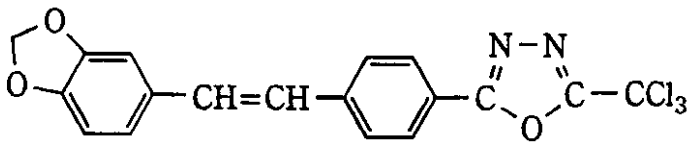
(PAG1-2)



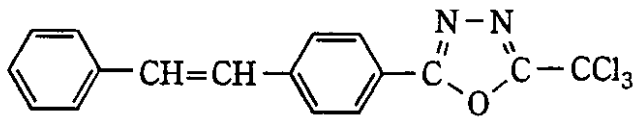
(PAG1-3)



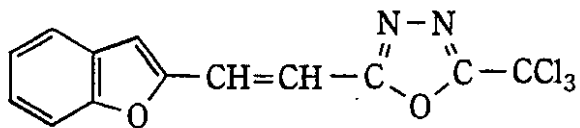
(PAG1-4)



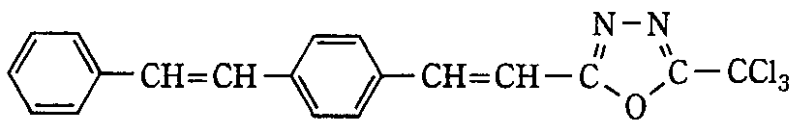
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 8 8 】

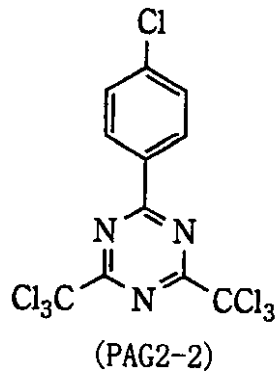
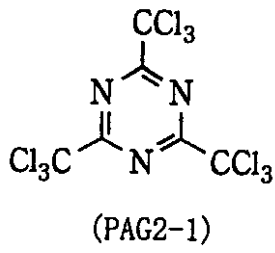
【 化 3 4 】

10

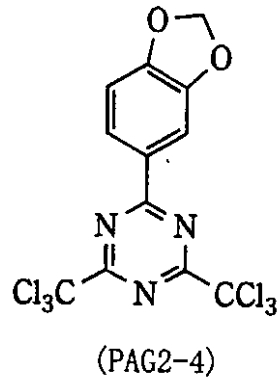
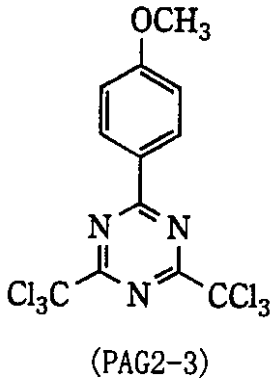
20

30

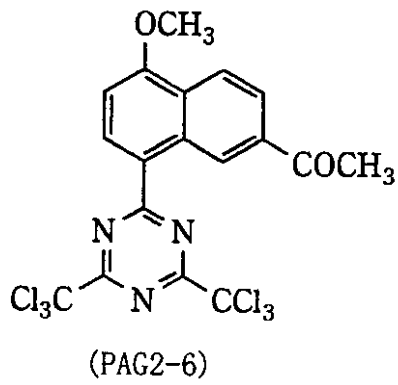
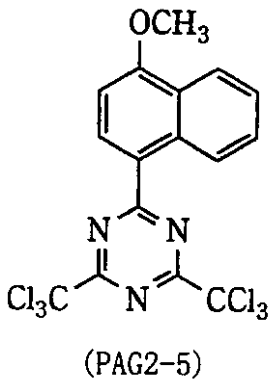
40



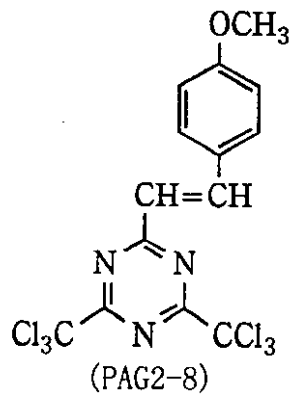
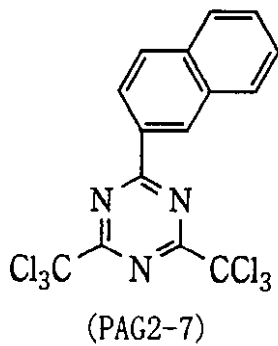
10



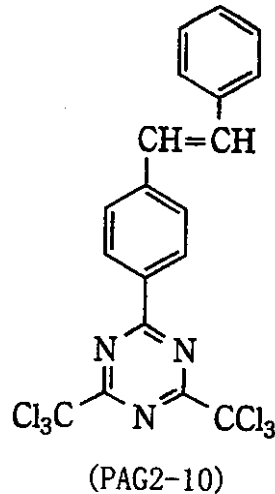
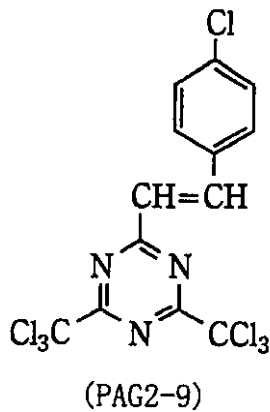
20



30



40



10

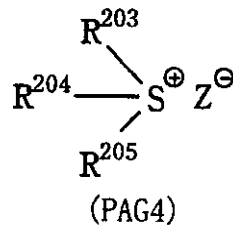
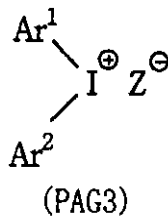
【0090】

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

【0091】

【化36】

20



【0092】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

30

【0093】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

40

【0094】

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

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

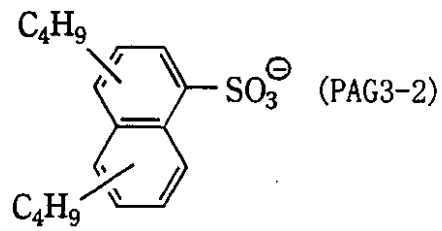
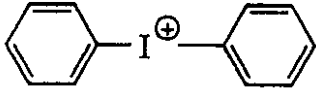
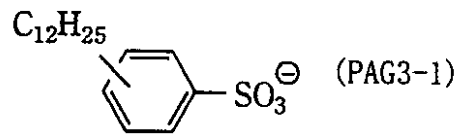
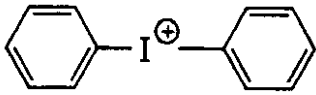
【0095】

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。

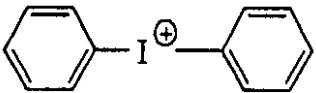
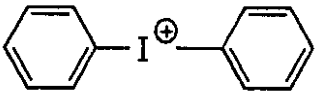
50

【 0 0 9 6 】

【 化 3 7 】



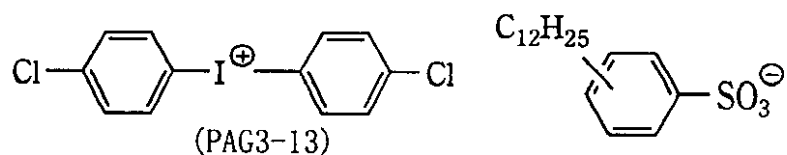
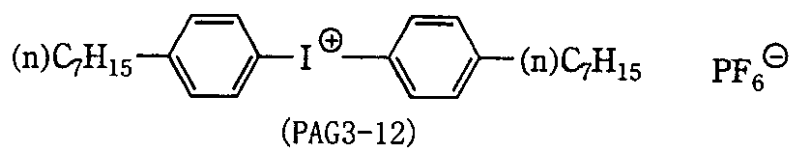
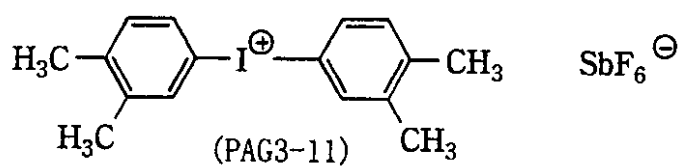
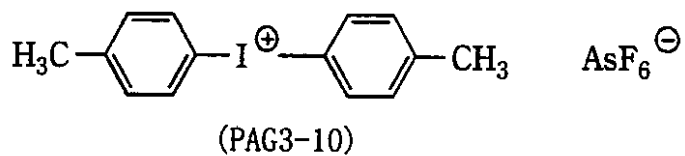
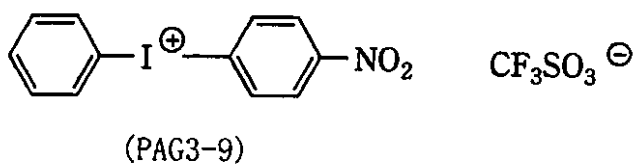
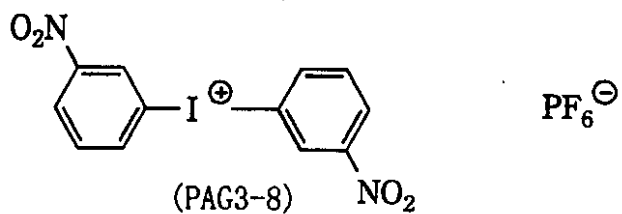
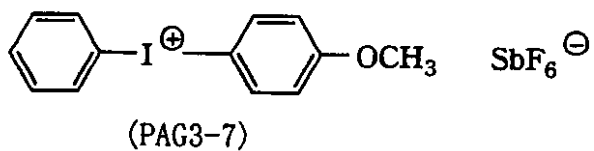
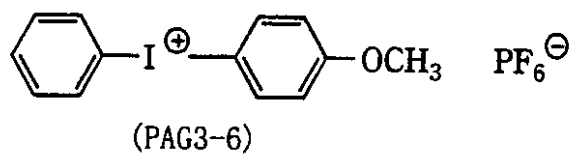
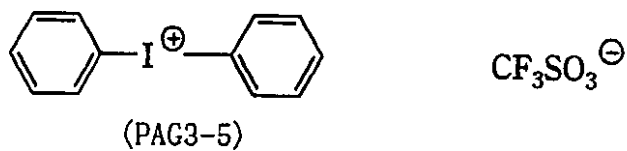
10



20

【 0 0 9 7 】

【 化 3 8 】



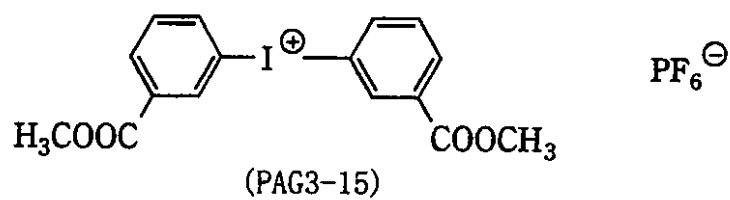
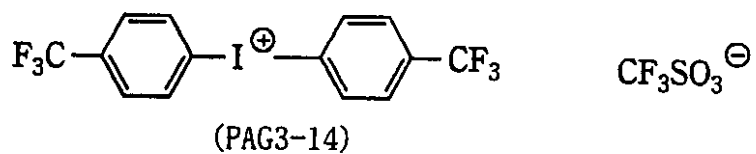
【 0 0 9 8 】
 【 化 3 9 】

10

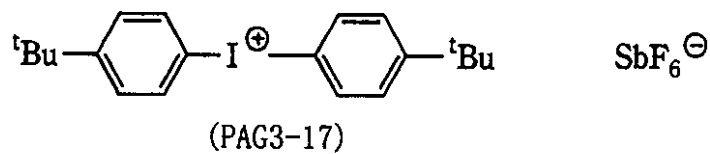
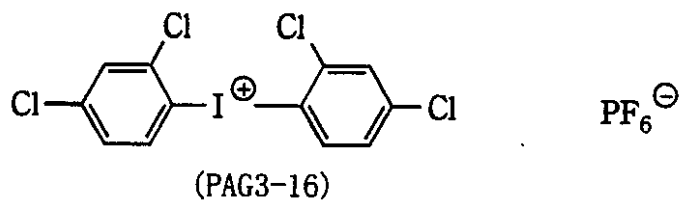
20

30

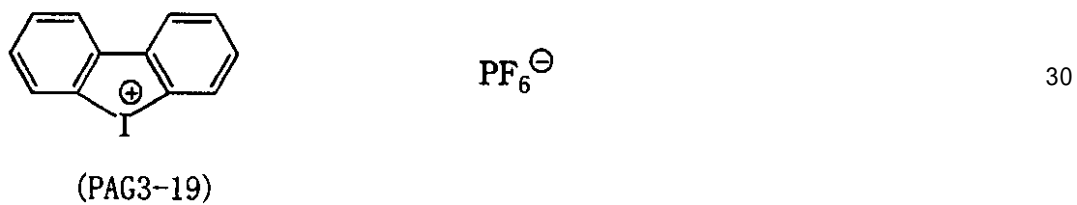
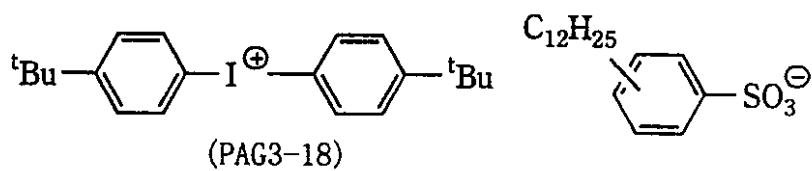
40



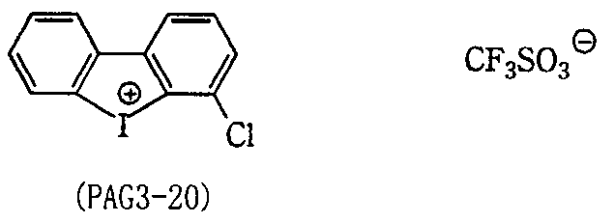
10



20



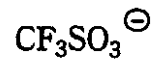
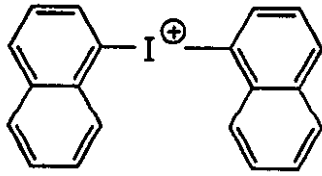
30



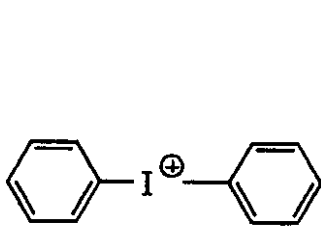
40

【 0 0 9 9 】

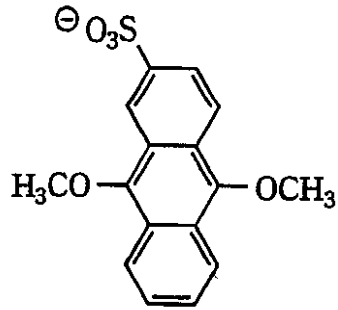
【 化 4 0 】



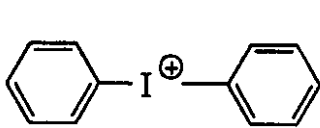
(PAG3-21)



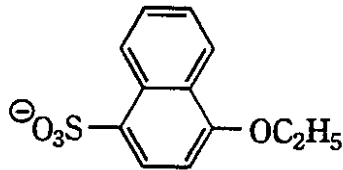
(PAG3-22)



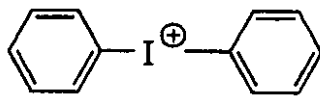
10



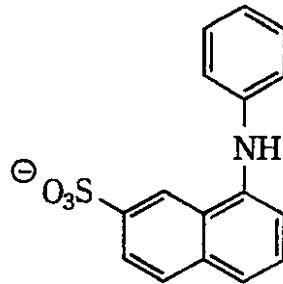
(PAG3-23)



20



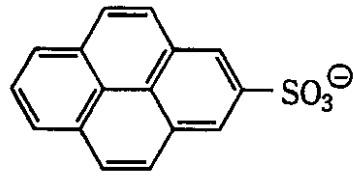
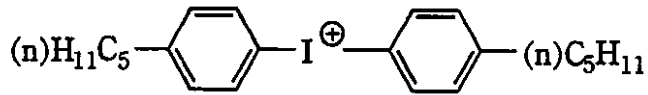
(PAG3-24)



30

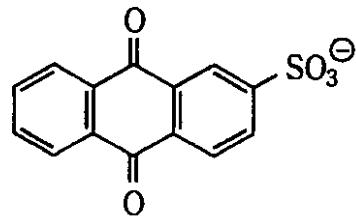
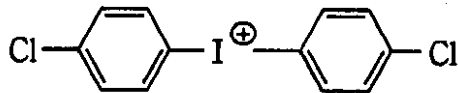
【 0 1 0 0 】

【 化 4 1 】



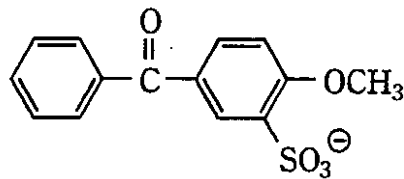
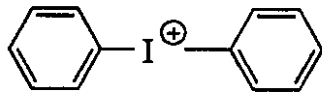
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

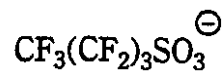
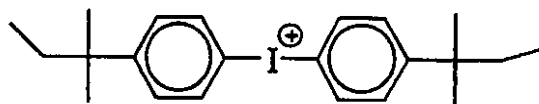


(PAG3-27)

30

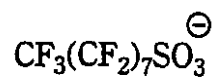
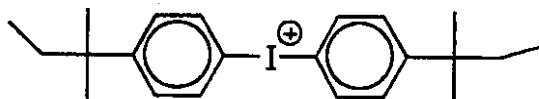
【 0 1 0 1 】

【 化 4 2 】



(PAG3-28)

40

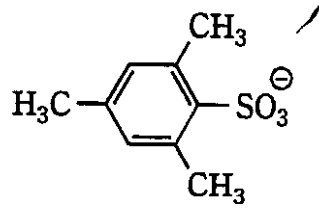
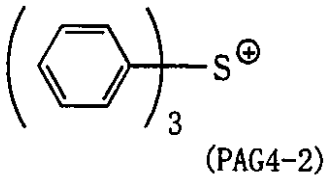
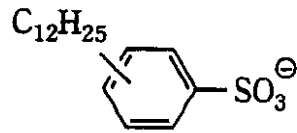
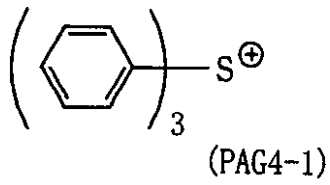


(PAG3-29)

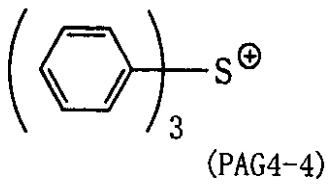
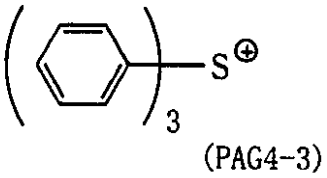
【 0 1 0 2 】

【 化 4 3 】

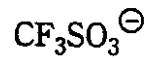
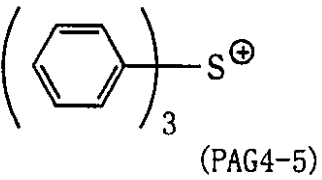
50



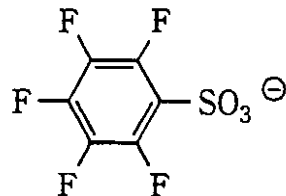
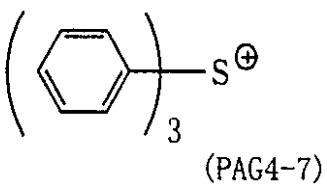
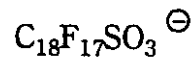
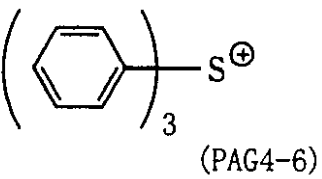
10



20



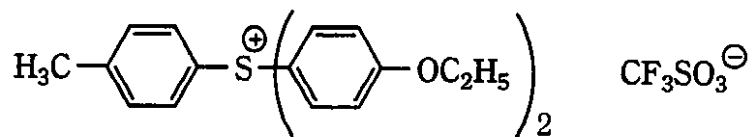
30



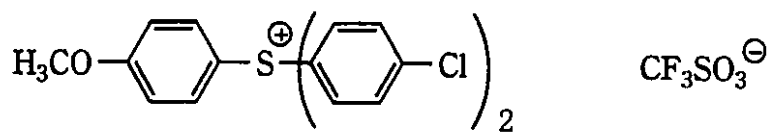
40

【 0 1 0 3 】

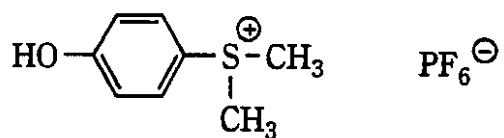
【 化 4 4 】



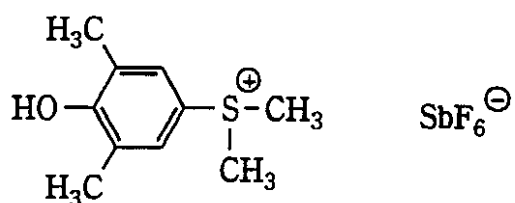
(PAG4-8)



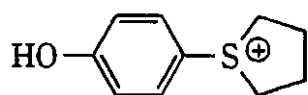
(PAG4-9)



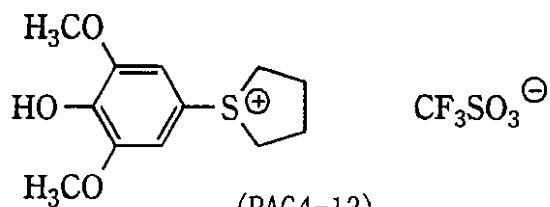
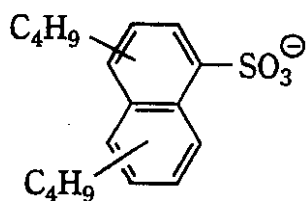
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

【 0 1 0 4 】

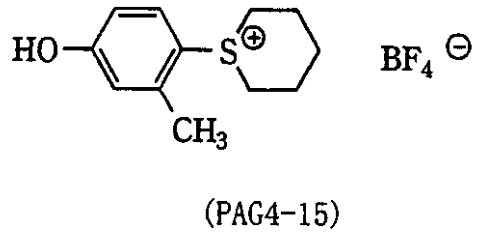
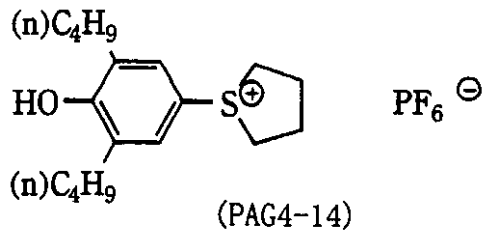
【 化 4 5 】

10

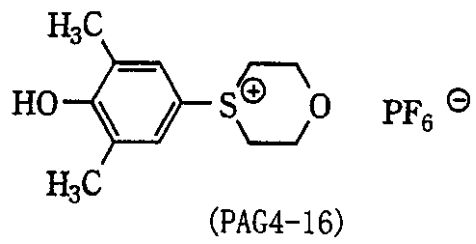
20

30

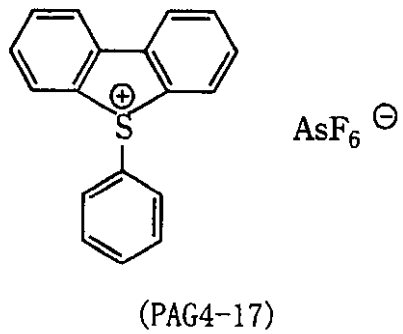
40



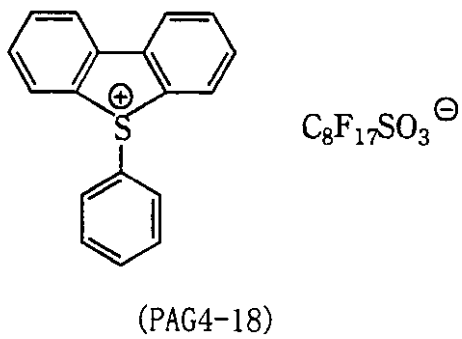
10



20



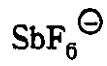
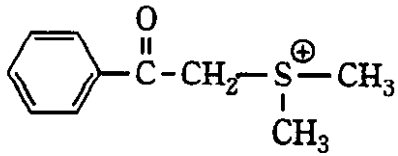
30



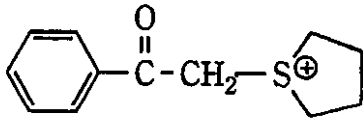
40

【 0 1 0 5 】

【 化 4 6 】

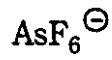
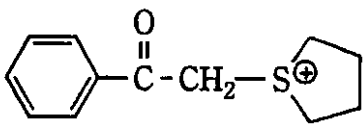


(PAG4-19)



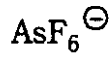
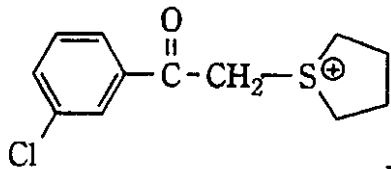
10

(PAG4-20)

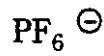
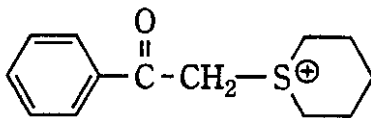


20

(PAG4-21)

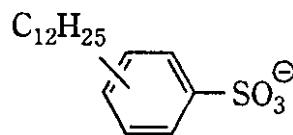
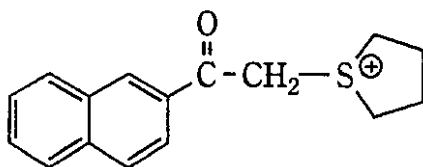


(PAG4-22)



30

(PAG4-23)

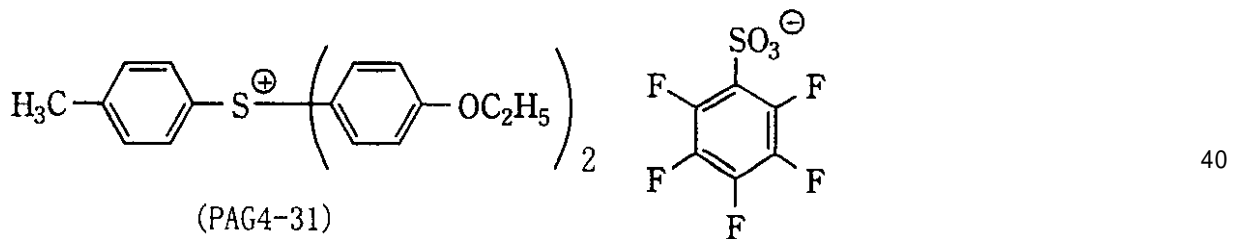
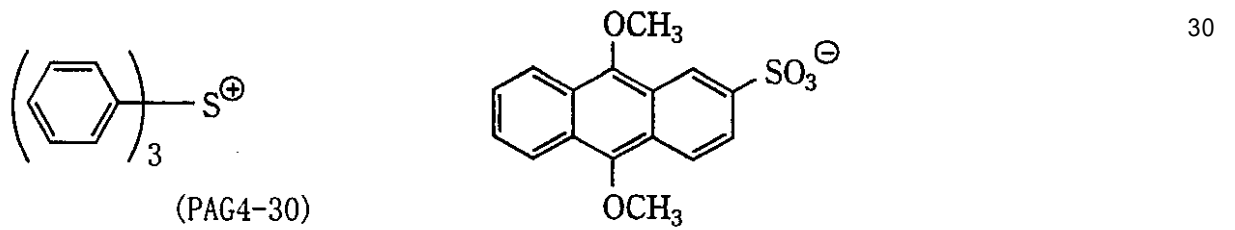
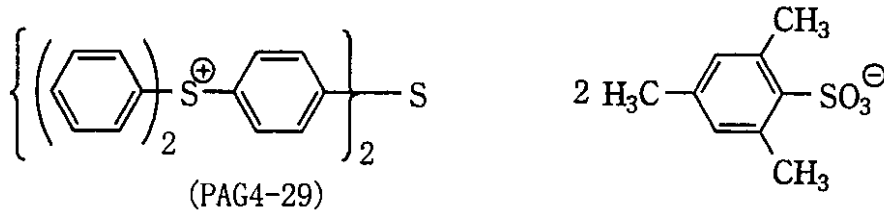
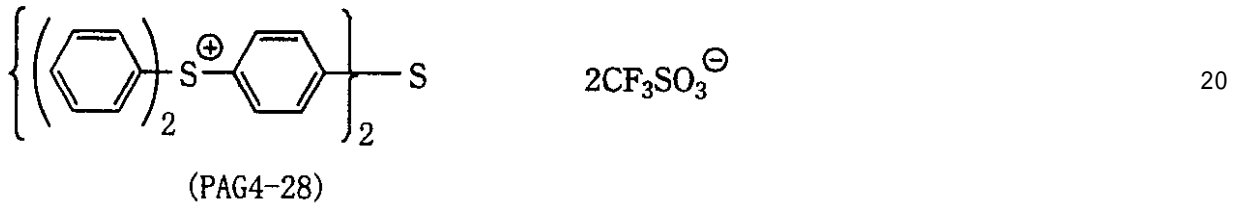
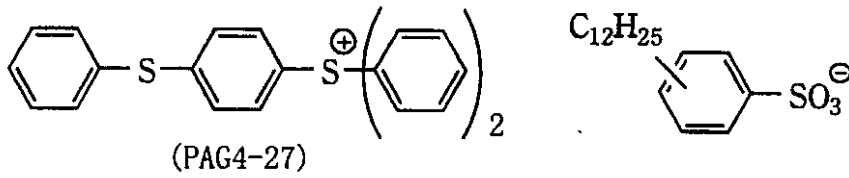
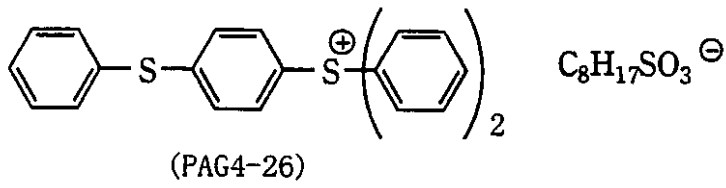
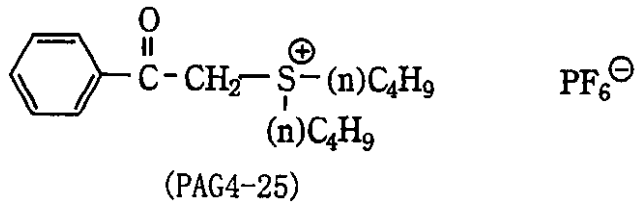


40

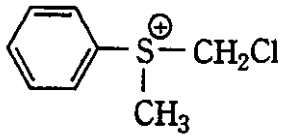
(PAG4-24)

【 0 1 0 6 】

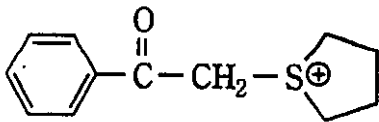
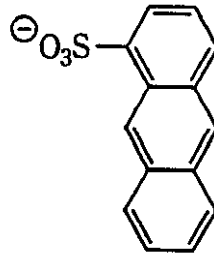
【 化 4 7 】



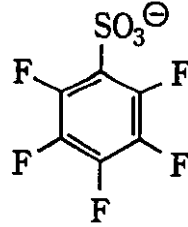
【 0 1 0 7 】
【 化 4 8 】



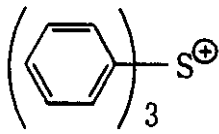
(PAG4-32)



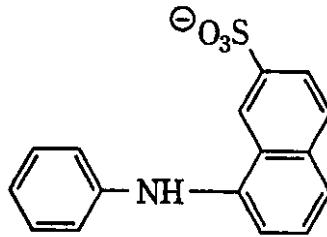
(PAG4-33)



10



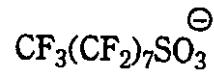
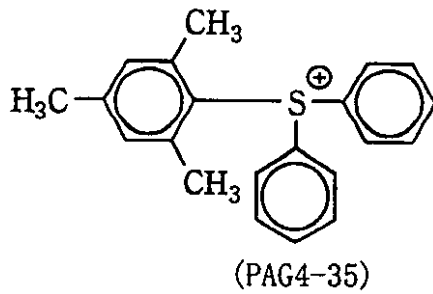
(PAG4-34)



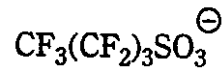
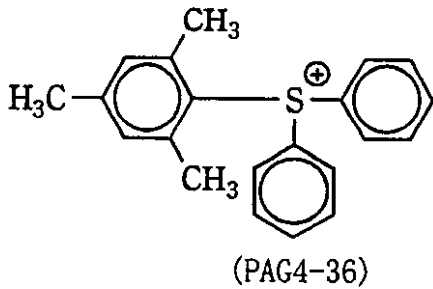
20

【 0 1 0 8 】

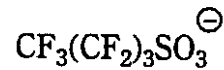
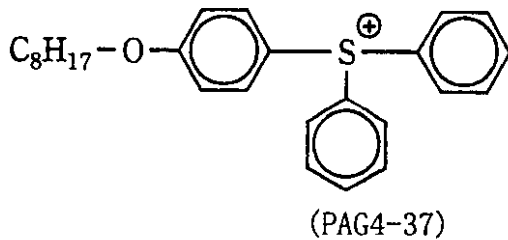
【 化 4 9 】



10



20



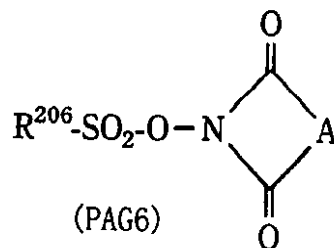
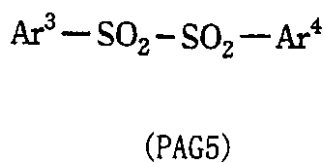
【 0 1 0 9 】

一般式 (P A G 3) 、 (P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester、J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (P A G 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

30

【 0 1 1 0 】

【 化 5 0 】



40

【 0 1 1 1 】

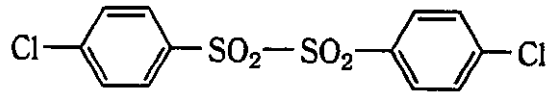
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

50

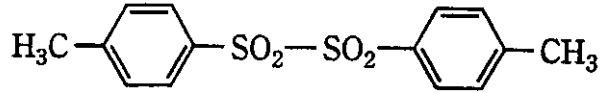
具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 1 2 】

【 化 5 1 】

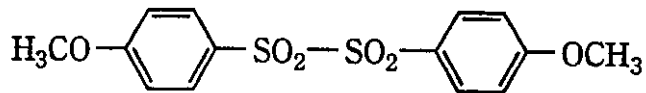


(PAG5-1)

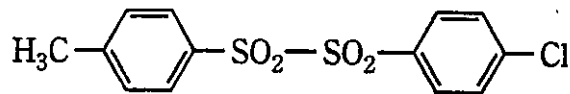


(PAG5-2)

10

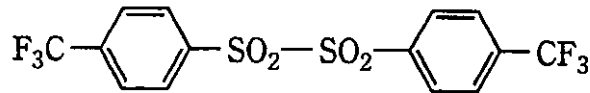


(PAG5-3)

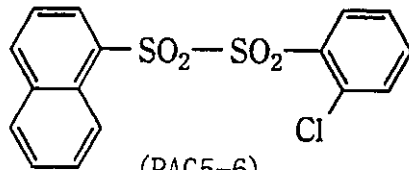


(PAG5-4)

20

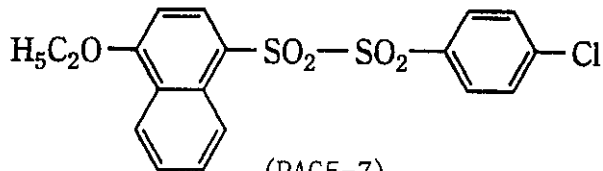


(PAG5-5)

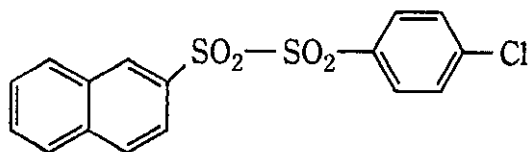


(PAG5-6)

30



(PAG5-7)

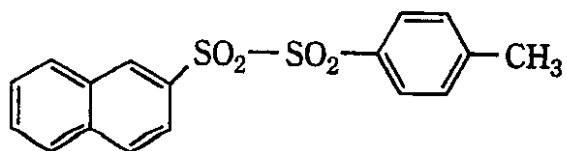


(PAG5-8)

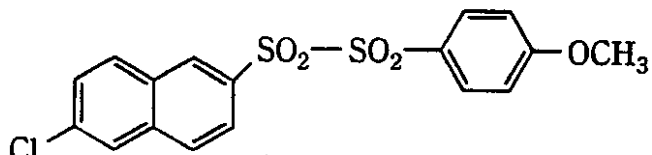
40

【 0 1 1 3 】

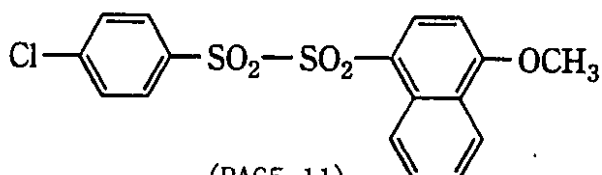
【 化 5 2 】



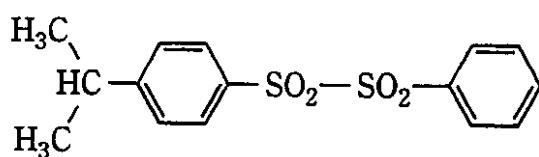
(PAG5-9)



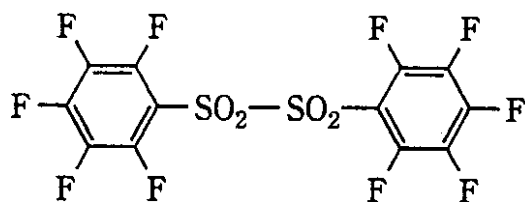
(PAG5-10)



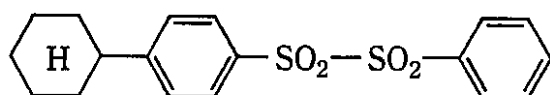
(PAG5-11)



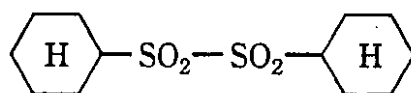
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



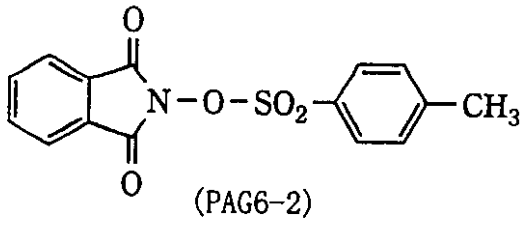
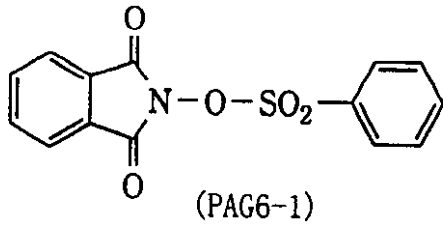
(PAG5-15)

10

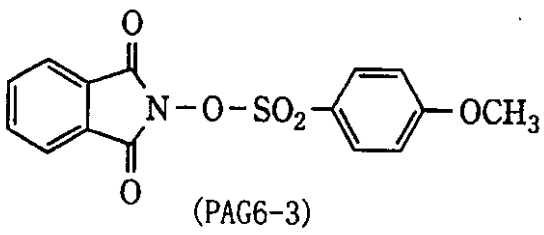
20

30

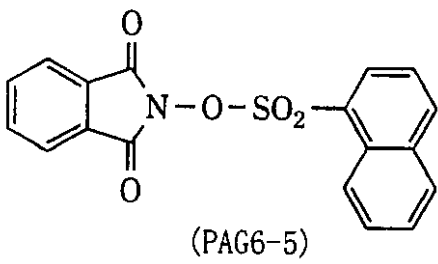
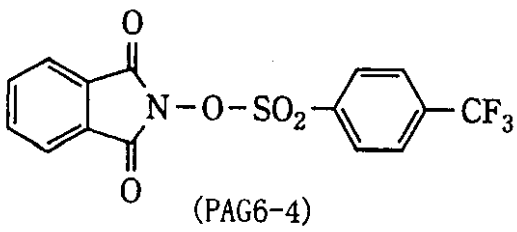
40



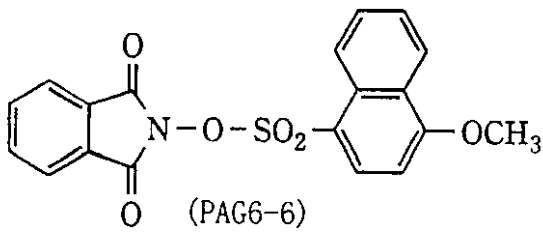
10



20



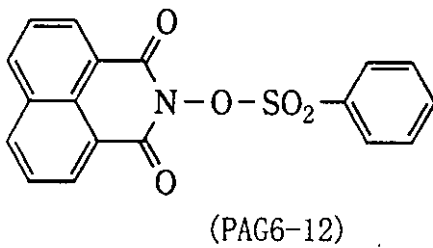
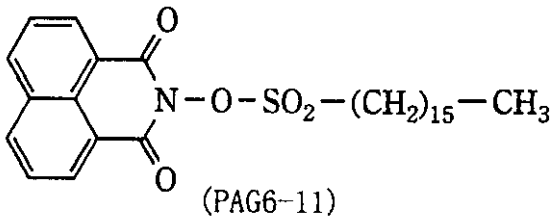
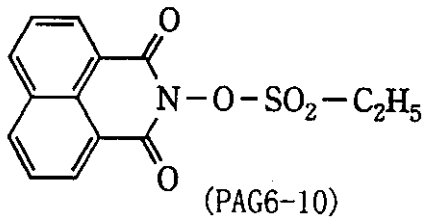
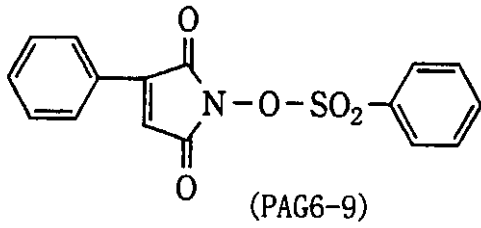
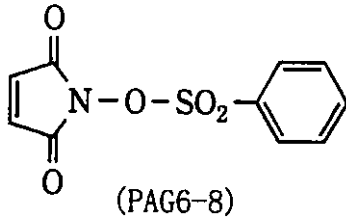
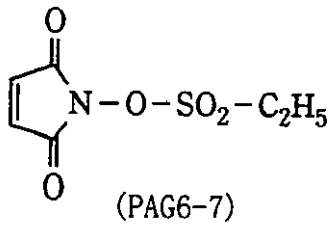
30



40

【 0 1 1 5 】

【 化 5 4 】



10

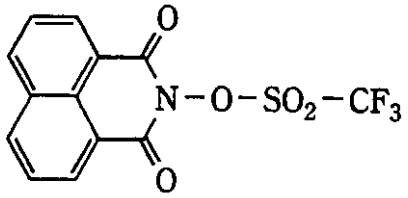
20

30

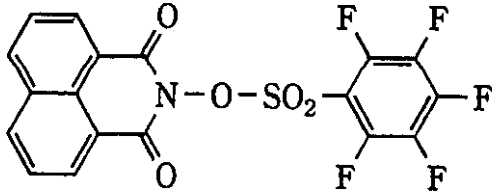
40

【 0 1 1 6 】

【 化 5 5 】

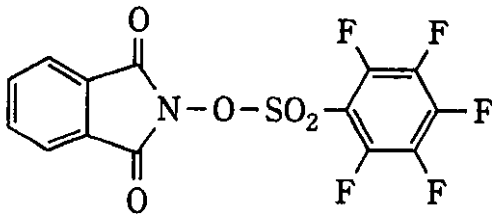


(PAG6-13)



(PAG6-14)

10

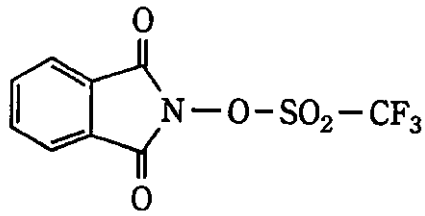


(PAG6-15)

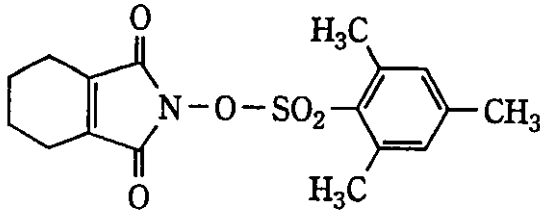
20

【 0 1 1 7 】

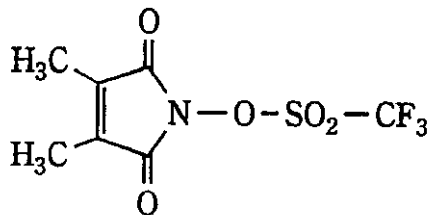
【 化 5 6 】



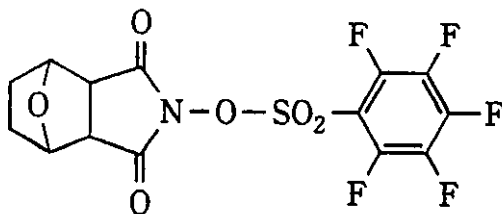
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

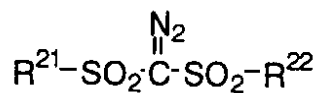
【 0 1 1 8 】

(4) 下記一般式 (P A G 7) で示されるジアゾジスルホン誘導体化合物。

(P A G 7)

【 0 1 1 9 】

【 化 5 7 】



【 0 1 2 0 】

ここで R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。

ここでアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 20 までの直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基もしくはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基としては、炭素数 6 ~ 10 の置換基を有していても良いアリール基が好ましい。ここで置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキ

10

20

30

40

50

シル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アセチル基などが挙げられる。

【0121】

ジアゾスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1 - メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1 - メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ヘプチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(オクチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ノニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(デシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ドデシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3 - メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 5 - ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3, 4 - ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4, 6 - トリフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - ニトロフェニルスルホニル)ジアゾメタン。

10

20

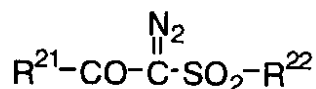
【0122】

(5) 下記一般式(PAG8)で示されるジアゾケトスルホン誘導体化合物。

(PAG8)

【0123】

【化58】



30

【0124】

ここでR²¹、R²²は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。これらの置換基の具体例としては、上記(PAG-7)のものと同じものをあげることができる。

【0125】

ジアゾケトスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

メチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、メチルスルホニル-4 - プロモベンゾイル-ジアゾメタン、エチルスルホニル-4 - プロモベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-ベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-2 - メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3 - メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4 - メチルフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3 - メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4 - メトキシフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-3 - クロロベンゾイル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4 - クロロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-3 - クロロベンゾイル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4 - クロロフェニル-ジアゾメタン、フェニルスルホニル-4 - フルオロフェニル-ジアゾメタン、トリルスルホニル-4 - フルオロフェニル-ジアゾメタン。

40

【0126】

50

上記の中でも、活性光線または放射線の照射により分解して有機スルホン酸を発生する化合物が好適に使用できる。これにより、解像力がより良好となり、レジスト性能の再現性が良好となる。ここで、有機スルホン酸としては、有機基を有するスルホン酸であり、その有機基としては、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いナフチル基等が挙げられる。その置換基としては、炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。有機基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*i*-アミル基、*t*-アミル基、*s*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基等の置換アルキル基、フェニル基、トシル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換フェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、メトキシナフチル基、クロロフェニル基、プロモナフチル基、ヨードナフチル基等の置換ナフチル基が挙げられる。この有機基の中でもフッ素原子を有する基が特に好ましい。

10

【0127】

この様な化合物としては、以下の(B1)～(B6)の化合物が挙げられる。これらの(B1)～(B6)の化合物は、前述の一般式(PAG-1)～(PAG-8)で示される化合物のうち有機スルホン酸を発生するものに相当する。

20

【0128】

(B1)有機スルホン酸アニオンをカウンターアニオンとして有するスルホニウム塩化合物

(B2)有機スルホン酸アニオンをカウンターアニオンとして有するヨードニウム塩化合物

(B3)有機ジスルホン誘導体化合物

(B4)イミノスルホネート誘導体化合物

(B5)ジアゾジスルホン誘導体化合物

(B6)ジアゾケトスルホン誘導体化合物

30

【0129】

光酸発生剤としては、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する(B-3)～(B-6)化合物が、レジストパターンの解像力が良好になることから好ましく、特にフッ素化有機スルホン酸を発生する(B-3)～(B-6)化合物は感度が高く好ましい。

【0130】

これらの(B)光酸発生剤の添加量は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。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添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

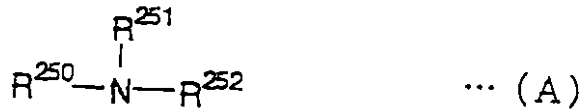
40

【0131】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(D)有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、以下の構造を有する化合物が挙げられる。

【0132】

【化59】

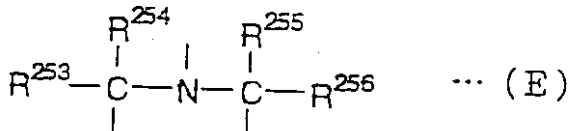


【0133】

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

【0134】

【化60】



【0135】

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

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

【0136】

好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチ

10

20

30

40

50

ルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリン、1, 5 - ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ - 7 - エン、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - ヒドロキシエチルモルホリン、N - ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11 - 52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報〔0005〕に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0137】

特に好ましい具体例は、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 (DBU)、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4 - ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 -

【0138】

中でも、1, 5 - ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ - 7 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0139】

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001 ~ 10重量%、好ましくは0.01 ~ 5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0140】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(E)の界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有する。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤が特に好ましい。

【0141】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号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。

【0142】

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(トロイケミカル社製)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。

【 0 1 4 3 】

他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン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。

10

【 0 1 4 4 】

(E) 界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常 0 . 0 0 1 重量% ~ 2 重量%、好ましくは 0 . 0 1 重量% ~ 1 重量%である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【 0 1 4 5 】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、通常、上記 (A) 成分、(B) 成分を溶解する溶剤を含有する。その溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、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等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヘプタノン、 ϵ -ブチロラクトン、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等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル等のピルピン酸アルキルエステル類、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれる少なくとも 1 種の溶剤を用いて塗布される。

20

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、固形分濃度としては通常 0 . 5 ~ 2 0 重量%であり、好ましくは 3 ~ 1 5 重量%であり、より好ましくは 5 ~ 1 2 重量%である。

【 0 1 4 6 】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、およ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。

本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は 0 . 4 ~ 1 . 5 μ m が好ましい。

30

40

【 0 1 4 7 】

上記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、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは 2 5 0 nm 以下、より好ましくは 2 2 0 nm 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 (2 4 8 nm)、ArFエキシマレーザー (1 9 3 nm)、F₂エキシマレーザー (1 5 7 nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー (1 9 3 nm) が好ましい。

【 0 1 4 8 】

50

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト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、ピペ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。

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

10

【0149】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比（下層と上層レジストとのエッチング速度比）は10～100と充分大きく取ることができる。

また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FH*i*シリーズあるいはオーリン社製O*i*Rシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレイ法等により塗布することにより行なわれる。

20

【0150】

得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

30

【0151】

次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホットエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマアッシングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平坂形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。

40

さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

【0152】

本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトレジスト操作においてなんら変質（硬化等）されていないので、各公知

50

のフォトリソグ自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0153】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

合成例(1) 樹脂(1)～樹脂(6)の合成

アリルトリメチルシラン11.4g、無水マレイン酸9.8g、t-ブチルメタアクリレート9.7g、 γ -アクリロイロキシ- β -ジメチル- ϵ -ブチロラクトン5.0gを乾燥THF36mlに加え、窒素気流下完全に溶解させた。その後、和光純薬(株)製開始剤V-59を前記モノマーの総モル数の0.33mol%加え、窒素気流下65℃に加熱した。

10

【0154】

20時間反応させた後、反応混合物をヘキサン450ml中に滴下し、析出した白色粉末を濾過後、室温で1時間減圧乾燥させた。その後白色粉末を乾燥THF36mlに溶解させ、再びヘキサン450ml中に滴下し、析出した白色粉末を濾過後、40℃で16時間減圧乾燥させ、樹脂(1)を得た。

得られた樹脂(1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で14200であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPC面積比で4%であった。

20

【0155】

上記と同様の方法で樹脂(2)～(6)を得た。

樹脂(1)～樹脂(6)各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下の構造式と表1に示す。

【0156】

合成例(2) 樹脂(7)の合成

アリルトリメチルシラン11.4g、無水マレイン酸9.8g、t-ブチルメタアクリレート9.7g、エトキシエチルメタアクリレート4.31gを乾燥THF36mlに加え、窒素気流下完全に溶解させた後、合成例(1)と全く同様にして樹脂(7)を得た。

得られた樹脂(7)の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で13500であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPC面積比で3%であった。

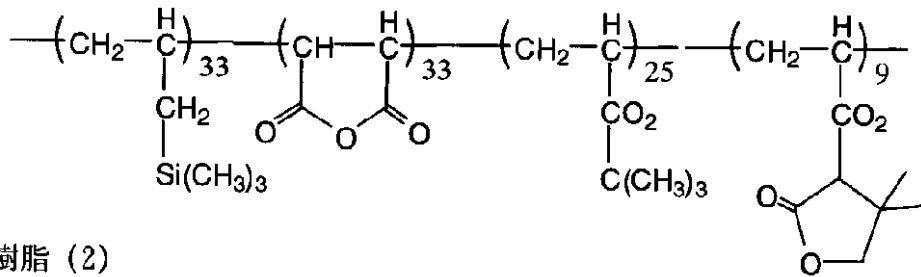
30

樹脂(7)の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下の構造式と表1に示す。

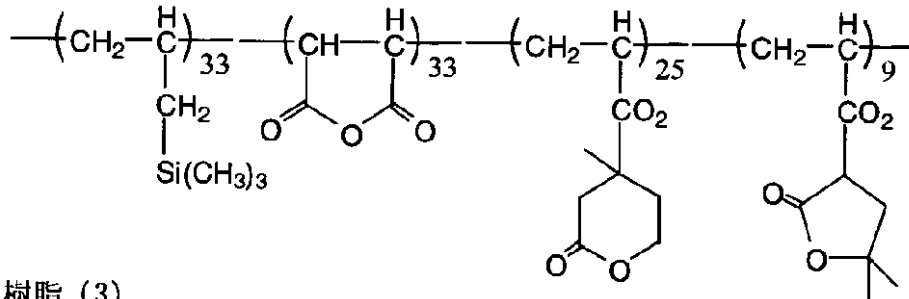
【0157】

【化61】

樹脂 (1)

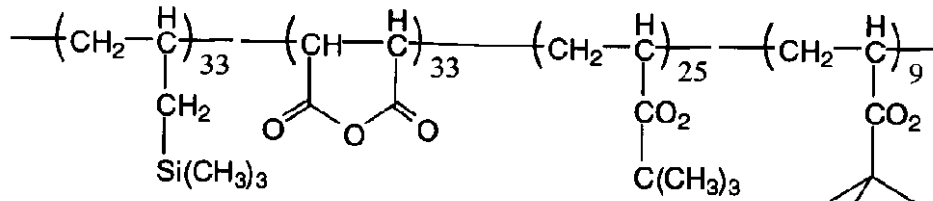


樹脂 (2)



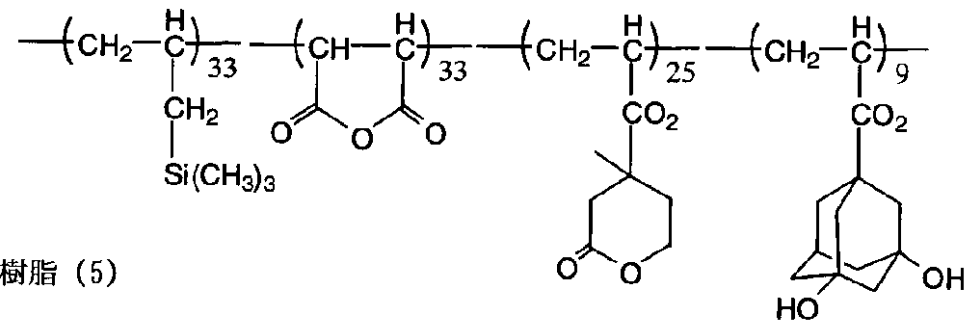
10

樹脂 (3)



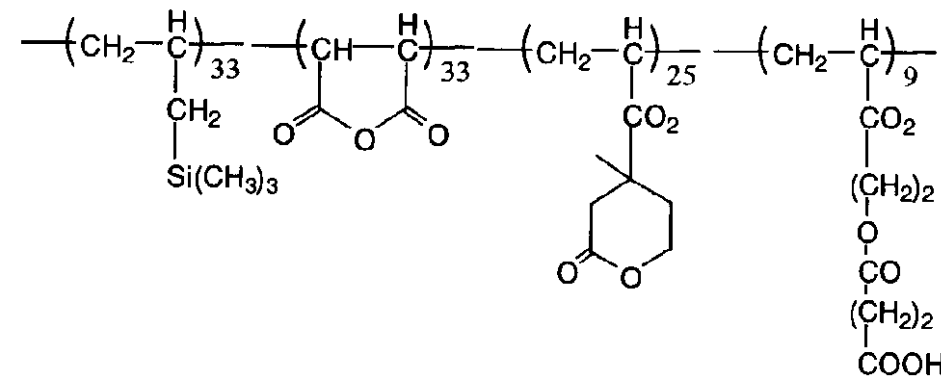
20

樹脂 (4)



30

樹脂 (5)

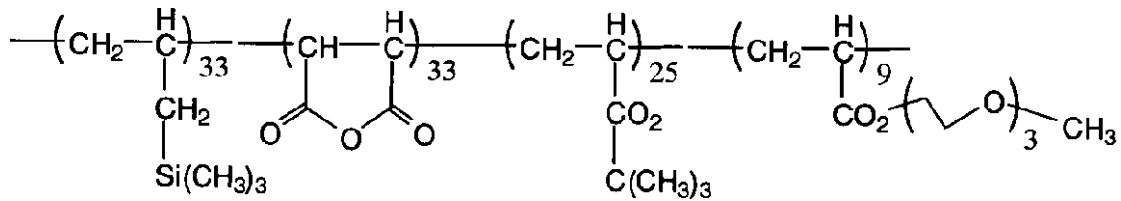


40

【 0 1 5 8 】

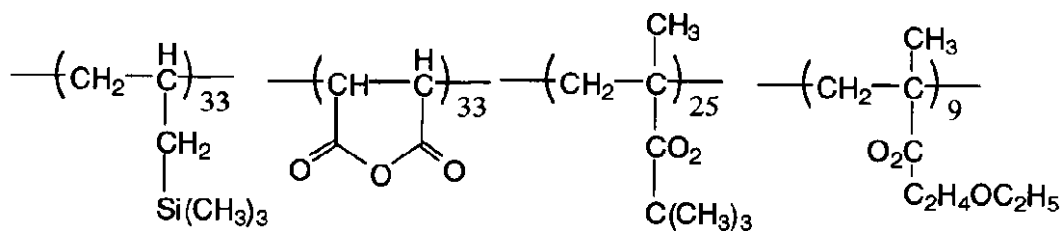
【 化 6 2 】

樹脂 (6)



10

樹脂 (7) : 比較用



20

【0159】

(実施例1)

酸分解性樹脂 (A) 成分として樹脂 (1)	2 g、	
露光により酸を発生する化合物成分として (2, 4, 6-トリメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム-ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート	0.12 g、および	
DBU	0.012 g、	30
下記記載の界面活性剤W-1	0.003g	

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.2gに溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過した。

【0160】

シリコンウエハーにFHi-028Dレジスト(フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト)をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒バークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したシリコン含有レジスト組成物を塗布、90℃、90秒バークして0.20μmの膜厚で塗設した。

40

【0161】

こうして得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパーに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.14μmのライン/スペースが解像していた(解像力)。ラフネスは、評価Aであった。

【0162】

ラフネスは、0.15μmのラインアンドスペースパターンにおけるラインエッジ部分の

50

ラフネス（凹凸）の大きさをSEMにて観察して目視評価した。良好な方から順にA, B, Cの3段階で評価し、ラインエッジにラフネス（凹凸）が殆ど見られないものをAとし、ラインエッジにラフネス（凹凸）が少し見られるものをBとし、ラインエッジにラフネス（凹凸）が明らかに見られるものをCとした。

【0163】

現像欠陥数評価のため、6インチのBare Si基板上に実施例（1）で調整したレジスト液を0.5 μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140、60秒間乾燥し、次に0.35 μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1.3）のテストマスクを介してNikonステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を120で90秒間行った。引き続き2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液（2.38%）で60秒間のバトル現像後、純水で30秒間水洗し、スピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルイー・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。結果は50であった。

10

【0164】

（実施例2～6）

実施例1におけるレジスト組成物の代わりに、それぞれ表1に示した処方のレジスト組成物を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジスト組成物を調整し、実施例1と同様にして露光、現像処理を行った。また、解像力、ラインエッジラフネス、現像欠陥数評価を行った。得られた性能について表2に示した。ただし、実施例5および6は参考例である。

20

【0165】

（比較例1）

実施例1におけるレジスト組成物の代わりに、表1の比較例1に示した処方のレジスト組成物を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジスト組成物を調整し、実施例1と同様にして露光、現像処理を行った。また、解像力、ラインエッジラフネス、現像欠陥数評価を行った。得られた性能について表2に示した。

【0166】

また、界面活性剤としては、

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

30

W-2：メガファックR08（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KP-341（信越化学工業（株）製）

を表す。有機塩基性化合物としては、

DBU：1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

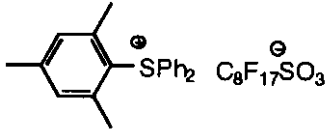
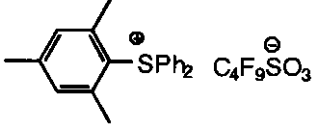
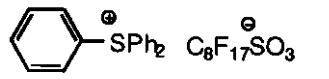
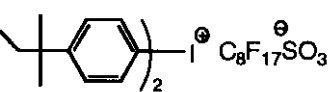
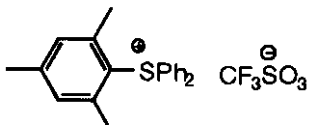
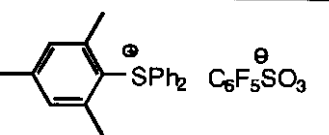
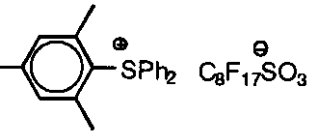
TPI：2,4,5-トリフェニルイミダゾール

DBN：1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、

DMAP：4-ジメチルアミノピリジン

【0167】

【表1】

実施例	(A) 樹脂成分		(B) 光酸発生剤	(C) 溶剤	(D) 有機塩基 化合物	(E) 界面 活性剤
	構造	分子量				
1	樹脂(1)	14200	 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	PGMEA	DBU	W-1
2	樹脂(2)	14700	 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	PGMEA	DBU	W-1
3	樹脂(3)	13200	 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	PGMEA	DBN	W-2
4	樹脂(4)	14600	 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	PGMEA	DBN	W-2
5	樹脂(5)	15000	 CF_3SO_3^-	PGME	TPI	W-3
6	樹脂(6)	12800	 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$	PGME	DMAP	W-3
比較例						
1	樹脂(7)	13500	 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	PGMEA	DBU	W-1

10

20

30

【 0 1 6 8 】

【 表 2 】

	解像力(μm)	現像欠陥(デフェクト)の数	ラフネス
実施例1	0.14	50	A
実施例2	0.14	46	A
実施例3	0.14	72	A
実施例4	0.15	55	A
実施例5	0.15	63	B
実施例6	0.15	64	B
比較例1	0.18	158	C

10

【0169】

上記結果をみると、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、解像力、現像欠陥数評価およびラフネスにおいて優れた性能を示した。

【0170】

【発明の効果】

20

本発明により、半導体デバイスの製造において、高解像力を有し、ラインパターンのエッジラフネスが少なく、現像欠陥の少ないポジ型フォトリソ組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 43/04 (2006.01) C 0 8 L 43/04
G 0 3 F 7/075 (2006.01) G 0 3 F 7/075 5 1 1
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 安波 昭一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 3 1 5 4 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 1 1 4 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 2 6 5 4 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 2 2 1 2 5 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 1 0 5 1 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 3 8 1 5 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/00-7/42