

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3841378号

(P3841378)

(45) 発行日 平成18年11月1日(2006.11.1)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 11 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願平10-268267	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成10年9月22日(1998.9.22)		富士写真フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開平11-160877		神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(43) 公開日	平成11年6月18日(1999.6.18)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年3月25日(2004.3.25)		弁理士 小栗 昌平
(31) 優先権主張番号	特願平9-260399	(74) 代理人	100108589
(32) 優先日	平成9年9月25日(1997.9.25)		弁理士 市川 利光
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100073874
			弁理士 萩野 平
		(74) 代理人	100066429
			弁理士 深沢 敏男
		(74) 代理人	100093573
			弁理士 添田 全一

最終頁に続く

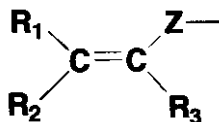
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 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) 主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂、及び(C) 下記一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



(I)

一般式(I)中、 $R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。また $R_1 \sim R_3$ の内の2つが結合して3~8個の炭素原子あるいはヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。Zは-O-、-S-、-SO₂-又は-NH-基を示す。

【請求項 2】

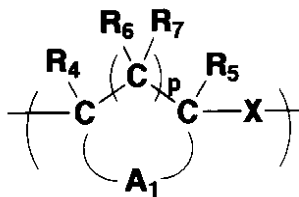
(B) 成分の樹脂が、更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大

させる基を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

(B) 成分の樹脂が、一般式 (II) 又は (III) で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、カルボキシル基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

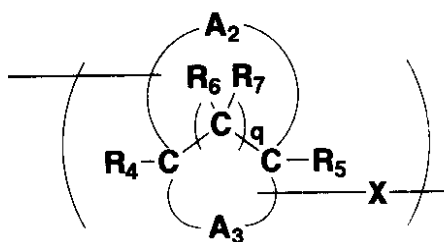
【化 2】



(II)

10

【化 3】



(III)

20

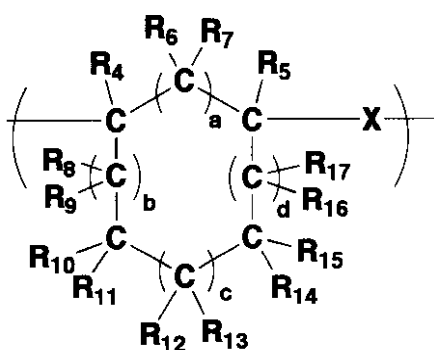
一般式 (II)、(III) 中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シ
アノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-OR_{38}$ 基
又はカルボキシ基を表し、 $R_4 \sim R_7$ のうち少なくとも 2 つが結合し、ヘテロ原子を含ん
でもよい炭素数 1 ~ 5 個のアルキレン基を形成してもよい。 R_{38} は、置換基を有してい
てもよい、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアルケニル基、もしくは酸の作用により
分解する基を表す。 $A_1 \sim A_3$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい 2 価のアルキ
レン基、アルケニレン基、又は単環もしくは多環のシクロアルキレン基を表す。 X は単結
合、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、又は $-SO_2-$ 基を表し、 p 、 q は、各々独
立に、0 もしくは 1 ~ 4 の整数を表す。

30

【請求項 4】

一般式 (II) 又は (III) で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位が、一般
式 (IV) ~ (VIII) で表される繰り返し構造単位であることを特徴とする請求項 3 に記載
のポジ型レジスト組成物。

【化 4】

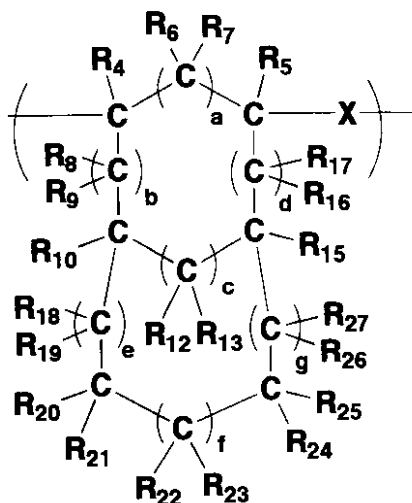


(IV)

40

50

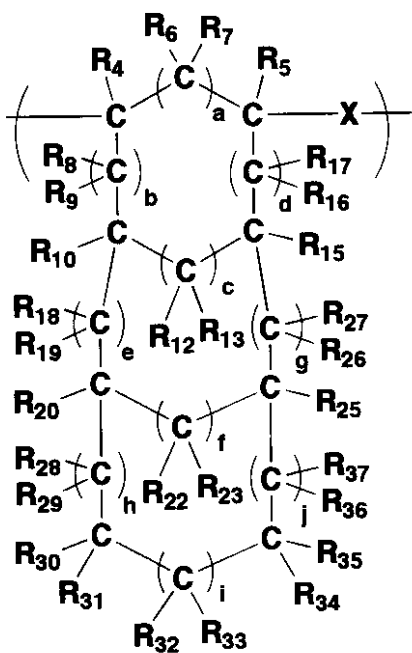
【化 5】



(V)

10

【化 6】

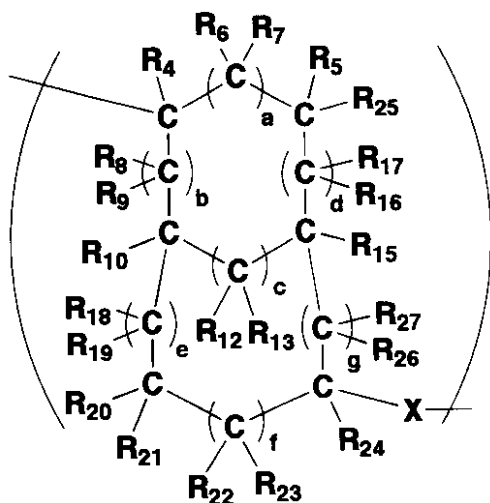


(VI)

20

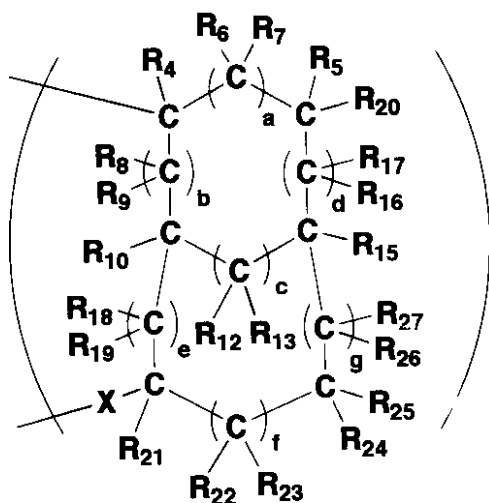
30

【化 7】



(VII)

【化 8】



(VIII)

一般式 (IV) ~ (VIII) 中、 $R_4 \sim R_7$ 、 R_{38} 、 X は各々請求項 3 に記載のものと同義である。 $R_8 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、 $-CO-OR_{38}$ 基、又はカルボキシ基を表す。 $a \sim j$ は、各々独立に、0 もしくは 1 ~ 4 の整数を表す。また、式 (IV) における $R_4 \sim R_{17}$ の内の少なくとも 2 つ、式 (V)、式 (VII) 及び式 (VIII) における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{27}$ の内の少なくとも 2 つ、あるいは式 (VI) における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{20}$ 、 R_{22} 、 R_{23} 、 $R_{25} \sim R_{37}$ の内の少なくとも 2 つが結合し、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 個のアルキレン基を形成してもよい。

【請求項 5】

(B) 成分の樹脂が、下記一般式 (IX)、(X) 又は (XI) で表されるカルボキシル基を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

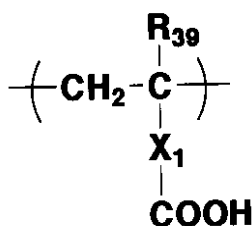
10

20

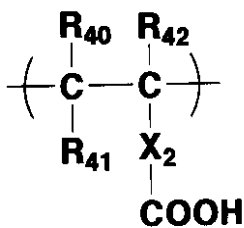
30

40

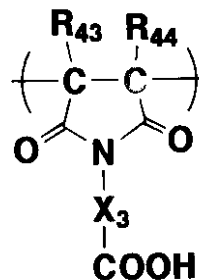
【化9】



(IX)



(X)



(XI)

10

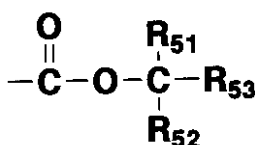
一般式 (IX) ~ (XI) 中、 $R_{39} \sim R_{40}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、 R_{41} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{38}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ を表す。 $X_1 \sim X_3$ は、各々独立に、単結合、置換基を有していてもよい2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{48}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{49}-\text{R}_{50}-$ を表す。 R_{38} は、請求項3に記載のものと同義である。 $R_{45} \sim R_{46}$ 、 R_{49} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{45} 、 R_{46} が結合して環を形成してもよい。 $R_{47} \sim R_{48}$ 、 R_{50} は、各々独立に、単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基、もしくはこれらがエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに形成した2価の基を表す。

20

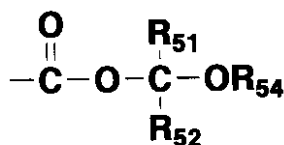
【請求項6】

(B) 成分の樹脂が、一般式 (XII) 又は (XIII) で表される基を有することを特徴とする請求項2~5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化10】



(XII)



(XIII)

30

一般式 (XII)、(XIII) 中、 $R_{51} \sim R_{53}$ 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、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基もしくはアルコキシカルボニル基を表し、 R_{54} は、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。但し、式 (XII) の $R^{51} \sim R^{53}$ の内、少なくとも2つは水素原子以外の基である。また式 (XII) の $R^{51} \sim R^{53}$ の内の2つ、又は式 (XIII) の R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} の内の2つが結合して3~8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

40

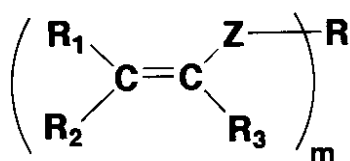
【請求項7】

(B) 成分の樹脂が、水酸基を有することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

(C) 成分の化合物が、下記一般式 (XIV) で示される化合物であ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。

【化 1 1】



(XIV)

一般式 (XIV) 中、 $R_1 \sim R_3$ 、 Z は各々請求項 1 に記載のものと同義である。 R はヘテロ原子を含んでもよい、 m 価のアルキレン基、 m 価のシクロアルキレン基あるいはこれらの基を 2 つ以上組み合わせて得られる m 価の基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも 1 つとともに 2 価以上の連結基を形成してもよい。 m は 2 以上の整数を表す。

【請求項 9】

(B) 成分の樹脂と (C) 成分の化合物が塗膜形成時に熱により架橋してアルカリ現像液に対し不溶化し、その (B) 成分の樹脂と (C) 成分の化合物の架橋物が活性光線又は放射線の照射時に発生した酸により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が向上す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】

露光光源として、220 nm 以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載にポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 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、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リソグラフィケ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。更に詳しくは 220 nm 以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関する

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトリソレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第 3,666,473 号、米国特許第 4,115,128 号及び米国特許第 4,173,470 号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS 出版、No. 2, 19 号、p 112 ~ 121) に記載されている。

このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトリソレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】

これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトリソレジストが開発、実用化され、0.8 μm ~ 2 μm 程度までの線幅加

10

20

30

40

50

工に於いては十分な成果をおさめてきた。

しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。

【0004】

パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度（線幅） R を表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

（ここで λ は露光光源の波長、 NA はレンズの開口数、 k はプロセス定数）で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、即ち R の値を小さくする為には、露光光源の波長 λ を短くすれば良いことがわかる。

例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで高圧水銀灯の*i*線（365nm）が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、*i*線に変わりKrFエキシマレーザー（248nm）が露光光源として採用が検討されている。更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー（193nm）、 F_2 エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等の利用が有効であると考えられている（上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料 - ULSIに向けた微細加工 -」、ぶんしん出版、1988年）。

【0005】

従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0006】

このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ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、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。

【0007】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N - アセタール化合物との組み合わせ（特開昭48 - 89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組み合わせ（特開昭51 - 120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭53 - 133429号）、エノールエーテル化合物との組み合わせ（特開昭55 - 12995号）、N - アシルイミノ炭酸化合物化合物との組み合わせ（特開昭55 - 126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭56 - 17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組み合わせ（特開昭60 - 3625号）、シリルエステル化合物との組み合わせ（特開昭60 - 10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60 - 37549号、特開昭60 - 121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0008】

同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59 - 45439号、特開昭60 - 3625号、特開昭62 - 229242号、特開昭63 - 27829号、特開昭63 - 36240号、特開昭63 - 250642号、特開平5 - 181279号、Polym.Eng.Sce.,23巻、1012頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と

10

20

30

40

50

、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

【0009】

これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用する為、KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、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り得る。

10

但し、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す為、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また193nm領域の吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991) に記載されているが、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。

【0010】

これに対し、脂環式基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66 (1992) で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。これらに示された脂環式基を有するポリマーには、193nm領域の吸収低減の必要からアルカリ現像液に対する溶解性を付与する基として、フェノール性OH基の代わりにカルボキシル基が使用されている。但しカルボキシル基は現像液に対する溶解性が大きい為、これまでのレジスト材料に使用していた現像液(例えば2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)では現像時に未露光部までが溶解し、膜減りを起こす問題があった。

20

30

これを改良する為には現像液を希釈し濃度を下げるか、ポリマー中のカルボキシル基の含量を低減することが必要となる。現像液濃度を低下させた場合は現像の再現性が問題となり、ポリマー中のカルボキシル基の含量を低減させた場合はポリマーの疎水性が増大し、基板との密着性が劣化するという問題が生じた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、220nm以下の露光光源、特にArFエキシマレーザー光(193nm)の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ基板との密着性が良好で、従来のレジストに使用していた現像液(例えば2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対しても良好な現像性を示すポジ型レジスト組成物を提供することである。

40

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の構造の樹脂と特定の構造の多官能のエノールエーテル化合物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記構成である。

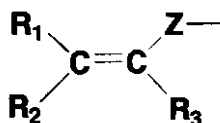
【0013】

50

(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) 主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂、及び(C) 下記一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化12】



(I)

10

【0015】

一般式(I)中、 $R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。また $R_1 \sim R_3$ の内の2つが結合して3~8個の炭素原子あるいはヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。Zは-O-、-S-、-SO₂-又は-NH-基を示す。

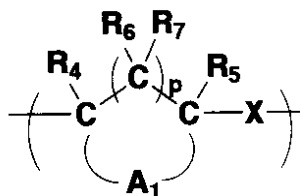
(2) (B)成分の樹脂が、更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

20

(3) (B)成分の樹脂が、一般式(II)又は(III)で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、カルボキシル基を有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【化13】

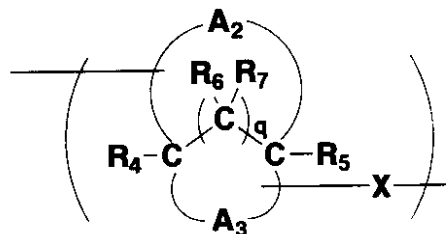


(II)

30

【0017】

【化14】



(III)

40

【0018】

一般式(II)、(III)中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、-CO-OR₃₈基又はカルボキシ基を表し、 $R_4 \sim R_7$ のうち少なくとも2つが結合し、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~5個のアルキレン基を形成してもよい。 R_{38} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアルケニル基、もしくは酸の作用により分

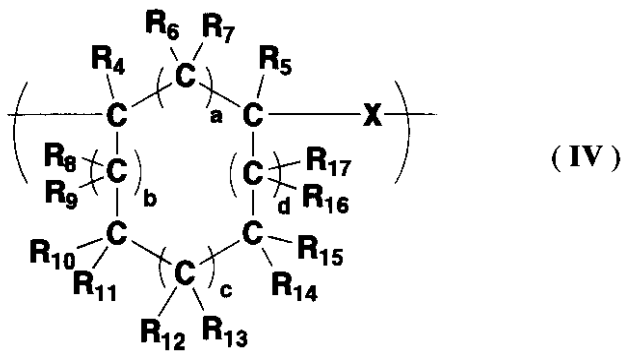
50

解する基を表す。A₁ ~ A₃ は、各々独立に、置換基を有していてもよい2価のアルキレン基、アルケニレン基、又は単環もしくは多環のシクロアルキレン基を表す。Xは単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、又は -SO₂- 基を表し、p、qは、各々独立に、0もしくは1 ~ 4の整数を表す。

(4) 一般式(II)又は(III)で表される主鎖に脂環式基を有する繰り返し構造単位が、一般式(IV) ~ (VIII)で表される繰り返し構造単位であることを特徴とする前記(3)に記載のボジ型レジスト組成物。

【0019】

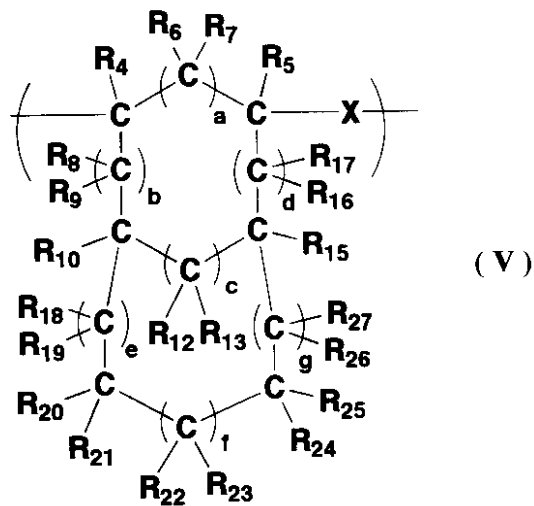
【化15】



10

【0020】

【化16】

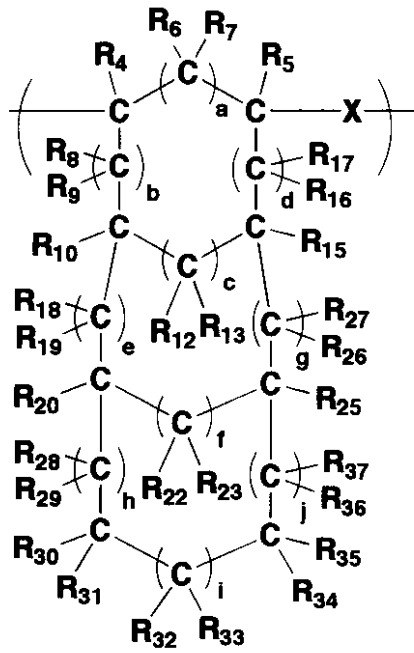


20

30

【0021】

【化17】

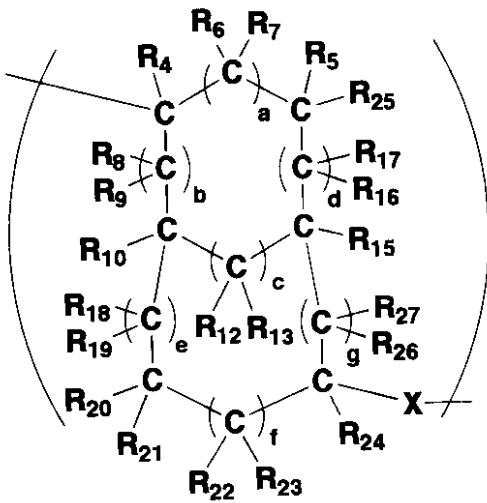


10

【 0 0 2 2 】

【 化 1 8 】

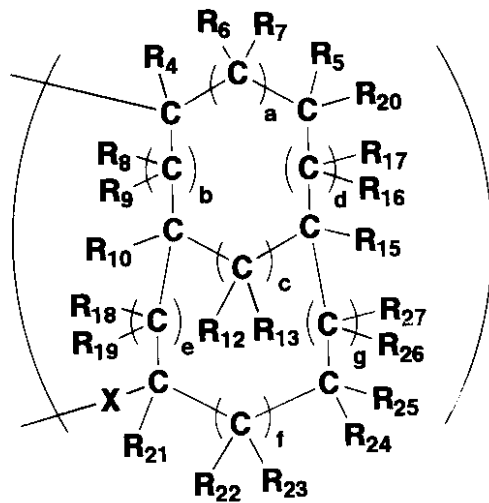
20



30

【 0 0 2 3 】

【 化 1 9 】



(VIII)

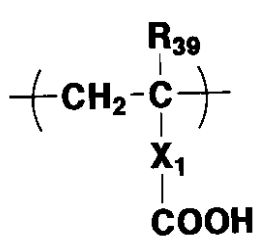
【0024】

一般式 (IV) ~ (VIII) 中、 $R_4 \sim R_7$ 、 R_{38} 、 X は各々前記 (3) に記載のものと同義である。 $R_8 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{38}$ 基、又はカルボキシ基を表す。 $a \sim j$ は、各々独立に、0 もしくは 1 ~ 4 の整数を表す。また、式 (IV) における $R_4 \sim R_{17}$ の内の少なくとも 2 つ、式 (V)、式 (VII) 及び式 (VIII) における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{27}$ の内の少なくとも 2 つ、あるいは式 (VI) における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{20}$ 、 R_{22} 、 R_{23} 、 $R_{25} \sim R_{37}$ の内の少なくとも 2 つが結合し、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 個のアルキレン基を形成してもよい。

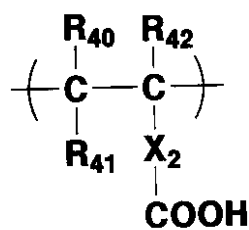
(5) (B) 成分の樹脂が、下記一般式 (IX)、(X) 又は (XI) で表されるカルボキシ基を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有することを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

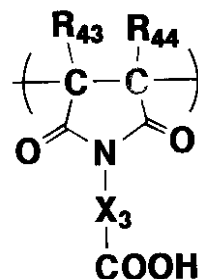
【化20】



(IX)



(X)



(XI)

【0026】

一般式 (IX) ~ (XI) 中、 $R_{39} \sim R_{40}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、 R_{41} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{38}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ を表す。 $X_1 \sim X_3$ は、各々独立に、単結合、置換基を有していてもよい 2 価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{48}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{49}-\text{R}_{50}-$ を表す。 R_{38} は、前記 (3) に記載のものと同義である。 $R_{45} \sim R_{46}$ 、 R_{49} 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。また R_{45} 、 R_{46} が結合して環を形成してもよい。 $R_{47} \sim R_{48}$ 、 R_{50} は、各

10

20

30

40

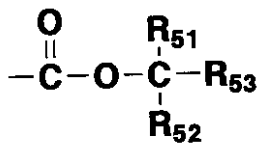
50

々独立に、単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基、もしくはこれらがエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに形成した2価の基を表す。

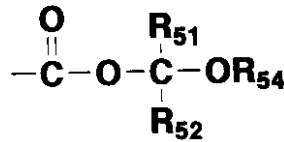
(6) (B)成分の樹脂が、一般式(XII)又は(XIII)で表される基を有することを特徴とする前記(2)~(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

【化21】



(XII)



(XIII)

10

【0028】

一般式(XII)、(XIII)中、 $R_{51} \sim R_{53}$ 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、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基もしくはアルコキシカルボニル基を表し、 R_{54} は、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。但し、式(XII)の $R^{51} \sim R^{53}$ の内、少なくとも2つは水素原子以外の基である。また式(XII)の $R^{51} \sim R^{53}$ の内2つ、又は式(XIII)の R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} の内2つが結合して3~8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

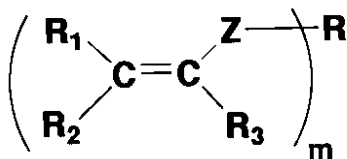
20

(7) (B)成分の樹脂が、水酸基を有することを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(8) (C)成分の化合物が、下記一般式(XIV)で示される化合物であ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。

【0029】

【化22】



(XIV)

30

【0030】

一般式(XIV)中、 $R_1 \sim R_3$ 、Zは各々前記(1)に記載のものと同義である。Rはヘテロ原子を含んでもよい、m価のアルキレン基、m価のシクロアルキレン基あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせて得られるm価の基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基の少なくとも1つとともに2価以上の連結基を形成してもよい。mは2以上の整数を表す。

40

(9) (B)成分の樹脂と(C)成分の化合物が塗膜形成時に熱により架橋してアルカリ現像液に対し不溶化し、その(B)成分の樹脂と(C)成分の化合物の架橋物が活性光線又は放射線の照射時に発生した酸により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が向上す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。

(10) 露光光源として、220nm以下の遠紫外光を使用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。

【0031】

50

上記本発明に用いられる(B)の樹脂は、組成物の塗膜形成時の加熱乾燥で、本発明における上記(C)の化合物、例えば多価エノールエーテル化合物と(B)の樹脂中のカルボキシル基(及びヒドロキシル基)と付加反応し、アセタール基による架橋を生じる。これにより、未露光部では基板との密着性を維持しながら、アルカリ現像液に対し不溶化し、カルボキシル基による過現像(膜減り)は起こさない。また、露光部では発生した酸により、必要により導入された酸分解性基とともに該アセタール基架橋部が分解し、アルカリ現像液に対し十分な現像性を示す。従って、大きな溶解のディスクリミネーションが得られる。このようなエノールエーテル基とカルボキシル基の熱付加反応を利用し、架橋を形成させた後、分解させることによりポジ画像を形成する試みは、特開平6-148889号、同6-230574号公報に記載されているが、そこで使用されている系は220nm以下の吸収、特にArFエキシマレーザー光(193nm)における吸収が大きく、また、耐ドライエッチング性も十分なものではなかった。

10

【0032】**【発明の実施の形態】**

以下、実施の形態を説明するが、本発明はこの実施の形態に限定されない。

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、(A)成分の化合物)と、主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂(以下、(B)成分の樹脂)と、一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物(以下、(C)成分の化合物)とからなる。先に(B)成分の樹脂を詳細に説明し、次いで(C)成分の化合物、(A)成分の化合物に及ぶ。

20

【0033】**[1] (B)成分の樹脂について**

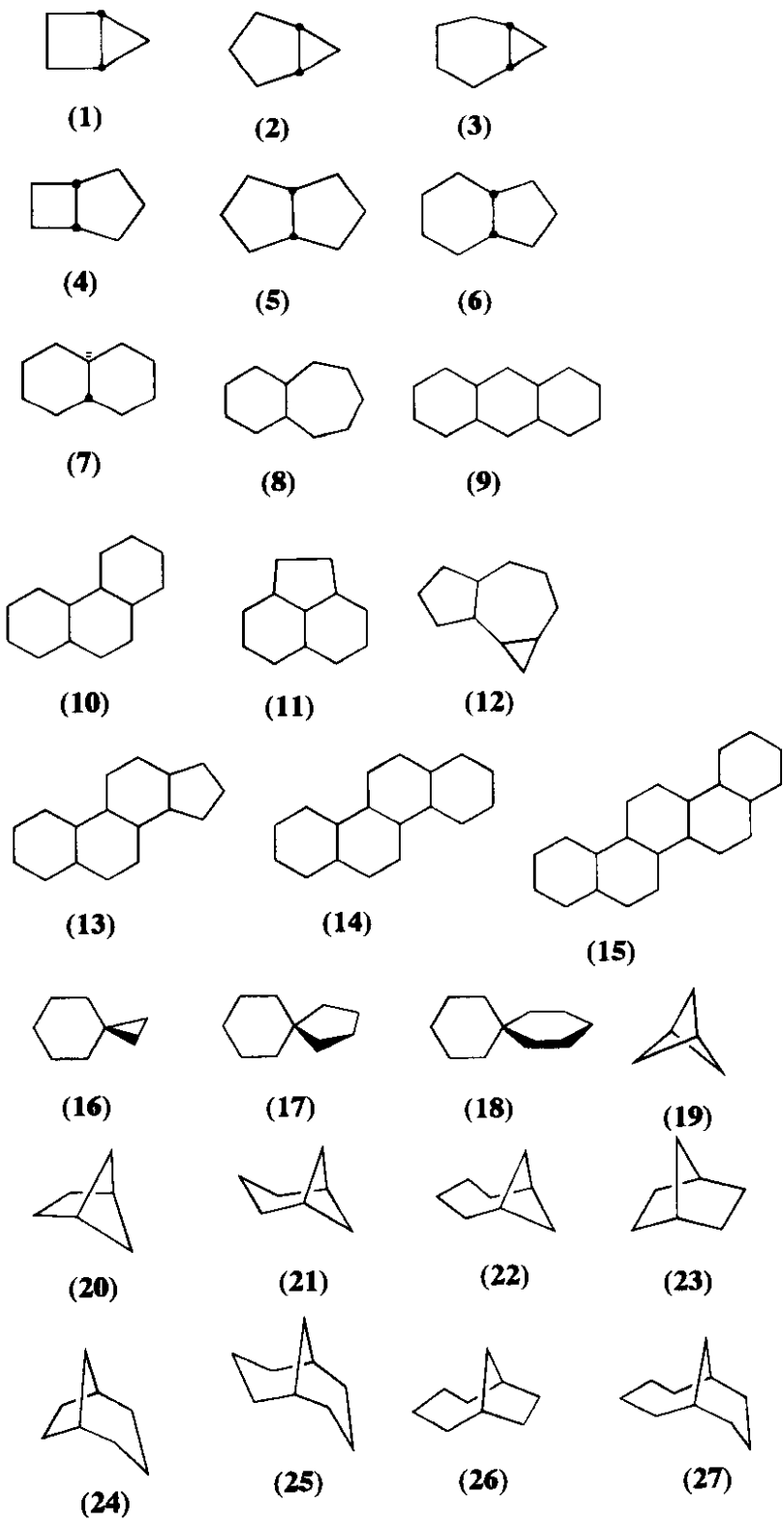
(B)成分の樹脂はポリシクロオレフィン樹脂である。主鎖に脂環式基を有し、その上で更にカルボキシル基を有している。

(B)成分の樹脂が主鎖中に有する脂環式基は、単環式でもよく、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2価の基を挙げることができる。炭素数は6~30が好ましく、特に炭素数7~25の多環式基がもっとも好ましい。置換基は有していてもよく、有してなくてもよい。

主鎖を構成する脂環式基の内、脂環式部分の代表的な構造例を以下に示す。

【0034】**【化23】**

30



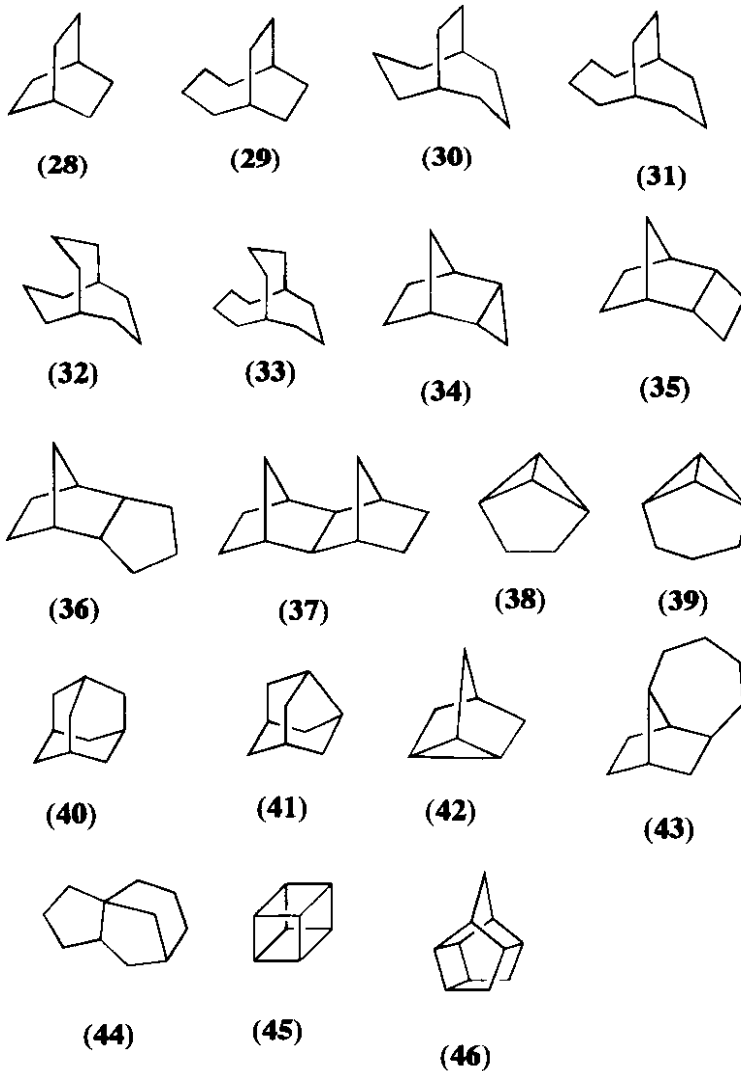
10

20

30

40

【 0 0 3 5 】
【 化 2 4 】

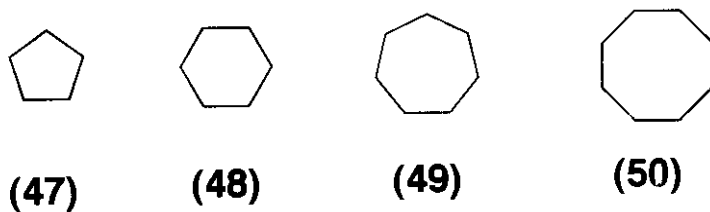


10

20

【 0 0 3 6 】

【 化 2 5 】



30

【 0 0 3 7 】

主鎖を形成する脂環式基を含む繰り返し単位としては、好ましくは一般式 (II) 又は (III)、より好ましくは一般式 (IV) ~ (VIII) で表される繰り返し単位を挙げることができる。カルボキシル基は、上記一般式 (II) ~ (VIII) で表される繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し単位に含まれていてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

その他にも (B) 成分の樹脂は、ヒドロキシ基及び/または酸分解性基を含むことが好ましい。これにより、アルカリ現像液に対する溶解性におけるディスクリミネーションをより大きくできる。酸分解性基とは、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基である。例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、酸の作用により炭素カチオンを脱離させて酸を形成する基を挙げることができる。ヒドロキシ基及び酸分解性基は、上記の一般式 (II) ~ (VIII) で示される繰り返し単位の中に結合していてもよく、それらとは別の繰り返し単位に結合していてもよい。

50

カルボキシ基、ヒドロキシ基及び酸分解性基は、上記置換場所のうち複数の場所に含まれてもよいし、また、鎖状の分子中に偏在していてもよく、分散していてもよい。

【0039】

一般式(II)、(III)中、 $R_4 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{38}$ で示すことができる基、又はカルボキシ基を挙げることができる。

$R_4 \sim R_7$ で示すことができるアルキル基としては、例えば炭素数1~4のアルキル基を挙げることができる。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基が好ましい。ハロアルキル基は、一部又は全部にハロゲン原子が置換したアルキル基であって、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が置換しており、炭素数は好ましくは1~4個がよい。例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、プロモエチル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば炭素数1~8のアルコキシ基を挙げることができる。例えば、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、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基以下、これらはいずれも置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。なおそのほかにも $R_4 \sim R_7$ は、その内の任意の2つが互いに相手に結合し、その結合体で炭素数1~5のアルキレン基を形成してもよい。このアルキレン基は骨格構造にヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0040】

上記式中の R_{38} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又は酸分解性基を示す。 R_{38} が表すアルキル基としては、例えば炭素数1~8のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基は単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3~8の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2~6のアルケニル基であって、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。これらはいずれも更に置換基を有していてもよく、有してなくてもよい。

【0041】

$A_1 \sim A_3$ は、2価の基であって、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を挙げることができる。具体的には例えば炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~6のアルケニレン基、炭素数4~8のシクロアルキレン基を挙げることができる。

$A_1 \sim A_3$ が示すアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げることができる。アルケニレン基としては、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げることができる。シクロアルキレン基としては、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基等を好ましく挙げることができる。このようなアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、さらに置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

【0042】

Xで示すアルキレン基としては、例えば炭素数1~4のアルキレン基を挙げることができる、メチレン基、エチレン基等を好ましく挙げることができる。アルケニレン基としては、例えば炭素数2~4のアルケニレン基を挙げることができる、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げることができる。アルキレン基、アルケニレン基は更に置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

【0043】

一般式(IV)~(VIII)の $R_4 \sim R_7$ 、Xは、一般式(II)~(III)で示したそれらといずれも同義である。 $R_8 \sim R_{37}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ア

10

20

30

40

50

ルコキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、 $-CO-OR_{38}$ 基、又はカルボキシ基を挙げることができる。

$R_8 \sim R_{37}$ として表すことができるアルキル基としては、上記した R_{38} で示したアルキル基と同様のアルキル基を挙げることができる。

シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、 $-CO-OR_{38}$ 基の例は、いずれも一般式(II)～(III)で示した $R_4 \sim R_7$ のそれぞれの例と同じ基をあげることができる。

【0044】

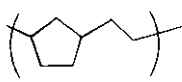
更に、式(IV)における $R_4 \sim R_{17}$ の内の少なくとも2つ、式(V)、式(VII)及び式(VIII)における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{27}$ の内の少なくとも2つ、あるいは式(VI)における $R_4 \sim R_{10}$ 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{20}$ 、 R_{22} 、 R_{23} 、 $R_{25} \sim R_{37}$ の内の少なくとも2つが結合し、その結合体で炭素数1～5のアルキレン基を形成していてもよい。この場合、そのアルキレン基は骨格構造にヘテロ原子を含んでいてもよい。

10

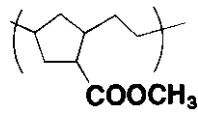
以下に一般式(IV)～(VIII)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0045】

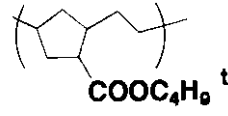
【化26】



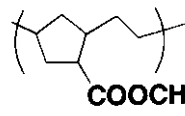
(a1)



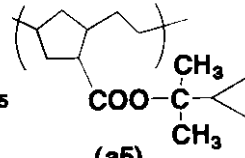
(a2)



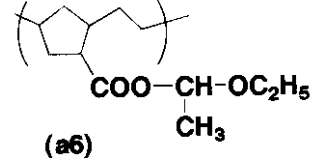
(a3)



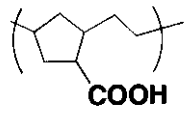
(a4)



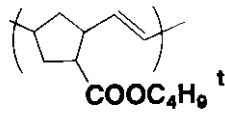
(a5)



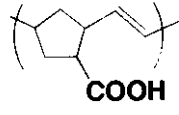
(a6)



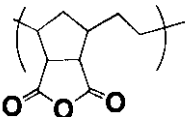
(a7)



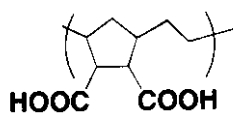
(a8)



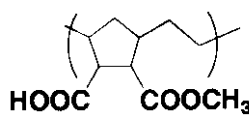
(a9)



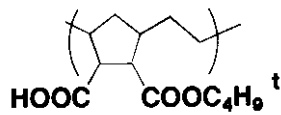
(a10)



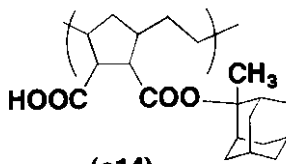
(a11)



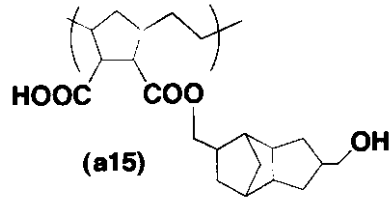
(a12)



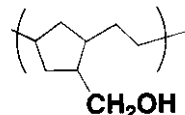
(a13)



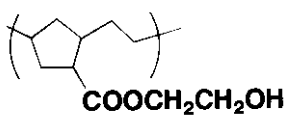
(a14)



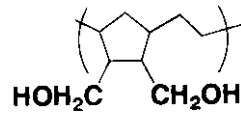
(a15)



(a16)



(a17)



(a18)

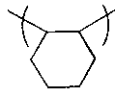
【 0 0 4 6 】

【 化 2 7 】

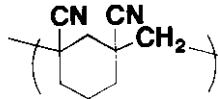
10

20

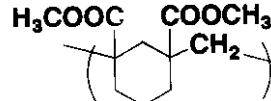
30



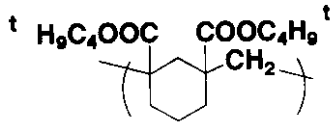
(a19)



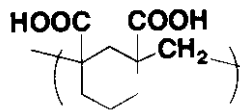
(a20)



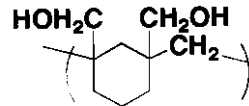
(a21)



(a22)



(a23)

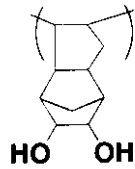


(a24)

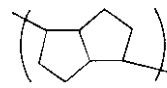
10



(a25)

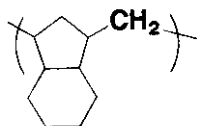


(a26)

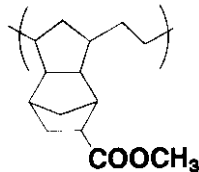


(a27)

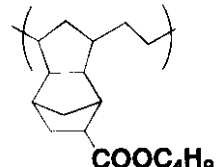
20



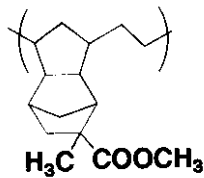
(a28)



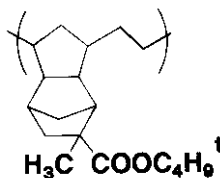
(a29)



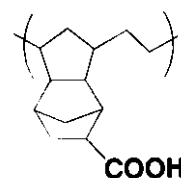
(a30)



(a31)

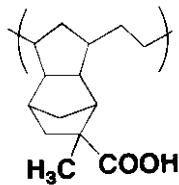


(a32)

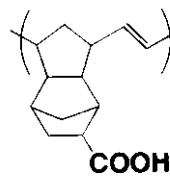


(a33)

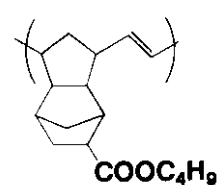
30



(a34)



(a35)

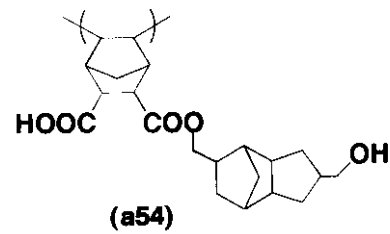
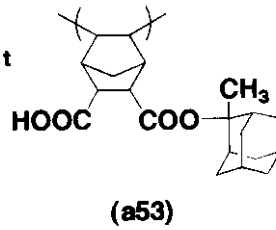
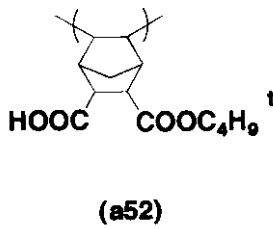
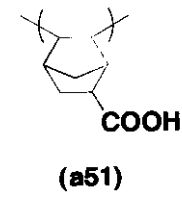
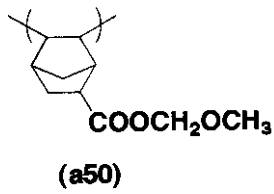
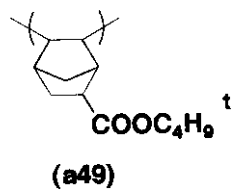
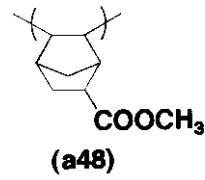
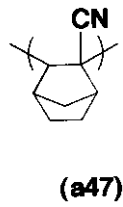
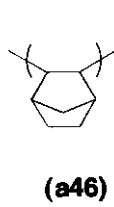
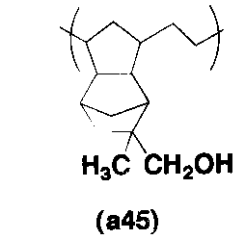
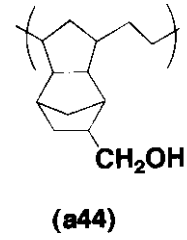
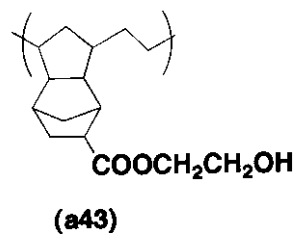
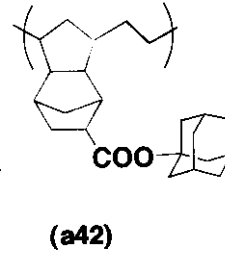
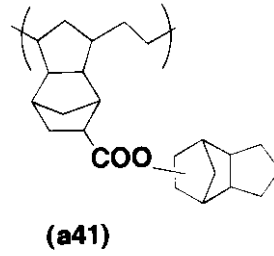
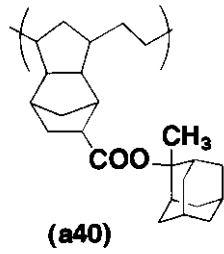
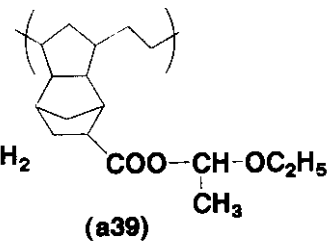
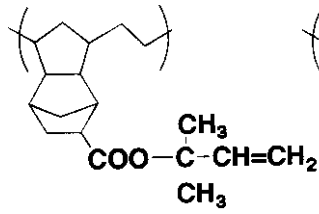
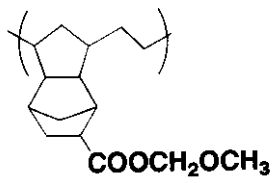


(a36)

40

【 0 0 4 7 】

【 化 2 8 】



10

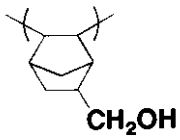
20

30

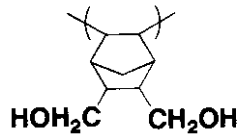
40

【 0 0 4 8 】

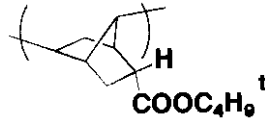
【 化 2 9 】



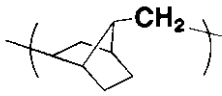
(a55)



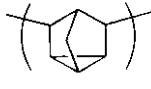
(a56)



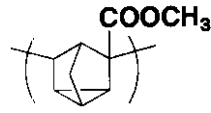
(a57)



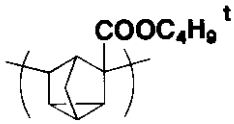
(a58)



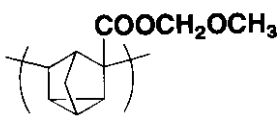
(a59)



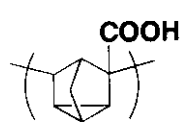
(a60)



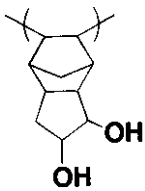
(a61)



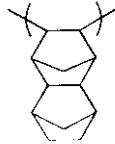
(a62)



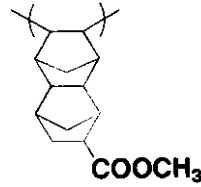
(a63)



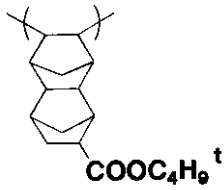
(a64)



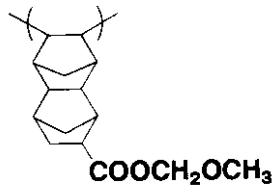
(a65)



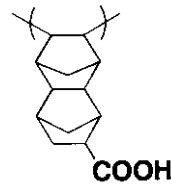
(a66)



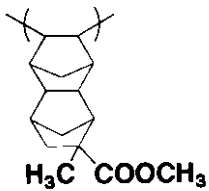
(a67)



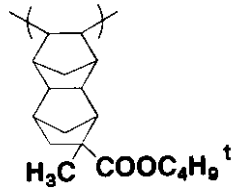
(a68)



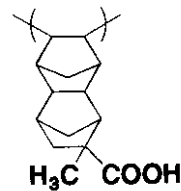
(a69)



(a70)



(a71)



(a72)

10

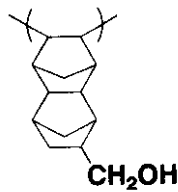
20

30

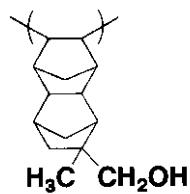
40

[0 0 4 9]

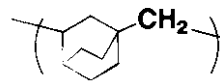
[化 3 0]



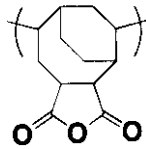
(a73)



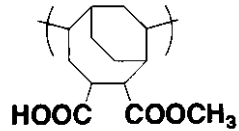
(a74)



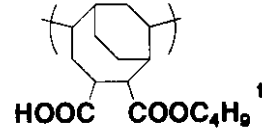
(a75)



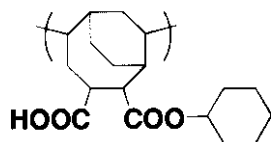
(a76)



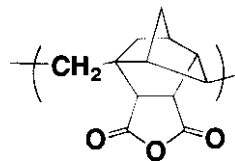
(a77)



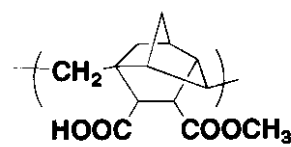
(a78)



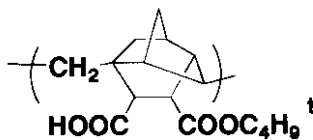
(a79)



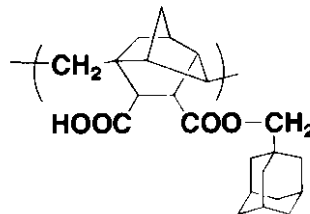
(a80)



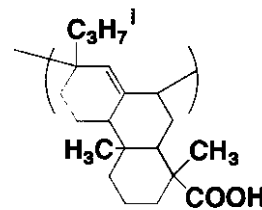
(a81)



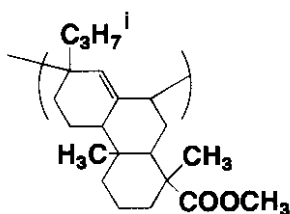
(a82)



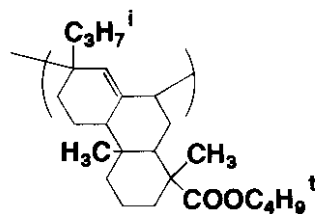
(a83)



(a84)



(a85)



(a86)

【 0 0 5 0 】

上記したように (B) 成分の樹脂はカルボキシル基を有する。カルボキシル基は有する繰り返し単位としては、一般式 (IX) ~ (XI) で示す繰り返し単位が挙げられる。カルボキシル基は、一般式 (IX) ~ (XI) で示す繰り返し単位が、一般式 (IV) ~ (VIII) で示した繰り返し単位と共重合することで含まれていることが好ましい。

R_{39} 、 R_{40} 、 R_{42} ~ R_{44} は、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【 0 0 5 1 】

R_{39} 、 R_{40} 、 R_{42} ~ R_{44} が示すアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げることができ、具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、

10

20

30

40

50

sec-ブチル基を好ましく挙げるができる。ハロアルキル基としては、ハロゲン原子が一部又は全部置換した炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げるができる。その場合のハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を挙げるができる。そのようなハロアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げるができる。これらのアルキル基、あるいはハロアルキル基は更に置換基を有していてもよく、有してなくてもよい。

【 0 0 5 2 】

R_{41} は、シアノ基、又は $-CO-OR_{38}$ 、 $-CO-NR_{45}R_{46}$ を表す。 $-CO-OR_{38}$ における R_{38} は、上記した R_{38} と同じである。

$-CO-NR_{45}R_{46}$ における R_{45} 、 R_{46} は、水素原子または、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表す。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は置換基を有していても良く、有してなくてもよい。

【 0 0 5 3 】

R_{45} 、 R_{46} で表すアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を挙げることができ、特にメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基が好ましい。シクロアルキル基は単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、例えば炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基を挙げるができる、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げるができる。多環型としては、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げるができる。アルケニル基としては、例えば炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基を挙げることができ、特にビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げるができる。これらのアルキル基及びシクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していても良く、有していなくてもよい。

【 0 0 5 4 】

R_{45} 、 R_{46} は互いに相手に結合し、窒素原子を含んで環を形成していてもよい。このような環としては、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の 5 ~ 8 員環を好ましく挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

$X_1 \sim X_3$ で示すアルキレン基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を挙げることができ、特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げるができる。アルケニレン基としては、例えば炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を挙げることができ、特に、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げるができる。シクロアルキレン基としては、例えば炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン基を挙げることができ、特に、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を好ましく挙げるができる。アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、いずれも置換基を有していても良く、有していなくてもよい。

【 0 0 5 6 】

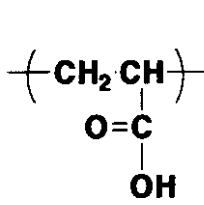
R_{47} 、 R_{48} 、 R_{50} で示すアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基としては、既に $X_1 \sim X_3$ で示したアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基と同じものを挙げるができる。こうしたアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、例えばエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基などをその主鎖または側鎖の一部に含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

$-CO-NR_{49}-R_{50}$ 基中の R_{49} としては、 R_{41} の $-CO-NR_{45}R_{46}$ の R_{45} 、 R_{46} と同じ基の例を挙げることができる。

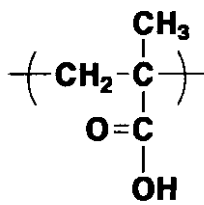
以下に一般式 (IX) ~ (XI) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 7 】

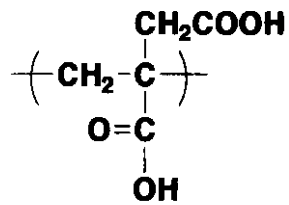
【化 3 1】



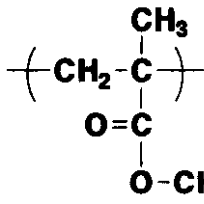
(b1)



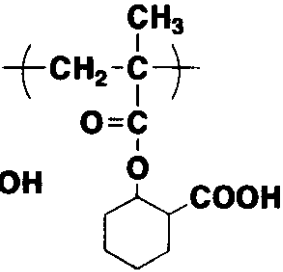
(b2)



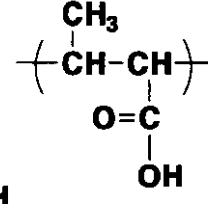
(b3)



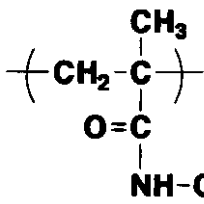
(b4)



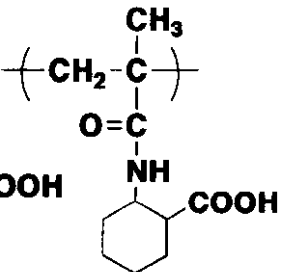
(b5)



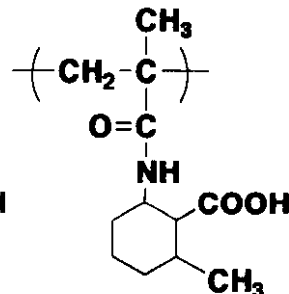
(b6)



(b7)



(b8)



(b9)

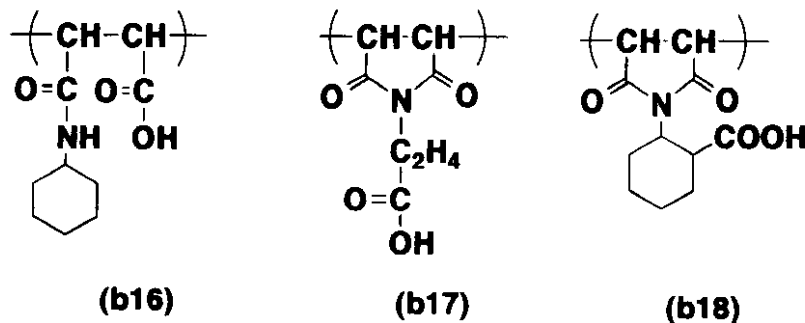
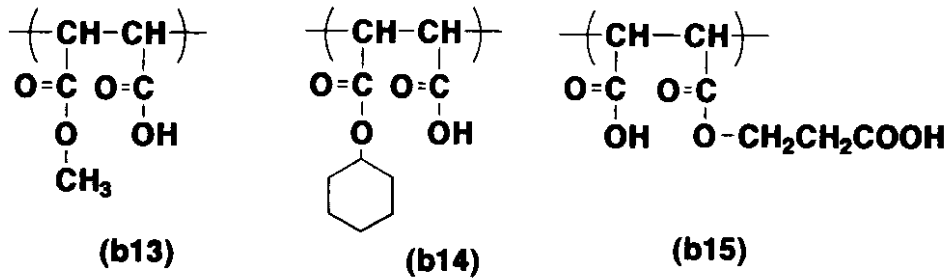
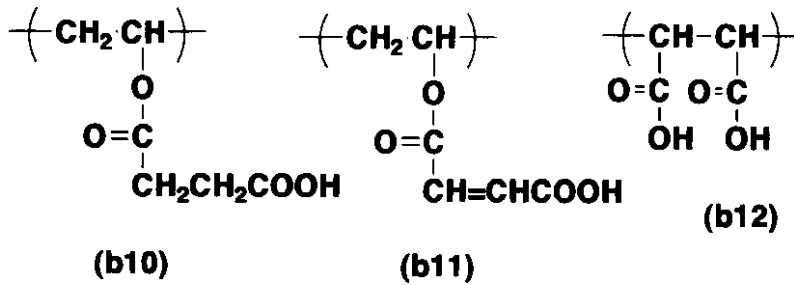
【 0 0 5 8 】

【化 3 2】

10

20

30



【 0 0 5 9 】

(B)成分の樹脂は、酸分解性基を含むことが好ましいが、より好ましくはその酸分解性基は一般式(XII)~(XIII)で表すことができる酸分解性基である。

一般式(XII)、(XIII)における R_{51} ~ R_{53} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、もしくはアルコキシカルボニル基を表す。

R_{51} ~ R_{53} 、 R_{54} で示すアルキル基としては、例えば炭素数1~8のアルキル基を挙げることができる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては、例えば炭素数3~8のシクロアルキル基を挙げることができる。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2~6のアルケニル基を挙げることができる。具体的には、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を好ましく挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

R_{51} ~ R_{53} のアシル基としては、例えば炭素数1~10のアシル基を挙げることができる。具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、オクタノイル基等を好ましく挙げることができる。 R_{51} ~ R_{53} のアルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数1~8のアルコキシカルボニル基を挙げることができる。具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等を好ましく挙げることができる。なお、上記アルキル基以下、アルコキシカルボニル基まで、いずれも置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

【 0 0 6 1 】

式(XII)中の R_{51} ~ R_{53} の内の任意の2つ、及び式(XIII)中の R_{51} ~ R_{52} 、 R_{54} の内

10

20

30

40

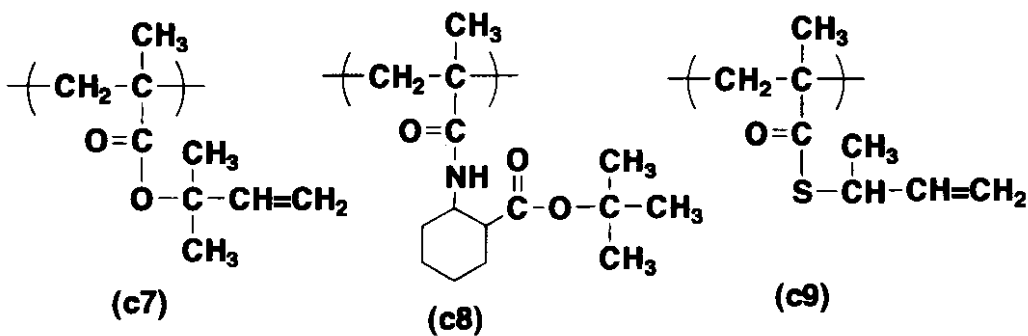
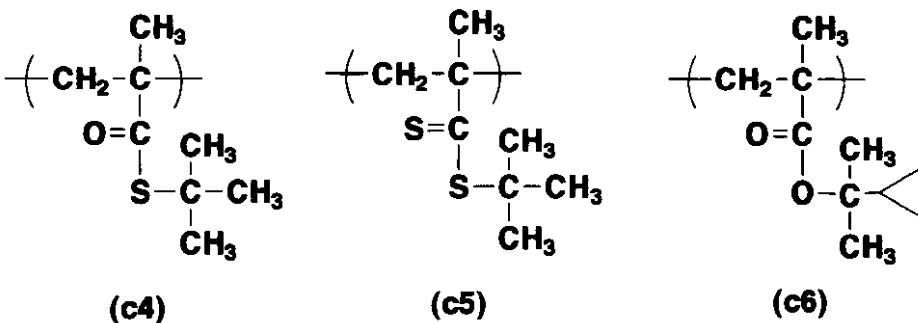
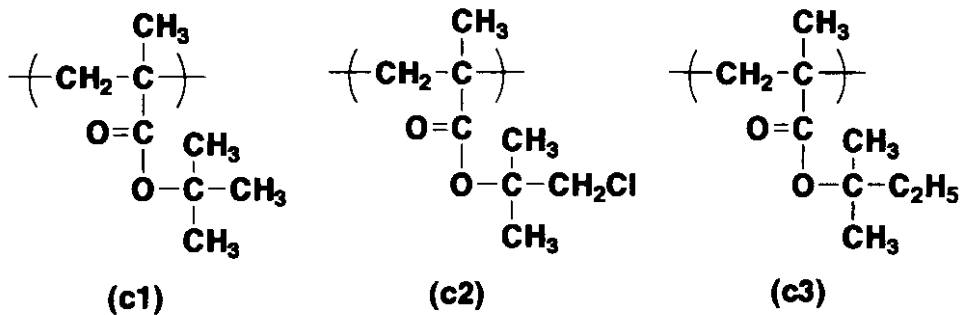
50

の任意の2つは、互いに相手と結合しあって環を形成していてもよい。形成する環としては、例えば、3～8員環を挙げることができる。これらの環状基は、ヘテロ原子を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。例えば、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、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が好ましい。これらの環状基はいずれも置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

以下に酸分解性基を有する繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0062】

【化33】



【0063】

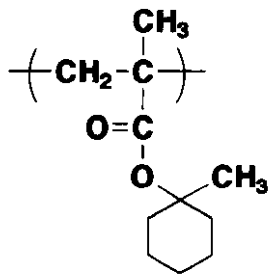
【化34】

10

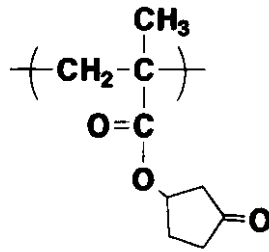
20

30

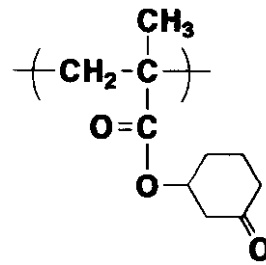
40



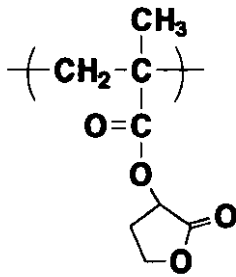
(c10)



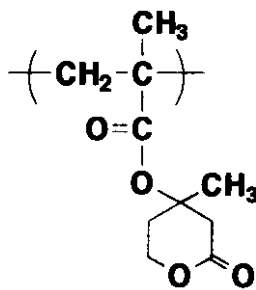
(c11)



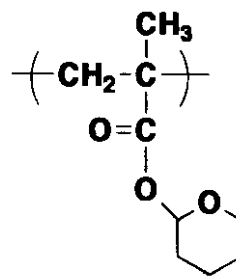
(c12)



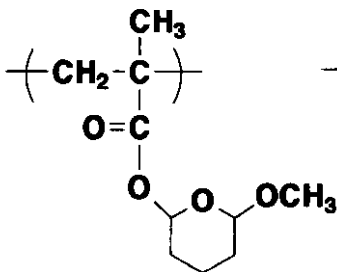
(c13)



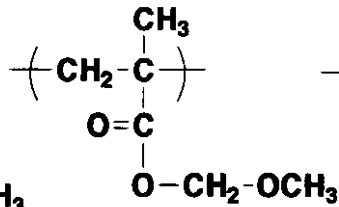
(c14)



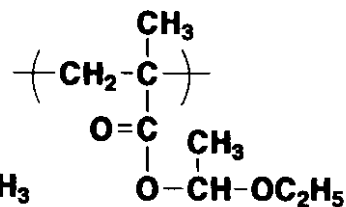
(c15)



(c16)



(c17)



(c18)

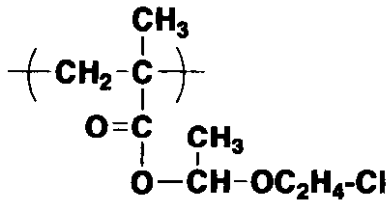
【 0 0 6 4 】

【 化 3 5 】

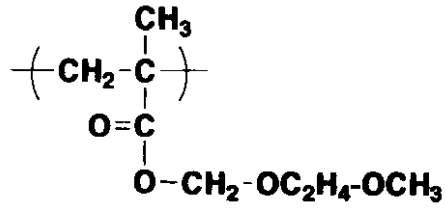
10

20

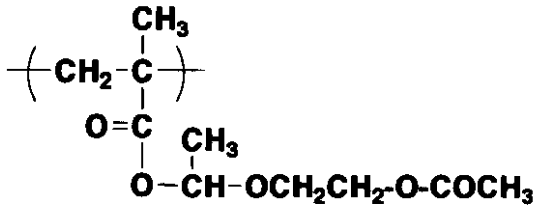
30



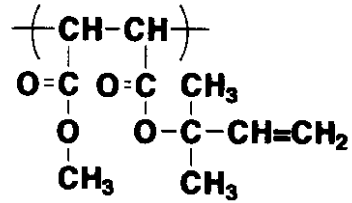
(c19)



(c20)

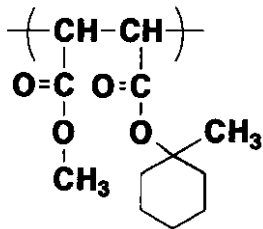


(c21)

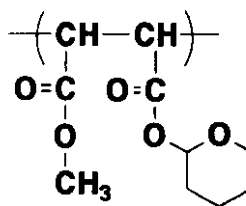


(c22)

10



(c23)



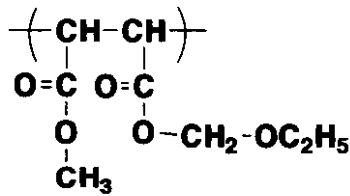
(c24)

20

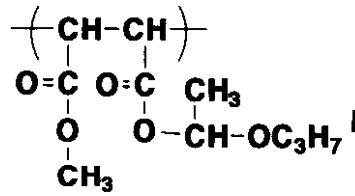
【 0 0 6 5 】

【 化 3 6 】

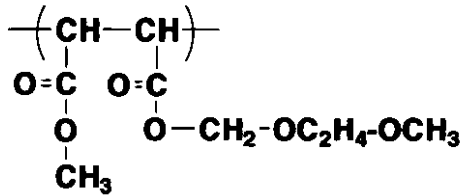
30



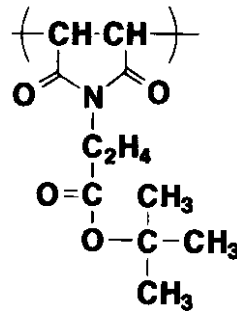
(c25)



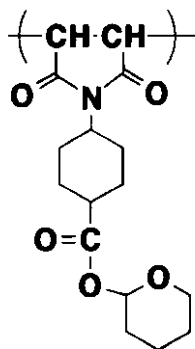
(c26)



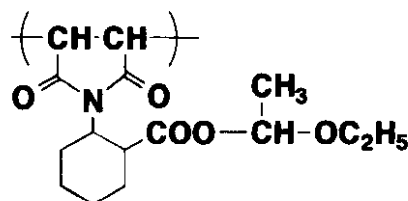
(c27)



(c28)



(c29)



(c30)

【 0 0 6 6 】

なお、前述した各置換基において随時言及してきた更なる置換基の具体例を挙げれば、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基を挙げることができ、その他にも更にR₈~R₄₇で示したアルキル基、アルコキシ基を挙げることができ、あるいはR₅₁~R₅₃で示したアルコキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基を挙げることができ、また、カルボキシ基を挙げることができる。アシロキシ基としては例えば、アセトキシ基、ブチリ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、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式(II)又は(III)、より好ましくは一般式(IV)~(VIII)のいずれかで表される繰り返し単位)の樹脂中の含有量は、通常30モル%以上、好ましくは40~100モル%、更に好ましくは50~100モル%、また更に好ましくは70~100モル%の範囲がよい。実際には、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるとよい。

【 0 0 6 8 】

(B)成分の樹脂はカルボキシル基を有する。カルボキシル基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、全繰り返し構造単位全体中、10~70モル%が好ましく、より好ましくは20~60モル%、更に好ましくは30~50モル%の範囲である。なおこの含有率は、(C)成分の化合物の含有量、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能性を考慮して調整するとよい。上記のカルボキシル基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、上記主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位に含まれるものも含めて、樹脂中

10

20

30

40

50

の全ての含有率である。

【0069】

酸分解性基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有量は、全繰り返し構造単位全体中、好ましくは0～70モル%、より好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲がよい。この含有率は、アルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能性を考慮して調整するとよい。上記の酸分解性基を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有率は、上記主鎖に脂環式基を有する繰り返し単位に含まれるものも含めて、樹脂中の全ての含有率である。

【0070】

(B)成分の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させていても良い。

10

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、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、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0071】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、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t-ブチル、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、グリシジルアクリレート、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、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど)；

20

【0072】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、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、t-ブチルメタクリレート、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、グリシジルメタクリレート、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など)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；アクリルアミド類、例えば、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、炭素原子数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、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数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、シクロヘキシル基などがある。)、N,N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、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など；メ

30

40

50

タクリルアミド類、例えば、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、炭素原子数 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、シクロヘキシル基などがある。）、N - アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、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、ブチル基などがある。）、N, N - ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド、N - メチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、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、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0073】

ビニルエーテル類、例えば、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など）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル - 2, 4 - ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、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、ビニルフェニルアセテート、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、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0074】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2 - ブロム - 4 - トリフルオルメチルスチレン、4 - フルオル - 3 - トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4 - ヒドロキシスチレン、3 - ヒドロキシスチレン、2 - ヒドロキシスチレン、4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルスチレン、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシスチレン、4 - ヒドロキシ - 3 - (2 - ヒドロキシベンジル) スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、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など）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、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がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

この中で、カルボキシスチレン、N - (カルボキシフェニル) アクリルアミド、N - (カルボキシフェニル) メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N - (ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N - (ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重成分として好ましい。

【 0 0 7 6 】

本発明における樹脂には、水酸基を有することが好ましい。水酸基は、前記一般式(II) ~ (III) (好ましくは一般式(IV) ~ (VIII)) で示される繰り返し構造単位に含まれてもよいし、また別の繰り返し構造単位に含まれてもよい。本発明における樹脂(B)中の水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、前記一般式(II) ~ (III) (好ましくは一般式(IV) ~ (VIII)) で示される繰り返し構造単位に有するものも含めて、0 ~ 60モル%が好ましく、より好ましくは10 ~ 40モル%である。この水酸基により、基板とレジスト膜との密着性が向上する。

10

【 0 0 7 7 】

(B)成分の樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【 0 0 7 8 】

(B)成分の樹脂の分子量は、重量平均(M_w:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000 ~ 1,000,000、より好ましくは5,000 ~ 200,000、更に好ましくは20,000 ~ 100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(M_w/M_n)は、好ましくは1.0 ~ 5.0、より好ましくは1.0 ~ 3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

20

本発明において、上記樹脂のポジ型レジスト組成物中の添加量としては、全固形分に対して50 ~ 99.7重量%、好ましくは70 ~ 99重量%である。

【 0 0 7 9 】

(B)成分の樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。

30

更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約10 ~ 40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。例えば次のような方法がある。代表的には以下の3つの方法が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

(1) 遷移金属錯体等の配位重合触媒を用いた単環又は多環のシクロオレフィンの開環メタセシス重合。

(2) 親電子的な遷移金属触媒を用いた単環又は多環のシクロオレフィンの付加重合。

(3) 単環又は多環のシクロオレフィンと親電子的なオレフィン(マレイン酸等)とのフリーラジカル型の共重合。

40

具体的な合成方法は、K.J.Ivin著 'Olefin Metathesis' (1983, Academic Press)、V.Dragutonら著 'Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins' (1985, Wiley-Interscience)、S.Matsumotoら 'ACS Symposium Series, No.59, 303 (1977)'、J.Am.Chem., 110, 960 (1988)、J.Am.Chem., 112, 8378 (1990)、J.Am.Chem., 113, 6899 (1991)、J.Organomet.Chem., 358, 567 (1988)、Makromol.Chem., 193, 2917 (1992)、J.Mol.Cat., 74, 109 (1992)、Polym.Bull., 31, 175 (1993)、J.Macromol.Sci.Chem., A5, 1339 (1971)、J.Photopolym.Sci.Tech., 7, 141 (1994)等に記載されている。

この他、J.Am.Chem., 79, 5771 (1957)、J.Am.Chem., 81, 984 (1959)、Makromol.Chem., 134, 147 (1970)、J.Org.Chem., 26, 4658 (1961)、J.Polym.Sci., 61, 538 (1962

50

)、J.Polym.Sci.Part A3, 723 (1965)、J.Polym.Sci.Part A3, 1609 (1965)に記載の方法や、更に英国特許1255838号、特公昭48-20632号、同48-43191号、同55-5525号、同57-16130号、同58-50270号、同58-50272号、特公平2-9619号、同2-42094号、同6-18817号、特開昭51-6300号、同51-31800号、同53-71200号、特開平1-197460号、同1-217453号、同1-318023号、同1-318025号、同2-146045号、同2-59751号、同4-63810号、同4-249509号、同4-353507号、同5-80515号、同5-297591号等の明細書に記載の方法により合成できる。

【0081】

[2] (C)成分の化合物について

(C)成分の化合物は、一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物である。

一般式(I)の $R_1 \sim R_3$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。また $R_1 \sim R_3$ の任意の2つが結合して環を形成してもよい。このような環としては好ましく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、シクロヘブチル基、ジヒドロフラン基、ジヒドロピラニル基等のヘテロ原子を含んでいてもよい3~8員環の環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよい。

【0082】

また上記置換基、環の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 $R_1 \sim R_3$ のところで記載したアルキル基、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、ブトキシ基等の炭素数1~8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基が挙げられる。

【0083】

一般式(I)で表されるエノールエーテル基、エノールチオエーテル基等の基を少なくとも2個有する化合物としては、一般式(I)で表されるエノールエーテル基、エノールチオエーテル基等の基の2つ以上が、2価以上の連結基により連結された化合物を挙げることができる。

連結する構造(連結基)としては、置換基を有していてもよい、多価のアルキレン基、多価のシクロアルキレン基あるいはこれらの2つ以上を組み合わせ形成した多価の基が挙げられ、これらはヘテロ原子を含んでいてもよい。これらの連結基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基とともに2価以上の連結基を形成してもよい。

【0084】

一般式(I)で表されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物に含まれる一般式(I)で表される基の数(m)としては、好ましくは2~8個、より好ましくは2~5個である。

一般式(I)で表されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物としては、一般式(XIV)で示される化合物が好ましい。

【0085】

上記あるいは一般式(XIV)におけるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等の炭素数1~8個の m 価の基が好ましい。シクロアルキレン基としては、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、アダマンチレン基、トリシクロデカニレン基等の炭素数5~20個のモノシクロ、ジシクロ、トリシクロ等の m 価のシクロアルキレン基が好ましい。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0086】

また上記の連結基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 $R_1 \sim R_3$ のところで記載したアルキル基、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、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基が挙げられる。これらの中でも耐ドライエッチング性を付与する観点から、特に m 価のシクロアルキレン基を有するものが好ましい。

【0087】

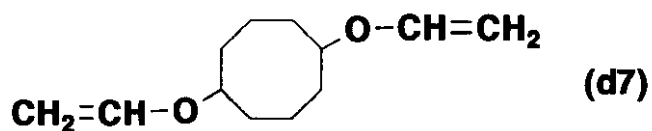
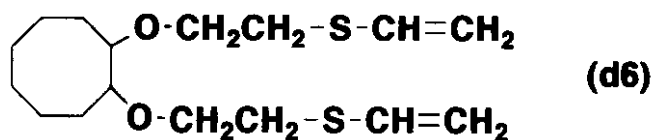
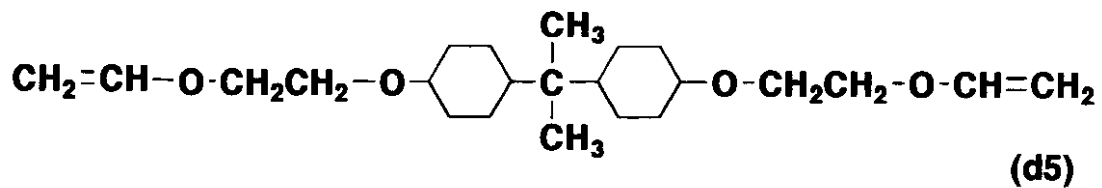
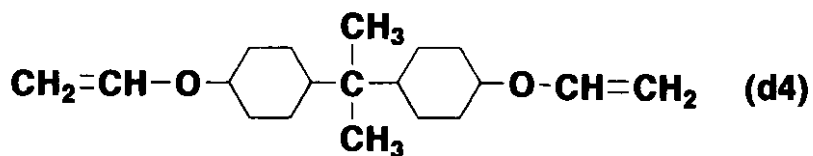
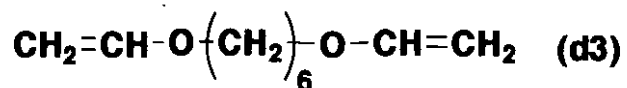
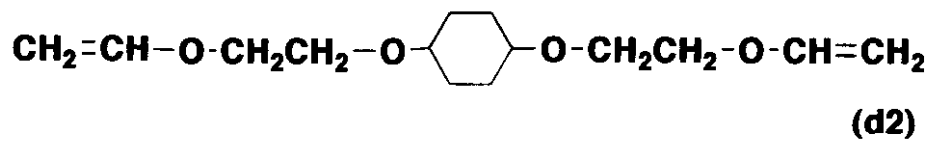
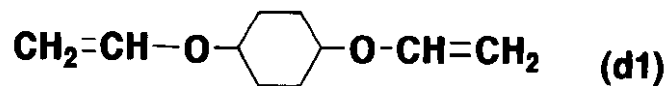
本発明において、(C)成分の化合物の組成物中の含有量は、上記(B)成分の樹脂中のカルボキシ基（及びヒドロキシ基）に合わせ調製され、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能の観点から調製される。好ましくは全組成物の固形分に対し、3～60重量%、より好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%の範囲で使用される。

【0088】

以下に(C)成分の化合物の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0089】

【化37】



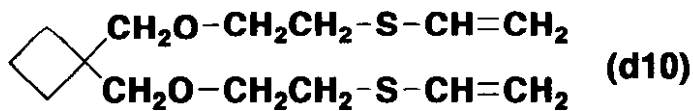
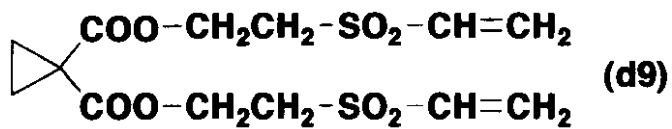
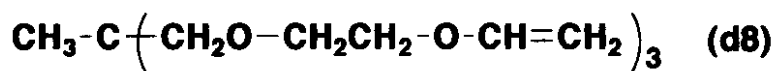
【 0 0 9 0 】

【 化 3 8 】

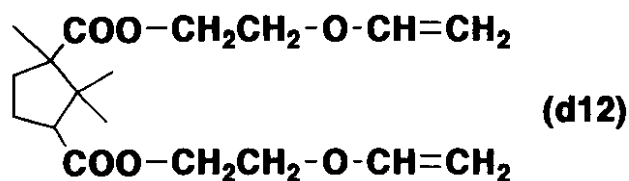
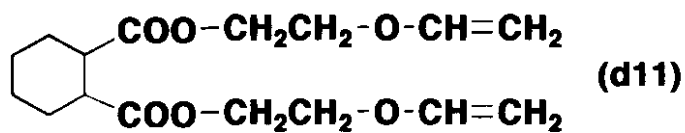
10

20

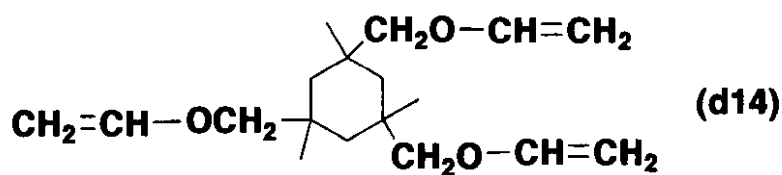
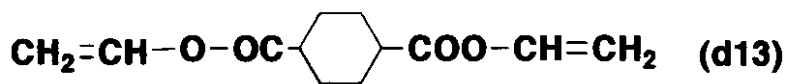
30



10



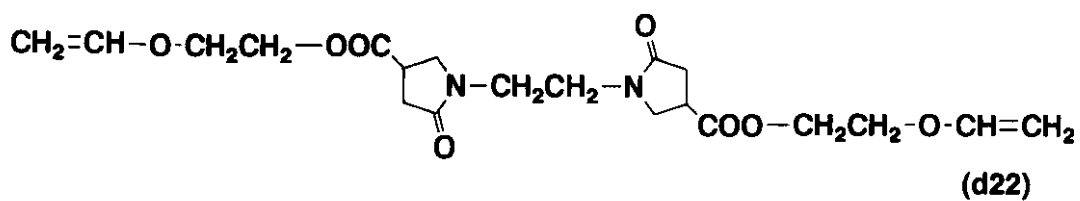
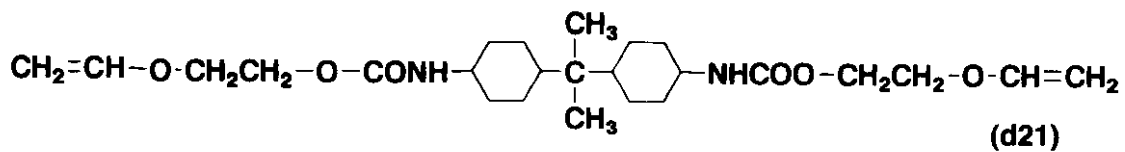
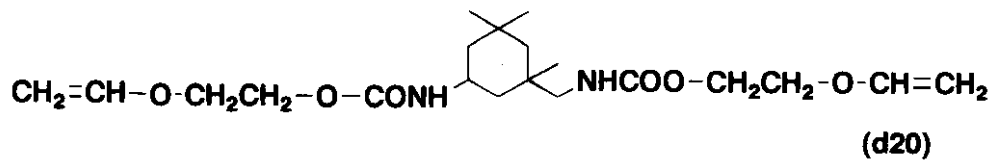
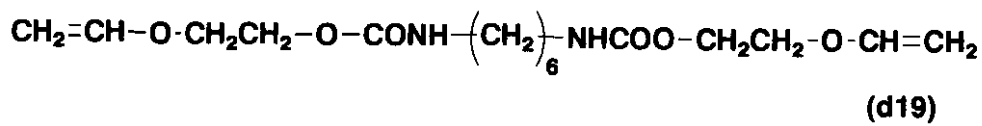
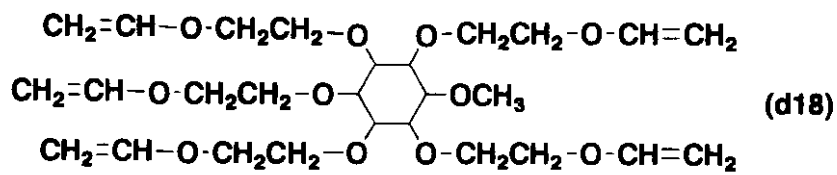
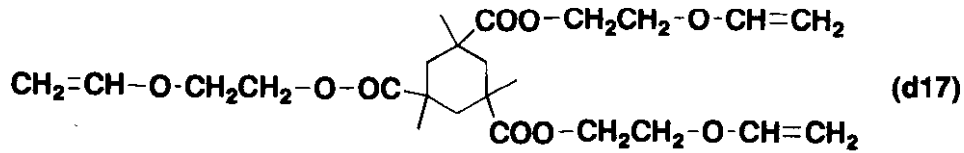
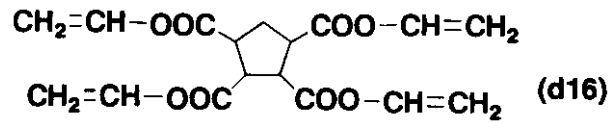
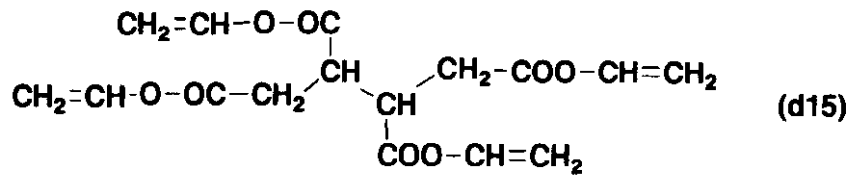
20



30

【 0 0 9 1 】

【 化 3 9 】



【 0 0 9 2 】

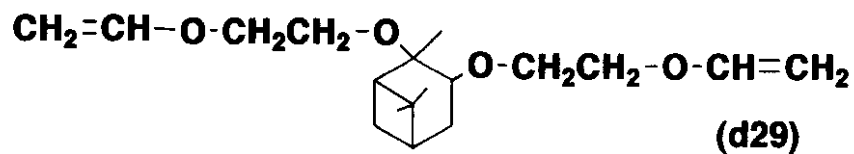
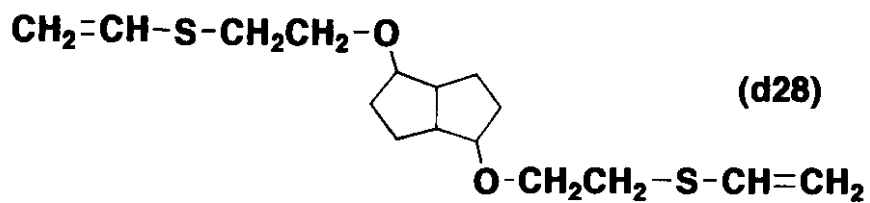
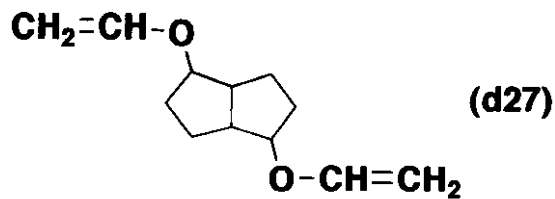
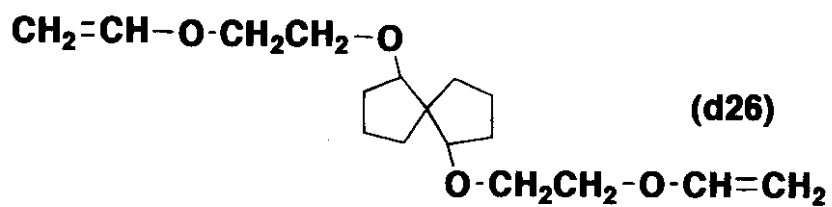
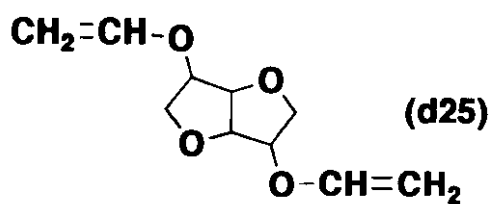
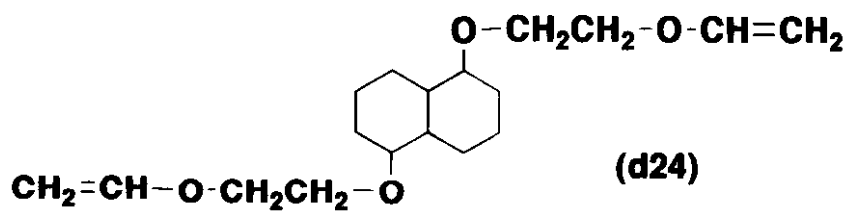
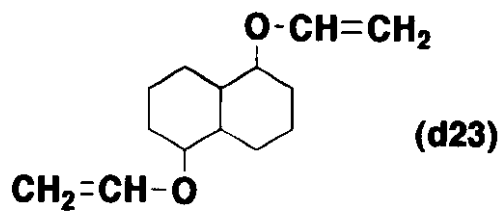
【 化 4 0 】

10

20

30

40



【 0 0 9 3 】

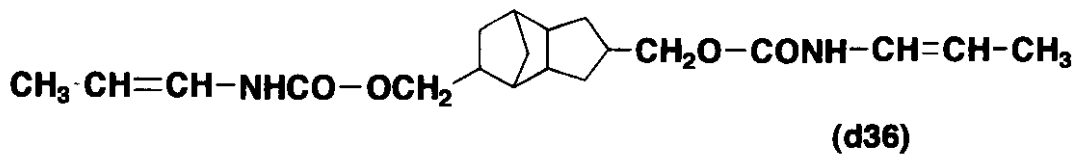
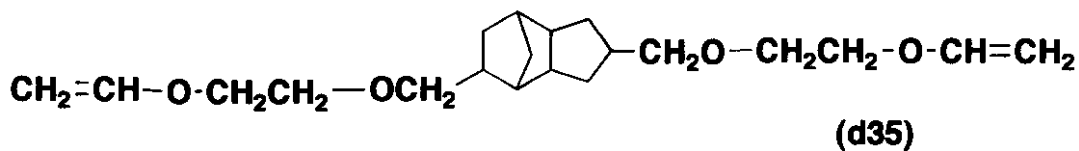
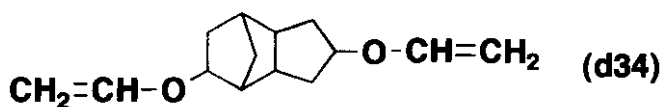
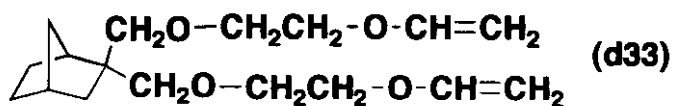
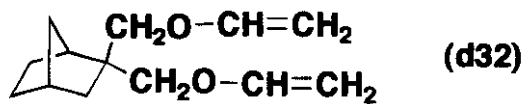
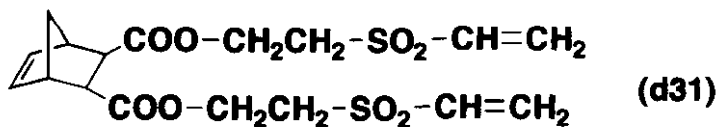
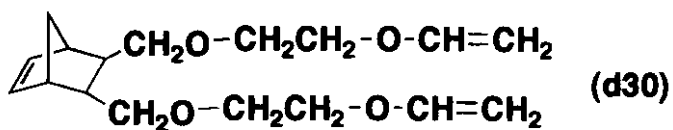
【 化 4 1 】

10

20

30

40



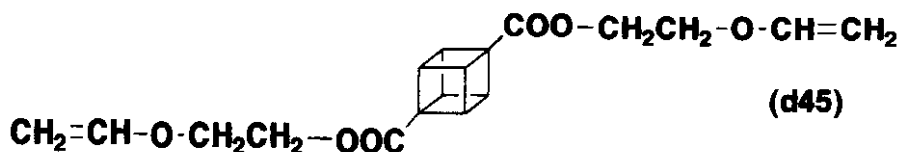
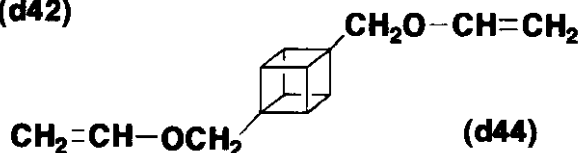
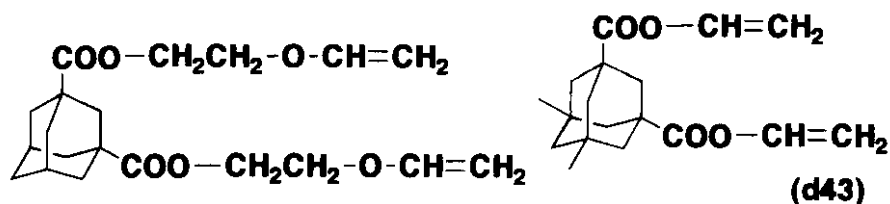
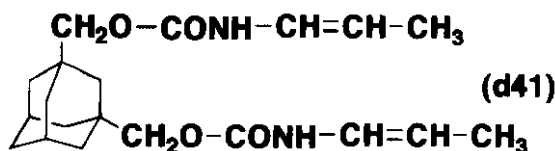
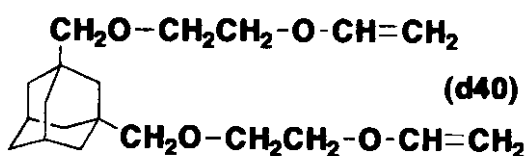
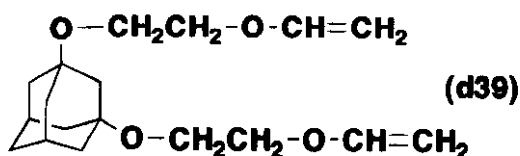
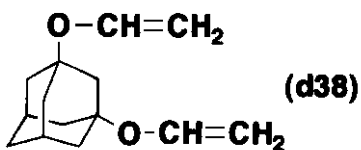
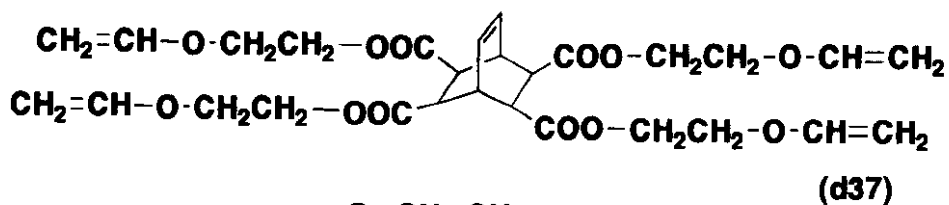
10

20

30

【 0 0 9 4 】

【 化 4 2 】



【 0 0 9 5 】

[3] (A) 成分の化合物について

本発明で用いられる (A) 成分の化合物である光酸発生剤は、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。

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (4 0 0 ~ 2 0 0 n m 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

10

20

30

40

50

合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0096】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18,387(1974)、T.S.Bal et al, *Polymer*, 21,423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、*Chem.&Eng.News*, Nov.28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17,73(1985)、J.V.Crivello et al, *J.Org.Chem.*, 43,3055(1978)、W.R.Watt et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 22,1789(1984)、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14,279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5),1141(1981)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J.Rad.Curing*, 13(4),26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg.Chem.*, 19,3007(1980)、D.Astruc, *Acc.Chem.Res.*, 19(12),377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J.Polymer Sci.*, 25,753(1987)、E.Reichmanis et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*, 36,85,39,317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J.Chem Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17),1445(1975)、J.W.Walker et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 110,7170(1988)、S.C.Busman et al, *J.Imaging Technol.*, 11(4),191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18,1799(1985)、E.Reichmanis et al, *J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J.Rad.Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697),45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0097】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 104,5586(1982)、S.

10

20

30

40

50

P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0098】

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。

10

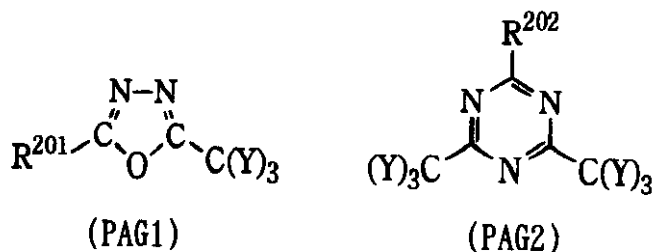
【0099】

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

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

【0100】

【化43】



20

【0101】

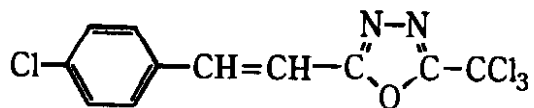
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

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

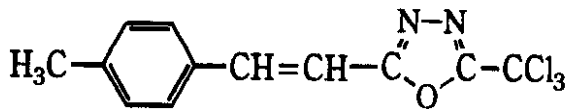
30

【0102】

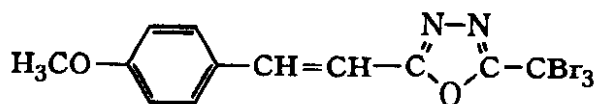
【化44】



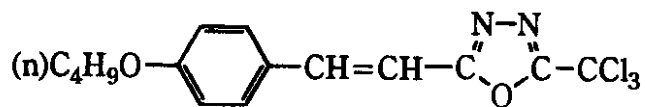
(PAG1-1)



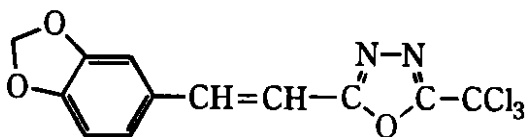
(PAG1-2)



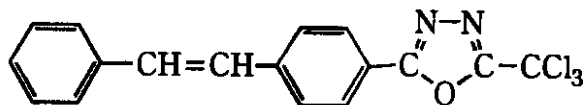
(PAG1-3)



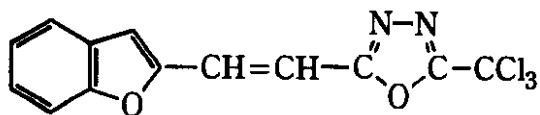
(PAG1-4)



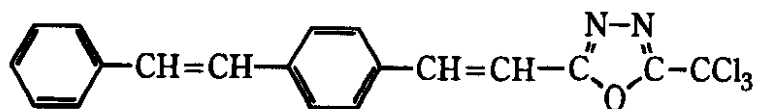
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 1 0 3 】

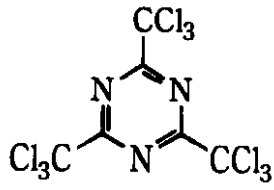
【 化 4 5 】

10

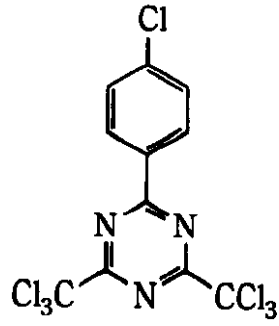
20

30

40

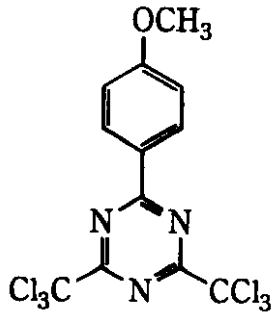


(PAG2-1)

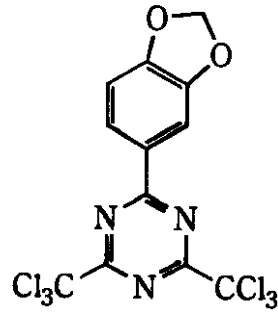


(PAG2-2)

10

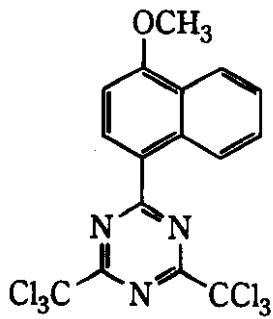


(PAG2-3)

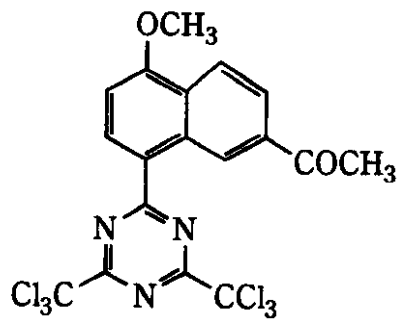


(PAG2-4)

20

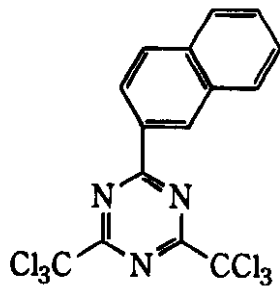


(PAG2-5)

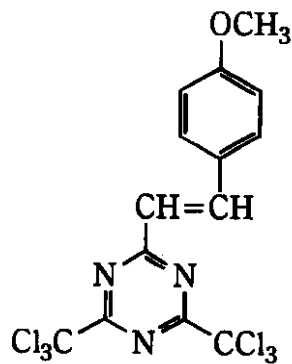


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

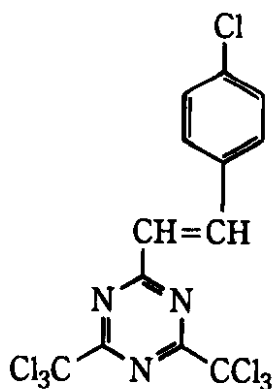


(PAG2-8)

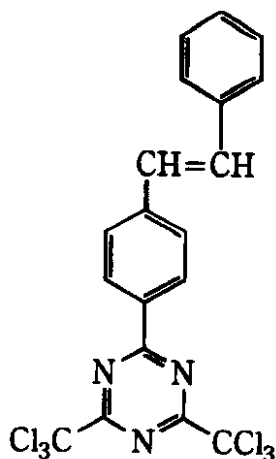
40

【 0 1 0 4 】

【 化 4 6 】



(PAG2-9)



(PAG2-10)

10

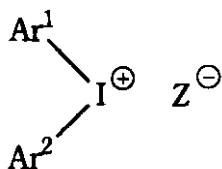
【0105】

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

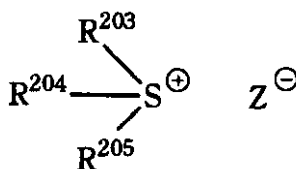
【0106】

【化47】

20



(PAG3)



(PAG4)

【0107】

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

30

【0108】

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

40

【0109】

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。

【0110】

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

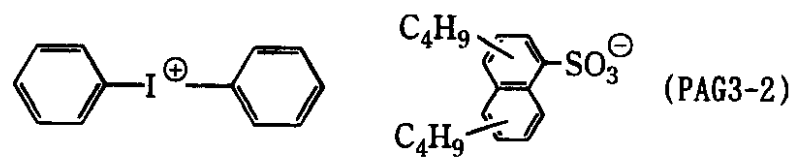
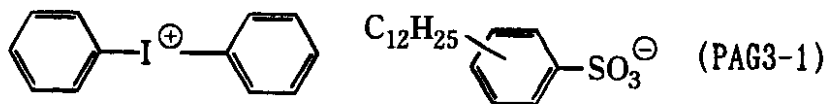
【0111】

50

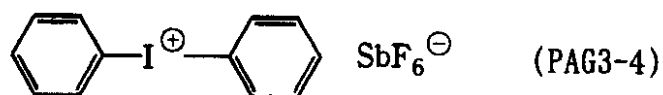
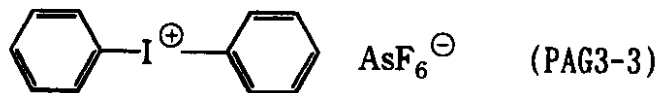
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 1 2 】

【 化 4 8 】



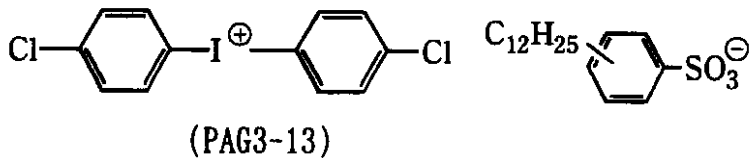
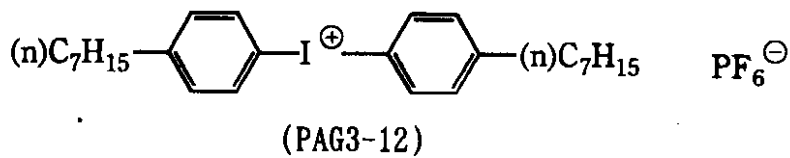
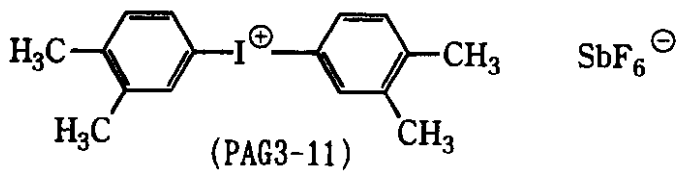
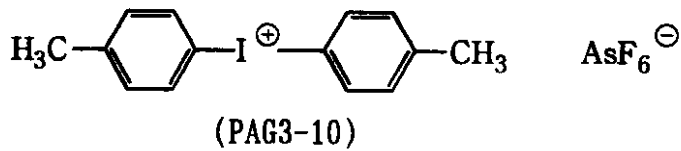
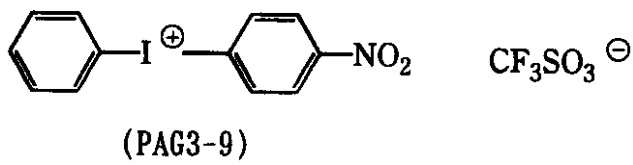
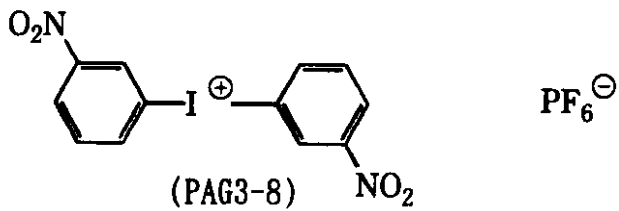
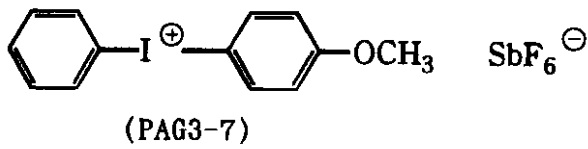
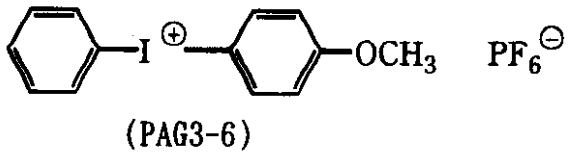
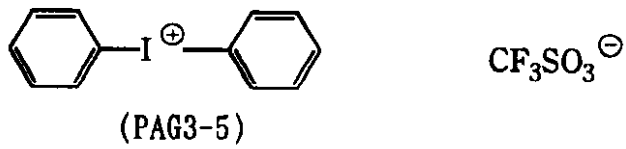
10



【 0 1 1 3 】

【 化 4 9 】

20



【 0 1 1 4 】

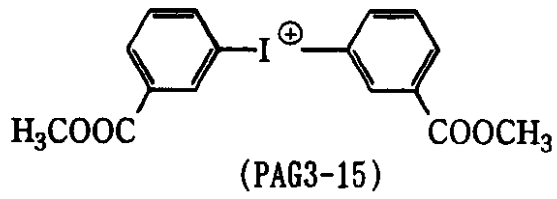
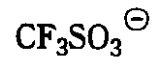
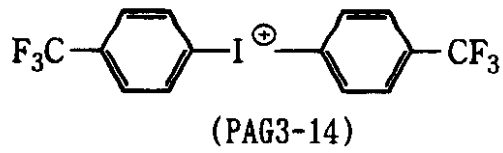
【 化 5 0 】

10

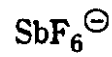
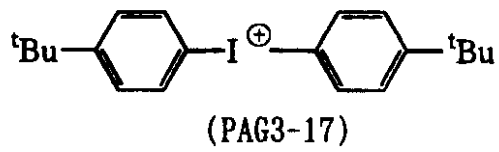
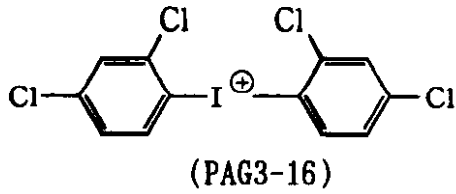
20

30

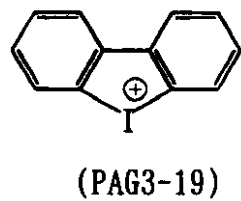
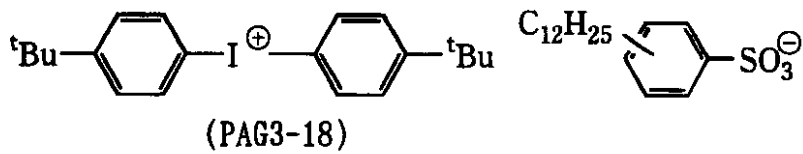
40



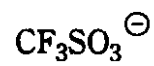
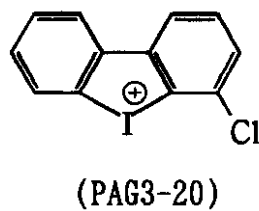
10



20



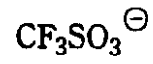
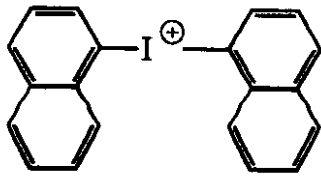
30



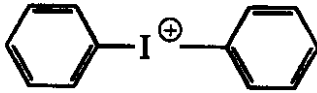
【 0 1 1 5 】

【 化 5 1 】

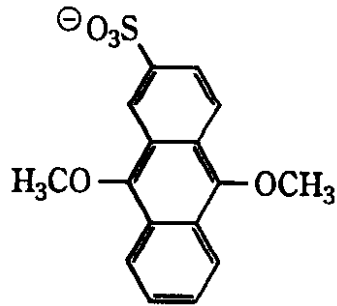
40



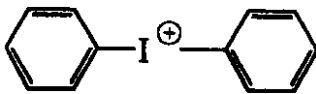
(PAG3-21)



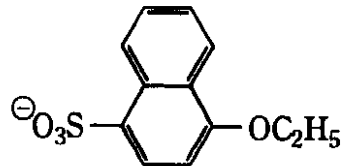
(PAG3-22)



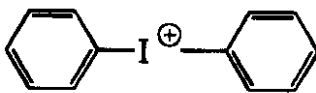
10



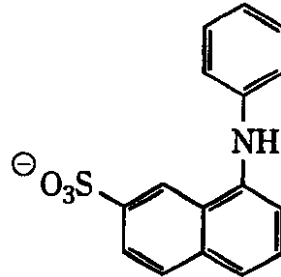
(PAG3-23)



20



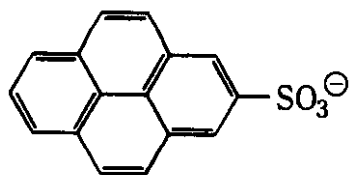
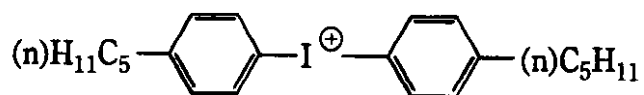
(PAG3-24)



30

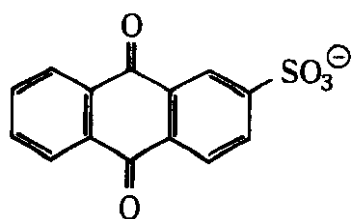
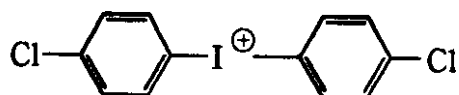
【 0 1 1 6 】

【 化 5 2 】



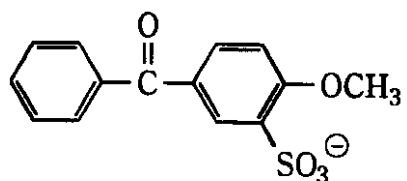
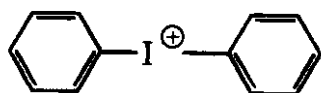
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

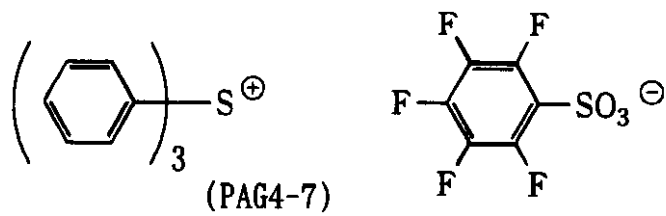
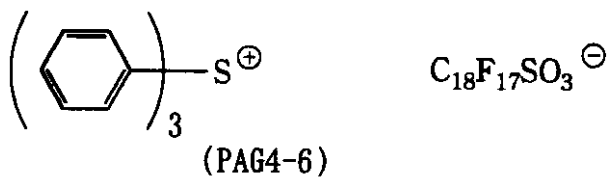
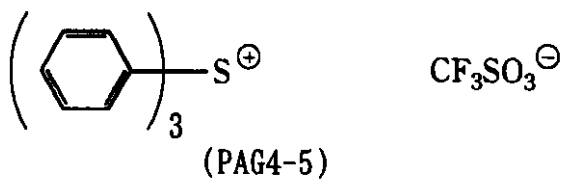
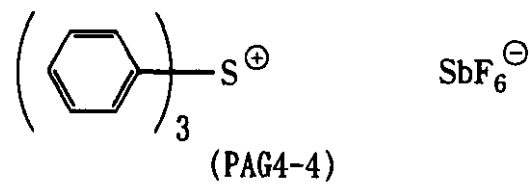
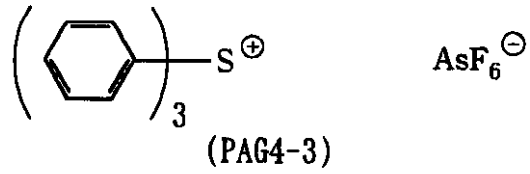
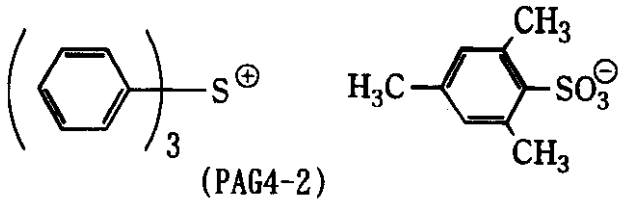
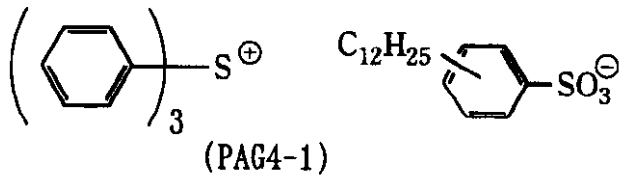


(PAG3-27)

30

【 0 1 1 7 】

【 化 5 3 】



10

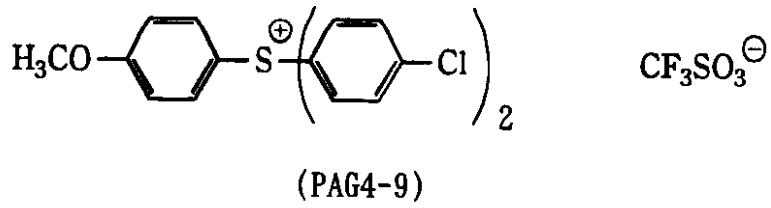
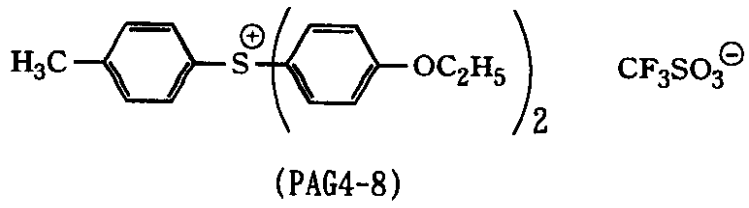
20

30

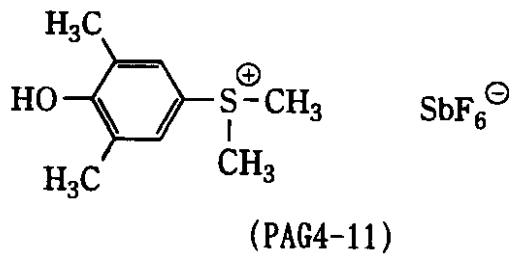
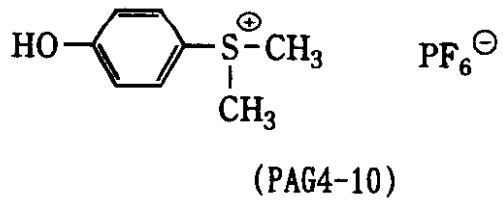
40

【 0 1 1 8 】

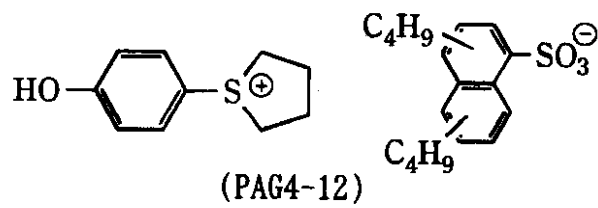
【 化 5 4 】



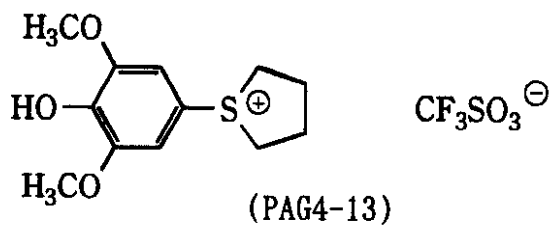
10



20



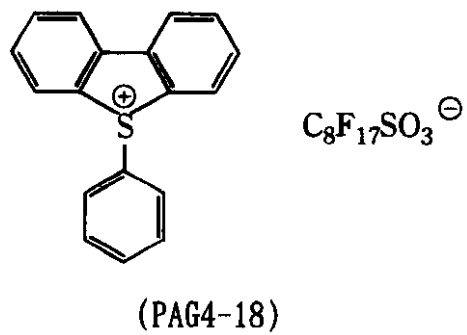
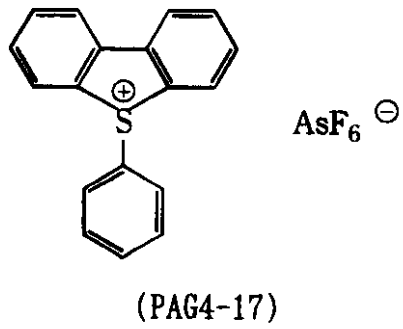
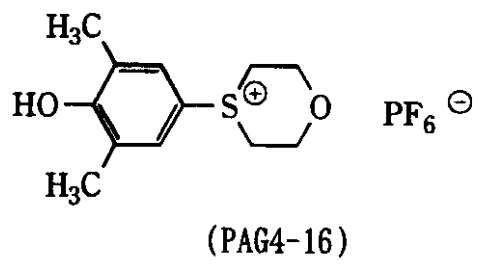
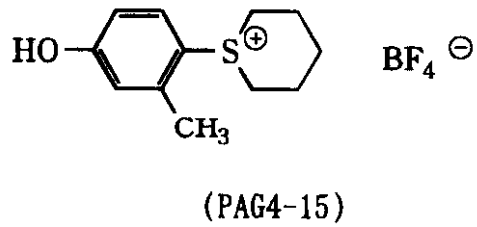
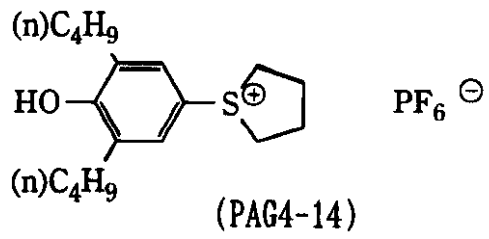
30



【 0 1 1 9 】

【 化 5 5 】

40



【 0 1 2 0 】

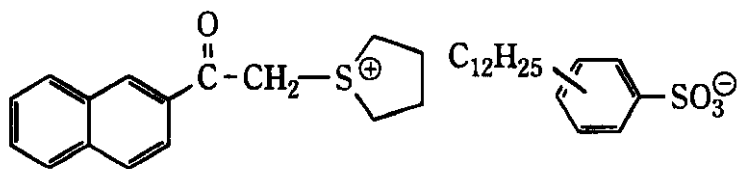
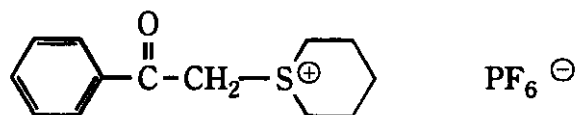
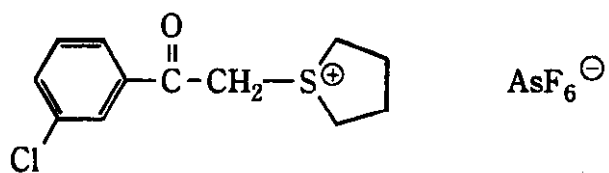
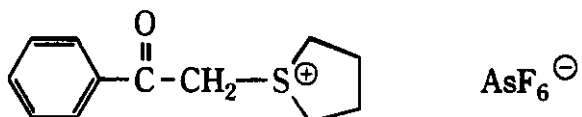
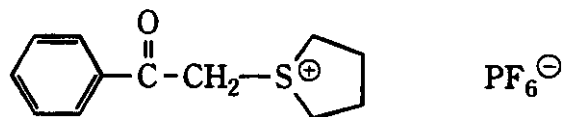
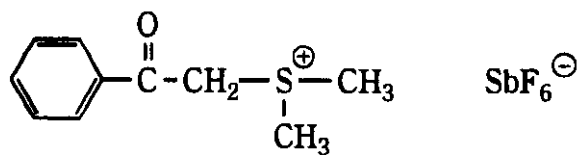
【 化 5 6 】

10

20

30

40



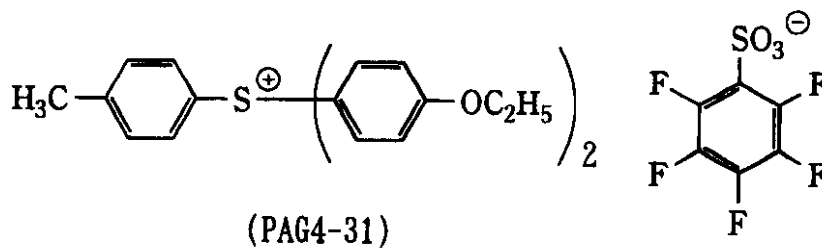
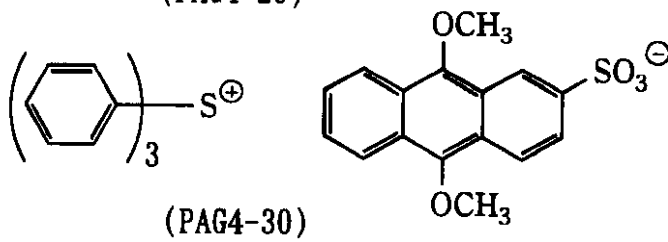
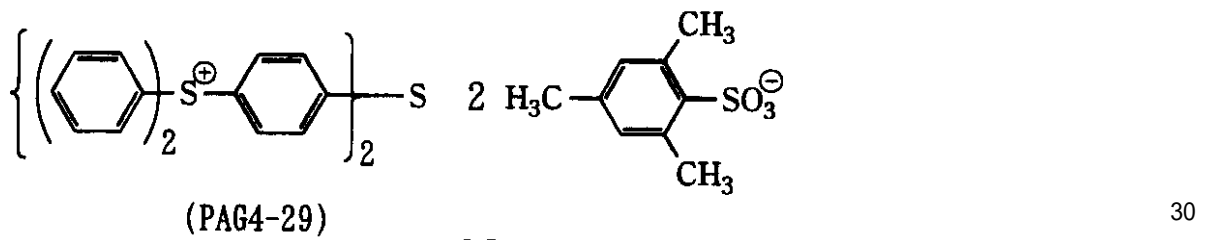
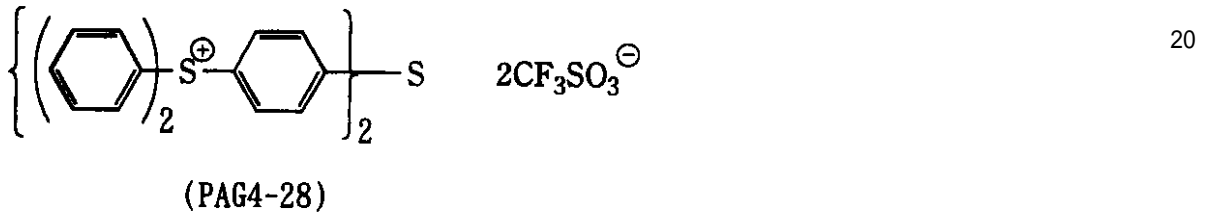
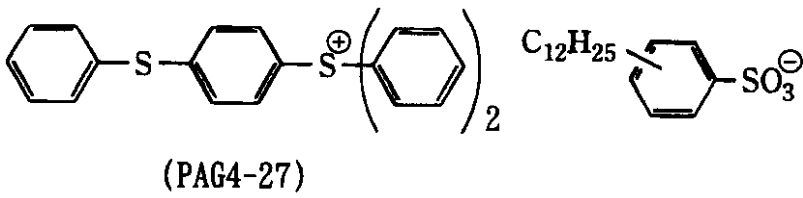
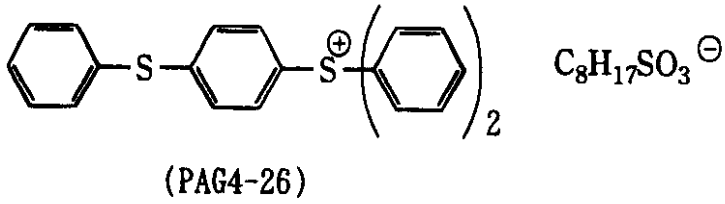
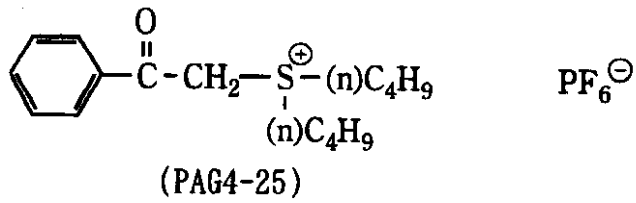
【 0 1 2 1 】
【 化 5 7 】

10

20

30

40



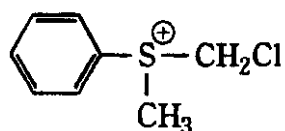
【 0 1 2 2 】
【 化 5 8 】

10

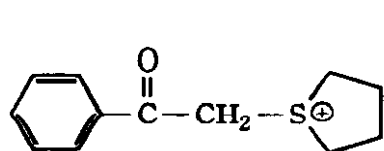
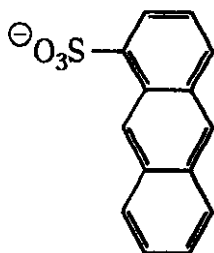
20

30

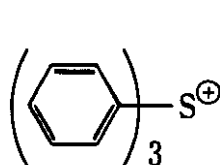
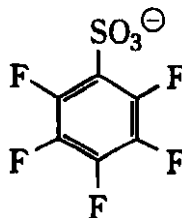
40



(PAG4-32)



(PAG4-33)



(PAG4-34)

【 0 1 2 3 】

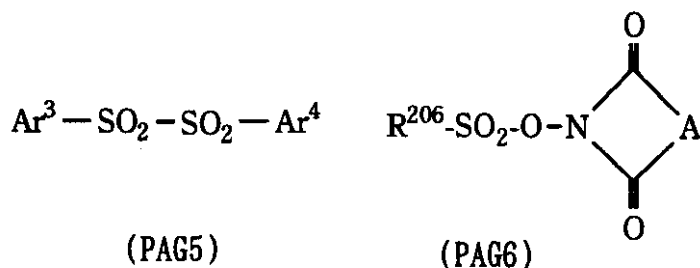
一般式 (P A G 3)、(P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米 30
 国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により
 合成することができる。

【 0 1 2 4 】

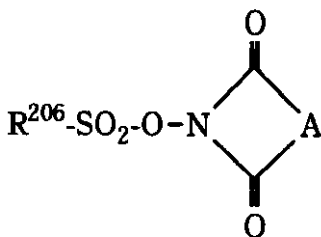
(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (P A G 6) で
 表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 1 2 5 】

【 化 5 9 】



(PAG5)



(PAG6)

【 0 1 2 6 】

式中、Ar³、Ar⁴ 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。

10

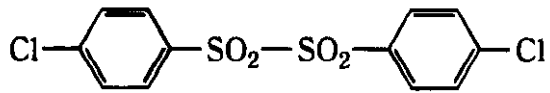
20

40

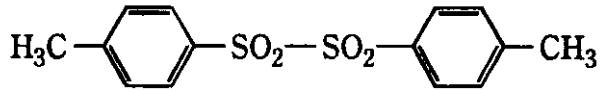
50

【 0 1 2 7 】

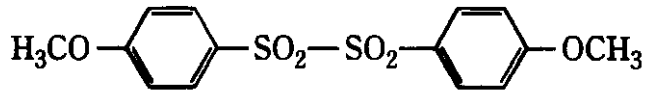
【 化 6 0 】



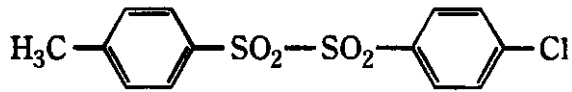
(PAG5-1)



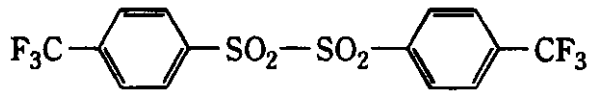
(PAG5-2)



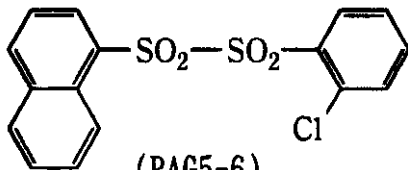
(PAG5-3)



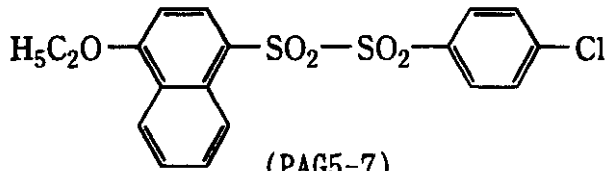
(PAG5-4)



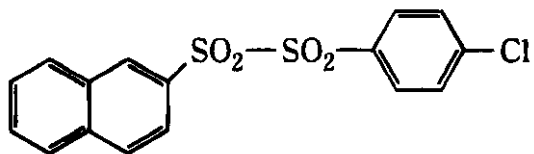
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

【 0 1 2 8 】

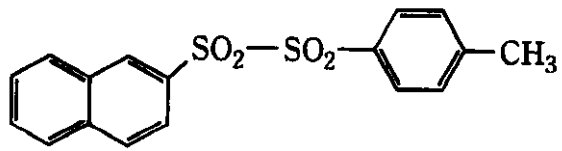
【 化 6 1 】

10

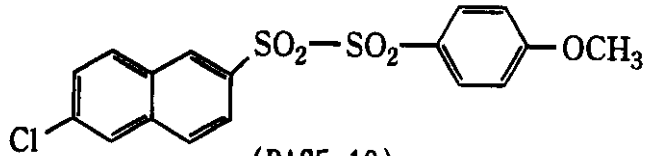
20

30

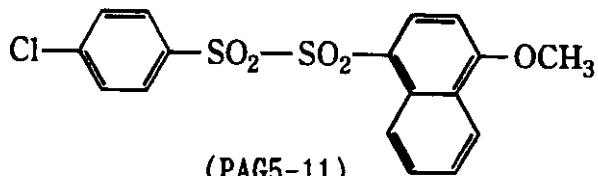
40



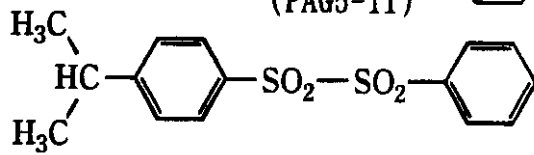
(PAG5-9)



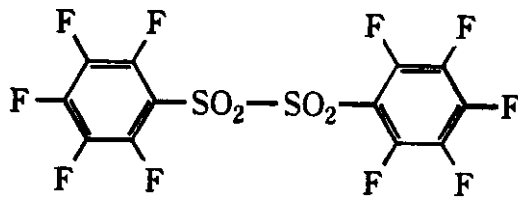
(PAG5-10)



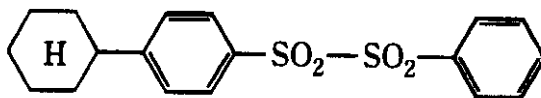
(PAG5-11)



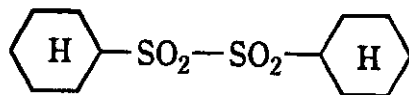
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

【 0 1 2 9 】

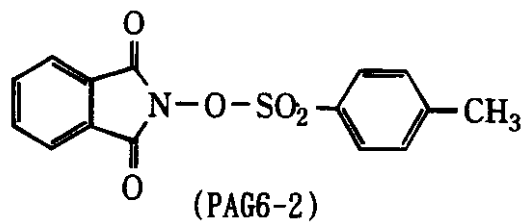
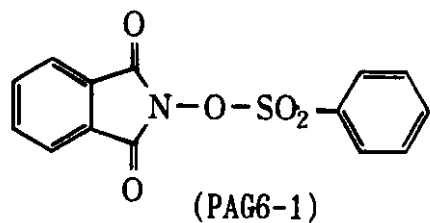
【 化 6 2 】

10

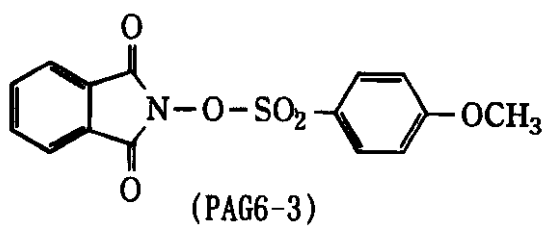
20

30

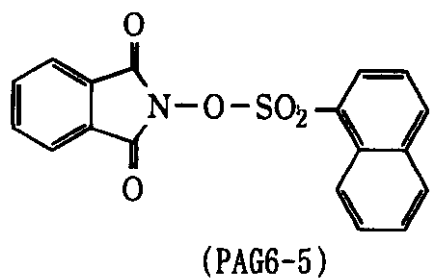
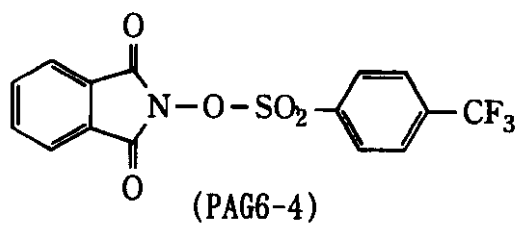
40



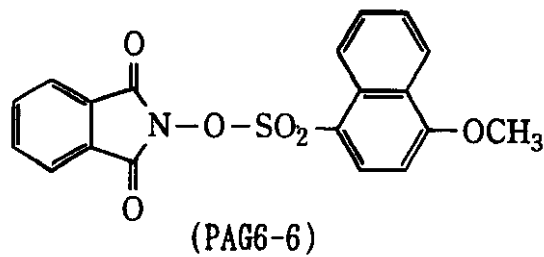
10



20



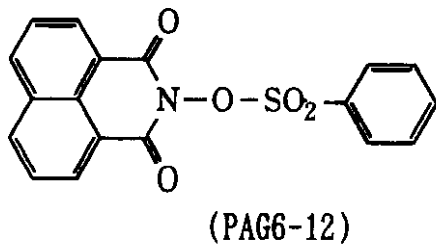
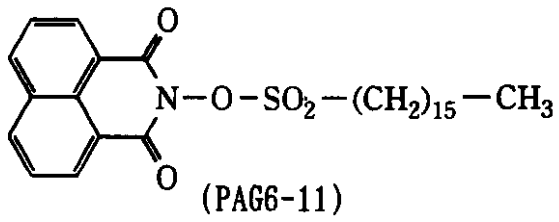
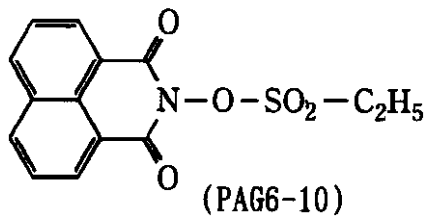
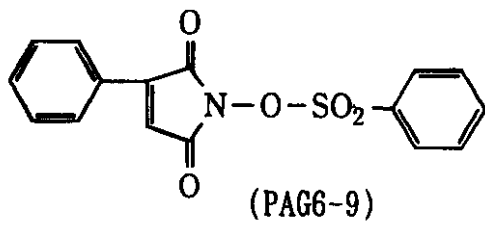
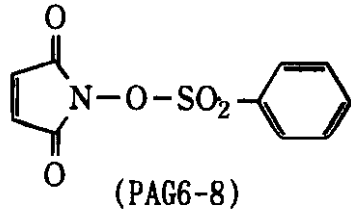
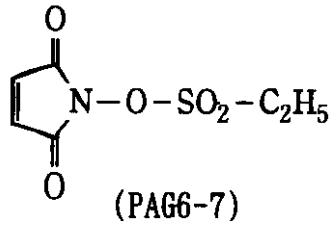
30



40

【 0 1 3 0 】

【 化 6 3 】



【 0 1 3 1 】

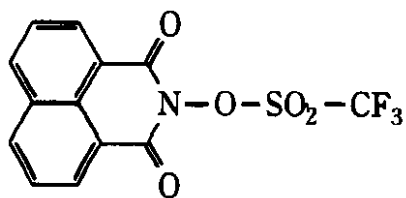
【 化 6 4 】

10

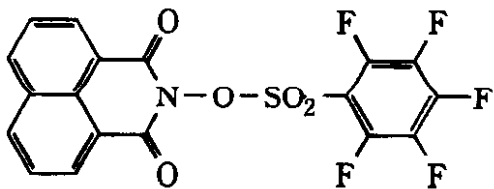
20

30

40

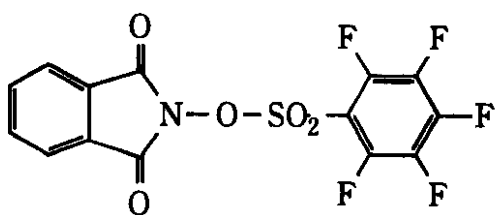


(PAG6-13)



(PAG6-14)

10

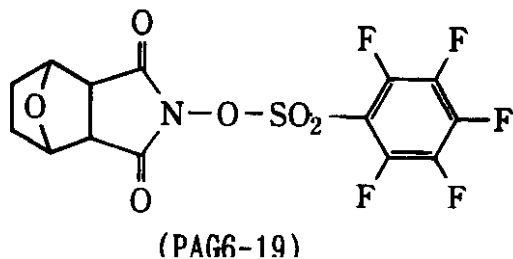
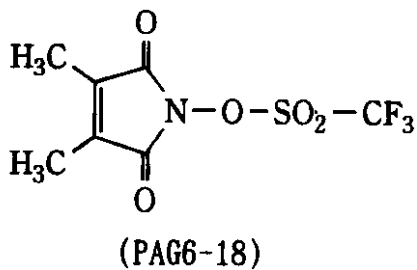
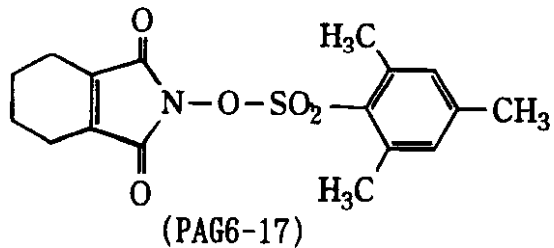
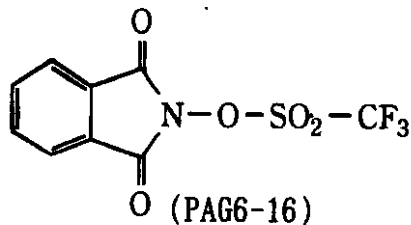


(PAG6-15)

20

【 0 1 3 2 】

【 化 6 5 】



【 0 1 3 3 】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、ボジ型レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常 0.001 ~ 40 重量% の範囲で用いられ、好ましくは 0.01 ~ 20 重量%、更に好ましくは 0.1 ~ 5 重量% の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001 重量% より少ないと感度が低くなり、また添加量が 40 重量% より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【 0 1 3 4 】

[5] 本発明に使用されるその他の成分

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

本発明で使用される酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば上記一般式 (XII)、(XIII) で示される酸分解性基を少なくとも 1 個有する分子量 3,000 以下の低分子化合物である。特に 220 nm 以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996) に記載されているコール酸誘導体の様な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として 3 ~ 50 重量% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 40 重量%、更に好ましくは 10 ~ 35 重量% の範囲である。

【 0 1 3 5 】

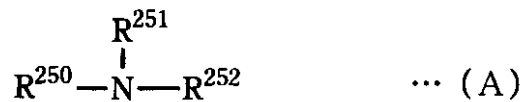
10

20

30

40

50

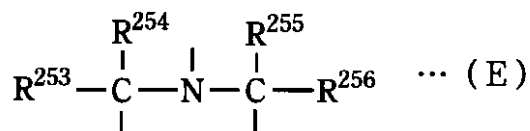


ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



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

30

【0140】

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピ

40

50

リジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

【0141】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量部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。

【0142】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

20

【0143】

露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような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は、具体的にはベンゾフェノン、p, p' - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントロン、アントロン、9 - エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン1, 2 - ベンズアンスラキノン、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノ、3, 3' - カルボニル - ビス(5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

30

また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光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。

40

【0144】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、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

50

メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0145】

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラドFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ-No.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

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。

【0146】

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後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

ここで、塗布後に乾燥・塗膜形成させるため加熱処理を行うことが好ましい。この加熱処理により前記成分(B)成分の樹脂と(C)成分の化合物が架橋構造を形成する。ここで、加熱温度としては80以上が好ましく、より好ましくは100以上、更に好ましくは120~160であり、加熱時間としては好ましくは30秒以上、より好ましくは1分以上、更に好ましくは1分~10分である。

また、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。

【0147】

本発明の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。

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

【 0 1 4 8 】

【 実施例 】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例 1 ~ 5 ではポジ型レジスト組成物に使用する (C) 成分の化合物を合成した。合成例 6 ~ 25 では同組成物に使用する (B) 成分の樹脂 (p - 1 ~ p - 20) を合成した。次いで実施例 1 ~ 3 でそれぞれを (A) 成分の化合物と組み合わせてポジ型レジスト組成物を調製し、そのうち実施例 1 ではその熱架橋性と光学濃度を測定した。実施例 2 では耐ドライエッチング性を測定した。実施例 3 では画像評価を行った。

合成例で合成した (C) 成分の化合物は既に例示列挙した化学式の中から選択した。 (B) 成分の樹脂 (p - 1 ~ p - 20) は、既に例示列挙した繰り返し単位を共重合させた。合成で選択した (C) 成分の化合物及び繰り返し単位は、例示列挙した化学式に付記してある記号 (d5 , a3 等) を引用する形で表示する。

10

【 0 1 4 9 】

[合成例 1 (C) 成分の化合物例 (d5) の合成]

NaH (含量 60%) 16.0 g (0.40 モル) を N , N - ジメチルアセトアミド 200 ml に分散し、これに 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン 48.0 g (0.20 モル) を室温にて添加し、更に 2 - クロロエチルビニルエーテル 42.6 g (0.40 モル) を 30 分かけて滴下した。その後 100 °C にて 5 時間加熱撹拌した。放冷後、反応混合物を水 1.5 L 中に投入し、酢酸エチル 500 ml にて抽出した。抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。乾燥した酢酸エチル溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー (充填剤 : シリカゲル、溶離液 : ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1) にて精製し、無色液体 39.7 g を得た。NMR 測定により、この液体が (C) 成分の化合物例 (d5) であることを確認した。

20

【 0 1 5 0 】

[合成例 2 (C) 成分の化合物例 (d35) の合成]

合成例 1 の 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンの代わりに、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 39.2 g (0.20 モル) を使用し、その他は合成例 1 と同様にして無色液体 34.2 g を得た。NMR 測定により、この液体が (C) 成分の化合物 (d35) であることを確認した。

30

【 0 1 5 1 】

[合成例 3 (C) 成分の化合物例 (d39) の合成]

合成例 1 の 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンの代わりに、1 , 3 - ジヒドロキシアダマンタン 33.6 g (0.20 モル) を使用し、その他は合成例 1 と同様にして無色液体 31.5 g を得た。NMR 測定により、この液体が (C) 成分の化合物 (d39) であることを確認した。

【 0 1 5 2 】

[合成例 4 (C) 成分の化合物例 (d20) の合成]

イソホロンジイソシアネート 44.5 g (0.20 モル) をジオキサン 200 ml に溶解し、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル 35.2 g (0.40 モル) を添加した。更に触媒として、ジブチル錫ラウリルエステル 0.2 g を添加し、100 °C にて 5 時間加熱撹拌した。放冷後、反応混合物を水 1.5 L 中に投入し、酢酸エチル 500 ml にて抽出した。抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。乾燥した酢酸エチル溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー (充填剤 : シリカゲル、溶離液 : ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1) にて精製し、白色固体 48.6 g を得た。NMR 測定により、この固体が (C) 成分の化合物例 (d20) であることを確認した。

40

【 0 1 5 3 】

[合成例 5 (C) 成分の化合物例 (d31) の合成]

5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸 36.4 g (0.20 モル) 、 2 - ヒドロキシエチルビニルスルホン 54.5 g (0.40 モル) を THF 300 ml に溶解した。この

50

溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド 8.2 g の THF 100 ml 溶液を 1 時間かけて滴下した。室温にて 3 時間攪拌し、更に 50 °C にて 3 時間攪拌した後、析出した固体を濾過した。濾液の THF 溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1）にて精製して、白色固体 52.4 g を得た。NMR 測定により、この固体が (C) 成分の化合物例 (d31) であることを確認した。

【0154】

[合成例 6 ((a2) / (a7) の構造単位を有する (B) 成分の樹脂 (p-1) の合成)]
六塩化タングステン 0.40 g (0.001 モル) を秤取し、窒素気流下クロロベンゼン 200 ml で溶解した。これにトリエチルアルミニウムの 15% トルエン溶液 2.28 g (0.003 モル) を窒素気流下、攪拌しながら滴下し、更に 2-カルボメトキシノルボルネン 152 g (1.00 モル) のクロロベンゼン溶液 300 ml を添加した。その後 30 °C にて 20 時間攪拌を続けた。反応溶液をメタノール 4 L 中に攪拌しながら投入し、ポリマーを析出させた。生成したポリマーを濾別し減圧下、40 °C にて乾燥し 144 g を得た。このポリマーを THF 500 ml に溶解し、触媒として Pd/C (10% Pd) 5 g を添加した。更にヒドラジン 1 水和物 80 g のエタノール 100 ml 溶液を添加し、80 °C にて 5 時間、加熱攪拌した。触媒を濾別後、反応溶液をメタノール 3 L 中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。

【0155】

生成したポリマーを濾別し減圧下、40 °C にて乾燥し 142 g を得た。このポリマー 15.4 g をメタノール 200 ml 中に分散し、25% テトラメチルアンモニウム OH 塩の水溶液を 18.3 g を添加し、5 時間加熱環流させた。反応液をメタノール / イオン交換水で希釈し、濃塩酸にて中和させた。析出したポリマーを濾別し、イオン交換水で十分に水洗した後、減圧下、40 °C にて乾燥した。白色の樹脂 ((B) 成分の樹脂 (p-1)) 13.5 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 5.4×10^3 であり、NMR 測定を行った結果、(a2) / (a7) の構造単位の比率がモル比で 55 / 45 であることを確認した。

【0156】

[合成例 7 ~ 13 ((B) 成分の樹脂 (p-2) ~ (p-8) の合成)]
以下、合成例 1 と同様にして (B) 成分の樹脂 (p-2) ~ (p-8) を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表 1 に示す。

【0157】

【表 1】

表 1. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	繰り返し構造単位 (モル%比)	重量平均分子量
7	(p-2)	(a3) / (a34) (50 / 50)	7.4×10^3
8	(p-3)	(a4) / (a33) (40 / 60)	6.5×10^3
9	(p-4)	(a12) / (a30) (50 / 50)	8.3×10^3
10	(p-5)	(a14) / (a43) (60 / 40)	9.6×10^3
11	(p-6)	(a15) / (a29) (50 / 50)	8.6×10^3
12	(p-7)	(a16) / (a32) / (a34) (30 / 35 / 35)	7.3×10^3
13	(p-8)	(a15) / (a37) (50 / 50)	12.2×10^3

【0158】

[合成例 14 ((a48) / (a51) の構造単位を有する (B) 成分の樹脂 (p-9) の合成)

]

塩化パラジウム 0.50 g と AgBF₄ 1.1 g をアセトニトリル 40 ml 中、室温にて 1 時間攪拌した。析出した固体を濾別した後、反応溶液を濃縮した。これに無水エチルエーテルを添加し、析出した黄色固体を濾別後、更にアセトニトリル/エチルエーテルにて再結晶することにより、付加重合触媒 [Pd(MeCN)₄](BF₄) 21.1 g を得た。同触媒 1.0 g をニトロメタン溶液 200 ml に溶解し、更に 2-カルボメトキシノルボルネン 30.4 g (0.20 モル) を添加した。その後室温にて 24 時間攪拌を続けた。反応溶液を減圧下濃縮し、得られたポリマーを更にアセトニトリルにて十分に洗浄した。乾燥後、このポリマーをメタノール 200 ml 中に分散し、25% テトラメチルアンモニウム OH 塩の水溶液を 36.5 g を添加し、5 時間加熱環流させた。反応液をメタノール/イオン交換水で希釈し、濃塩酸にて中和させた。

10

【0159】

析出したポリマーを濾別し、イオン交換水で十分に水洗した後、減圧下、40℃にて乾燥した。白色の樹脂((B)成分の樹脂(p-9)) 26.7 g を得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(M_w:ポリスチレン換算)で 8.4×10^3 であり、NMR 測定を行った結果、(a48)/(a51)の構造単位の比率がモル比で 52/48であることを確認した。

【0160】

[合成例 15 ~ 20((B)成分の樹脂(p-10) ~ (p-15)の合成)]

以下、合成例 14 と同様にして(B)成分の樹脂(p-10) ~ (p-15)を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表 2 に示す。

20

【0161】

【表 2】

表 2. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	繰り返し構造単位 (モル%比)	重量平均分子量
15	(p-10)	(a49)/(a51) (50/50)	9.4×10^3
16	(p-11)	(a50)/(a51) (55/45)	8.6×10^3
17	(p-12)	(a48)/(a53) (50/50)	8.2×10^3
18	(p-13)	(a50)/(a54) (50/50)	7.8×10^3
19	(p-14)	(a55)/(a69) (50/50)	6.9×10^3
20	(p-15)	(a51)/(a55)/(a71) (35/30/35)	9.5×10^3

30

【0162】

[合成例 21((a46)/(b14)の構造単位を有する(B)成分の樹脂(p-16)の合成)]

]

ノルボルネン 47.1 g (0.50 モル) / 無水マレイン酸 49.0 g (0.50 モル) を THF 300 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、65℃にて重合開始剤 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名 V-65) 1.0 g を添加した。反応開始 2 時間及び 4 時間後に同開始剤各々 1.0 g を追加した。更に 3 時間反応後、90℃に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 4 L に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥した。このポリマー 19.2 g を N,N-ジメチルアセトアミド 100 ml に溶解し、シクロヘキサノール 11.0 g (0.11 モル) 及びピリジン 23.7 g (0.30 モル) を添加し、90℃にて 3 時間加熱攪拌した。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。

40

50

【0163】

得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥した結果、白色樹脂27.5gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で 14.5×10^3 であった。またNMR測定を行った結果、(a46)/(b14)の構造単位の比率がモル比で50/50であることを確認した。

[合成例22~25((B)成分の樹脂(p-17)~(p-20)の合成)]

以下、合成例21と同様にして(B)成分の樹脂(p-17)~(p-20)を合成した。構造、組成比及び分子量を下記表3に示す。

【0164】

【表3】

10

表3. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	使用したモノマー (モル%比)	重量平均分子量
22	(p-17)	(a49)/(b14) (50/50)	15.4×10^3
23	(p-18)	(a71)/(b13) (50/50)	19.6×10^3
24	(p-19)	(a49)/(a55)/(b14) (25/25/50)	17.8×10^3
25	(p-20)	(a56)/(b13)/(c1) (35/35/30)	14.9×10^3

20

【0165】

[実施例1(熱架橋性と光学濃度の測定)]

表4に示す(B)成分の樹脂1.0gと(C)成分の化合物0.35g及びトリフェニルスルホニウムトリフレート0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.0gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにて石英ガラス基板上に均一に塗布し、130℃で2分間ホットプレート上で加熱を行い、1μmのレジスト膜を形成させた。

得られた膜の架橋性を確認する為、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬させた。何れも膜減りは5%以下であり、架橋により十分に効果していることが判った。

30

またこれらの膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193nmの光学濃度は表4に示す通りであった。

【0166】

【表4】

表4. 本発明の樹脂の光学濃度測定結果

本発明の樹脂	本発明の化合物 (c)	193nmの光学濃度 (μm)
(p-1)	(d5)	0.31
(p-3)	(d8)	0.33
(p-5)	(d18)	0.33
(p-6)	(d21)	0.33
(p-9)	(d22)	0.31
(p-10)	(d5)	0.32
(p-12)	(d35)	0.33
(p-16)	(d39)	0.31
(p-17)	(d42)	0.32
(p-19)	(d45)	0.33
ポリ (ヒドロキシスチレン) (比較例)		1.5以上

10

20

【0167】

表4の結果から、(B)成分の樹脂の光学濃度測定値は比較例のポリ(ヒドロキシスチレン)(重量平均分子量 15.1×10^3)の値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。

【0168】

〔実施例2(耐ドライエッチング性の測定)〕

上記実施例1で示された本発明の組成物を実施例1と同様にして、シリコン基板上に均一に塗布し、130℃で2分間ホットプレート上で加熱を行い、0.7 μm のレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、 CF_4 / O_2 (8/2)のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表5に示す通りであった(エッチング条件: Power = 500W、Pressure = 4.6Pa、Gas Flow Rate = 10sccm)。

30

【0169】

【表5】

表5. 本発明の樹脂の耐ドライエッチング速度測定結果

本発明の樹脂	本発明の化合物 (c)	エッチング速度 (Å/min)
(p-2)	(d5)	670
(p-3)	(d8)	710
(p-5)	(d18)	690
(p-6)	(d21)	680
(p-7)	(d22)	700
(p-10)	(d5)	710
(p-12)	(d35)	690
(p-15)	(d39)	670
(p-17)	(d42)	680
(p-19)	(d45)	720
ポリ (メチルメタクリレート) (比較例)	—	1250

10

20

【0170】

表5の結果から、(B)成分の樹脂のエッチング速度は比較例のポリ(メチルメタクリレート)(重量平均分子量 35.5×10^3)の値より小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが判る。

【0171】

〔実施例3(画像評価)〕

表6に示す(B)成分の樹脂1.0gと(C)成分の化合物0.35g及びトリフェニルスルホニウムトリフレート0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.0gに溶解し、0.2 μ mのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、130で2分間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μ mのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、ArFエキシマーレーザー光(193nm)を照射した。露光後直ぐに110で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液で23下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、得られたパターンの形状を走査型電子顕微鏡にて観察し、矩形なものを良好とした。

30

【0172】

感度を0.35 μ mのマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。解像度は0.35 μ mのマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。

40

これらのパターン形状、感度、解像度の結果を下記表6に示す。

【0173】

【表6】

表6. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状

本発明の樹脂	本発明の化合物(c)	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	パターンの形状
(p-2)	(d5)	3.4	0.25	良好
(p-3)	(d18)	3.5	0.25	良好
(p-6)	(d22)	3.7	0.25	良好
(p-7)	(d5)	3.3	0.25	良好
(p-12)	(d35)	3.5	0.25	良好
(p-15)	(d39)	3.3	0.25	良好
(p-17)	(d42)	3.6	0.25	良好

10

【0174】

表6に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。

20

表6をみると、本発明の(B)成分の樹脂と化合物を使用したレジストは、高感度で解像度が良好であり、またパターン形状が良好であることが判るが、また、従来使用されてきた濃度の現像液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)により、見事に現像でき、膜減り、密着性の劣化等は発生せず、良好なパターン形状と優れた感度、解像度が得られたことも判る。

【0175】

【発明の効果】

以上に示した様に、本発明は、(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B)主鎖に脂環式基を有し、且つカルボキシル基を有するポリシクロオレフィン樹脂、及び(C)一般式(I)で表される基を少なくとも2個有する化合物を含有するから、220nm以下の露光光源、特にArFエキシマレーザー光(193nm)の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することができる。

30

すなわち、遠紫外光である220nm以下の露光光源の使用時に高い透過性を有し、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ基板との密着性が良好で、従来のレジストに使用していた現像液(例えば2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対しても良好な現像性を示す。半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

(74)代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(72)発明者 青合 利明

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 佐藤 健一郎

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 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平10-312060(JP,A)

特開平9-62006(JP,A)

特開平6-230574(JP,A)

特開平7-234511(JP,A)

特開平7-252324(JP,A)

特開平7-199467(JP,A)

特開平7-146552(JP,A)

特開平8-305025(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027