

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4226808号  
(P4226808)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

請求項の数 10 (全 125 頁)

(21) 出願番号 特願2001-209543 (P2001-209543)  
 (22) 出願日 平成13年7月10日 (2001. 7. 10)  
 (65) 公開番号 特開2002-90987 (P2002-90987A)  
 (43) 公開日 平成14年3月27日 (2002. 3. 27)  
 審査請求日 平成17年11月29日 (2005. 11. 29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-211642 (P2000-211642)  
 (32) 優先日 平成12年7月12日 (2000. 7. 12)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 藤森 亨  
 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 河邊 保雅  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

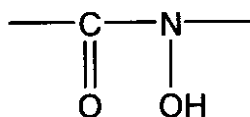
【請求項 1】

(A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、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、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 下記一般式 (I) で表される部分構造を分子内に少なくとも一つ有する含窒素化合物

【化 1】



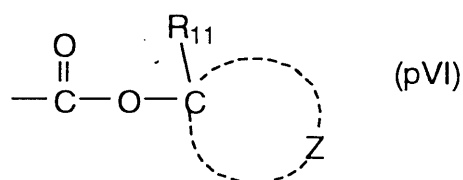
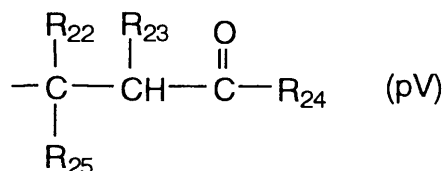
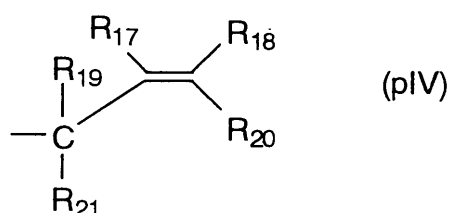
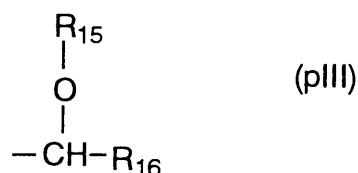
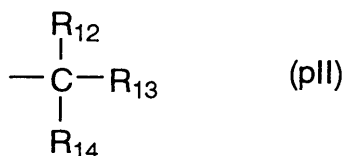
一般式 (I)

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

(A) の樹脂が、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と下記一般式 (II) で示される繰り返し単位とを群として、当該群から選択される少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}_{11}$ 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 $\text{sec}$ -ブチル基を表し、 $\text{Z}$ 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、もしくは $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 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、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{21}$ 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

10

20

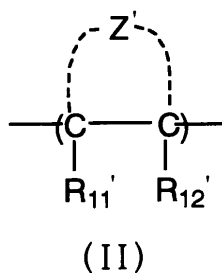
30

40

50

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

【化3】



10

式(II)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。

【請求項3】

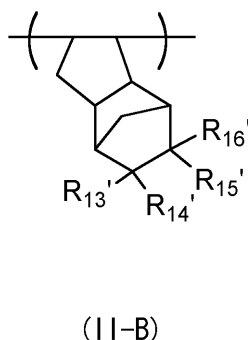
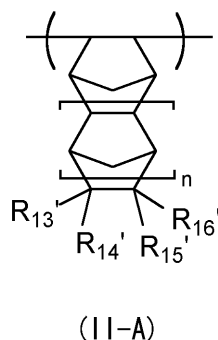
前記一般式(II)における $Z'$ が、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項4】

前記一般式(II)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】



30

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、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

40

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

$A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

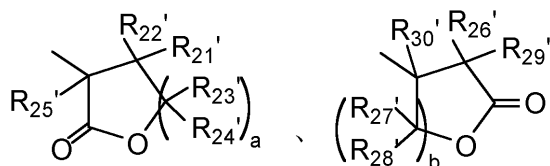
$R_6$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$n$ は0又は1を表す。

$-Y$ 基；

50

## 【化 5】

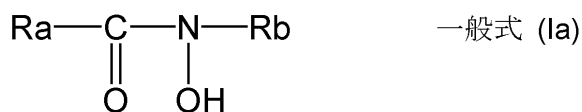


( - Y 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a , b は 1 又は 2 を表す。)

## 【請求項 5】

前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( I a ) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 6】



20

一般式 ( I a ) において、R a は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

R b は、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Ra}$  ( 上記 R a と同様のものである。以下、同様 ) 又は  $-\text{N}=\text{N}-\text{Ra}$  を表す。

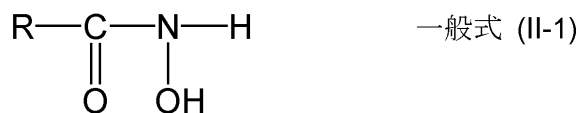
一般式 ( I a ) において、左端に有る R a と右端に有る R b とは互いに結合して環を形成してもよい。

## 【請求項 6】

30

前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( II - 1 ) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 7】



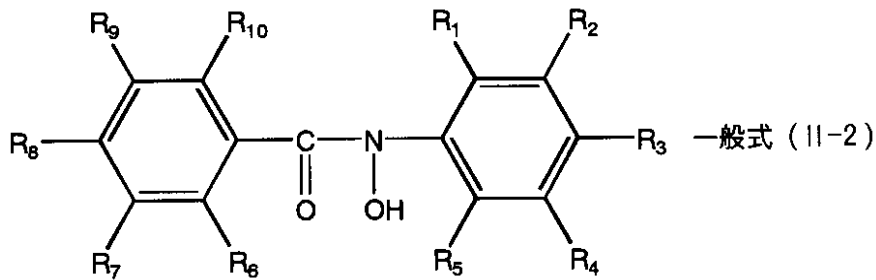
40

一般式 ( II - 1 ) において、R は炭素数 1 から 20 の一価の有機残基を表す。

## 【請求項 7】

前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( II - 2 ) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 8】



【一般式 (II-2) において  $R_1 \sim R_{10}$  は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。】

## 【請求項 8】

分子量が 2000 以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 9】

220 nm 以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。

特に本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外線（エキシマレーザ等を含む）、電子線、X 線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用し、半導体集積回路の製作に好適に用いられるものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、IC や LSI などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行なわれている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、さらに KrF エキシマレーザ光に、というように短波長化の傾向が見られる。現在では、エキシマレーザ光を用いるリソグラフィがこの分野における重要な加工技術となっており、かかるエキシマレーザリソグラフィプロセスに適したレジストとして化学増幅型レジストが採用されている。

## 【0003】

化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光など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ることにより基板上にパターンを形成させる材料である。化学増幅型レジストは、高い感度と解像性を有し、少量の放射線放射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」という）で像形成できるという利点を有している。

## 【0004】

上記ポジ型化学増幅レジストは、1 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る 3 成分系と、2 酸との

10

20

30

40

50

反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる２成分系、さらに ３ 酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリッド系に大別できる。これら２成分系、３成分系、ハイブリッド系のポジ型化学増幅レジストにおいては、いずれも露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【０００５】

化学増幅型レジストを用いたリソグラフィにおいては、一般的に、感度、解像力、プロファイル、塗布性、耐熱性、ドライエッチング耐性、密着性、基板依存性、耐環境安定性（例えば、引き置き時間変動によるレジスト寸法安定性）、及び焦点深度（例えば、放射線照射時の焦点ずれに対するパターン形成性）等の諸特性に優れたフォトレジストが求められ、添加剤による性能改良のための工夫がこれまでに多く開示されている。

10

【０００６】

化学増幅型ポジレジストは、その特有の反応機構から、酸補足剤を添加することにより、発生した酸の拡散性を防止してレジスト特性、特に環境安定性を向上させる試みがなされている。例えば特開平５－１２７３６９号、同５－２３２７０６号、同５－２４９６６２号、同５－２８９３２２号、同６－３１７９０２号、同７－９２６７８号、同７－１２０９２９号等が開示されている様に有機アミンを添加したものが提案されている。しかしながらアミンを添加すると解像力は向上するものの感度が低下するという問題がある。

【０００７】

20

他方、感度向上、レジストパターン形状の改善などを目的とし、化学増幅レジスト組成物に各種の化合物を添加することが試みられている。例えば、特開平５－１８１２７９号、同７－９２６７９号、同９－６００１号、同６－６００２号、同９－６００３号、米国特許５９５５２４０号、同５９４８５８９号、欧州特許６７９９５１号等にはカルボン酸を添加することが開示されており、また、特開平４－１３４３４５号、同４－２１７２５１号、同７－１８１６８０号、同８－２１１５９７号、米国特許５６８８６２８号、同５９７２５５９号等には芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加することが開示されており、特開平５－１８１２６３号、同７－９２６８０号にはスルホンアミド化合物を添加することが開示されている。

【０００８】

30

さらに、解像力、露光ラチチュード、密着性、基板依存性などのレジスト特性を改良するための工夫も開示されている。例えば特開平９－５９８７号、米国特許５７７０３４３号、欧州特許７４９０４４号にはホルムアミドやアセトアミド化合物の添加によりパターン倒れを防止する方法が開示されており、特開平１１－４４９５０号にはコハク酸イミドやフタルイミドなどの含窒素化合物を添加することにより基板依存性を改良することが開示されている。特開平５－２３２７０６号、同６－１１８３５号、同６－２４２６０６号、同６－２６６１００号、同７－３３３８５１号、同７－３３３８４４号、米国特許５６６３０３５号、欧州特許６７７７８８号には露光により塩基性が低下する化合物（フォトベース）を添加することにより耐環境安定性（例えば、引き置き時間変動によるレジスト寸法安定性）、解像力、焦点深度などを改良する方法が開示されている。

40

さらに、特開平９－２９７３９６号では２成分系化学増幅レジストに特定の低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加し解像度、焦点深度を改良する工夫が開示されている。

【０００９】

ところが以上のような技術でも、遠紫外線露光用フォトレジスト組成物においては、ラインエッジラフネスの性能に関して不十分な点が多く、改善が必要とされていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面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見たときにエッジが凸凹に見えることを言う。この凸凹がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる為歩留りを低下させる。

特にレジストパターンサイズがクォーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフ

50

ネスの改善の要求が高まってきているが、改善の指針はこれまでほとんど開示されていなかった。

更に、プロファイル、現像欠陥についても問題があった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来のフォトリソスト組成物の公知技術では、パターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られず、また現像欠陥の問題が見られるため、更なる改良が望まれていた。

従って、本発明の目的は、パターンのエッジラフネスが改良され、現像欠陥の問題も改善された、優れたレジストパターンプロファイルが得られるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

10

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂及び特定の含窒素化合物を組み合わせることによって目的が達成されることを知り本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【 0 0 1 2 】

( 1 ) ( A ) 脂肪族環状炭化水素基を有し、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、

20

( B ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

( C ) 下記一般式 ( I ) で表される部分構造を分子内に少なくとも一つ有する含窒素化合物

【 0 0 1 3 】

【化 9】



30

【 0 0 1 4 】

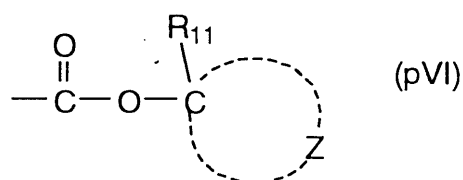
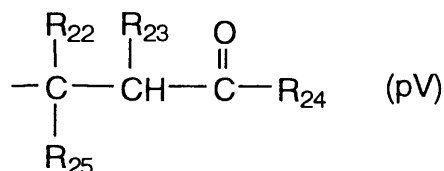
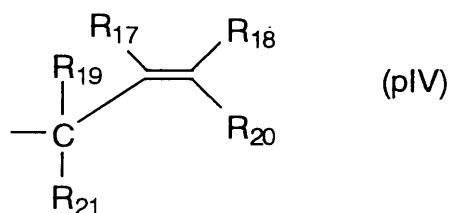
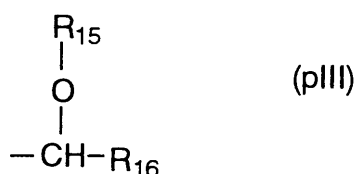
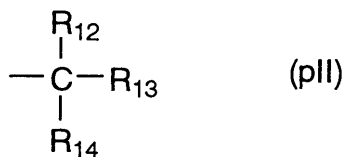
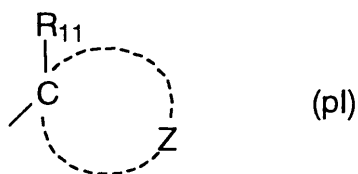
を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 5 】

( 2 ) ( A ) の樹脂が、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返し単位と下記一般式 ( II ) で示される繰返し単位とを群として、当該群から選択される少なくとも 1 種を含有することを特徴とする前記 ( 1 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 6 】

【化 1 0】



【 0 0 1 7 】

(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<sub>12</sub> ~ R<sub>16</sub>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<sub>12</sub> ~ R<sub>14</sub>のうち少なくとも 1 つ、もしくは R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub> ~ R<sub>21</sub> 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<sub>17</sub> ~ R<sub>21</sub> 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<sub>19</sub>、R<sub>21</sub> 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。

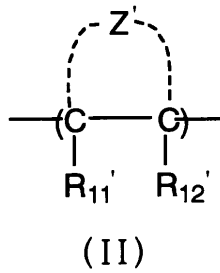
R<sub>22</sub> ~ R<sub>25</sub>は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub> ~ R<sub>25</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す



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

【 0 0 1 8 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 1 9 】

式 (II) 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。

【 0 0 2 0 】

(3) 前記一般式 (II) における  $Z'$  が、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有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする前記 (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

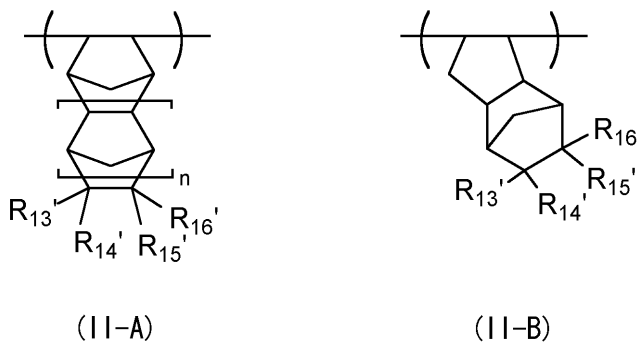
20

【 0 0 2 1 】

(4) 前記一般式 (II) が、下記一般式 (II - A) 又は一般式 (II - B) であることを特徴とする前記 (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 2 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 2 3 】

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、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

40

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

$A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。

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

$R_5$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-Y$ 基を

50

表す。

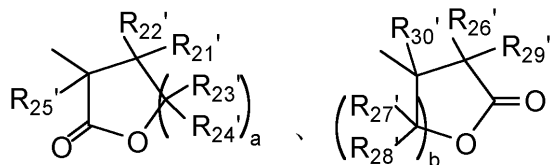
$R_6$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$n$  は 0 又は 1 を表す。

- Y 基；

【 0 0 2 4 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 2 5 】

( - Y 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$  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す。 $a, b$  は 1 又は 2 を表す。)

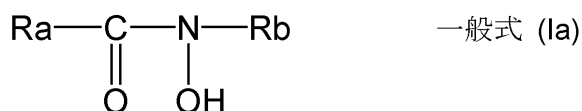
【 0 0 2 6 】

( 5 ) 前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( I a ) で表される化合物であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

【 0 0 2 7 】

【 化 1 4 】



30

【 0 0 2 8 】

一般式 ( I a ) において、 $R_a$  は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

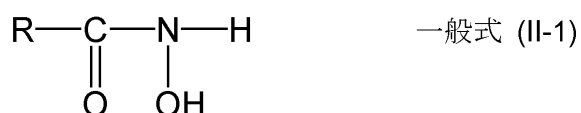
$R_b$  は、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_a$  ( 上記  $R_a$  と同様のものである。以下、同様 ) 又は  $-\text{N}=\text{N}-\text{R}_a$  を表す。一般式 ( I a ) において、左端に有る  $R_a$  と右端に有る  $R_b$  とは互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 2 9 】

( 6 ) 前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( II - 1 ) で表される化合物であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 5 】



【 0 0 3 1 】

一般式 ( II - 1 ) において、 $R$  は炭素数 1 から 20 の一価の有機残基を表す。

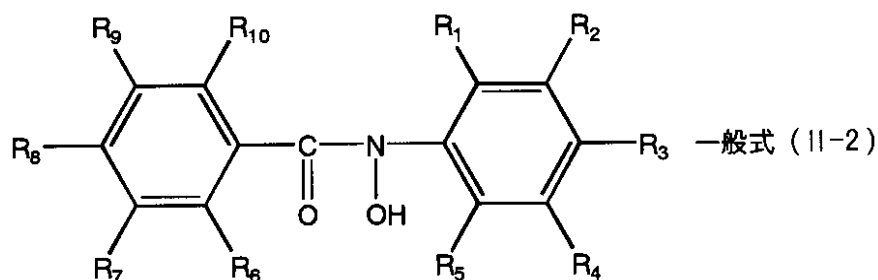
50

## 【 0 0 3 2 】

( 7 ) 前記 ( C ) の含窒素化合物が、下記一般式 ( II - 2 ) で表される化合物であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 3 3 】

## 【 化 1 6 】



10

## 【 0 0 3 4 】

[ 一般式 ( II - 2 ) において  $R_1 \sim R_{10}$  は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。 ]

## 【 0 0 3 5 】

( 8 ) 分子量が 2 0 0 0 以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに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レジスト組成物。

20

## 【 0 0 3 6 】

( 9 ) 2 2 0 nm 以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 8 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 3 7 】

以下に好ましい態様を記載する。

( 1 0 ) ( D ) 含窒素塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 9 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

( 1 1 ) ( E ) フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤をさらに含有することを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 1 0 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

## 【 0 0 3 8 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

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

## 【 0 0 3 9 】

本発明の ( A ) 酸分解性樹脂としては、脂肪族環状炭化水素基を有し、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、上記一般式 ( 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上記一般式 ( II ) 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。

40

## 【 0 0 4 0 】

一般式 ( p I ) ~ ( p VI ) において、 $R_{12} \sim R_{25}$  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。

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

50

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。

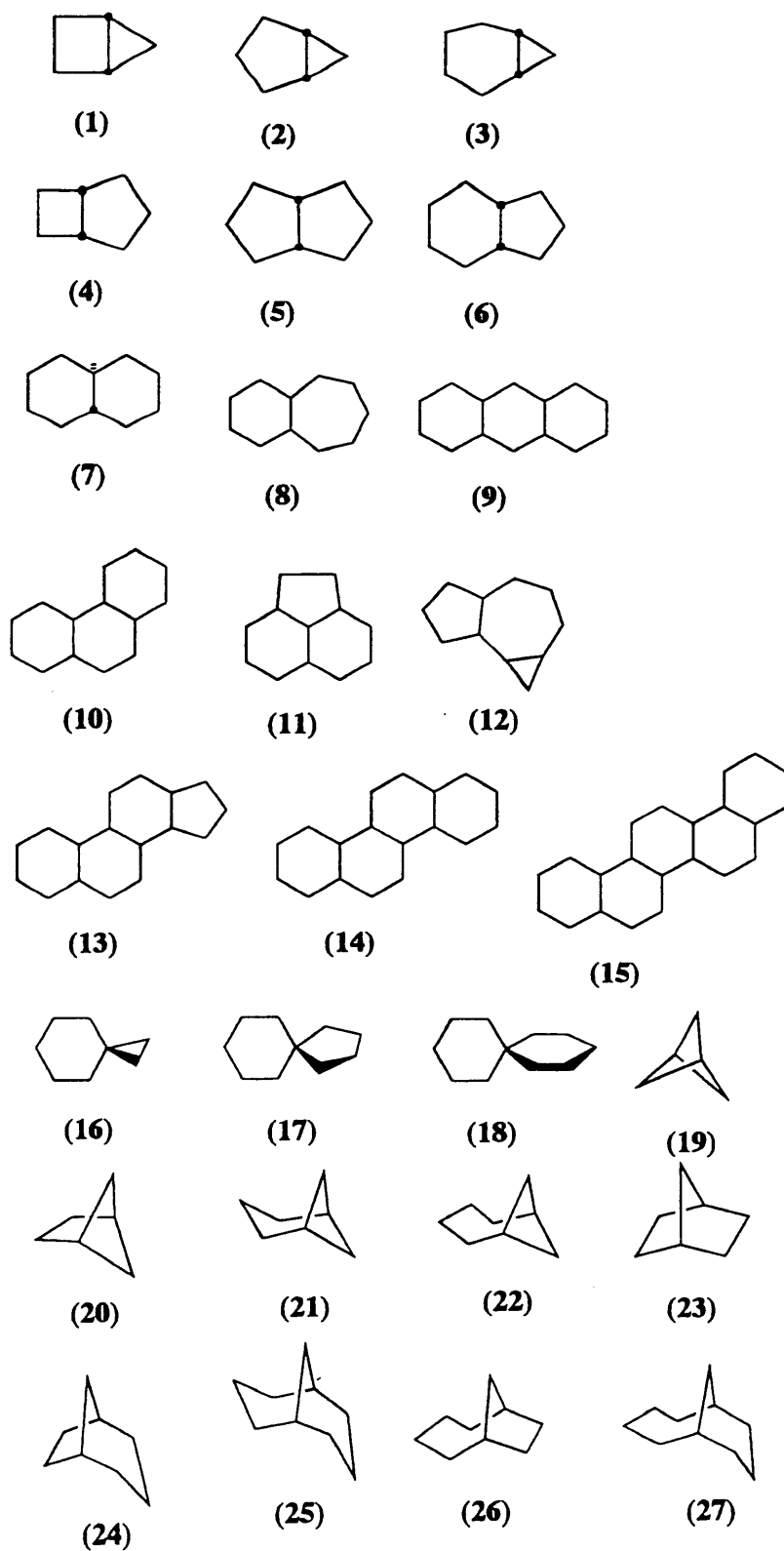
【0041】

$R_{11} \sim R_{25}$ 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。

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。

【0042】

【化17】



10

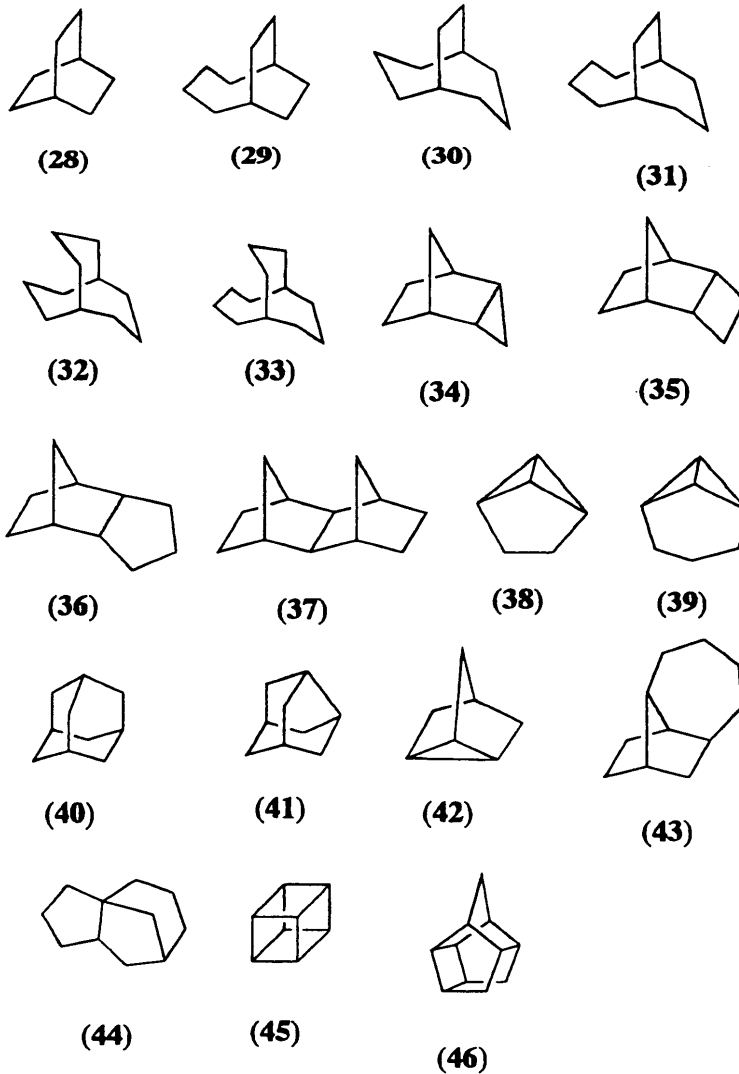
20

30

40

【 0 0 4 3 】

【 化 1 8 】



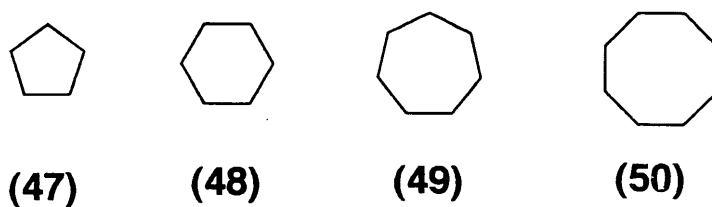
10

20

【 0 0 4 4 】

30

【 化 1 9 】



【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

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、カルボキシ基、アルコ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 個のものを挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

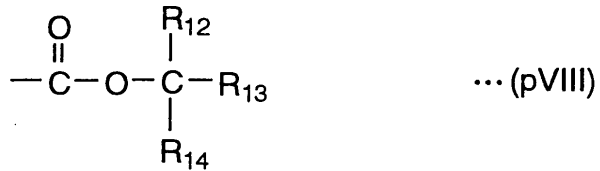
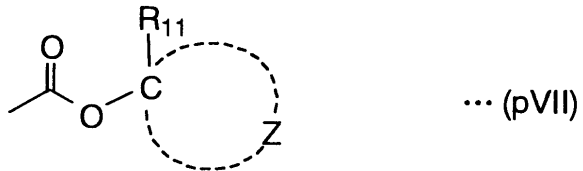
上記樹脂における一般式 ( p I ) ~ ( p V I ) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

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。

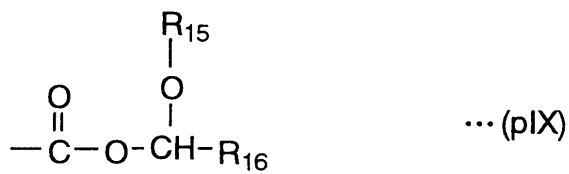
上記樹脂における一般式 ( p I ) ~ ( p V I ) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 ( p V I I ) ~ ( p X I ) で表される基が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

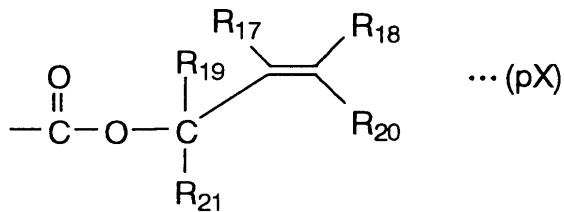
【 化 2 0 】



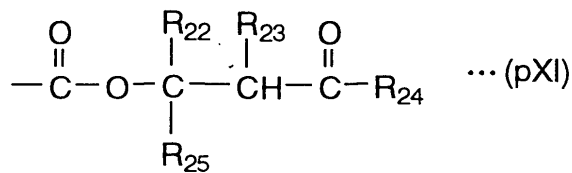
10



20



30



40

## 【 0 0 4 9 】

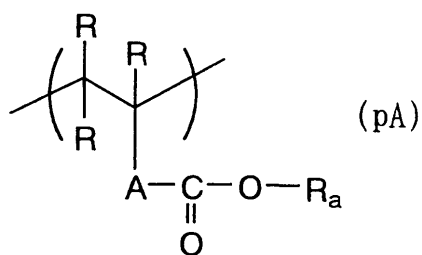
ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに $\text{Z}$ は、それぞれ前記定義に同じである。

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ましい。

## 【 0 0 5 0 】

## 【 化 2 1 】





## 【 0 0 5 1 】

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、スルホンアミド基、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<sub>a</sub>は、上記式 ( p I ) ~ ( p VI ) のいずれかの基を表す。

## 【 0 0 5 2 】

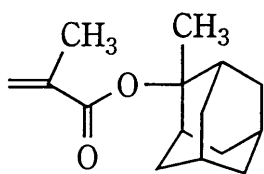
以下、一般式 ( p A ) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

## 【 0 0 5 3 】

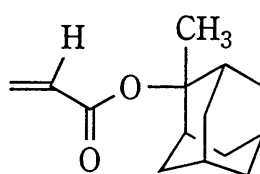
20

## 【 化 2 2 】

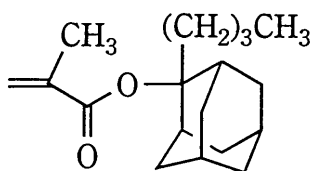
1



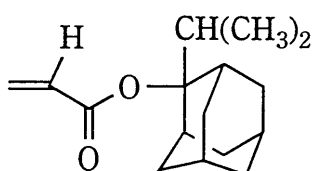
2



3

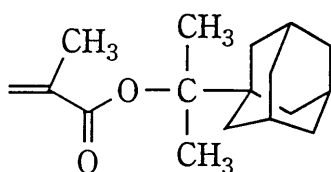


4

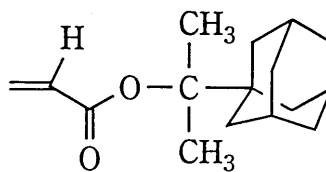


10

5

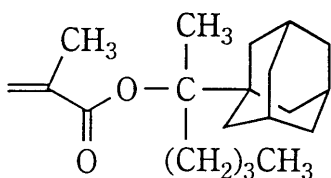


6

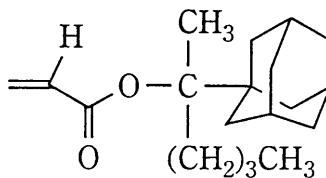


20

7



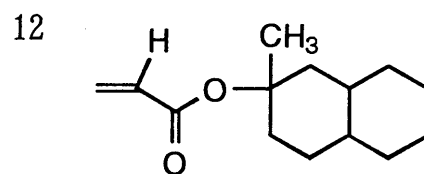
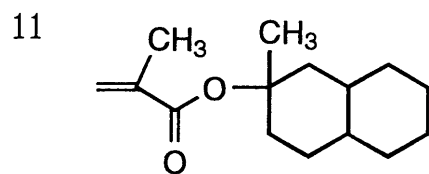
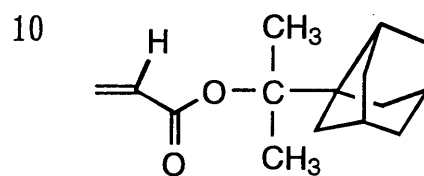
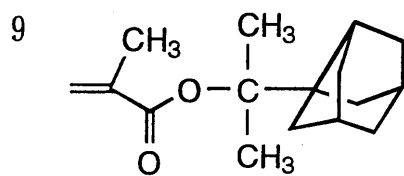
8



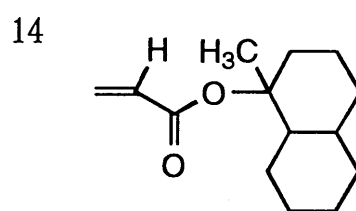
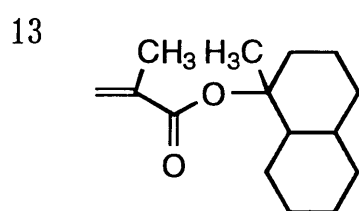
30

【 0 0 5 4 】

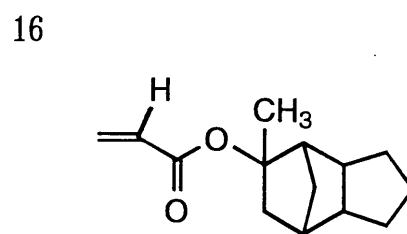
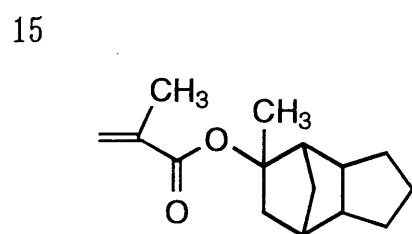
【 化 2 3 】



10



20

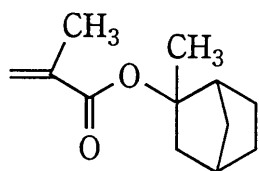


30

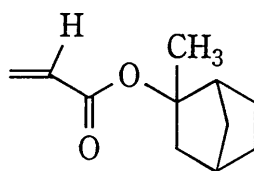
【 0 0 5 5 】

【 化 2 4 】

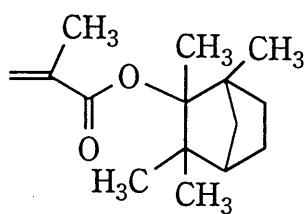
17



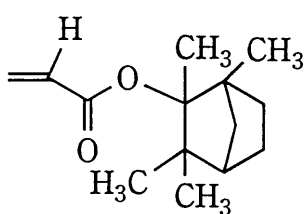
18



19

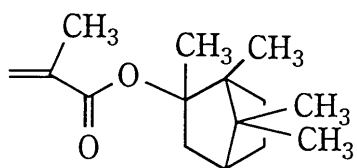


20

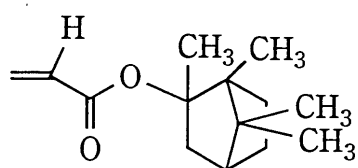


10

21

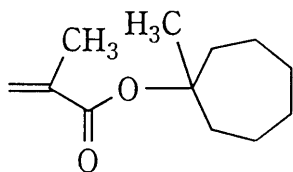


22

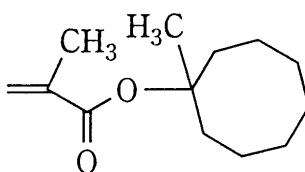


20

23



24

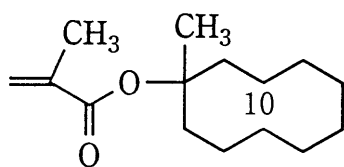


30

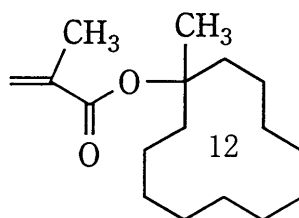
【 0 0 5 6 】

【 化 2 5 】

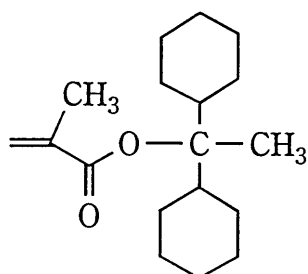
25



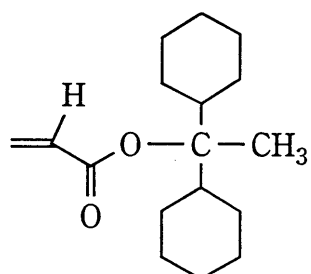
26



27

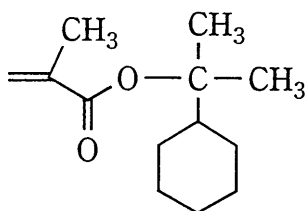


28

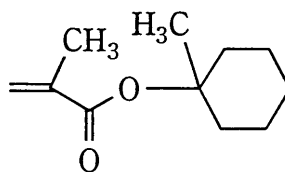


10

29



30



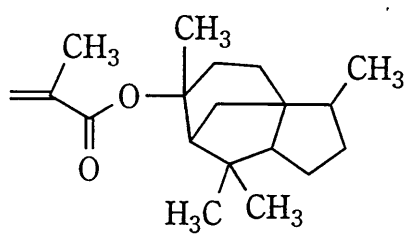
20

【 0 0 5 7 】

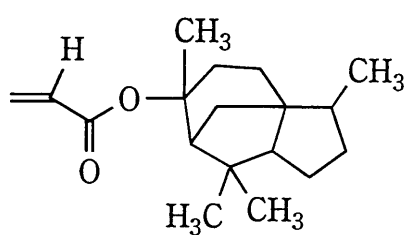
【 化 2 6 】

【化 27】

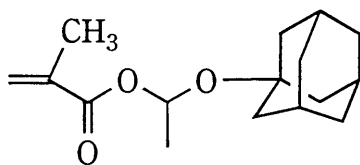
31



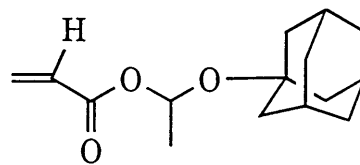
32



33

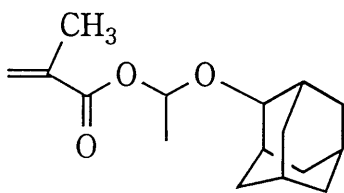


34

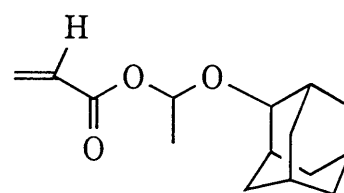


10

35



36

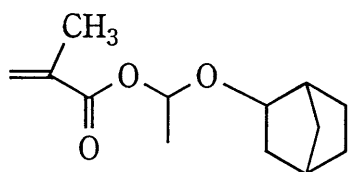


20

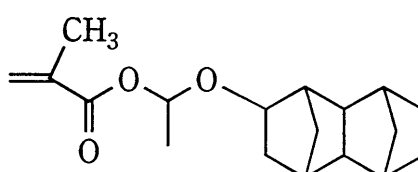
【 0 0 5 8 】

【 化 2 7 】

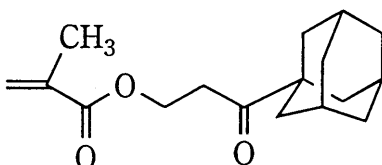
37



38

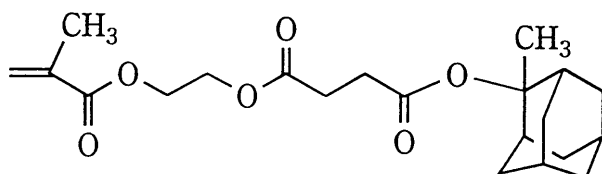


39



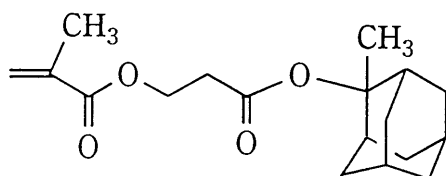
10

40



20

41



30

## 【 0 0 5 9 】

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

$Z'$  は、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。

## 【 0 0 6 0 】

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。

40

上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$  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。

## 【 0 0 6 1 】

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、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

50

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。

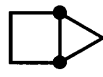
【 0 0 6 2 】

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。

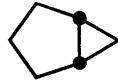
形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

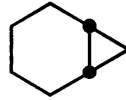
【 化 2 8 】



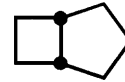
(1)



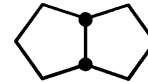
(2)



(3)

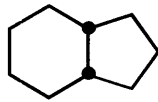


(4)

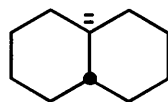


(5)

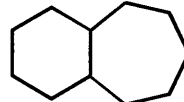
10



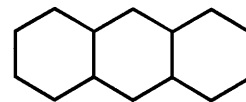
(6)



(7)

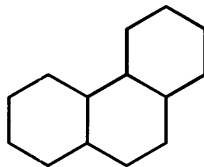


(8)

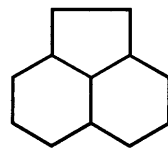


(9)

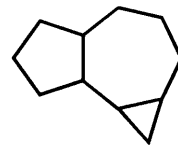
20



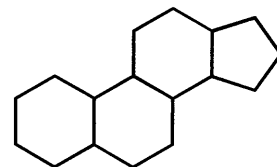
(10)



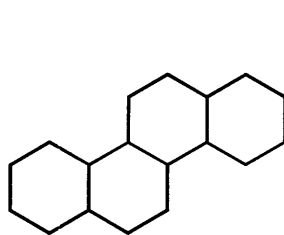
(11)



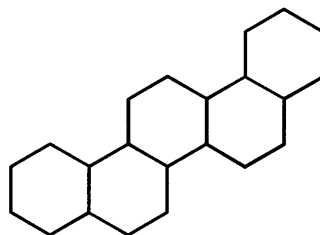
(12)



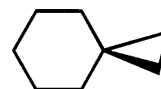
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)

30



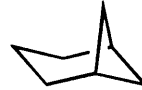
(18)



(19)



(20)



(21)



(22)

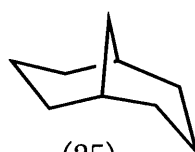
40



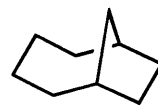
(23)



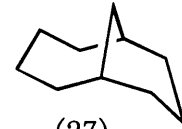
(24)



(25)



(26)



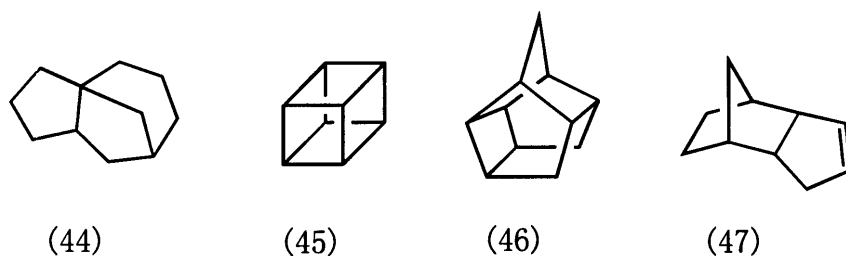
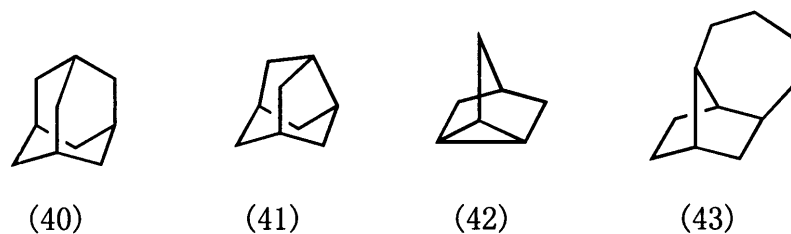
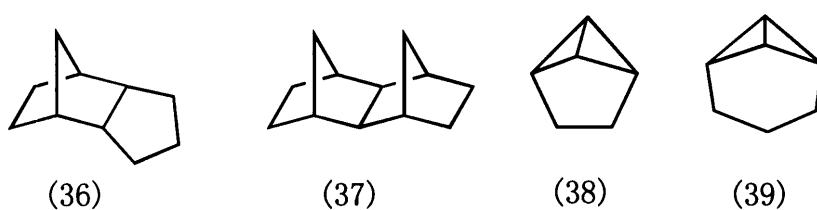
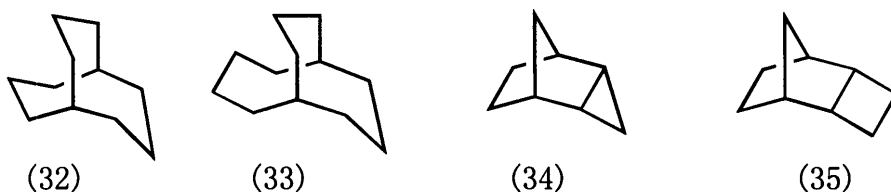
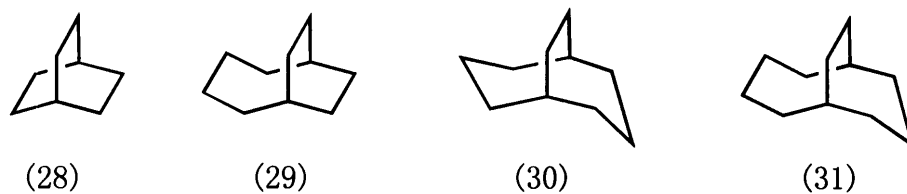
(27)

【 0 0 6 4 】

【 化 2 9 】

50





## 【 0 0 6 5 】

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

## 【 0 0 6 6 】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

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

## 【 0 0 6 7 】

上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

$R_5$  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 -、- NHSO<sub>2</sub> - 又は - NHSO<sub>2</sub>NH - を表す。

A' は、単結合または 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<sub>5</sub>、- CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、- CO-NH-R<sub>6</sub>、- CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub> 又は上記の - Y 基を表す。

R<sub>6</sub> 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

#### 【0068】

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' -  $R_{17}'$  に含まれてもよいし、一般式 (II) の Z' の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、- C(=O) - X<sub>1</sub> - R<sub>0</sub> で表される。

式中、R<sub>0</sub> 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ルエステル基、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。X<sub>1</sub> は、上記 X と同義である。

20

#### 【0069】

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。

#### 【0070】

上記 R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  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

#### 【0071】

上記 R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  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

#### 【0072】

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。

#### 【0073】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、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る。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る。アシルオ

50

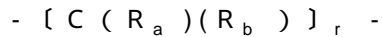
キシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

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。

【 0 0 7 4 】

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



10

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

【 0 0 7 5 】

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 ( 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、一般式 ( II ) 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

【 0 0 7 6 】

上記一般式 ( II - A ) あるいは一般式 ( II - B ) における  $R_{13}' \sim R_{16}'$  の各種置換基は、上記一般式 ( II ) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

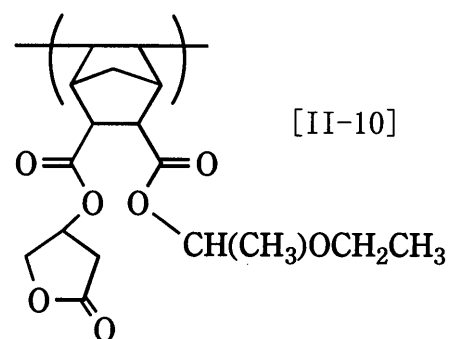
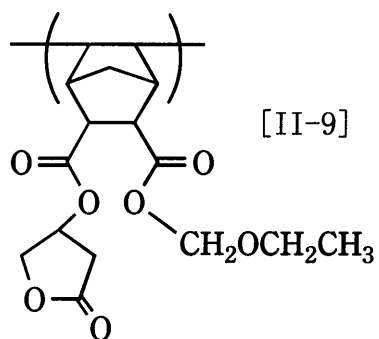
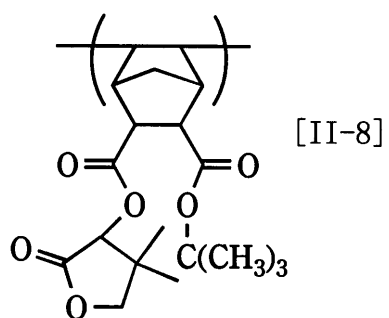
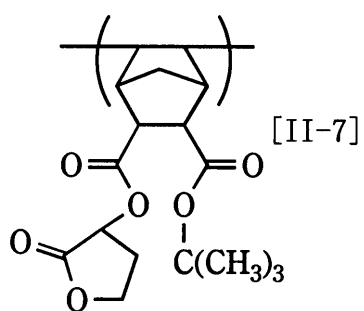
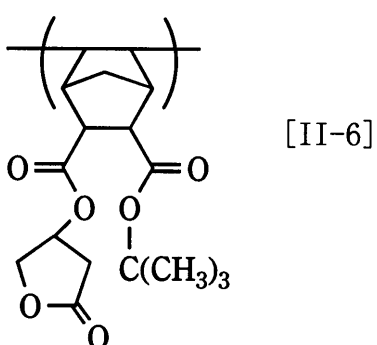
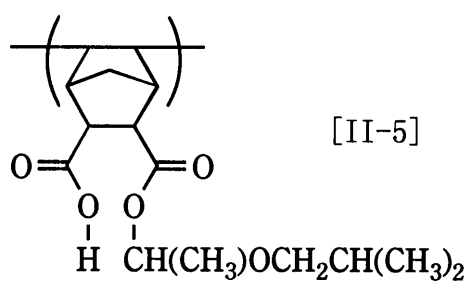
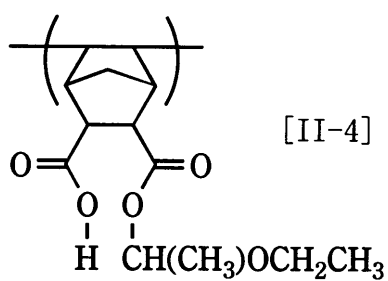
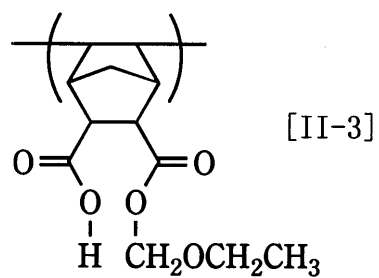
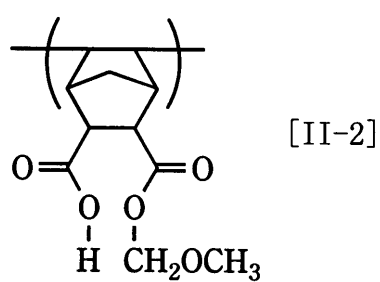
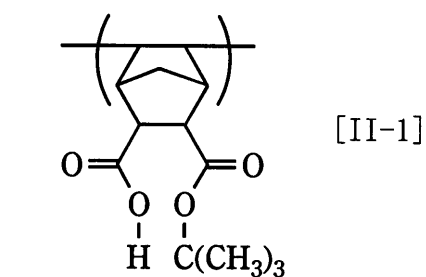
【 0 0 7 7 】

上記一般式 ( II - A ) あるいは一般式 ( II - B ) で表される繰り返し単位の実例として次の [ II - 1 ] ~ [ II - 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

【 0 0 7 8 】

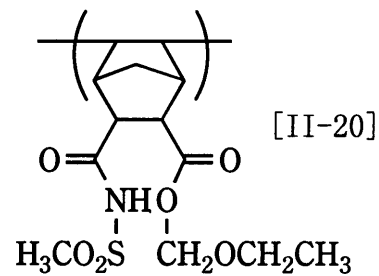
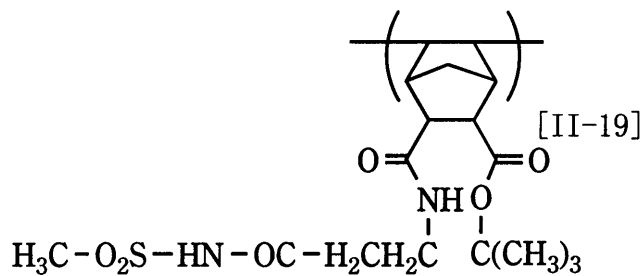
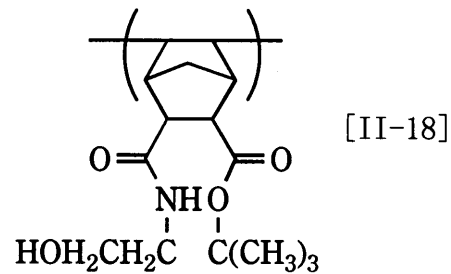
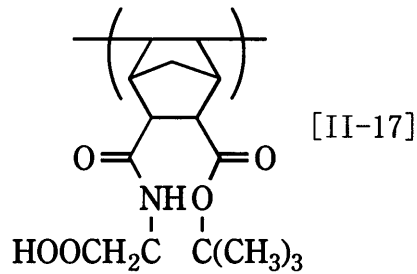
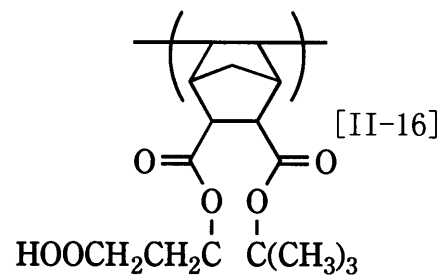
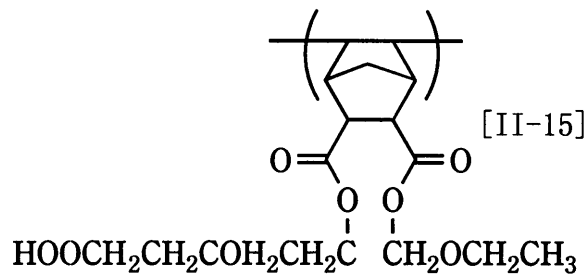
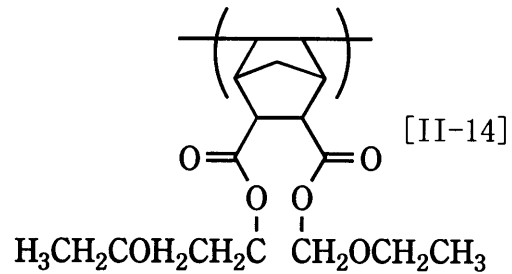
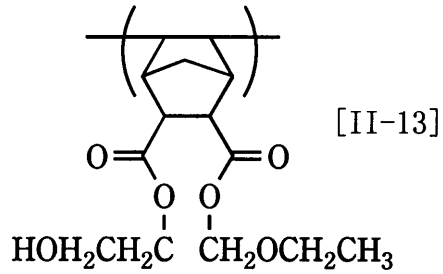
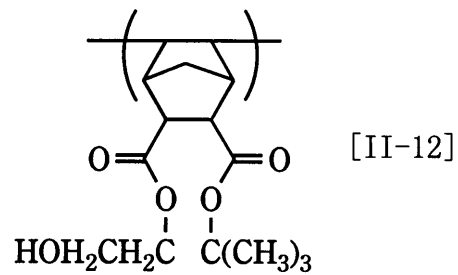
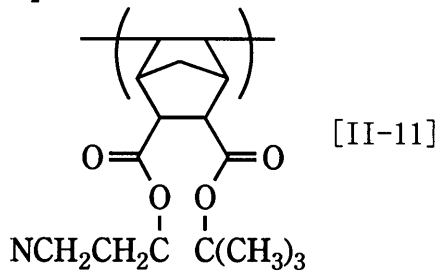
【 化 3 0 】



【 0 0 7 9 】

【 化 3 1 】

【化 32】



【 0 0 8 0 】

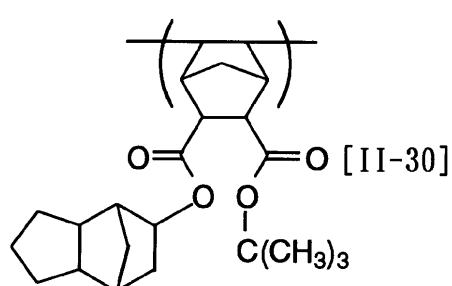
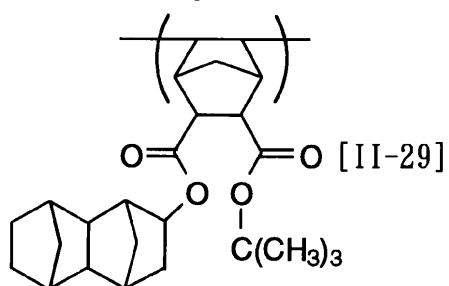
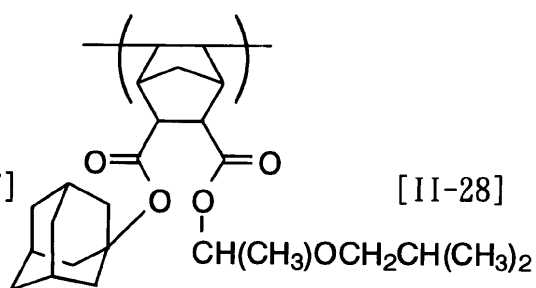
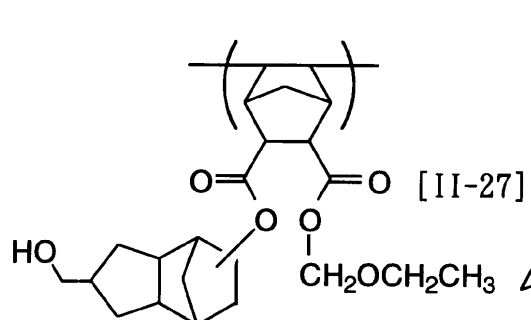
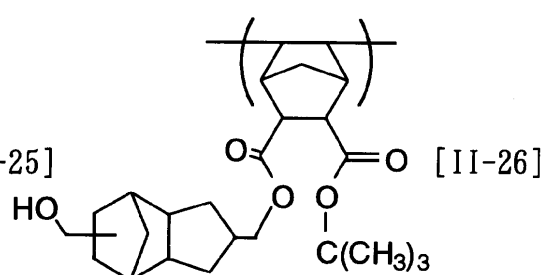
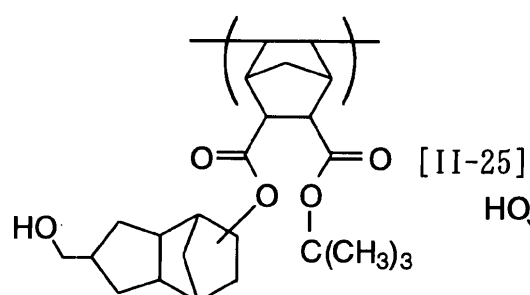
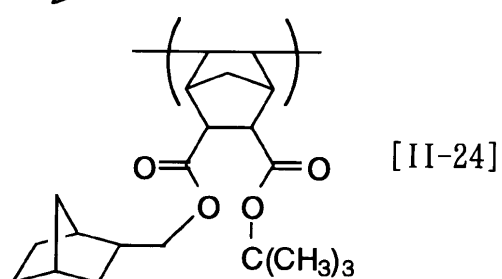
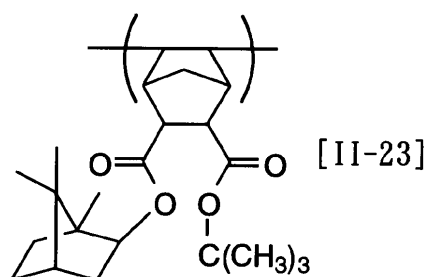
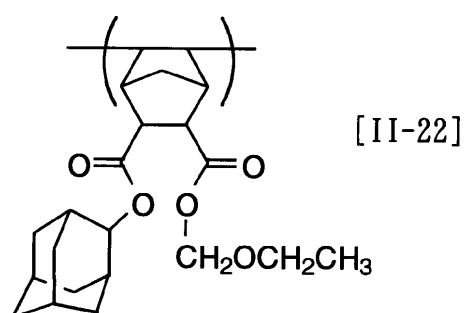
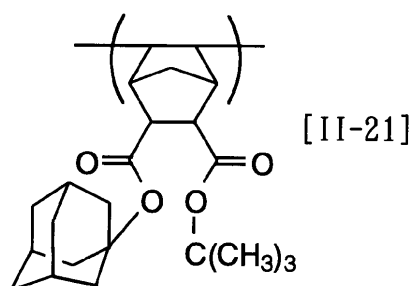
【 化 3 2 】

10

20

30

40



【 0 0 8 1 】

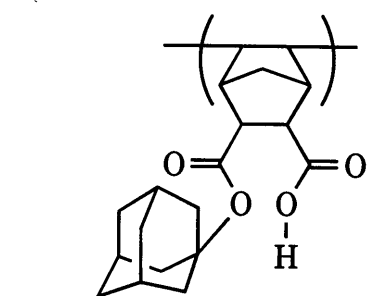
【 化 3 3 】

10

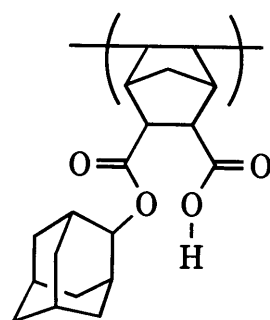
20

30

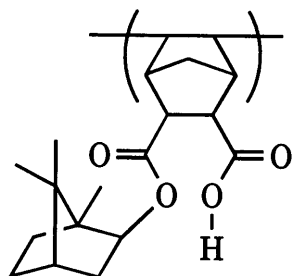
40



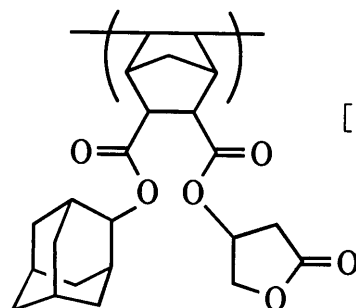
[II-31]



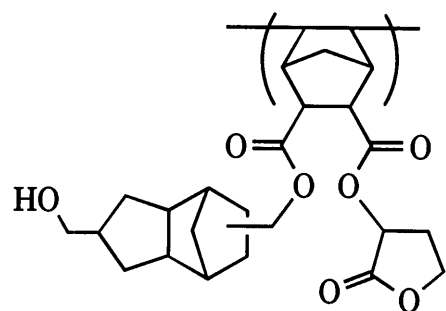
[II-32]



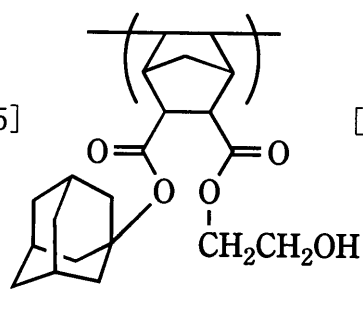
[II-33]



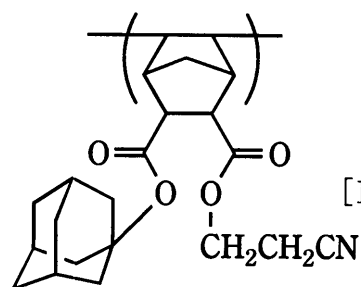
[II-34]



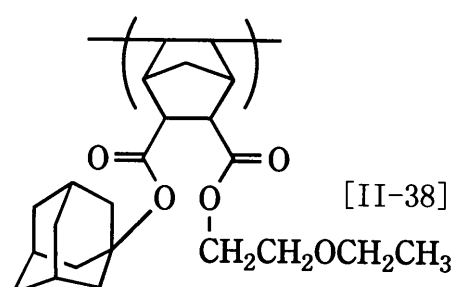
[II-35]



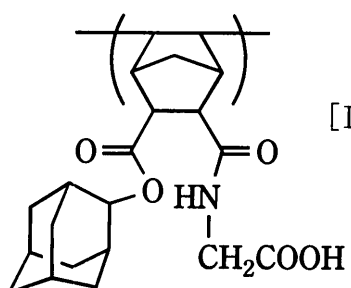
[II-36]



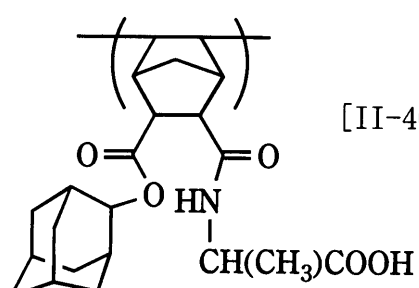
[II-37]



[II-38]



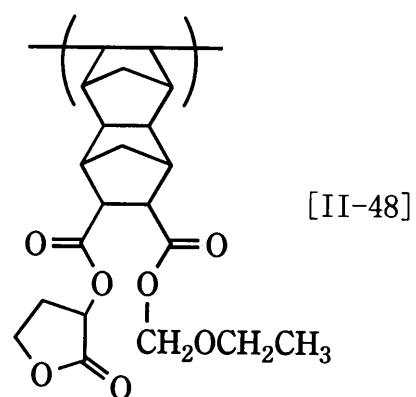
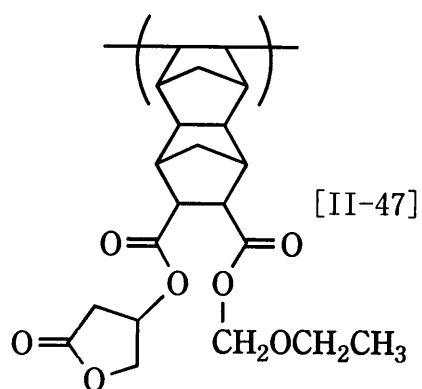
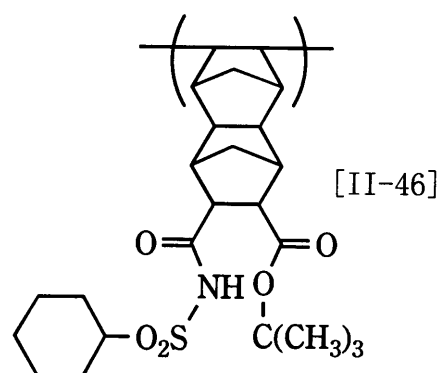
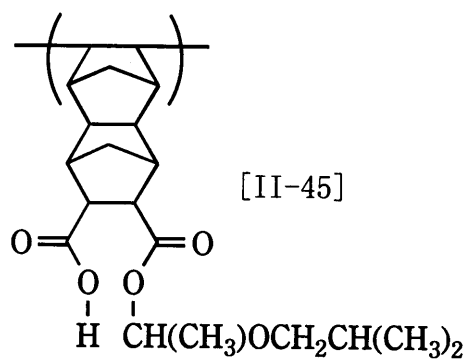
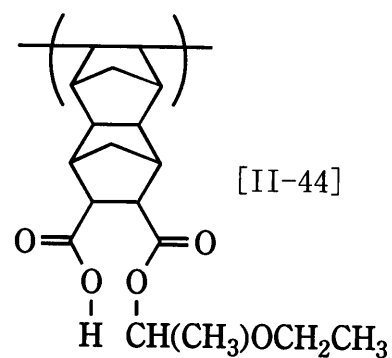
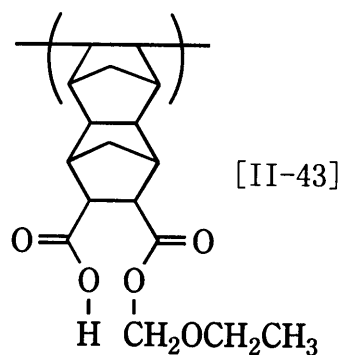
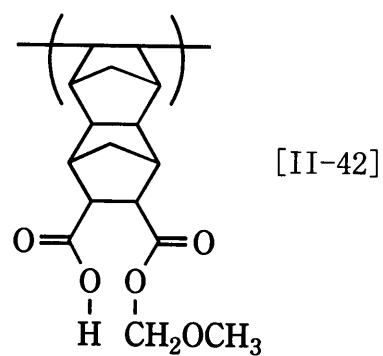
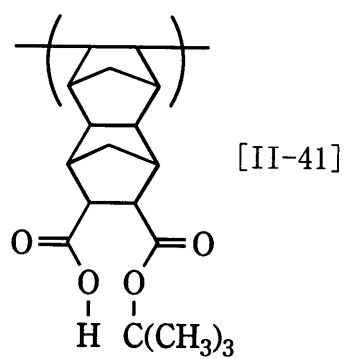
[II-39]



[II-40]

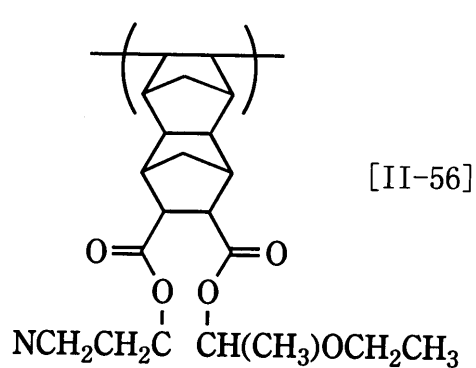
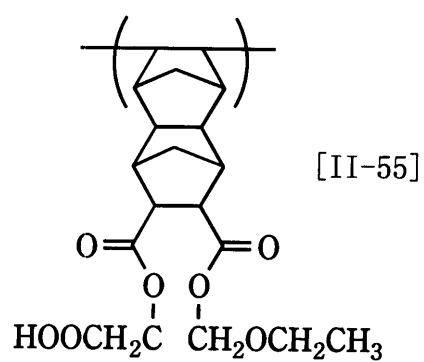
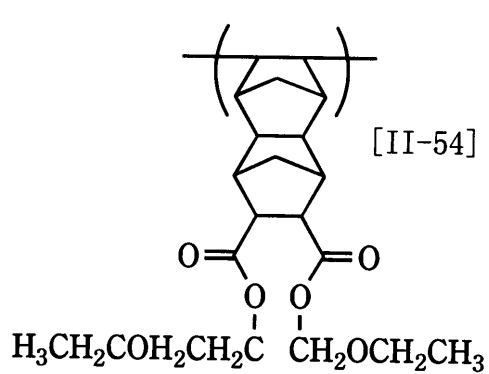
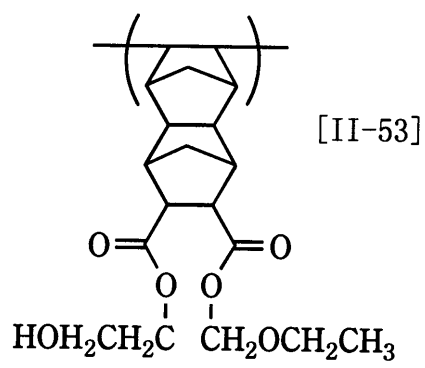
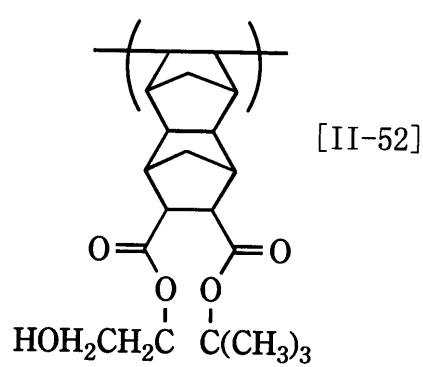
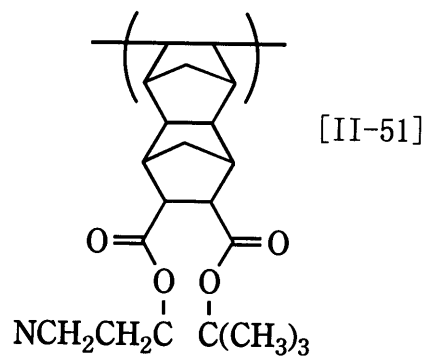
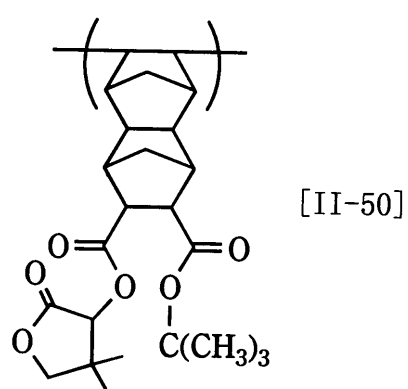
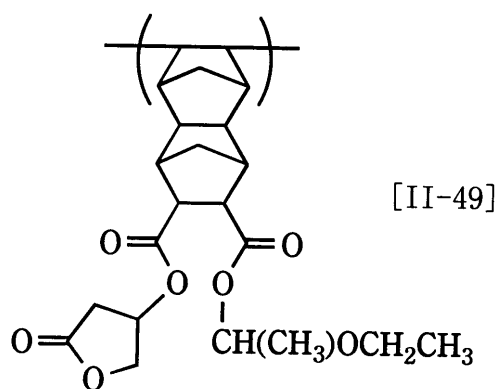
【 0 0 8 2 】

【 化 3 4 】



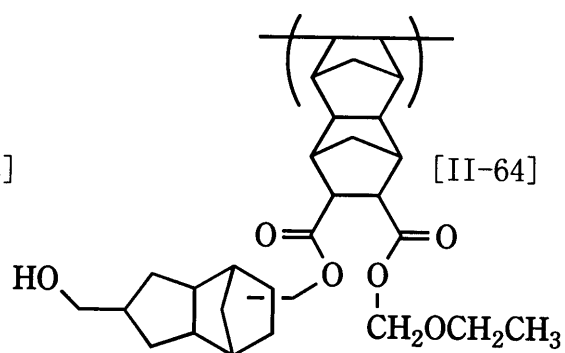
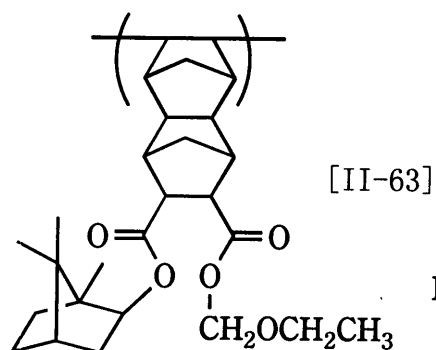
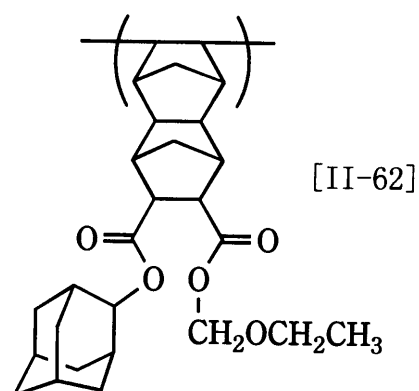
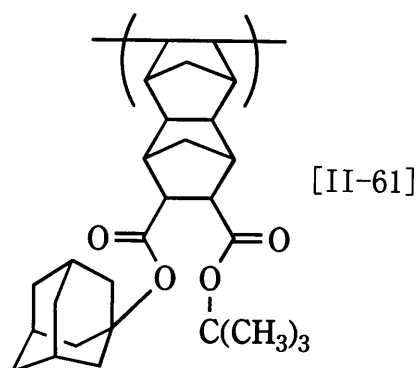
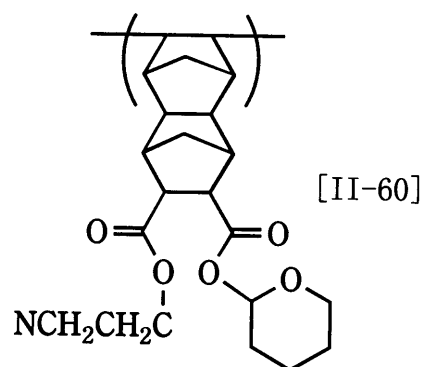
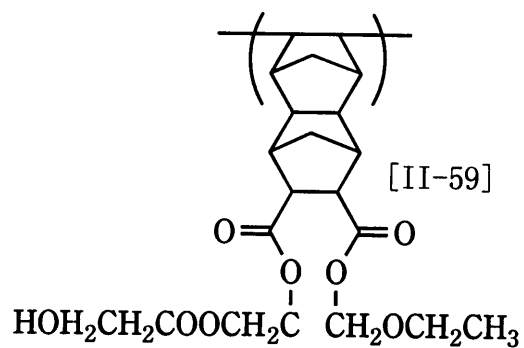
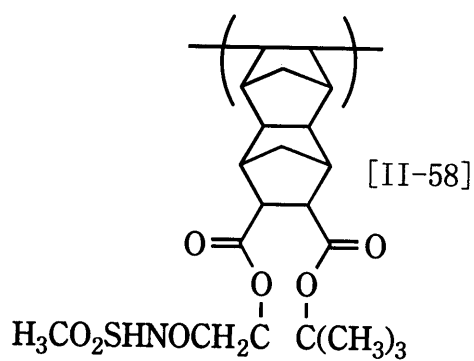
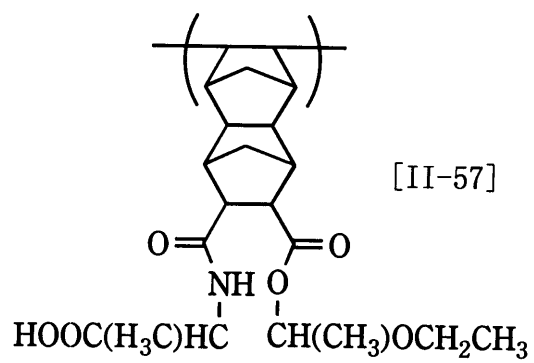
【 0 0 8 3 】  
【 化 3 5 】





【 0 0 8 4 】

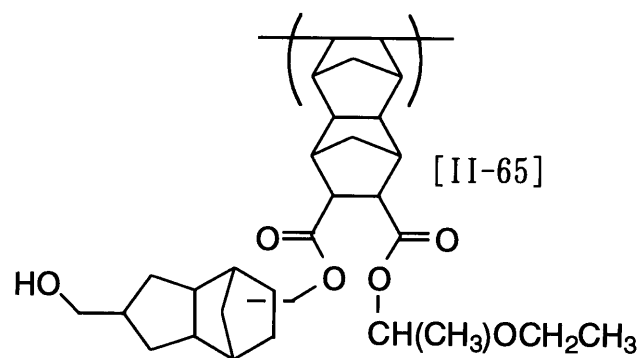
【 化 3 6 】



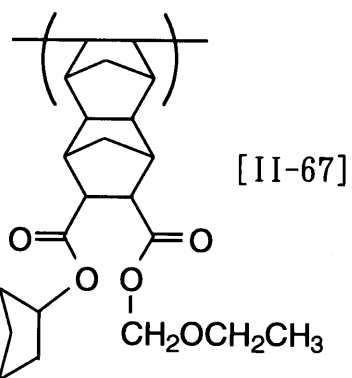
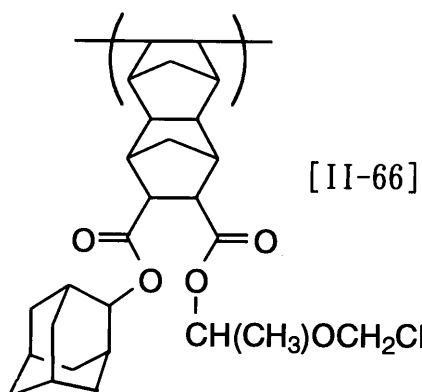
【 0 0 8 5 】

【 化 3 7 】

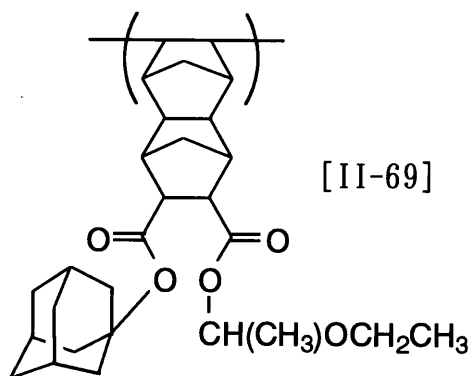
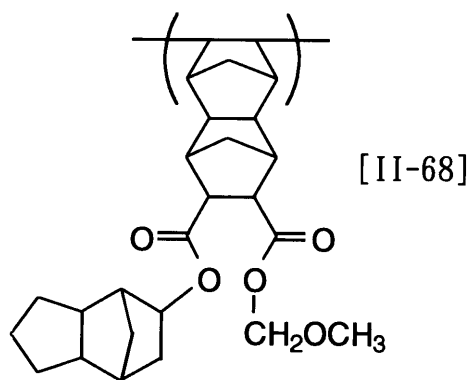
【 0 0 8 6 】



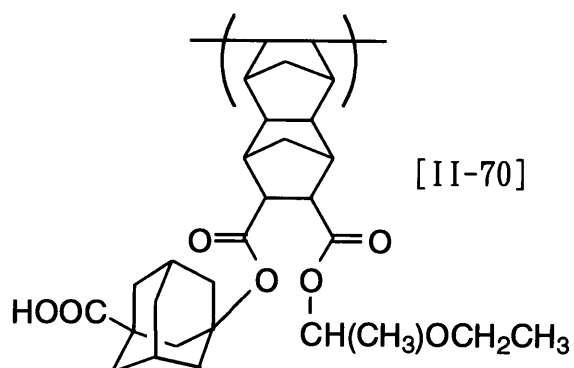
10



20



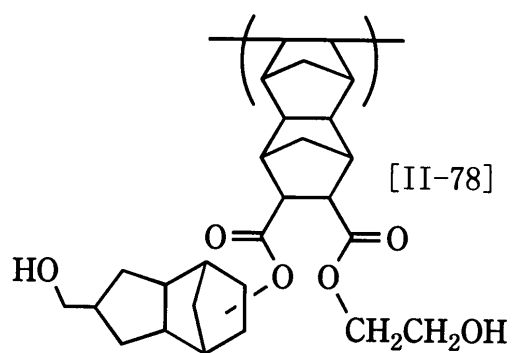
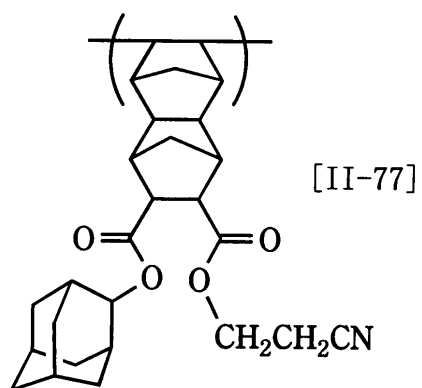
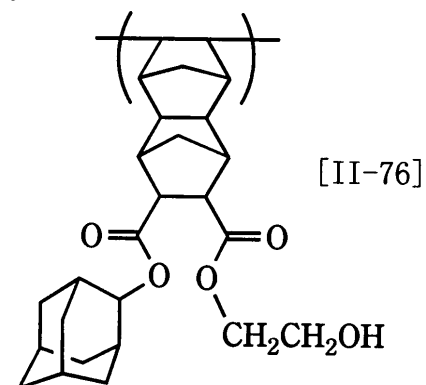
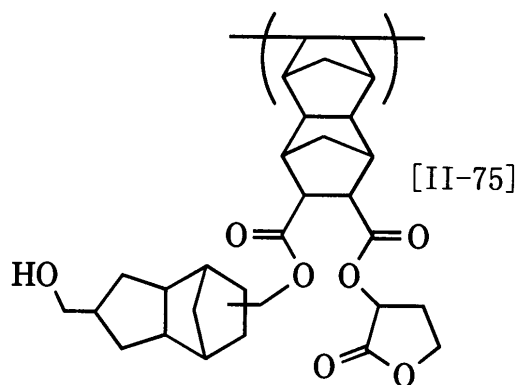
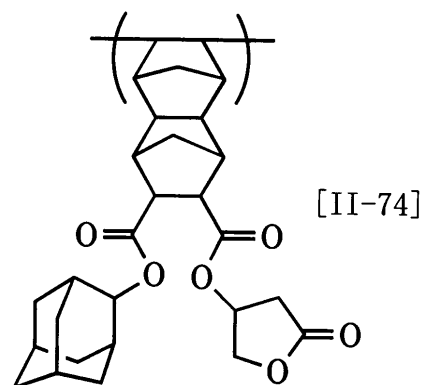
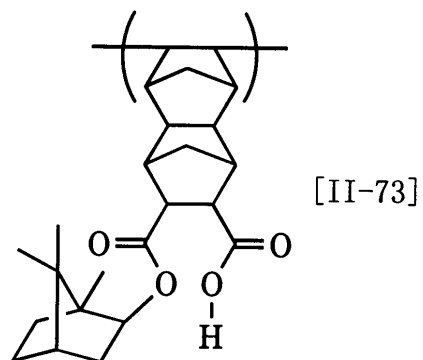
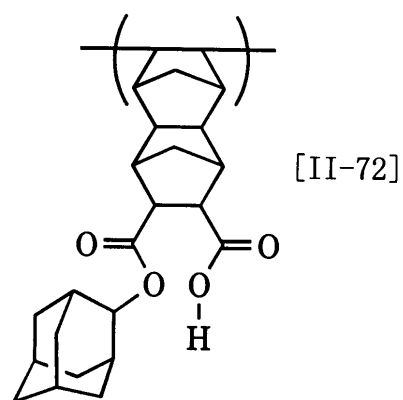
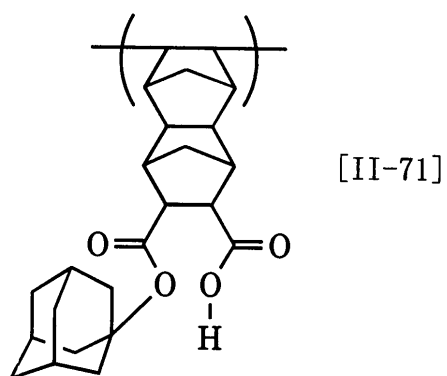
30



40

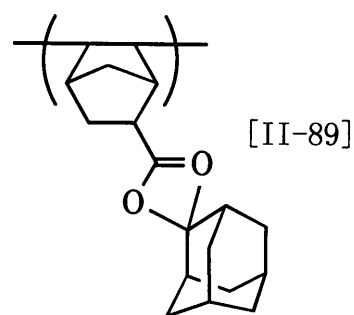
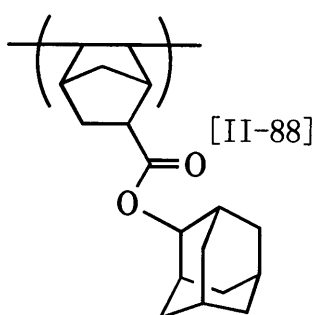
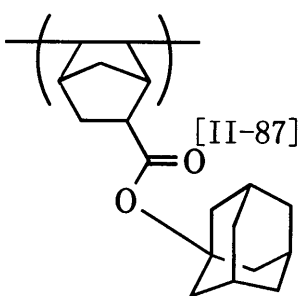
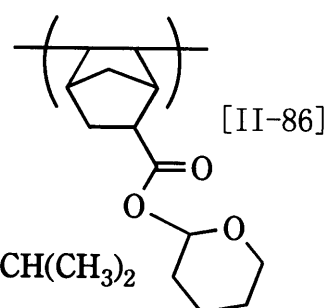
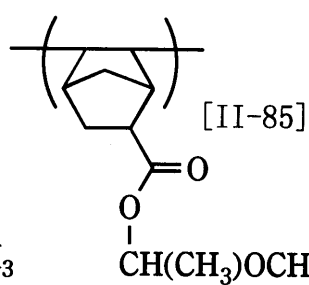
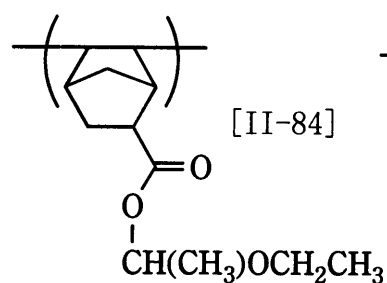
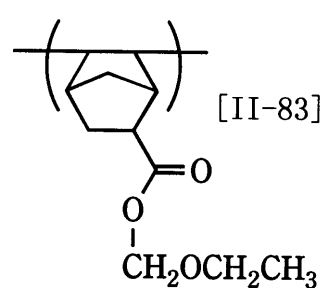
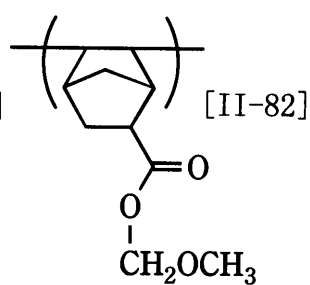
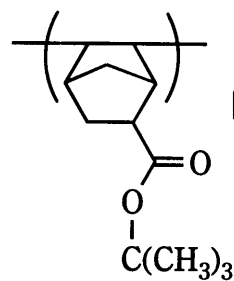
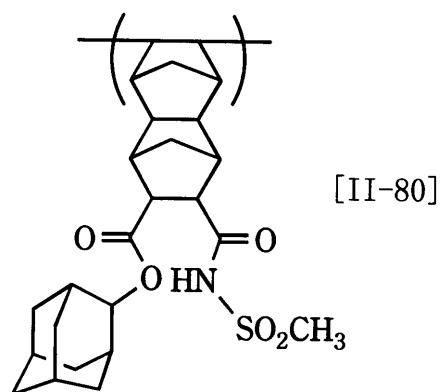
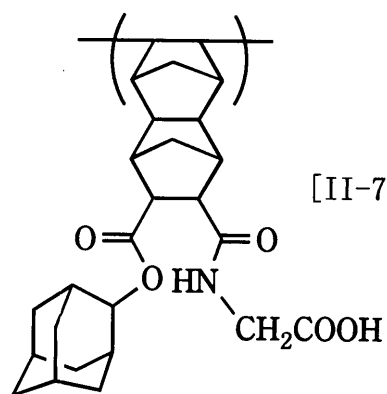
【 0 0 8 6 】

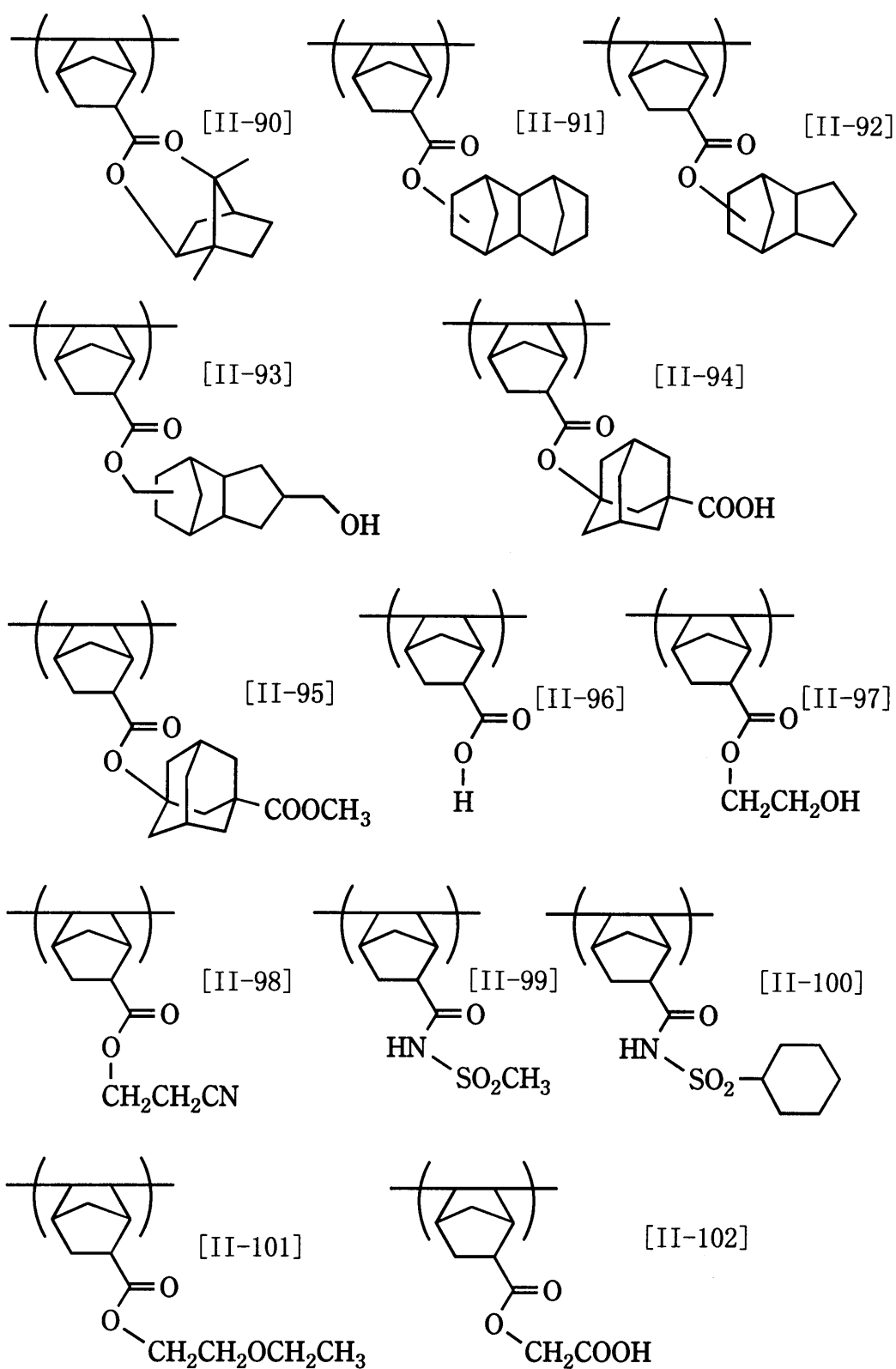
【 化 3 8 】



【 0 0 8 7 】

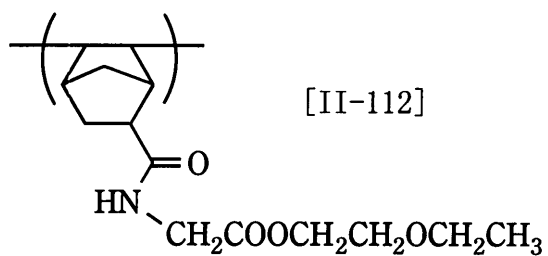
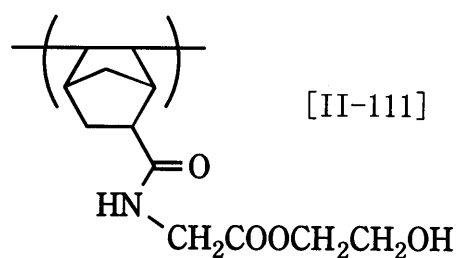
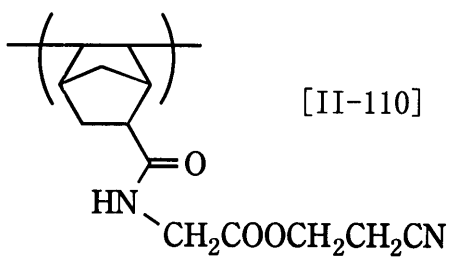
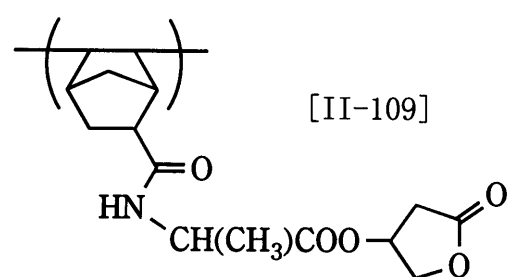
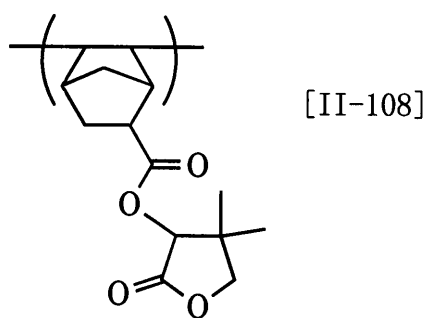
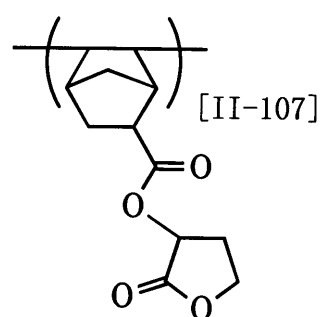
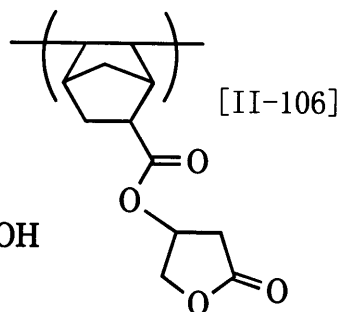
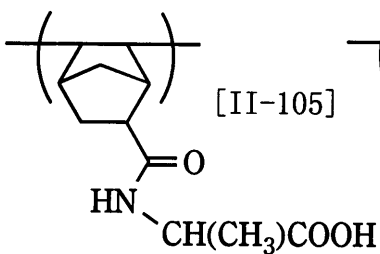
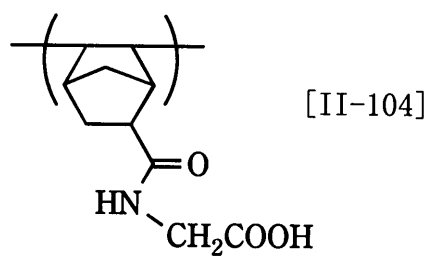
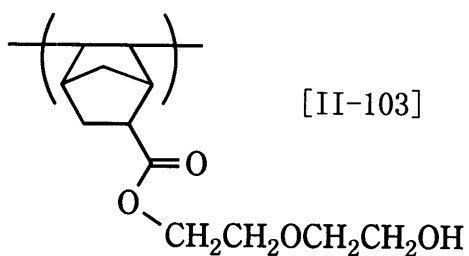
【 化 3 9 】

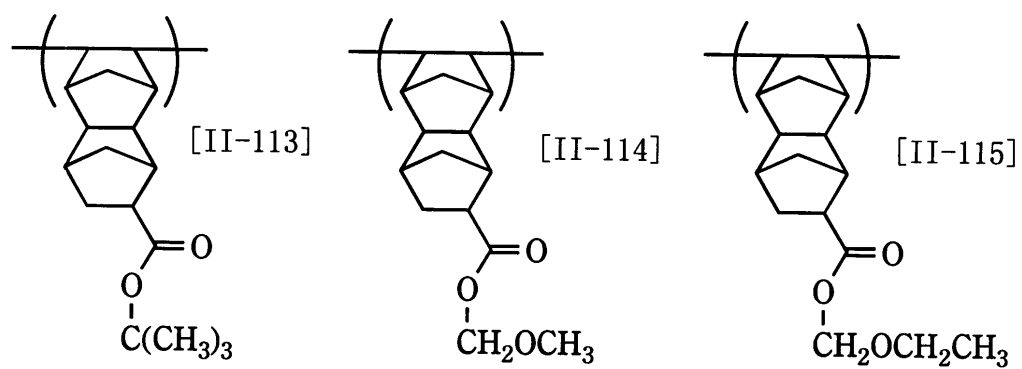




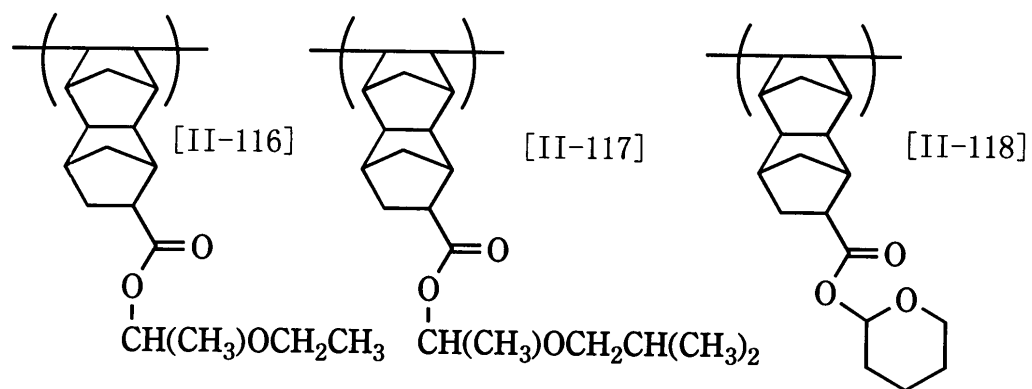
【 0 0 8 9 】

【 化 4 1 】

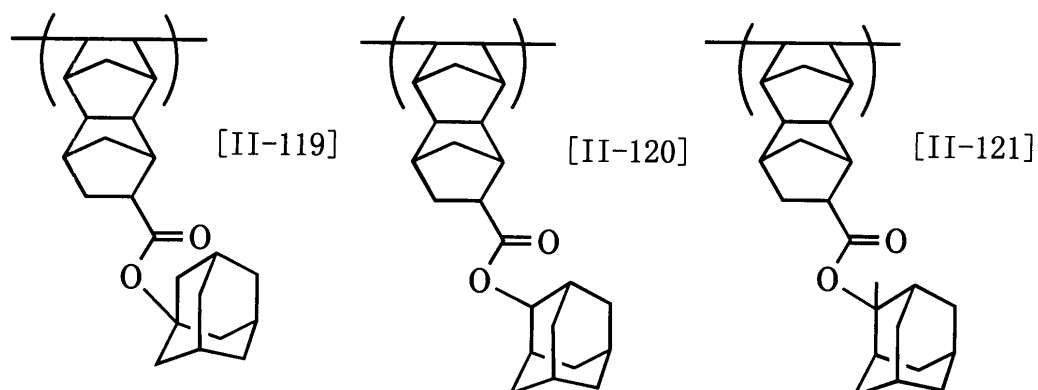




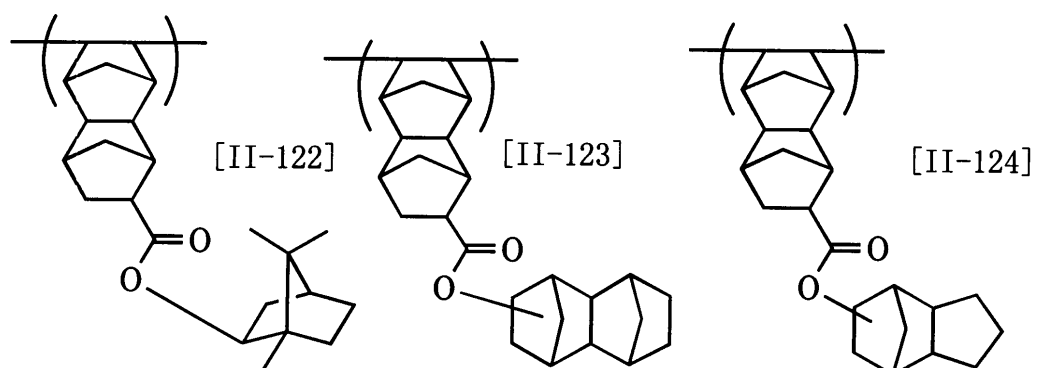
10



20



30



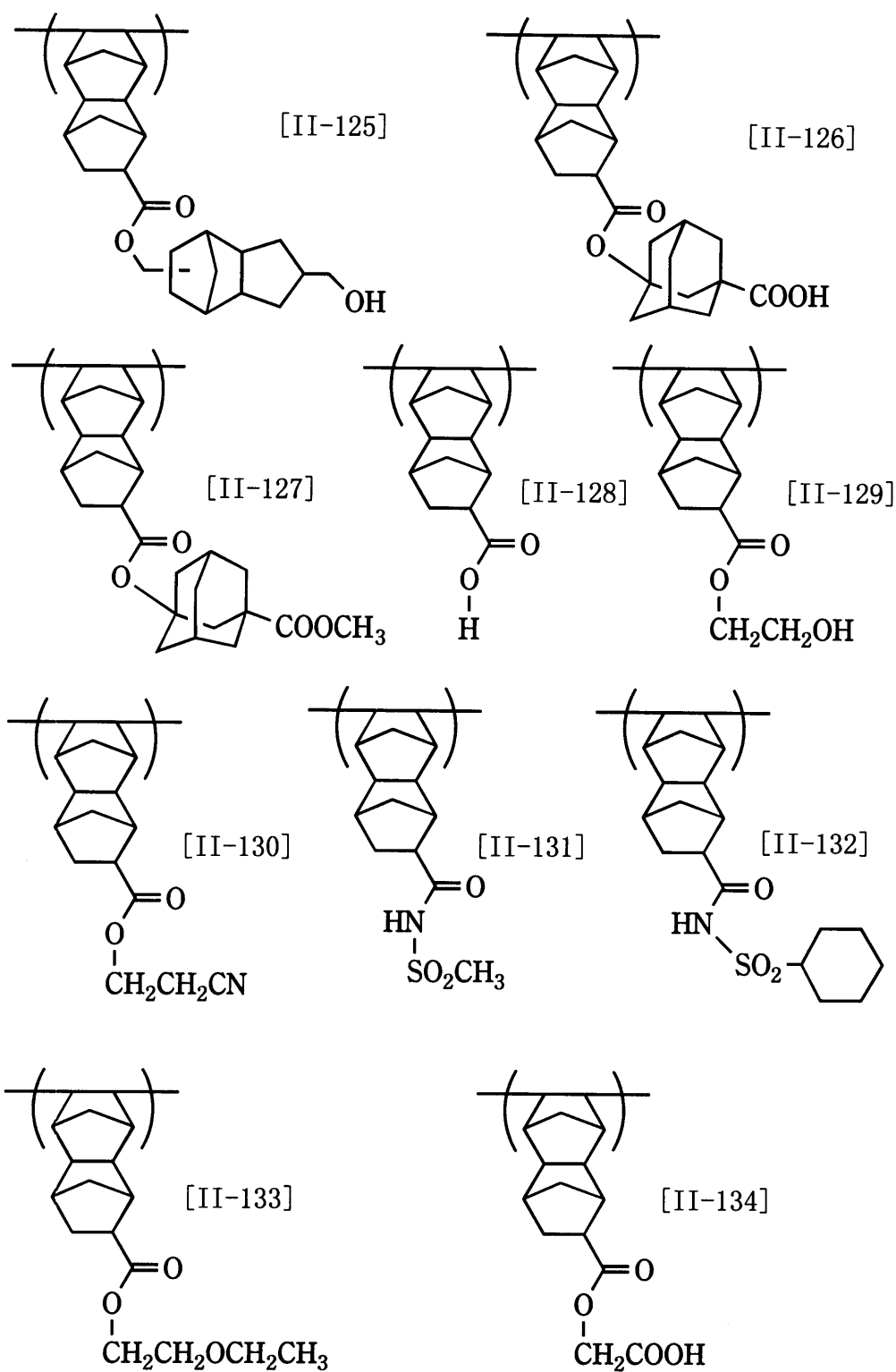
40

【 0 0 9 1 】

【 化 4 3 】



【化 4 4】



【 0 0 9 2 】

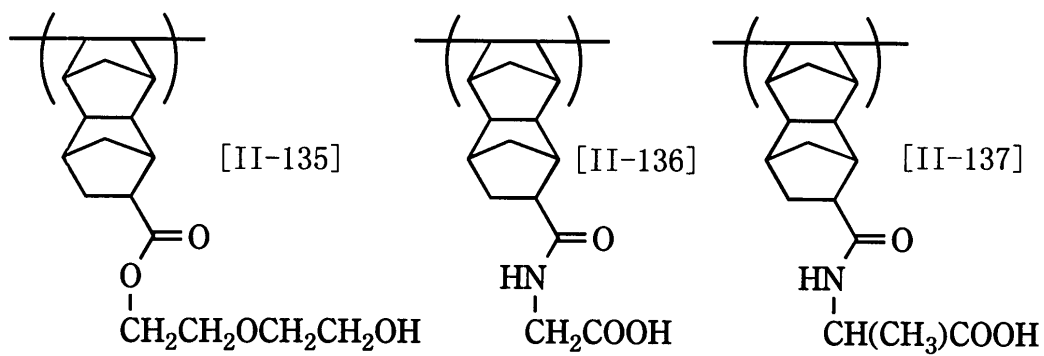
【 化 4 4 】

10

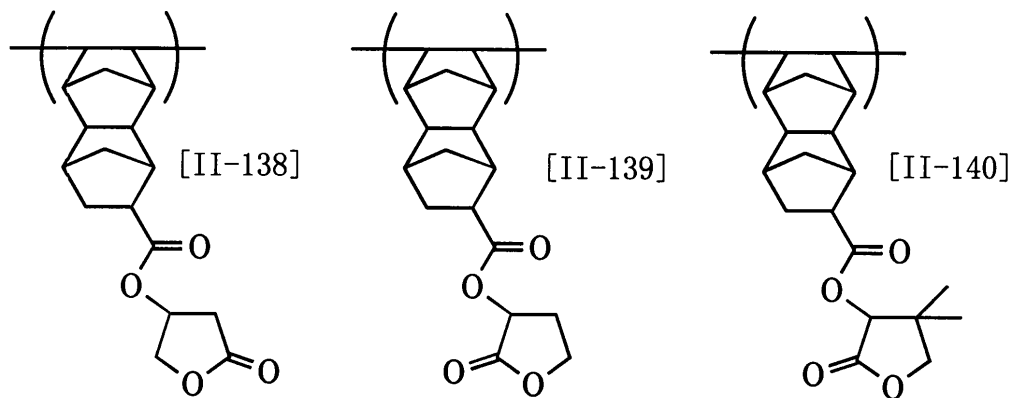
20

30

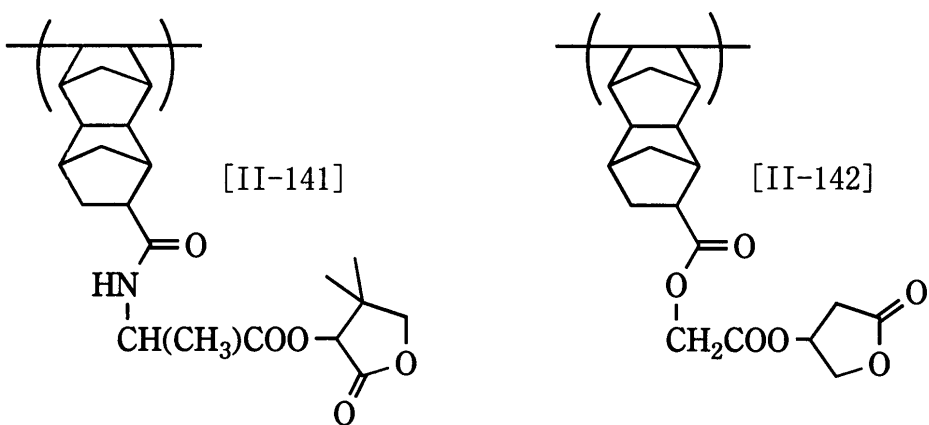
40



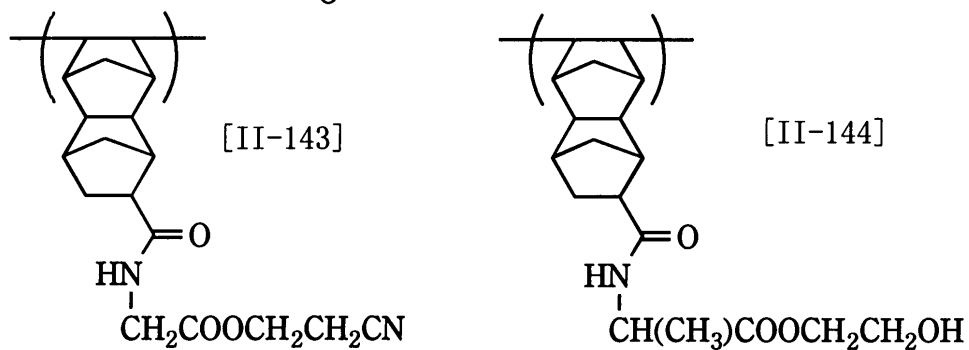
10



20



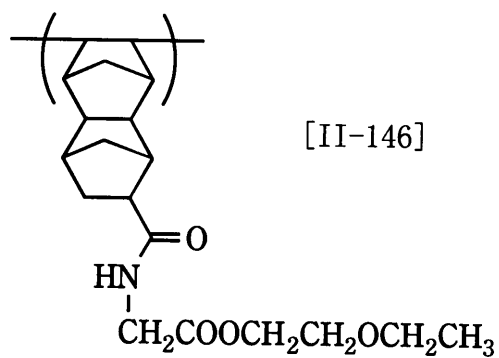
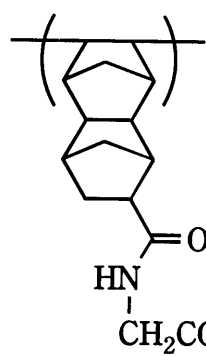
30



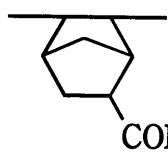
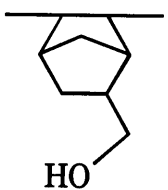
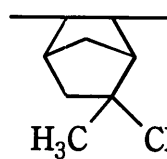
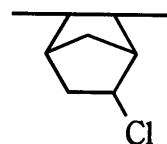
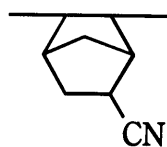
40

【 0 0 9 3 】

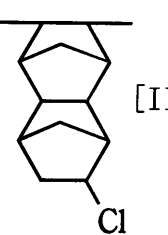
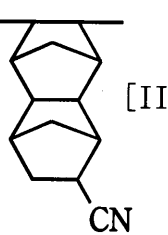
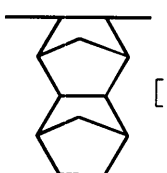
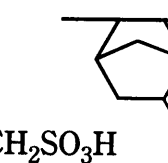
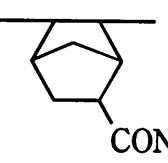
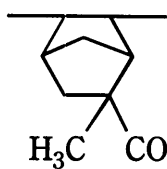
【 化 4 5 】



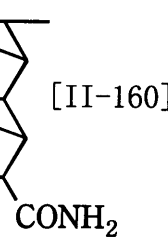
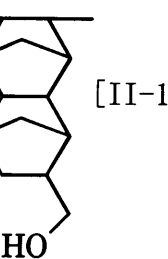
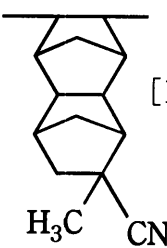
10



20



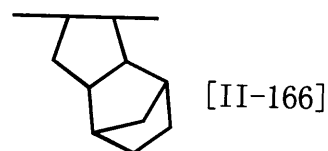
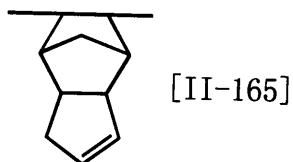
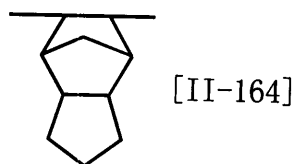
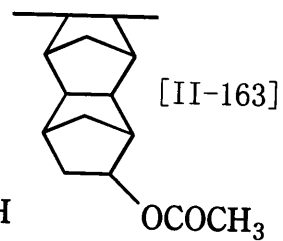
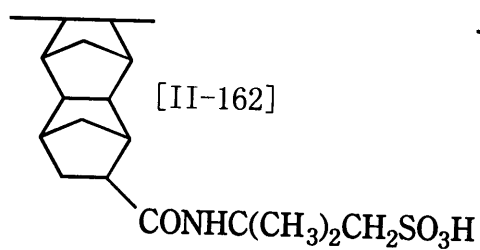
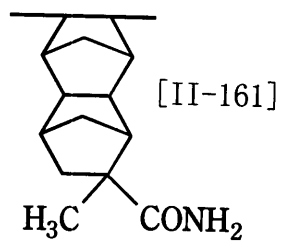
30



40

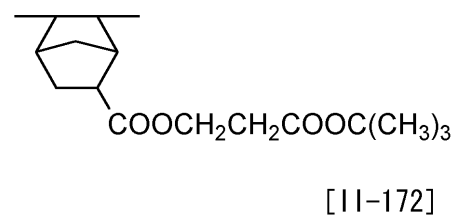
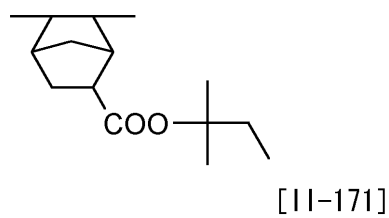
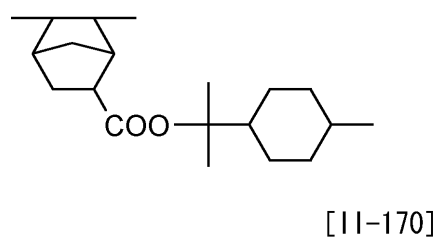
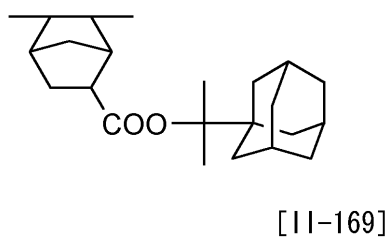
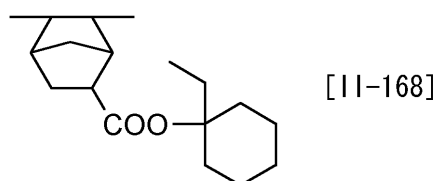
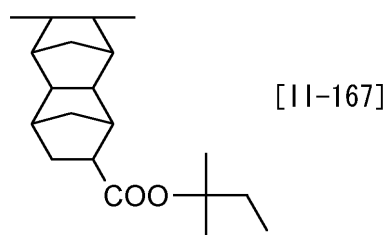
【 0 0 9 4 】

【 化 4 6 】



【 0 0 9 5 】

【 化 4 7 】



【 0 0 9 6 】

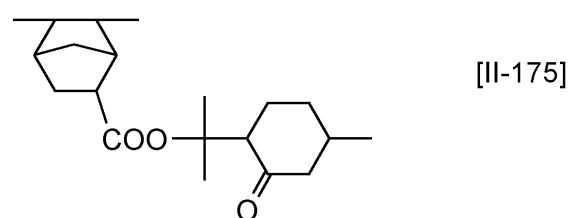
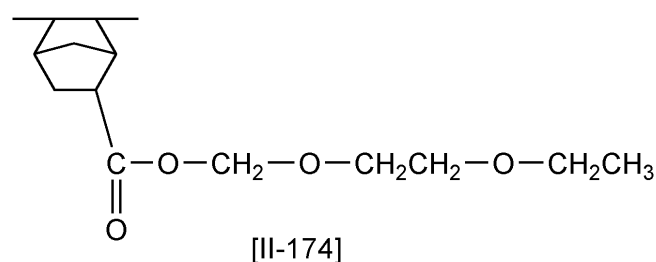
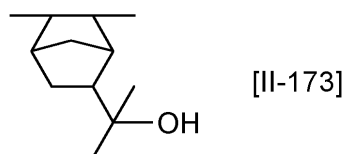
【 化 4 8 】

10

20

30

40

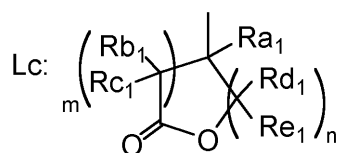
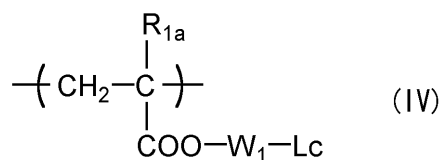


## 【 0 0 9 7 】

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。

## 【 0 0 9 8 】

## 【 化 4 9 】



## 【 0 0 9 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。

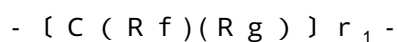
$R_{a1}$ ,  $R_{b1}$ ,  $R_{c1}$ ,  $R_{d1}$ ,  $R_{e1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 $m$ ,  $n$ は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

## 【 0 1 0 0 】

$R_{a1} \sim R_{e1}$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。

## 【 0 1 0 1 】

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

【0102】

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、アルコキシカルボニル基、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。

【0103】

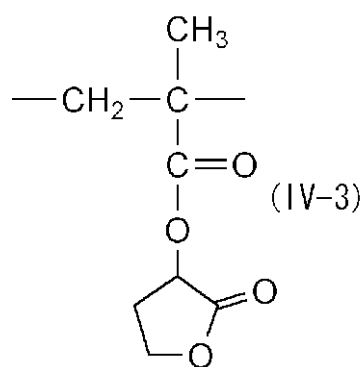
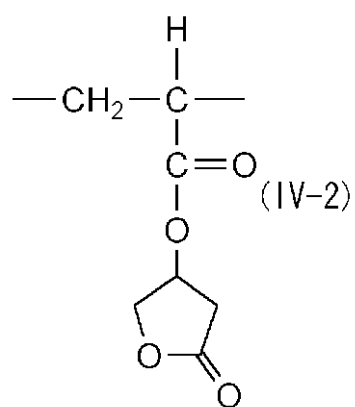
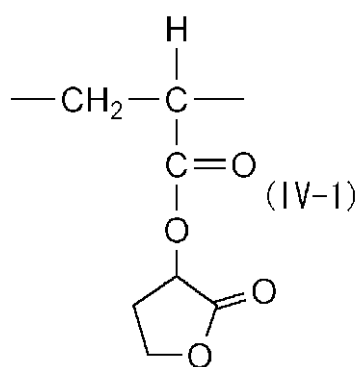
以下、一般式(IV)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0104】

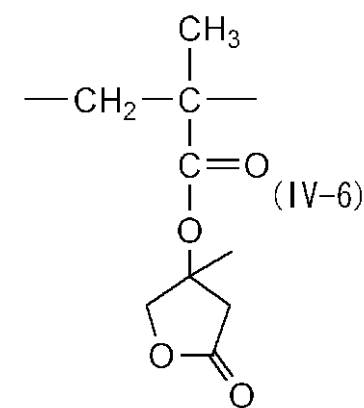
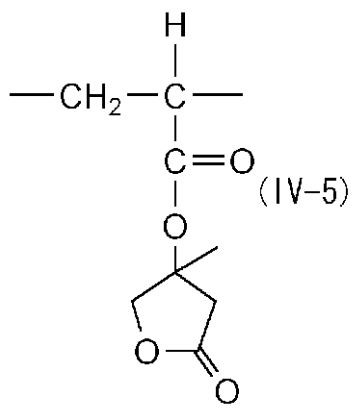
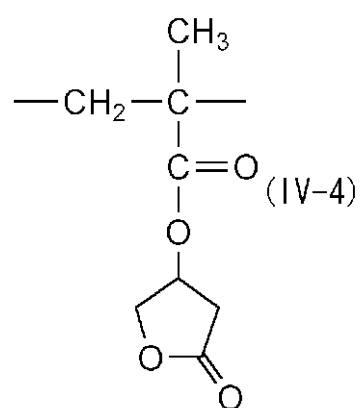
【化50】

10

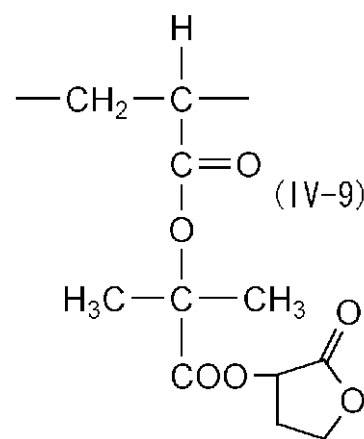
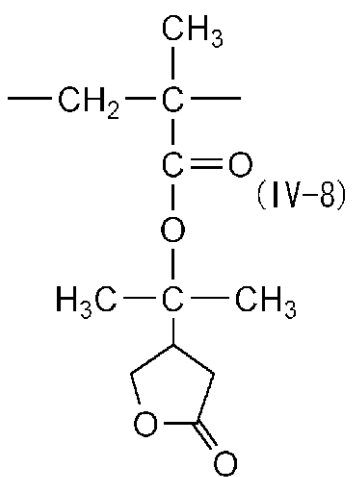
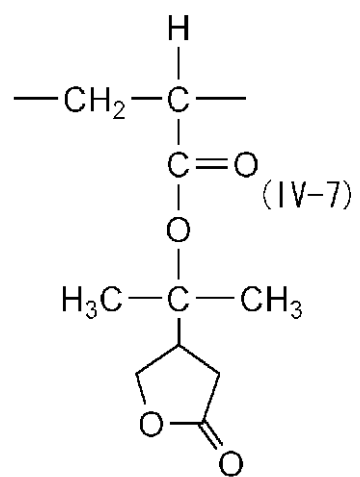
20



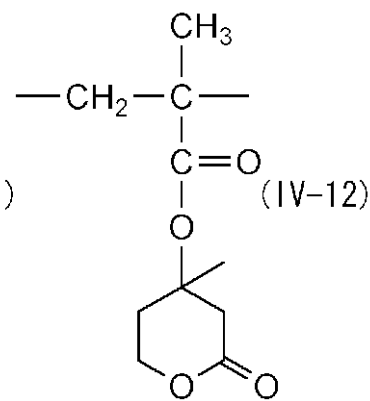
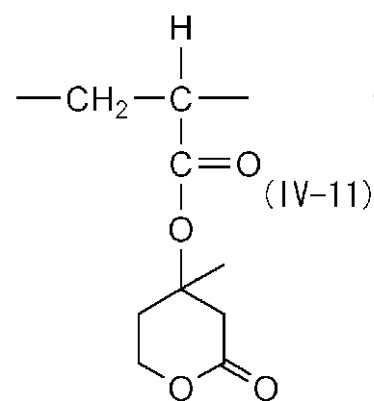
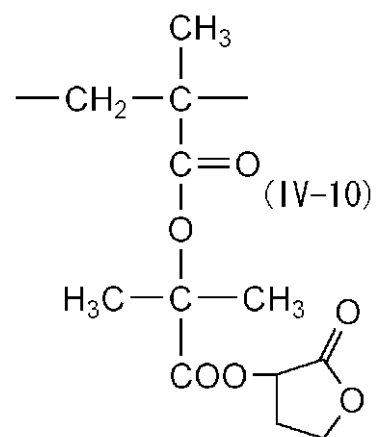
10



20



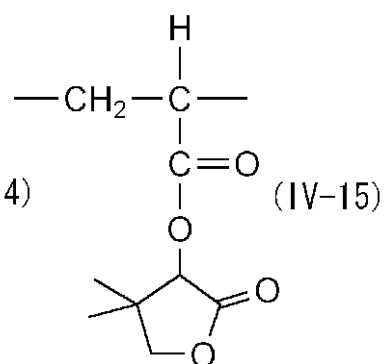
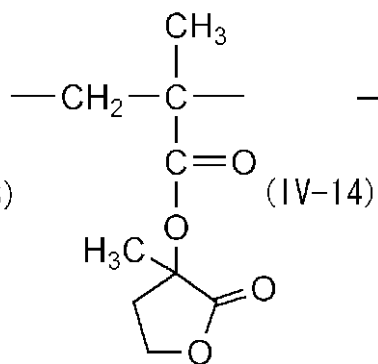
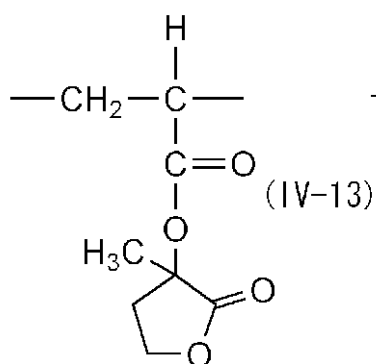
30



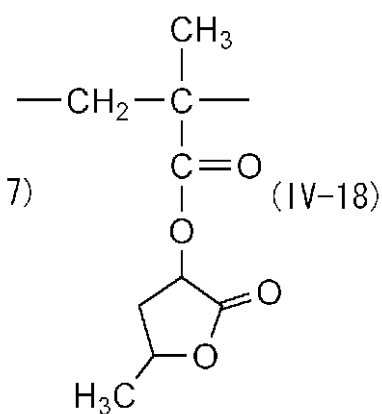
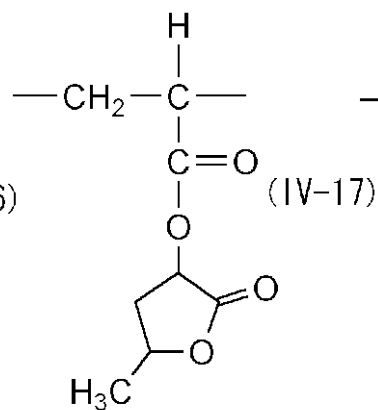
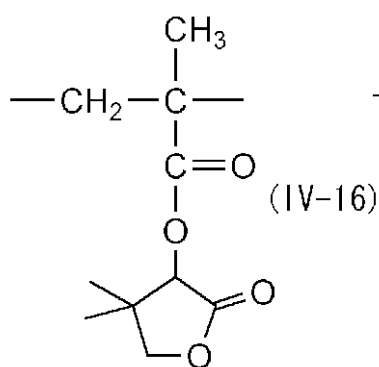
40

【 0 1 0 5 】

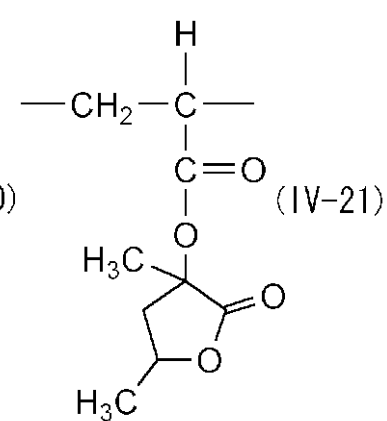
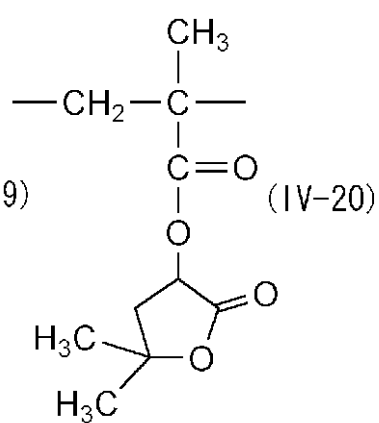
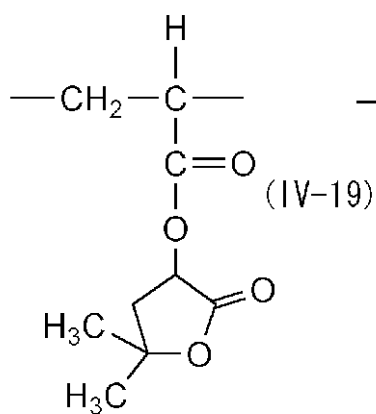
【 化 5 1 】



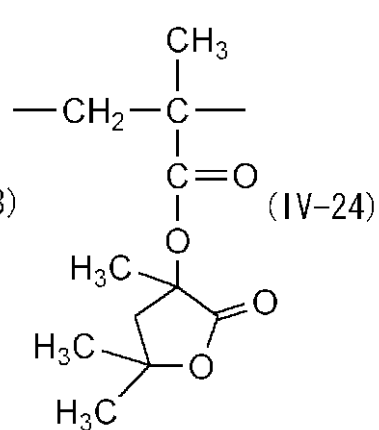
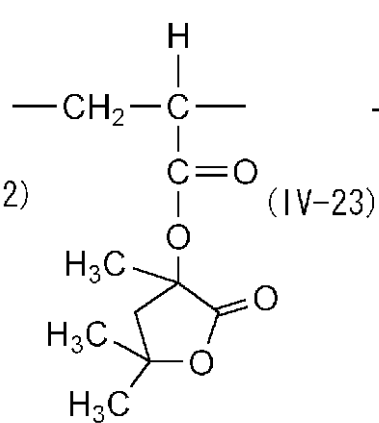
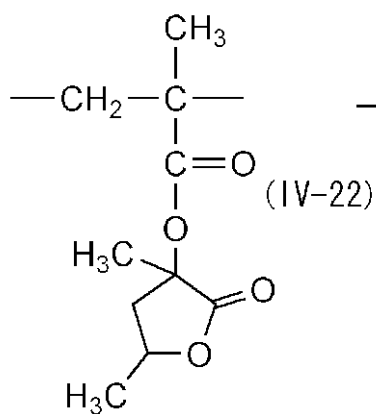
10



20



30

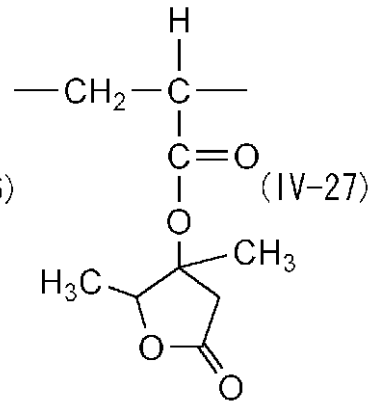
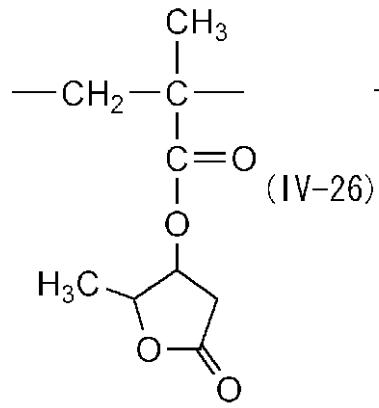
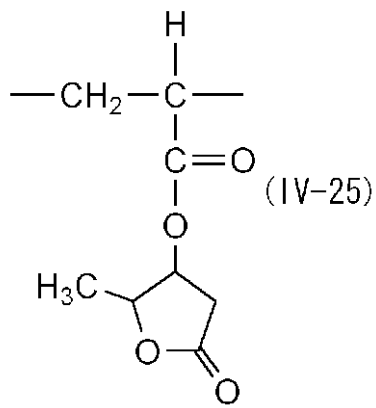


40

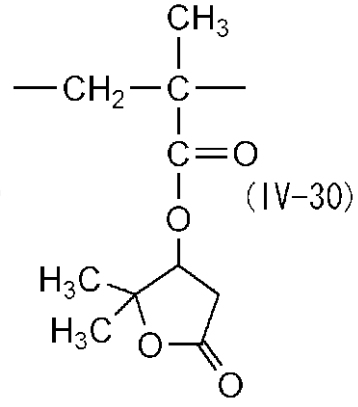
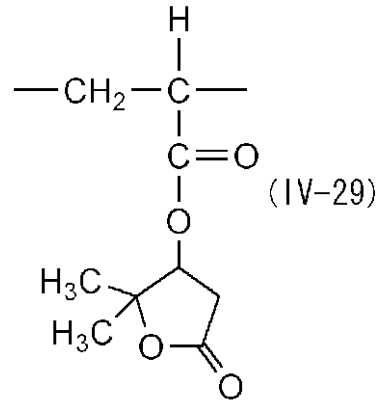
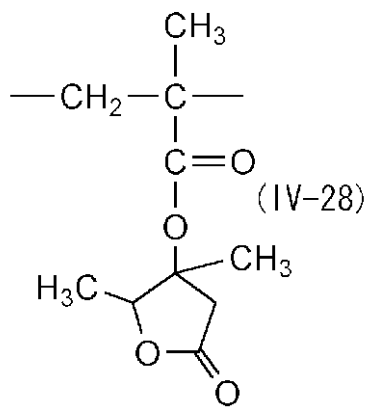
【 0 1 0 6 】

【 化 5 2 】

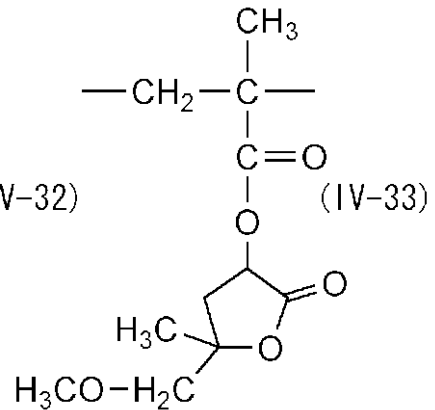
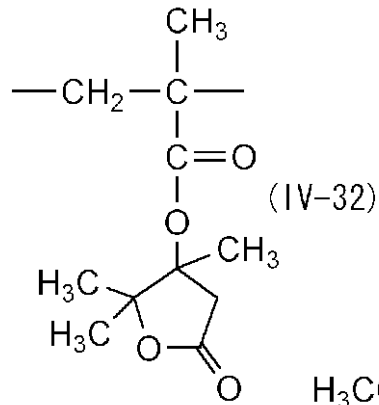
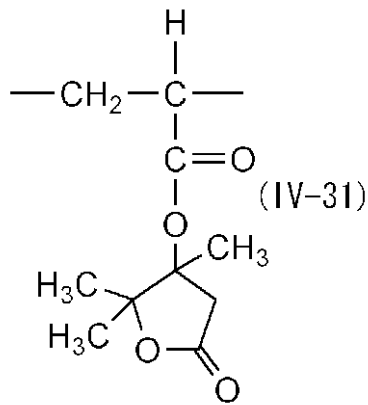




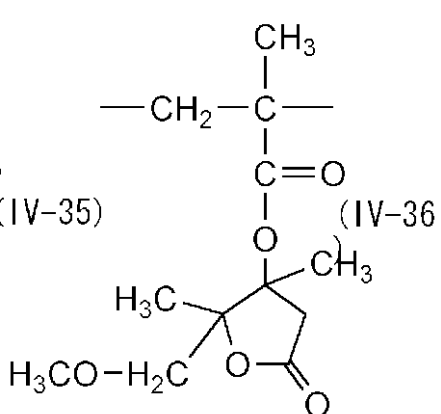
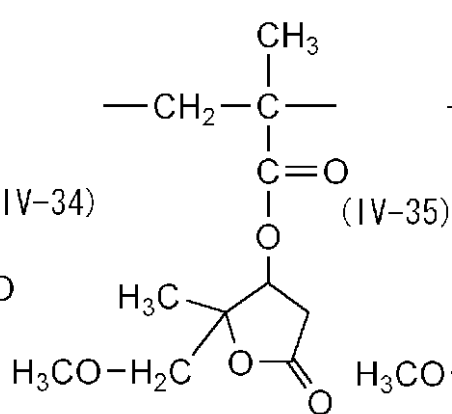
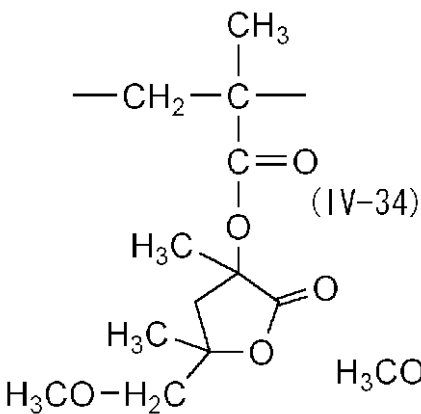
10



20



30



40

【 0 1 0 7 】

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ー

50

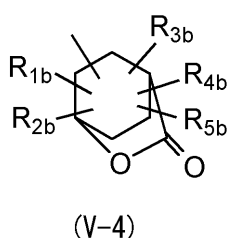
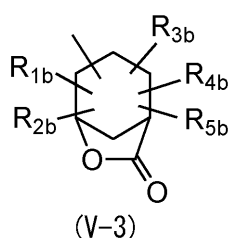
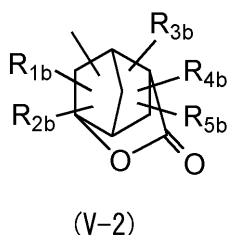
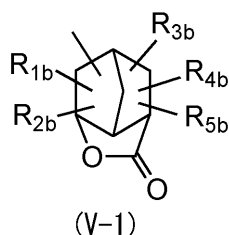
ト構造を有するものが好ましい。

【 0 1 0 8 】

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。

【 0 1 0 9 】

【 化 5 3 】



【 0 1 1 0 】

一般式 ( V - 1 ) ~ ( V - 4 ) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$  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。 $R_{1b} \sim R_{5b}$  の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 1 1 1 】

一般式 ( V - 1 ) ~ ( V - 4 ) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$  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。

$R_{1b} \sim R_{5b}$  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。

$R_{1b} \sim R_{5b}$  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、 $R_{1b} \sim R_{5b}$  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  $R_{1b} \sim R_{5b}$  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。

【 0 1 1 2 】

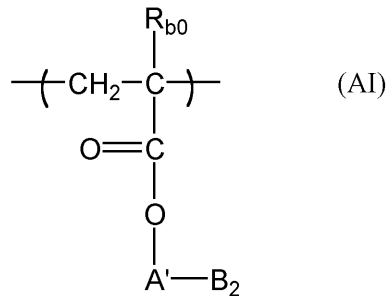
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子 )、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

## 【 0 1 1 3 】

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  $R_{13}' \sim R_{16}'$  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 - C O O R<sub>5</sub> の R<sub>5</sub> が一般式 ( V - 1 ) ~ ( V - 4 ) で表される基を表す)、又は下記一般式 ( A I ) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【 0 1 1 4 】

## 【 化 5 4 】



10

## 【 0 1 1 5 】

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

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

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

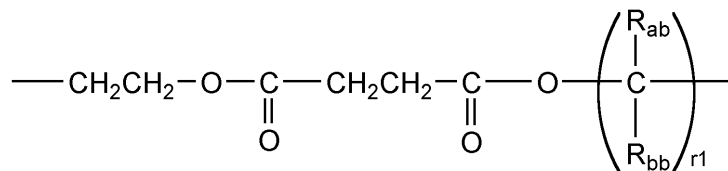
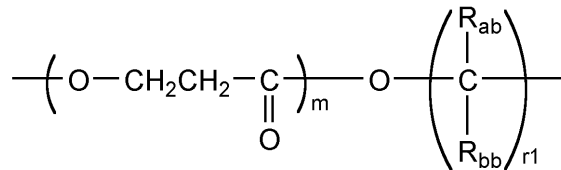
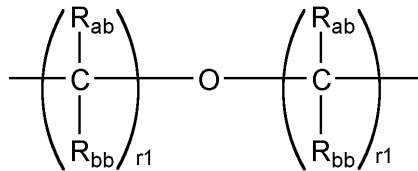
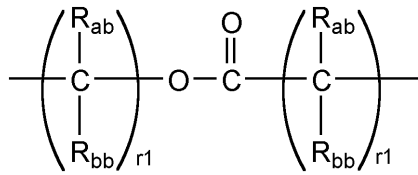
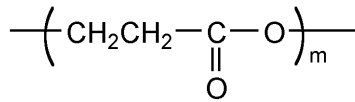
$B_2$  は、一般式 ( V - 1 ) ~ ( V - 4 ) のうちのいずれかで示される基を表す。 $A'$  において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

## 【 0 1 1 6 】

## 【 化 5 5 】

20

30



## 【 0 1 1 7 】

上記式において、R<sub>ab</sub>、R<sub>bb</sub>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、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、ヨウ素原子等を挙げることができる。r<sub>1</sub>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。

## 【 0 1 1 8 】

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

## 【 0 1 1 9 】

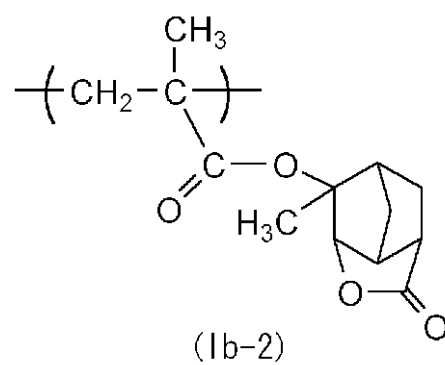
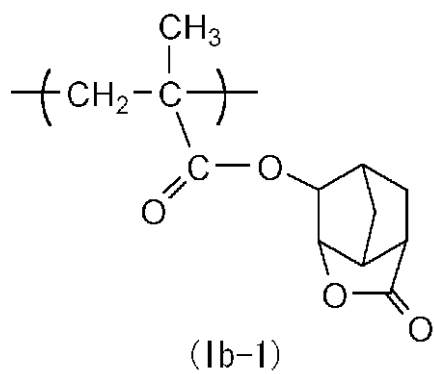
## 【 化 5 6 】

10

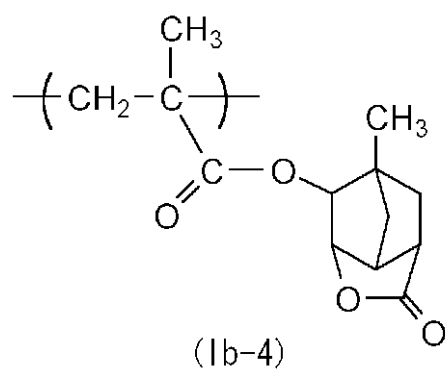
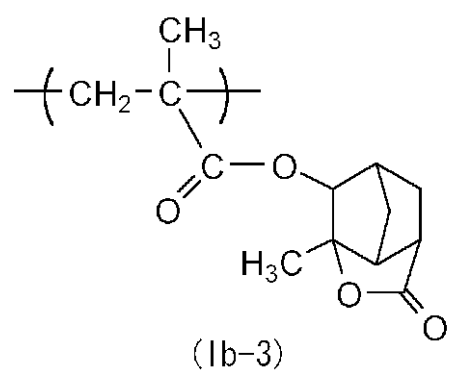
20

30

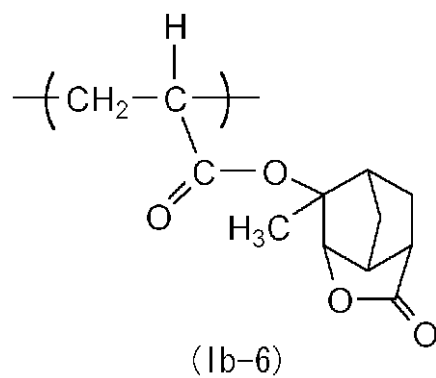
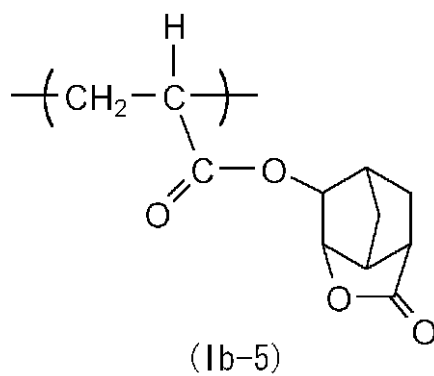
40



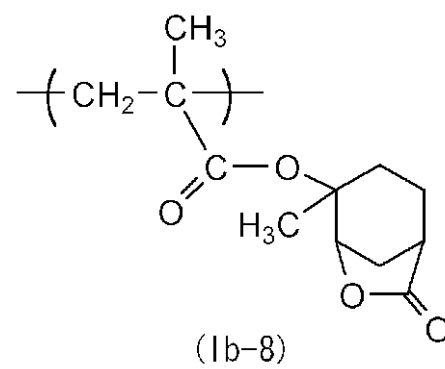
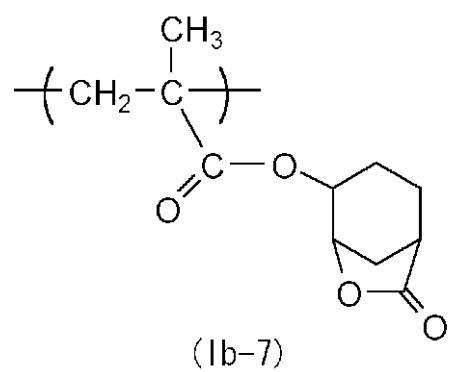
10



20



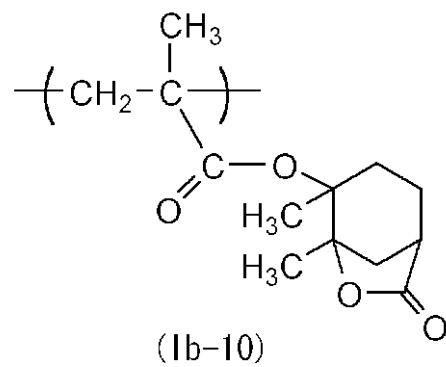
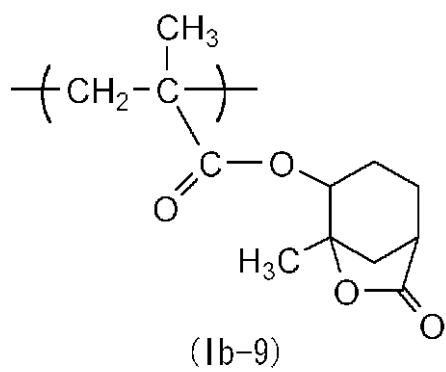
30



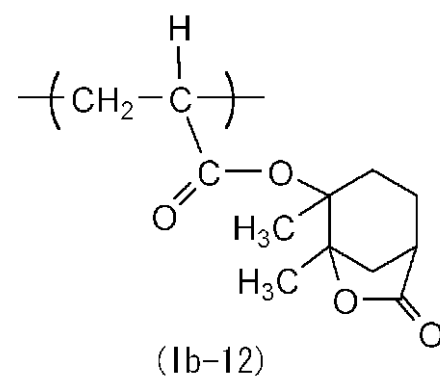
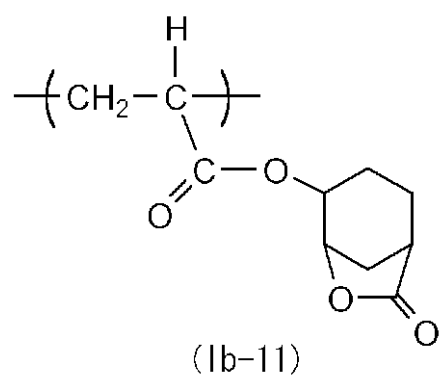
40

【 0 1 2 0 】

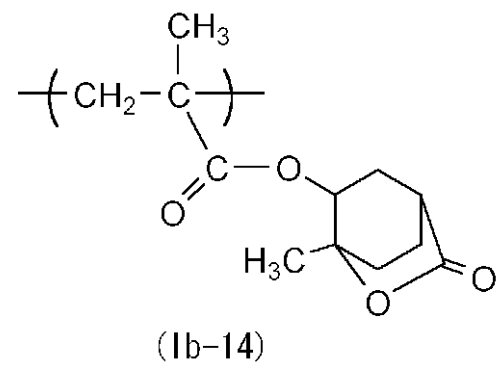
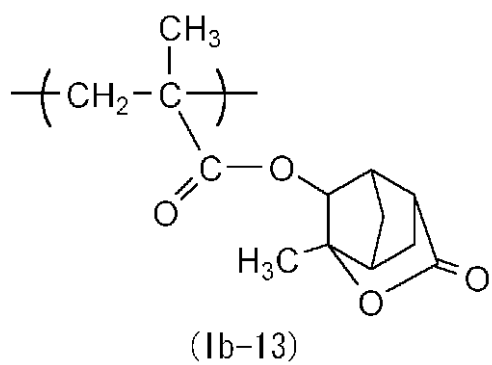
【 化 5 7 】



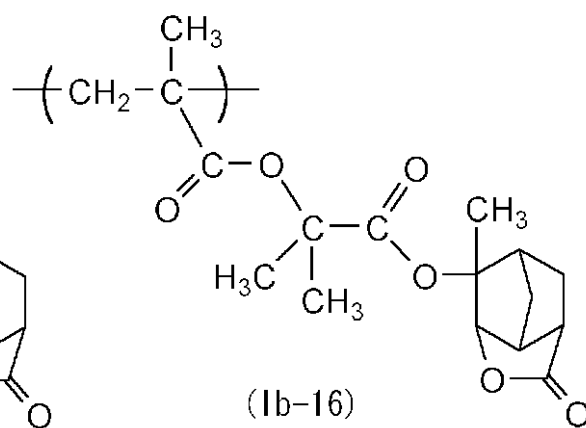
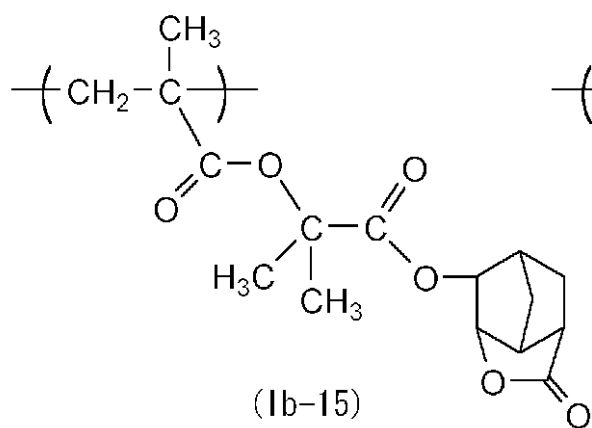
10



20



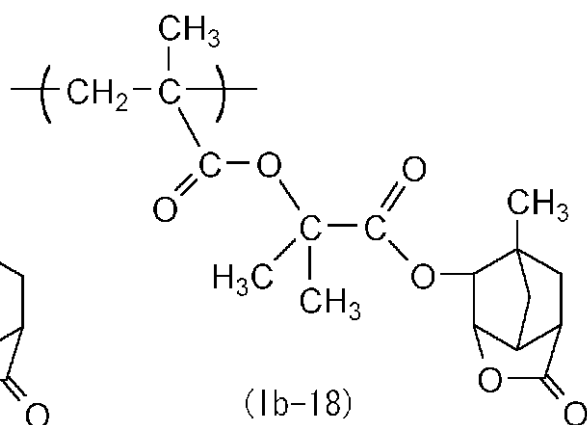
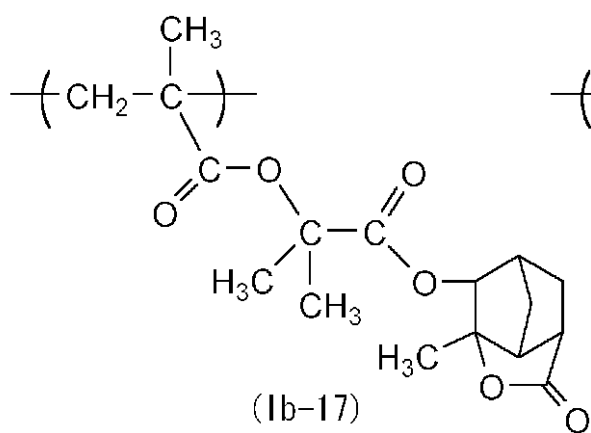
30



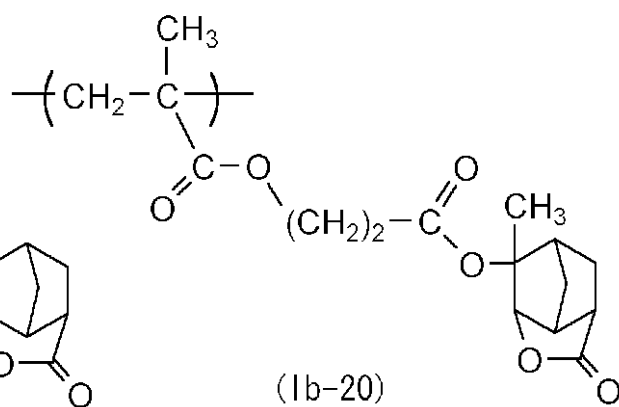
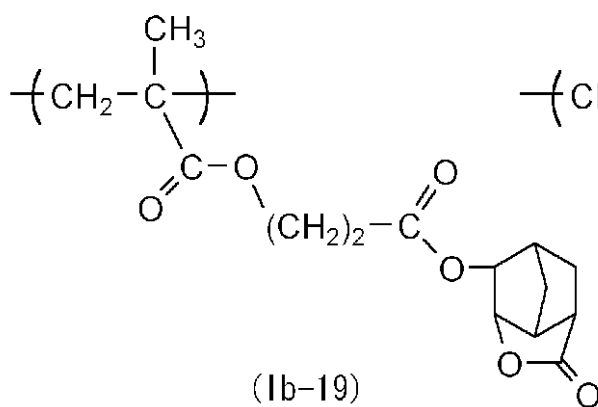
40

【 0 1 2 1 】

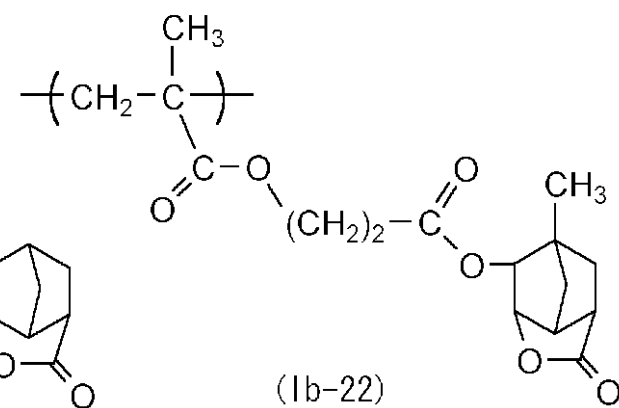
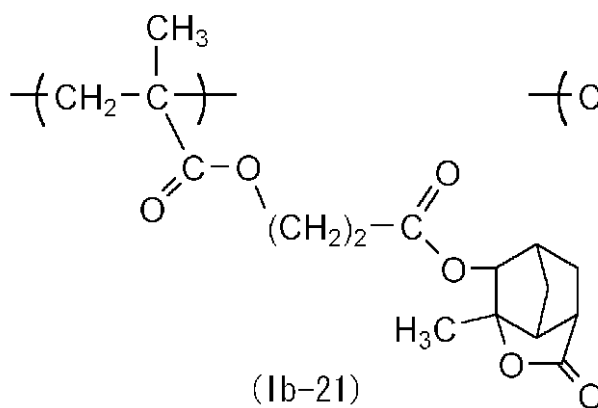
【 化 5 8 】



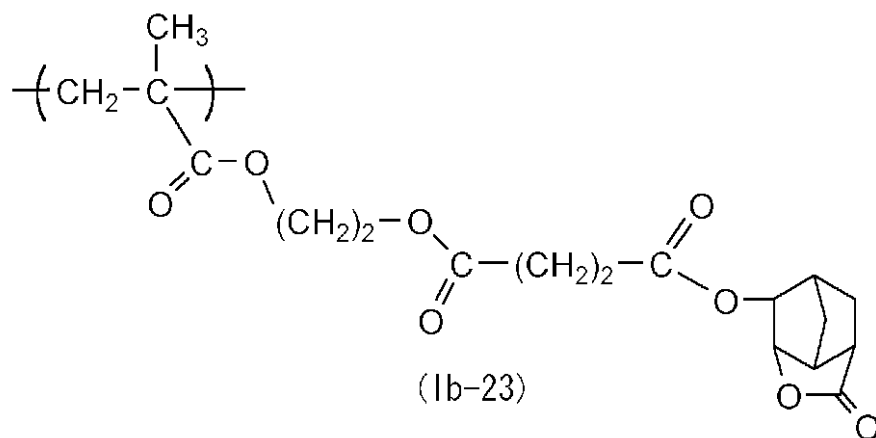
10



20



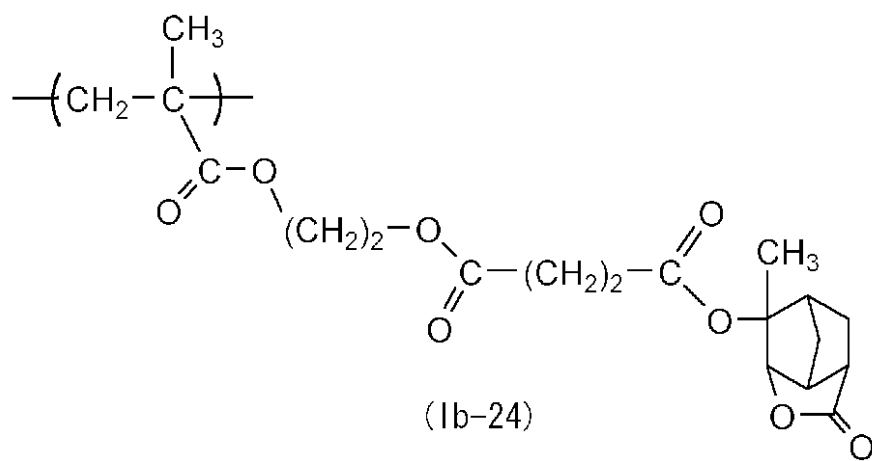
30



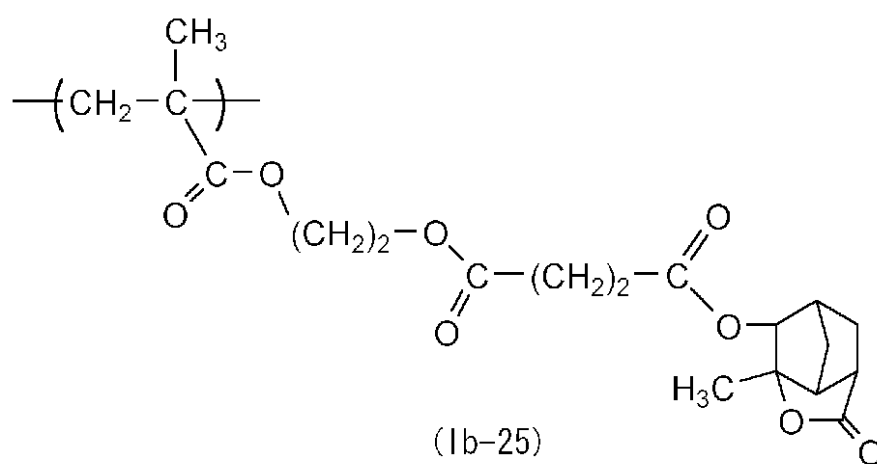
40

【 0 1 2 2 】

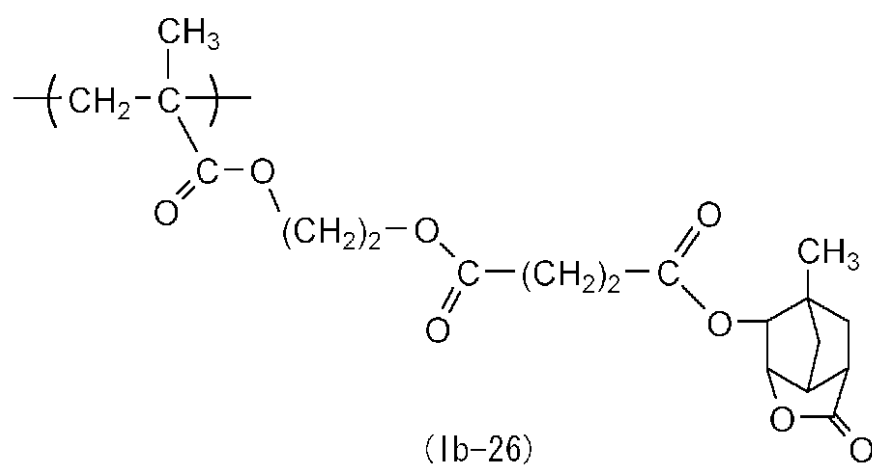
【 化 5 9 】



10



20



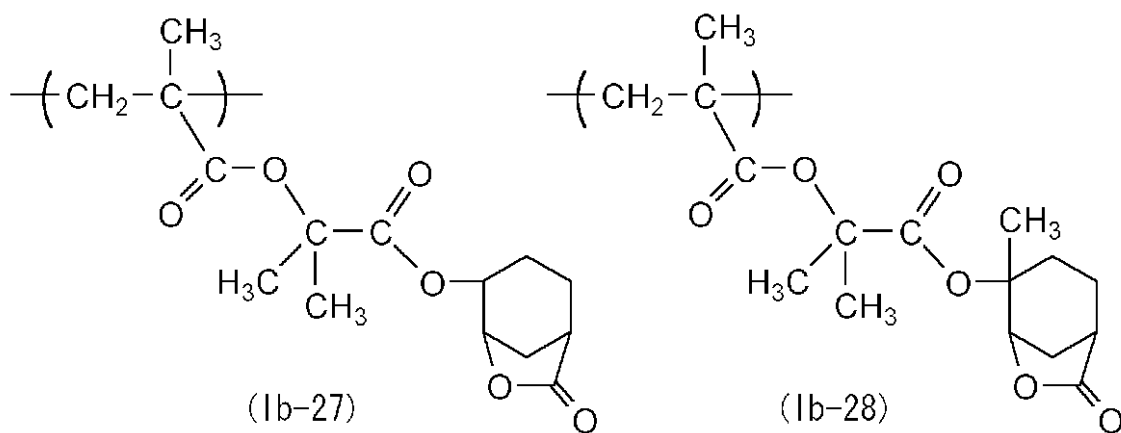
30

【 0 1 2 3 】

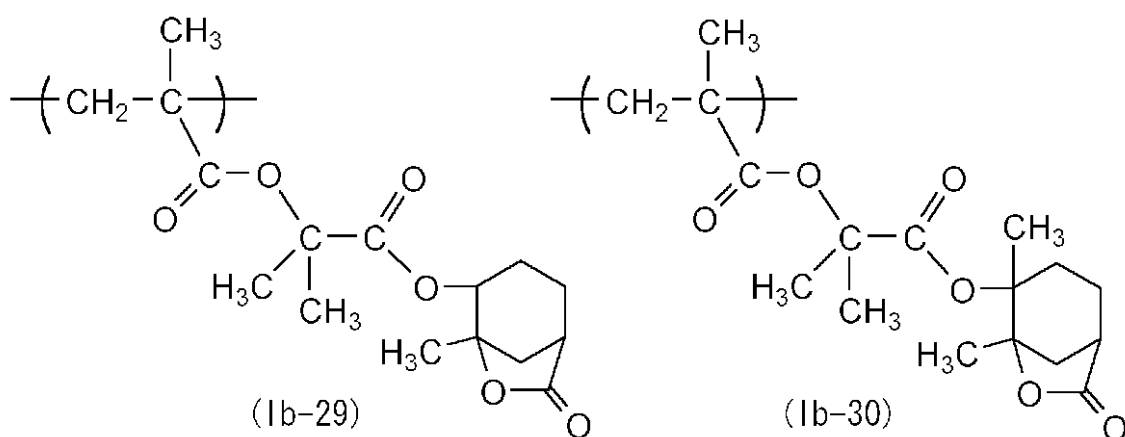
【 化 6 0 】

40

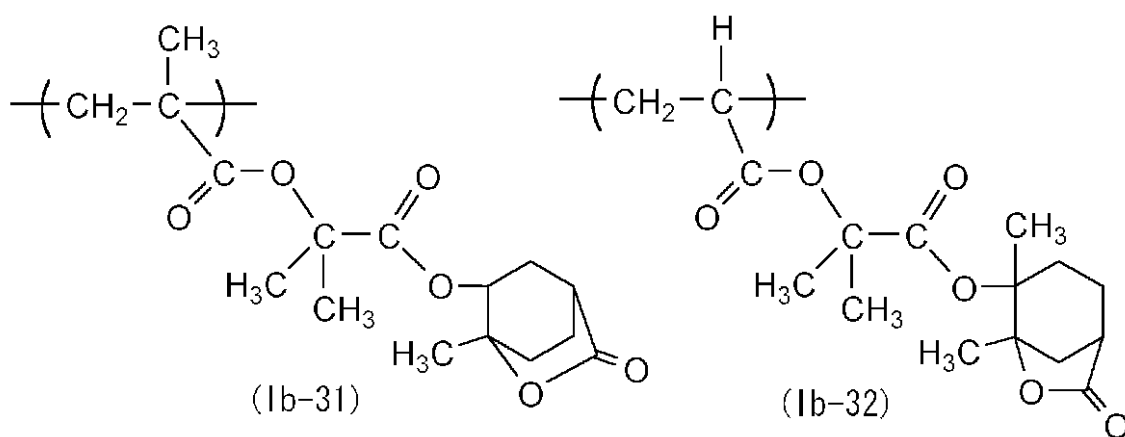




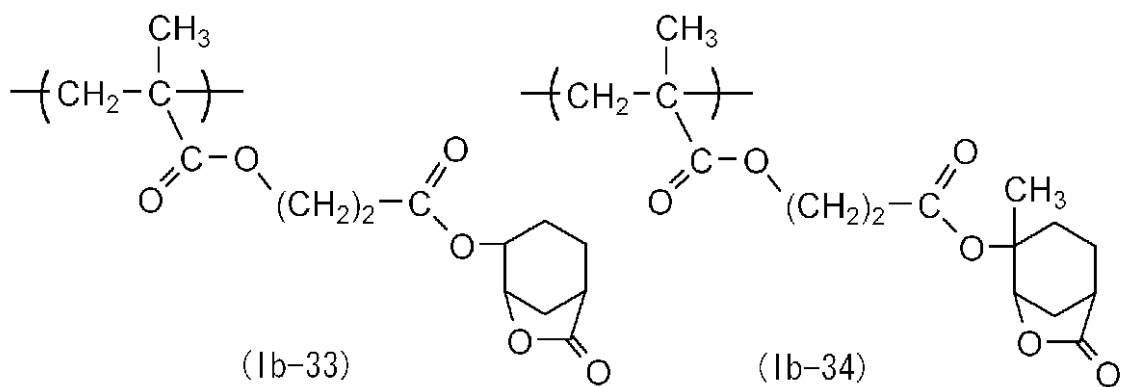
10



20



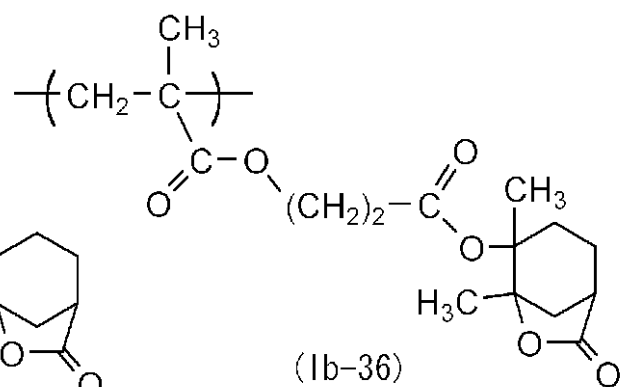
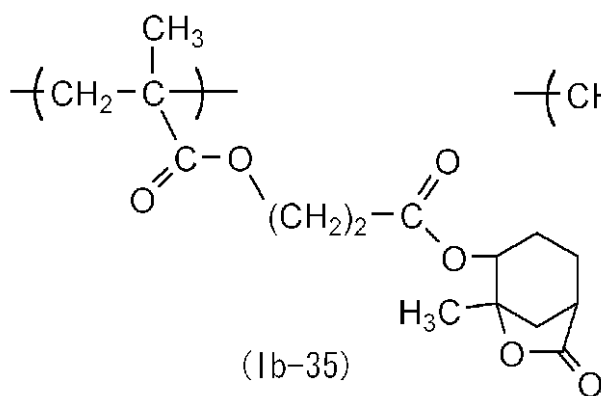
30



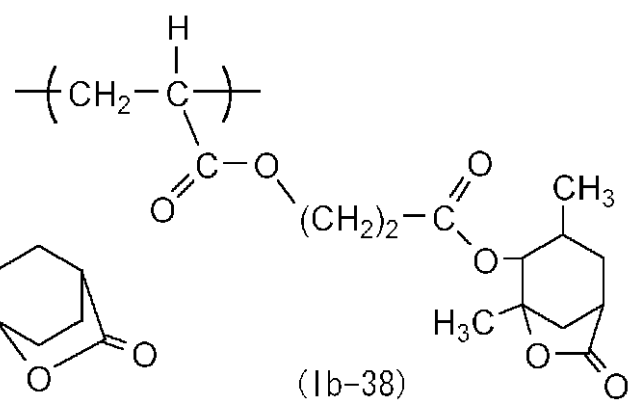
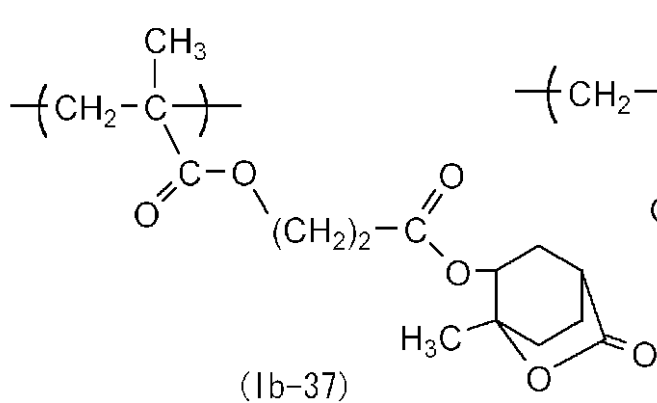
40

【 0 1 2 4 】

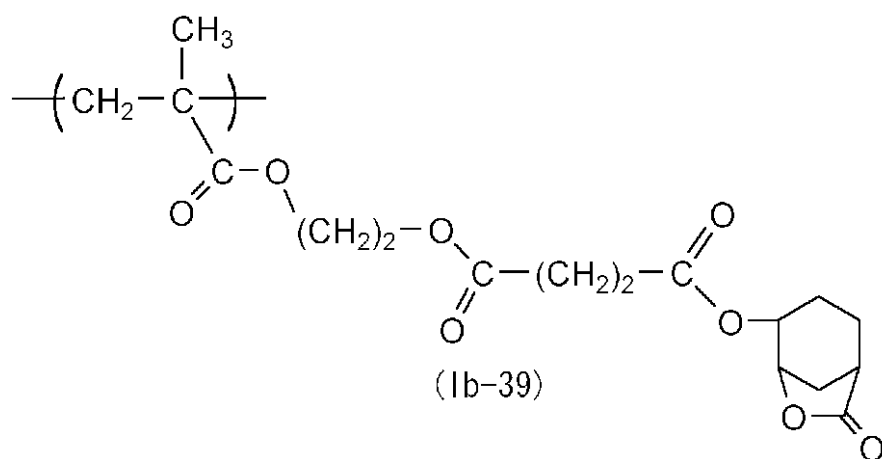
【 化 6 1 】



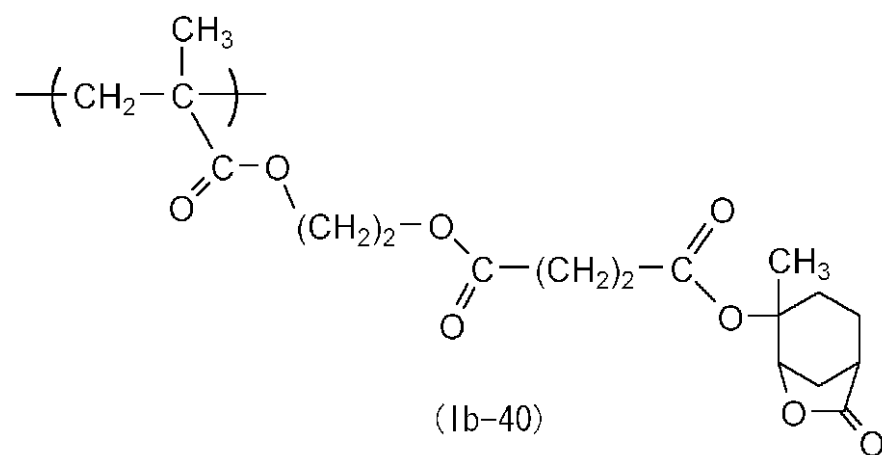
10



20



30



40

【 0 1 2 5 】

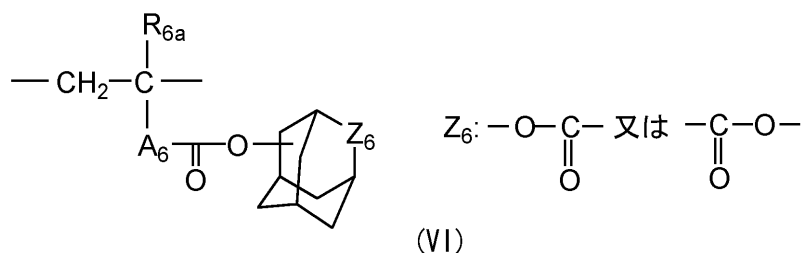
【 化 6 2 】



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。

【 0 1 2 7 】

【 化 6 3 】



10

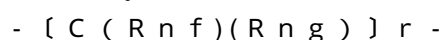
【 0 1 2 8 】

一般式 (VI) において、 $A_6$  は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは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。

【 0 1 2 9 】

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



20

上記式中、 $R_{nf}$ 、 $R_{ng}$  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 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r$  は 1 ~ 10 の整数である。

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

30

【 0 1 3 0 】

$Z_6$  を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5)、アシル基 (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)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 ( $-C(=O)NH_2$ 、 $-C(=O)NHCH_3$  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。

【 0 1 3 1 】

40

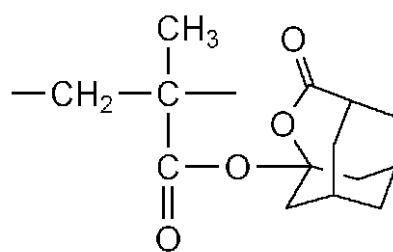
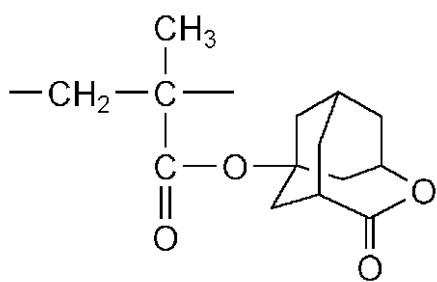
一般式 (VI) において、 $A_6$  に結合しているエステル基の酸素原子は、 $Z_6$  を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【 0 1 3 2 】

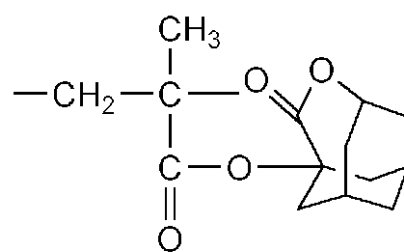
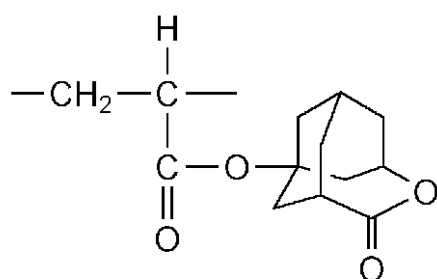
以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 3 3 】

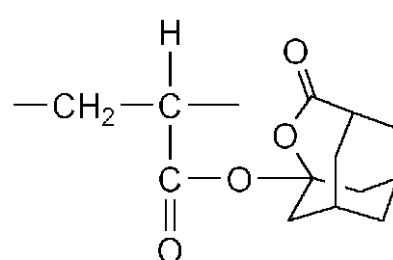
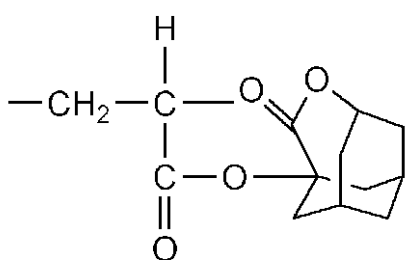
【 化 6 4 】



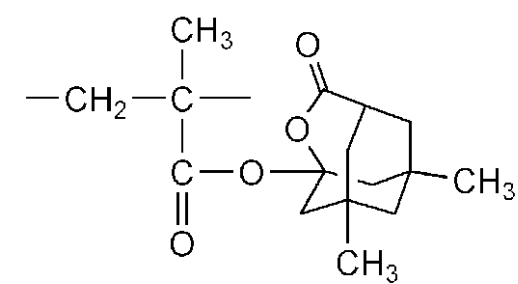
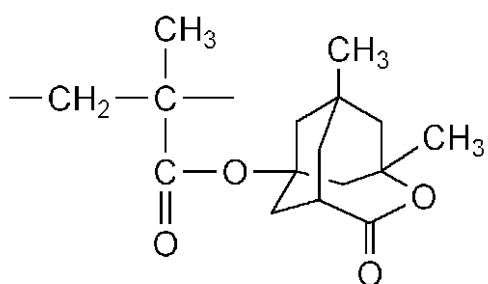
10



20



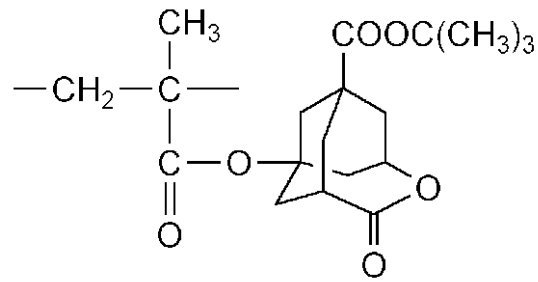
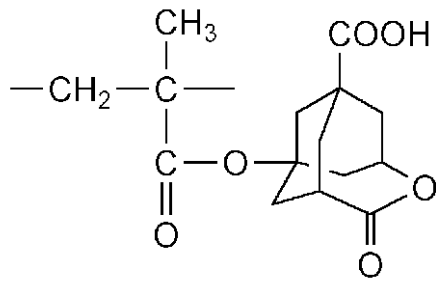
30



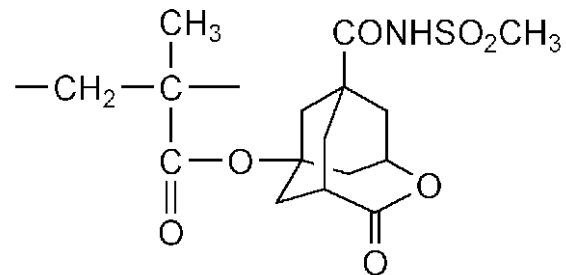
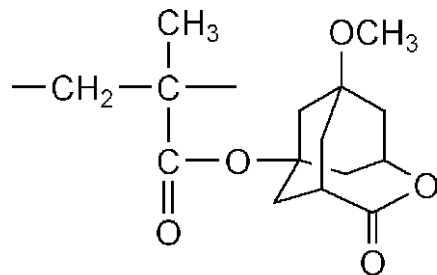
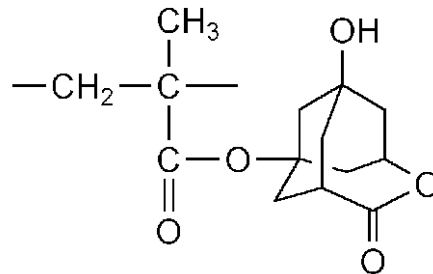
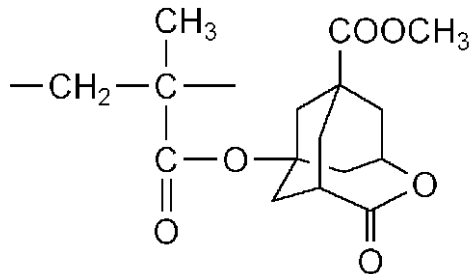
40

【 0 1 3 4 】

【 化 6 5 】



10



20

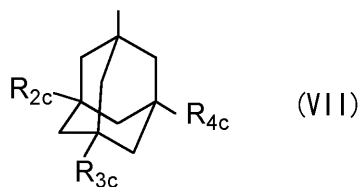
【 0 1 3 5 】

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。

【 0 1 3 6 】

【 化 6 6 】

30



【 0 1 3 7 】

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。

【 0 1 3 8 】

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。

【 0 1 3 9 】

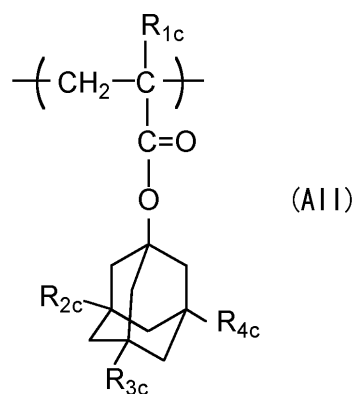
一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II - A) 又は (II - B) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば -COOR<sub>5</sub> の R<sub>5</sub> が一般式 (V - 1) ~ (V - 4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

40

50

【 0 1 4 0 】

【 化 6 7 】



10

【 0 1 4 1 】

一般式 ( AII ) 中、 $\text{R}_{1c}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

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

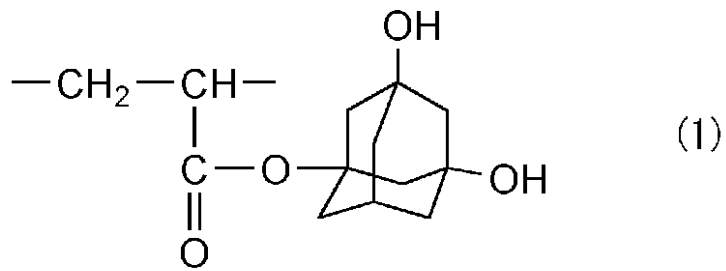
【 0 1 4 2 】

20

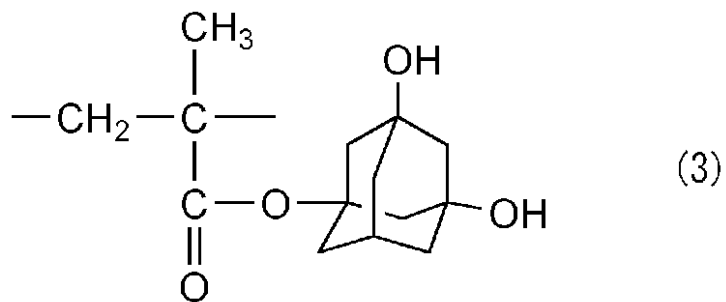
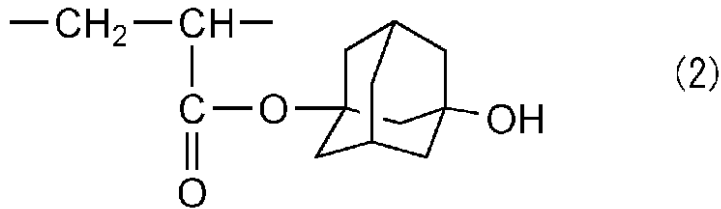
以下に、一般式 ( AII ) で表される構造を有する繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 4 3 】

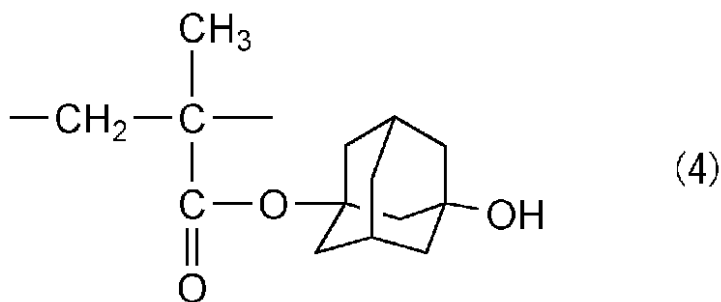
【 化 6 8 】



10



20



30

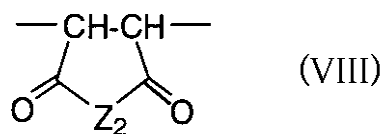
【 0 1 4 4 】

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。

【 0 1 4 5 】

【 化 6 9 】

40



【 0 1 4 6 】

一般式 (VIII) 中：

$\text{Z}_2$  は、 $\text{—O—}$  又は  $\text{—N(R}_{41}\text{)—}$  を表す。ここで  $\text{R}_{41}$  は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は  $\text{—OSO}_2\text{—R}_{42}$  を表す。 $\text{R}_{42}$  は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

50



## 【 0 1 4 7 】

上記  $R_{41}$  及び  $R_{42}$  におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

上記  $R_{41}$  及び  $R_{42}$  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ることができる。上記  $R_{42}$  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ることができる。

## 【 0 1 4 8 】

10

$R_{41}$  及び  $R_{42}$  としてのアルキル基及びハロアルキル基、 $R_{42}$  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、碘素原子）、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）等を挙げることができる。

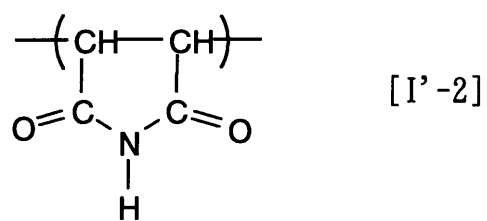
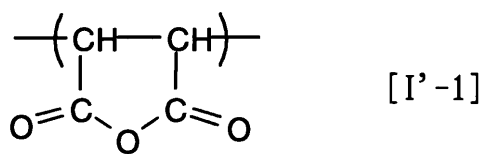
## 【 0 1 4 9 】

上記一般式 (VIII) で表される繰返し単位的具体例として次の [ 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。

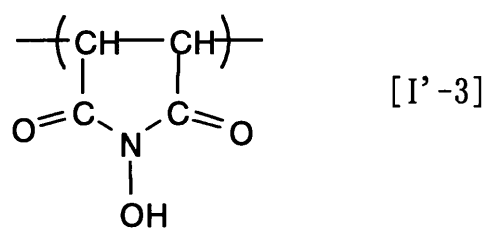
20

## 【 0 1 5 0 】

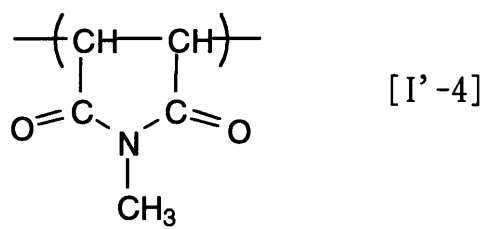
## 【 化 7 0 】



10



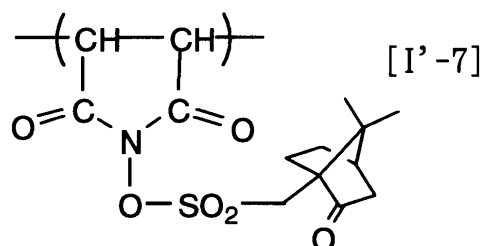
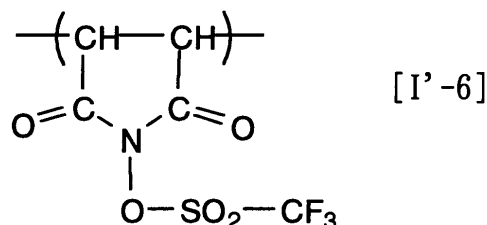
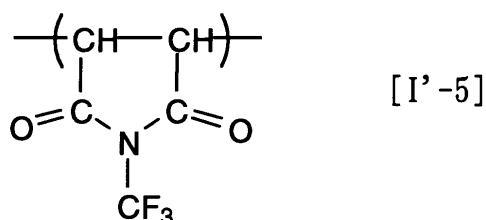
20



【 0 1 5 1 】

30

【 化 7 1 】



## 【 0 1 5 2 】

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

## 【 0 1 5 3 】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

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

等の微調整が可能となる。

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。

## 【 0 1 5 4 】

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。

【0155】

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

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

10

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

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。

【0159】

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

【0160】

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

キシルカルボキシレート等。

【0161】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

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

【0162】

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。

【0163】

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

【0164】

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

【0165】

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(pI)~(pVI)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)

(2) 一般式(II)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)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)

【0166】

酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pVI)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、全繰り返し構造単位中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)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中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。

【0167】

酸分解性樹脂中、一般式(IV)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式(V-1)~(V-1)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

【0168】

酸分解性樹脂中、一般式(VI)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~60モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~40モル%である。

酸分解性樹脂中、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中5~40モル%が好ましく、より好ましくは10~35モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式(VIII)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中15~55モル%が好ましく、より好ましくは19~51モル%である。

【0169】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI

10

20

30

40

50

) ~ (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構造単位と上記一般式 (II) 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。

#### 【0170】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような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、好ましくは 30 重量% 以上、さらに好ましくは 40 重量% 以上である。反応温度は 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。

10

#### 【0171】

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。

20

#### 【0172】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 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。

#### 【0173】

〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

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

30

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

#### 【0174】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、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、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

40

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

#### 【0175】

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。

50

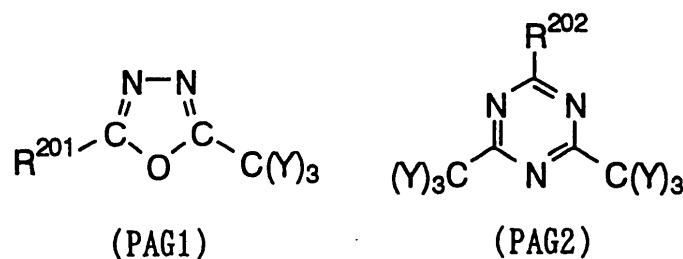
## 【 0 1 7 6 】

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。

( 1 ) トリハロメチル基が置換した下記一般式 ( P A G 1 ) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 ( P A G 2 ) で表される S - トリアジン誘導体。

## 【 0 1 7 7 】

## 【 化 7 2 】



10

## 【 0 1 7 8 】

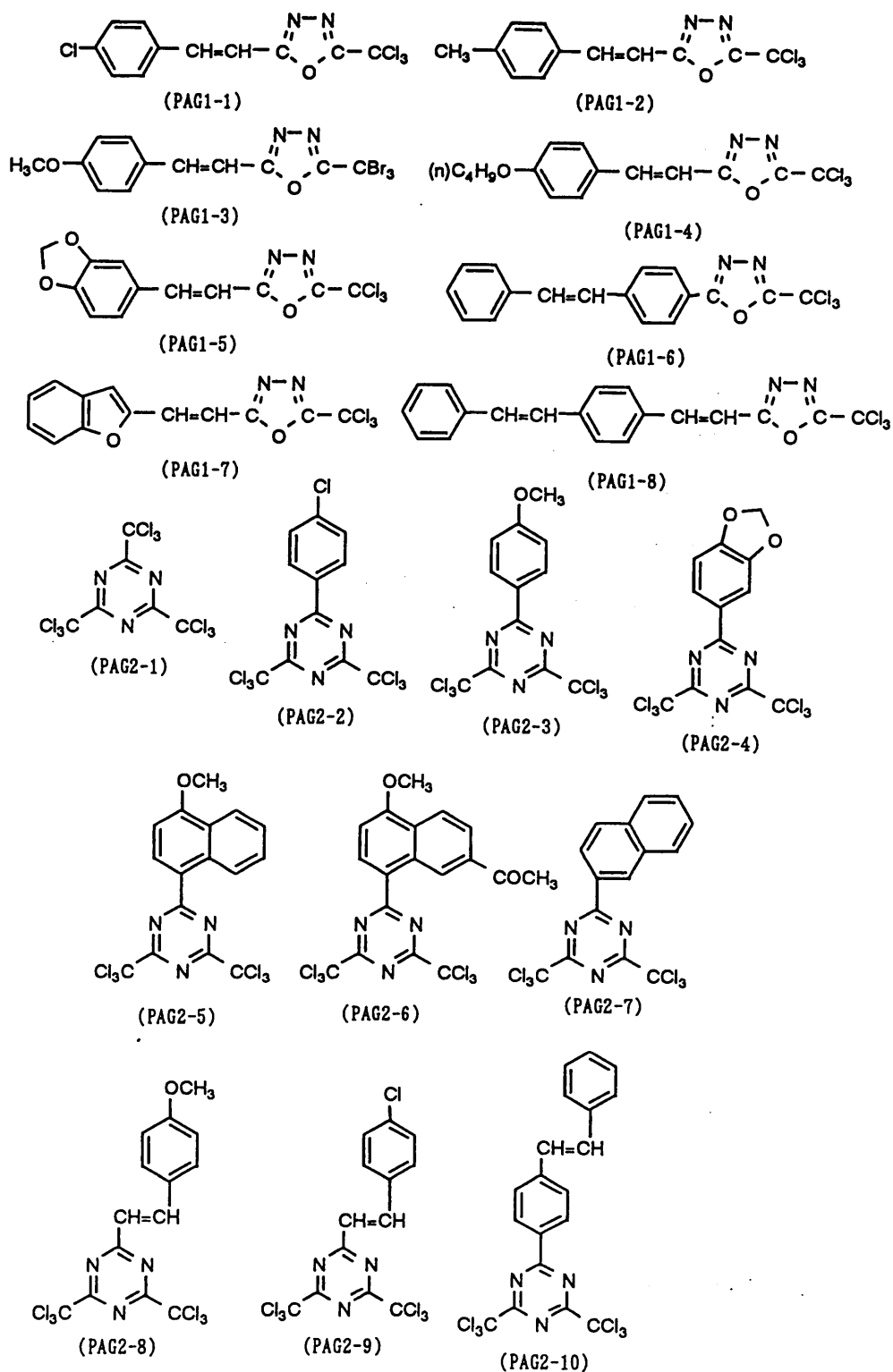
式中、 $\text{R}^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

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

20

## 【 0 1 7 9 】

## 【 化 7 3 】



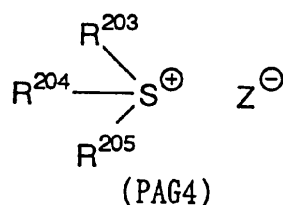
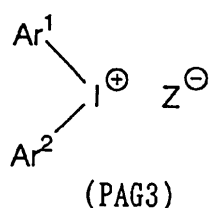
【 0 1 8 0 】

( 2 ) 下記の一般式 ( P A G 3 ) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 ( P A G 4 ) で表されるスルホニウム塩。

【 0 1 8 1 】

【 化 7 4 】





## 【0182】

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

$\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

10

## 【0183】

$\text{Z}^-$  は、対アニオンを示し、例えば  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン - 1 - スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

## 【0184】

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

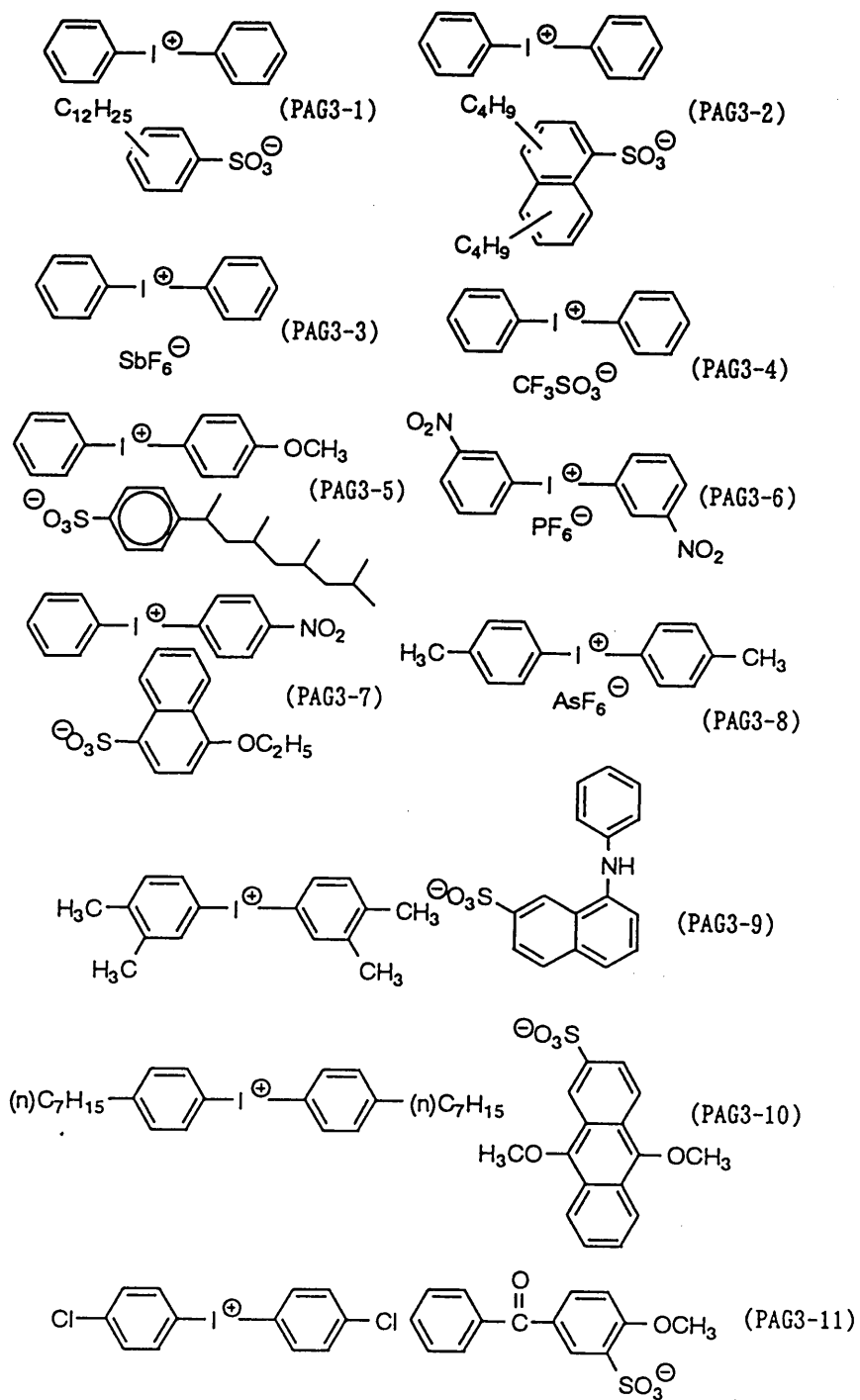
20

## 【0185】

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。

## 【0186】

## 【化75】



10

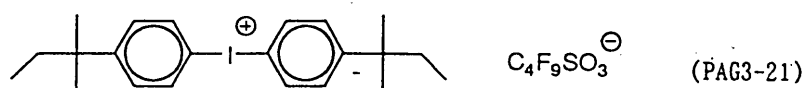
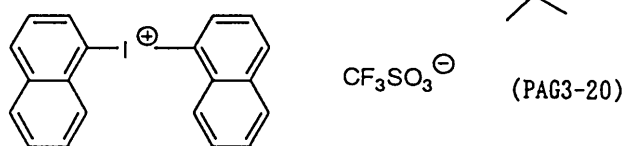
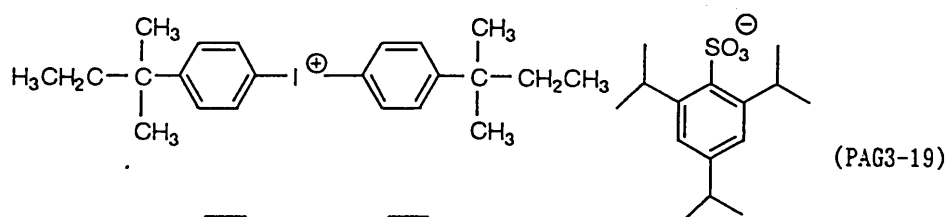
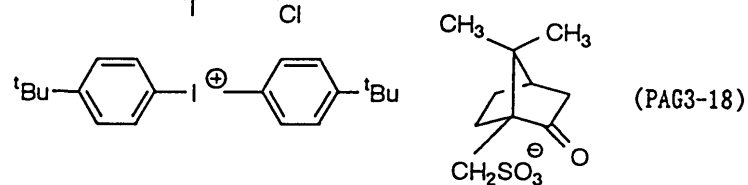
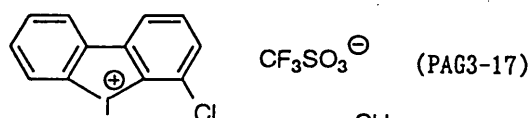
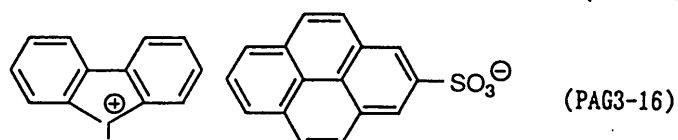
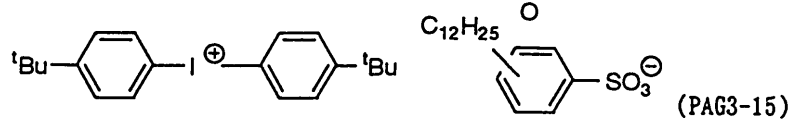
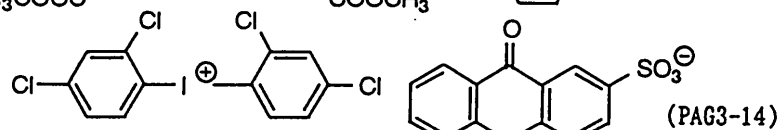
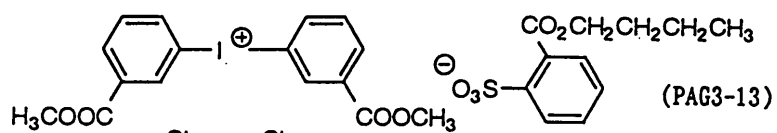
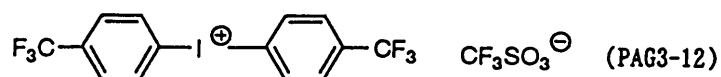
20

30

【 0 1 8 7 】

【 化 7 6 】

40



【 0 1 8 8 】

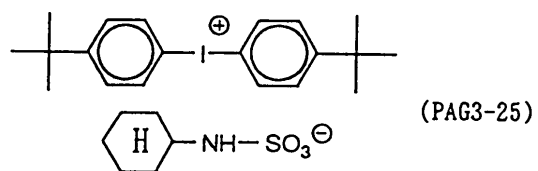
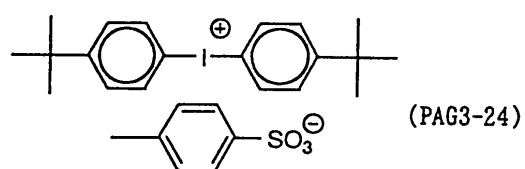
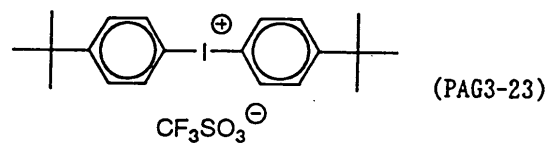
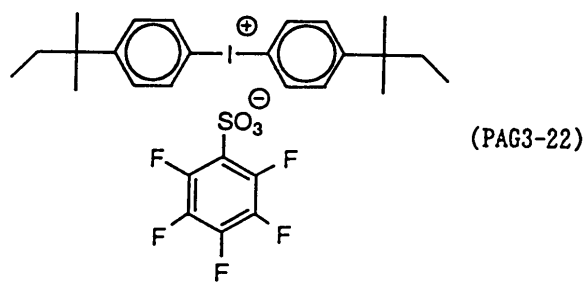
【 化 7 7 】

10

20

30

40

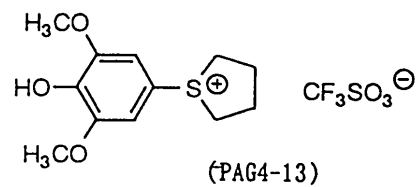
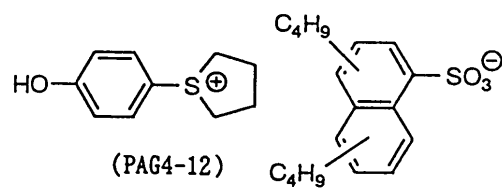
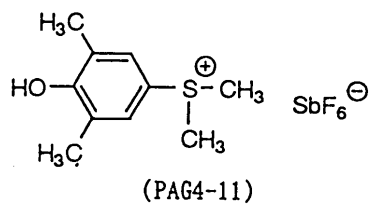
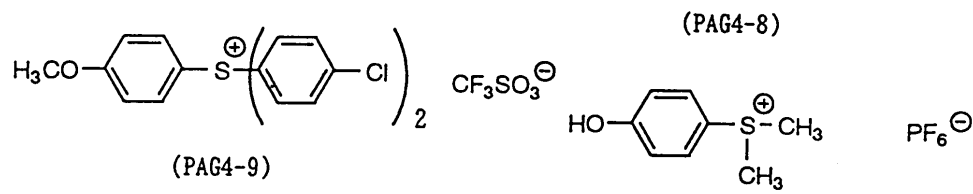
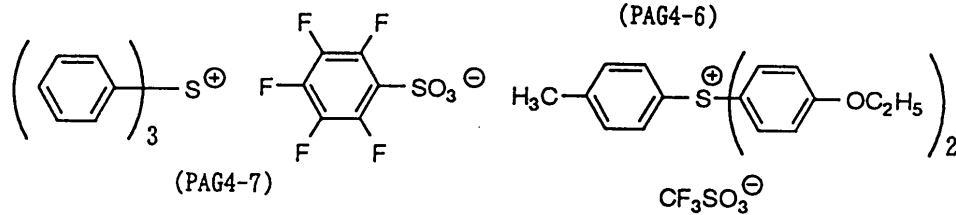
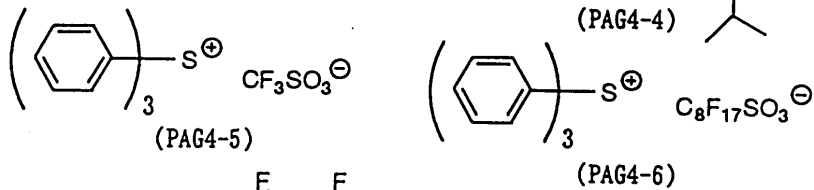
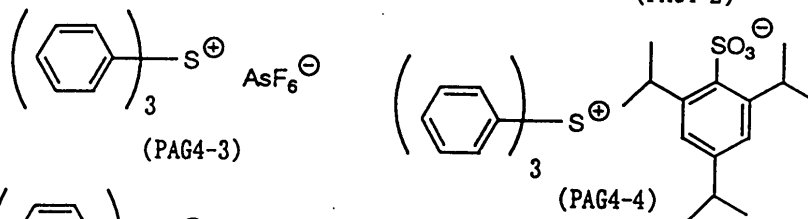
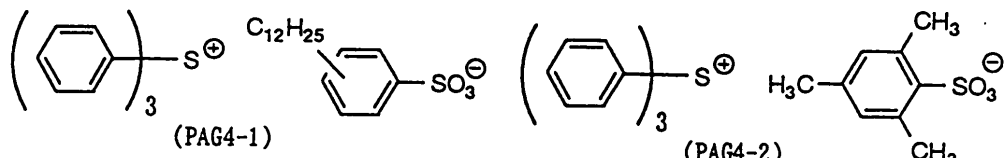


【 0 1 8 9 】

【 化 7 8 】

10

20



【 0 1 9 0 】

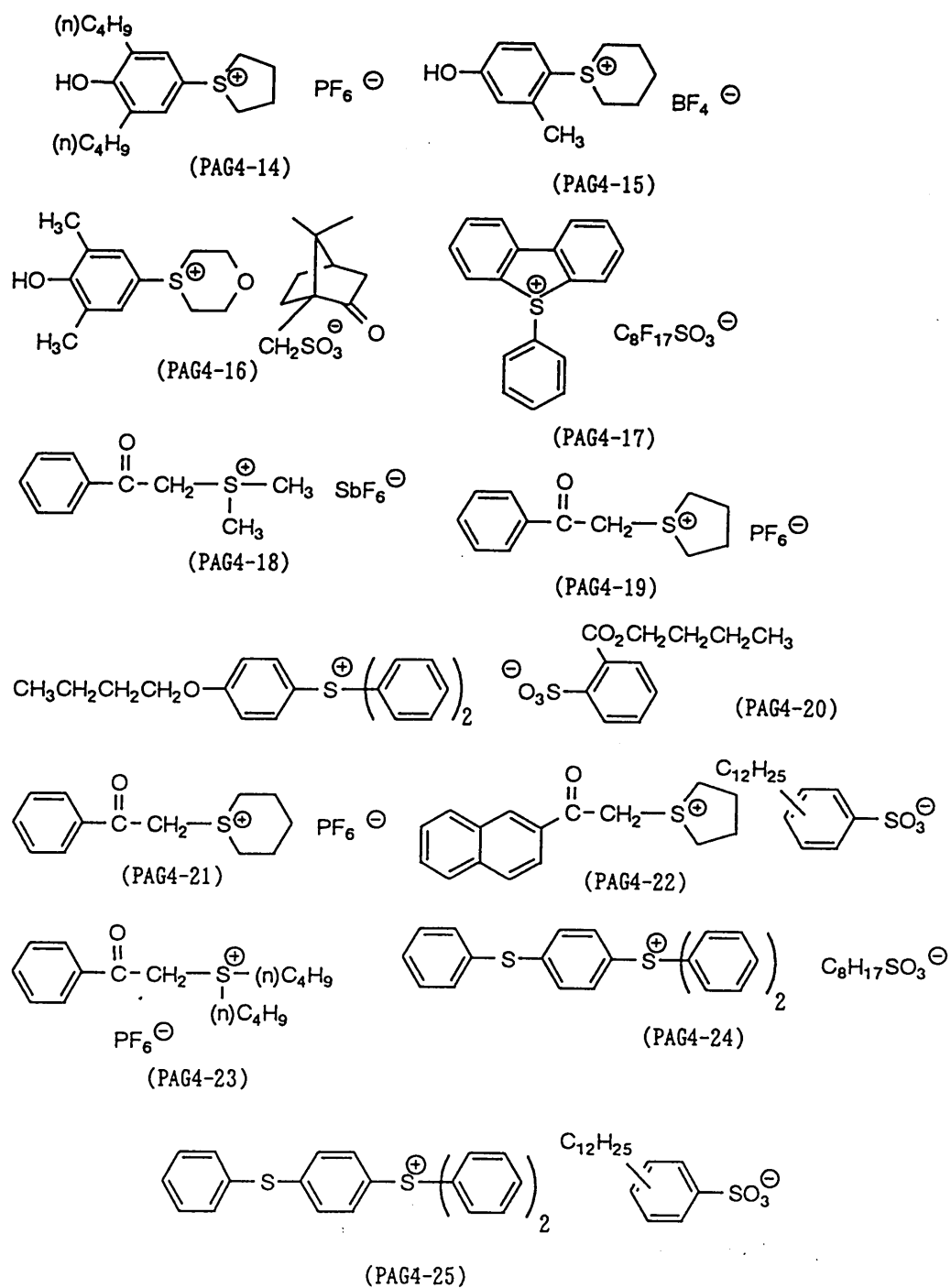
【 化 7 9 】

10

20

30

40



10

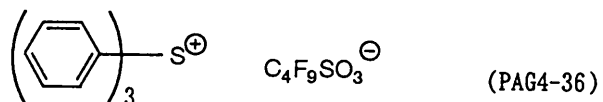
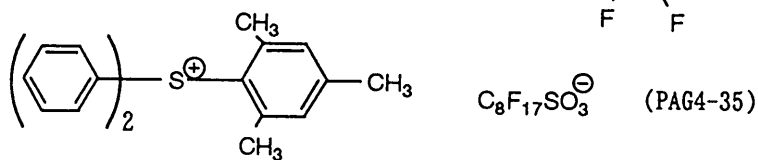
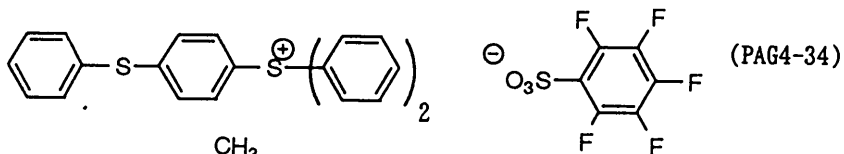
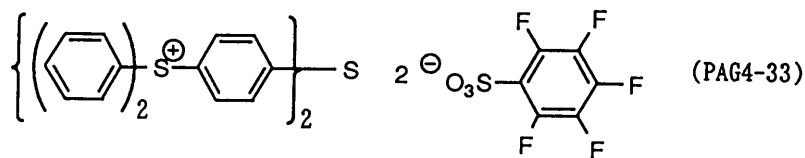
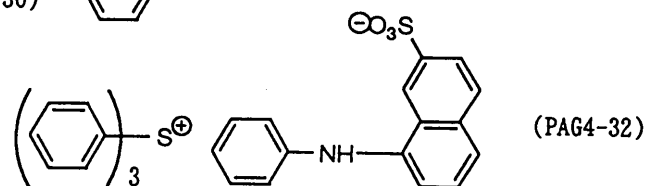
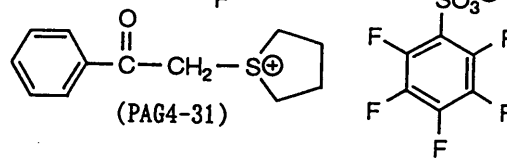
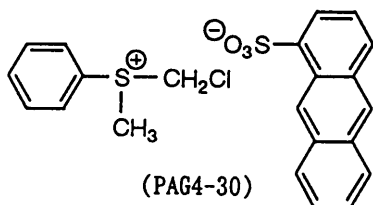
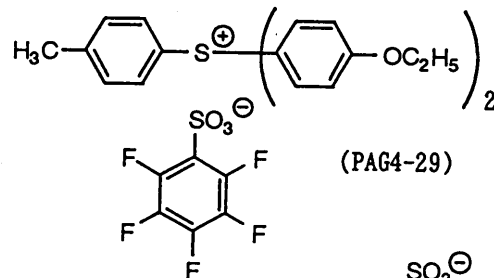
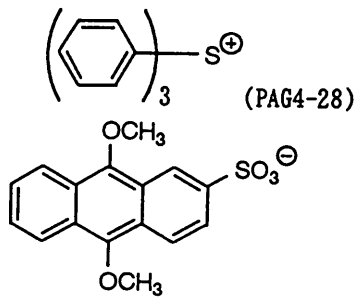
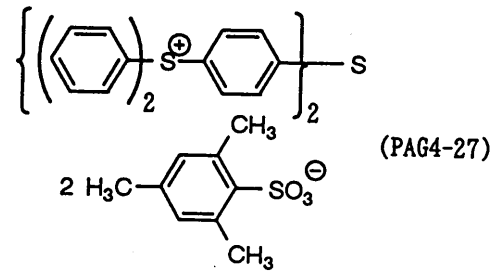
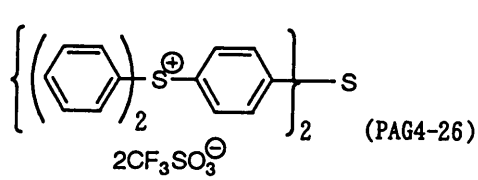
20

30

【 0 1 9 1 】

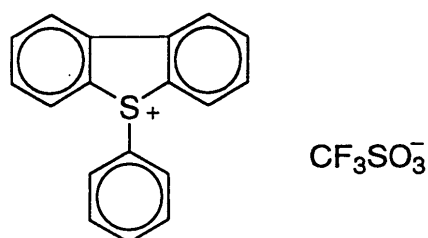
【 化 8 0 】

40



【 0 1 9 2 】  
【 化 8 1 】

PAG4-37



10

20

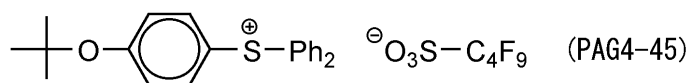
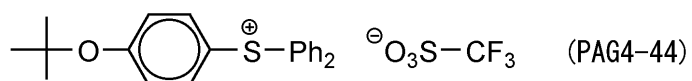
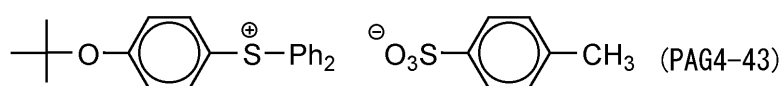
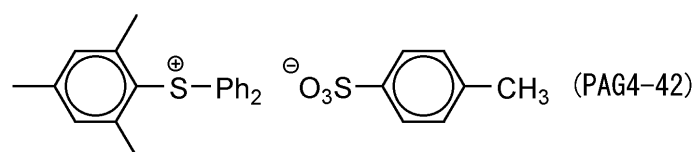
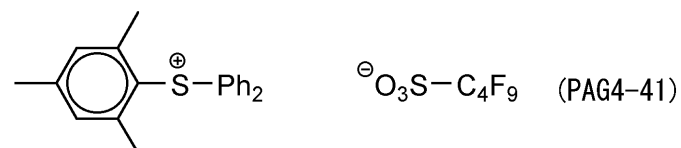
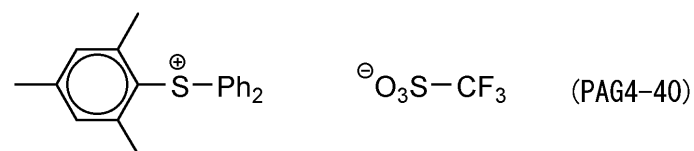
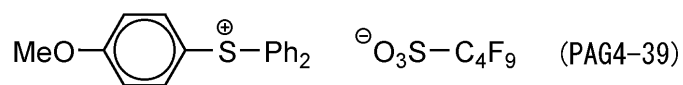
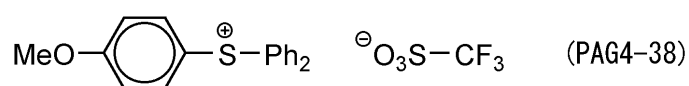
30

40

50

【 0 1 9 3 】

【 化 8 2 】



【 0 1 9 4 】

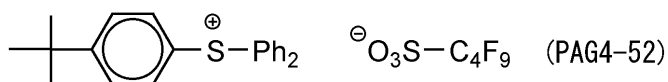
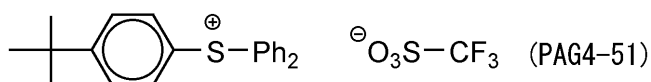
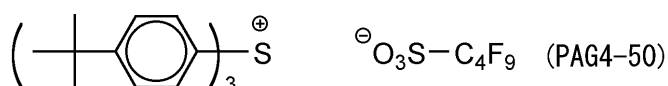
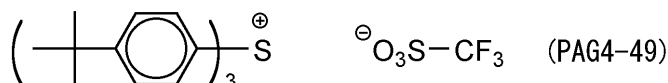
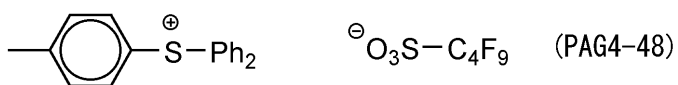
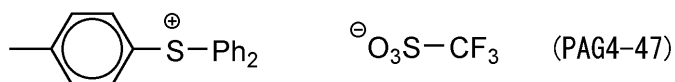
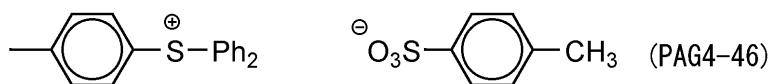
【 化 8 3 】

10

20

30





## 【 0 1 9 5 】

上記において、Phはフェニル基を表す。

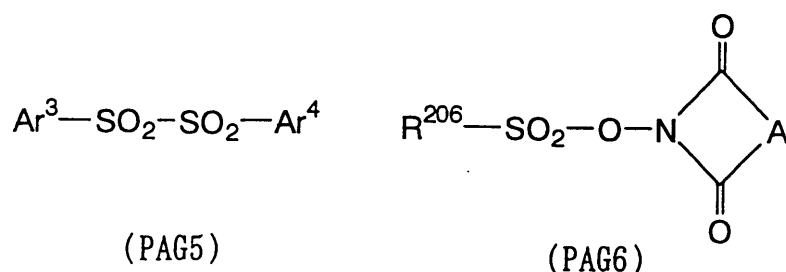
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

## 【 0 1 9 6 】

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

## 【 0 1 9 7 】

## 【 化 8 4 】



## 【 0 1 9 8 】

式中、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>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<sup>206</sup>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。

## 【 0 1 9 9 】

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

## 【 0 2 0 0 】

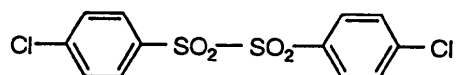
## 【 化 8 5 】

10

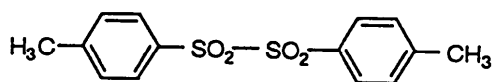
20

30

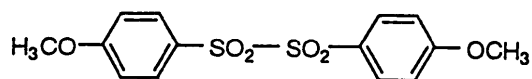
40



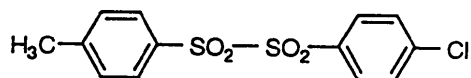
(PAG5-1)



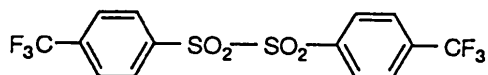
(PAG5-2)



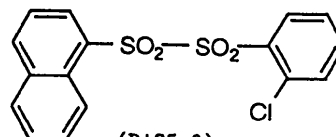
(PAG5-3)



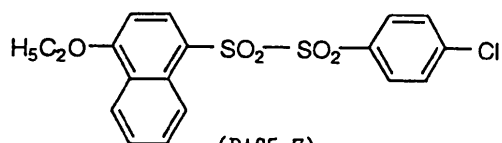
(PAG5-4)



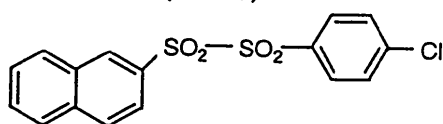
(PAG5-5)



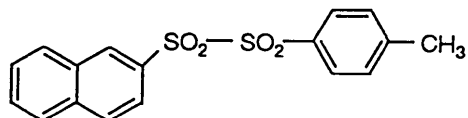
(PAG5-6)



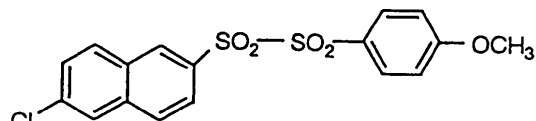
(PAG5-7)



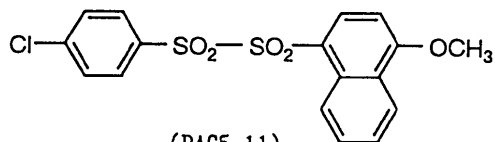
(PAG5-8)



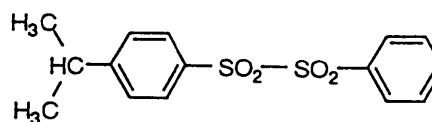
(PAG5-9)



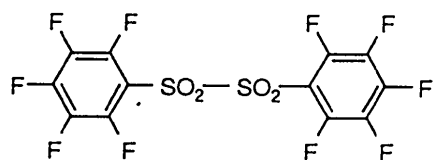
(PAG5-10)



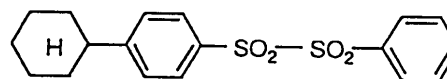
(PAG5-11)



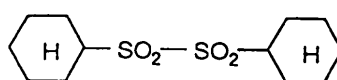
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

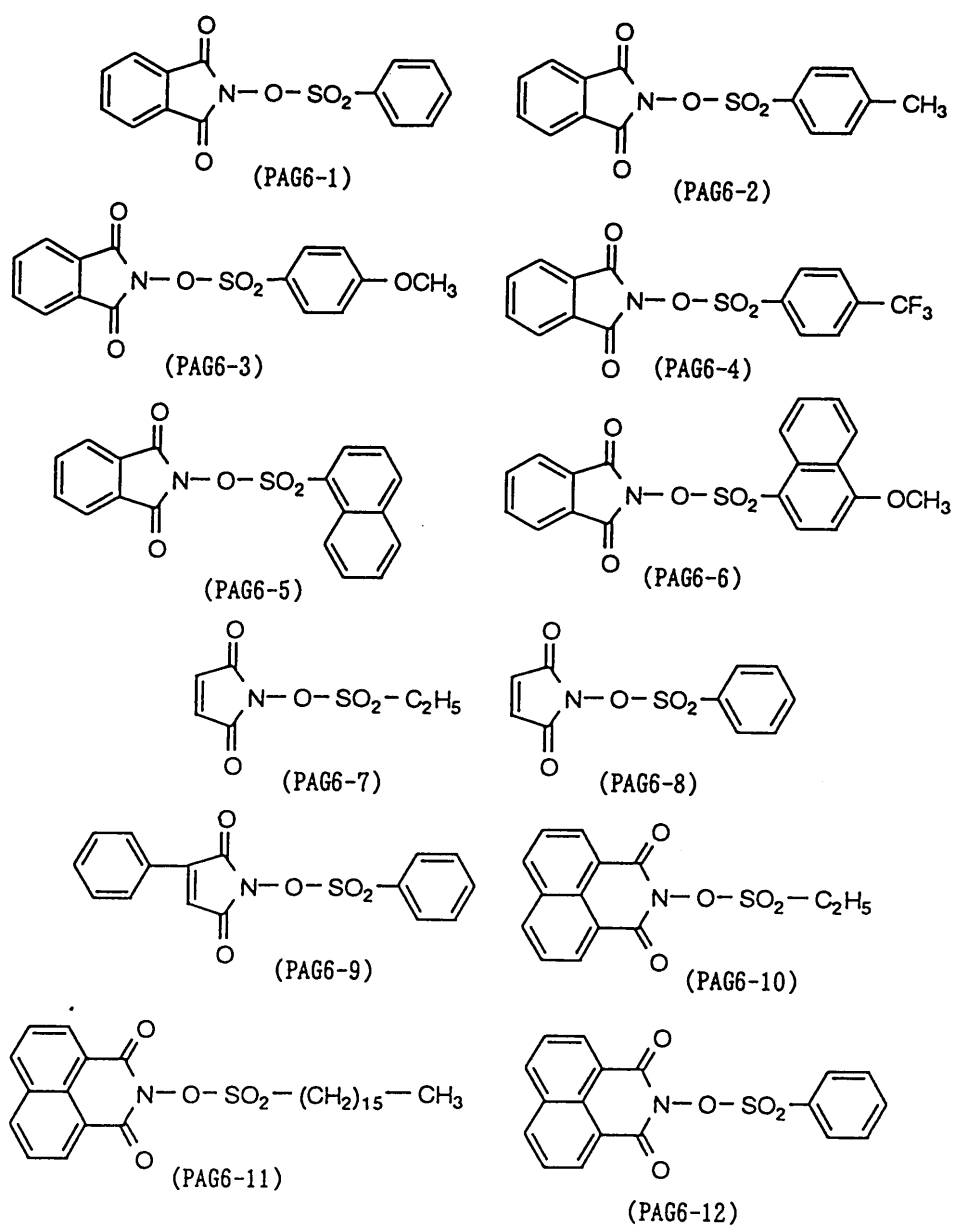
10

20

30

【 0 2 0 1 】

【 化 8 6 】



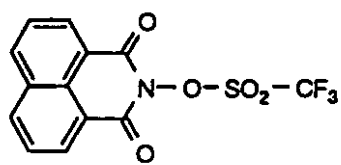
10

20

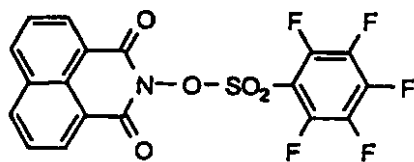
30

【 0 2 0 2 】

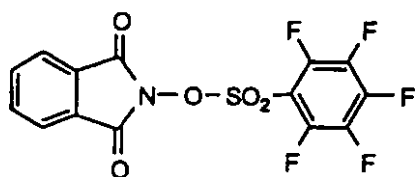
【 化 8 7 】



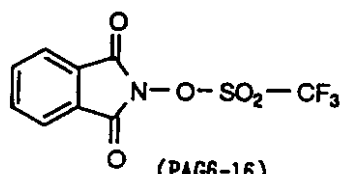
(PAG6-13)



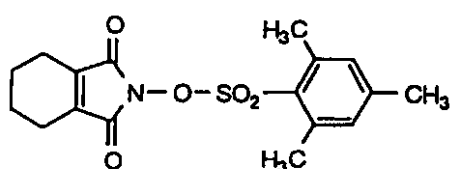
(PAG6-14)



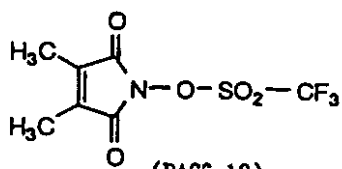
(PAG6-15)



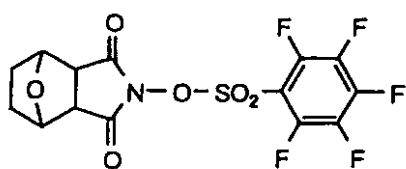
(PAG6-16)



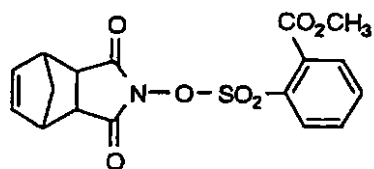
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

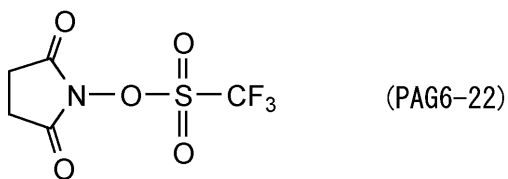
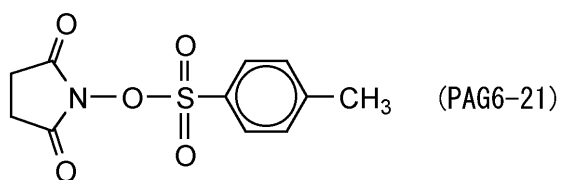
【 0 2 0 3 】

【 化 8 8 】

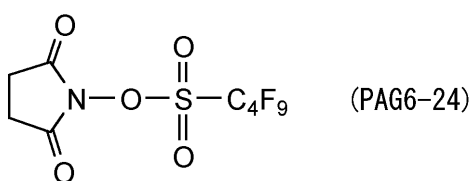
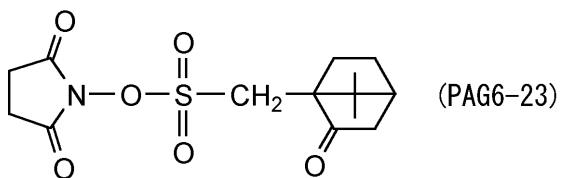
10

20

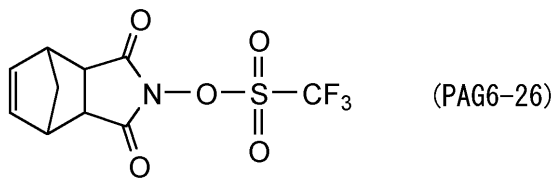
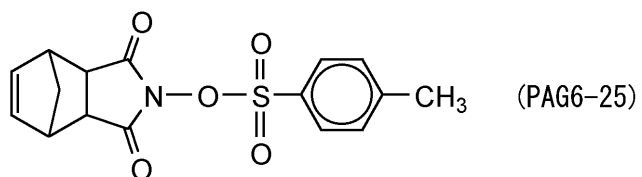
30



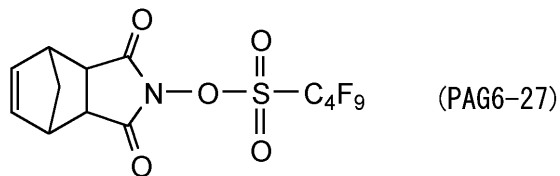
10



20

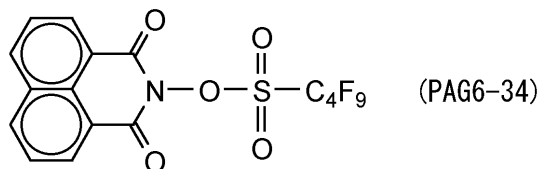
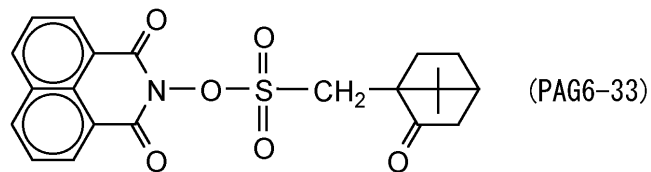
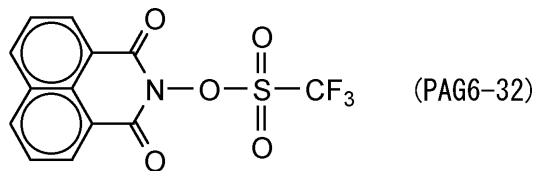
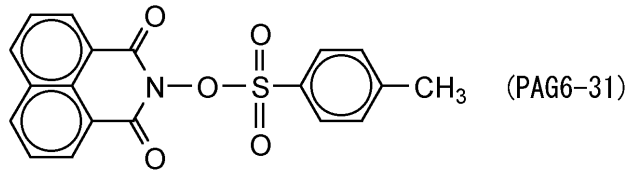
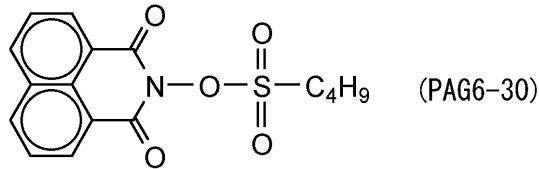
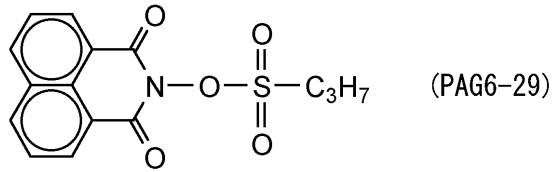
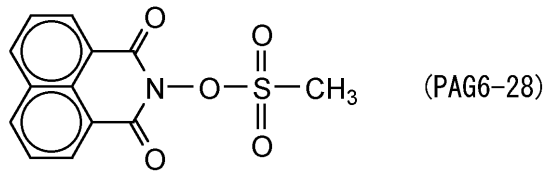


30



【 0 2 0 4 】

【 化 8 9 】

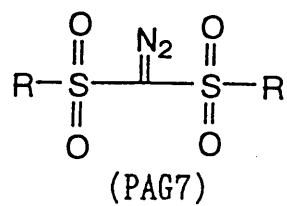


【 0 2 0 5 】

( 4 ) 下記一般式 ( P A G 7 ) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 2 0 6 】

【 化 9 0 】



【 0 2 0 7 】

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

10

20

30

40

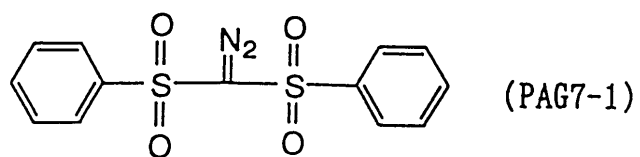
50

表す。

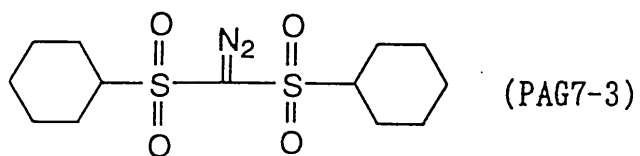
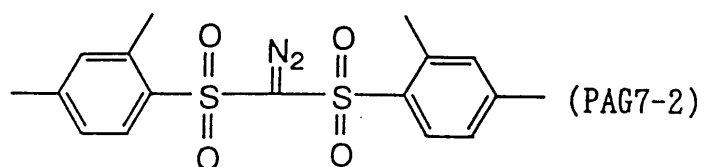
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 0 8 】

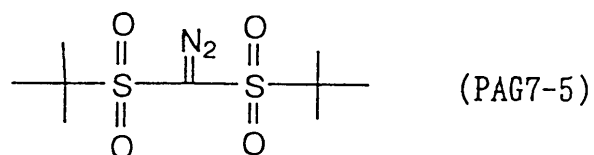
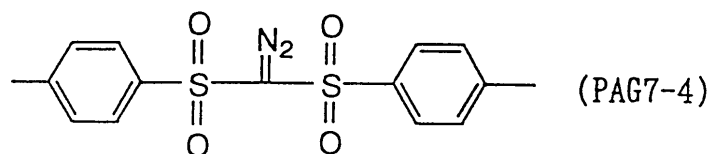
【 化 9 1 】



10



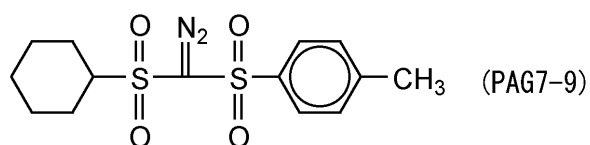
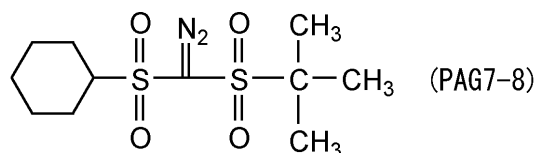
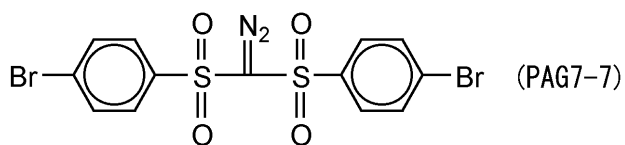
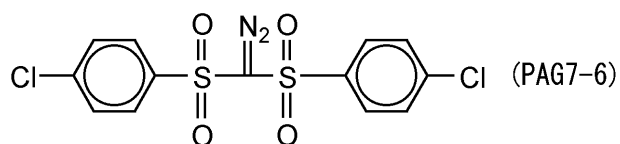
20



30

【 0 2 0 9 】

【 化 9 2 】



10

## 【 0 2 1 0 】

20

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0 . 0 0 1 ~ 3 0 重量 % の範囲で用いられ、好ましくは 0 . 3 ~ 2 0 重量 % 、更に好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量 % の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0 . 0 0 1 重量 % より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が 3 0 重量 % より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

## 【 0 2 1 1 】

## 〔 3 〕 ( C ) 含窒素化合物

本発明で用いられる前記 ( C ) の含窒素化合物は、下記一般式 ( I ) で表される部分構造を分子内に少なくとも一つ有する含窒素化合物である。

30

## 【 0 2 1 2 】

## 【 化 9 3 】



## 【 0 2 1 3 】

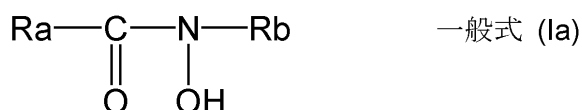
一般式 ( I ) の部分構造を含む化合物として下記一般式 ( I a ) で表される化合物が好ましい。

40

## 【 0 2 1 4 】

## 【 化 9 4 】





## 【 0 2 1 5 】

ここで、R a は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 10

R b は、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、- C ( = O ) - R a 又は - N = N - R a を表す。R a と R b とは互いに結合して環を形成してもよい。

これらのアルキル基としては炭素数 1 ~ 1 0 個のものが挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましい。

## 【 0 2 1 6 】

アリール基としては炭素数 6 ~ 2 0 個のものが挙げられ、フェニル基、キシリル基、トリル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 1 4 個のものが好ましい。 20

アルケニル基としては、炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。

## 【 0 2 1 7 】

R a のアルキル基、アルケニル基またはアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基等が挙げられる。

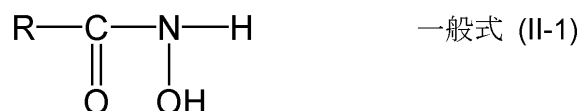
R a と R b とが互いに結合して形成する環としては、後述の ( C - 4 ) ~ ( C - 7 ) の構造のものが挙げられる。

## 【 0 2 1 8 】

前記 ( C ) の含窒素化合物は、下記一般式 ( II - 1 ) で表される化合物であることが好ましい。 30

## 【 0 2 1 9 】

## 【 化 9 5 】



## 【 0 2 2 0 】

一般式 ( II - 1 ) において、R は炭素数 1 から 2 0 の一価の有機残基を表す。 40

炭素数 1 から 2 0 の一価の有機残基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

## 【 0 2 2 1 】

アルキル基としては炭素数 1 ~ 1 0 個のものが挙げられるが、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましい。

シクロアルキル基としては炭素数 3 ~ 1 5 個のものが挙げられるが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3 ~ 1 0 個のものが好 50

ましい。

【 0 2 2 2 】

アリール基としては炭素数 6 ~ 2 0 個のものが挙げられるが、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 1 4 個のものが好ましい。

アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 2 0 個のものが挙げられるが、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数 7 ~ 1 5 個のものが挙げられる。

【 0 2 2 3 】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基等が挙げられる。

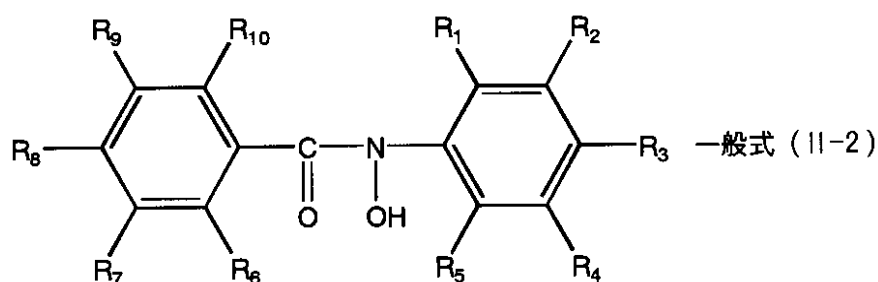
10

【 0 2 2 4 】

また、前記 ( C ) の含窒素化合物は、下記一般式 ( II - 2 ) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 2 2 5 】

【 化 9 6 】



20

【 0 2 2 6 】

[ 一般式 ( II - 2 ) において  $R_1 \sim R_{10}$  は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。 ]

【 0 2 2 7 】

前記一般式 ( II - 2 ) におけるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3 ~ 1 0 個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 1 4 個のものが好ましい。

30

【 0 2 2 8 】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましい。

40

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

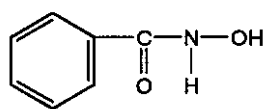
ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基の様な炭素数 1 ~ 4 個のものが好ましい。

【 0 2 2 9 】

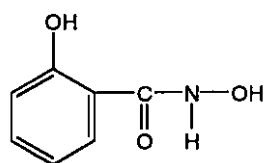
本発明で用いられる前記 ( C ) の含窒素化合物としては、以下に示す化合物 ( I - 1 ) ~ ( I - 1 1 )、( C - 1 ) ~ ( C - 9 ) を具体例として挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 3 0 】

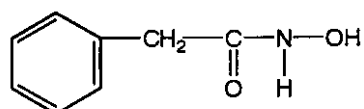
【 化 9 7 】



(I - 1)

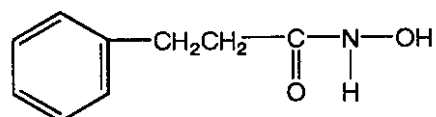


(I - 2)

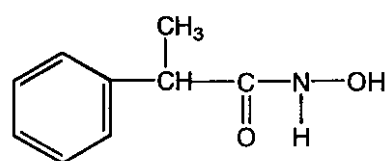


(I - 3)

10

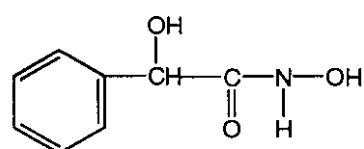


(I - 4)

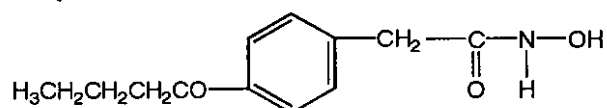


(I - 5)

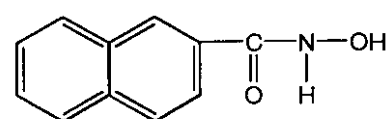
20



(I - 6)

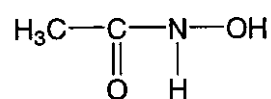


(I - 7)

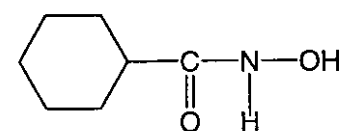


(I - 8)

30

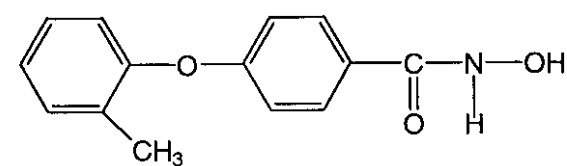


(I - 9)



(I - 10)

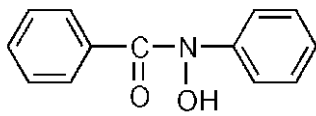
40



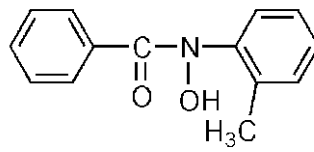
(I - 11)

【 0 2 3 1 】

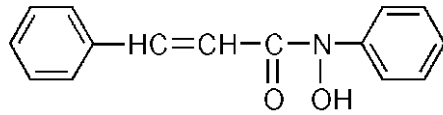
【 化 9 8 】



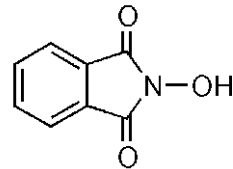
(C-1)



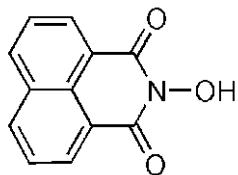
(C-2)



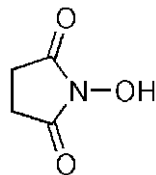
(C-3)



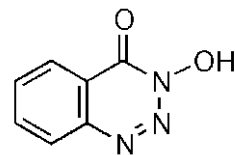
(C-4)



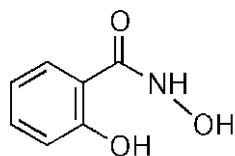
(C-5)



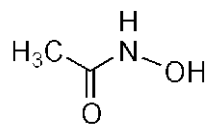
(C-6)



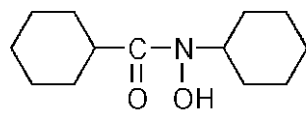
(C-7)



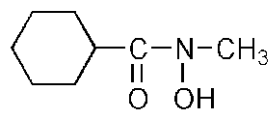
(C-8)



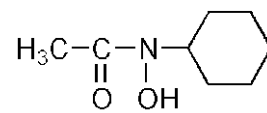
(C-9)



(C-10)



(C-11)



(C-12)

## 【 0 2 3 2 】

本発明において、上記含窒素化合物（C）の添加量は、組成物中の固形分を基準として、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%、更に

10

20

30

40

50

好ましくは0.05～15重量%の範囲で使用される。

本発明の含窒素化合物(C)の添加量が、0.001重量%より少ないとラインエッジラフネスの改良に十分効果がない。また添加量が40重量%より多いとレジストのプロファイルが悪化したり、プロセスマージンが狭くなり好ましくない。

#### 【0233】

##### 〔4〕(D)含窒素塩基性化合物

次に本発明のポジ型レジスト組成物に好ましく使用することができる(D)含窒素塩基性化合物について説明する。(D)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トート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

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】

(D)含窒素塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物(固形分)100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部、より好ましくは0.001～0.5重量部である。

0.001重量部未満では(D)成分の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。(D)塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0236】

##### 〔5〕(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

次に本発明のポジ型レジスト組成物に好ましく使用することができる(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明のレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子とケイ素原子含有界面活性剤のいずれか、あるいはこれらを二種以上を含有することができる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同

10

20

30

40

50

5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロン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)等のフッ素系及び/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】

(E)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.001重量部～2重量部、好ましくは0.003重量部～0.10重量部である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0238】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

例えばProc.SPIE,2724,355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J.Photosci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアド化合物も使用できる。

#### 【0239】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の100重量部(固形分)を基準として、通常0.5～50重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5～40重量部、更に好ましくは0.5～30重量部、特に好ましくは0.5～20.0重量部の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

#### 【0240】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

#### 【0241】

本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシ基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全重量(固形分)に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

#### 【0242】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を

低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0243】

本発明のレジスト組成物の塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、ノニオン系界面活性剤を併用することができる。

併用できるノニオン系界面活性剤として、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ソルピタンモノラウレート等が挙げられる。

10

【0244】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1,2-ナフトキノ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。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0245】

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μm ~ 0.2 μm程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。

20

ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは組み合わせて用いられる。

30

これらの溶剤のうち、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性などの観点より、特に乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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プロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノンから選択される少なくとも1種の溶剤を全溶剤中70重量%以上含有することが好ましい。

また、溶媒に含まれる水分はレジスト性能に影響するため、少ない方が好ましい。

【0246】

さらに本発明のレジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100 ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

40

【0247】

本発明のレジスト組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220 nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）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。

ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げら

50

れる。

また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。

さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化处理されていてもよい。適当な疎水化处理剤としては、例えば 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。

#### 【0248】

基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、ArF 露光の場合は、約 0.1 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  厚が推奨される。

基板上に塗布されたレジスト膜は、約 60 ~ 160 の温度で約 30 ~ 300 秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、レジスト組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

#### 【0249】

プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。

露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約 60 ~ 160、好ましくは約 90 ~ 150 である。

#### 【0250】

本発明の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、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、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシ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、1, 8 - ジアザビシクロ - [5.4.0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビシクロ - [4.3.0] - 5 - ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

#### 【0251】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。

これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

#### 【0252】

#### 【実施例】

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

#### 【0253】

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 /

10

20

30

40

50



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 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 65 を 2 mol % 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 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱、再度 V - 65 を 1 mol % 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 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (1) を回収した。  
C<sup>13</sup>NMR 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。

【0254】

上記合成例 (1) と同様の操作で樹脂 (2) ~ (18) を合成した。

10

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。)

【0255】

【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

20

30

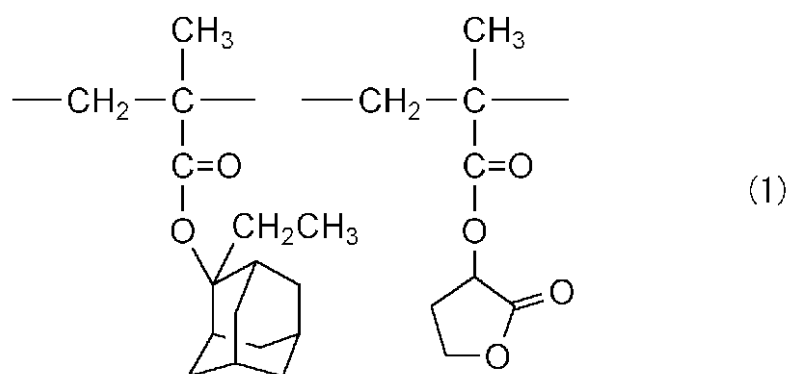
40

【0256】

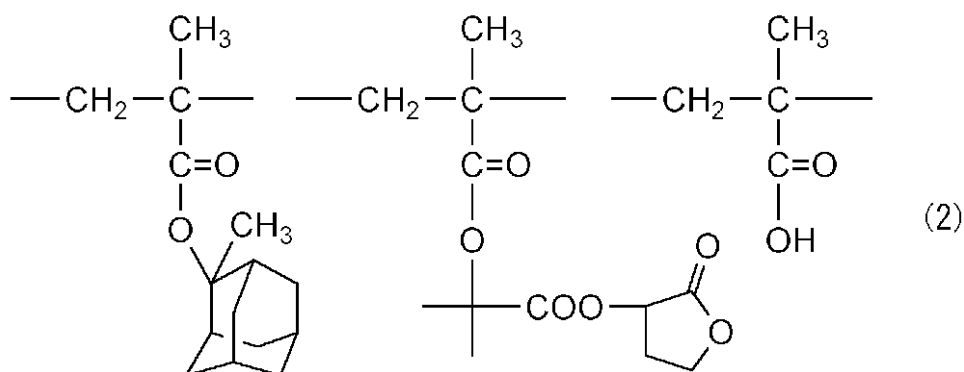
また、以下に上記樹脂 (1) ~ (18) の構造を示す。

【0257】

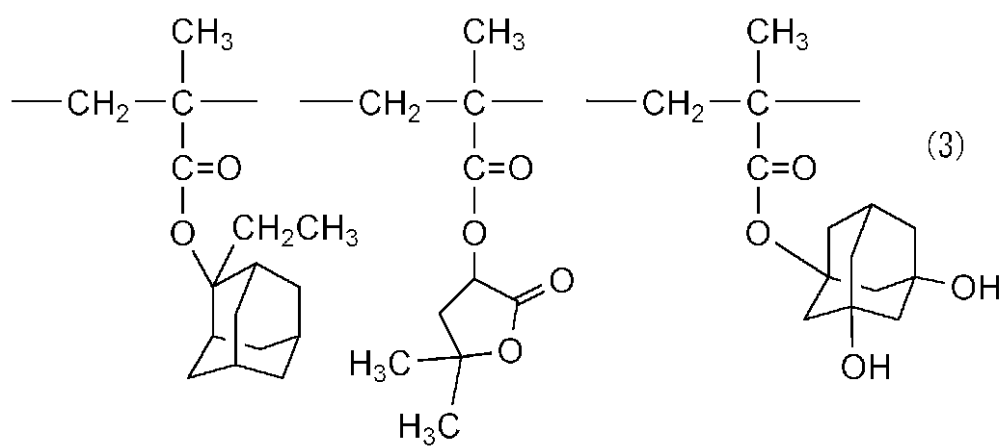
【化 99】



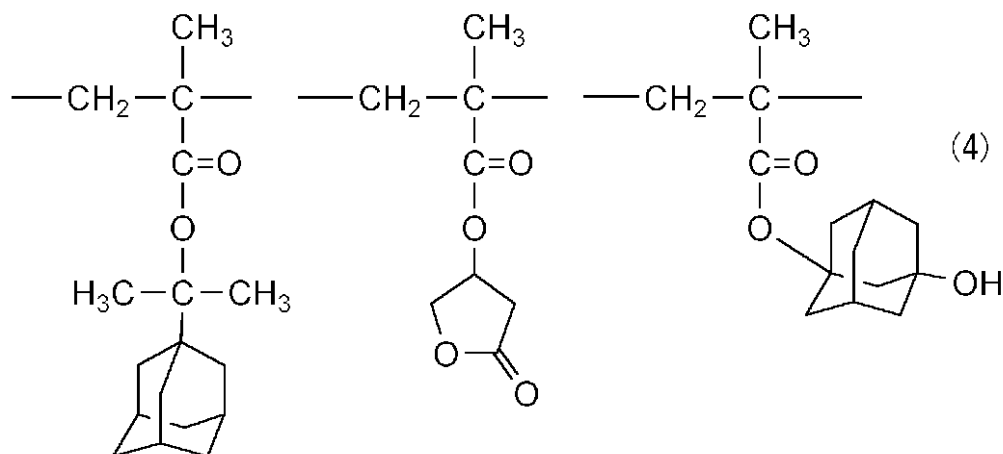
10



20



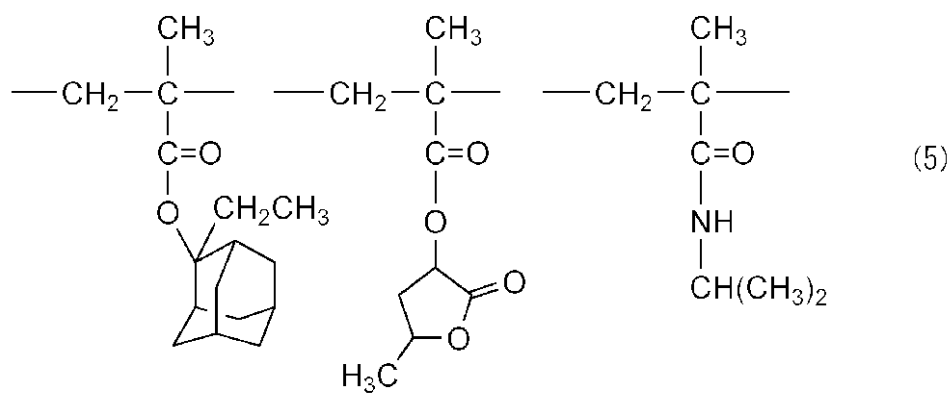
30



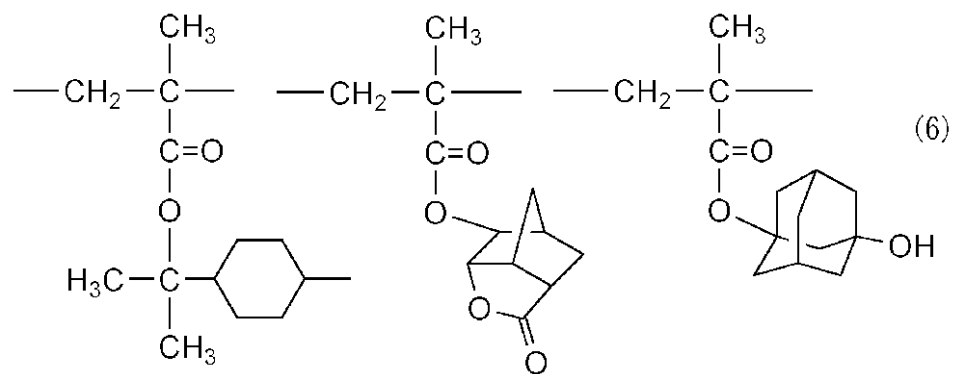
40

【 0 2 5 8 】

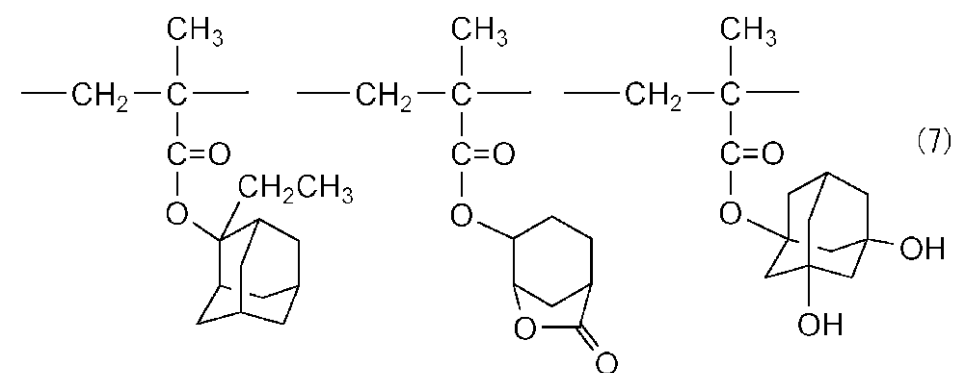
【 化 1 0 0 】



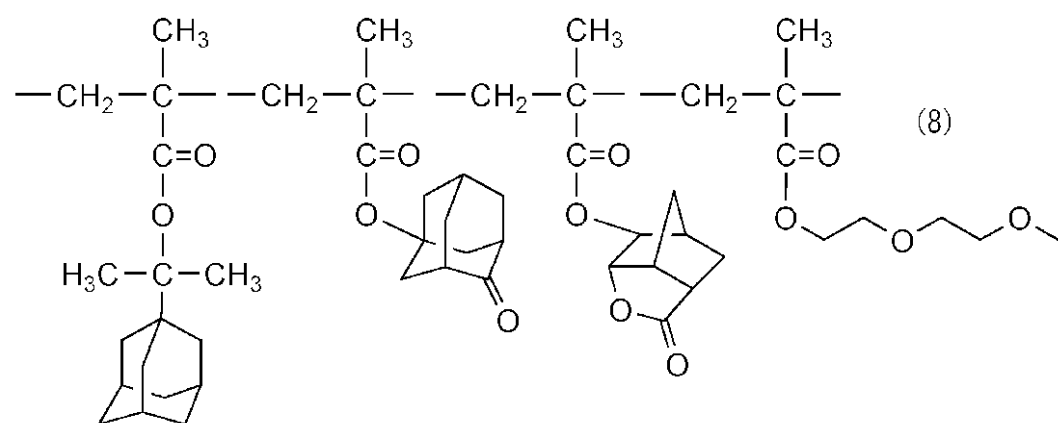
10



20



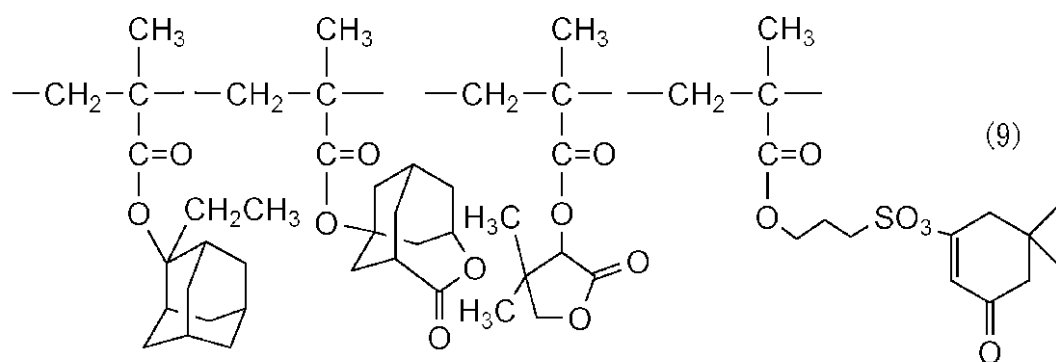
30



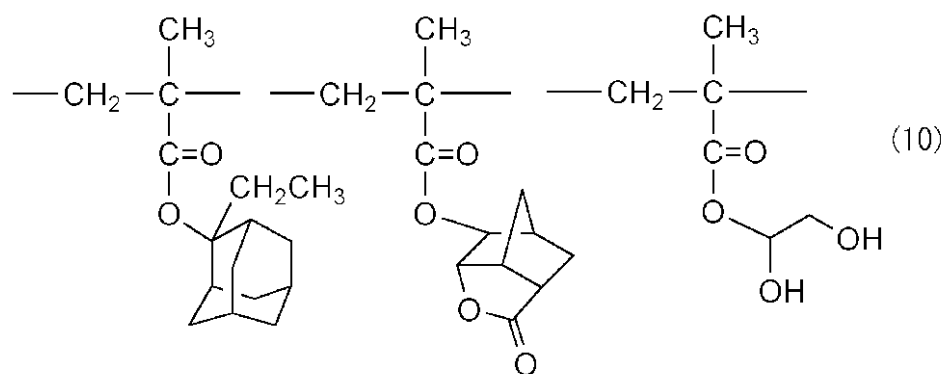
40

【 0 2 5 9 】

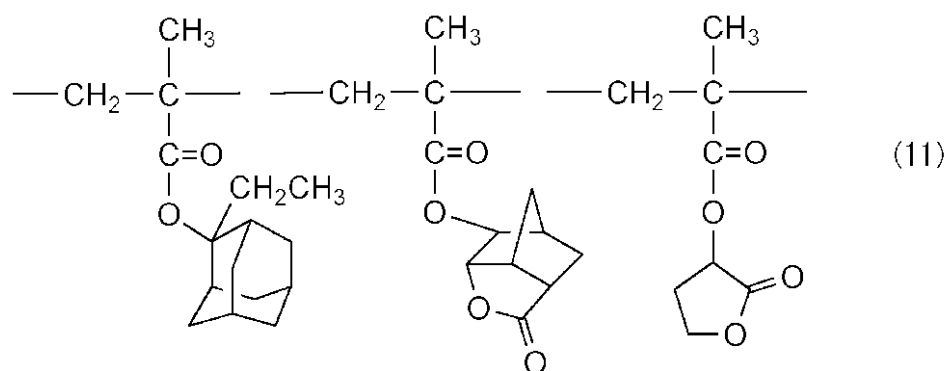
【 化 1 0 1 】



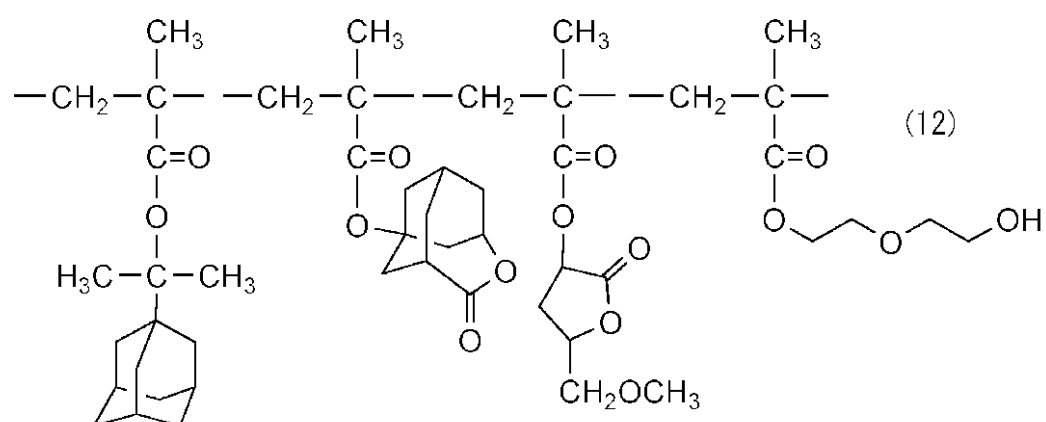
10



20



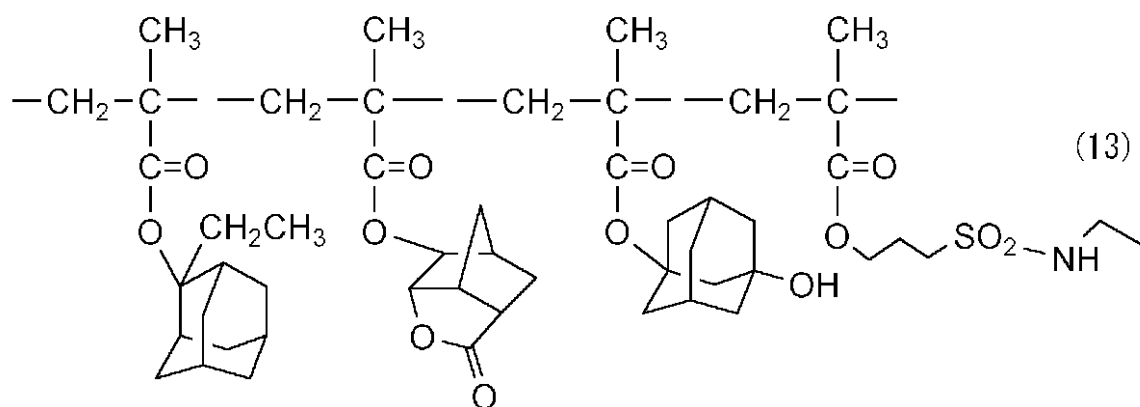
30



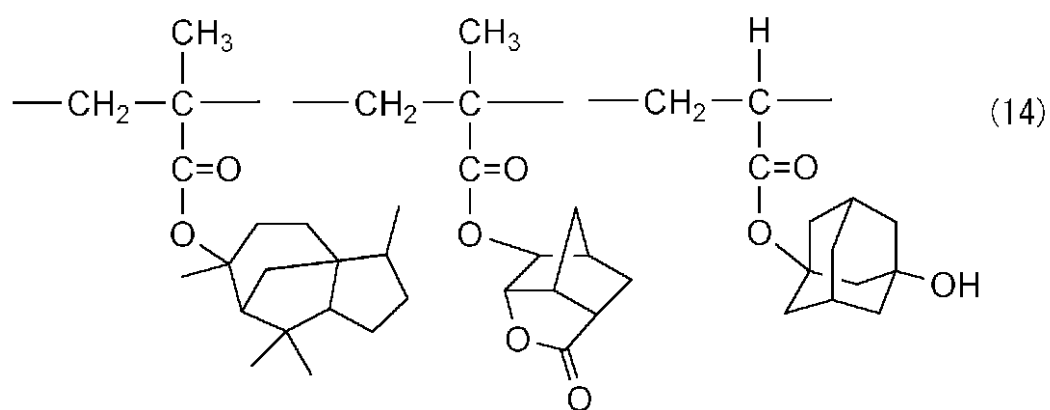
40

【 0 2 6 0 】

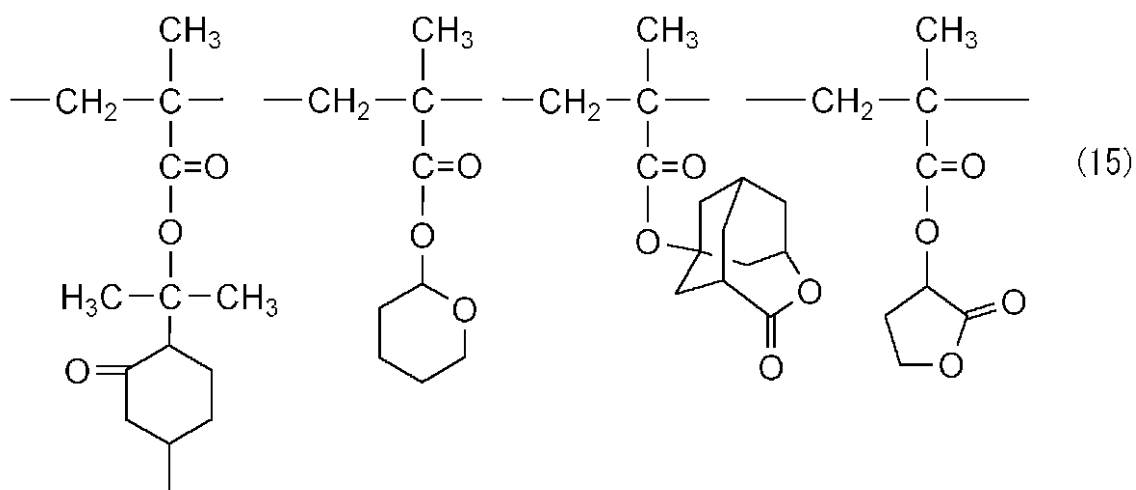
【 化 1 0 2 】



10



20

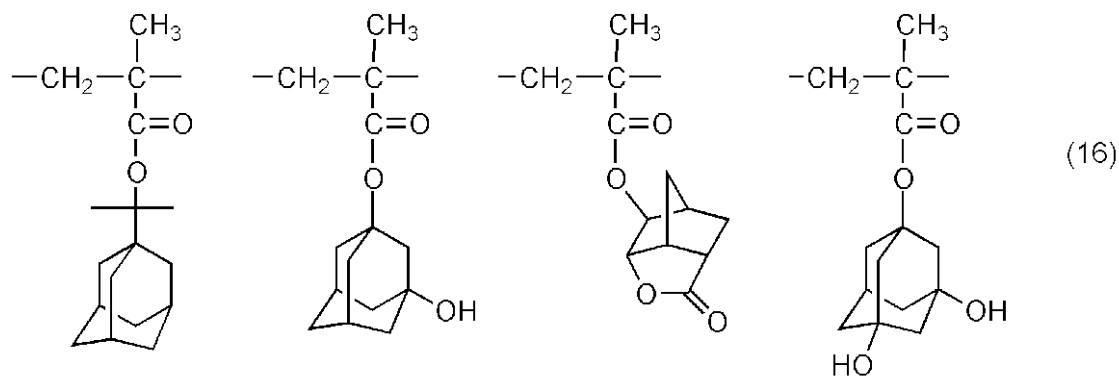


30

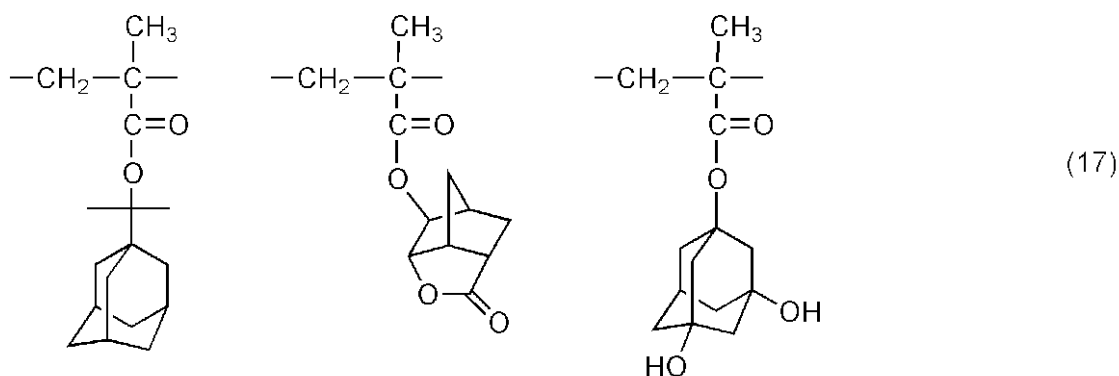
【 0 2 6 1 】

【 化 1 0 3 】

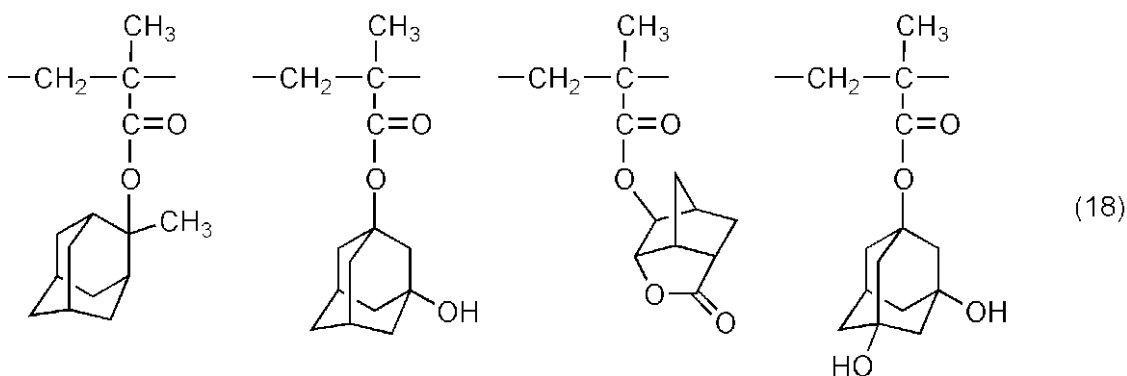
40



10



20



30

## 【 0 2 6 2 】

40

合成例 ( 2 ) 樹脂 ( 1 9 ) の合成 ( 主鎖型 )

ノルボルネンカルボン酸 $\epsilon$ 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 4 0 / 1 0 / 5 0 ) および T H F ( 固形分 6 0 重量 % ) をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 6 0 で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 6 0 1 を 2 m o l % 加え反応を開始させた。1 2 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 倍に希釈した後、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 ( 1 9 ) を得た。

得られた樹脂 ( 1 9 ) の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 8 3 0 0 ( 重量平均 ) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 ( 1 ) のノルボルネンカ

50

ルボン酸 $\epsilon$ 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。

【0263】

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。)

【0264】

【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

【0265】

また、以下に上記樹脂(19)～(30)の構造を示す。

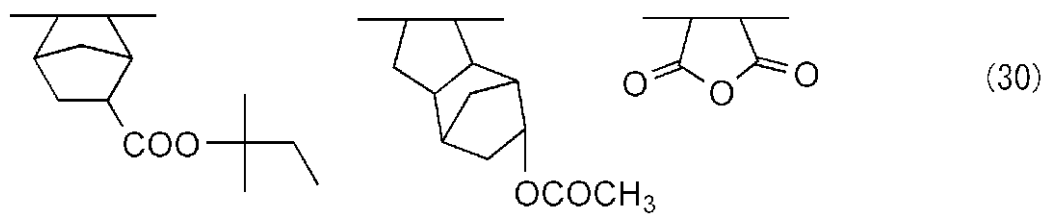
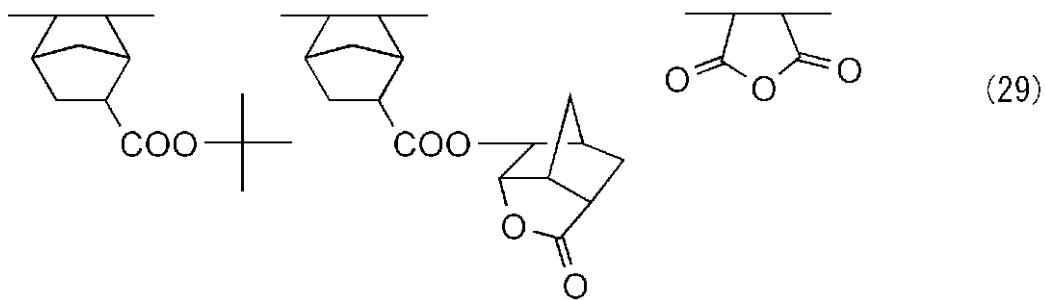
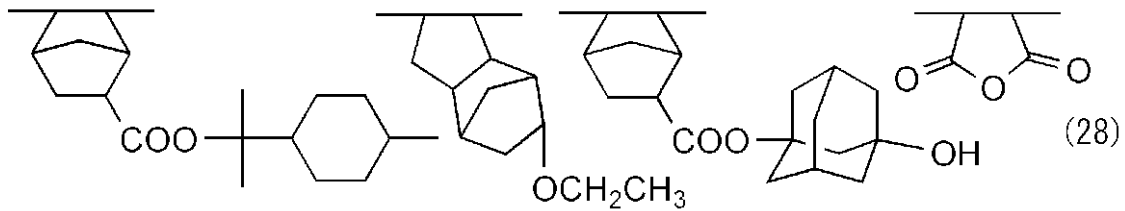
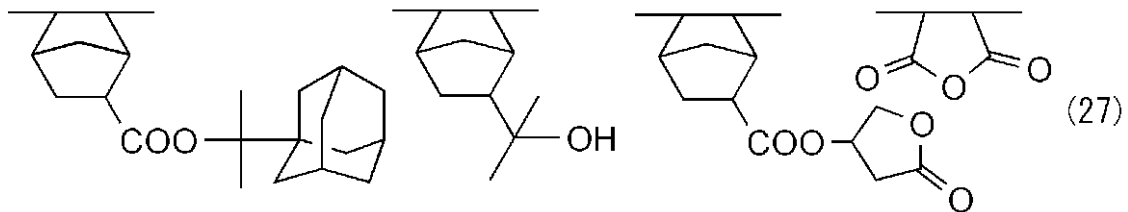
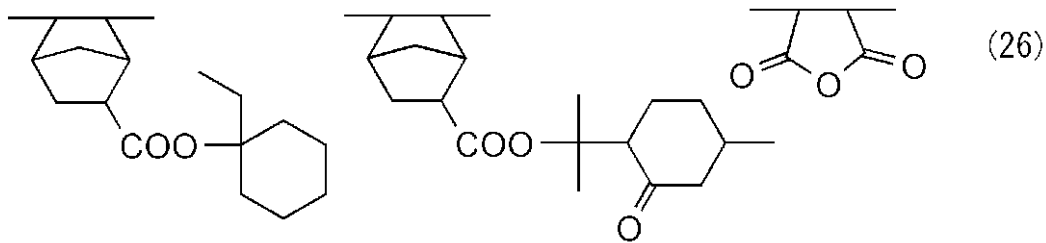
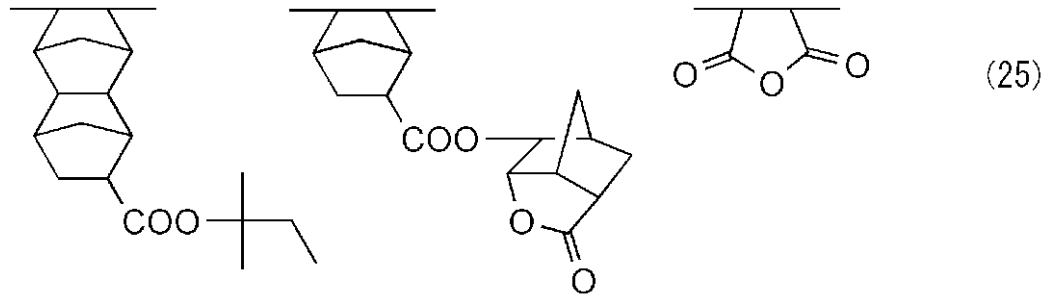
【0266】

【化104】



【化 1 0 5】





## 【 0 2 6 8 】

合成例 ( 3 ) 樹脂 ( 3 1 ) の合成 ( ハイブリッド型 )

ノルボルネン、無水マレイン酸、 $\epsilon$ -ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-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、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱

10

20

30

40

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 - 6 0 1 を 1 m o l % 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、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 ( 3 1 ) を得た。

得られた樹脂 ( 3 1 ) の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 1 2 1 0 0 ( 重量平均 ) であった。また、N M R 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ル - 2 - プロピルアクリレートをモル比で 3 2 / 3 9 / 1 9 / 1 0 であった。

10

【 0 2 6 9 】

合成例 ( 3 ) と同様の方法で以下、樹脂 ( 3 2 ) ~ ( 4 4 ) を合成した。

以下に上記樹脂 ( 3 2 ) ~ ( 4 4 ) の組成比、分子量を示す。

【 0 2 7 0 】

【 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

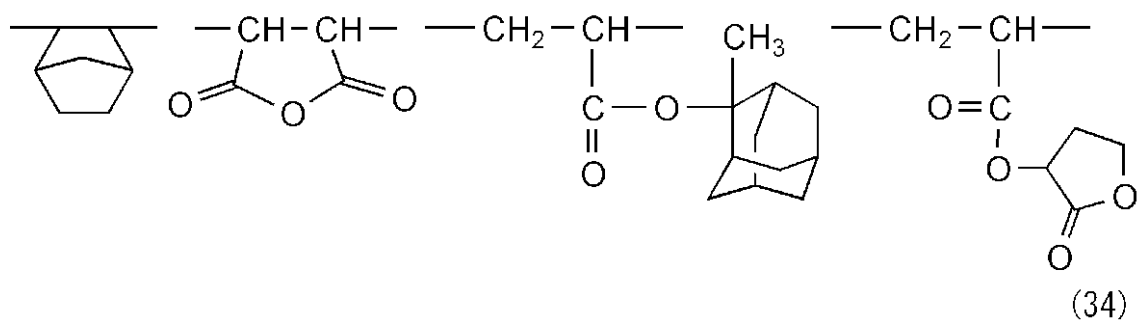
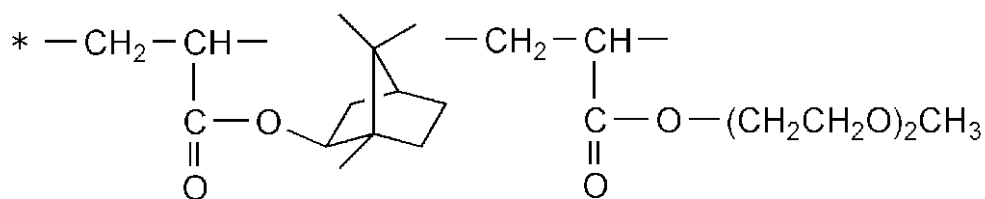
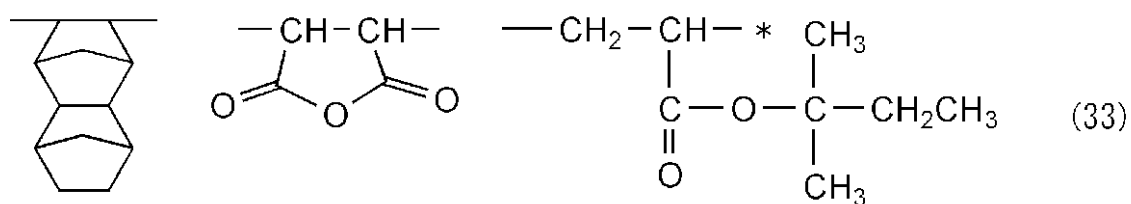
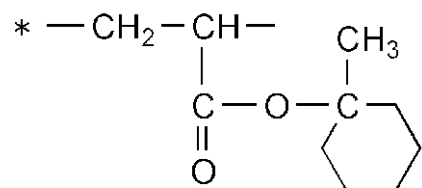
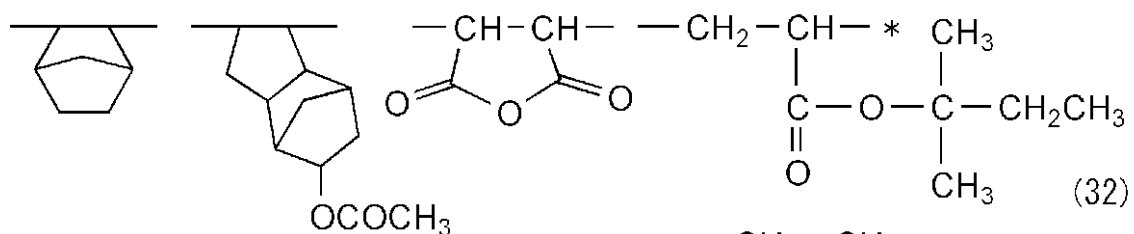
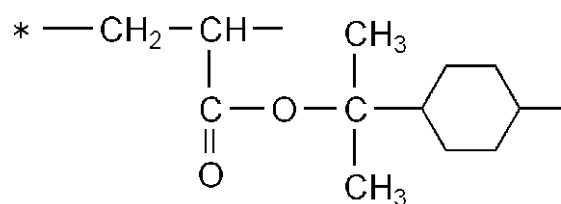
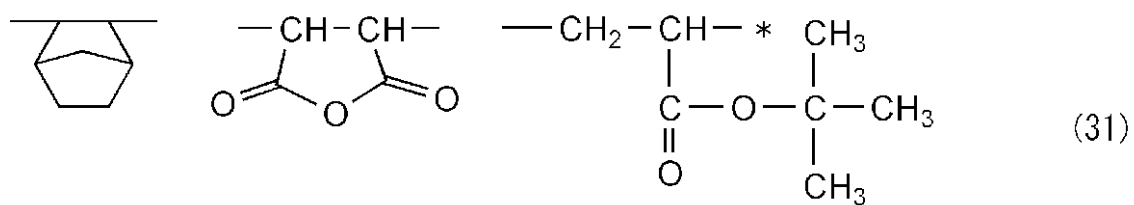
30

【 0 2 7 1 】

また、以下に上記樹脂 ( 3 1 ) ~ ( 4 4 ) の構造を示す。

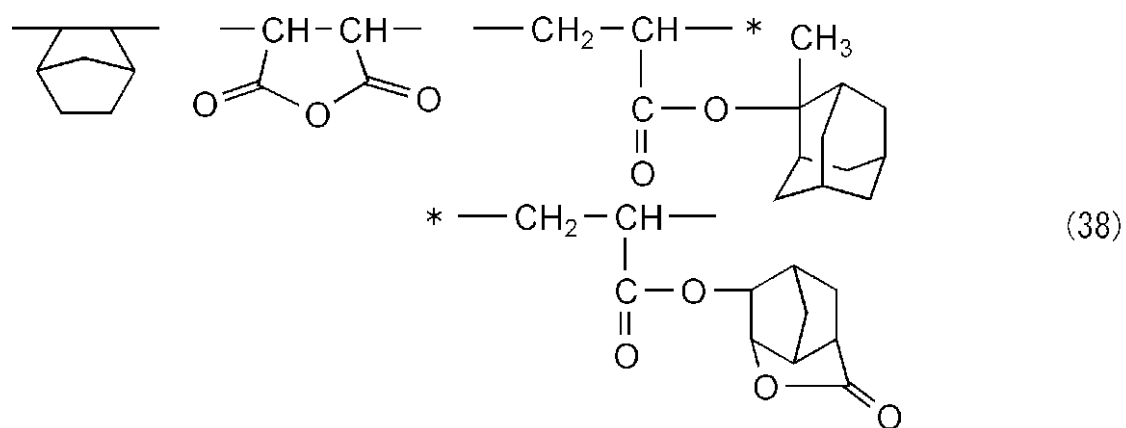
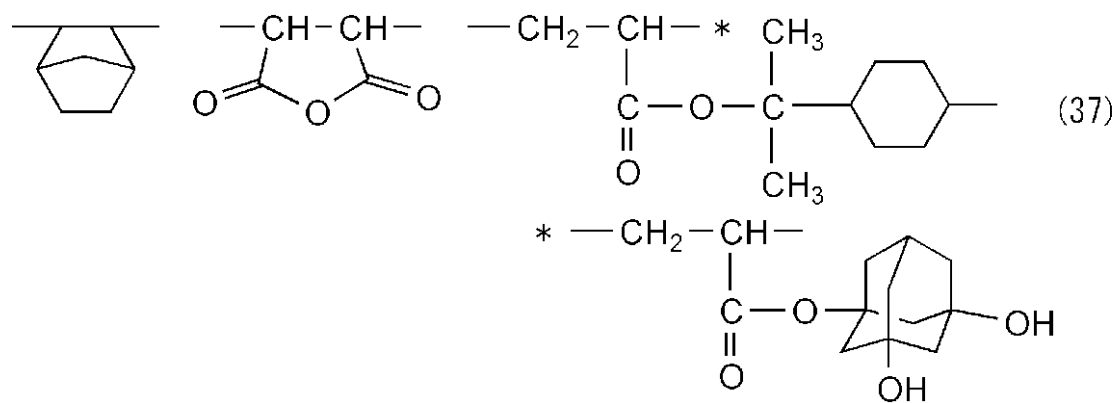
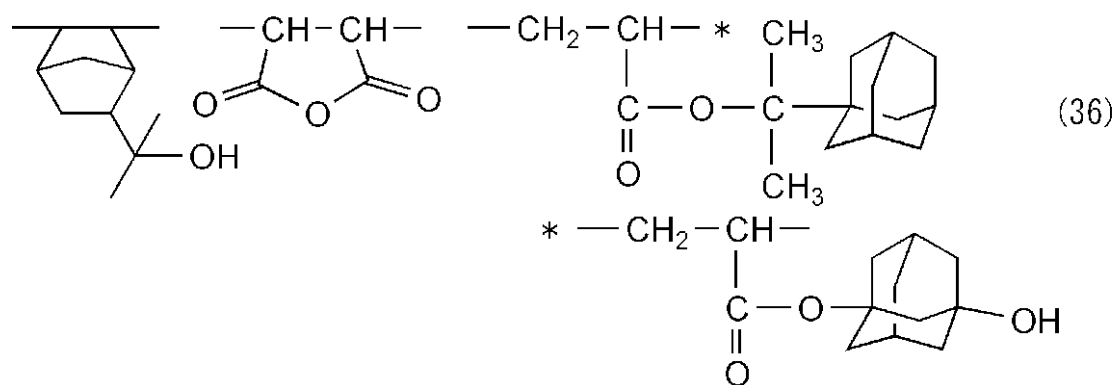
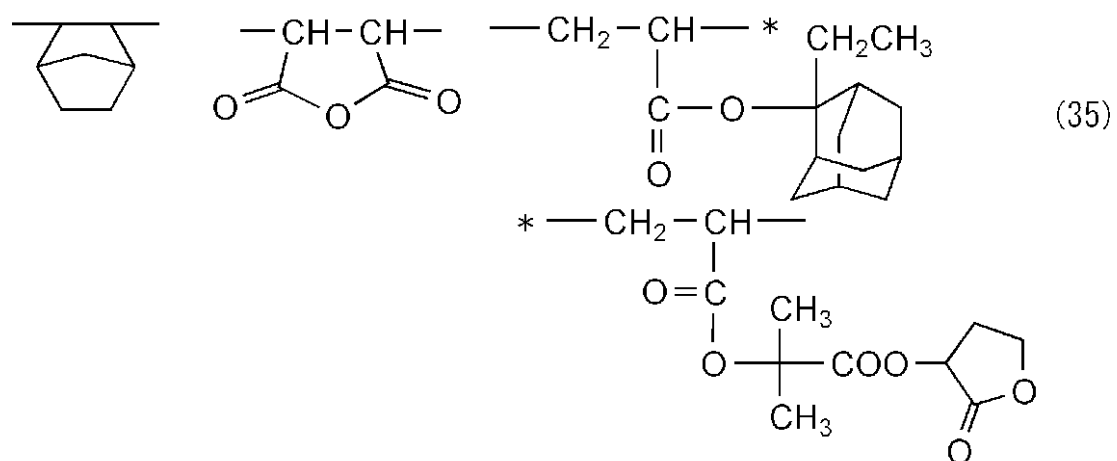
【 0 2 7 2 】

【 化 1 0 6 】



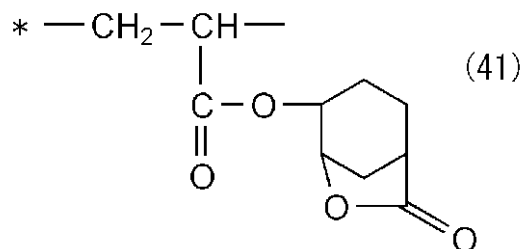
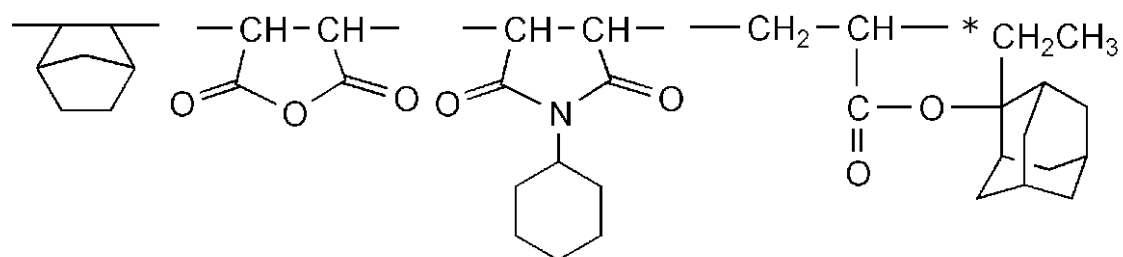
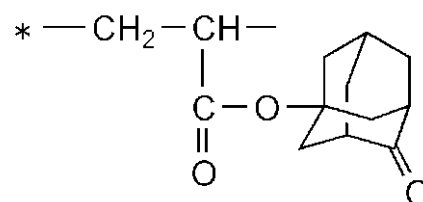
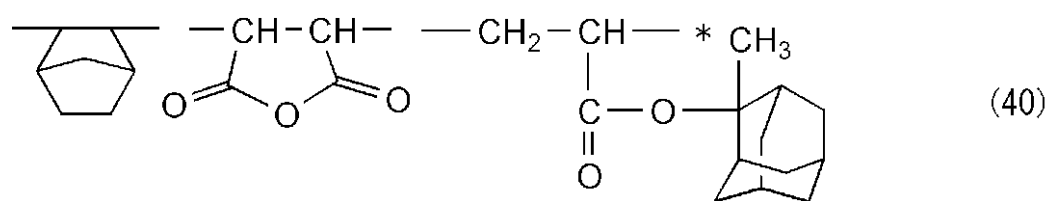
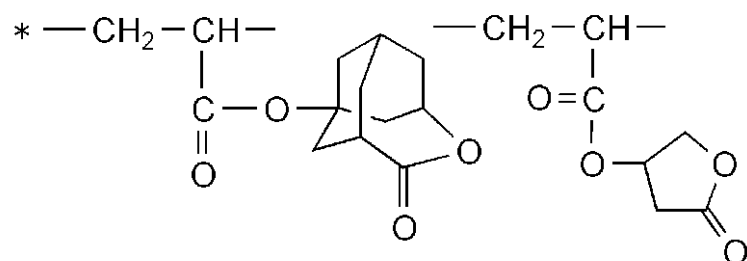
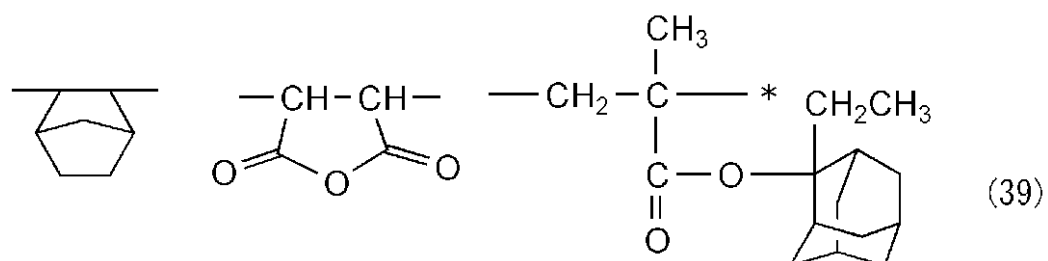
【 0 2 7 3 】

【化 1 0 7】

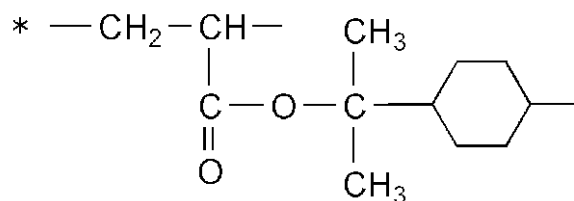
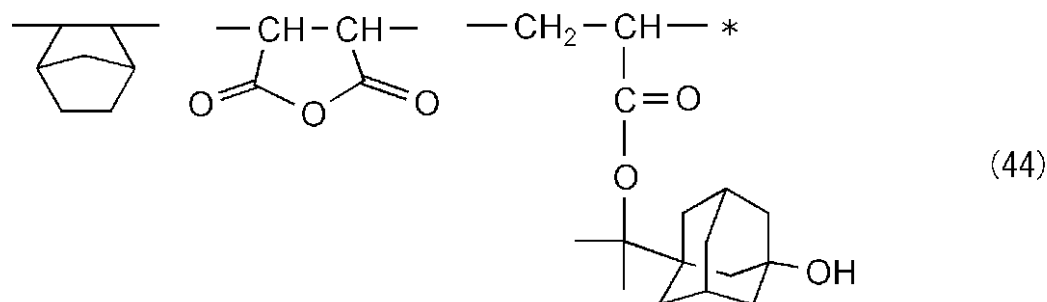
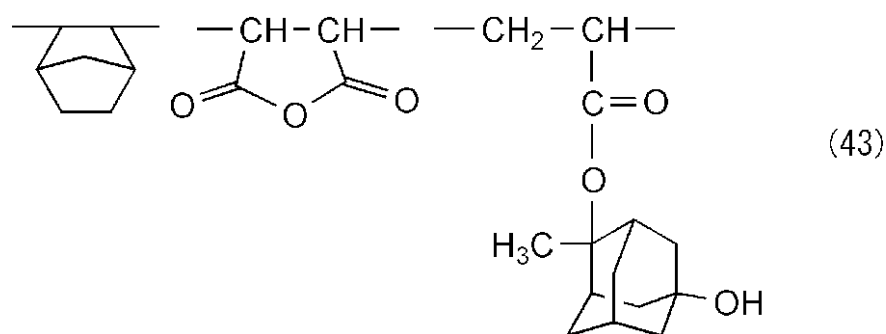
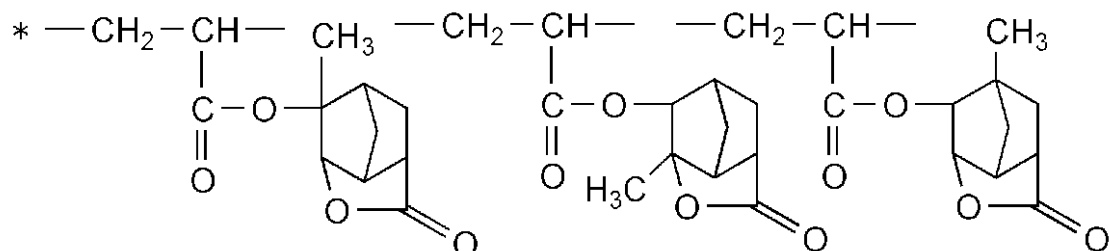
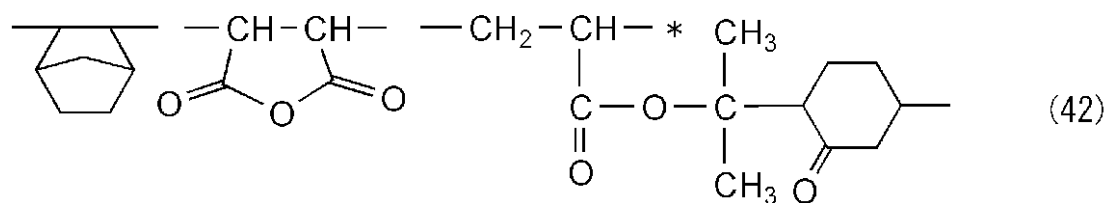


【 0 2 7 4 】

【 化 1 0 8 】



【 0 2 7 5 】  
【 化 1 0 9 】



## 【 0 2 7 6 】

合成例 ( 4 ) 樹脂 ( 4 5 ) の合成 ( ハイブリッド型 )

ノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル、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 2 0 / 2 0 / 3 5 / 2 5 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、固形分 6 0 % の溶液を調製した。これを窒素気流下 6 5 ° で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 6 0 1 を 3 m o l % 加え反応を開始させた

10

20

30

40

50

。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tBuエ-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(45)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。

【0277】

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。

【0278】

【表4】

表4

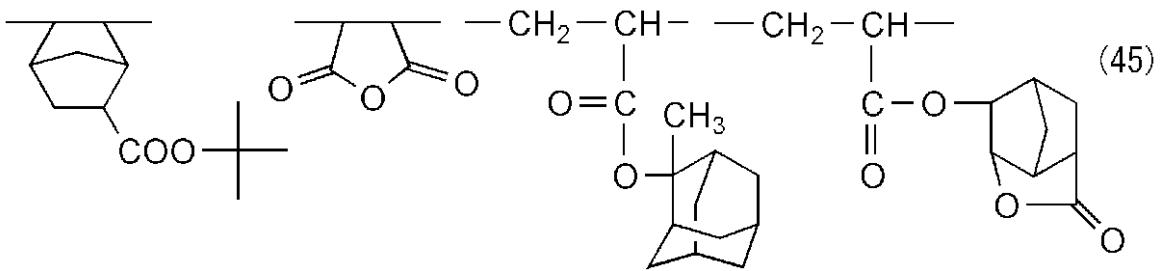
樹脂	脂環オレフィン	一般式(III)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	Mw
46	24	29	31/16	12300
47	21	28	32/29	11100
48	22	27	28/23	11300
49	27	31	24/18	10700
50	32	38	20/10	9700
51	31	35	21/13	9200
52	29	35	20/16	8900
53	35	39	23/3	8700
54	28	36	22/14	10600
55	28/8	44	20	9100
56	30/6	42	22	7700
57	46	47/3	4	6300
58	37/6	48	9	6800
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

【 0 2 7 9 】

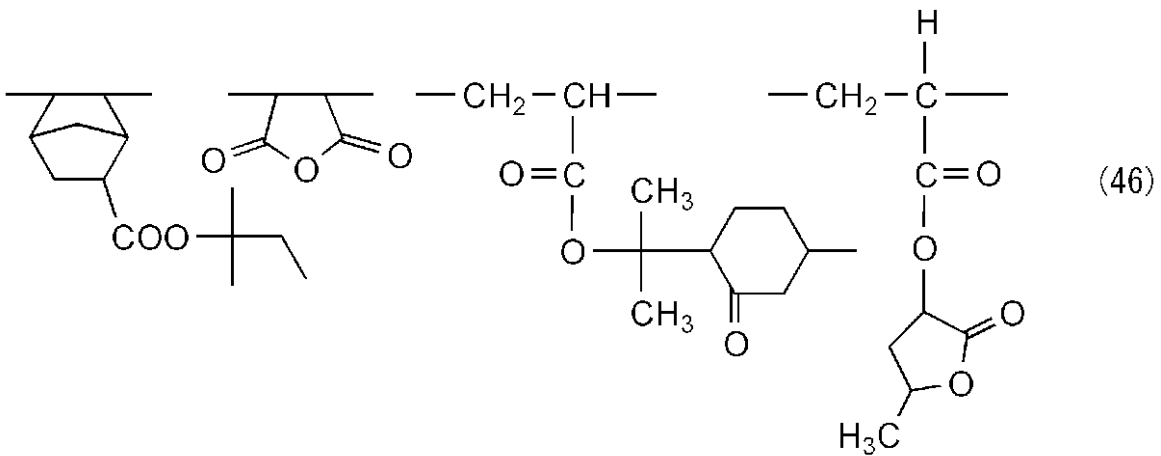
また、以下に上記樹脂（４５）～（６９）の構造を示す。

【 0 2 8 0 】

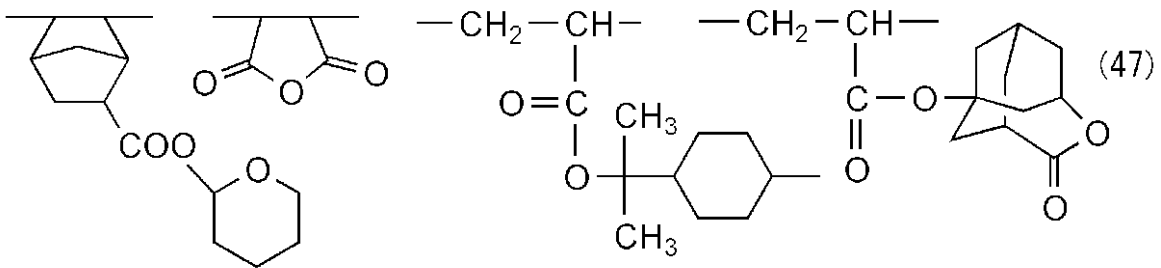
【 化 1 1 0 】



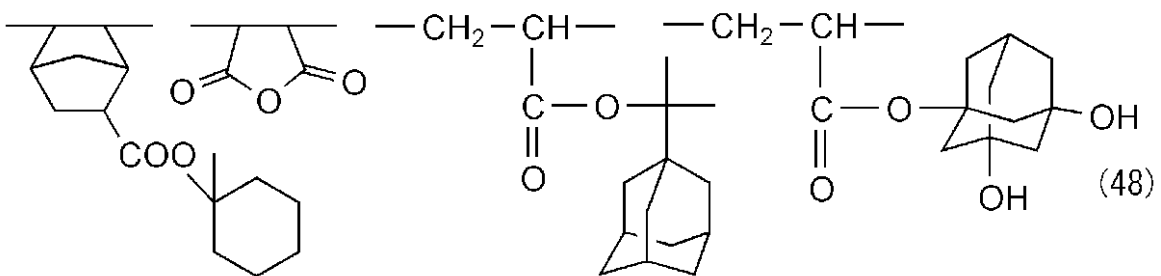
10



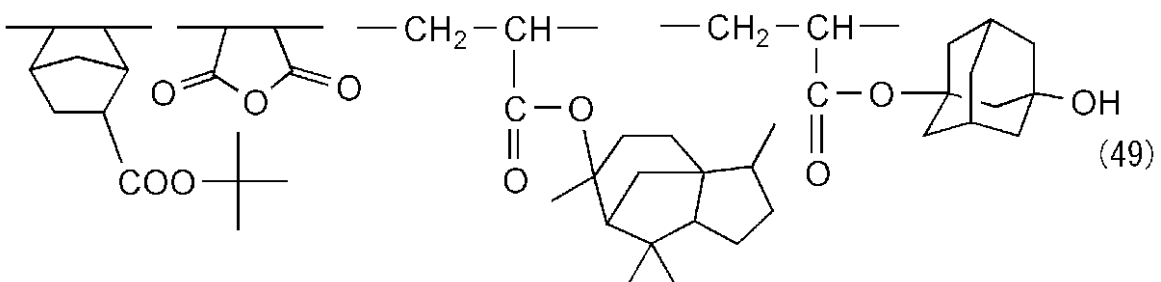
20



30



40

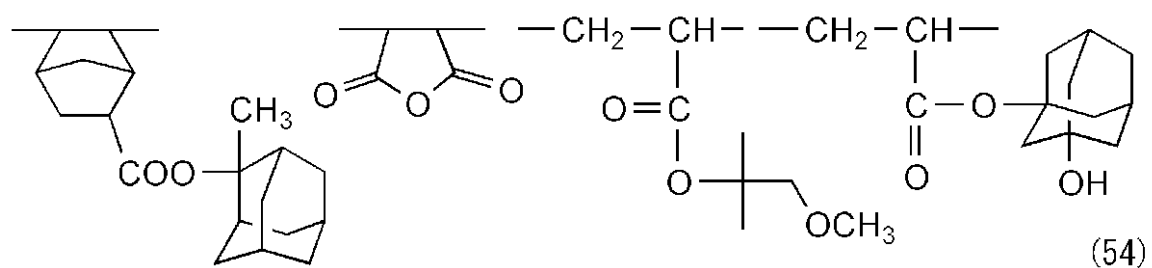
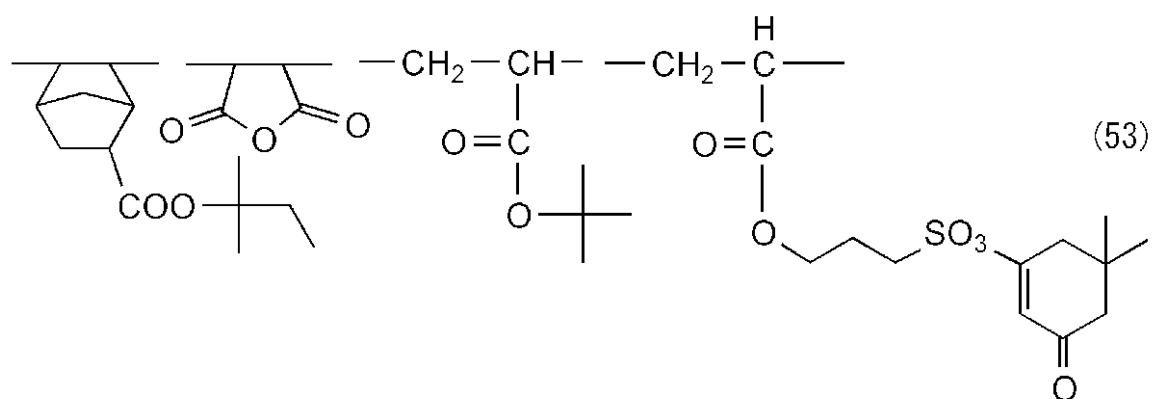
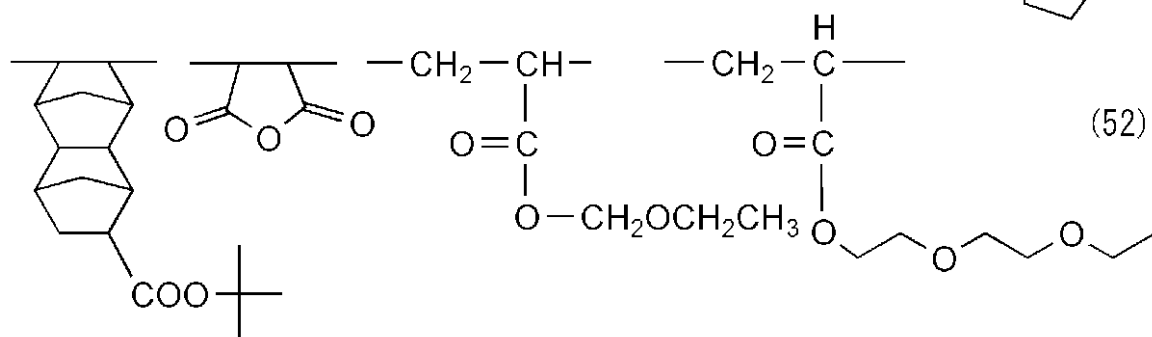
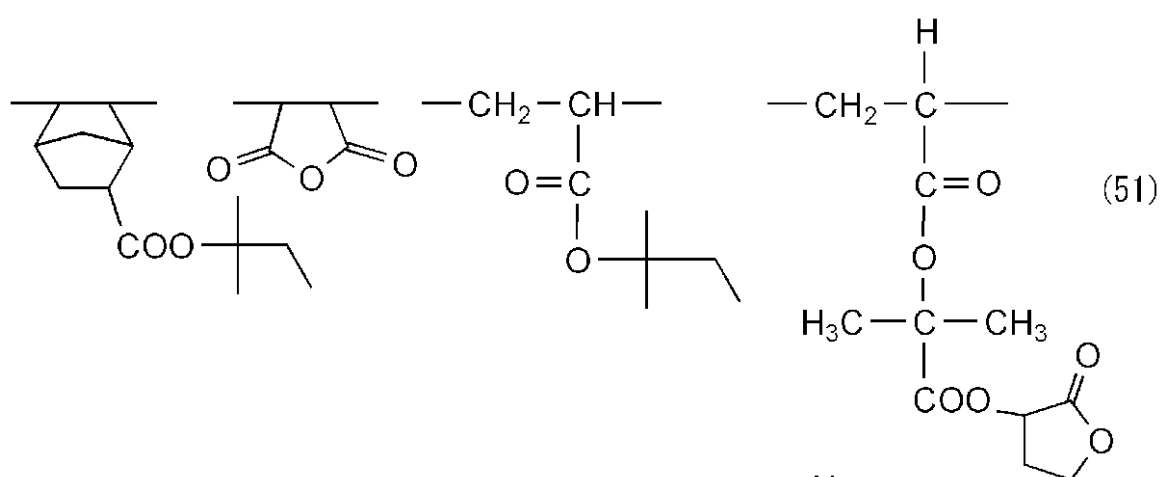
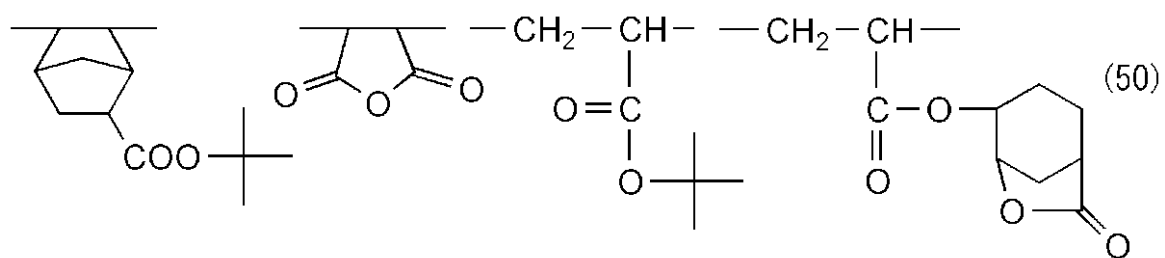


【 0 2 8 1 】

50



【化 1 1 1】



【 0 2 8 2】

【化 1 1 2】

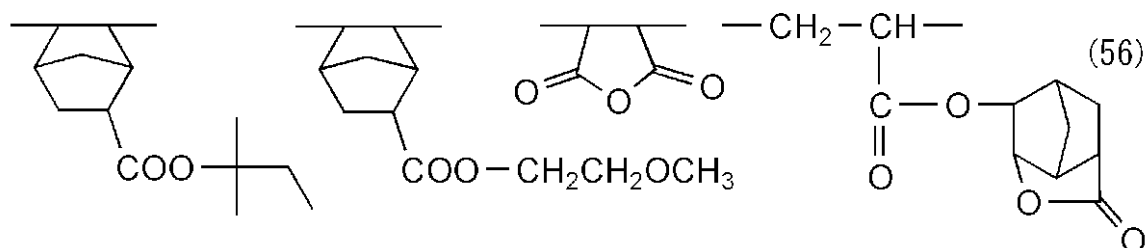
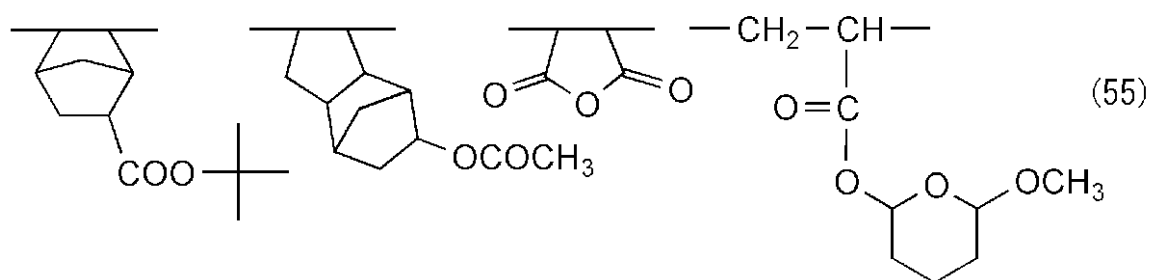
10

20

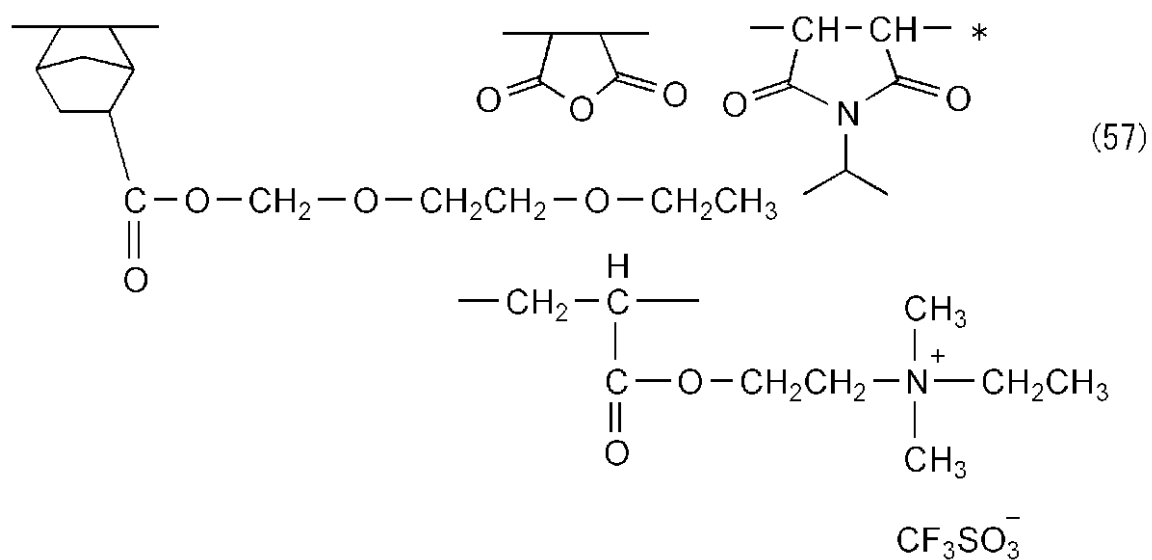
30

40

50

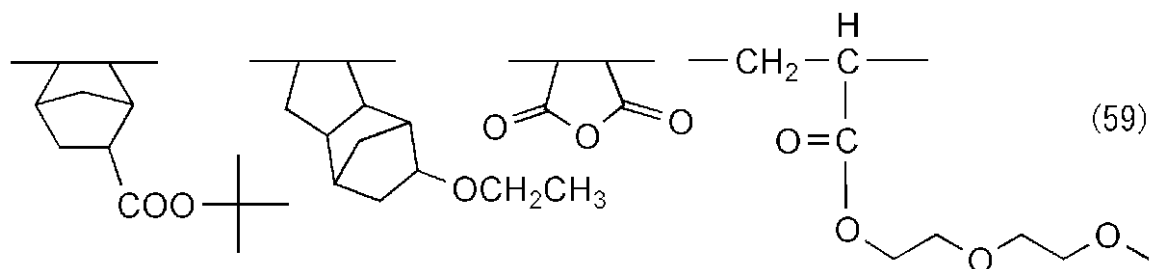
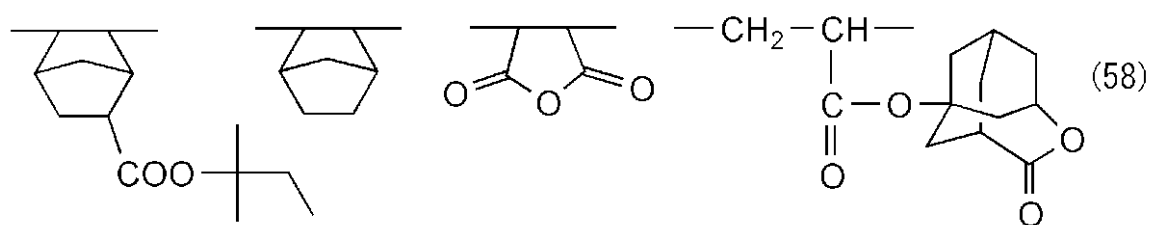


10



20

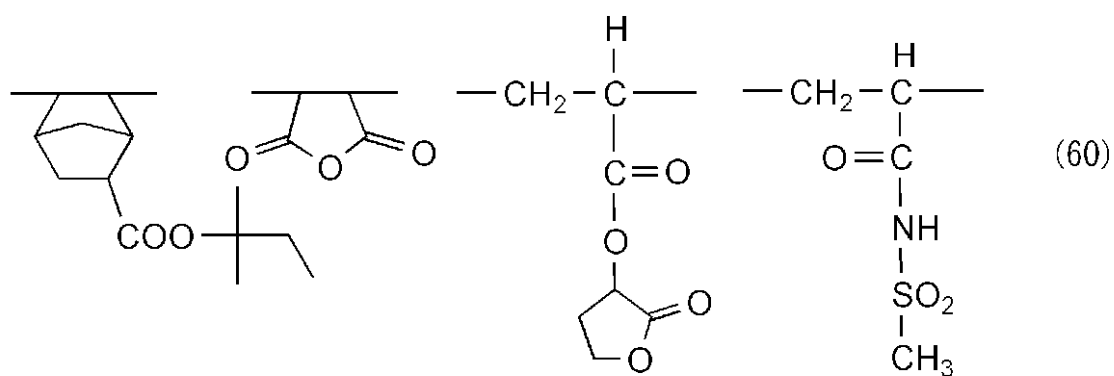
30



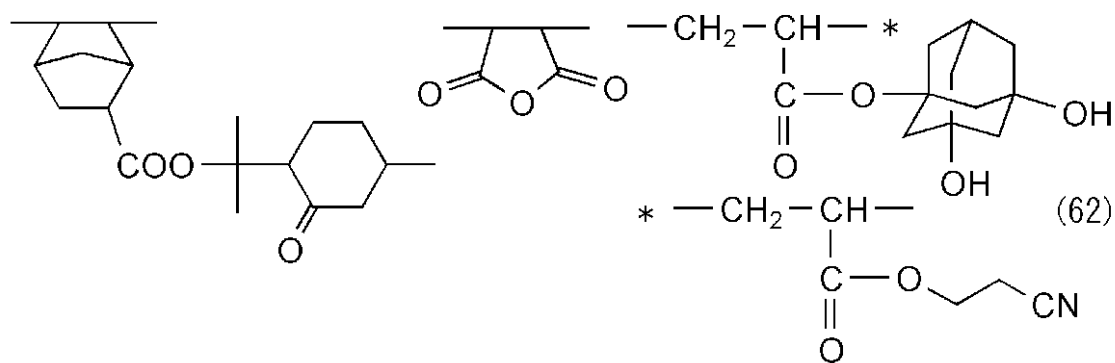
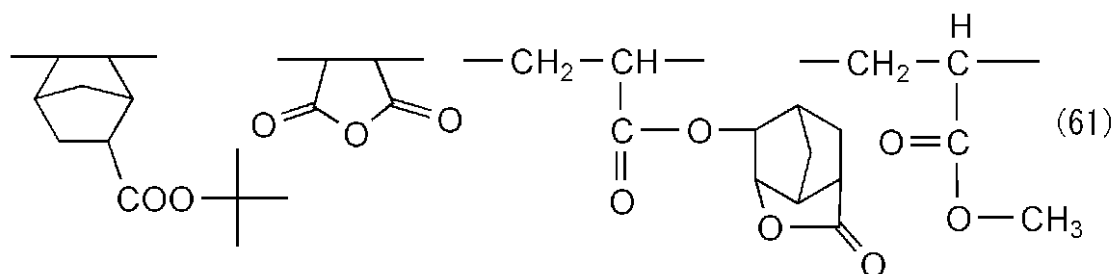
40

【 0 2 8 3 】

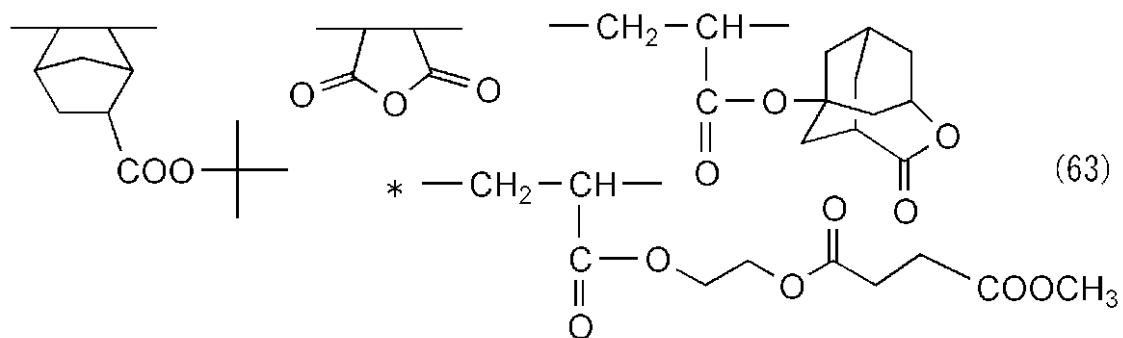
【 化 1 1 3 】



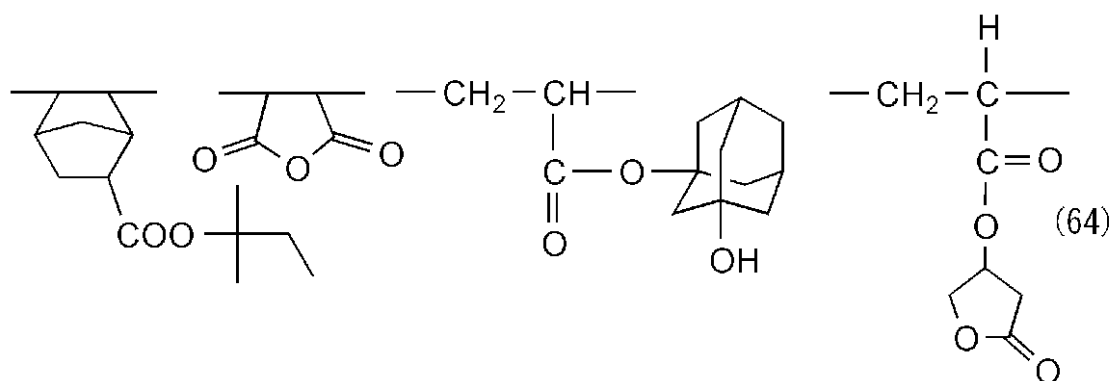
10



20



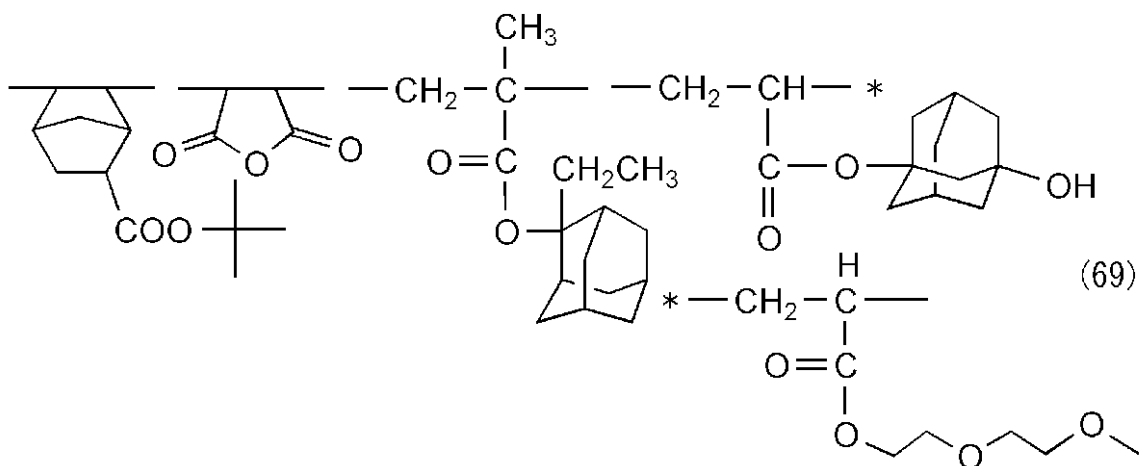
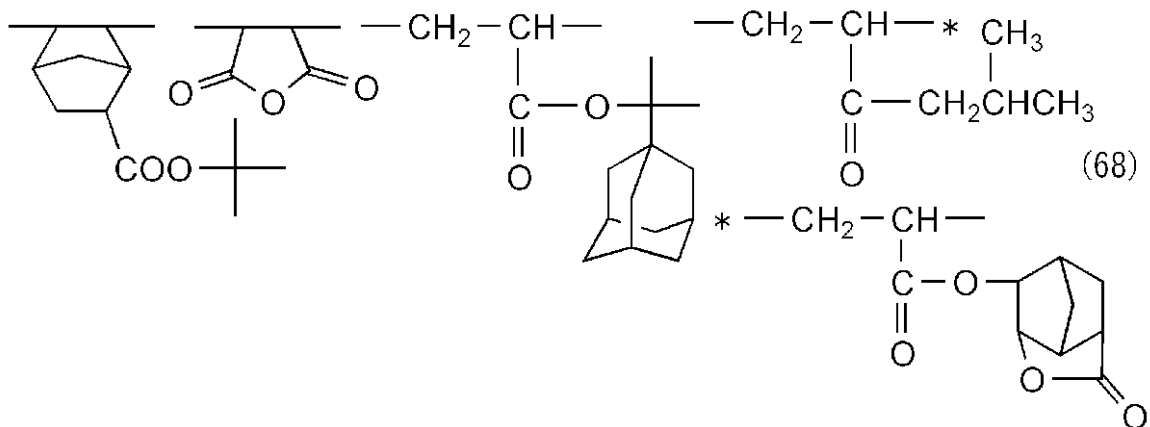
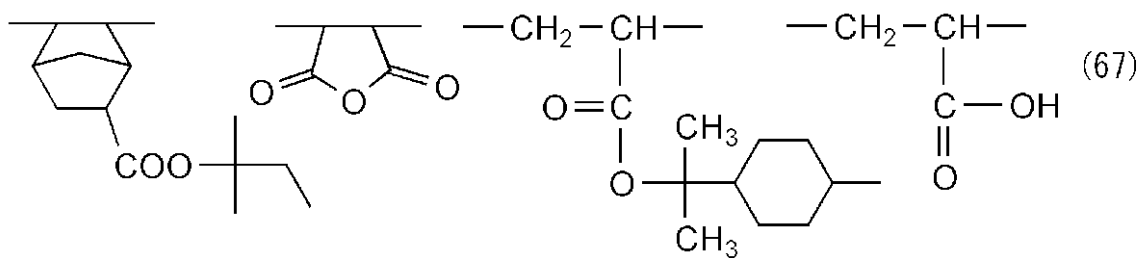
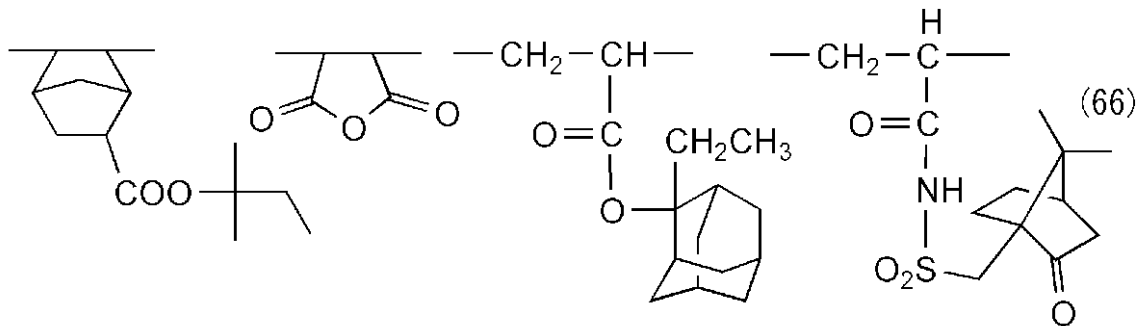
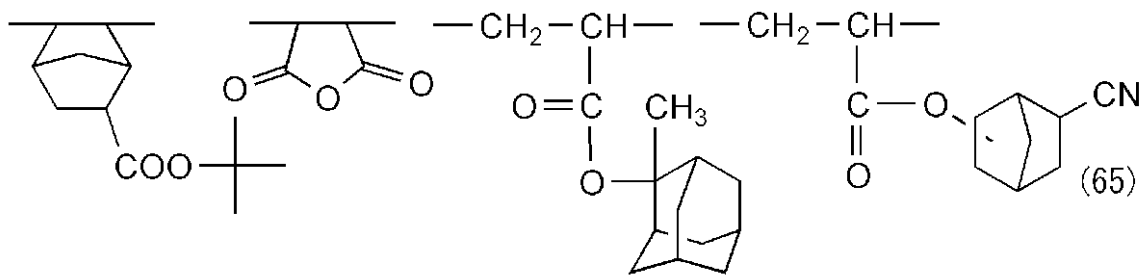
30



40

【 0 2 8 4 】

【化 1 1 4】



【 0 2 8 5 】

実施例 1 ~ 6 9 及び比較例 1 ~ 4

( ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価 )

10

20

30

40

50

上記合成例で合成した表 5 ～ 7 に示す樹脂をそれぞれ 1 . 2 5 g ( 但し、比較例においては 1 . 4 g )

光酸発生剤、

本発明の含窒素化合物 1 5 0 m g、

必要により有機塩基性化合物 ( アミン ) 3 m g、

必要により界面活性剤 ( 1 0 m g )

を表 5 ～ 7 に示すように配合し、それぞれ固形分 1 4 重量 % の割合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に溶解した後、0 . 1  $\mu$  m のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ～ 6 9 と比較例 1 ～ 4 のポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 2 8 6 】

10

【表 5】

表5

実施例	樹脂	光酸発生剤	含窒素化合物	アミン	界面活性剤
1	1	PAG4-6=45mg	C-1	1	W1
2	2	PAG4-36=40mg	C-1	3	W2
3	3	PAG4-35=50mg	C-1	4	W3
4	4	PAG4-39=42mg	C-1	5	W3
5	5	PAG4-41=43mg	C-2	4	W5
6	6	PAG4-45=42mg	C-2	6	W5
7	7	PAG4-48=41mg	C-1	2	W5
8	8	PAG4-52=43mg	C-1	4	W5
9	9	PAG4-6/PAG4-5=45/5mg	C-2	5	W5
10	10	PAG4-39=44mg	C-1	4	W4
11	11	PAG4-45=43mg	C-2	4	W2
12	12	PAG4-6=50mg	C-1	3	W5
13	13	PAG4-35/PAG6-27=40/10mg	C-10	1	W5
14	14	PAG4-45/PAG6-26=40/5mg	C-10	1	W5
15	15	PAG4-48=50mg	C-11	1/4=1/1	W5
16	16	PAG4-52=42mg	C-1	1	W1
17	17	PAG4-48=45mg	C-1	3	W3
18	18	PAG4-46=45mg	C-2	1	W2
19	19	PAG4-17=50mg	C-11	3	W3
20	20	PAG4-36=41mg	C-12	4	W2
21	21	PAG4-45=50mg	C-12	3	W1
22	22	PAG4-41/PAG4-40=30/10mg	C-1	4	W2
23	23	PAG4-51/PAG4-52=10/35mg	C-1	4/5=1/1	W3
24	24	PAG4-50=42mg	C-2	1	W5
25	25	PAG4-50/PAG4-49=32/13mg	C-2	2	W4
26	26	PAG4-48=42mg	C-4	6	W5
27	27	PAG4-36=43mg	C-6	6	W5
28	28	PAG4-52=46mg	C-5	3	W3

【 0 2 8 7 】

【 表 6 】

表6

実施例	樹脂	光酸発生剤	含窒素化合物	アミン	界面活性剤
29	29	PAG4-52/PAG7-3=40/10mg	I-1	4	W3
30	30	PAG4-50/PAG6-27=39/10mg	I-4	4	W2
31	31	PAG4-36/PAG4-5=40/10mg	I-1	5	W1
32	32	PAG4-48/PAG4-49=35/5mg	I-5	4/5=1/1	W2
33	33	PAG4-39=42mg	I-10	4/5=2/1	W3
34	34	PAG4-50=48mg	C-1	3	W2
35	35	PAG4-45=43mg	C-1	2	W4
36	36	PAG4-48=43mg	C-2	1	W5
37	37	PAG4-36=43mg	C-2	6	W2
38	38	PAG4-52=45mg	C-1	6	W3
39	39	PAG4-39=41mg	C-10	5	W3
40	40	PAG4-52/PAG6-34=40/4mg	C-10	4	W2
41	41	PAG4-48=45mg	C-11	5	W1
42	42	PAG4-45=43mg	C-12	4/5=1/2	W2
43	43	PAG4-48/PAG6-26=40/10mg	C-12	4/5=1/1	W3
44	44	PAG4-39/PAG6-27=40/5mg	C-10	1/4=1/1	W2
45	45	PAG4-50=47mg	C-1	1/6=2/1	W4
46	46	PAG4-36=42mg	C-1	4	W1
47	47	PAG4-48=43mg	C-2	5	W1
48	48	PAG4-45=46mg	C-1	4	W5
49	49	PAG4-39=43mg	C-2	5	W5
50	50	PAG4-52=46mg	C-1	4	W5
51	51	PAG4-45=45mg	C-1	5	W5
52	52	PAG4-50=47mg	C-2	3	W2
53	53	PAG3-21/PAG4-50=20/20mg	C-1	2	W1

【 0 2 8 8 】

【 表 7 】

10

20

30

40

表7

実施例	樹脂	光酸発生剤	含窒素化合物	アミン	界面活性剤
54	54	PAG4-52=45mg	I-5	4	W3
55	55	PAG4-48=46mg	I-6	5	W3
56	56	PAG4-50=49mg	I-8	6	W2
57	57	PAG4-36=46mg	C-3	4	W1
58	58	PAG4-52/PAG6-26=40/13mg	C-1	1	W1
59	59	PAG4-50/PAG6-27=38/15mg	C-1	2	W2
60	60	PAG4-39=43mg	C-2	3	W4
61	61	PAG4-48=44mg	C-1	4	W1
62	62	PAG4-52=46mg	C-2	5	W5
63	63	PAG4-36=40mg	C-10	4/5=1/4	W5
64	64	PAG4-52/PAG3-25=40/10mg	C-10	5	W5
65	65	PAG4-50/PAG6-27=40/20mg	C-1	5	W2
66	66	PAG4-38/PAG4-39=10/36mg	C-1	4/5=4/1	W1
67	67	PAG4-52=48mg	C-2	4	W1
68	68	PAG4-50/PAG7-1=40/10mg	C-1	3/4=1/1	W5
69	69	PAG4-48/PAG4-5=40/6mg	C-2	4	W2
比較例 1	1	PAG4-6=45mg	なし	なし	なし
比較例 2	16	PAG4-17=50mg	なし	1	なし
比較例 3	28	PAG4-36=44mg	なし	なし	W1
比較例 4	42	PAG4-50=47mg	なし	3	W5

## 【 0 2 8 9 】

界面活性剤としては、

W 1 : メガファック F 1 7 6 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

W 2 : メガファック R 0 8 ( 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 - 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 )

W 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W 5 : トロイゾル S - 3 6 6 ( トロイケミカル ( 株 ) 製 )

を表す。

## 【 0 2 9 0 】

アミンとしては、

1 は、 1 , 5 - ジアザピシクロ [ 4 . 3 . 0 ] - 5 - ノネン ( D B N ) を表し、

2 は、ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) セバゲート

3 は、トリ n - ブチルアミン

4 は、トリフェニルイミダゾール

5 は、アンチピリン

6 は、 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

を表す。

## 【 0 2 9 1 】



## ( 評価試験 )

初めにBrewer Science社製ARC-25をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に30nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトリソレジスト組成物溶液をスピンコーターを利用して塗布し、実施例1～15及び比較例1は130、それ以外は140で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を実施例1～15及び比較例1は120、それ以外は140で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、以下のようにエッジラフネス、プロファイル、現像欠陥を評価した。これらの評価結果を表8～10に示す。

10

## 【0292】

〔エッジラフネス〕：エッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニタ内で、ラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散(3)をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

## 【0293】

〔プロファイル〕：マスクにおける0.15μmのラインパターンを再現する最小露光量により得られた0.15μmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。矩形状のものをとし、テーパ形状のものをxで示した。ややテーパ状のものをyで示した。

20

## 【0294】

〔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、ケーエルエー・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。

## 【0295】

## 【表8】

表8

実施例	エッジラフネス(nm)	プロファイル	現像欠陥
1	6.1	○	2
2	6.0	○	2
3	5.8	○	1
4	5.9	○	2
5	6.0	○	1
6	5.7	○	3
7	6.2	○	1
8	6.1	○	2
9	6.0	○	1
10	5.9	○	3
11	5.9	○	1
12	6.0	○	1
13	5.9	○	0
14	6.1	○	0
15	5.9	○	0
16	6.0	○	0
17	5.8	○	1
18	6.1	○	1
19	5.9	○	1
20	6.1	○	1
21	5.9	○	1
22	6.2	○	1
23	6.0	○	0
24	5.9	○	1
25	6.0	○	1

【 0 2 9 6 】

【 表 9 】

表9

実施例	エッジラフネス(nm)	プロファイル	現像欠陥
26	6.1	○	2
27	5.9	○	2
28	6.0	○	1
29	6.1	○	2
30	5.9	○	3
31	6.1	○	0
32	6.0	○	1
33	6.1	○	2
34	5.9	○	1
35	6.1	○	2
36	5.9	○	0
37	6.1	○	0
38	6.0	○	1
39	5.9	○	1
40	6.2	○	2
41	5.9	○	1
42	6.1	○	1
43	5.9	○	0
44	6.0	○	1
45	5.9	○	2
46	6.2	○	2
47	6.0	○	1
48	5.9	○	1
49	6.0	○	0
50	6.1	○	0

【 0 2 9 7 】

【 表 1 0 】

10

20

30

40

表 10

実施例	エッジラフネス(nm)	裾引き形状	現像欠陥
51	6.2	○	2
52	6.1	○	2
53	6.2	○	1
54	5.9	○	2
55	6.0	○	0
56	6.2	○	1
57	6.0	○	2
58	6.1	○	1
59	5.9	○	0
60	6.0	○	1
61	5.9	○	2
62	6.2	○	1
63	5.9	○	1
64	6.0	○	1
65	5.8	○	0
66	6.2	○	1
67	6.1	○	2
68	5.9	○	0
69	6.0	○	1
比較例 1	15.3	×	53
比較例 2	19.2	×	58
比較例 3	18.4	×	51
比較例 4	19.5	×	39

## 【 0 2 9 8 】

表 8 ～ 1 0 の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、エッジラフネス、プロファイルについて優れた性能を有し、現像欠陥の問題が改善されていることが判る。

## 【 0 2 9 9 】

## 【 発明の効果 】

本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザー光に好適で、エッジラフネス、プロファイルについて優れた性能を有し、現像欠陥の問題が改善されている。

従って、A r F エキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適に用いられる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 中尾 元

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平11-327147(JP,A)

特開平11-295892(JP,A)

特開平11-258801(JP,A)

特開平10-053621(JP,A)

特開2000-187327(JP,A)

特開2000-147776(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18