

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4025102号
(P4025102)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 8 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願2002-74565 (P2002-74565)
 (22) 出願日 平成14年3月18日 (2002.3.18)
 (65) 公開番号 特開2003-270791 (P2003-270791A)
 (43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)
 審査請求日 平成16年5月27日 (2004.5.27)

(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 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

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) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、芳香族基を有さない、アルカリに対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ可溶性となる樹脂、
 (D) 少なくとも3つ以上の水酸基又は置換された水酸基を有する鎖状糖類誘導体
 を含有することを特徴とする A r F 露光用 ポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

(D) 成分の鎖状糖類誘導体が、トレイトール、エリスルトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ダルシトール、エリスロース、キシロース、リブロース、デオキシリブロース及びグルセロ - グロ - ヘプトースから選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の A r F 露光用 ポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

(D) 成分の鎖状糖類誘導体の含有量が、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、0.001 ~ 10 重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の A r F 露光用 ポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

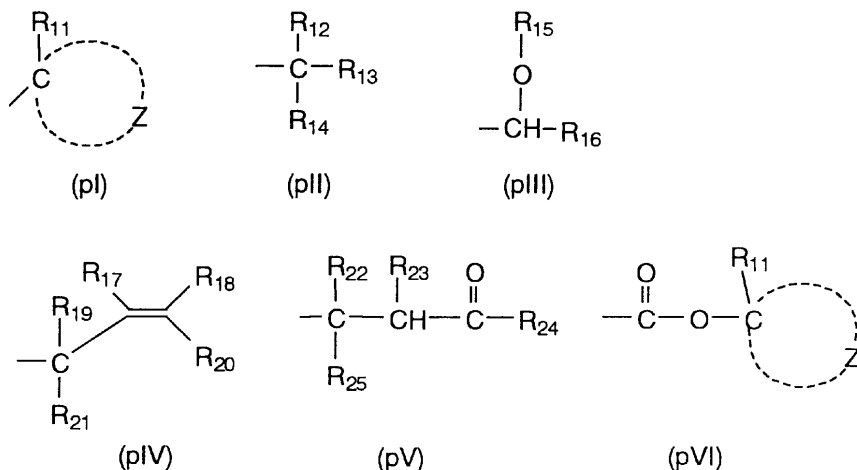
(B) 成分の樹脂が、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V I) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (I I - A B) で示される繰り返し

10

20

し単位の群から選択される少なくとも1種を有する樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のA r F 露光用ポジ型レジスト組成物。

【化1】



10

一般式 (p I) ~ (p V I) に於いて、

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*-ブチル基を表す。

20

Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

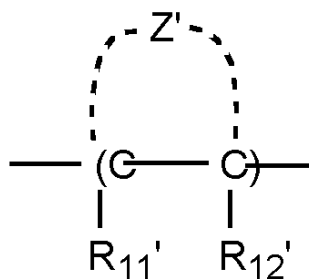
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

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

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

30

【化2】



40

一般式 (I I - A B) に於いて、

R_{11}' 及び 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。

50

【請求項 5】

更に、水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有することを特徴とする前記請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の A r F 露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（重量）が、 $1 / 99 \sim 99 / 1$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の A r F 露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（重量）が、 $10 / 90 \sim 90 / 10$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の A r F 露光用ポジ型レジスト組成物

10

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の A r F 露光用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、I C 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソレーション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。さらに詳しくは 250 nm 以下の遠紫外線などの露光光源、および電子線などによる照射源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

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

30

【0004】

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

また、 193 nm 波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ（メタ）アクリレートの利用が J . V a c . S c i . T e c h n o l . , B 9 , 3 3 5 7 (1 9 9 1) . に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0005】

40

近年の微細化の流れ、及び高スループットへ向けて、露光によるエラーを減らすことが重要となってきた。これまでのレジストでは、露光マージンが狭く、また、ラインエッジラフネスが悪く、高スループット化に支障をきたしていた。

更に、近年の微細化によって、膜厚に対しても厳しいアスペクト比になったことから、パターンが非常に倒れやすくなっており、特に A r F 用レジストや E B （電子線）用レジスト、さらには V U V （真空紫外線）用レジスト、E U V （極短紫外線）用レジストでその傾向が顕著であった。ここで、パターン倒れとは、密着が不足して倒れるものや、膜の強度が不足して倒れるものなど全てを含むものとする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

50

従って、本発明の目的は、ラインエッジラフネスの優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

更に、本発明の目的は、パターンが倒れてしまうのを防止し、特に微細なパターンでのフォーカス、露光を変動させてもパターン倒れのない優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型レジスト組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

10

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、芳香族基を有さない、アルカリに対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ可溶性となる樹脂、
(D) 少なくとも3つ以上の水酸基又は置換された水酸基を有する 鎖状糖類誘導体 を含有することを特徴とする A r F 露光用ポジ型レジスト組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

【0012】

20

本発明の組成物には、成分(A)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0013】

例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

30

【0014】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0015】

さらに米国特許第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。

40

【0016】

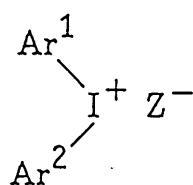
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0017】

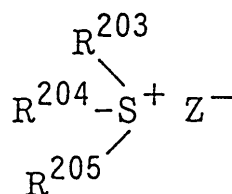
(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0018】

【化1】



(PAG1)



(PAG2)

10

【0019】

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

【0020】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

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

20

【0021】

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

【0022】

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

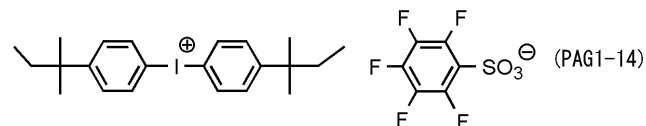
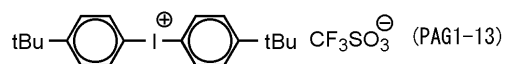
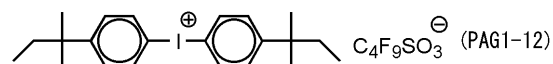
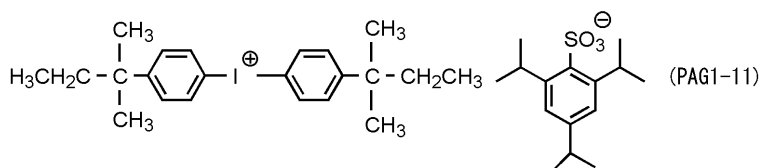
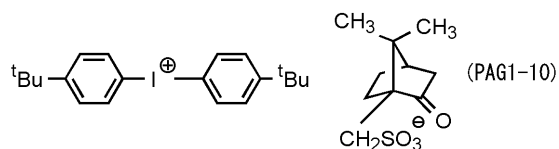
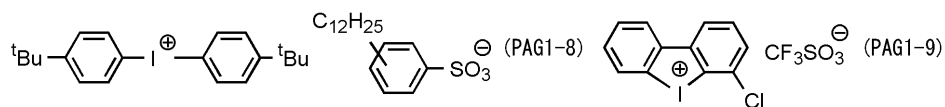
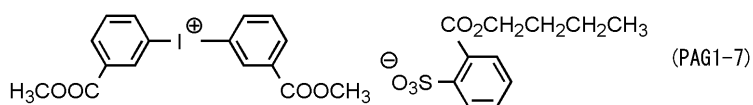
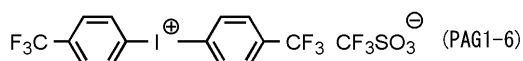
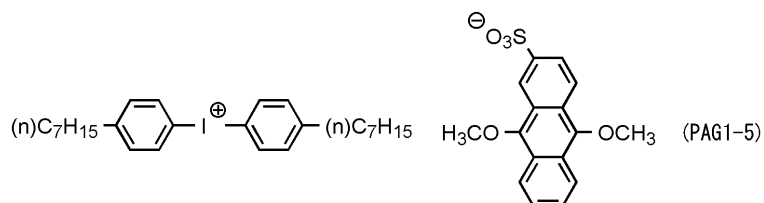
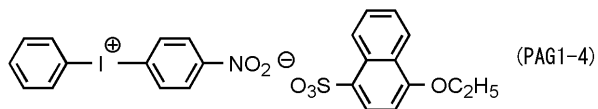
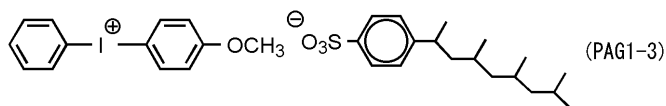
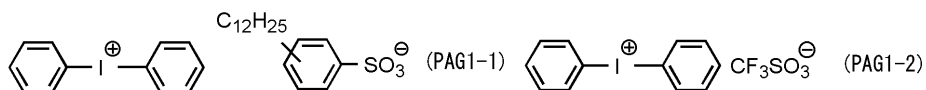
30

【0023】

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。

【0024】

【化2】



【 0 0 2 5 】

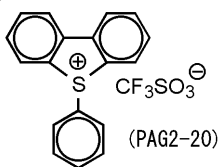
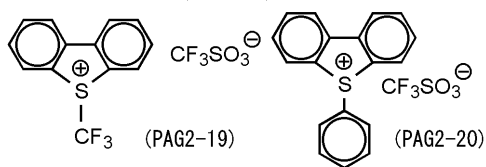
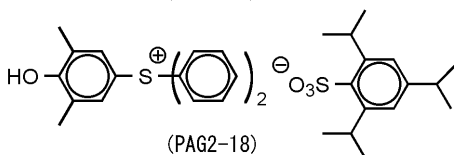
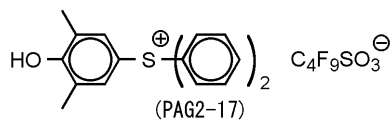
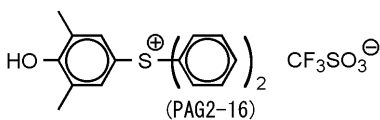
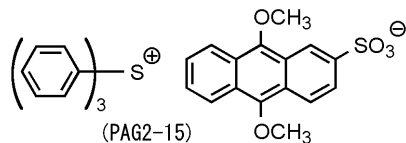
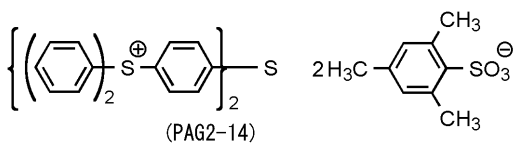
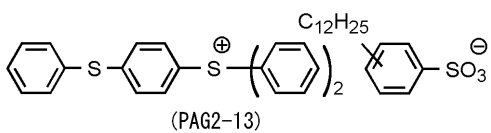
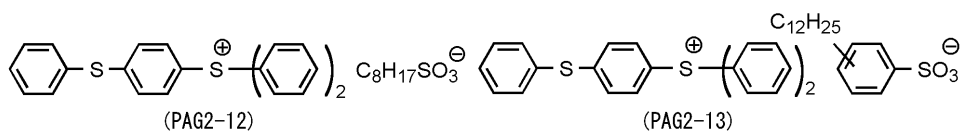
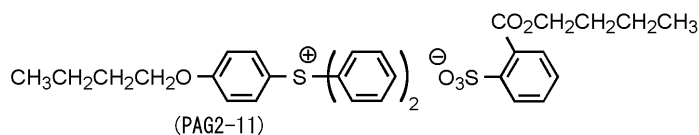
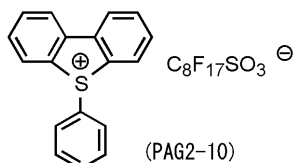
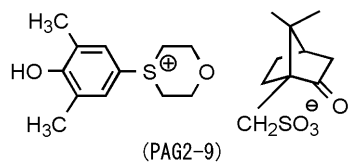
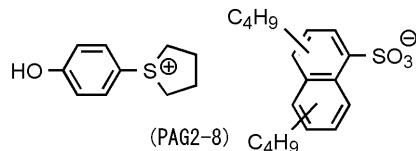
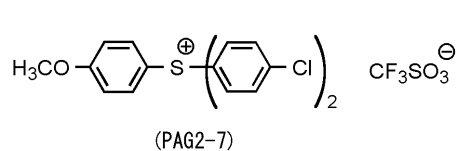
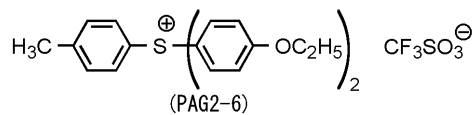
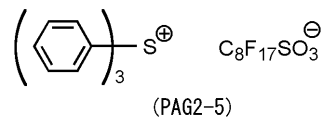
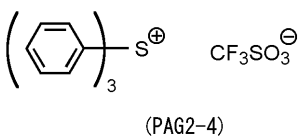
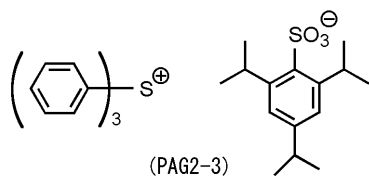
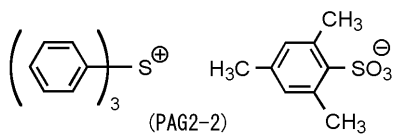
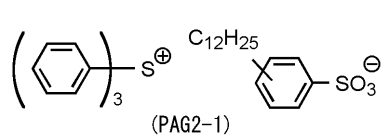
【 化 3 】

10

20

30

40



10

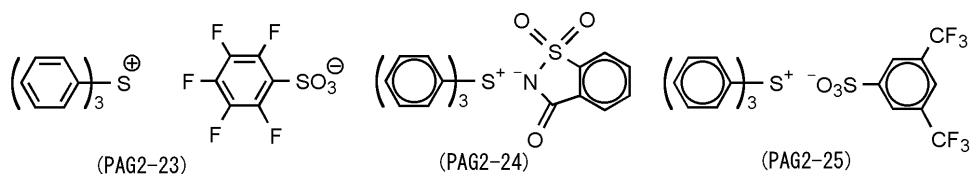
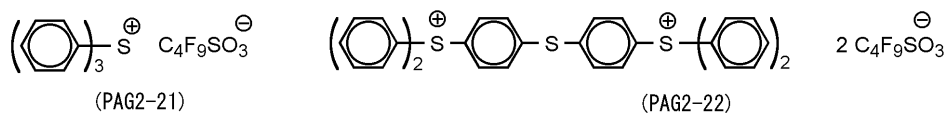
20

30

40

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 7 】

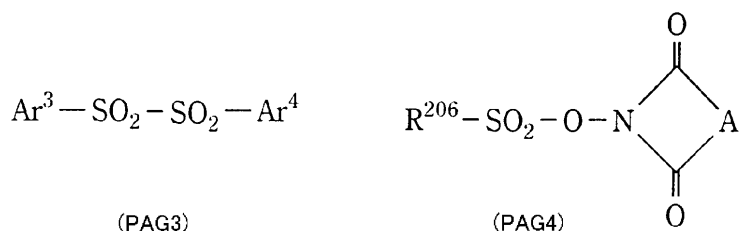
一般式（PAG1）、（PAG2）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

【化 5】



20

30

【 0 0 3 0 】

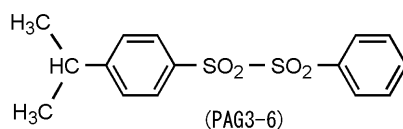
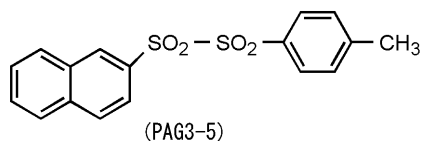
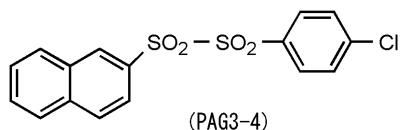
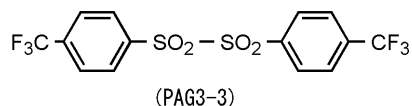
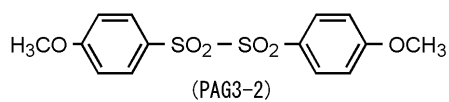
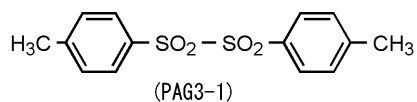
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

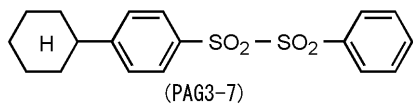
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

【化 6】

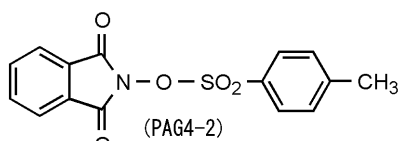
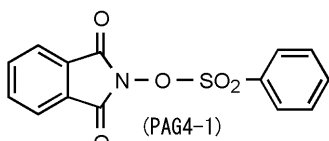


10

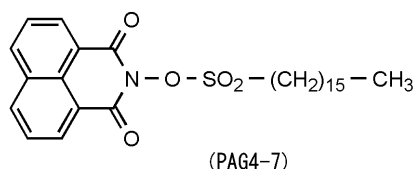
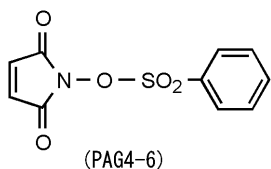
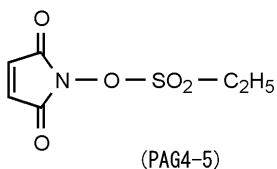
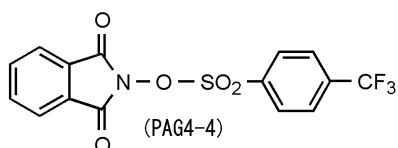
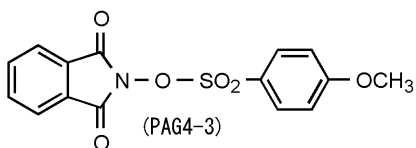


【 0 0 3 2 】

【 化 7 】



20



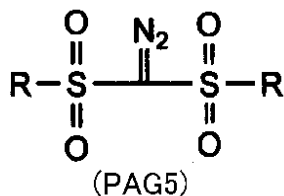
30

【 0 0 3 3 】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 0 3 4 】

【 化 8 】



40

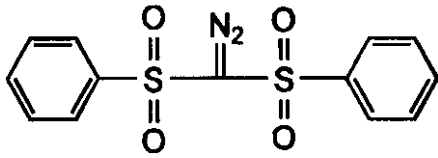
【 0 0 3 5 】

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

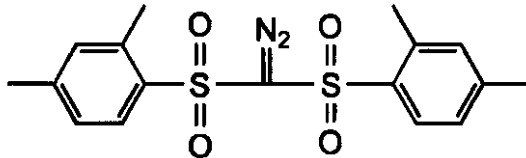
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

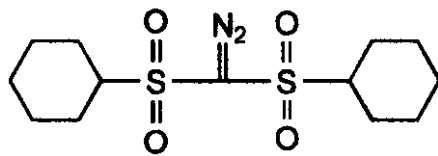
【 化 9 】



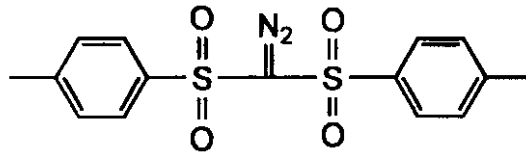
(PAG5-1)



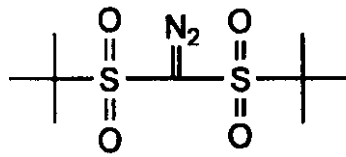
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)



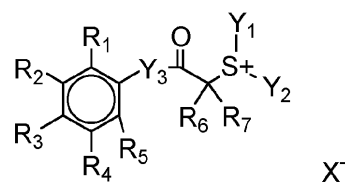
(PAG5-5)

【 0 0 3 7 】

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

【 0 0 3 8 】

【 化 1 0 】



(PAG6)

式（I）中、

10

20

30

40

50

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

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

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

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。

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

【0039】

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

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

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

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

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

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

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

【0043】

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

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

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

【0044】

10

20

30

40

50

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

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【 0 0 4 5 】

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

10

【 0 0 4 6 】

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

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

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

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

20

【 0 0 4 7 】

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

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

30

【 0 0 4 8 】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

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

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

40

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

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

50

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

【0050】

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

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

10

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

【0051】

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

【0052】

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

20

【0053】

尚、本発明の式(I)において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(I)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

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

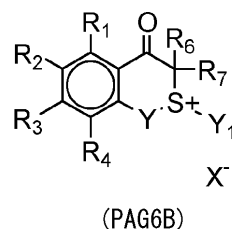
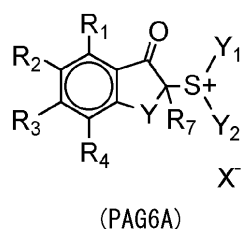
【0054】

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

30

【0055】

【化11】



40

【0056】

式(IA)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

式(IB)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0057】

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

50

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

式(I A)中、Yとしてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面とC-S+シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0058】

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

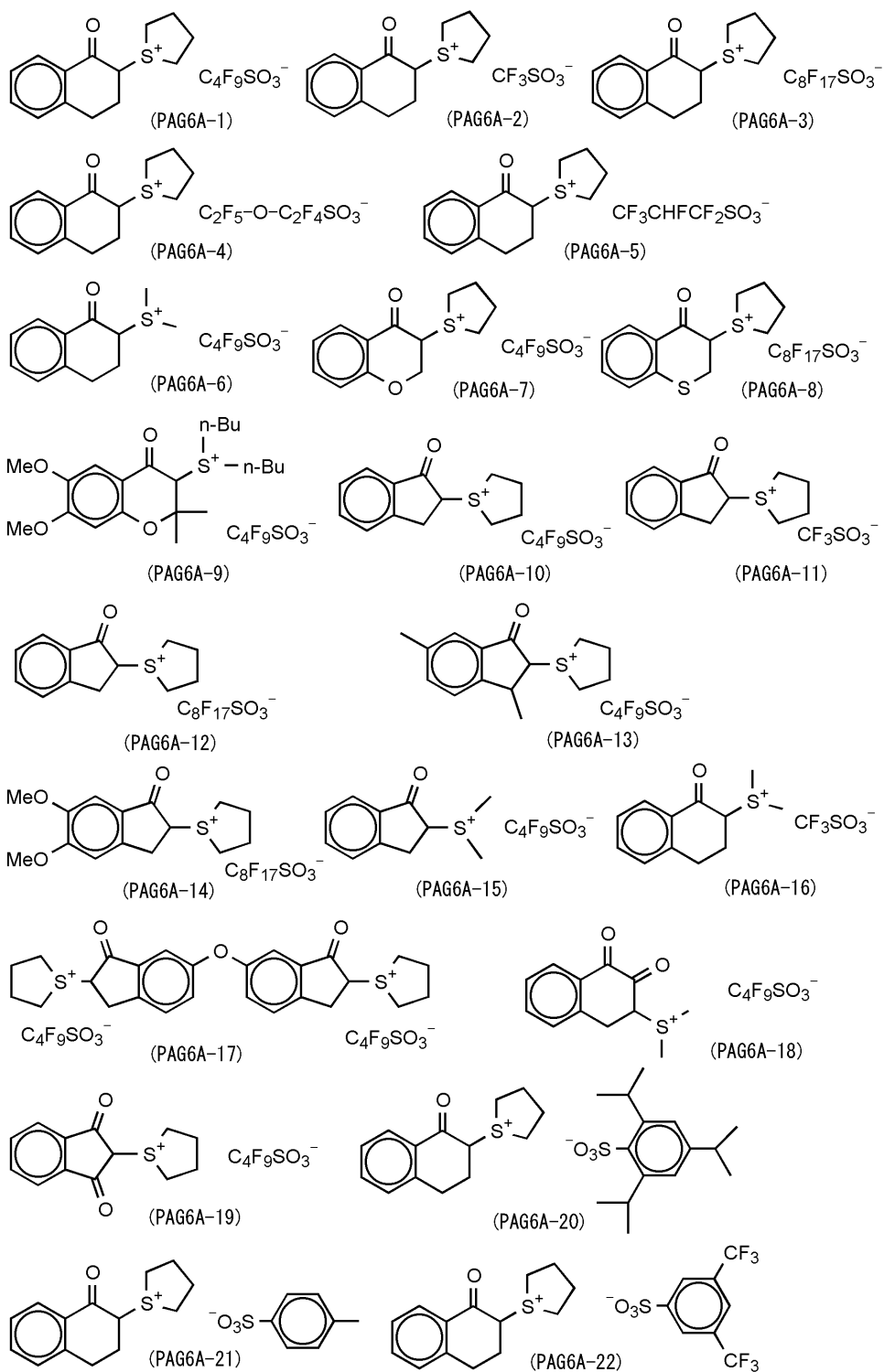
10

【0059】

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

【0060】

【化12】



10

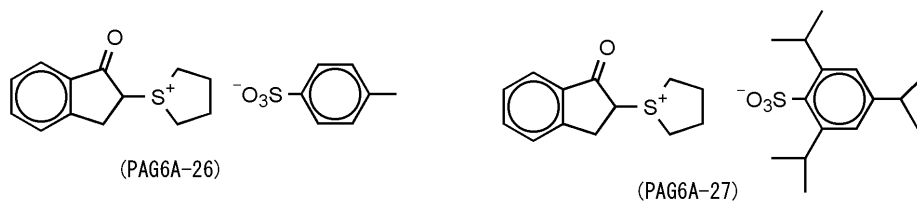
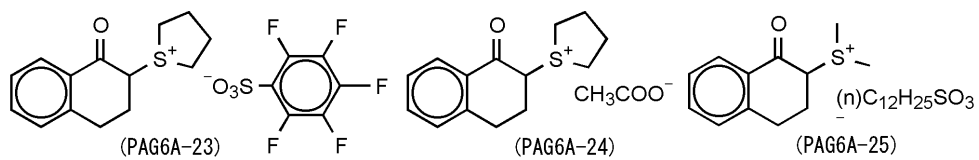
20

30

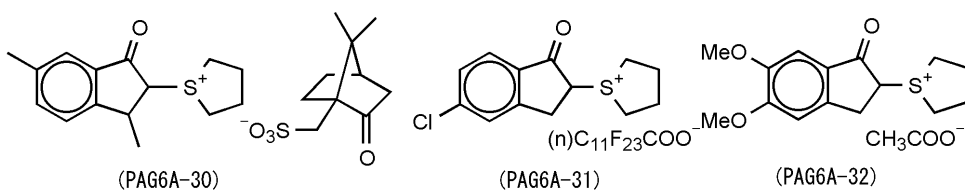
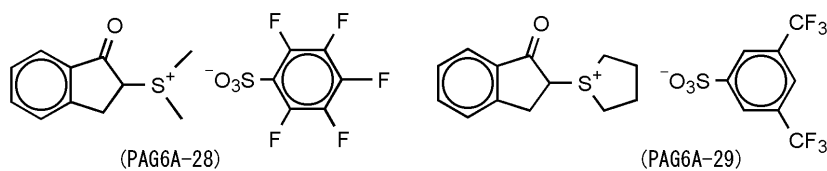
40

【 0 0 6 1 】

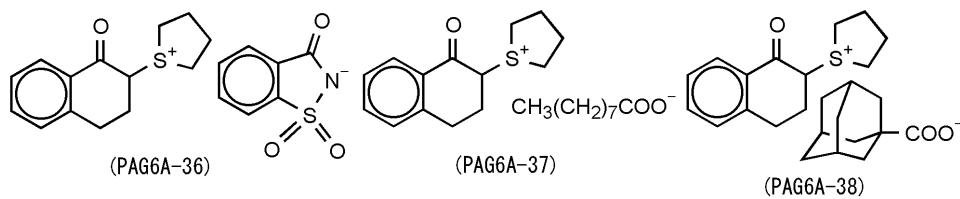
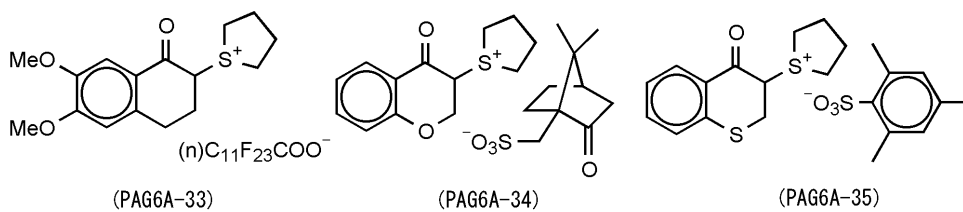
【 化 1 3 】



10



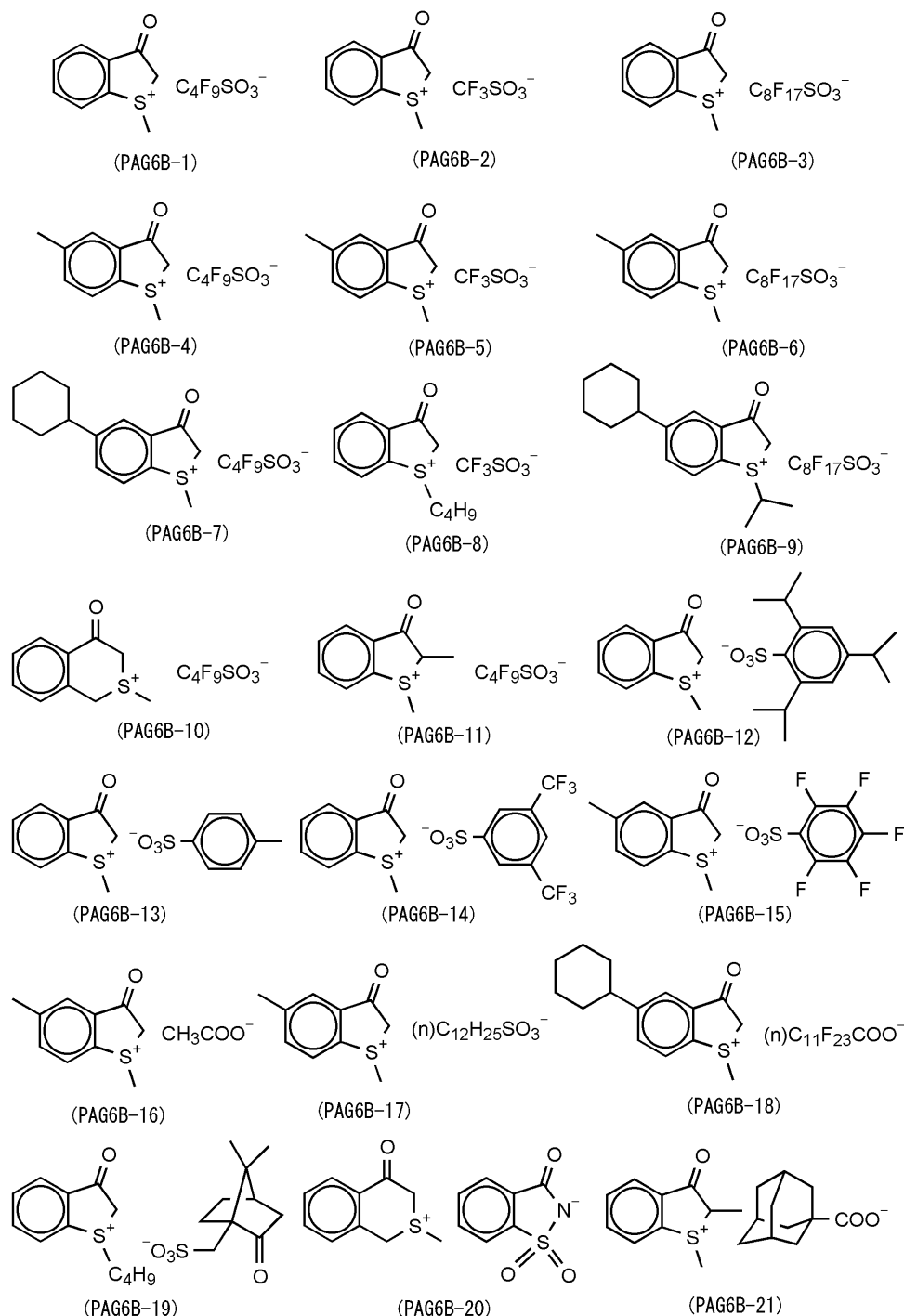
20



30

【 0 0 6 2 】

【 化 1 4 】



10

20

30

【 0 0 6 3 】

上記一般式 (I) で表される酸発生剤の具体例において、(I A - 1) ~ (I A - 3 0) 及び (I B - 1) ~ (I B - 1 2) がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

(A) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0 . 1 ~ 2 0 重量%が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 重量%、更に好ましくは 1 ~ 1 5 重量%である。

【 0 0 6 6 】

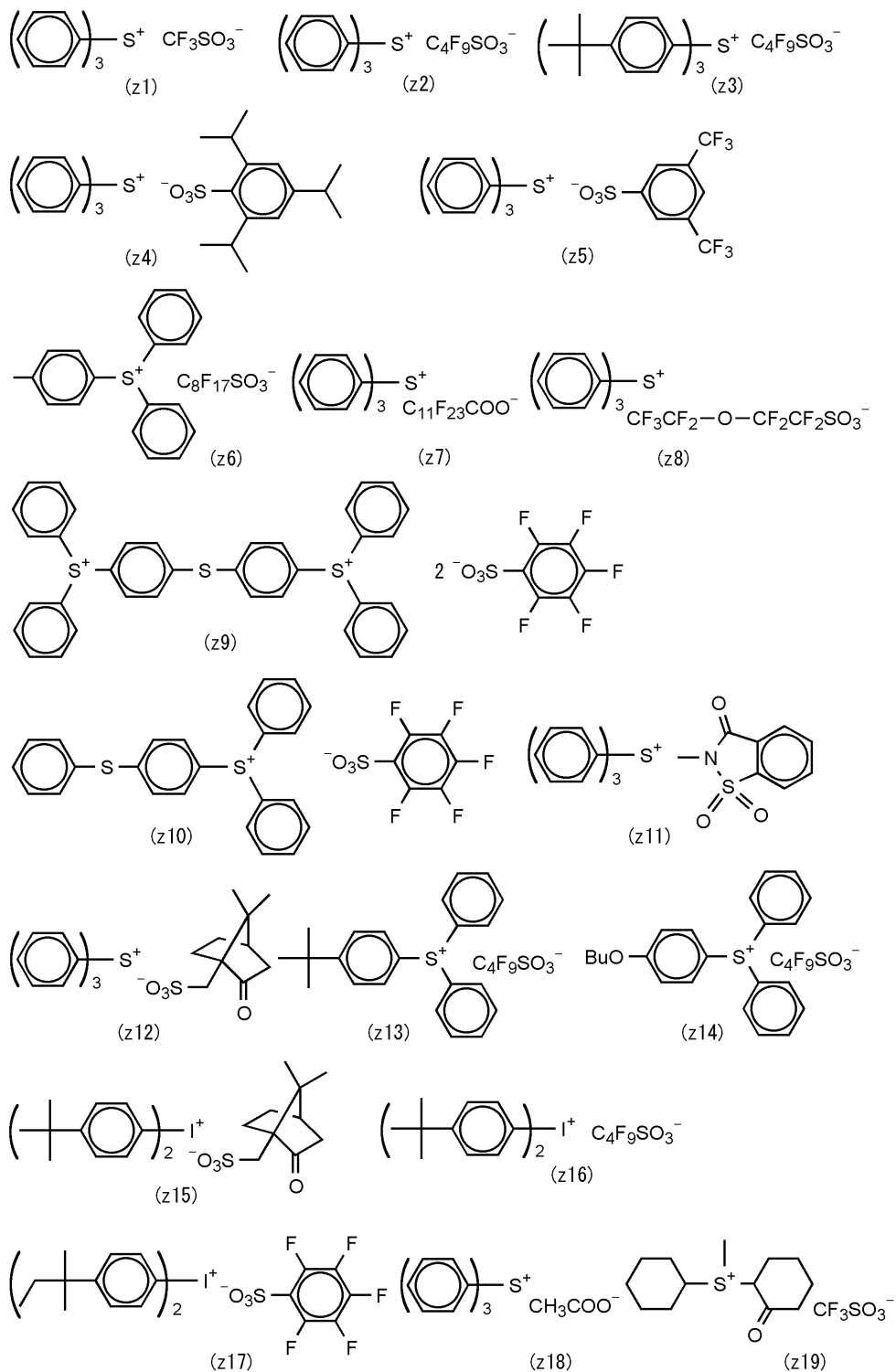
40

50

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

【 0 0 6 7 】

【 化 1 5 】



【 0 0 6 8 】

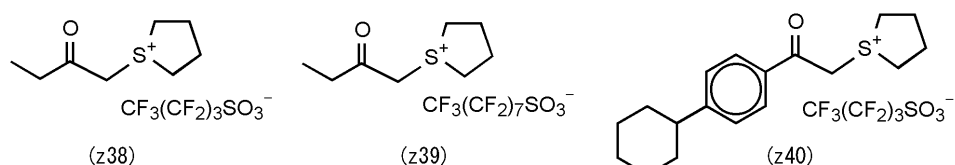
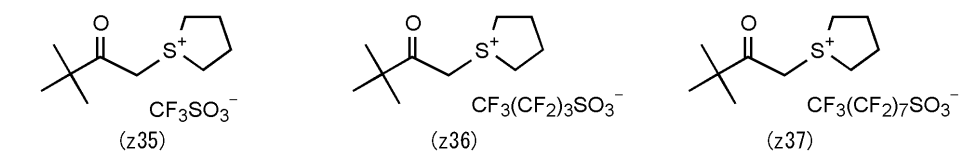
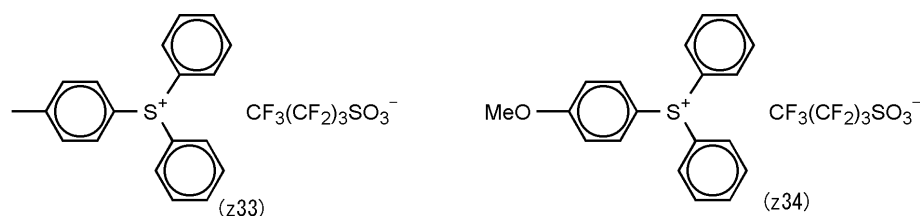
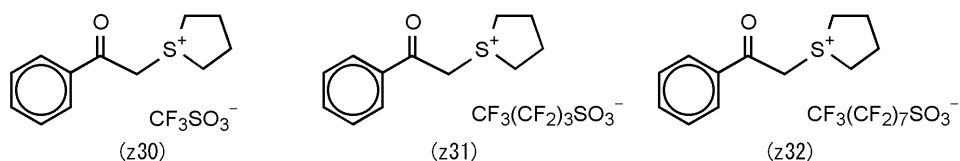
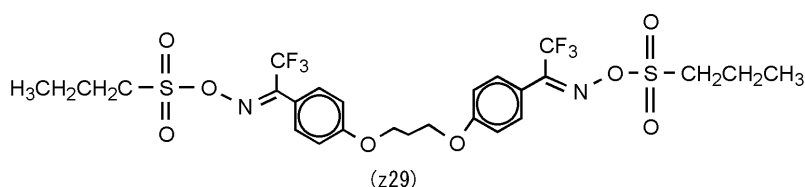
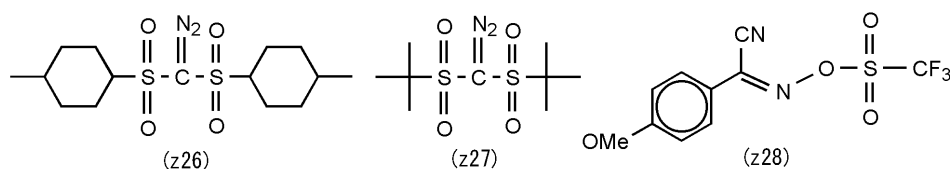
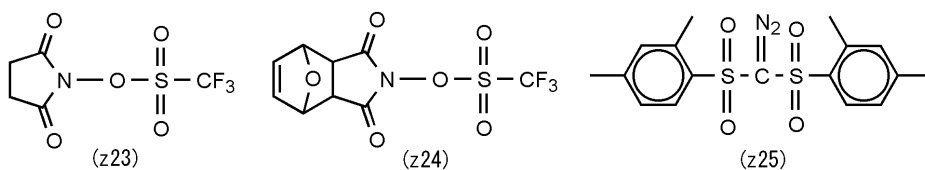
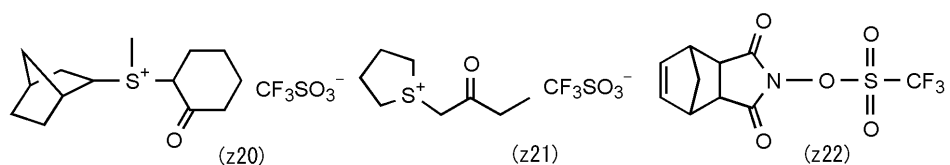
【 化 1 6 】

10

20

30

40



【 0 0 6 9 】

(B) アルカリに対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ可溶性となる樹脂 (「 酸分解性樹脂 」 ともいう)

【 0 0 7 0 】

本発明の (B) 酸分解性樹脂としては、アルカリに対して不溶性あるいは難溶性で、酸の作用でアルカリ可溶性となる樹脂であり、アルカリ可溶性部位としての官能基としては、カルボキシル基が好ましい。

【 0 0 7 3 】

本発明の (B) 酸分解性樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、芳香族基を有さない、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り

10

20

30

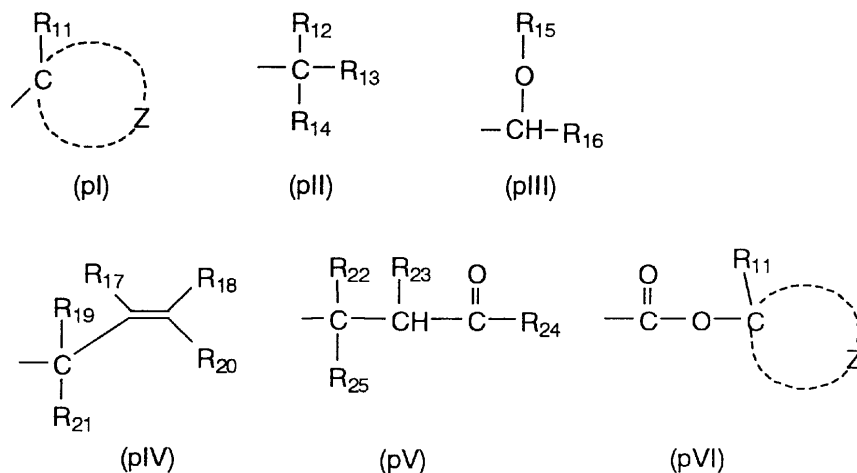
40

50

、一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含む樹脂であることがより好ましい。

【0074】

【化18】



10

【0075】

(式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

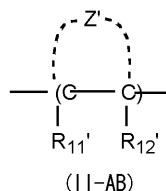
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

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

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

【0076】

【化19】



40

【0077】

式 (II-AB) 中：

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

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

【0078】

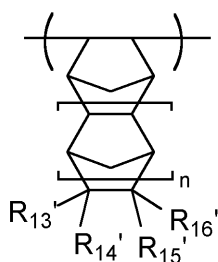
また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であること

50

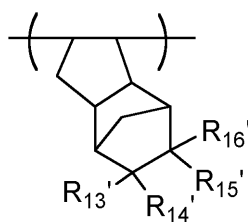
が更に好ましい。

【 0 0 7 9 】

【 化 2 0 】



(II-A)



(II-B)

10

【 0 0 8 0 】

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、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-R_{17}'$ 、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。

20

ここで、 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 $-\text{Y}$ 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。

A' は単結合又は2価の連結基を表す。

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

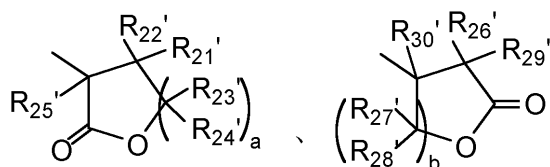
R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。

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。 $-\text{Y}$ 基；

【 0 0 8 1 】

30

【 化 2 1 】



【 0 0 8 2 】

40

($-\text{Y}$ 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 8 3 】

一般式 (p I) ~ (p V I) 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。

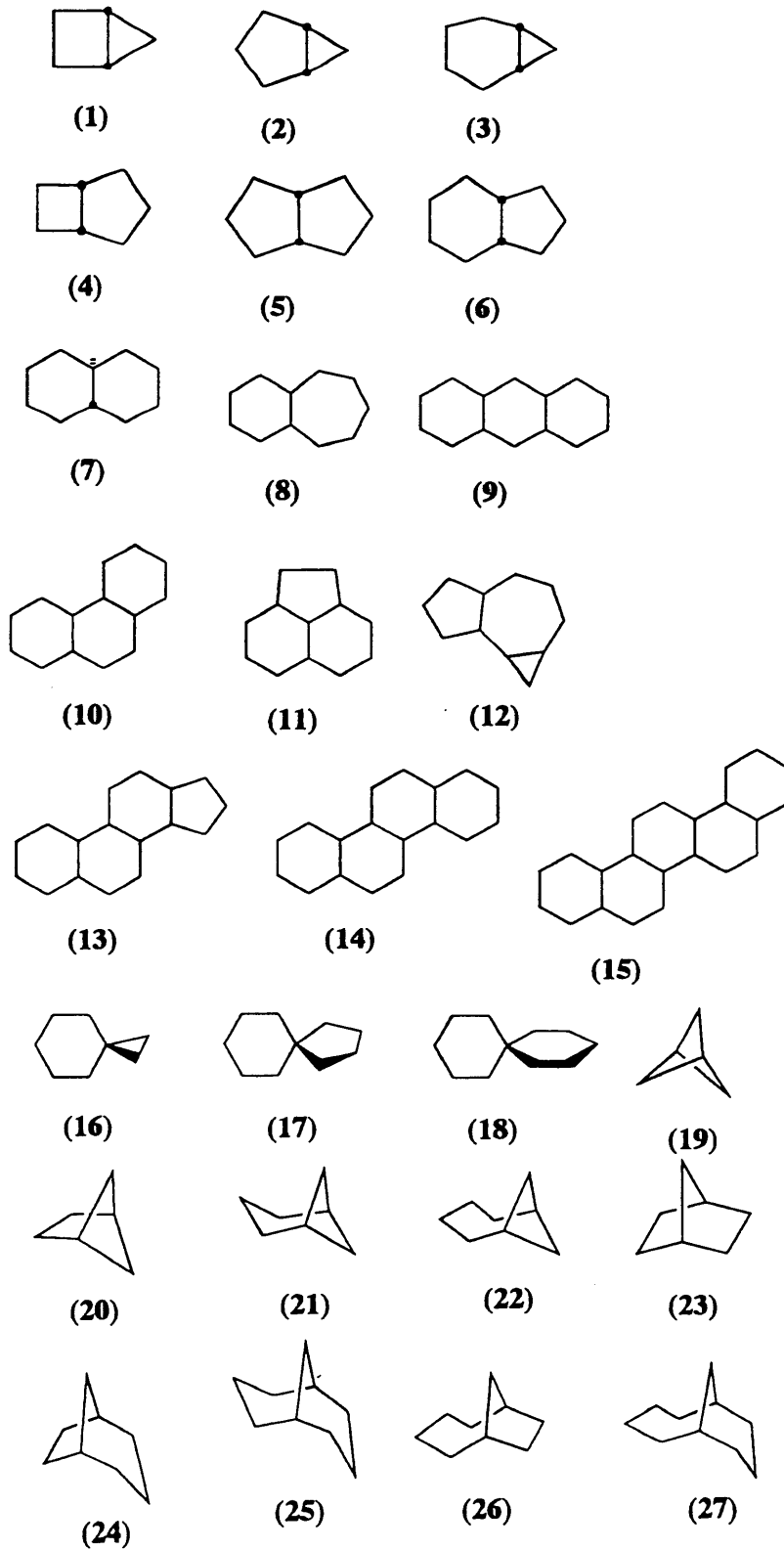
【0084】

$R_{11} \sim R_{25}$ 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。

【0085】

【化22】



10

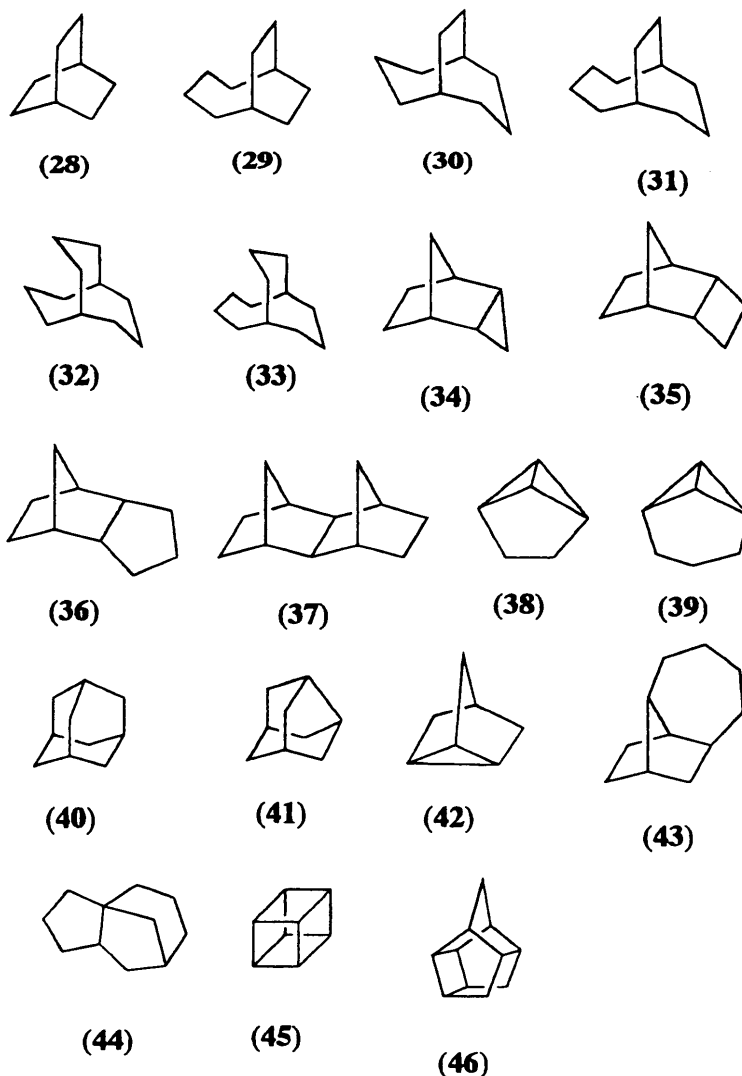
20

30

40

【 0 0 8 6 】

【 化 2 3 】



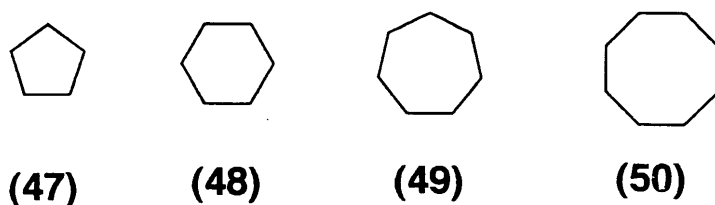
10

20

【 0 0 8 7 】

【 化 2 4 】

30



【 0 0 8 8 】

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

40

【 0 0 8 9 】

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 9 0 】

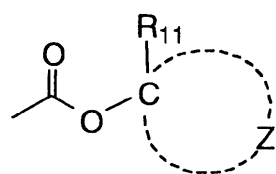
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

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。

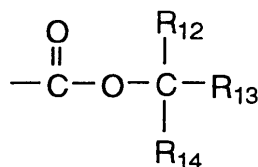
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

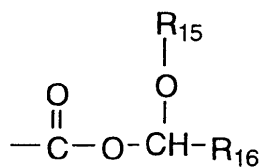
【 化 2 5 】



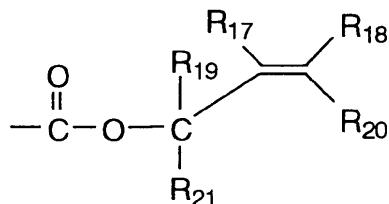
(pVII)



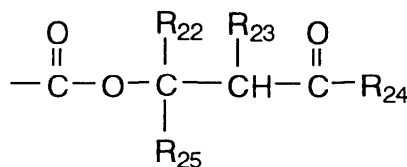
(pVIII)



(pIX)



(pX)



(pXI)

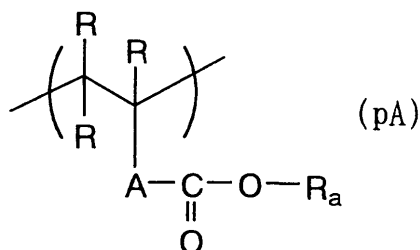
【 0 0 9 2 】

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

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

【 0 0 9 3 】

【 化 2 6 】



(pA)

【 0 0 9 4 】

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

10

20

30

40

50

置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっているもよい。

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。

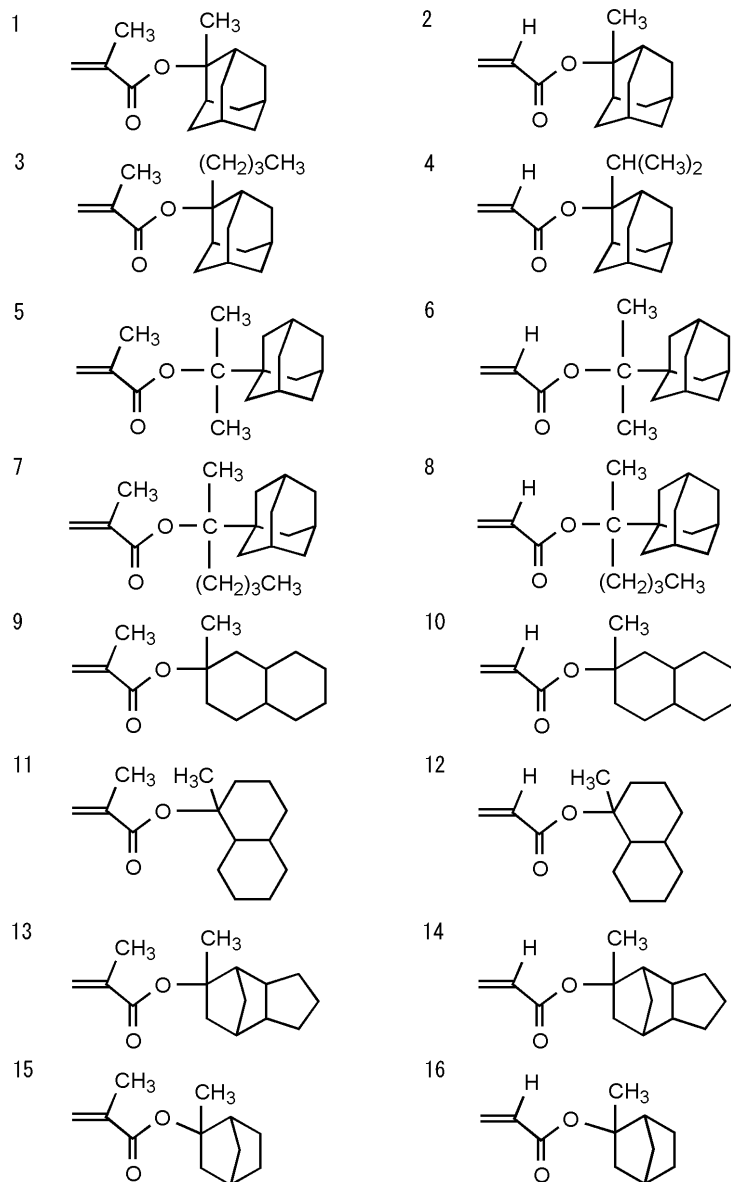
R a は、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【 0 0 9 5 】

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 9 6 】

【 化 2 7 】



【 0 0 9 7 】

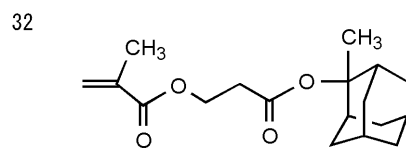
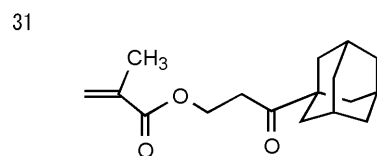
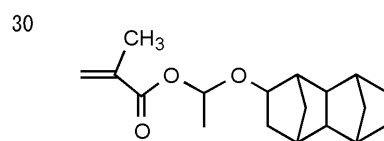
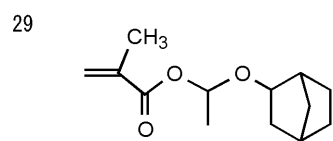
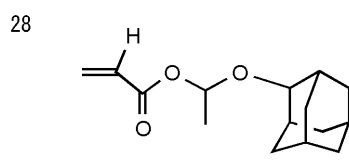
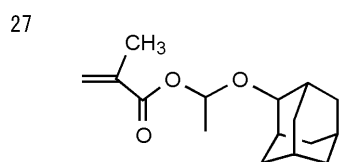
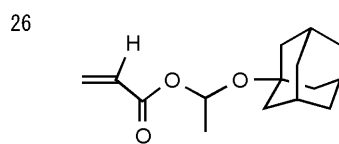
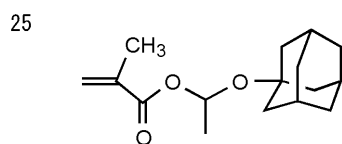
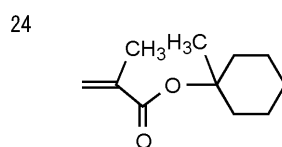
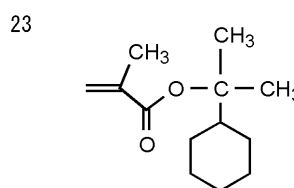
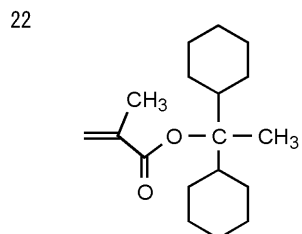
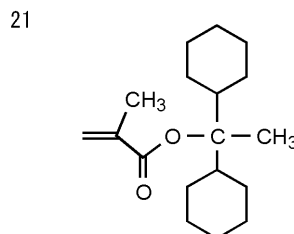
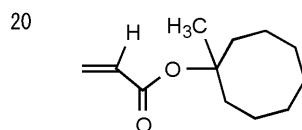
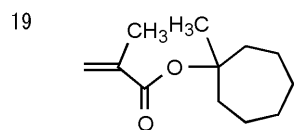
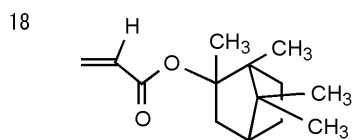
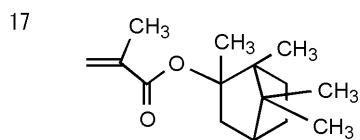
【 化 2 8 】

10

20

30

40



【 0 0 9 8 】

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

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

【 0 0 9 9 】

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

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

10

20

30

40

50

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。

【0100】

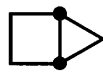
上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0101】

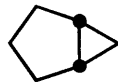
上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0102】

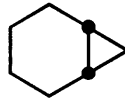
【化29】



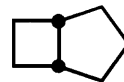
(1)



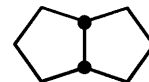
(2)



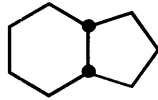
(3)



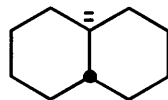
(4)



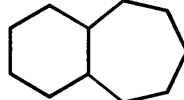
(5)



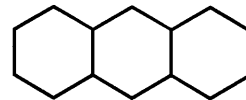
(6)



(7)

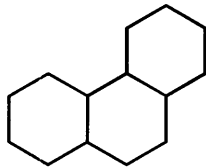


(8)

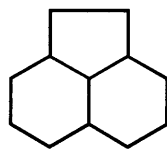


(9)

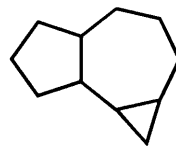
10



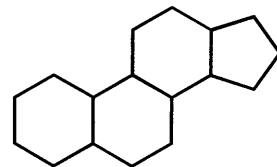
(10)



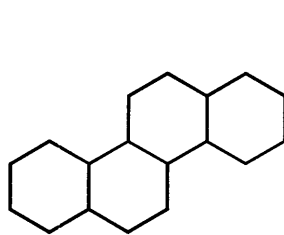
(11)



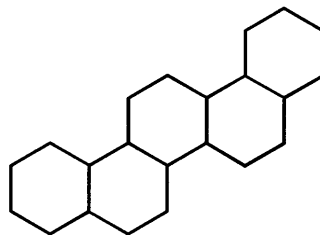
(12)



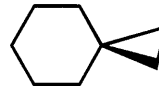
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)

20



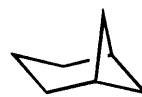
(18)



(19)



(20)



(21)



(22)

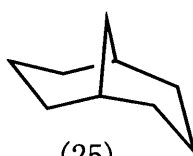
30



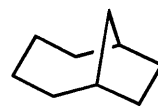
(23)



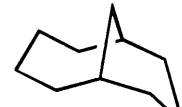
(24)



(25)



(26)



(27)

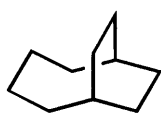
40

【 0 1 0 3 】

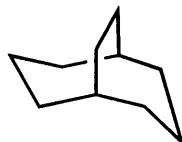
【 化 3 0 】



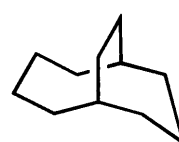
(28)



(29)



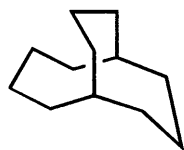
(30)



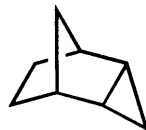
(31)



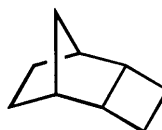
(32)



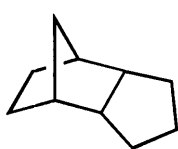
(33)



(34)



(35)



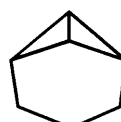
(36)



(37)



(38)



(39)



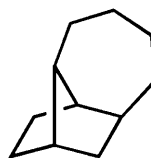
(40)



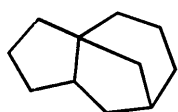
(41)



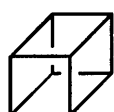
(42)



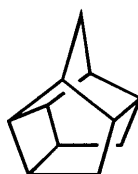
(43)



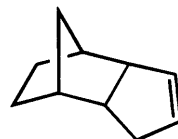
(44)



(45)



(46)



(47)

【 0 1 0 4 】

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 1 0 5 】

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 1 0 6 】

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、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の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-、-NH SO_2 -又は-NH SO_2 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 $_5$ 、-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 $_6$ 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。

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

【0107】

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-AB)のZ'の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、-C(=O) - X $_1$ - R $_0$ で表される。

式中、R $_0$ 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 20
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 $_1$ は、上記Xと同義である。

【0108】

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。

【0109】

上記 R_5 、R $_6$ 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。 30

【0110】

上記 R_5 、R $_6$ 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロ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

【0111】

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。

【0112】

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、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオ 50

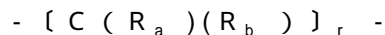
キシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

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。

【0113】

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。

【0114】

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

20

【0115】

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-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

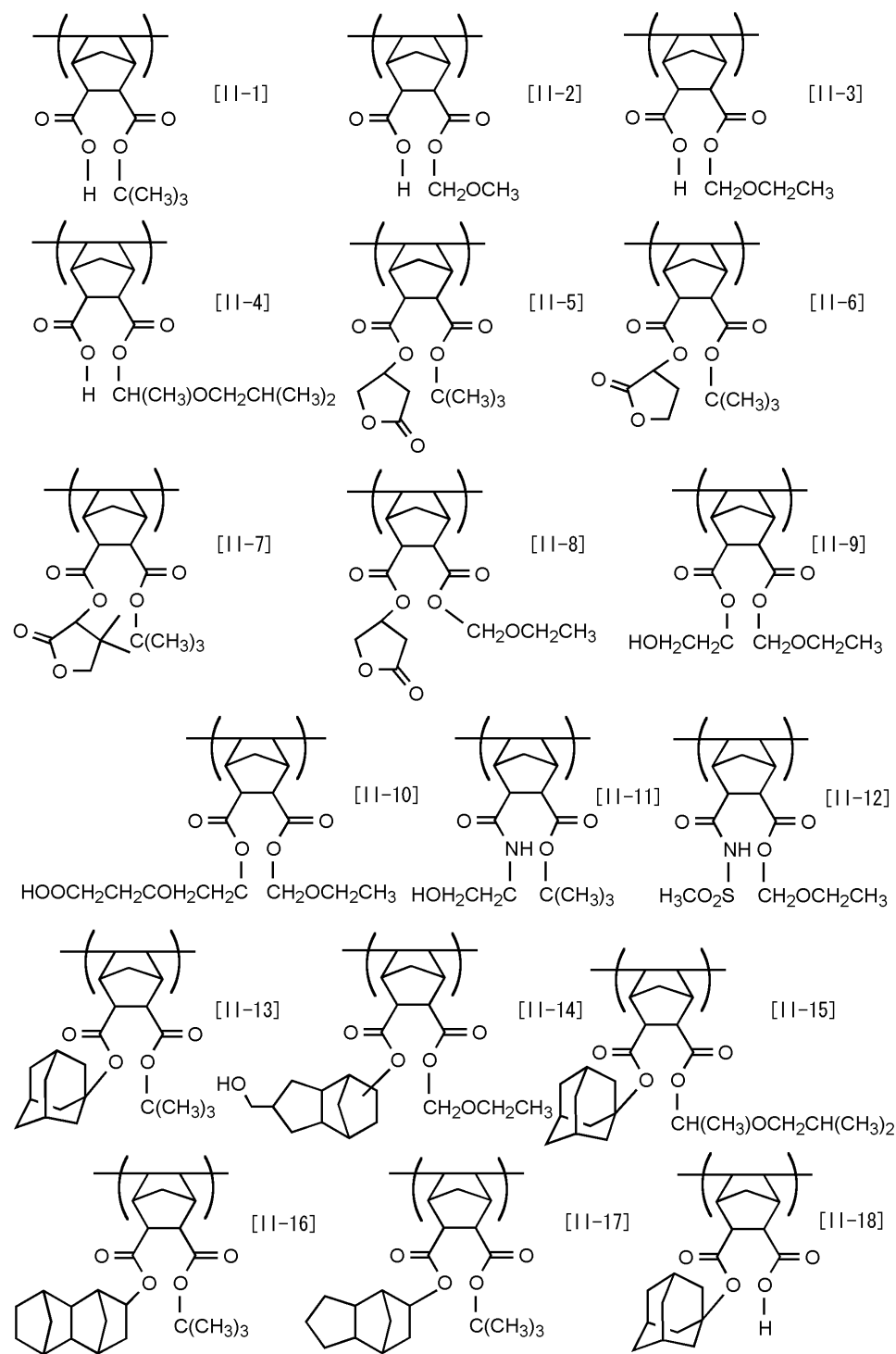
【0116】

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-103]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

【0117】

【化31】



【 0 1 1 8 】

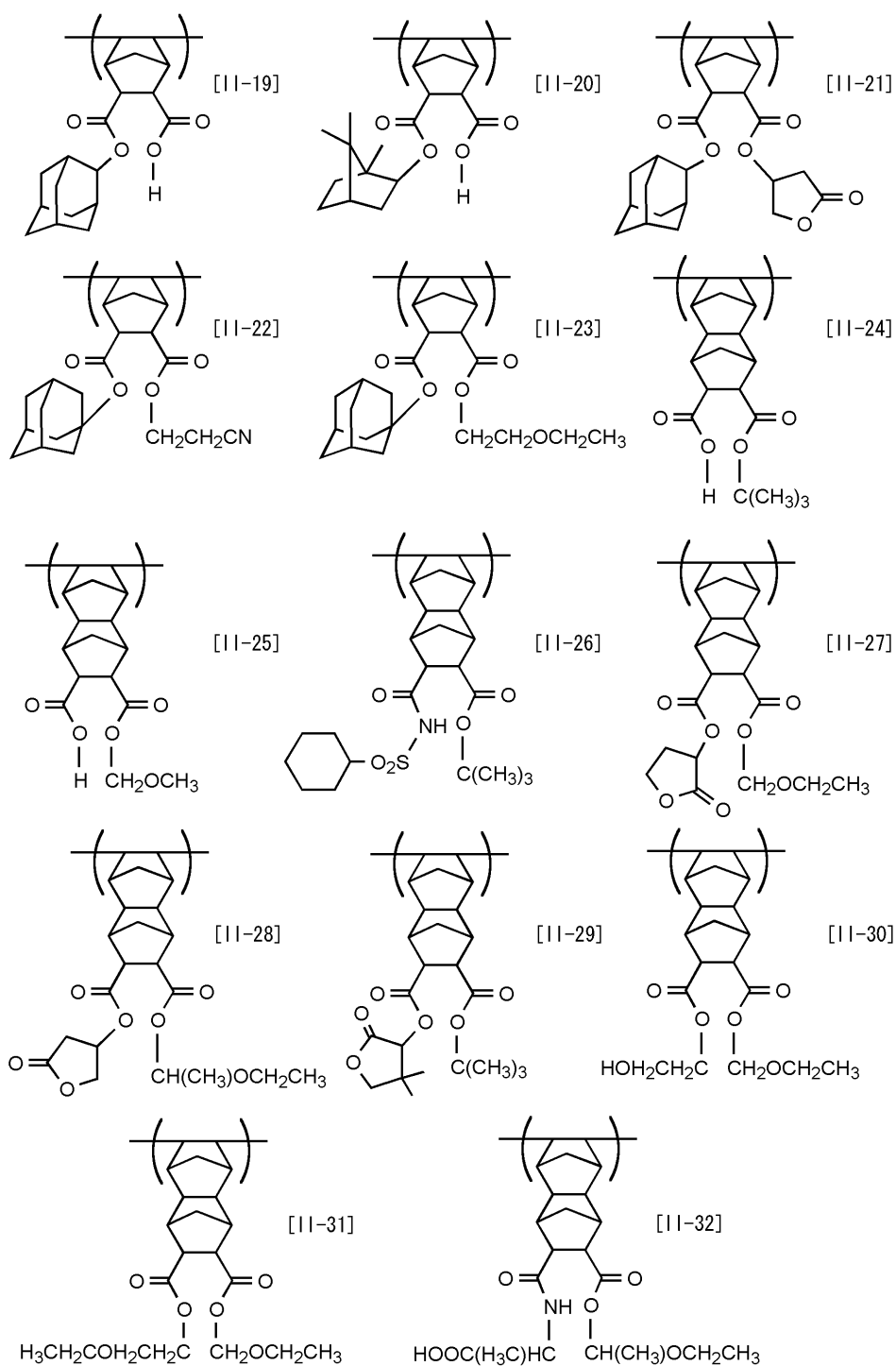
【 化 3 2 】

10

20

30

40



10

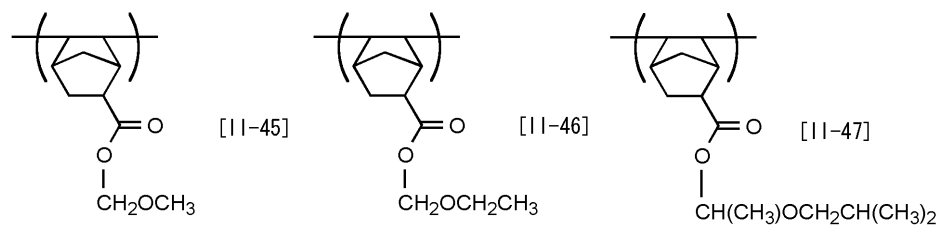
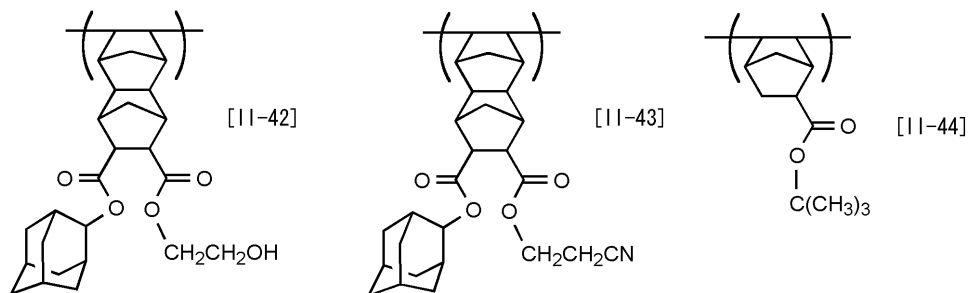
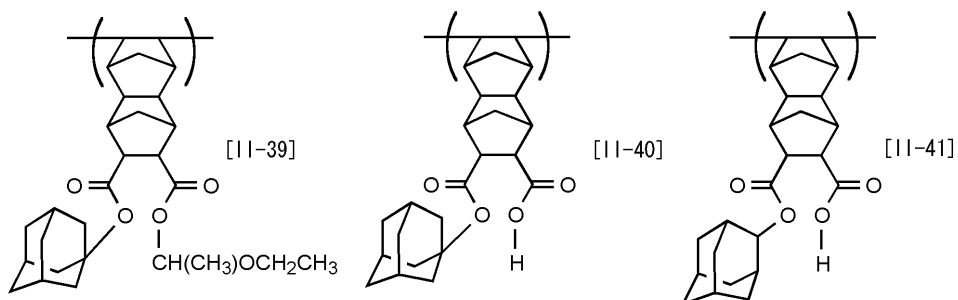
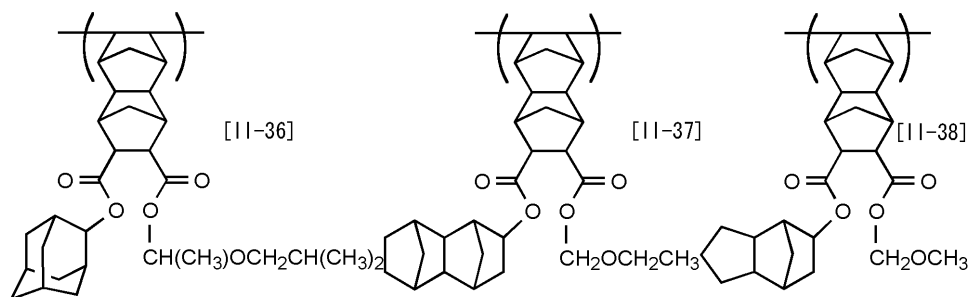
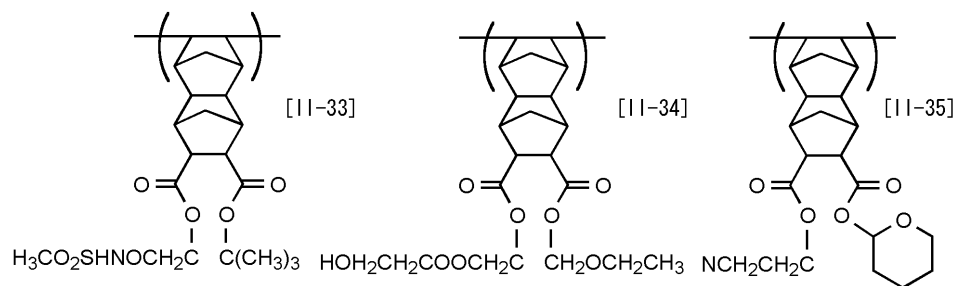
20

30

【 0 1 1 9 】

【 化 3 3 】

40



【 0 1 2 0 】

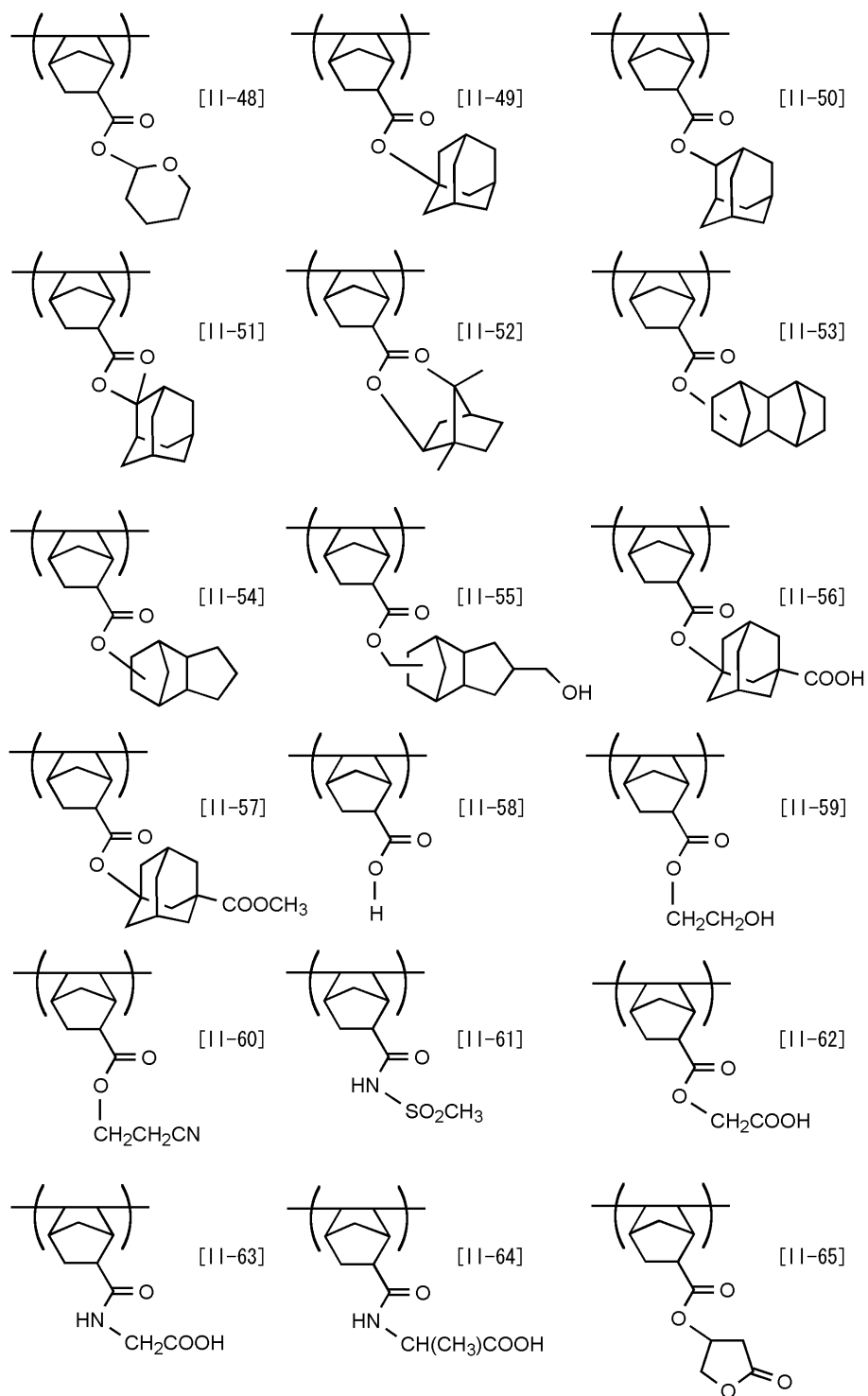
【 化 3 4 】

10

20

30

40



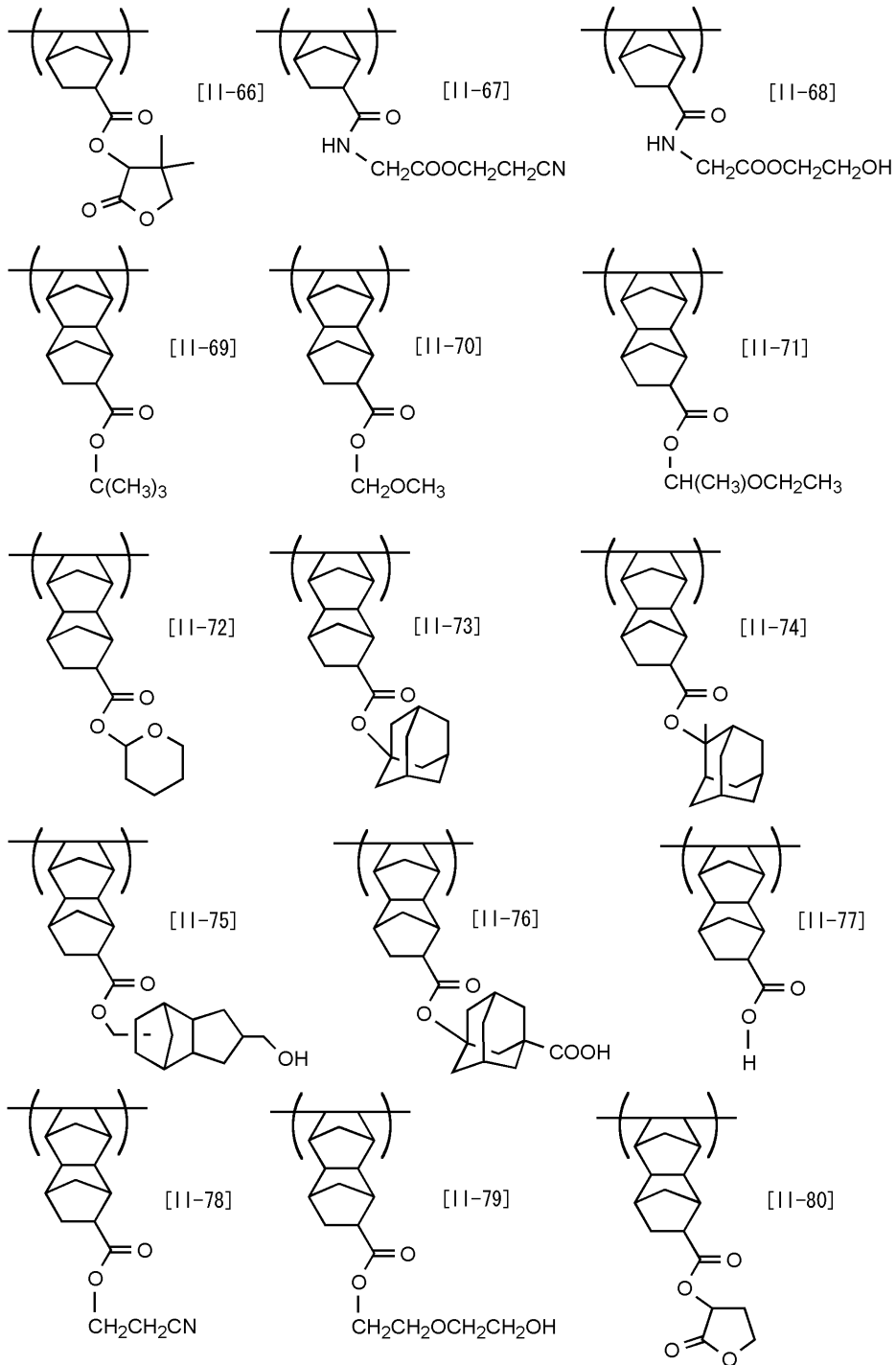
【 0 1 2 1 】
【 化 3 5 】

10

20

30

40



【 0 1 2 2 】

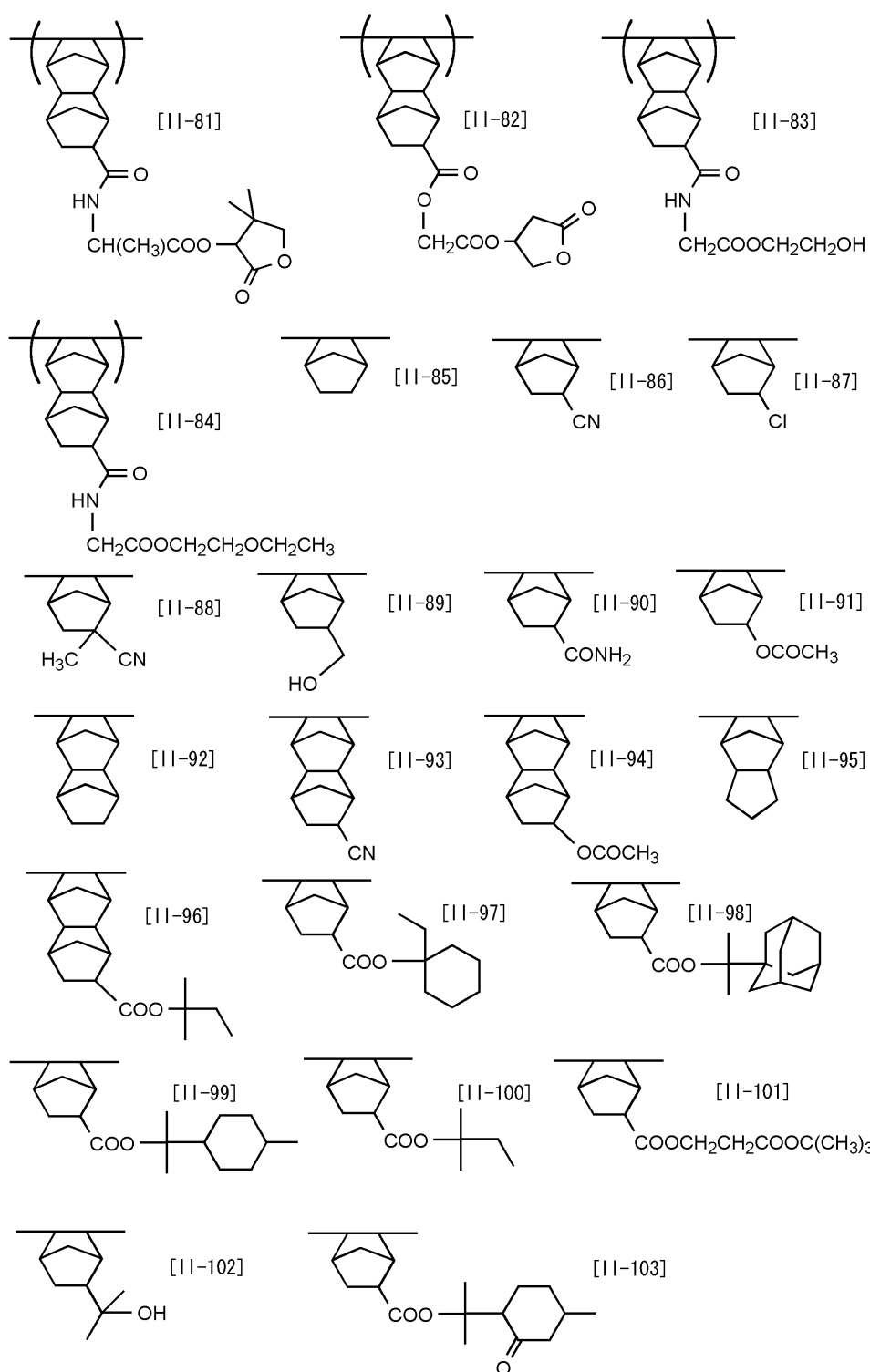
【 化 3 6 】

10

20

30

40



10

20

30

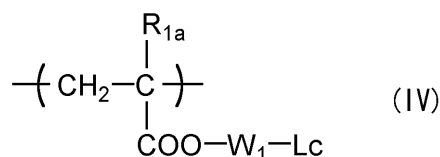
40

【 0 1 2 3 】

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 1 2 4 】

【 化 3 7 】



【0125】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

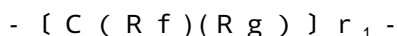
Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 , Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0126】

$\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【0127】

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、 Rf , Rg は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。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_1 は1~10の整数である。

【0128】

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。

【0129】

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

【0130】

【化38】

10

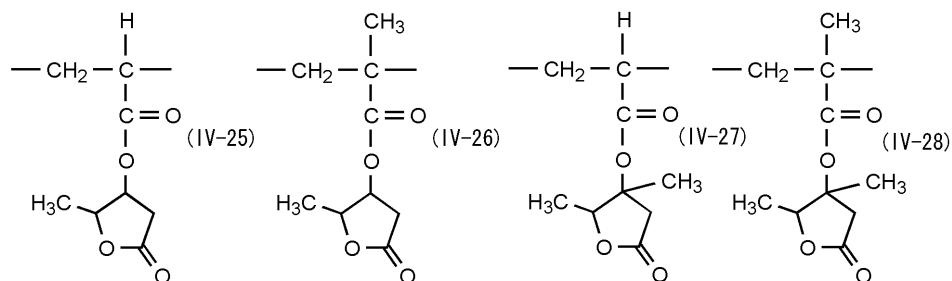
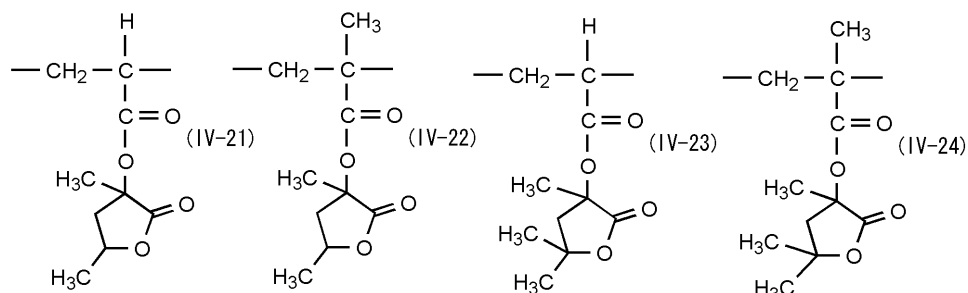
20

30

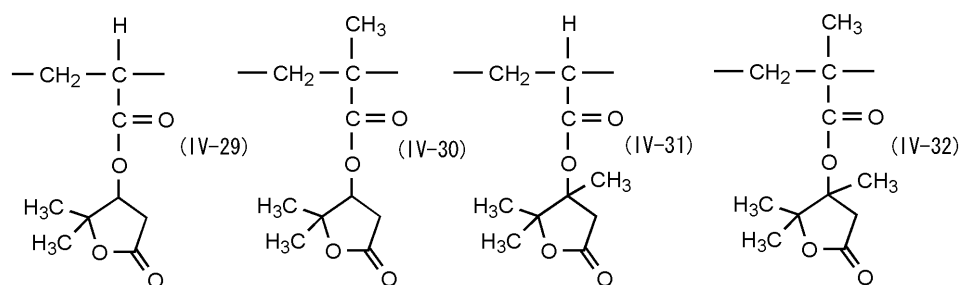
40



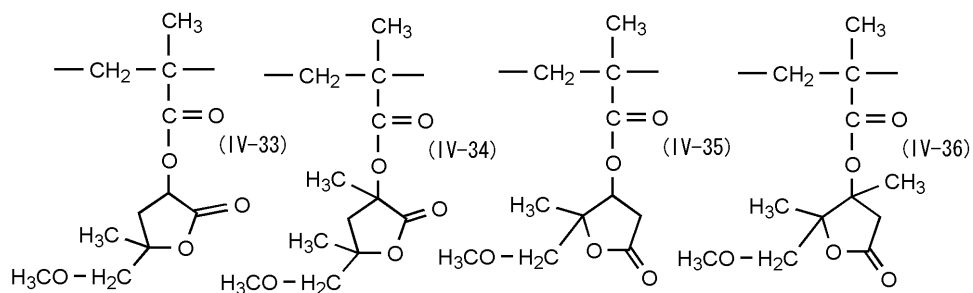
【化 3 9】



10



20



30

【 0 1 3 2 】

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ト構造を有するものが好ましい。

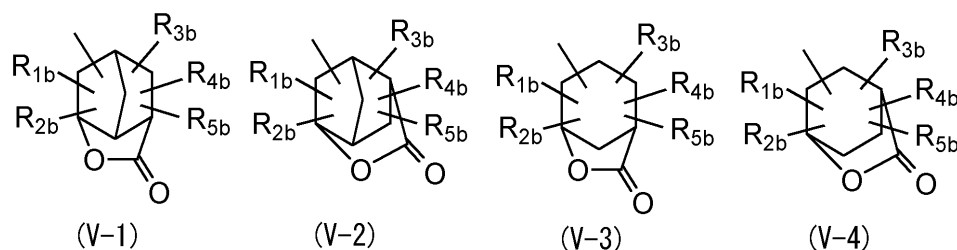
40

【 0 1 3 3 】

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 3 4 】

【 化 4 0 】



【 0 1 3 5 】

10

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 3 6 】

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。

20

$R_{1b} \sim R_{5b}$ 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。

30

【 0 1 3 7 】

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。

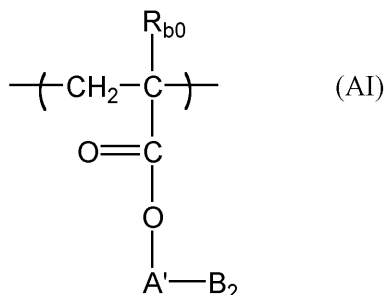
【 0 1 3 8 】

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 -COOR₅ の R₅ が一般式 (V - 1) ~ (V - 4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

40

【 0 1 3 9 】

【 化 4 1 】



10

【0140】

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

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

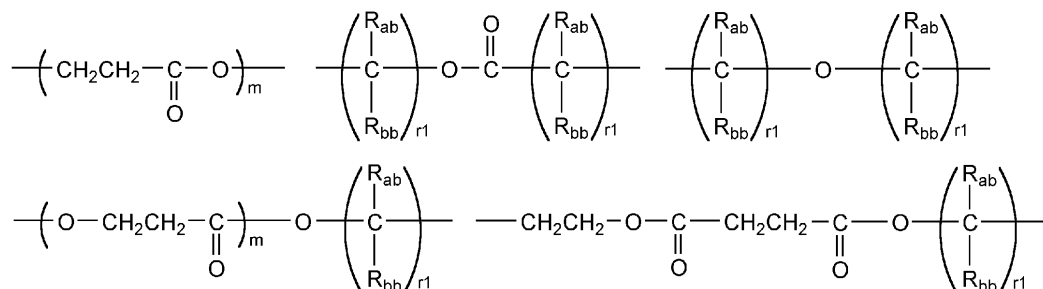
A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

20

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

【0141】

【化42】



30

【0142】

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

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。

40

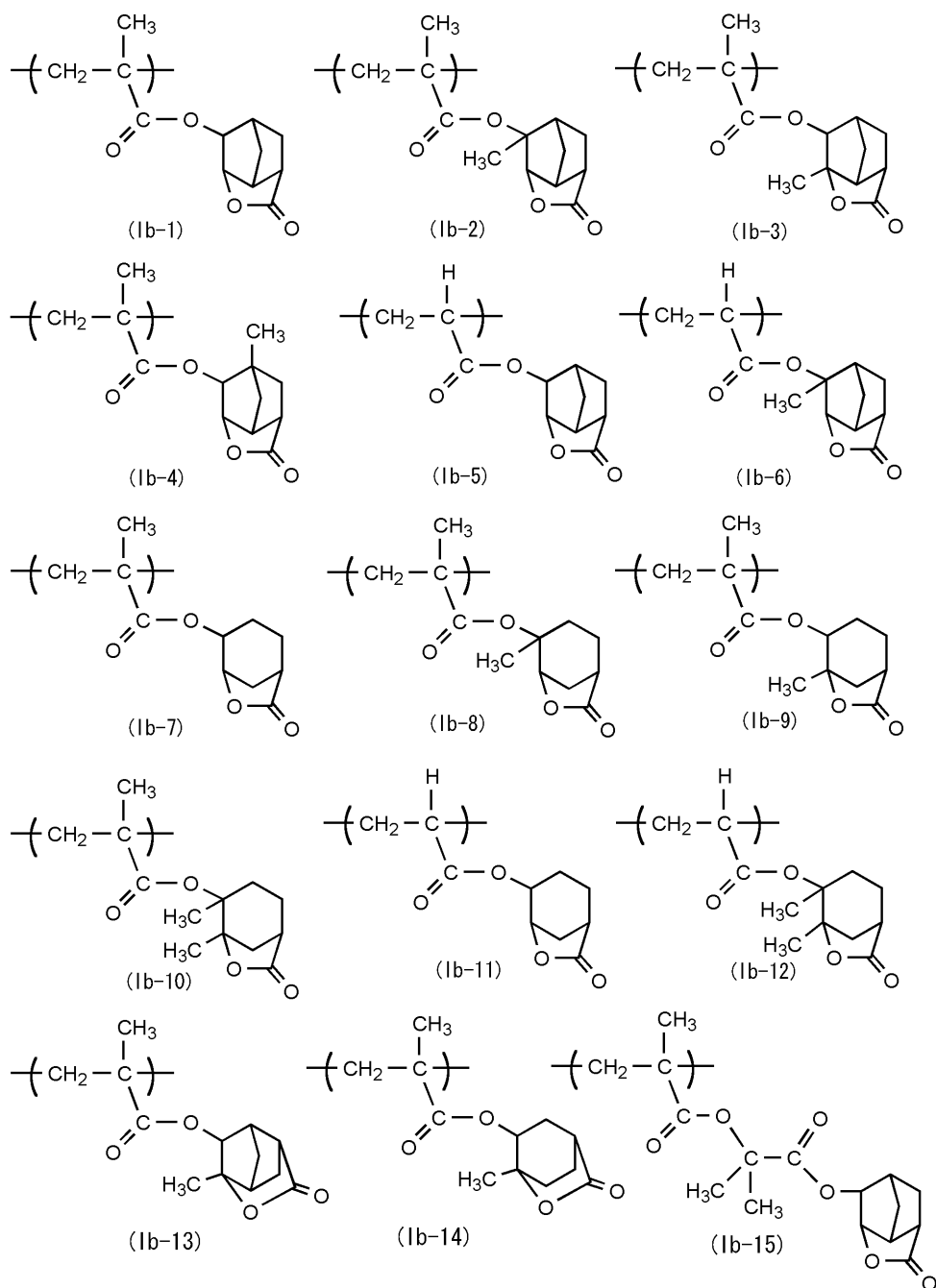
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0143】

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。

【0144】

【化43】



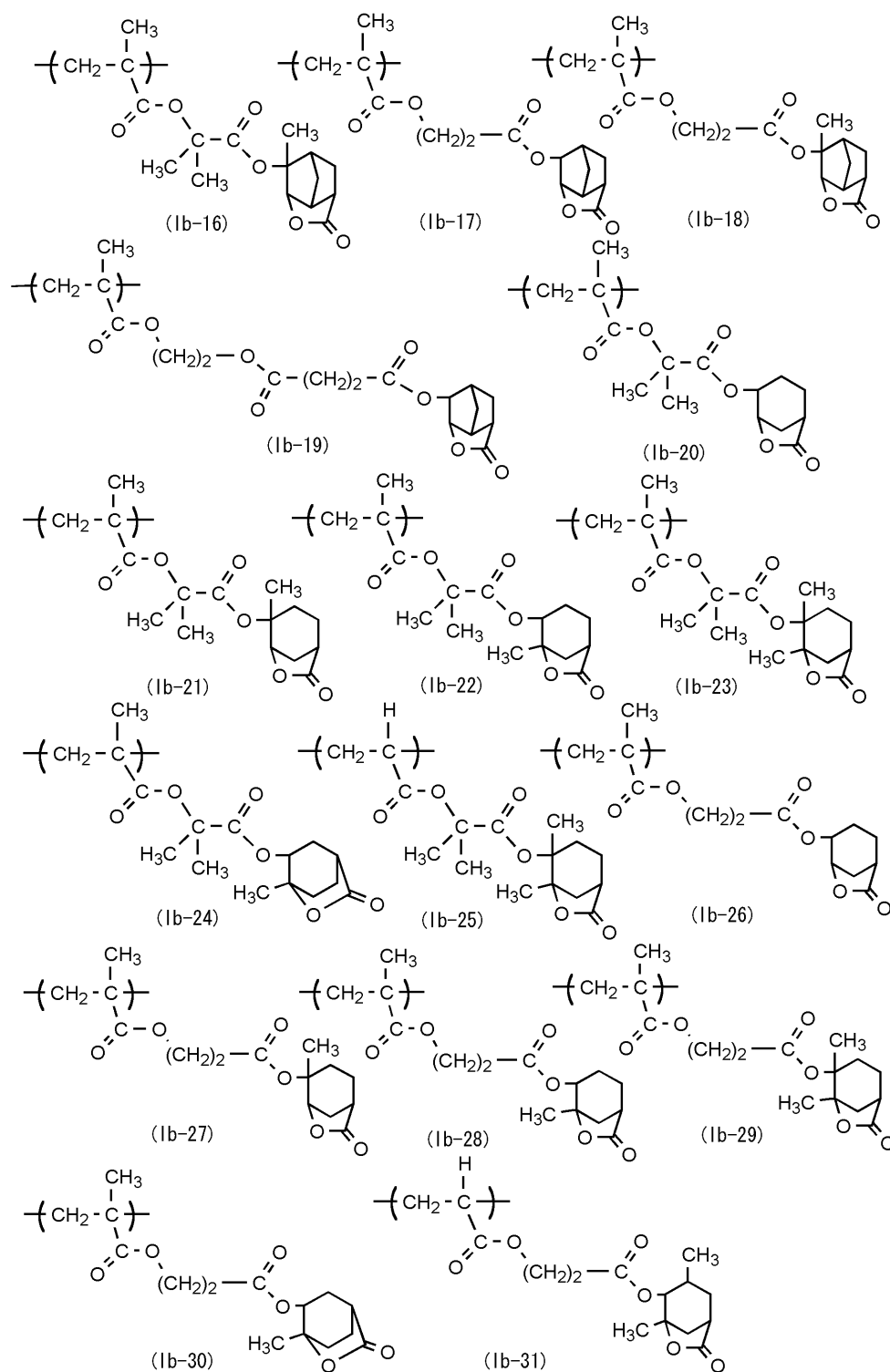
10

20

30

【 0 1 4 5 】

【 化 4 4 】



10

20

30

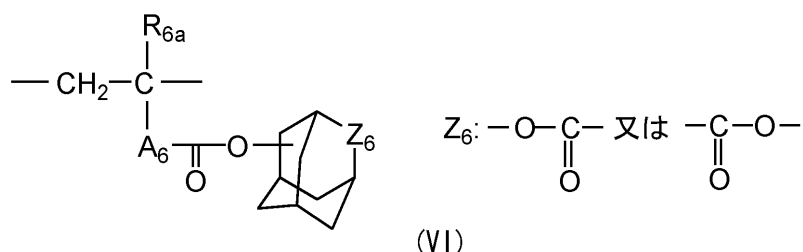
40

【 0 1 4 6 】

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 4 7 】

【 化 4 5 】



【 0 1 4 8 】

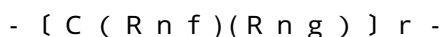
10

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 4 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。



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。

20

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。

【 0 1 5 0 】

30

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)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-CONHSO_2CH_3$ 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 5 1 】

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。

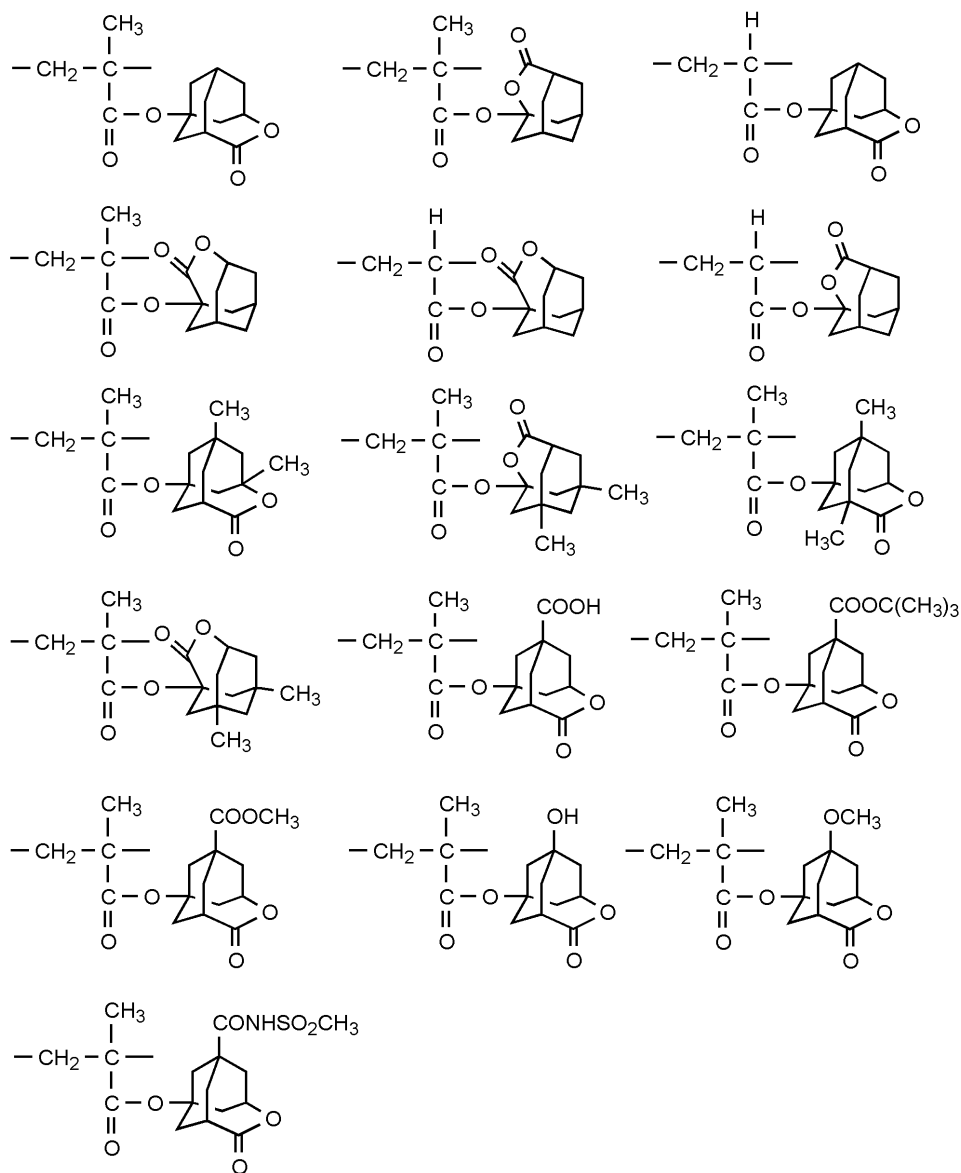
40

【 0 1 5 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 5 3 】

【 化 4 6 】



10

20

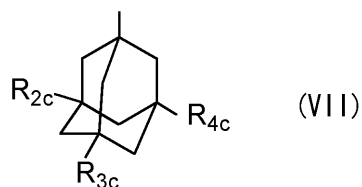
30

【 0 1 5 4 】

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 5 5 】

【 化 4 7 】



(VII)

40

【 0 1 5 6 】

一般式 (VII) 中、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ 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 5 7 】

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、

50

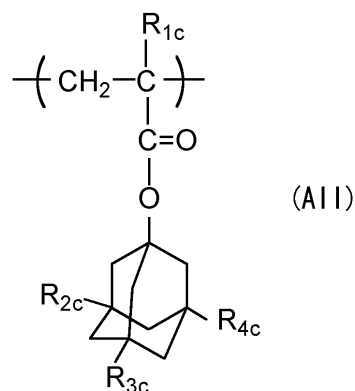
より好ましくはジヒドロキシ体である。

【 0 1 5 8 】

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 -COOR₅ の R₅ が一般式 (V - 1) ~ (V - 4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【 0 1 5 9 】

【 化 4 8 】



10

20

【 0 1 6 0 】

一般式 (AII) 中、R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

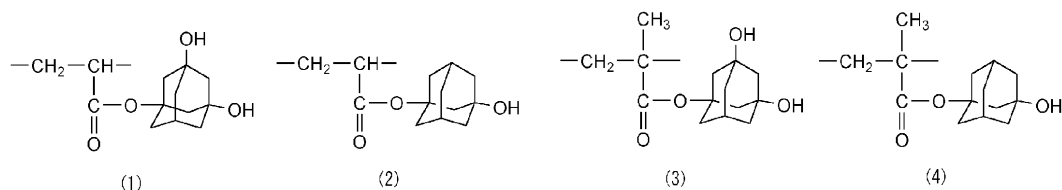
R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【 0 1 6 1 】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有す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 6 2 】

【 化 4 9 】



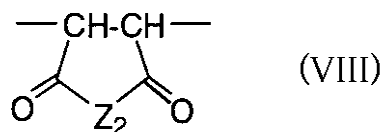
30

【 0 1 6 3 】

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 6 4 】

【 化 5 0 】



40

【 0 1 6 5 】

一般式 (VIII) 中：

Z₂ は、-O- 又は -N(R₄₁)- を表す。ここで R₄₁ は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は -OSO₂-R₄₂ を表す。R₄₂ は、アルキル基、ハロアルキル

50

基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【 0 1 6 6 】

上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【 0 1 6 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 6 8 】

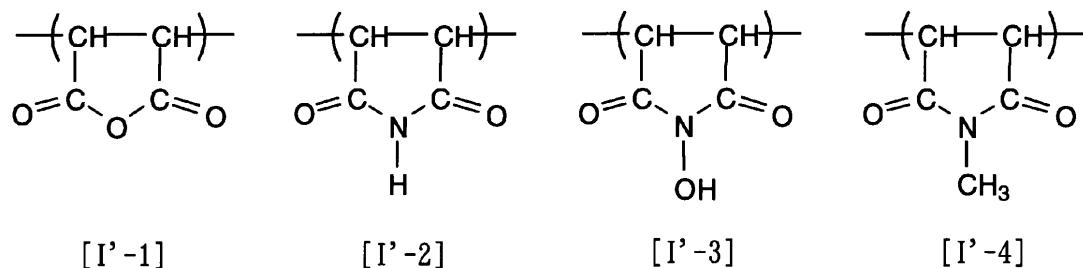
R_{41} 及び R_{42} としてのアルキル基及びハロアルキル基、 R_{42} としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えばホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えばアセトキシ基)、アリアル基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14、例えばフェニル基) 等を挙げることができる。

【 0 1 6 9 】

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

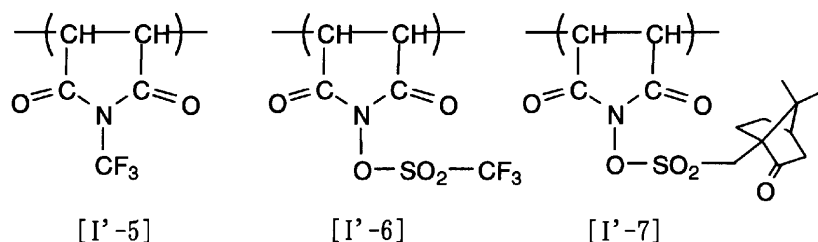
【 0 1 7 0 】

【 化 5 1 】



【 0 1 7 1 】

【 化 5 2 】



【 0 1 7 2 】

(B) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や

標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0173】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

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

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。

【0174】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

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

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

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

メタクリルアミド類：

10

20

30

40

50

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。

【0178】

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。

10

【0179】

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。

【0180】

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、ビニルパレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

20

【0181】

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

30

【0182】

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。

【0183】

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

【0184】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッ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。

40

【0185】

本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

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

(2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの（主鎖型）但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

【0186】

50

酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

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

【0187】

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

本発明の組成物は、A r F 露光用であり、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さない。

【0276】

本発明に用いる (B) 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。

【0277】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々 1 種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

また、本発明において、(B) 樹脂は、1 種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0278】

本発明に係る (B) 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、1,000 ~ 200,000 であり、更に好ましくは 3,000 ~ 20,000 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。

分子量分布は 1 ~ 10 であり、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 4 の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0279】

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

【0280】

(D) 少なくとも 3 つ以上の水酸基又は置換された水酸基を有する鎖状糖類誘導体 (以下、「(D) 成分」ともいう)

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に (D) 少なくとも 3 つ以上の水酸基又は置換された水酸基を有する鎖状糖類誘導体を含有する。

10

20

30

40

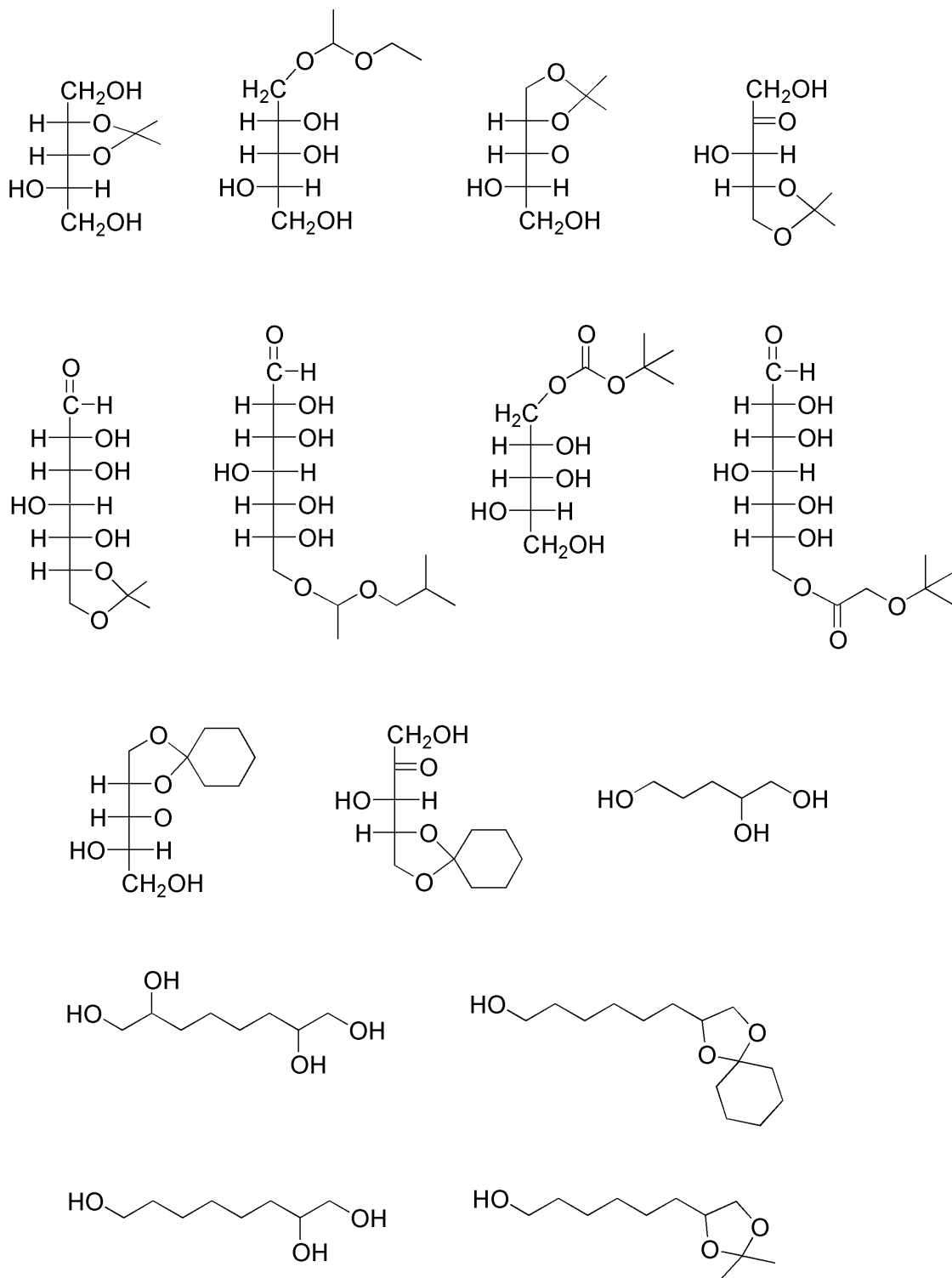
50

ここで、「少なくとも3つ以上の水酸基または置換された水酸基を有する鎖状糖類誘導体」とは、一般的な糖類の開環構造体を表す。

具体的には、トレイトール、エリスルトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ダルシトール、エリスロース、キシロース、リブロース、デオキシリブロース、グルセロ - グロ - ヘプトース、及び以下に示す化合物等が挙げられる。

【0281】

【化79】



10

20

30

40

50

【0282】

上記化合物群は、構造によっては光学異性体が存在するが、その全てを含む、また、これら化合物の水酸基は、場合によって、アセタール基やイソプロピリデン基のような酸分解性基や、その他の置換基で置換されてもよい。

但し、いずれにしても、本発明は、これら化合物には限定されない。

【0283】

(D)成分に含まれる水酸基又は置換された水酸基の数としては、3以上10以下が好ましく、4以上10以下が更に好ましい。

(D)成分に含まれる水酸基又は置換された水酸基の数が10を超えると、膜減りが激しくなる傾向がある。

10

【0284】

これら(D)成分は、単独であるいは2種以上で用いられる。

(D)成分の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

0.001重量%未満では上記化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0285】

(C)塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(C)塩基性化合物を含有することが好ましい。塩基性化合物としては、例えば含窒素塩基性化合物が挙げられる。

20

【0286】

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。

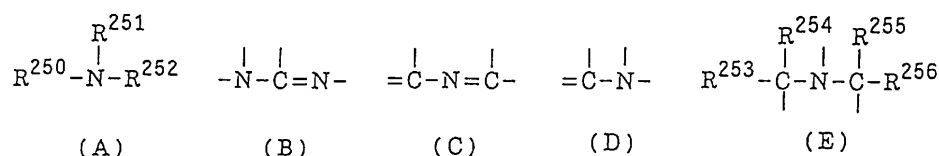
30

【0287】

塩基性化合物は、具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0288】

【化80】



40

【0289】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20個のアルキル基、炭素数1~20個のアミノアルキル基、炭素数1~20個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~10個のアルキル基を表す。

50

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪族3級アミンである。

【0290】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザピシクロ[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、ピペリジン類、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、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、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
10
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、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-i-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザピシクロ[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、4-ヒドロキシピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン、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、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリドデシルアミン、N,
20
N-ジ-ヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等の有機アミンが好ましい。

【0291】

これら塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。(C)塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0292】

(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

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

これらの(E)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界
40
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)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0293】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは

10

20

30

40

50

0.0001 ~ 2 重量%、より好ましくは 0.001 ~ 1 重量%である。

【0294】

(F) 有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

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

10

【0295】

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

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

20

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

30

【0296】

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

【0297】

(G) アルカリ可溶性樹脂

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

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

40

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

【0298】

50

その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記（E）成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含含有させることができる。

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

これら溶解促進性化合物を使用する場合の好ましい添加量は、（B）の樹脂に対して2～50重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0299】

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

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

【0300】

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

具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

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

【0301】

使用方法

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

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F2エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0302】

現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型レジスト組成物の現像液としては、水

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

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

【0303】

10

【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。

【0304】

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間

20

攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

C^{13} 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。

【0305】

上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)~(12)を合成した。

以下に上記樹脂(2)~(12)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。)

【0306】

【表1】

30

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	42	31	27		8300
4	42	30	28		10300
5	39	35	26		8900
6	46	22	30	2	12900
7	38	32	30		11300
8	38	31	29	2	11100
9	35	6	16	43	13200
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800

40

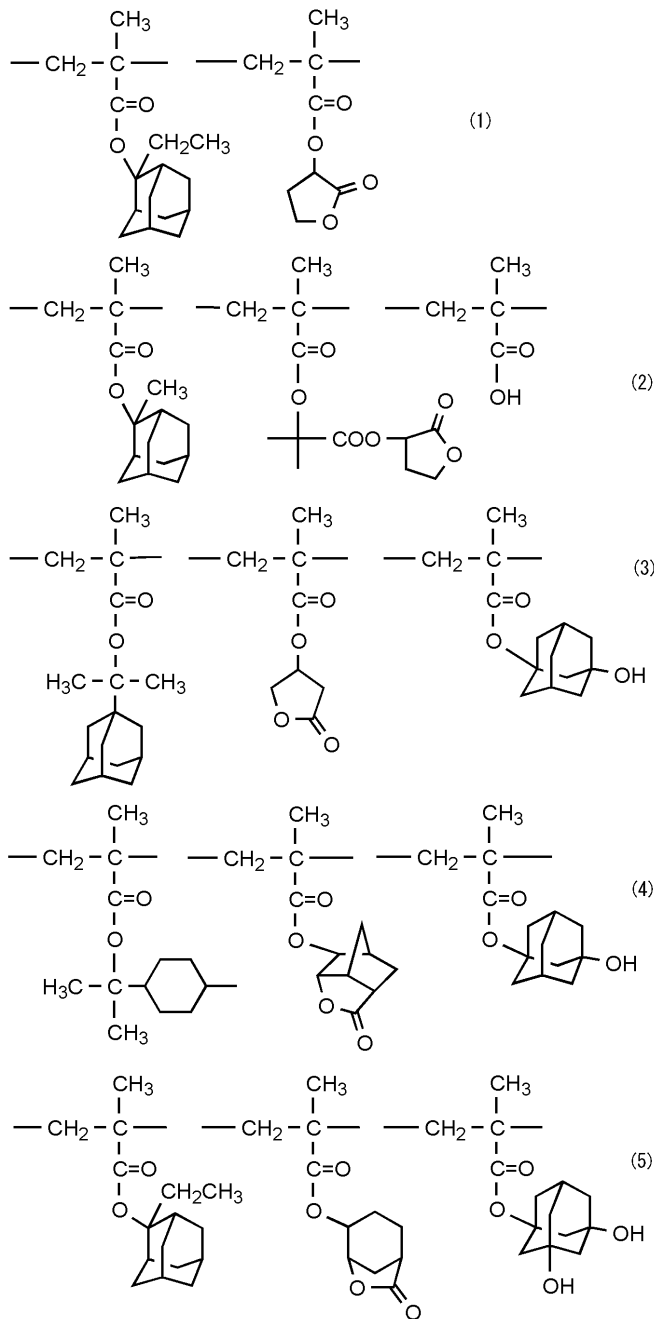
50

【 0 3 0 7 】

また、以下に上記樹脂 (1) ~ (1 2) の構造を示す。

【 0 3 0 8 】

【 化 8 1 】



10

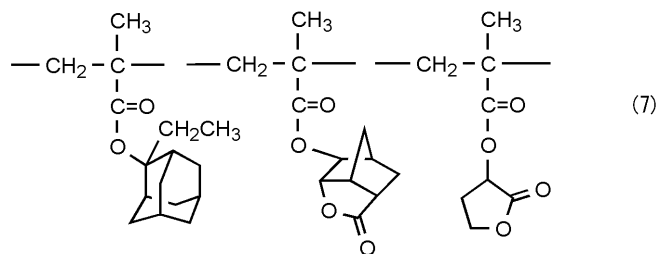
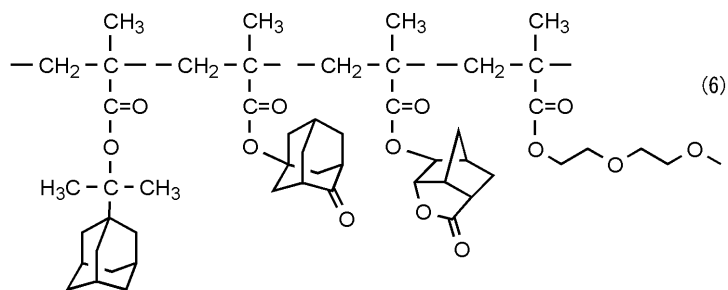
20

30

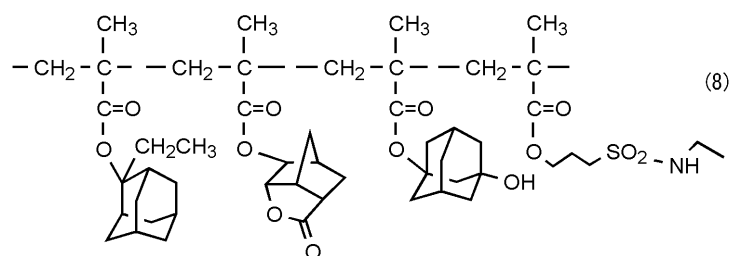
40

【 0 3 0 9 】

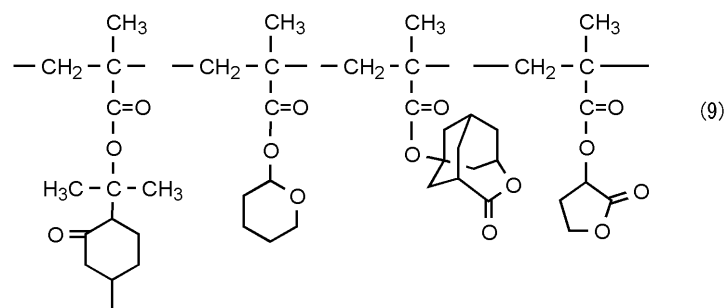
【 化 8 2 】



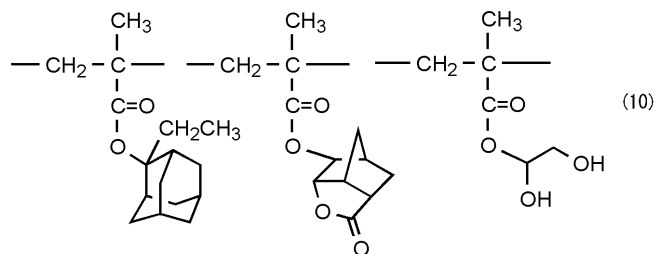
10



20



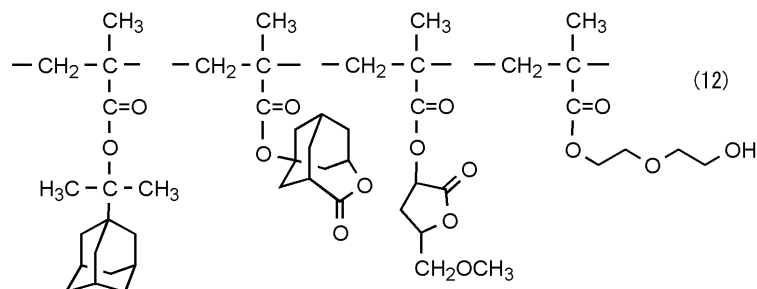
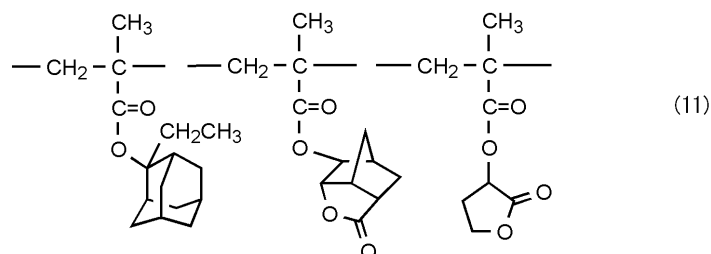
30



【 0 3 1 0 】

【 化 8 3 】

40



10

【0311】

合成例(2) 樹脂(13)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸 ϵ -ブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(固形分60重量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、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(13)を得た。

20

得られた樹脂(13)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸 ϵ -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1のモル比は42/8/50であることを確認した。

【0312】

30

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(14)~(17)を合成した。

以下に上記樹脂(14)~(17)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。)

【0313】

【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%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
14	35	15	50	8200
15	31	19	50	7900
16	38	12	50	8900
17	40	10	50	9300

40

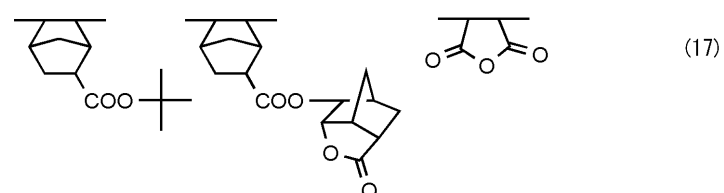
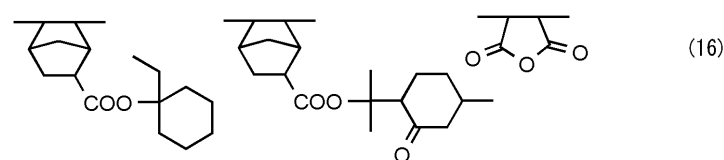
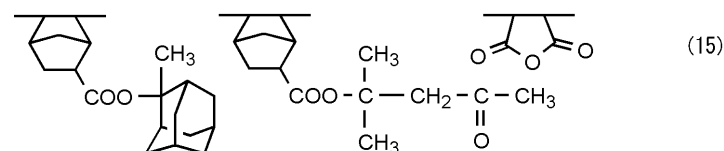
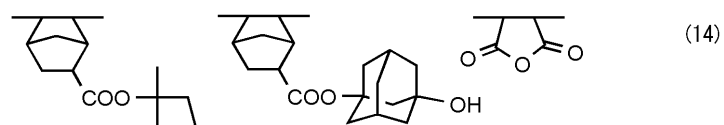
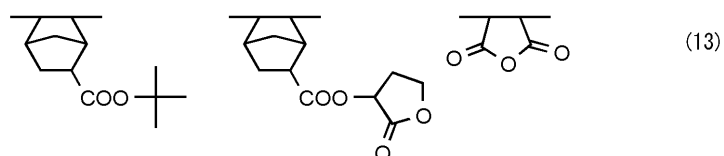
【0314】

また、以下に上記樹脂(13)~(17)の構造を示す。

【0315】

【化84】

50



10

20

【0316】

合成例(3) 樹脂(18)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*-ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-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℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、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(18)を得た。

30

得られた樹脂(18)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/*t*-ブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

40

【0317】

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(19)~(24)を合成した。

以下に上記樹脂(19)~(24)の組成比、分子量を示す。

【0318】

【表3】

表3

樹脂	ノルボルネン類 (mol%)	酸無水物(mol%)	(メタ)アクリレート (mol%)	分子量
19	16	21	36/27	13900
20	15	22	34/29	12300
21	18	24	32/26	13000
22	15	20	29/10/26	13100
23	20	22	58	14700
24	23	28	35/14	13300

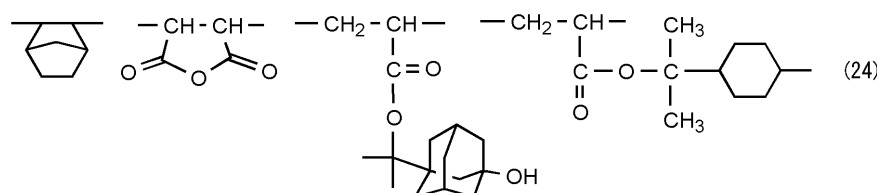
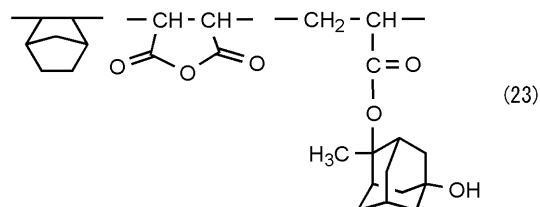
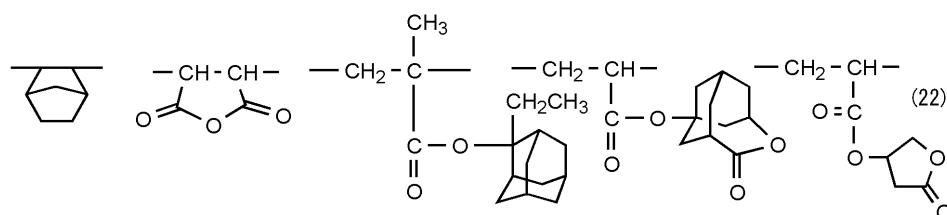
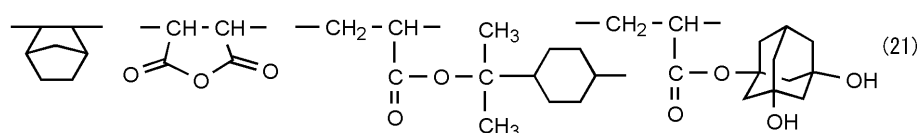
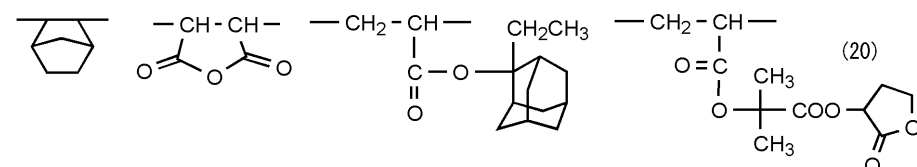
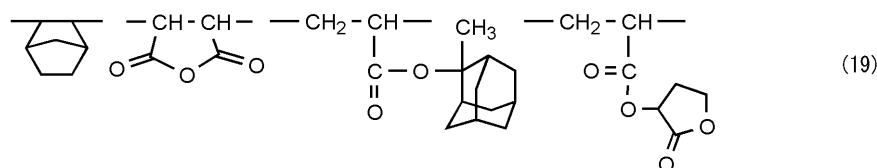
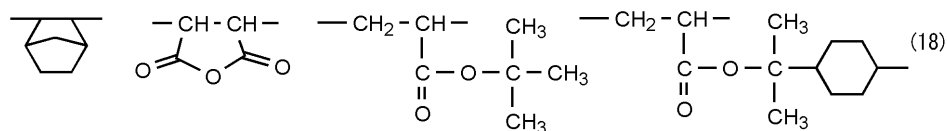
10

【0319】

また、以下に上記樹脂(18)～(24)の構造を示す。

【0320】

【化85】



【 0 3 2 1 】

合成例 (4) 樹脂 (2 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。1 2 時間加熱した後、反応混合物を 5 倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン / テトラヒドロフラン = 1 / 1 溶媒に溶解させ 5 倍量のヘキサン / メチル *t* B u 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 (2 5) を得た。

得られた樹脂 (2 5) の G P C による分子量分析 (R I 分析) を試みたところ、ポリスチ

10

20

30

40

50

レン換算で 1 1 6 0 0 (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 (25) 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 1 8 / 2 3 / 3 4 / 2 5 であった。

【0322】

合成例 (4) と同様の方法で以下、樹脂 (26) ~ (31) を合成した。

以下に上記樹脂 (26) ~ (31) の組成比、分子量を示す。

【0323】

【表 4】

表4

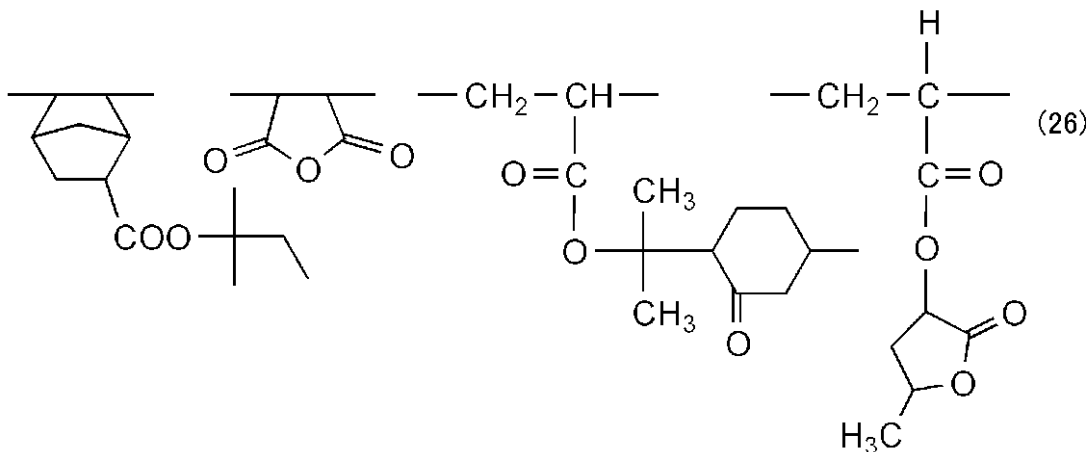
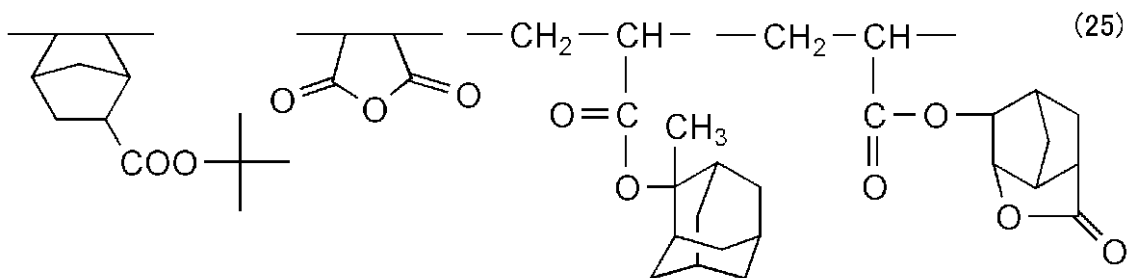
樹脂	脂環オレフィン (mol%)	一般式(III)モノマー (mol%)	アクリルモノマー (mol%)	分子量
26	24	29	31/16	12300
27	31	35	21/13	9200
28	30/6	42	22	7700
29	38	42	15/5	9300
30	19	24	40/17	9500
31	29	32	34/5	10400

【0324】

また、以下に上記樹脂 (25) ~ (31) の構造を示す。

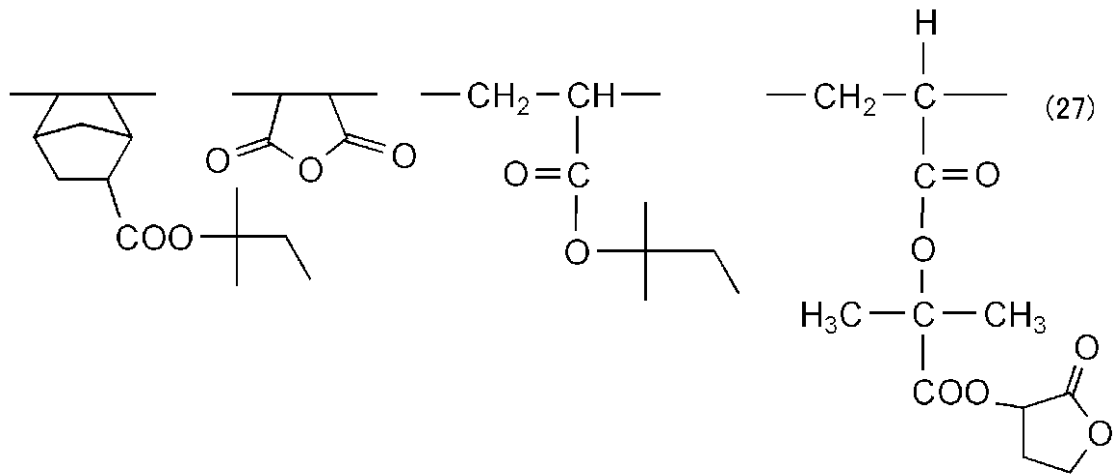
【0325】

【化 8 6】



【0326】

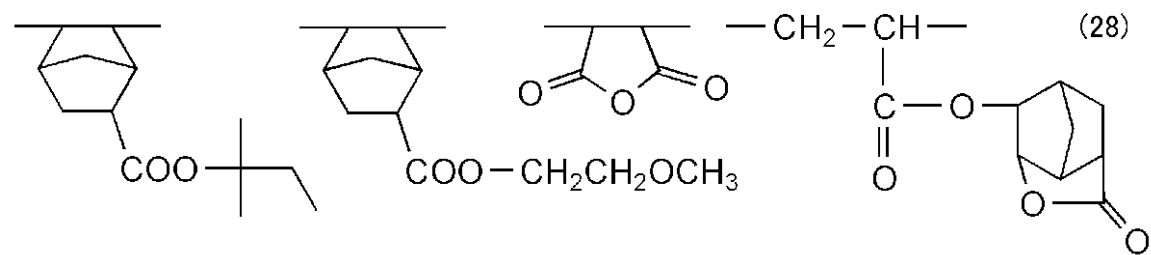
【化 8 7】



10

【 0 3 2 7】

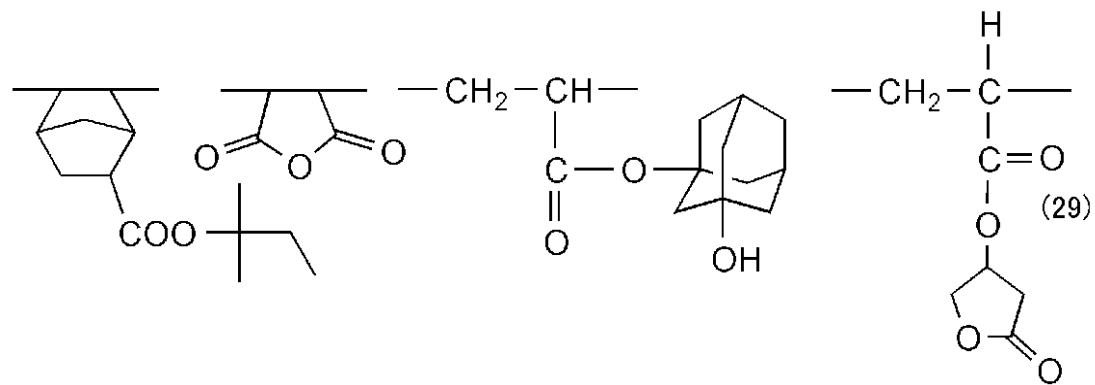
【化 8 8】



20

【 0 3 2 8】

【化 8 9】

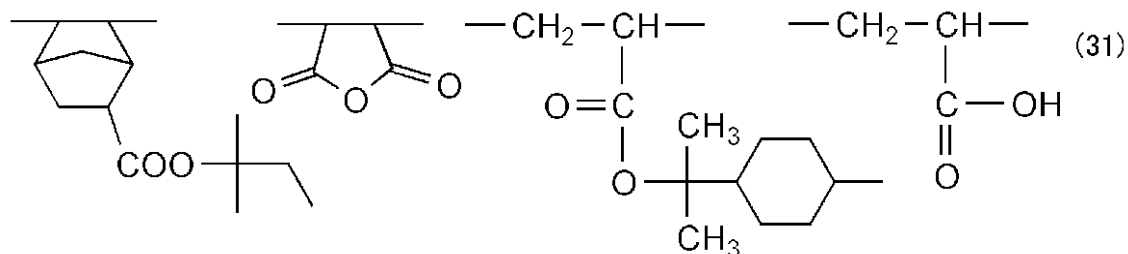
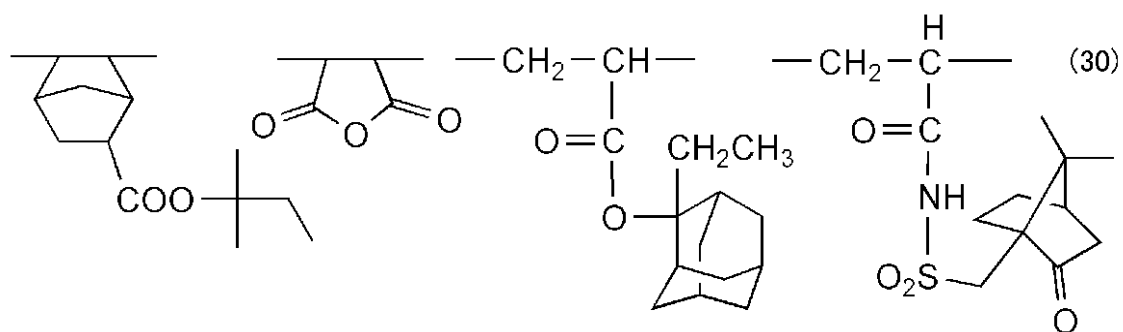


30

【 0 3 2 9】

【化 9 0】

40



10

【 0 3 5 8 】

実施例 1 ~ 3 1 及び比較例 1 ~ 4

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

上記合成例で合成した表 1 1 ~ 1 3 に示す樹脂をそれぞれ 1 . 0 3 g、

20

光酸発生剤 表中に記載、

本発明の (D) 成分 0 . 0 5 g、

塩基性化合物 1 . 6 5 m g、及び

界面活性剤 全体の 1 0 0 p p m

を表 1 1 ~ 1 3 に示すように配合し、それぞれ固形分が 1 1 重量% になるように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 (= 7 / 3) に溶解した後、0 . 1 μ m のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 3 1 と比較例 1 ~ 4 のポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 3 5 9 】

【 表 1 1 】

30

表11

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	本発明の (D)成分	塩基性 化合物	界面 活性剤
1	1	z34(16)	D-1	C-1	W-1
2	2	z34/z31(16/32)	D-2	C-2	W-2
3	3	z33(16)	D-3	C-3	W-3
4	4	z33(20)	D-4	C-4	W-4
5	5	z34(16)	D-5	C-5	W-1
6	6	z33/z40(16/32)	D-6	C-6	W-2
7	7	z14(20)	D-7	C-7	W-3
8	8	z33/z31(16/32)	D-1	C-8	W-4
9	9	z33/z31(16/32)	D-2	C-9	W-1
10	10	z33/z31(16/32)	D-3	C-2	W-2
11	11	z33/z31(16/32)	D-4	C-3	W-3
12	12	z33/z31(16/32)	D-5	C-4	W-4
13	13	z33/z31(16/32)	D-6	C-10	W-1
14	14	z33/z31(16/32)	D-7	C-6	W-1
15	15	z33/z31(16/32)	D-1	C-7	W-2
16	16	z33/z31(16/32)	D-2	C-8	W-3
17	17	z13(16)	D-3	C-1	W-4
18	18	z13(16)	D-4	C-2	W-1
19	19	z13(16)	D-5	C-3	W-2
20	20	z13(16)	D-6	C-4	W-3

【 0 3 6 0 】

【 表 1 2 】

表12

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	本発明の (D)成分	塩基性 化合物	界面 活性剤
21	21	z13/z19(20/40)	D-7	C-5	W-4
22	22	z13/z29(16/32)	D-1	C-6	W-1
23	23	z3(16)	D-2	C-7	W-2
24	24	z13(16)	D-3	C-9	W-1
25	25	z5(16)	D-4	C-1	W-2
26	26	z5(16)	D-5	C-2	W-3
27	27	z5/z22(16/32)	D-6	C-3	W-4
28	28	z33/z26(16/32)	D-7	C-4	W-1
29	29	z33/z27(16/32)	D-1	C-5	W-2
30	30	z13/z27(16/48)	D-2	C-10	W-3
31	31	z33/z31(16/32)	D-3	C-7	W-4

10

20

【0361】

【表13】

表13

実施例	樹脂	光酸発生剤 (添加量、mg)	本発明の (D)成分	塩基性 化合物	界面 活性剤
比較例1	10	z33/z31(16/32)	—	C-2	W-2
比較例2	11	z33/z31(16/32)	—	C-3	W-3
比較例3	12	z33/z31(16/32)	—	C-4	W-4
比較例4	13	z33/z31(16/32)	—	C-5	W-1

30

【0362】

本発明の(D)成分としては、

D-1:トレイトール

D-2:ソルビトール

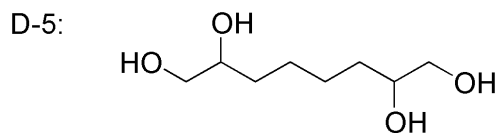
D-3:マンニトール

D-4:デオキシリブロース

【0363】

【化97】

40



【 0 3 6 4 】

を表す。

【 0 3 6 5 】

塩基性化合物としては、

- C - 1 : 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン
- C - 2 : 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン
- C - 3 : 4 - ジメチルアミノピリジン
- C - 4 : トリフェニルイミダゾール
- C - 5 : ジイソプロピルアニリン
- C - 6 : トリブチルアミン
- C - 7 : トリオクチルアミン
- C - 8 : トリドデシルアミン
- C - 9 : N , N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン
- C - 10 : 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン

を表す。

【 0 3 6 6 】

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 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

を表す。

【 0 3 6 7 】

(評価試験)

初めに Brewer Science 社製 ARC - 2 5 をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 3 0 n m 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコーターを利用して塗布し、 1 1 5 ° で 9 0 秒間乾燥、約 0 . 4 μ m のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それに A r F エキシマレーザー (1 9 3 n m) により

10

30

40

50

露光した。

露光後の加熱処理を 115 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、以下のようにラインエッジラフネス、パターン倒れを評価した。これらの評価結果を表 14 に示す。

【0368】

〔ラインエッジラフネス〕： 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 (線幅 0.15 μm) 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、その検出位置のパラッキの分散 (3) をエッジラフネスの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

10

【0369】

〔パターン倒れ〕： 得られたパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察、パターン倒れが起こっていないかあるいは若干しか起こっていないものを、パターン倒れが起こっているものを \times として表した。

【0370】

【表 14】

表14

実施例	ラインエッジ ラフネス(nm)	パターン 倒れ	実施例	ラインエッジ ラフネス(nm)	パターン 倒れ
1	4.2	○	31	3.9	○
2	3.9	○	比較例 1	13.5	×
3	4.1	○	比較例 2	14.1	×
4	3.8	○	比較例 3	13.9	×
5	7.1	○	比較例 4	14.2	×
6	4.3	○			
7	4.8	○			
8	4.2	○			
9	3.9	○			
10	4.2	○			
11	4.4	○			
12	7.2	○			
13	3.9	○			
14	4.2	○			
15	4.2	○			
16	4.4	○			
17	4.1	○			
18	4.2	○			
19	7.1	○			
20	3.9	○			
21	3.9	○			
22	4.2	○			
23	4.3	○			
24	4.1	○			
25	4.3	○			
26	7.1	○			
27	4.2	○			
28	4.2	○			
29	4.4	○			
30	4.5	○			

【0371】

表14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、ラインエッジラフネス及びパターン倒れ防止性において優れていることが判る。

【0372】

【発明の効果】

本発明は、パターン倒れが防止され、ラインエッジラフネスの良好なポジ型レジスト組成物を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(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

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開平09-222724(JP,A)

特開2000-298349(JP,A)

特開2002-006492(JP,A)

特開2002-023369(JP,A)

特開2001-083709(JP,A)

特開平07-225480(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 -7/18

H01L 21/027