

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3995369号
(P3995369)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int.C1.

F 1

G03F 7/039 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)G03F 7/039 601
H01L 21/30 502R

請求項の数 7 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願平11-240600
 (22) 出願日 平成11年8月26日(1999.8.26)
 (65) 公開番号 特開2000-231194 (P2000-231194A)
 (43) 公開日 平成12年8月22日(2000.8.22)
 審査請求日 平成16年10月26日(2004.10.26)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-347193
 (32) 優先日 平成10年12月7日(1998.12.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

一般式(I) -SO₂-O-R

(ここでRは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基又はアルケニル基を表す。但し、Rは、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を含まない。)で表される基を含む繰り返し単位を含有し、且つ

-COOA⁰又は-O-B⁰基で示される酸の作用により分解する基を含有し、(ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶基もしくはラクトン基を示す。B⁰は、-A⁰又は-CO-O-A⁰基を示す。R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基、環状アルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹～R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹～R⁰³、及びR⁰⁴～R⁰⁶の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。)

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(酸分解性樹脂)を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】

酸分解性樹脂中、一般式(I)で表される基を含む繰り返し単位の含有量が、全単量体繰り返し単位中0.005～40モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型

フォトレジスト組成物。

【請求項 3】

酸分解性樹脂中、一般式(Ⅰ)で表される基を含む繰り返し単位の含有量が、全単量体繰り返し単位中0.01~30モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

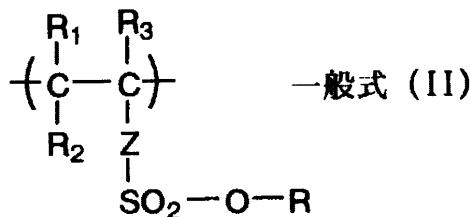
【請求項 4】

酸分解性樹脂中、一般式(Ⅰ)で表される基を含む繰り返し単位の含有量が、全単量体繰り返し単位中0.02~20モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

酸分解性樹脂が、下記一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



10

20

一般式(Ⅱ)に於いて、

Rは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基又はアルケニル基を表す。但し、Rは、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を含まない。

R₁~R₃は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は-SO₂-O-Rで表される基を表す。

Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基又はこれらを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。

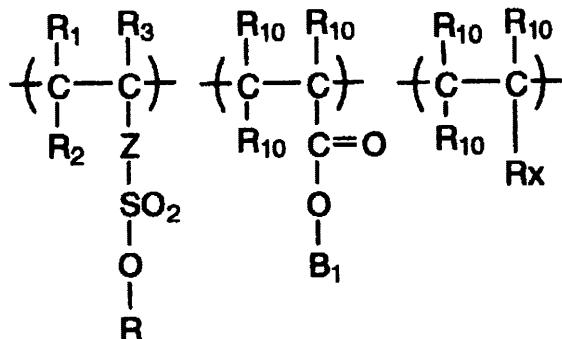
【請求項 6】

30

酸分解性樹脂が、下記一般式(Ⅰa)で示される重合体、一般式(Ⅰb)で示される重合体又は一般式(Ⅰc)で示される重合体であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化2】

一般式(Ⅰa)



40

一般式(Ⅰa)に於いて、

Rは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基又はアルケニル基を表

50

す。但し、Rは、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を含まない。

$R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は $-S$ O_2 、 $-O-R$ で表される基を表す。

Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基又はこれらを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。

B₁ は、1価の脂環式基を表す。

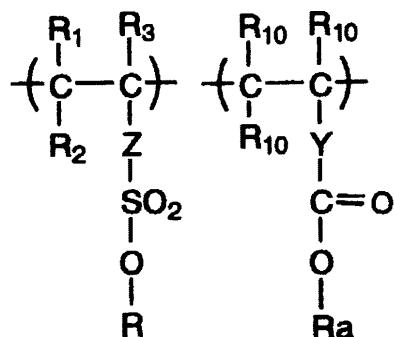
R_xは、酸分解性基を表す。

R_{10} は、水素原子あるいは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。式中の複数の R_{10} は、各々同じでも異なっていてもよい。

【化 3】

10

一般式 (Ib)



20

一般式(Ib)に於いて、

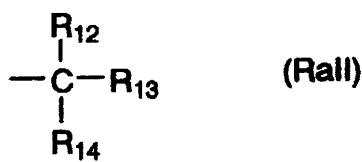
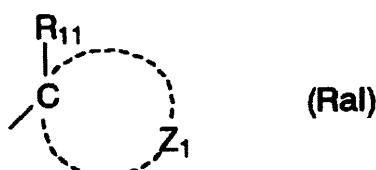
$R_1 \sim R_3$ 、 R 、 Z 及び R_{10} は、各々一般式（I a）のものと同義である。

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

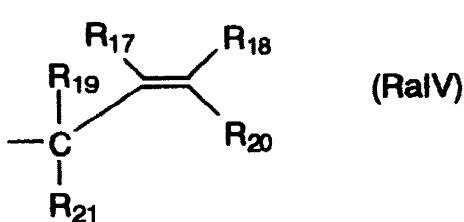
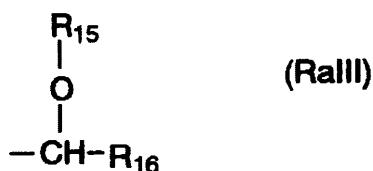
Ra は、下記式 (RaI) ~ (RaVI) で表される基のうち少なくとも 1 つの基を表す。

30

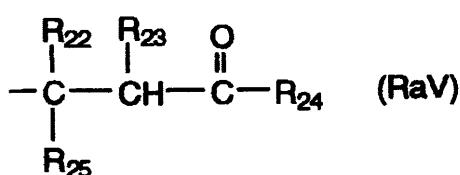
【化4】



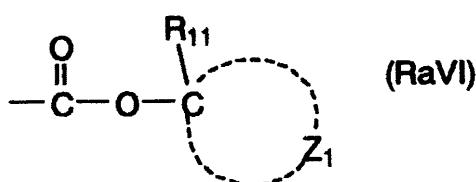
10



20



30



式 (RaI) ~ (RaVI) に於いて、

40

R_{11} は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又は sec-ブチル基を表し、 Z_1 は、炭素原子とともに脂環式基を形成するのに必要な原子団を表す。

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

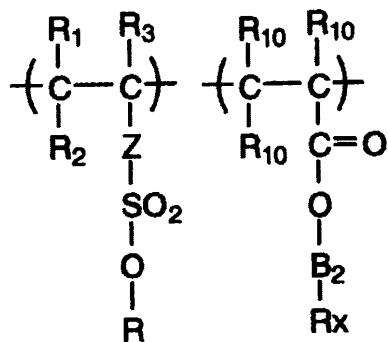
$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式基を表す。

50

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式基を表す。

【化 5】

一般式 (Ic)



10

一般式 (Ic) に於いて、

$R_1 \sim R_3$ 、 R 、 Z 及び R_{10} は、一般式 (Ia) のものと同義である。

20

B_2 は、脂環式基を含む 2 倍のアルキレン基又は脂環式基を表す。

Rx は、酸分解性基を表す。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物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、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、感度と疎密依存性に優れたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、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。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl, KrF, ArF など) を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学增幅系レジストがある。

40

【0003】

一般に化学增幅系レジストは、通称 2 成分系、2.5 成分系、3 成分系の 3 種類に大別することができる。2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5 成分系はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】

50

上記化学增幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマ-に保護基としてアセタ-ル基やケタ-ル基を導入したポリマ-を用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などがその例である。そのほかt-ブトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに提案されている。

【0005】

一方、ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号などがある。中でも特開平6-289615ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0006】

さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られないのが実情である。

【0007】

更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。

特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0008】

化学增幅系フォトレジストにおいて、上記のように酸分解性基を含有する樹脂が種々の検討されてきたが、未だ改善の余地が存在した。

例えば、最近のデバイスの傾向として種々なパターンが含まれるため、レジストには種々な性能が求められている。その1つとして疎密依存性がある。即ち、デバイスには、ラインの密集する部分と、逆にライン部分と比較してスペースが広いパターン、さらに孤立ラインが存在する。このため、種々のラインを高い再現性をもつて解像することは重要である。しかしながら、上記種々のラインを再現することは、光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによるその解決方法は明確でないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにKrF又はArFエキシマレーザー光を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、高い感度を有し、現像残さが少なく、疎密依存性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学增幅系におけるレジスト液の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

(1) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

一般式(I)



10

20

30

40

50

(ここでRは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基又はアルケニル基を表す。)で表される基を含む繰り返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

上記一般式(I)で表される基を含む繰り返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(酸分解性樹脂ともいう)

本発明における酸分解性樹脂は、-SO₂-O-Rで表される基を少なくとも1個有することが特徴である。

10

【0012】

一般式(I)において、Rのアルキル基としては、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。環状のアルキル基としては、炭素数3~30個のものが挙げられ、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。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、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基、テトラヒドロピラニル基、モルホリノ基等を挙げることができる。

20

アルケニル基としては、炭素数2~6個のアルケニル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。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、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は酸素原子を含んでいてもよい。

【0013】

30

上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基あるいはアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アリール基としては、炭素数6~10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

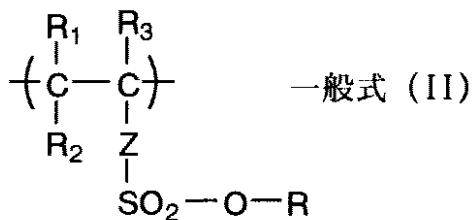
40

【0014】

上記一般式(I)で示される基を含む繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式(II)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0015】

【化1】



【0016】

一般式 (II) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は $\text{SO}_2 - \text{O} - \text{R}$ で表される基を表す。Z は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基又はこれらを 2 つ以上組み合わせた 2 倍の基を表す。R は前記と同義である。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のアルキル基、ハロゲン原子としては、前記 R の具体例と各々同じものを挙げることができる。

【0017】

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



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

【0018】

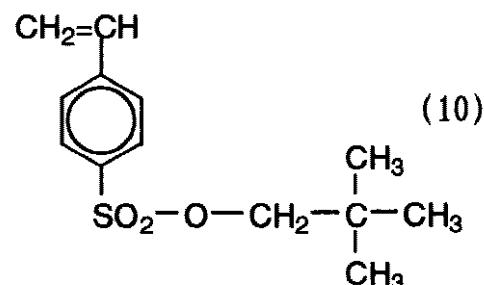
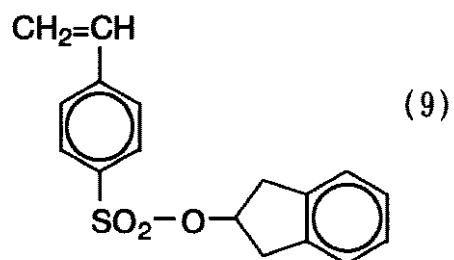
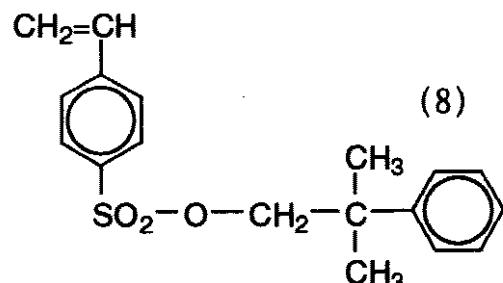
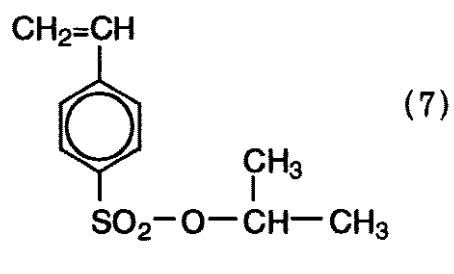
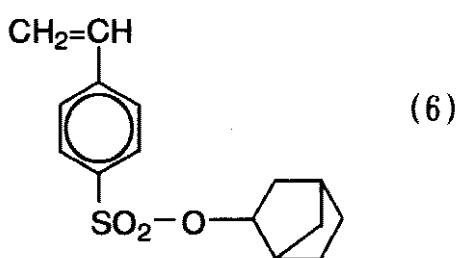
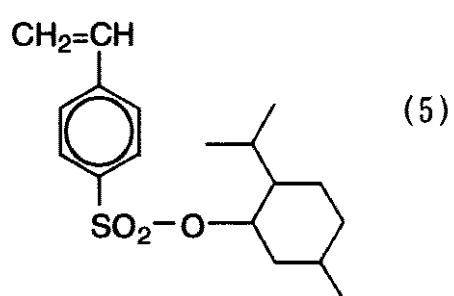
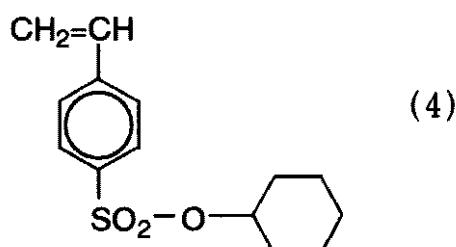
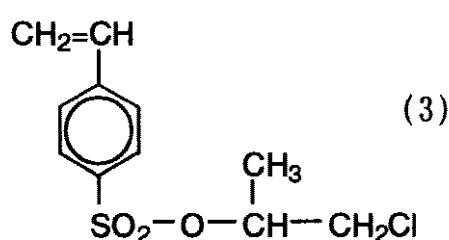
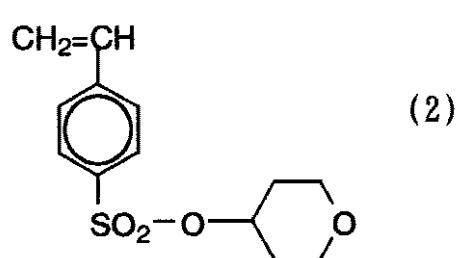
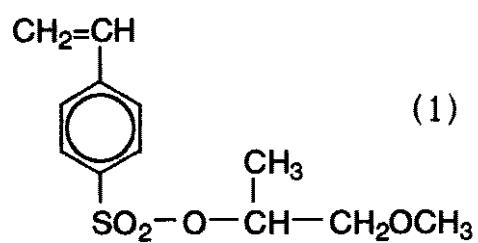
上記アリーレン基、置換アリーレン基のアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 10 個のものが挙げられ、具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。置換アリーレン基の置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

【0019】

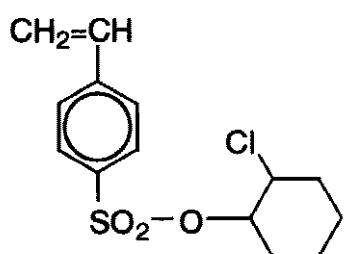
以下、一般式 (I) で示される基を含む繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。しかし、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0020】

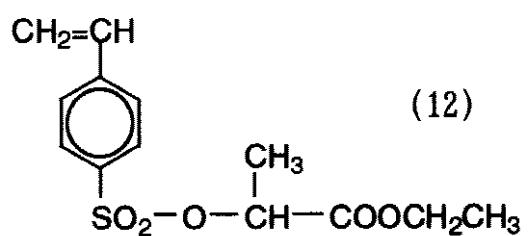
【化2】



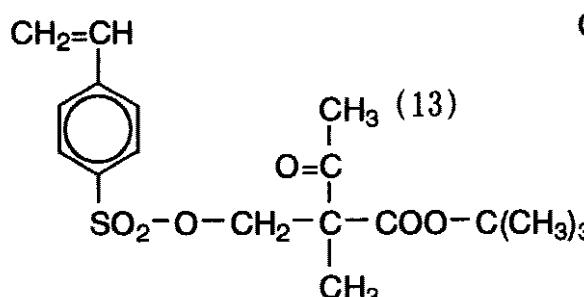
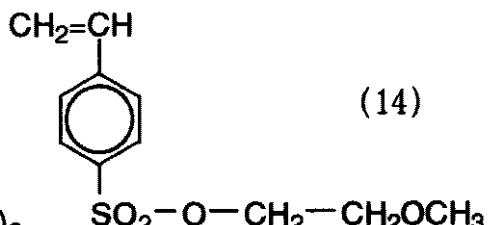
【 0 0 2 1 】
【 化 3 】



(11)

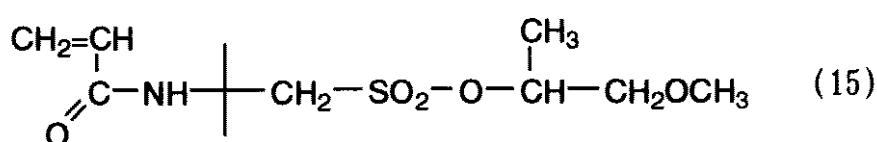


(12)

CH₃
O=C
|
CH₃ (13)

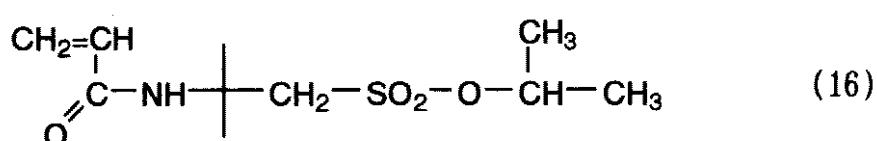
(14)

10

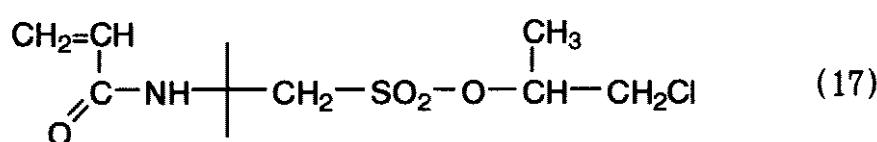


(15)

20

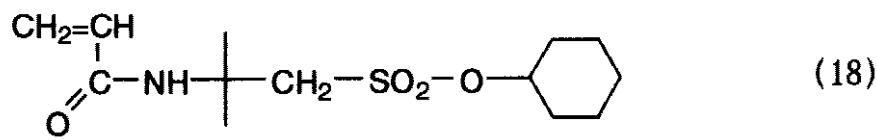


(16)

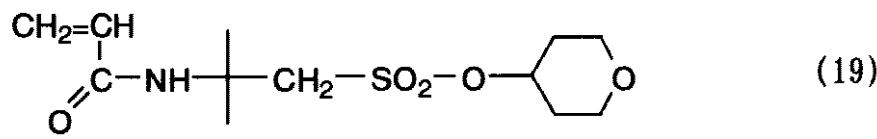


(17)

30

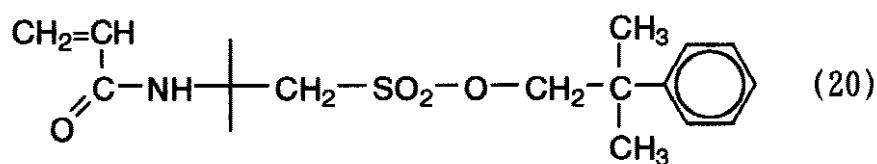


(18)



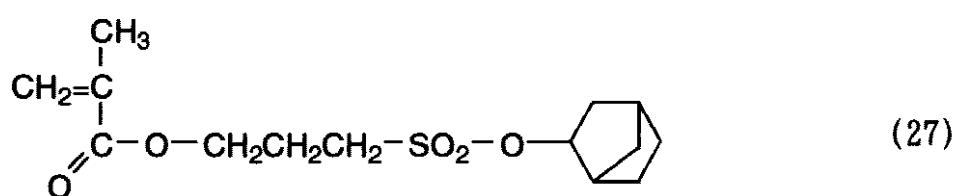
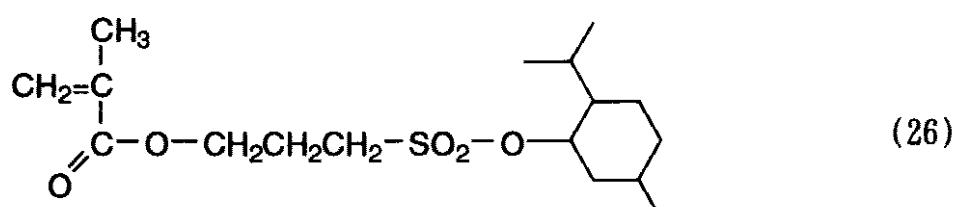
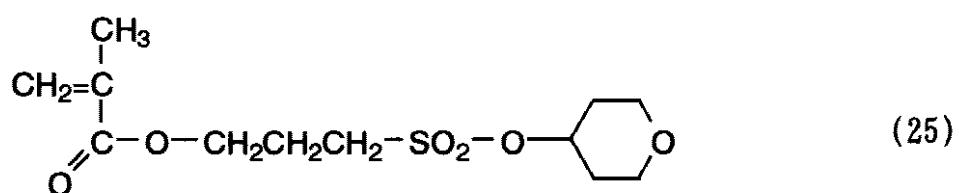
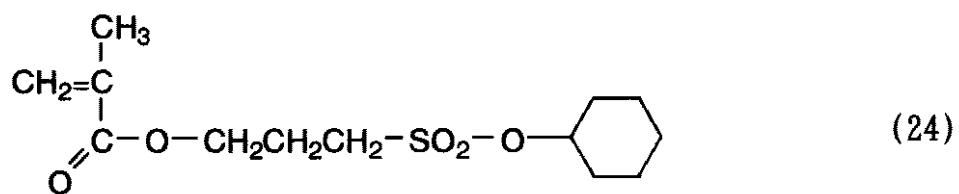
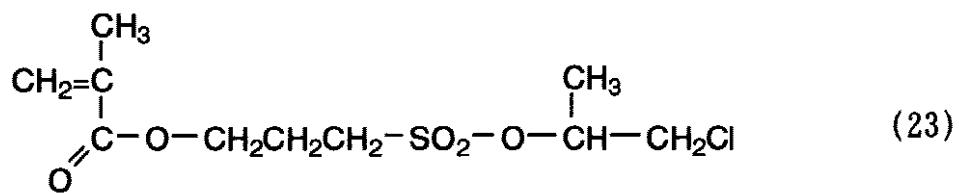
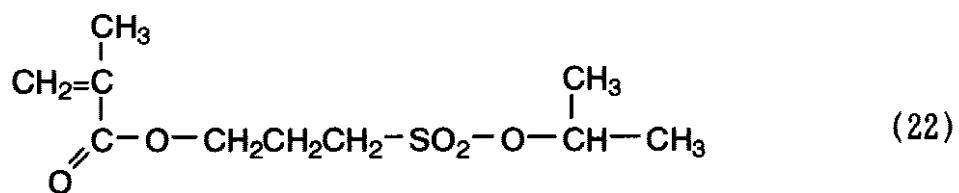
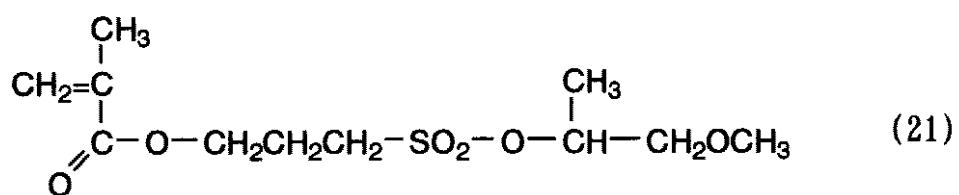
(19)

40



(20)

【 0 0 2 2 】
【 化 4 】



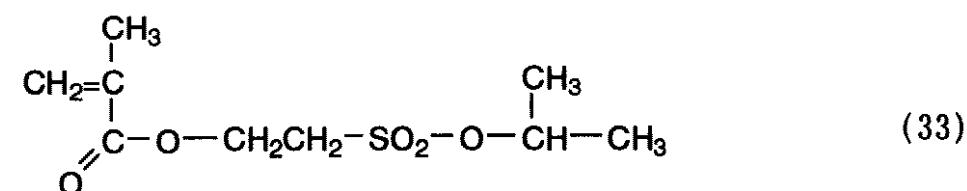
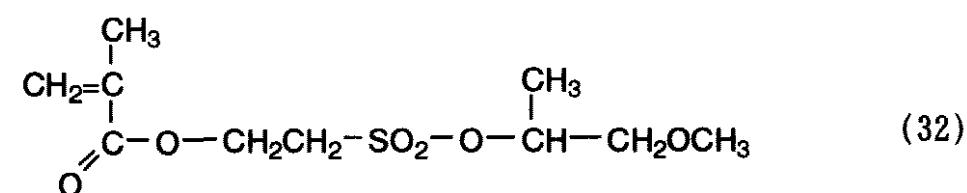
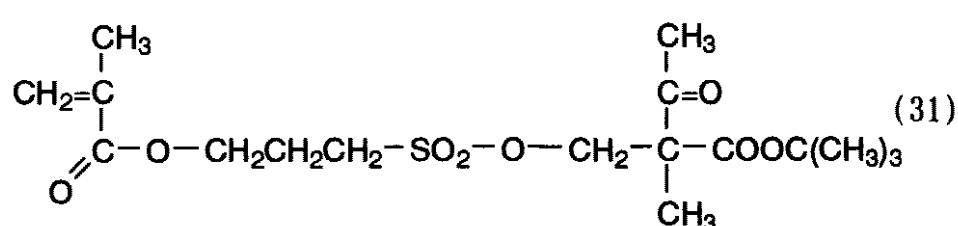
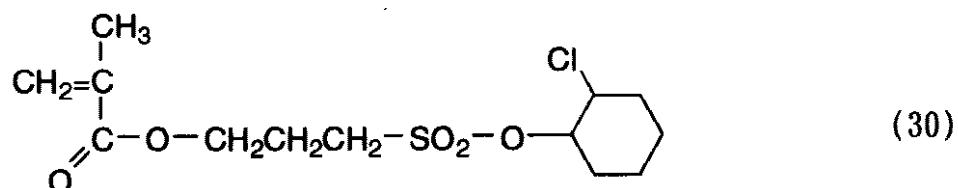
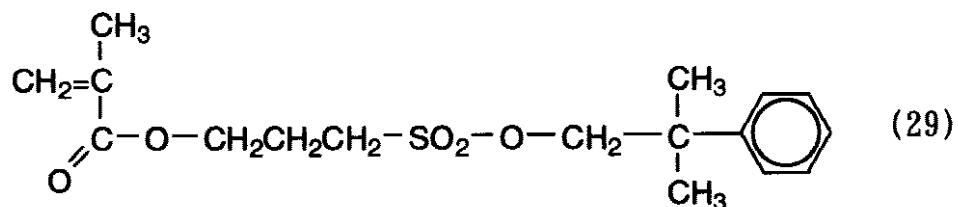
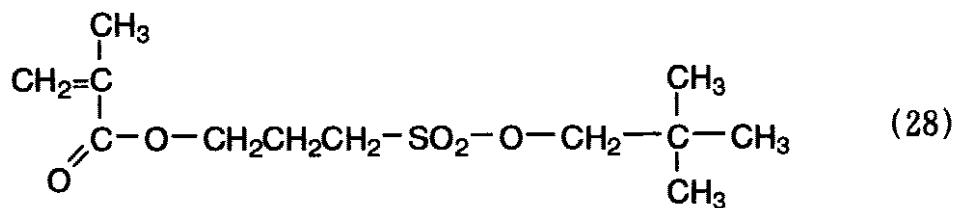
【 0 0 2 3 】
【 化 5 】

10

20

30

40



【 0 0 2 4 】

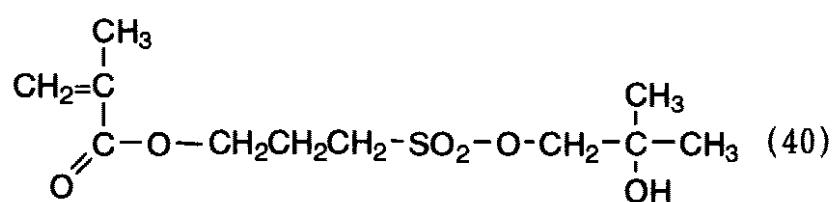
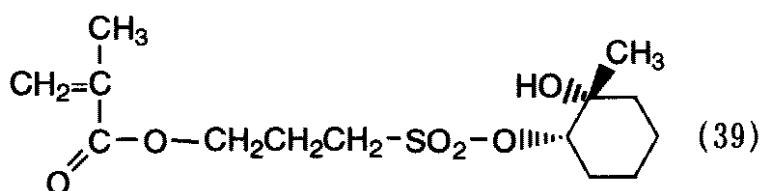
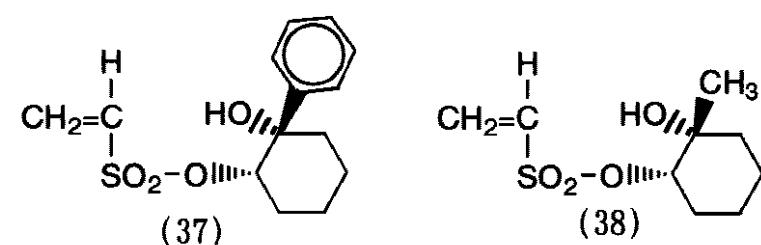
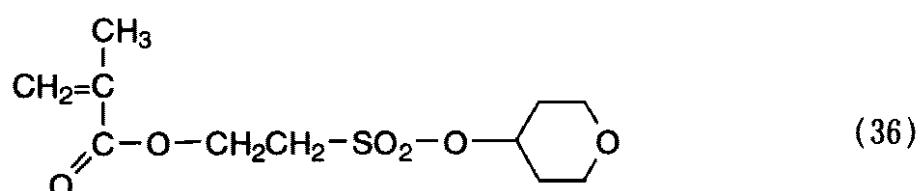
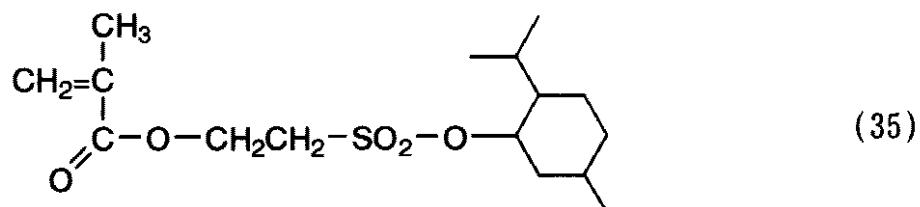
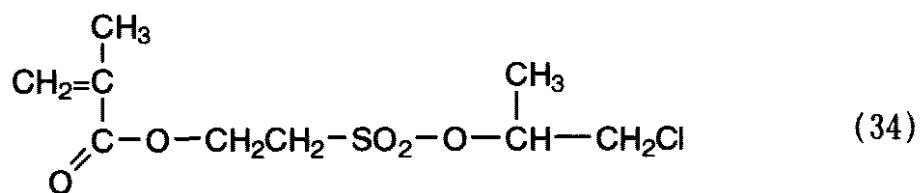
【 化 6 】

10

20

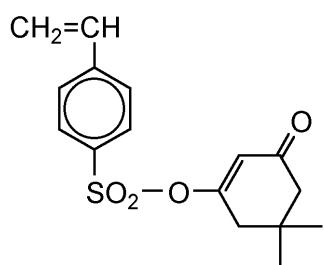
30

40

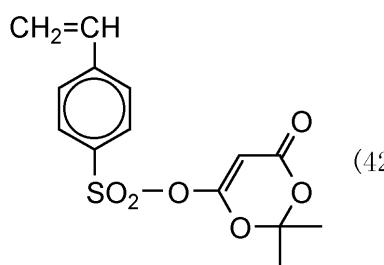


【 0 0 2 5 】

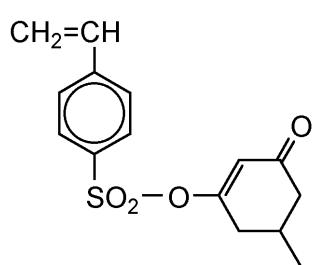
【化 7】



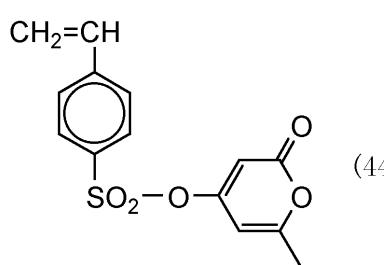
(41)



(42)

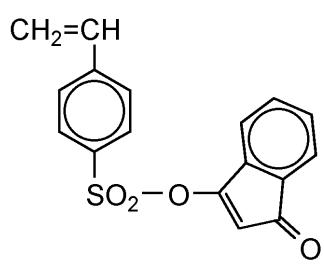


(43)

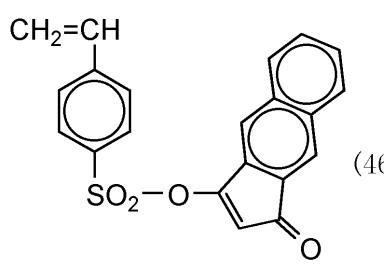


(44)

10

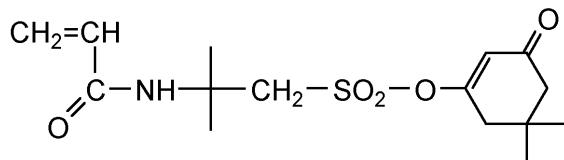


(45)

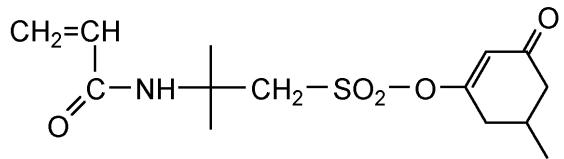


(46)

20

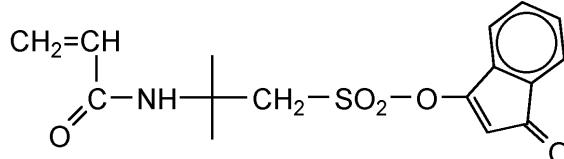


(47)



(48)

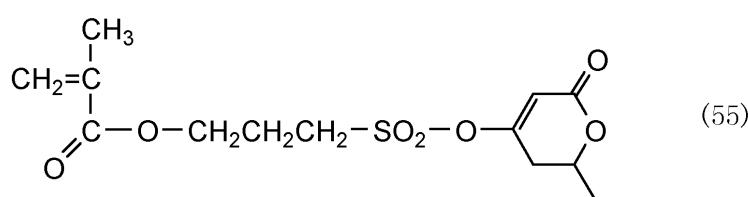
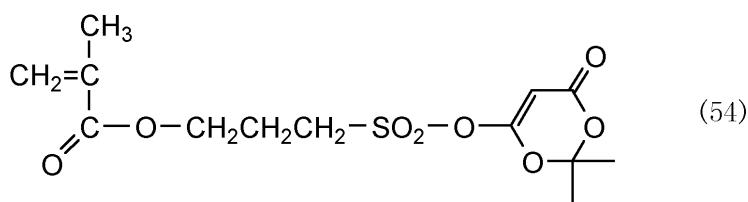
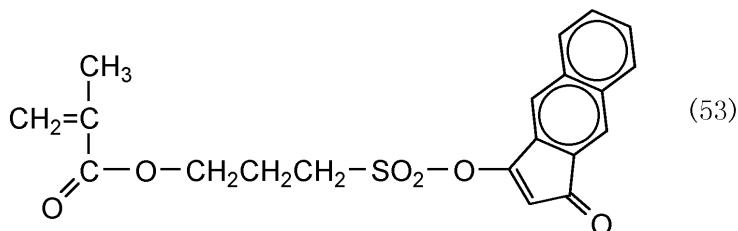
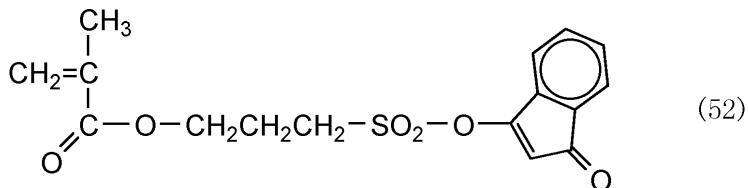
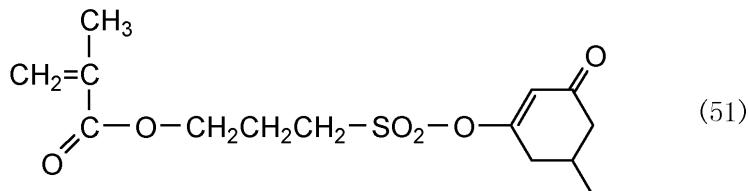
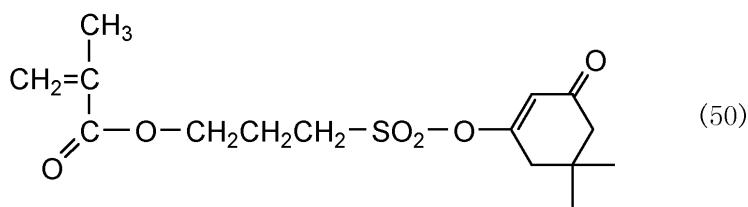
30



(49)

【 0 0 2 6 】

【 化 8 】



【 0 0 2 7 】

本発明に係わる酸分解性樹脂には、酸の作用により分解する基（酸分解性基ともいう）を含有する。

酸の作用により分解する基としては、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基で示される基を挙げることができる。更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A_r-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-C(R^{04})(R^{05})$ 、 $-O-R^{06}$ 基もしくはラクトン基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異しても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基、環状アルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は単結合もしくは置換基を有していても良い

40

50

2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0028】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。環状のアルキル基としては、炭素数3~30個のものが挙げられ、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、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げができる。アラルキル基としては、炭素数7~20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

【0029】

また、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、上記のアルキル基、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・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、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、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアニル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げができる。

また、上記ラクトン基としては、下記構造のものが挙げられる。

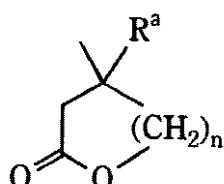
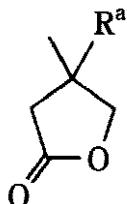
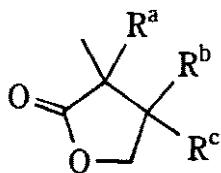
【0030】

【化9】

10

20

30



【0031】

上記式中、R^a、R^b、R^cは各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。nは、2から4の整数を表す。

【0032】

露光用の光源としてArFエキシマレーザーを使用する場合には、酸の作用により分解する基として、-C(=O)-X₁-R₀で表される基を用いることが好ましい。ここで、R₀としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基、上記ラクトン基等を挙げができる。X₁は、酸素原子、硫黄原子を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0033】

上記一般式(I)で示される基と酸分解性基を少なくとも含有する樹脂としては、露光光源によってその構造を選択する必要がある。

露光光源が、波長248nmのKrFエキシマレーザー光の場合には、樹脂に含有する主たる繰り返し単位として、スチレン系の繰り返し単位のようなベンゼン環を有する繰り返し単位を用いることが好ましい。

露光光源が、波長193nmのArFエキシマレーザー光の場合には、ベンゼン環を有する繰り返し単位を用いることはできないので、樹脂に含有する主たる繰り返し単位として、主鎖又は側鎖に脂環式構造を含むものが好ましい。

【0034】

露光光源が、波長248nmのKrFエキシマレーザー光の場合に用いることが好ましい酸分解性樹脂について説明する。

一般式(I)で示される繰り返し単位と酸の作用により分解する基を側鎖に有する母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH、好ましくは-R⁰-COOHもしくは-A_r-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

10

20

30

40

50

【0035】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が35%以上である。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o- , m- あるいはp-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0036】

本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0037】

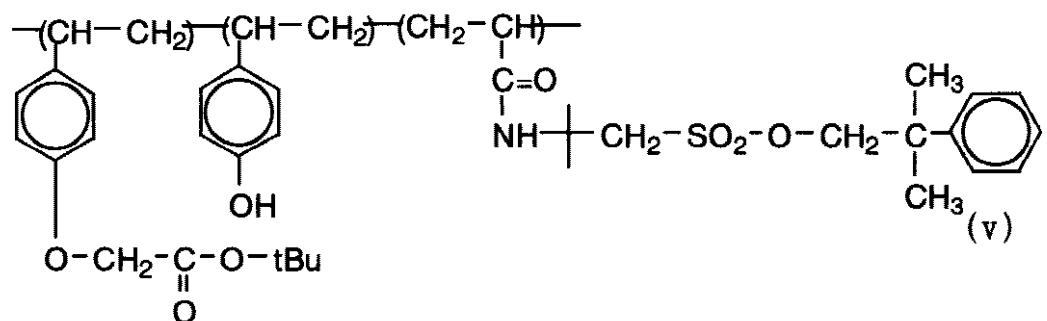
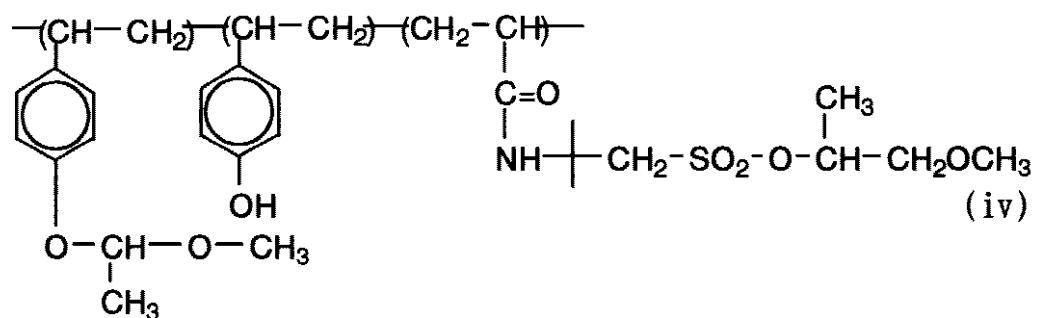
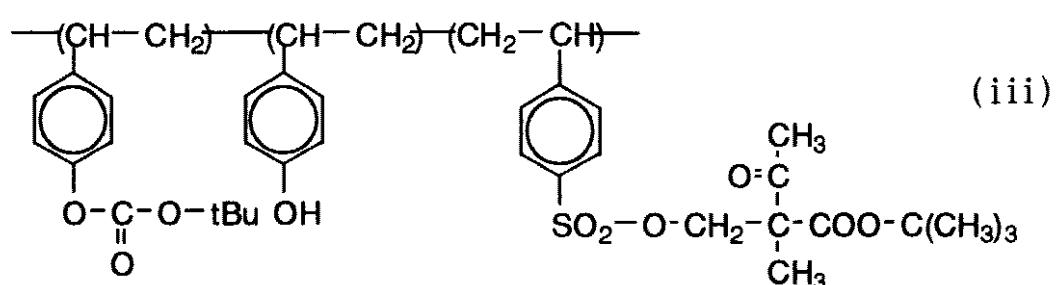
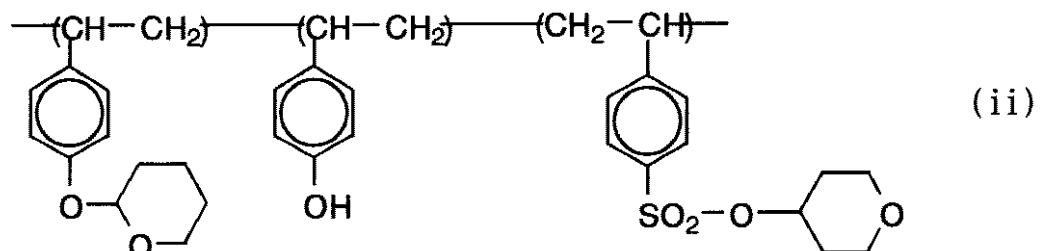
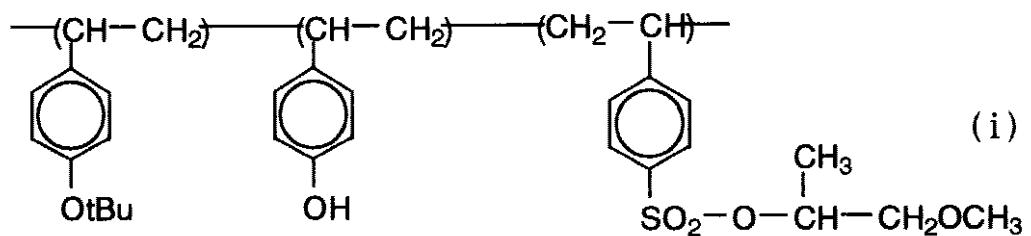
露光光源が、波長248nmのKrFエキシマレーザー光の場合に好ましく用いることができる酸分解性樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0038】

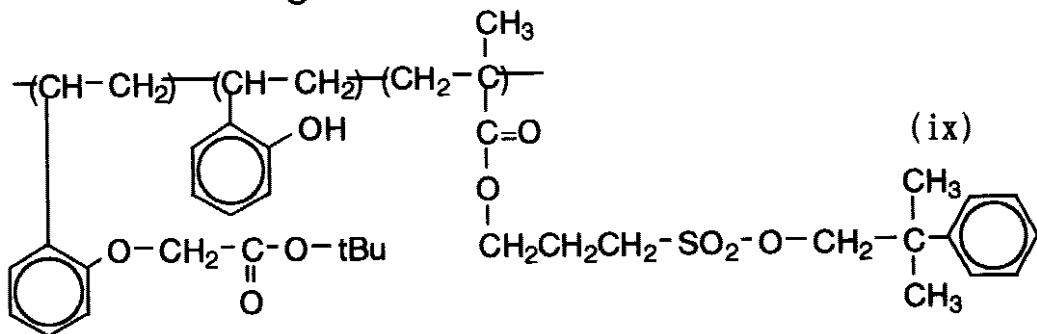
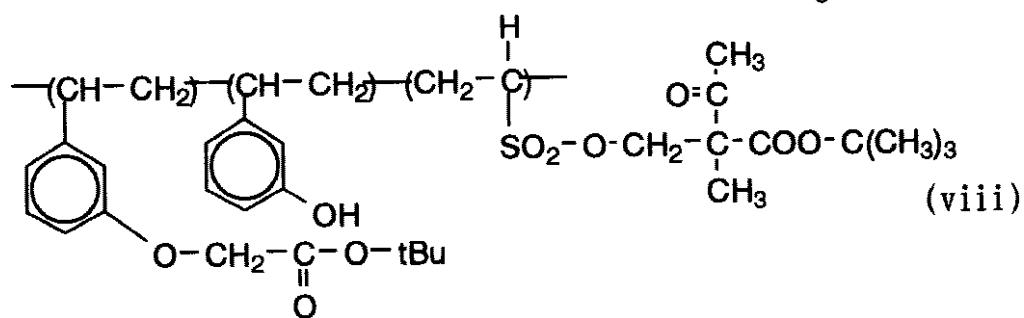
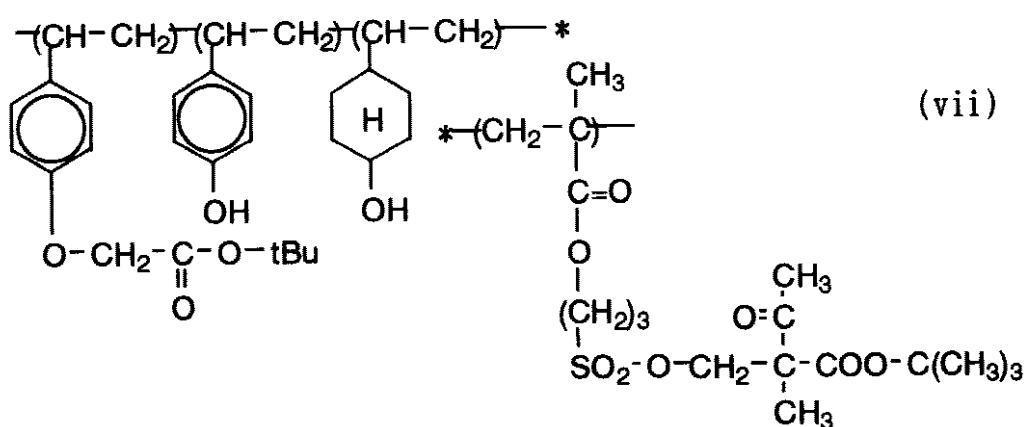
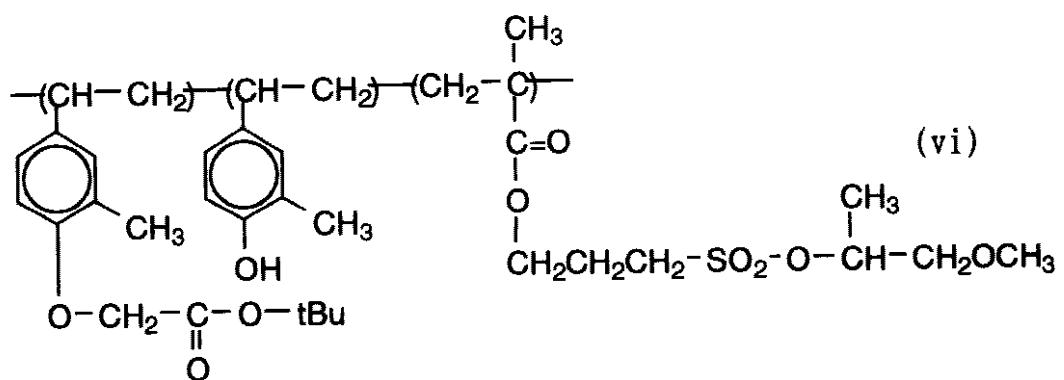
【化10】

10

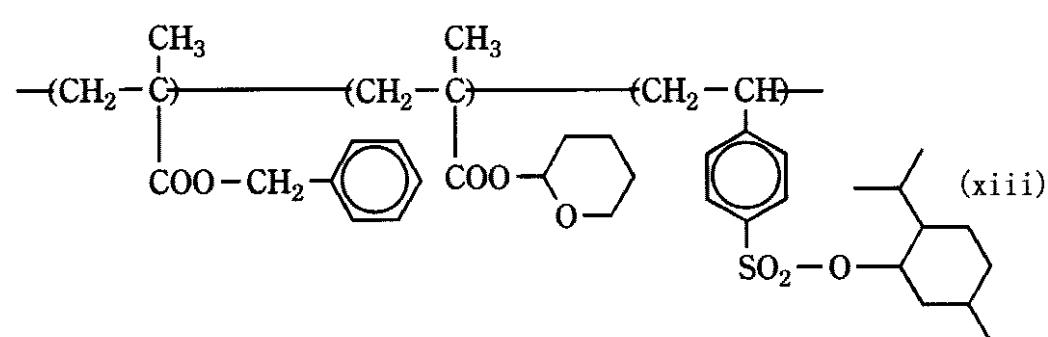
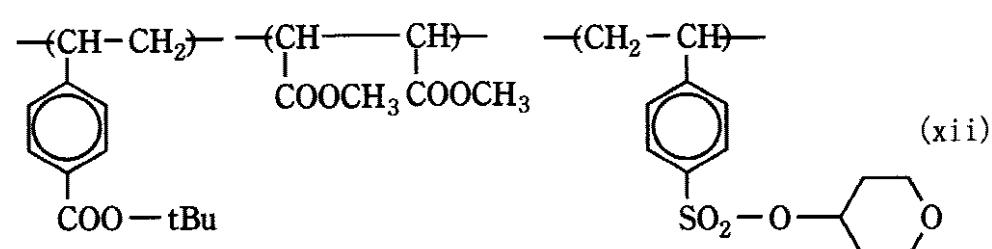
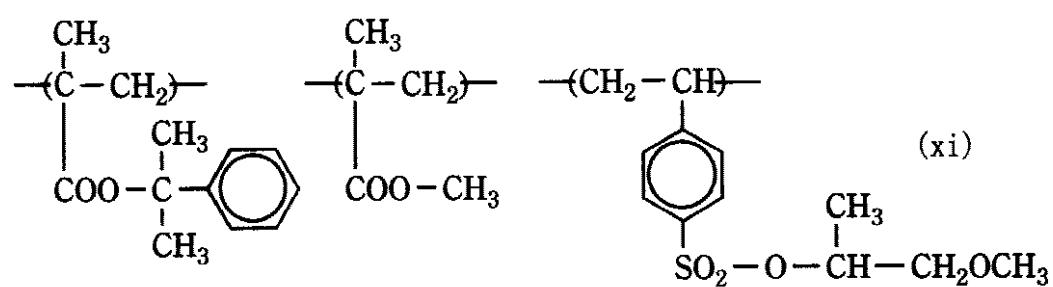
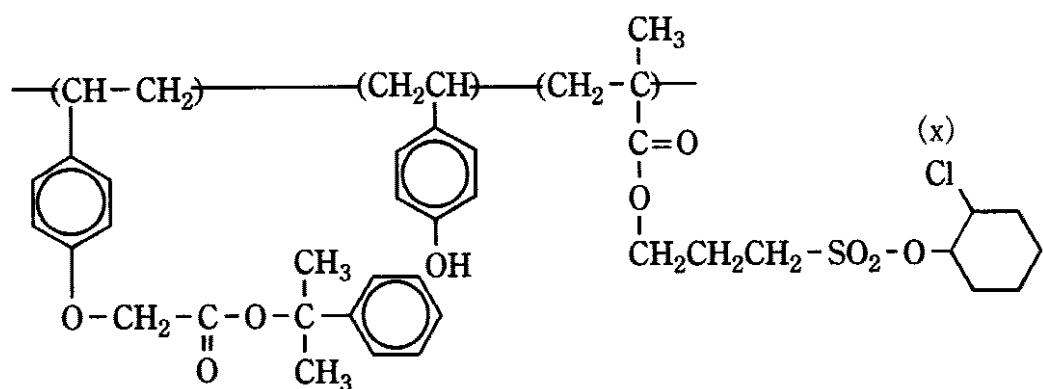
20



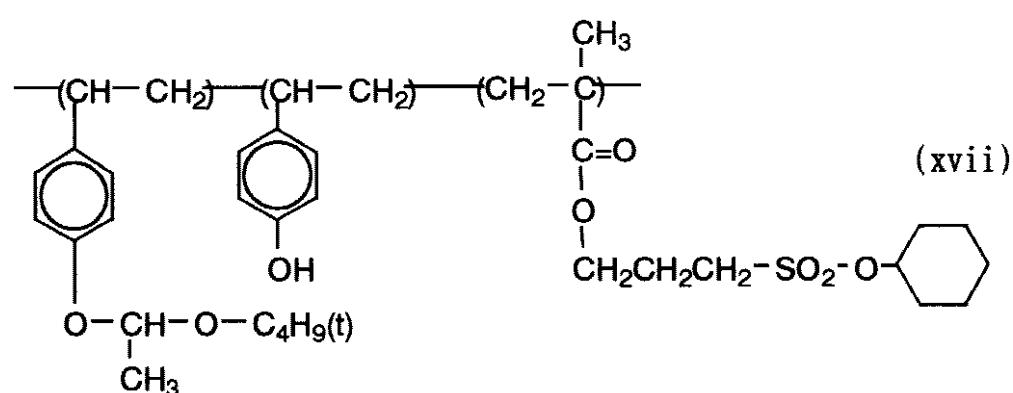
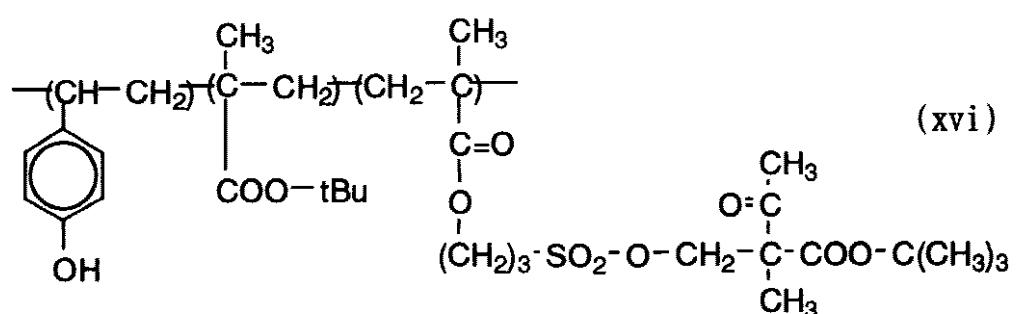
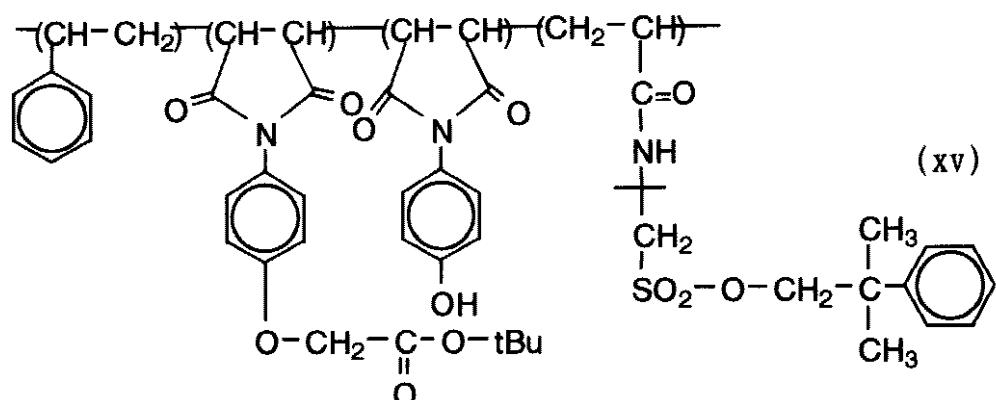
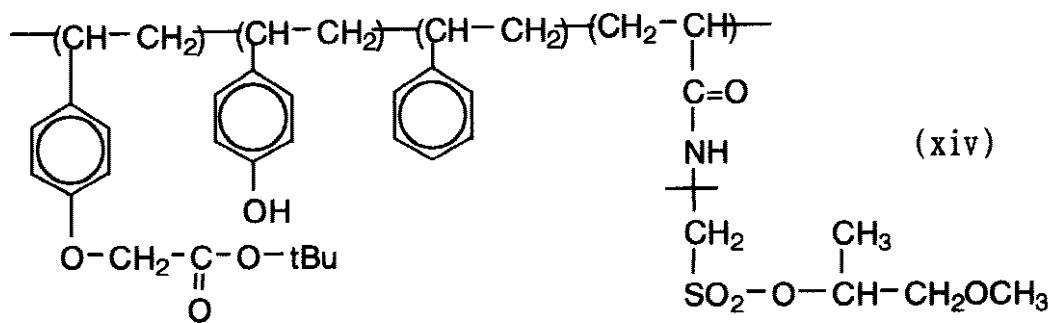
【 0 0 3 9 】
【 化 1 1 】



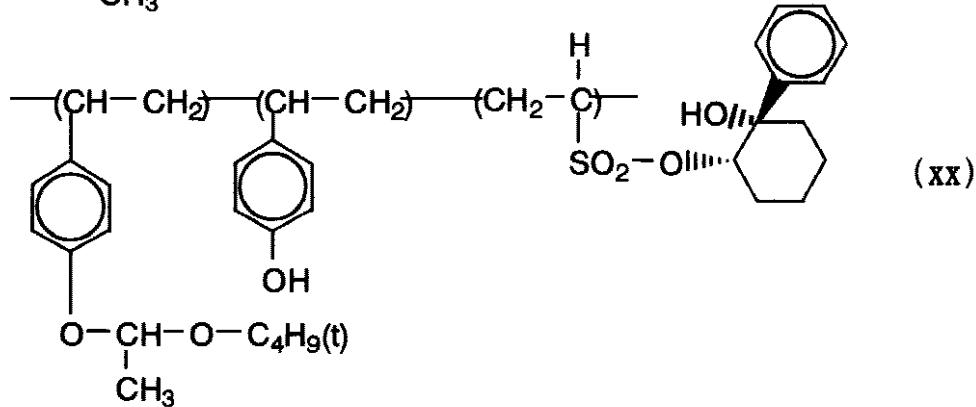
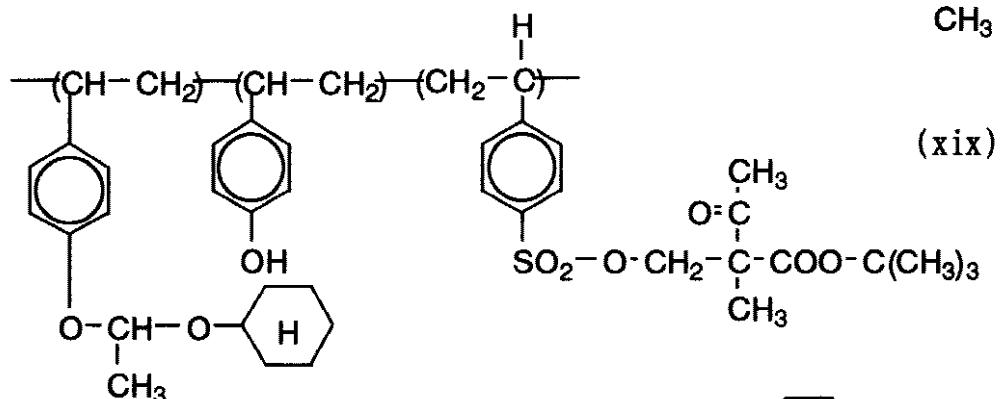
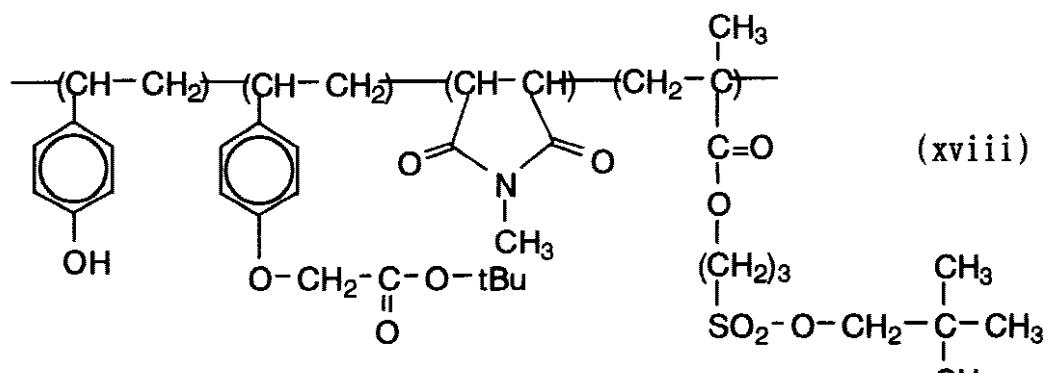
【 0 0 4 0 】
【 化 1 2 】



【 0 0 4 1 】
【 化 1 3 】

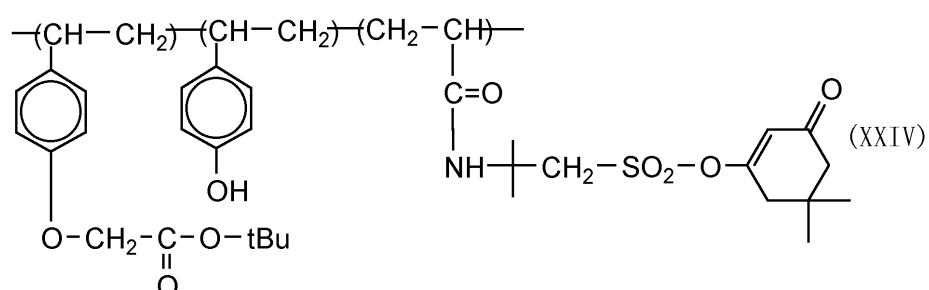
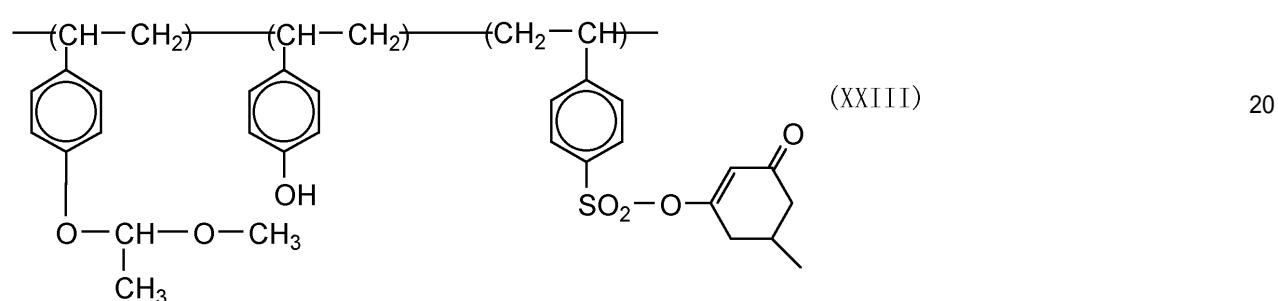
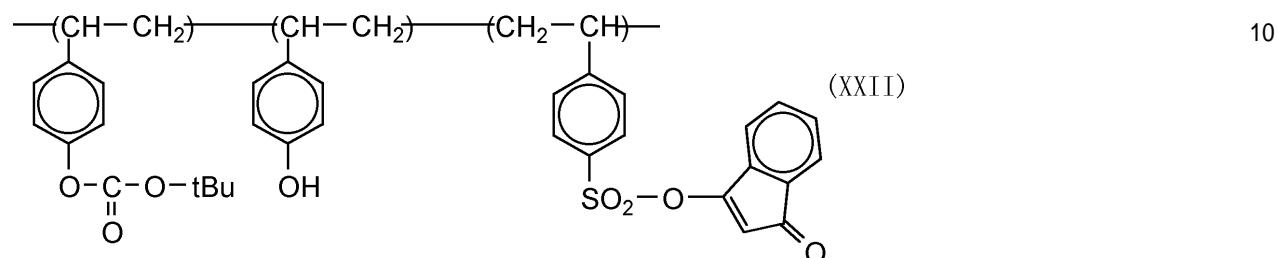
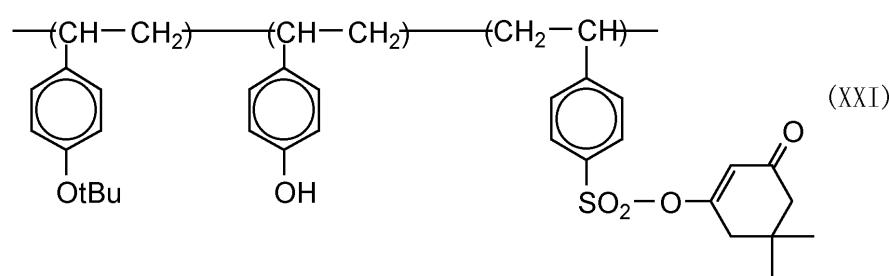


【 0 0 4 2 】
【 化 1 4 】



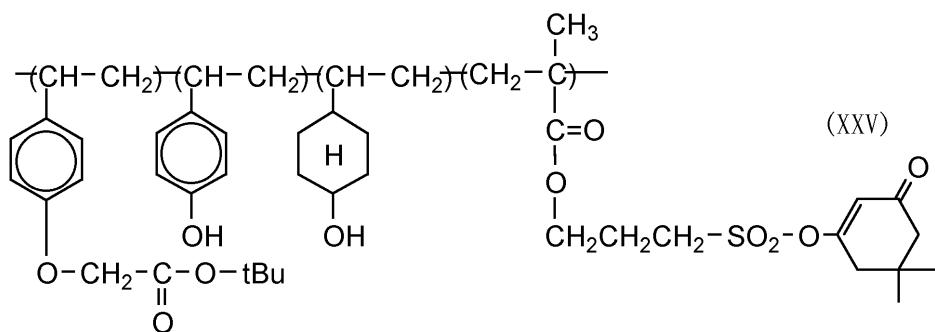
【 0 0 4 3 】

【 化 1 5 】

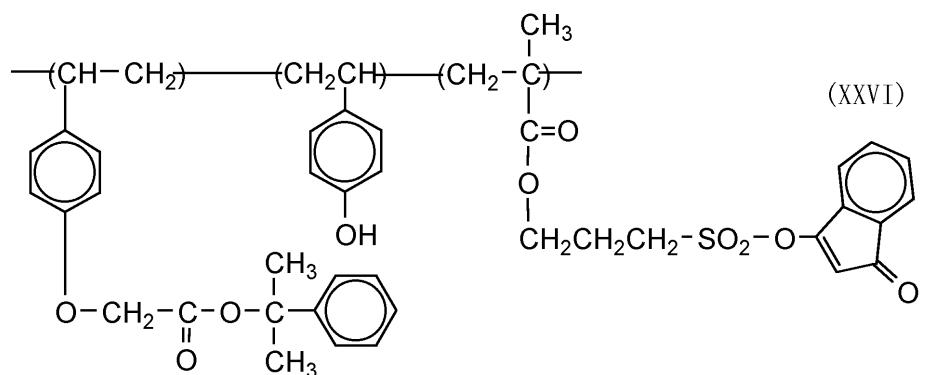


【0 0 4 4】

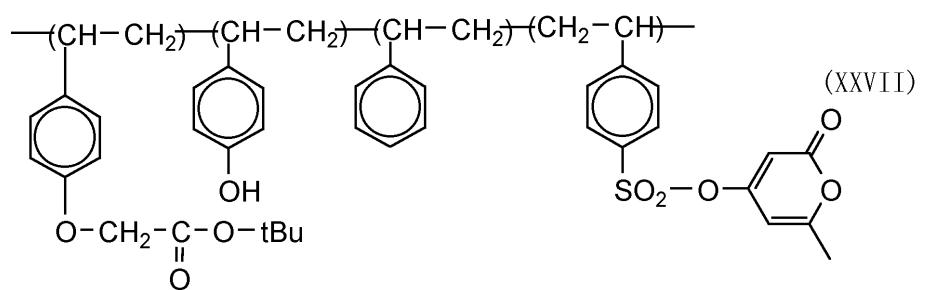
【化 1 6】



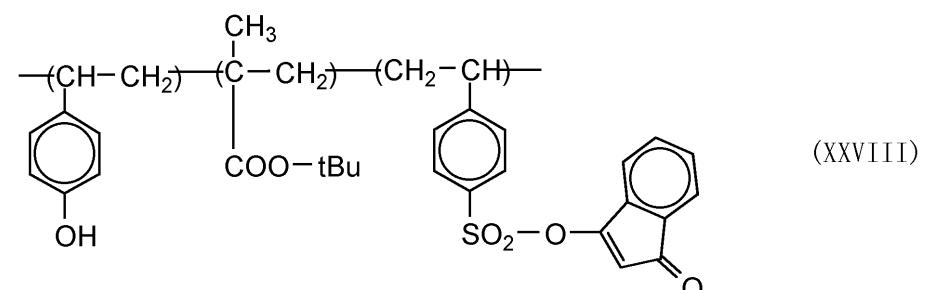
10



20



30



【0045】

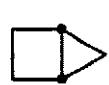
露光光源が、波長 193 nm の ArF エキシマレーザー光の場合には、樹脂に含有する主たる繰り返し単位として、ベンゼン環を含まず、主鎖又は側鎖に脂環式構造を含むものが好ましい。

40

ここで、脂環式構造としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。具体的な脂環式構造としては、シクロペニタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンあるいは下記構造が挙げられる。

【0046】

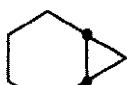
【化17】



(1)



(2)



(3)



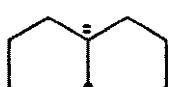
(4)



(5)



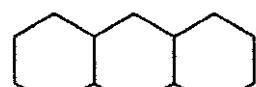
(6)



(7)

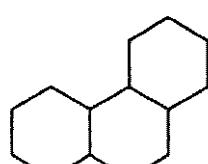


(8)

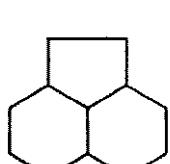


(9)

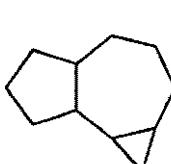
10



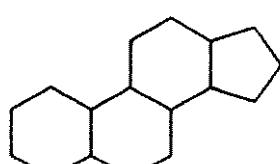
(10)



(11)

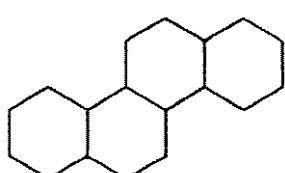


(12)

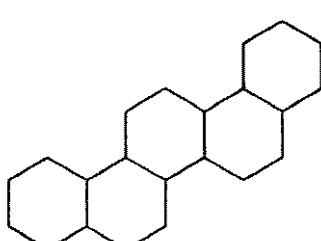


(13)

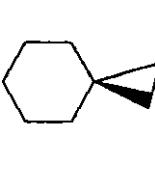
20



(14)



(15)



(16)



(17)

30



(18)



(19)



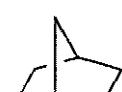
(20)



(21)



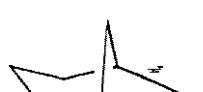
(22)



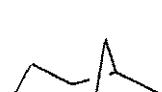
(23)



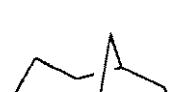
(24)



(25)



(26)



(27)

40

【0 0 4 7】

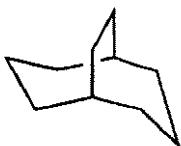
【化18】



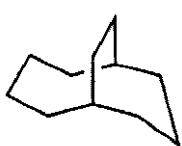
(28)



(29)



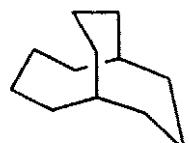
(30)



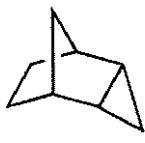
(31)



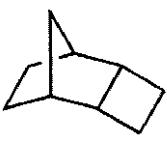
(32)



(33)



(34)



(35)

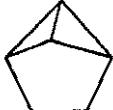
10



(36)



(37)



(38)



(39)

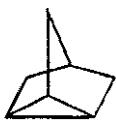
20



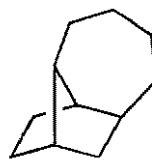
(40)



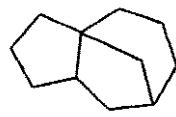
(41)



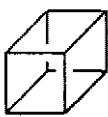
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



(47)

30

【0048】

上記の中でも、シクロ pentan、シクロ hekisan、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47) が好ましい。

【0049】

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【0050】

このような酸分解性樹脂としては、以下の 1 ~ 3 の態様の樹脂を好ましく挙げることができる。

40

50

1 上記一般式 (I) で示される基を含む繰り返し単位、側鎖に脂環式構造を含む繰り返し単位及び酸分解性基を有する繰り返し単位を含有する樹脂。

2 上記一般式 (I) で示される基を含む繰り返し単位、及び脂環式構造を含む酸分解性基を有する繰り返し単位を含有する樹脂。

3 上記一般式 (I) で示される基を含む繰り返し単位、及び側鎖に脂環式構造と酸分解性基を有する繰り返し単位を含有する樹脂。

【0051】

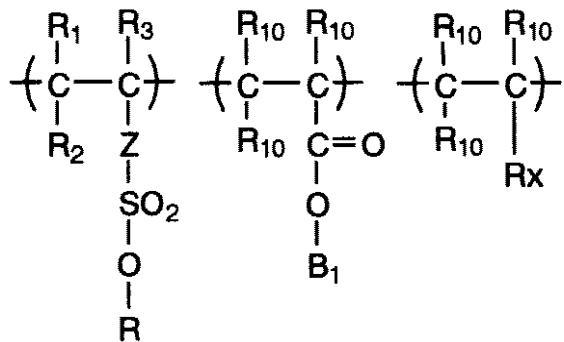
1 の態様の樹脂としては、下記一般式 (Ia) で示される重合体が好ましい。

【0052】

【化19】

10

一般式 (Ia)



20

【0053】

一般式 (Ia) 中、 $R_1 \sim R_3$ 、 R 、 Z は各々一般式 (I) あるいは一般式 (II) のものと同義である。 B_1 は、 1 値の脂環式基を表す。 Rx は、 酸分解性基を表す。 R_{10} は、 水素原子あるいは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 式中の複数の R_{10} は、 各々同じでも異なるっていてもよい。 B_1 の 1 値の脂環式基としては、 上記に示した脂環式構造の例が 1 値の基になったものが挙げられる。

Rx の酸分解性基は上記で説明したものが挙げられる。

【0054】

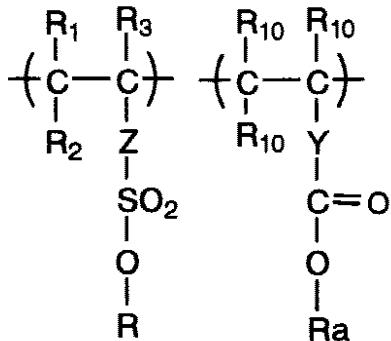
30

2 の態様の樹脂としては、下記上記一般式 (Ib) で示される重合体が好ましい。

【0055】

【化20】

一般式 (Ib)



40

【0056】

一般式 (Ib) 中、 $R_1 \sim R_3$ 、 R 、 Z は各々一般式 (I) あるいは一般式 (II) のものと同義である。 R_{10} は、 水素原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 式中の複数の R_{10} は、 各々同じでも異なるっていてもよい。 Y は、 単結合、 アルキレン基、 置換アルキレン基、 エーテル基、 チオエーテル基、

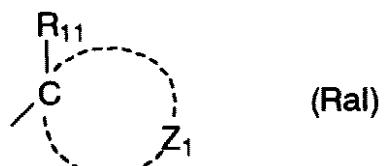
50

カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合
わせを表す。

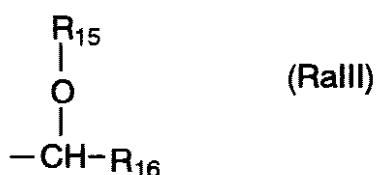
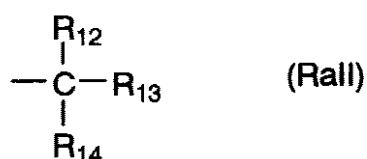
R_a は、下記式 (RaI) ~ (RaVI) で表される基のうち少なくとも1つの基を表す。

【0057】

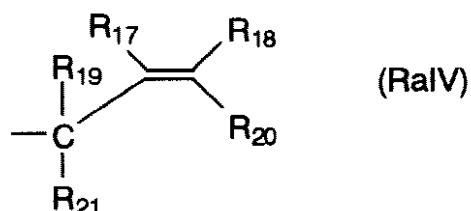
【化21】



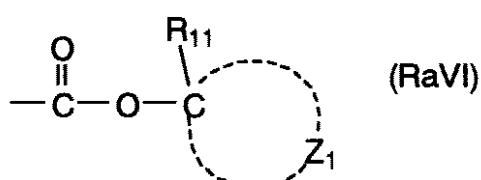
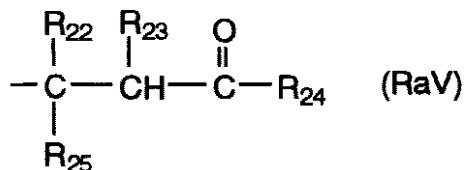
10



20



30



40

【0058】

式 (RaI) ~ (RaVI) 中、R₁₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Z₁ は、炭素原子とともに脂環式基を形成するのに必要な原子団を表す。

R₁₂ ~ R₁₆ は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式基を表し、但し、R₁₂ ~ R₁₄ のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆ のいずれかは脂環式基を表す。

R₁₇ ~ R₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル

50

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

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式基を表す。

【0059】

一般式(R_aI)～(R_aV)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $s\text{e}c$ -ブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。10

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0060】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式基は置換基を有していてもよい。20

【0061】

一般式(R_aI)～(R_aV)においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0062】

これらの脂環式基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。30

【0063】

上記一般式(Ib)で表される重合体は、 $-COOR_a$ で表される酸分解性基以外に、他の酸分解性基を含む繰り返し単位を含むことが好ましい。その繰り返し単位としては、上記一般式(Ia)で示される重合体の酸分解性基 R_x を含む繰り返し単位が挙げられる。40

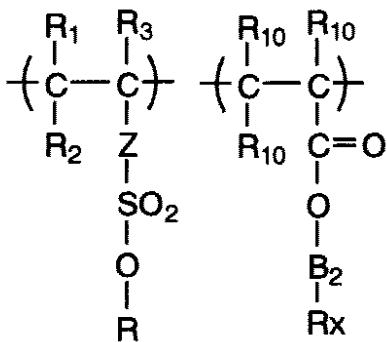
【0064】

3の態様の樹脂としては、下記一般式(Ic)で示される重合体が好ましい。

【0065】

【化22】

一般式 (Ic)



10

【0066】

一般式 (Ic) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 R 、 Z は各々一般式 (I) あるいは一般式 (II) のものと同義である。 B_2 は、脂環式基を含む 2 倍のアルキレン基又は脂環式基を表す。 R_x は、酸分解性基を表す。 R_{10} は、水素原子あるいは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。式中の複数の R_{10} は、各々同じでも異なっていてもよい。 B_2 中の脂環式基としては、その炭素数が 6 ~ 30 個であることが好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個で、上記に示した脂環式構造の例が 2 倍の基になったものが挙げられる。また、この脂環式基とともに 2 倍の基を形成するアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 4 個の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。 R_x の酸分解性基は上記で説明したものが挙げられる。

20

【0067】

酸分解性樹脂は、上記以外に、ドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な单量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

【0068】

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

これにより、前記樹脂に要求される性能、特に (1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性 (ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜ベリ (親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッティング耐性、の微調整が可能となる。

30

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

【0069】

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 - デメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5 - ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど) ;

40

【0070】

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、アミルメタクリレート、ヘキシル

50

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-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど) ;

【0071】

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、ヒドロキシエチル基などがある。)、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-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;

【0072】

メタクリルアミド類、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,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-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど;

【0073】

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、カブリル酸アリル、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;

【0074】

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) ;

【0075】

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、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブロキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど;

【0076】

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)；スマート酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルスマートレートなど)又はモノアルキルエステル類；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共に重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0077】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必

10

20

30

40

50

要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0078】

酸分解性樹脂中、一般式(I)で表される基を含む繰り返し単位の含有量は、全単量体繰り返し単位中0.005~40モル%が好ましく、より好ましくは0.01~30モル%、更に好ましくは0.02~20モル%である。一般式(I)で表される基を含む繰り返し単位の含有量が0.005モル%より少ないと、本発明の効果が得にくい。それが40モル%より多いと膜べりを生じる等のプロファイルの劣化を招くおそれがあるので好ましくはない。

【0079】

また、KrF露光用の樹脂の場合において、酸分解性樹脂中、酸分解性基を含有する繰り返し単位の含有量は、全単量体繰り返し単位中3~65モル%が好ましく、より好ましくは5~60モル%、更に好ましくは7~55モル%である。また、ArF露光用の樹脂の場合において、酸分解性樹脂中、酸分解性基を含有する繰り返し単位の含有量は、例えば、上記1の態様の樹脂の場合、全単量体繰り返し単位中20~70モル%が好ましく、より好ましくは25~65モル%、更に好ましくは30~60モル%であり、上記2の態様の樹脂の場合(Raの部分が酸分解するが、これを除く)、全単量体繰り返し単位中10~70モル%が好ましく、より好ましくは15~65モル%、更に好ましくは20~60モル%であり、上記3の態様の樹脂の場合、全単量体繰り返し単位中20モル%以上が好ましく、より好ましくは25モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。

【0080】

ArF露光用の樹脂の場合において、酸分解性樹脂中の脂環式構造を含む繰り返し単位の含有量は、例えば、上記1の態様の樹脂の場合、全単量体繰り返し単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%であり、上記2の態様の樹脂の場合、全単量体繰り返し単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%であり、上記3の態様の樹脂の場合、全単量体繰り返し単位中40モル%以上が好ましく、より好ましくは45モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。

【0081】

本発明に係わるArF露光用の酸分解性樹脂には、密着性を付与する目的で、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ラクトン基、等を含有することができる。酸分解性樹脂の酸価としては、1.5ミリ当量/g以下が好ましく、より好ましくは1.2ミリ当量/g以下、更に好ましくは1.0ミリ当量/g以下である。

【0082】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、必須繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0083】

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは1,500~500,000、更に好ましくは2,000~200,000、より更に好ましくは2,500~100,000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。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

【0084】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の添加量は、全レジスト組成物固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0085】

10

20

30

40

50

[2] 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

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

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

【 0 0 8 6 】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許 第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem.&Eng.News, Nov.28, p31(1988)

、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J.Polymer Sci.

, Polymer Chem.Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci.

, Polymer Chem.Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626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(1896)、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.Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichman et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号

、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-24575

10

20

30

40

50

6号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0087】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol.Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J.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。

【0088】

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。

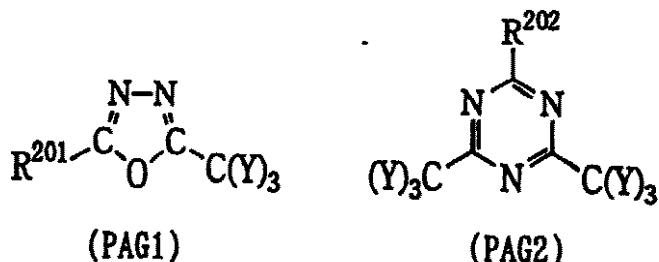
【0089】

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。

【0090】

【化23】



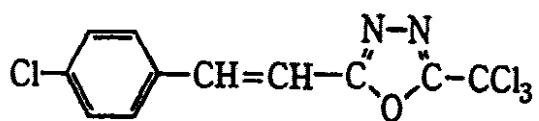
【0091】

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。

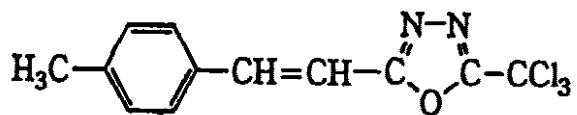
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0092】

【化24】

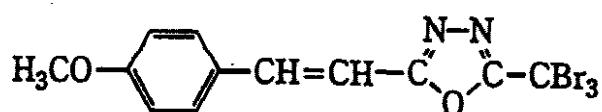


(PAG1-1)

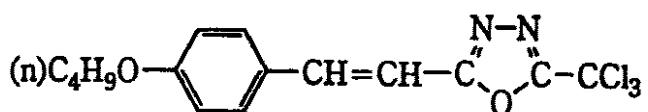


(PAG1-2)

10

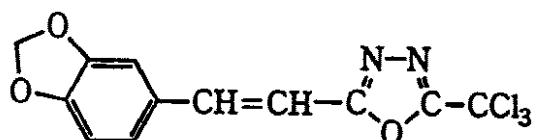


(PAG1-3)

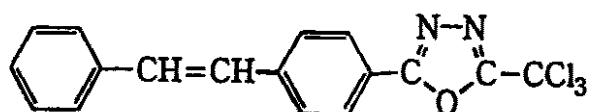


(PAG1-4)

20

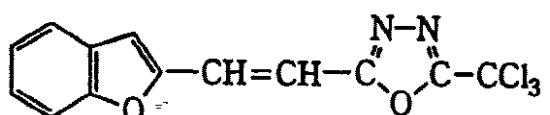


(PAG1-5)



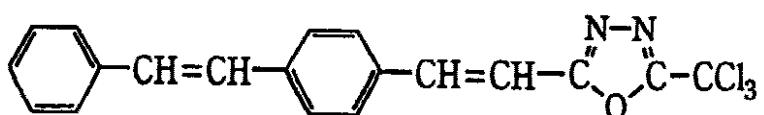
(PAG1-6)

30



(PAG1-7)

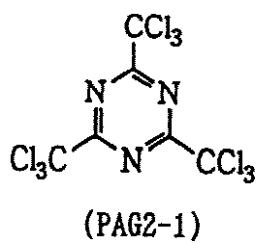
40



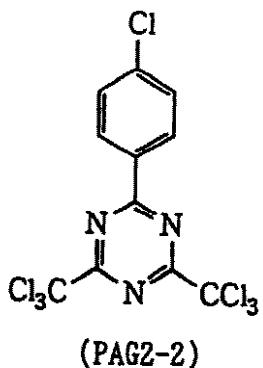
(PAG1-8)

【 0 0 9 3 】

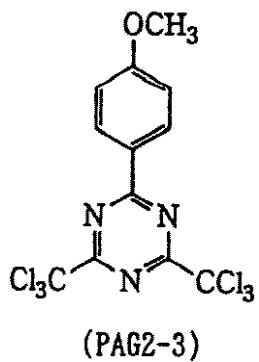
【 化 2 5 】



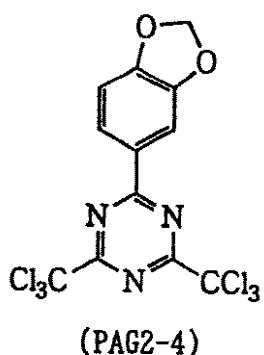
(PAG2-1)



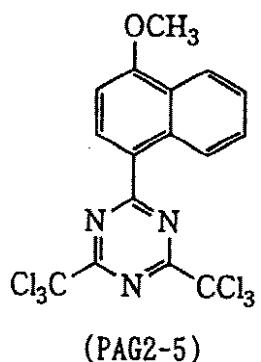
(PAG2-2)



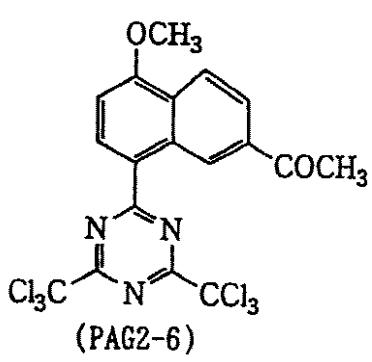
(PAG2-3)



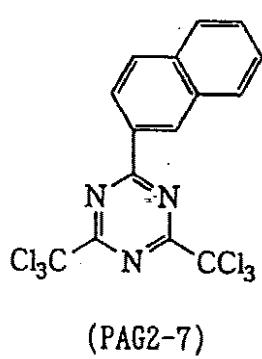
(PAG2-4)



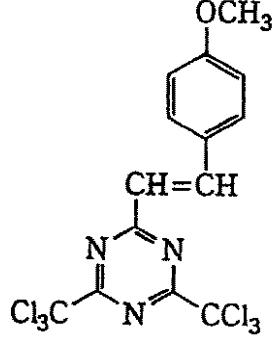
(PAG2-5)



(PAG2-6)

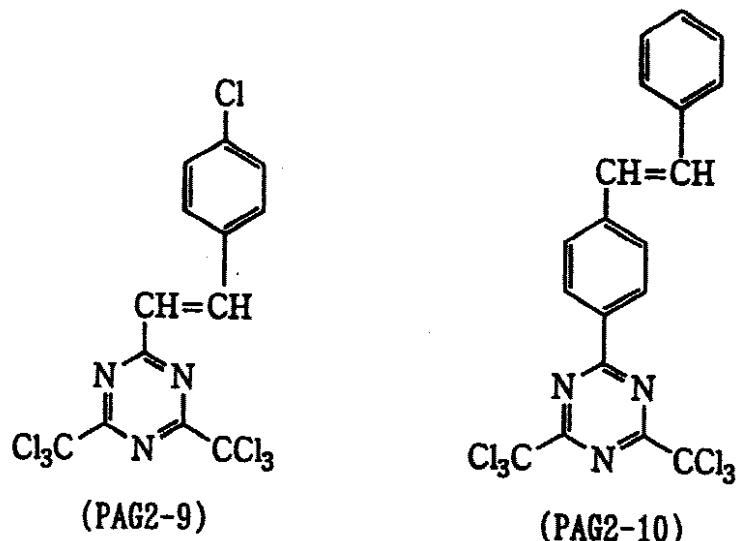


(PAG2-7)



(PAG2-8)

【 0 0 9 4 】
【 化 2 6 】



10

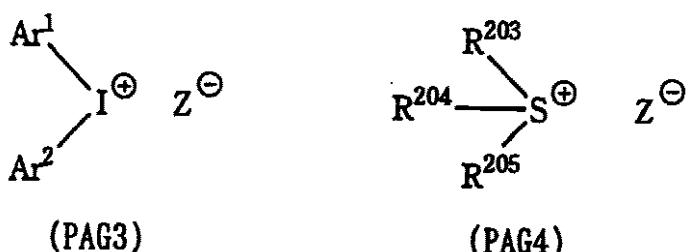
【0095】

(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。

【0096】

【化27】

20



(PAG3)

(PAG4)

【0097】

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、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

30

【0098】

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、ヒロド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、アルコシカルボニル基である。

40

【0099】

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ができるがこれらに限定されるものではない。

【0100】

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。

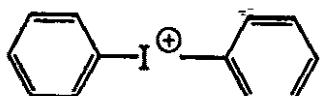
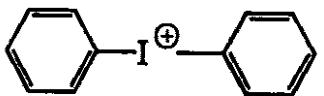
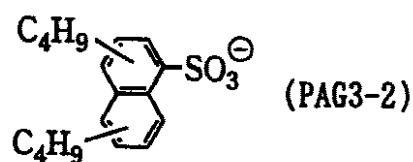
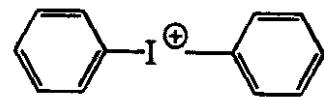
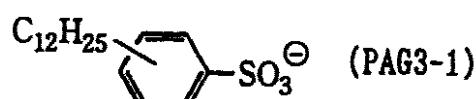
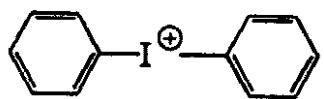
【0101】

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。

【0102】

【化28】



【0103】

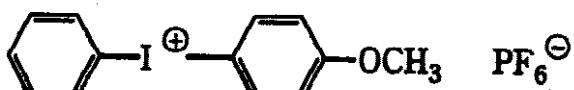
【化29】

10

20



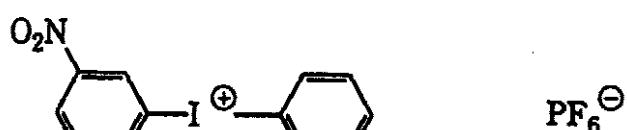
(PAG3-5)



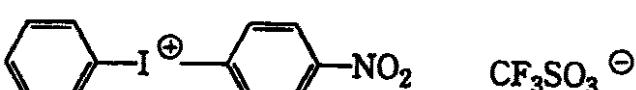
(PAG3-6)



(PAG3-7)



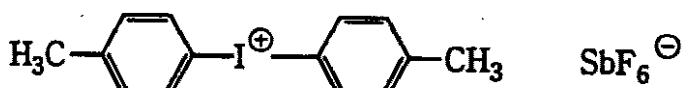
(PAG3-8)



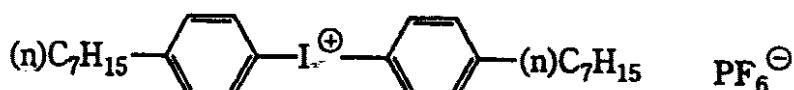
(PAG3-9)



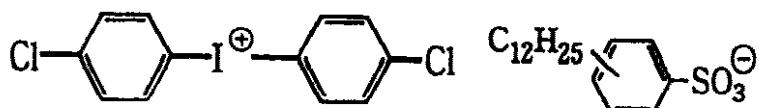
(PAG3-10)



(PAG3-11)



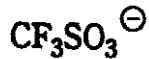
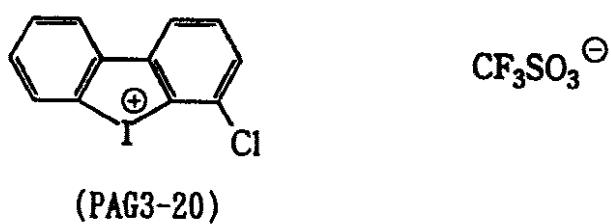
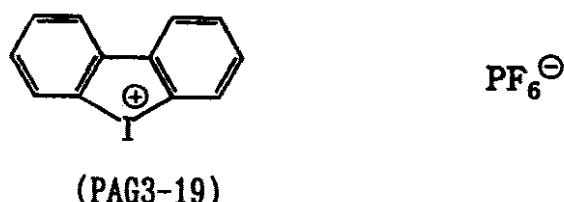
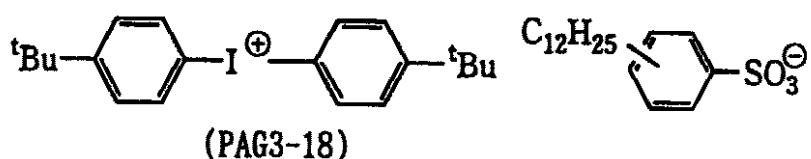
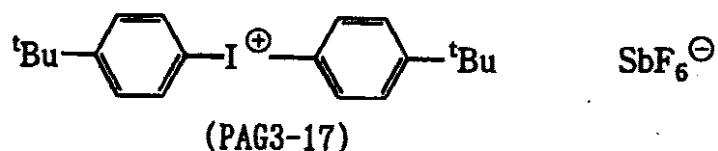
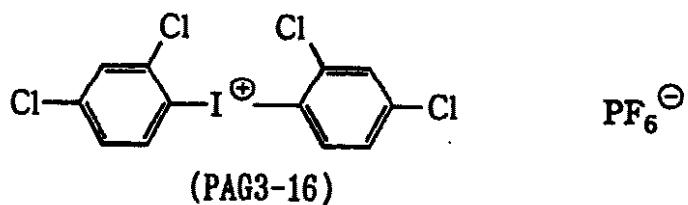
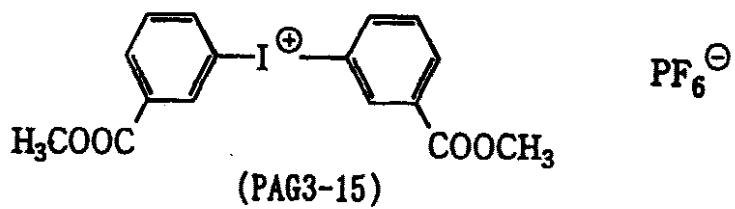
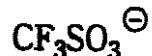
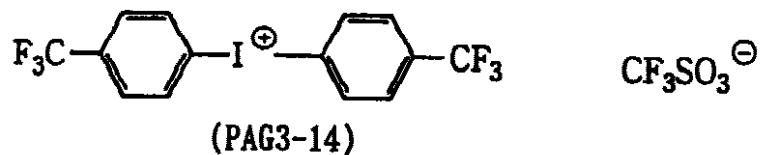
(PAG3-12)



(PAG3-13)

【0 1 0 4】

【化30】



【 0 1 0 5 】

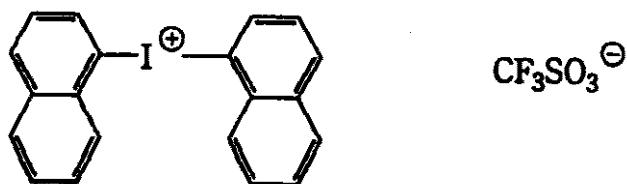
【 化 3 1 】

10

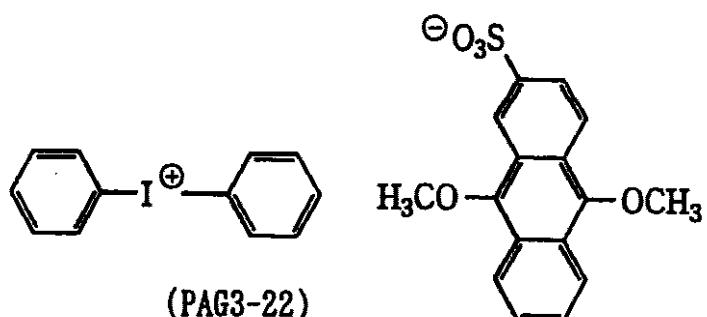
20

30

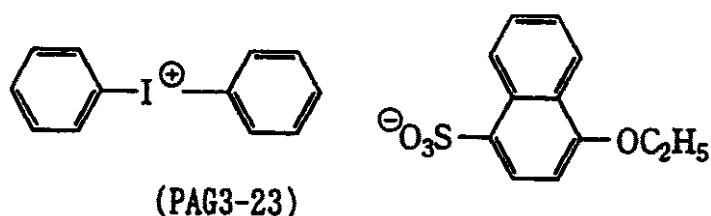
40



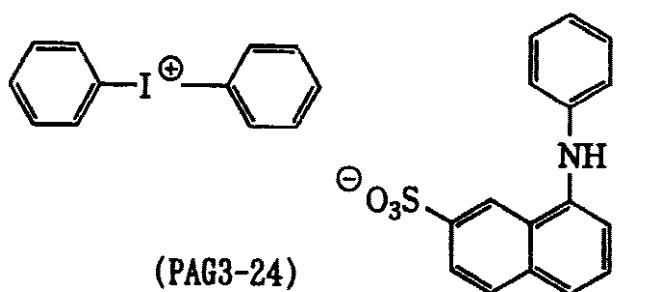
(PAG3-21)



(PAG3-22)



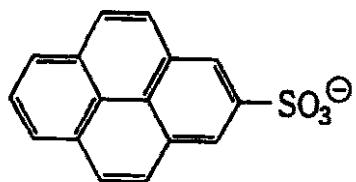
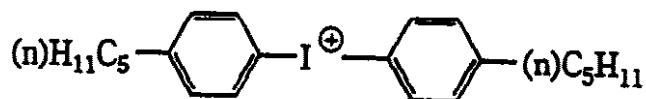
(PAG3-23)



(PAG3-24)

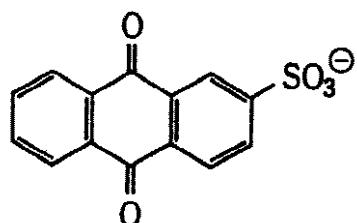
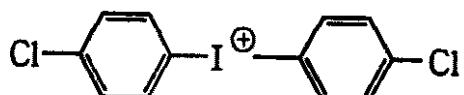
【 0 1 0 6 】

【 化 3 2 】



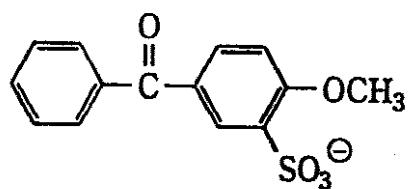
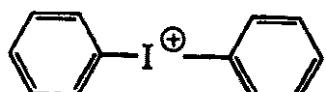
(PAG3-25)

10



20

(PAG3-26)

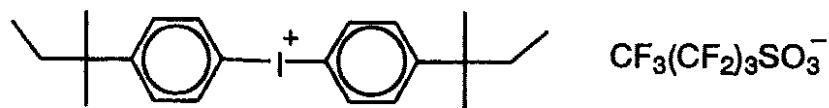


30

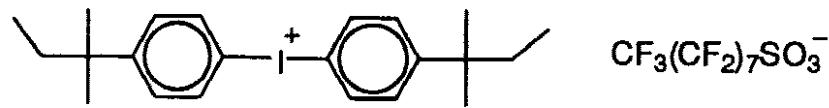
(PAG3-27)

【0 1 0 7】

【化 3 3】



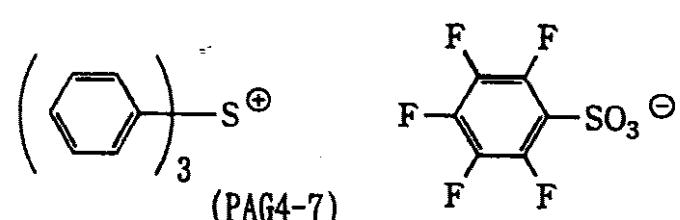
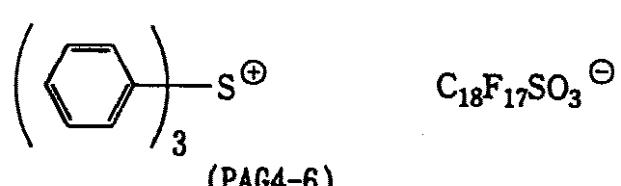
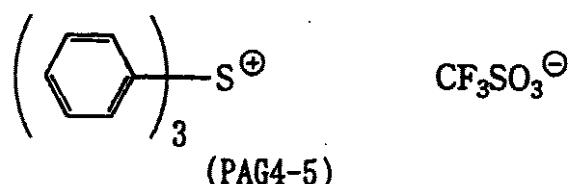
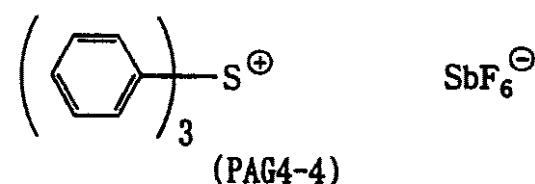
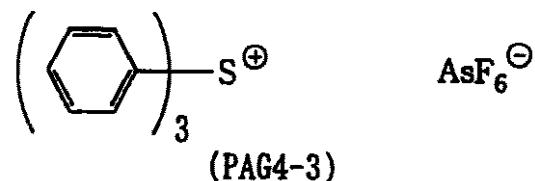
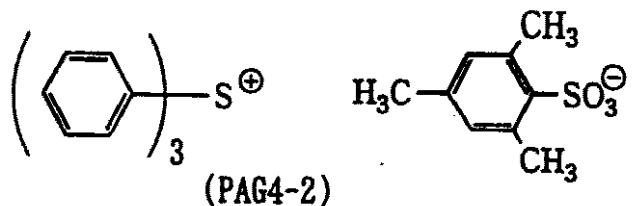
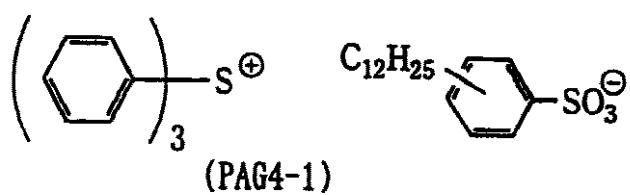
(PAG3-28)



10

(PAG3-29)

【 0 1 0 8 】
【 化 3 4 】



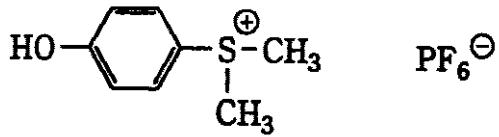
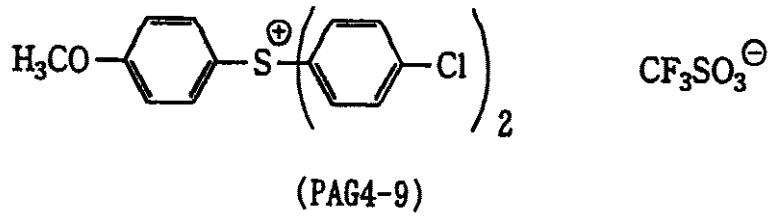
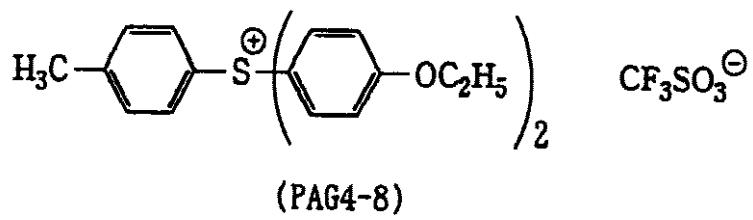
[0 1 0 9]
 [化 3 5]

10

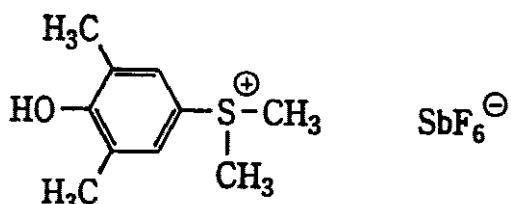
20

30

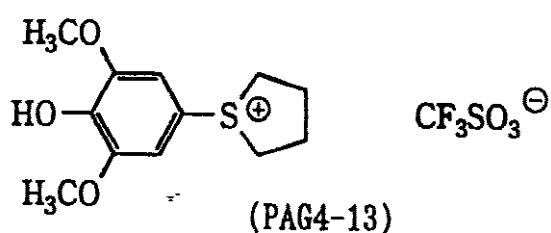
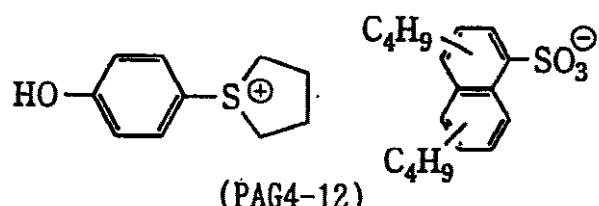
40



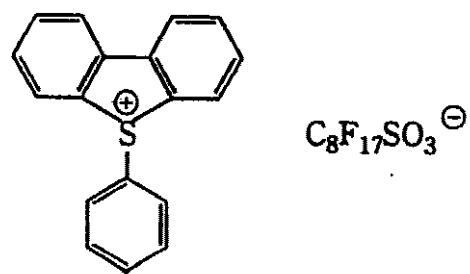
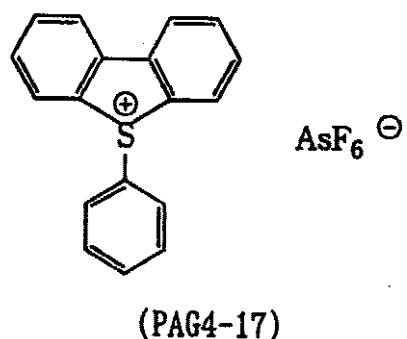
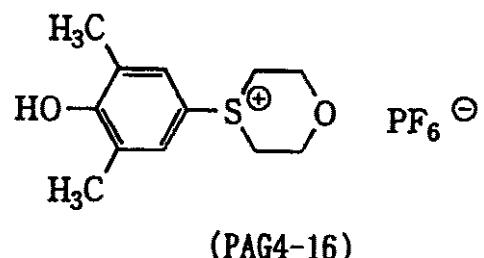
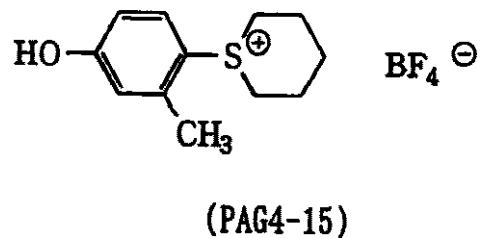
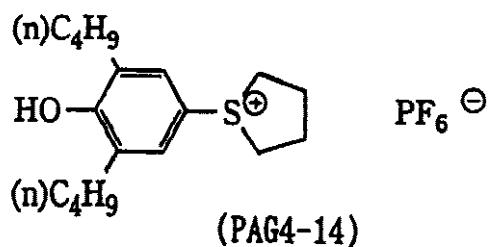
(PAG4-10)



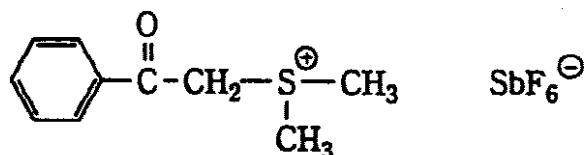
(PAG4-11)



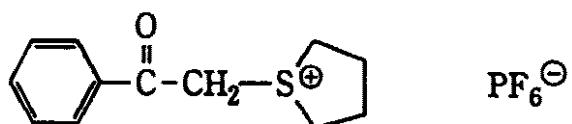
【 0 1 1 0 】
【 化 3 6 】



【 0 1 1 1 】
 【 化 3 7 】

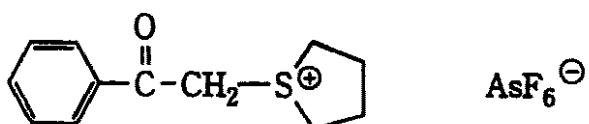


(PAG4-19)

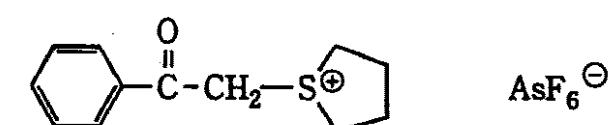


10

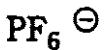
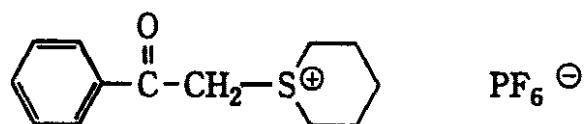
(PAG4-20)



(PAG4-21)

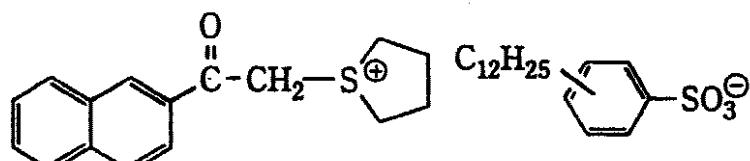


(PAG4-22)



30

(PAG4-23)

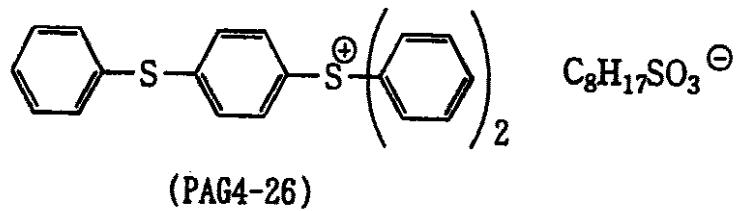
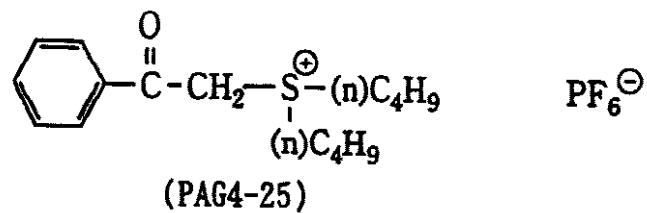


(PAG4-24)

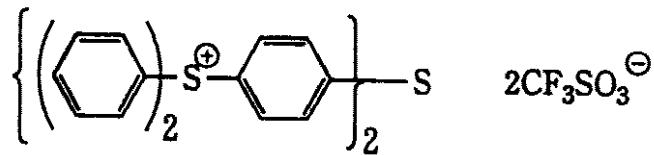
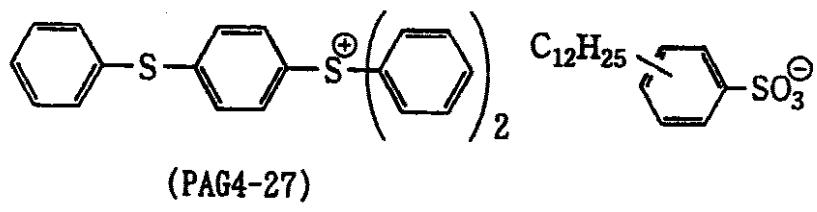
【0 1 1 2】

【化38】

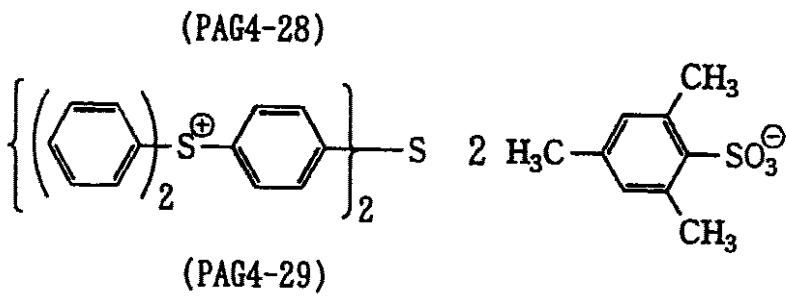
40



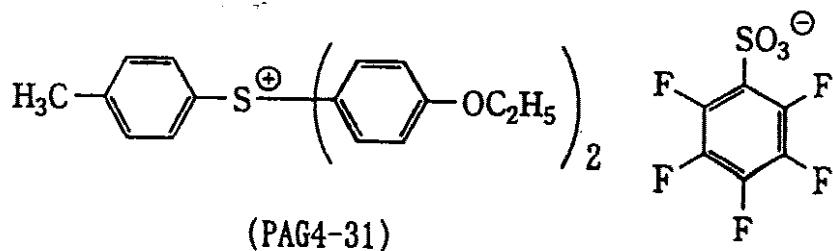
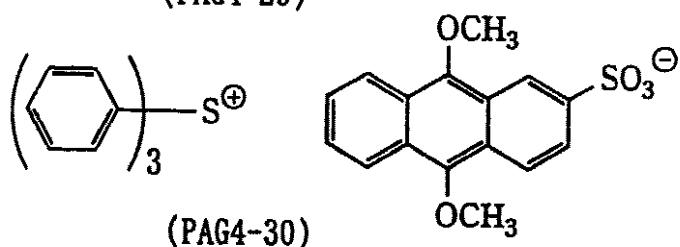
10



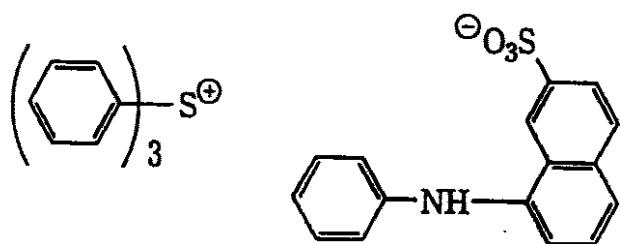
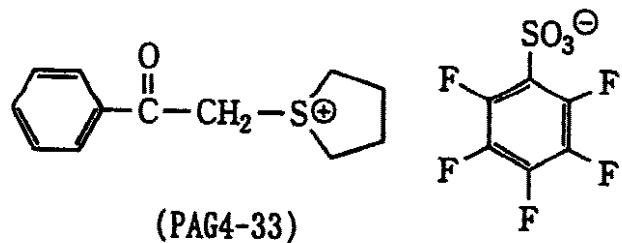
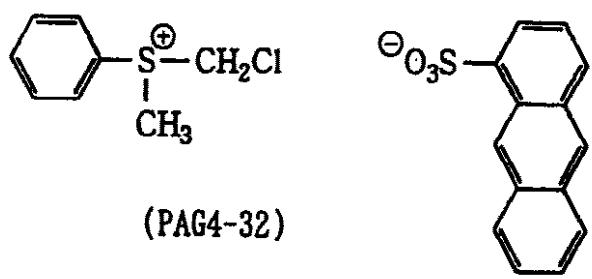
20



30



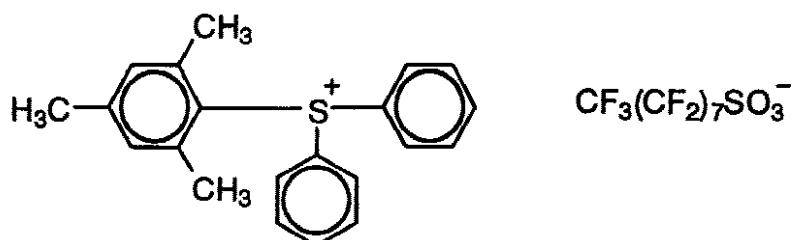
40



【 0 1 1 4 】
【 化 4 0 】

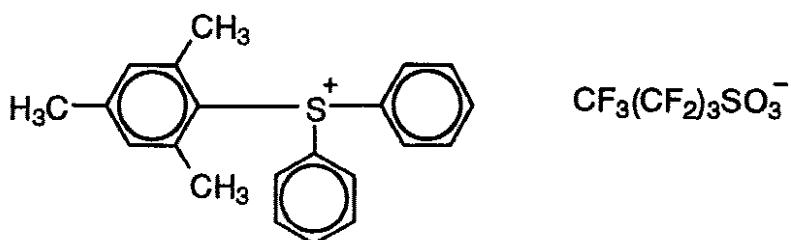
10

20



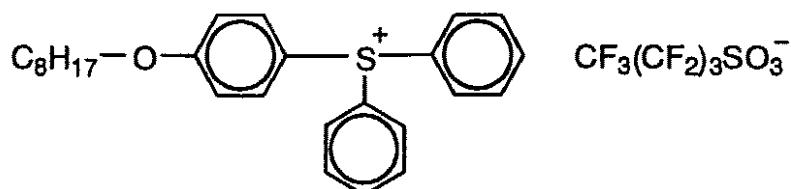
(PAG4-35)

10



(PAG4-36)

20



(PAG4-37)

【0115】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば 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。

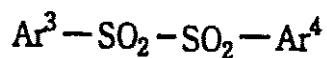
【0116】

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

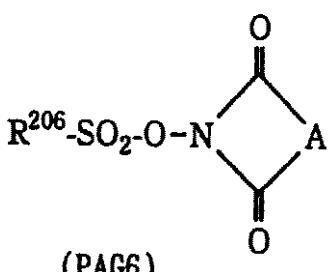
【0117】

【化41】

30



(PAG5)



(PAG6)

40

【0118】

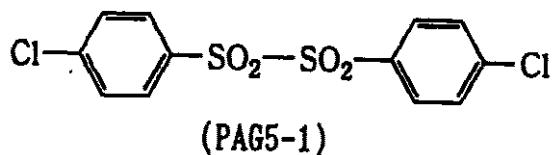
50

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

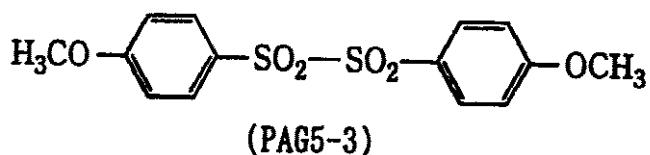
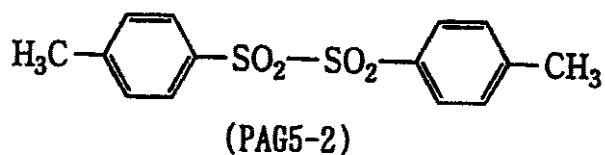
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

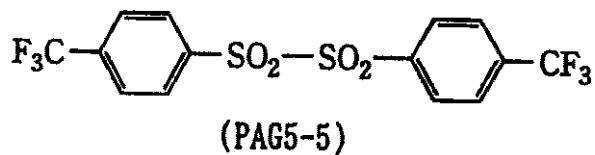
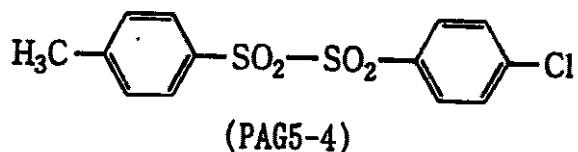
【化42】



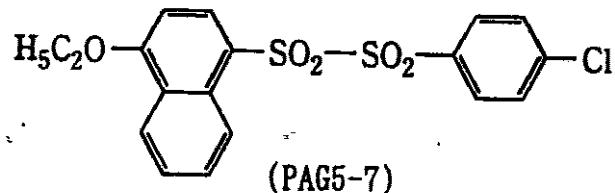
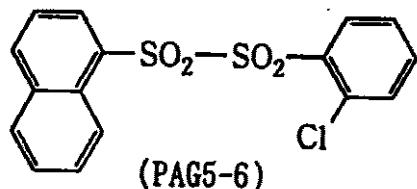
10



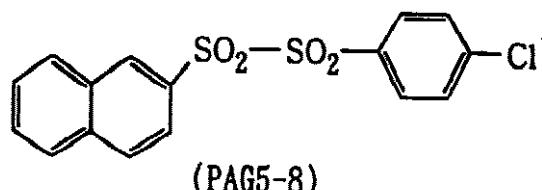
20



30



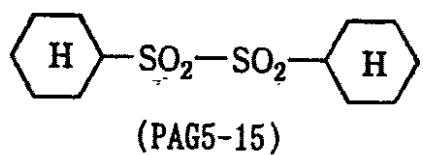
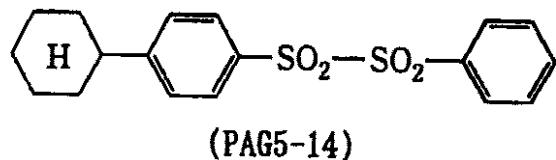
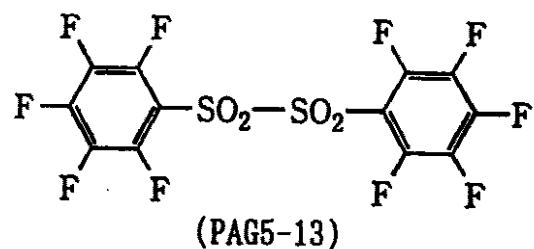
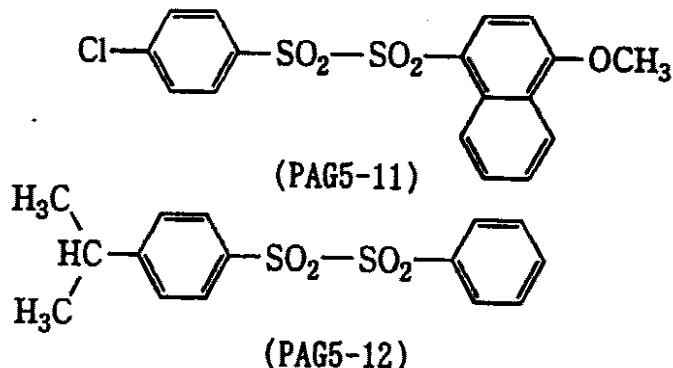
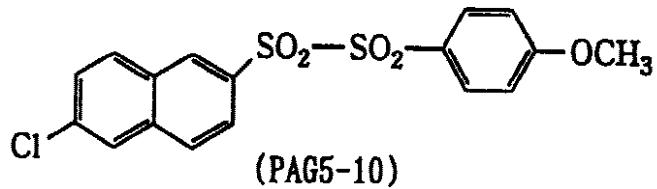
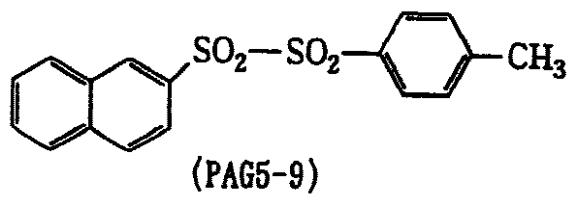
40



【0120】

50

【化43】

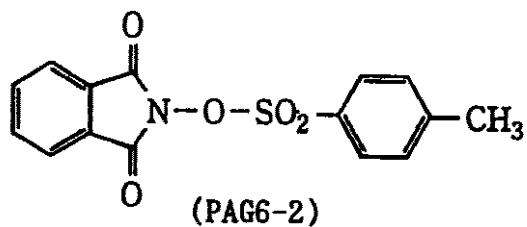
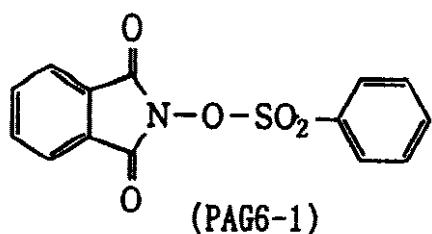
【0121】
【化44】

10

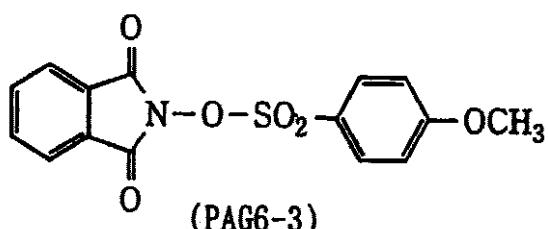
20

30

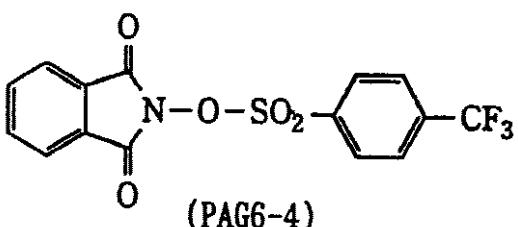
40



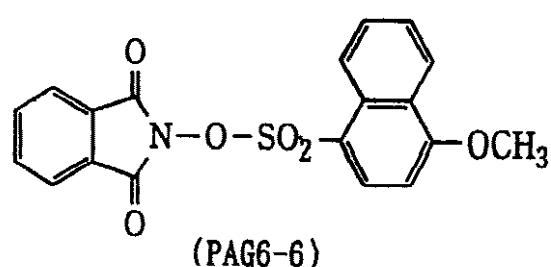
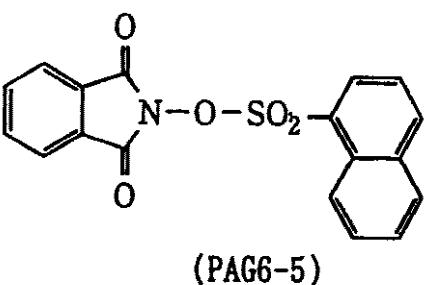
10



20

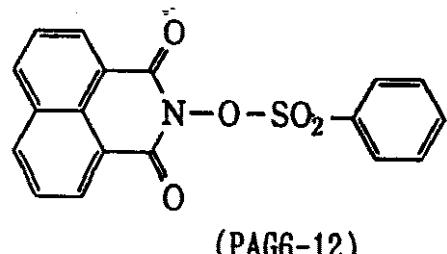
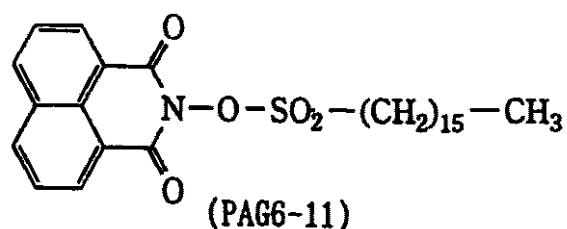
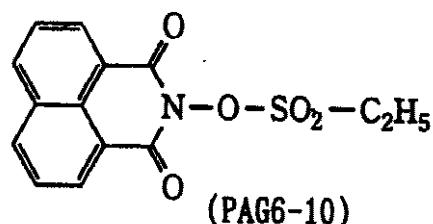
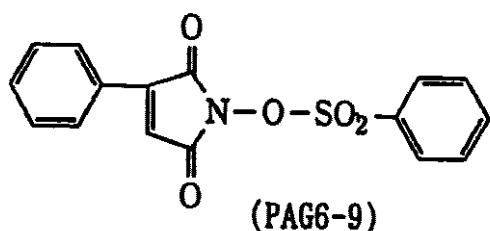
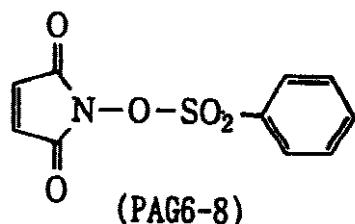
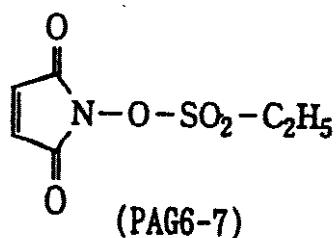


30

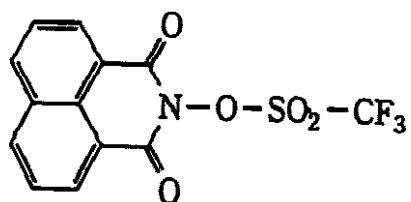


40

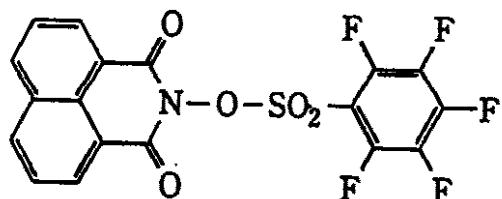
【 0 1 2 2 】
【 化 4 5 】



【 0 1 2 3 】
【 化 4 6 】

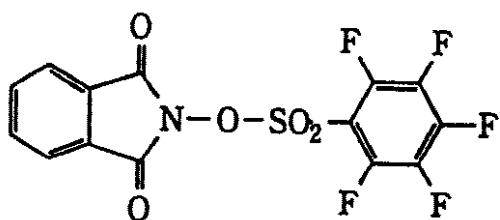


(PAG6-13)



10

(PAG6-14)

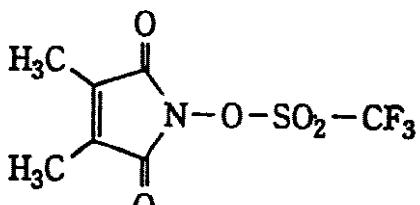
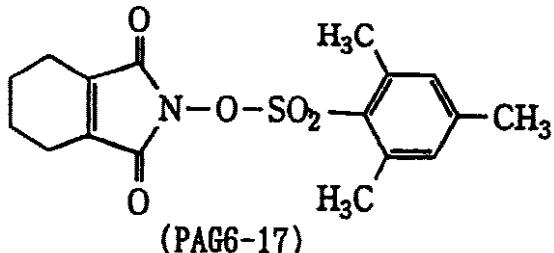
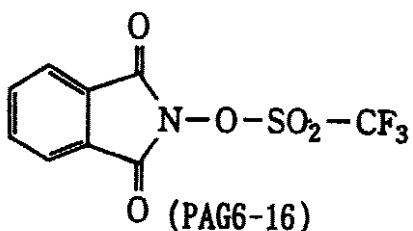


20

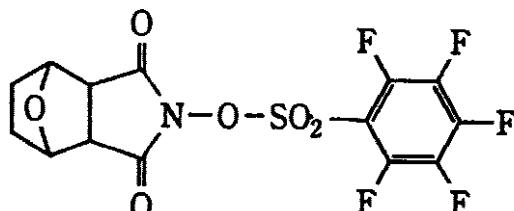
(PAG6-15)

【 0 1 2 4 】

【 化 4 7 】



(PAG6-18)



(PAG6-19)

【0125】

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、レジスト組成物の全重量（溶剤を除く）を基準として通常0.001～20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～10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。

【0126】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、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有させることができる。

【0127】

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剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、1-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、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピ

10

20

30

40

50

オン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0128】

上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、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、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エチルエーテル、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、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

10

【0129】

上記溶剤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、オルガノシリカサンポリマー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)重合ポリフロー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、本発明のレジスト組成物中の固形分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。

20

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。

30

【0130】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5μmが好ましい。

上記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、コーダー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。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。また上記露光後のベーク温度としては、80~180が好ましく、より好ましくは85~160であり、更に好ましくは90~150である。

40

【0131】

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

50

シド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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。

【0132】

【実施例】

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

(光酸発生剤 (PAG4-35) の合成)

ジフェニルスルフォキシド 50 g をメチレン 800 mL に溶解させ、ここに塩化アルミニウム 200 g を添加し、これを 24 時間 80 °C で攪拌した。反応終了後、反応液を氷 2 L にゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸 400 mL を加え 70 °C で 10 分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム 200 g を蒸留水 400 mL に溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド 72 g を得た。

得られたスルフォニウムヨージド 50 g をメタノール 300 mL に溶解し、これに酸化銀 31 g を加えて、4 時間攪拌した。反応液を濾過した後、ヘプタデカフルオロオクタンスルфон酸カリウム塩と塩交換し、目的物である (PAG4-35) 40 g を回収した。

【0133】

単量体の合成

(1) 単量体 (1) の合成

1 - メトキシ - 2 - プロパノール 121 g、スチレンスルホニルクロリド 182 g を 1, 3 - ジオキソラン 100 mL に溶解し、氷浴で冷却しながらピリジン 142 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴をはずして 6 時間攪拌した。反応液を 2 L の氷水に晶析し、酢酸エチルで抽出、溶媒を減圧留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物である単量体 (1) 103 g を得た。

【0134】

(2) 単量体 (2) の合成

合成例 (1) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの代わりにテトラヒドロピラノールを用いた他は、合成例 (1) と同様にして単量体 (2) を合成した。

【0135】

(3) 単量体 (5) の合成

合成例 (1) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの代わりにメントールを用いた他は、合成例 (1) と同様にして単量体 (5) を合成した。

【0136】

(4) 単量体 (15) の合成

合成例 (1) のスチレンスルホニルクロリドの代わりに、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルфон酸 (AMPS) のスルフォニルクロリドを用いた他は、合成例 (1) と同様にして単量体 (15) を合成した。

【0137】

(5) 単量体 (20) の合成

合成例 (1) のスチレンスルホニルクロリドの代わりに AMPS のスルフォニルクロリドを用い、1 - メトキシ - 2 - プロパノールの代わりに 2 - フェニル - 2 , 2 - ジメチルエタノールを用いた他は、合成例 (1) と同様にして単量体 (20) を合成した。

【0138】

(6) 単量体 (21) の合成

合成例 (1) のスチレンスルホニルクロリドの代わりに 3 - スルフォプロピルメタクリレートの酸塩化物を用いた他は、合成例 (1) と同様にして単量体 (21) を合成した。

【0139】

(7) 単量体 (24) の合成

10

20

30

40

50

合成例(6)の1-メトキシ-2-プロパノールの代わりにシクロヘキサノールを用いた他は、合成例(6)と同様にして単量体(24)を合成した。

【0140】

(8) 単量体(28)の合成

合成例(6)の1-メトキシ-2-プロパノールの代わりにネオペンチルアルコールを用いた他は、合成例(6)と同様して単量体(28)を合成した。

【0141】

(9) 単量体(29)の合成

合成例(6)の1-メトキシ-2-プロパノールの代わりに2-フェニル-2,2-ジメチルエタノールを用いた他は、合成例(6)と同様にして単量体(29)を合成した。 10

【0142】

(10) 単量体(30)の合成

合成例(6)の1-メトキシ-2-プロパノールの代わりに2-クロロヘキサノールを用いた他は、合成例(6)と同様にして単量体(30)を合成した。

【0143】

(11) 単量体(13)の合成

水素化ナトリウム8.5gをTHF100mlに分散させる。これを0に冷却し、窒素気流下、アセト酢酸t-ブチルエステル32gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、30分攪拌し、ヨウ化メチル40gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間かけて20まで昇温し、そのまま3時間攪拌した。反応終了後、重曹水100mlを滴下し、1時間攪拌したのち、酢酸エチルで抽出、濃縮し、2-メチル-アセト酢酸t-ブチルエステルを回収した。 20

上で得た2-メチル-アセト酢酸t-ブチルエステルをそのまま37%ホルマリン水溶液30g、1,3-ジオキソラン10mlに分散させ、窒素気流下、反応温度を10に下げた後、炭酸カリウム14gを4回に分けて分割添加した。反応温度を10~20に保ったまま5時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル/水で抽出し、酢酸エチル層を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-アセト酢酸t-ブチルエステルを27g回収した。

さらに、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-アセト酢酸t-ブチルエステル11gとピリジン11gを1,3-ジオキソランに溶解し、窒素気流下、0に冷却し、スチレンスルホン酸塩化物15gを30分かけて滴下した。滴下終了後10時間攪拌し、酢酸エチル/水で抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物である単量体(13)13gを得た。 30

(12) 単量体(31)の合成

上記単量体(13)の合成時に得た2-ヒドロキシメチル-2-メチル-アセト酢酸t-ブチルエステルを使用し、スチレンスルfonyl酸塩化物の代りに3-クロロスルfonylプロピルメタクリレートを用いた他は、上記単量体(13)の合成と同様にして単量体(31)を合成した。

【0144】

(13) 単量体(37)の合成

1-フェニル-1-シクロヘキセンを酸化オスミウムを使用し、常法に従って酸化し、1-フェニル-1,2-シスジヒドロキシシクロヘキサンを得た。次に、1.2当量のピリジンに1-フェニル-1,2-シスジヒドロキシシクロヘキサンを溶解し、氷浴にて0に冷却、スチレンスルfonylクロリド1.1当量を30分かけて滴下した。滴下終了後反応温度を0~10に保って15時間攪拌した。反応終了後酢酸エチル、水で反応液を抽出し、酢酸エチル層を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物である単量体(37)を得た。 40

【0145】

(14) 単量体(39)の合成

1-メチル-1-シクロヘキセンを酸化オスミウムを使用し、常法に従って酸化し、1- 50

メチル - 1 , 2 - シスジヒドロキシシクロヘキサンを得た。次に、1 . 2 当量のピリジンに 1 - メチル - 1 , 2 - シスジヒドロキシシクロヘキサンを溶解し、氷浴にて 0 に冷却、3 - クロロスルフォプロピルメタクリレート 1 . 1 当量を 3 0 分かけて滴下した。滴下終了後反応温度を 0 ~ 1 0 に保って 1 5 時間攪拌した。反応終了後酢酸エチル、水で反応液を抽出し、酢酸エチル層を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物である単量体 (3 9) を得た。

【 0 1 4 6 】

(樹脂の合成 - 1)

(1) 前記した樹脂 (i) の合成

t - ブトキシスチレンと上記単量体 (1) を 1 5 / 1 の割合で仕込み、N , N - ジメチルアセトアミド / テトラヒドロフラン = 2 / 8 の混合溶媒に溶解し、固体分濃度 2 0 % の溶液 1 0 0 m L を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 6 5 を 1 m o l % 加え、これを窒素雰囲気下、2 時間かけて 6 0 に加熱したテトラヒドロフラン 1 0 m L に滴下した。滴下終了後、反応液を 6 時間加熱、攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール 3 L に晶析、析出した白色粉体を回収した。

次に、得られた白色粉体を酸性条件下加水分解し、t - ブトキシ基を部分的に脱保護することにより、目的物である樹脂 (i) を得た。C¹³ N M R から求めたポリマー組成比は 2 5 / 6 9 / 6 であった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 8 , 1 0 0 であった。

【 0 1 4 7 】

20

(2) 前記した樹脂 (i i) ~ 樹脂 (xxviii) の合成

上記樹脂 (i) の合成と同様の操作により、下記表 1 に示す組成比、重量平均分子量の樹脂 (i i) ~ 樹脂 (xxviii) を合成した。尚、下記表中、繰り返し単位 1 ~ 3 は、一般式 (I) で示される繰り返し単位を除いて、前記樹脂の具体例の構造式における繰り返し単位を左から順番を付したものである。

【 0 1 4 8 】

【表 1 】

表1

樹脂	繰り返し単位の比率(モル%)				重量平均分子量
	一般式(I)	繰り返し単位1	繰り返し単位2	繰り返し単位3	
(ii)	6	24	70		8700
(iii)	7	22	71		9600
(iv)	4	24	72		8200
(v)	5	21	74		8400
(vi)	8	19	73		7500
(vii)	9	20	51	20	8300
(viii)	8	22	70		8100
(ix)	10	18	72		7600
(x)	4	19	77		8400
(xi)	8	24	68		7700
(xii)	9	25	66		7600
(xiii)	7	61	32		7100
(xiv)	8	22	55	15	8600
(xv)	6	10	20	64	5900
(xvi)	9	70	21		10900
(xvii)	6	25	69		8700
(xviii)	5	60	20	15	8900
(xix)	7	21	72		9200
(xx)	8	67	25		9100
(xxi)	4	24	72		8400
(xxii)	3	21	76		9400
(xxiii)	2	25	73		8300
(xxiv)	5	21	74		8700
(xxv)	5	23	62	10	8500
(xxvi)	3	20	77		8800
(xxvii)	4	25	51	20	8900
(xxviii)	3	67	30		11400

【0149】

(樹脂の合成 - 2)

(1)樹脂(I)の合成

1 - アマンチルアクリレート、3 - オキソシクロヘキシルメタクリレート、上記単量体(21)を、48 / 47 / 5の割合で仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド / テトラヒドロフラン = 5 / 5の混合溶媒に溶解し、固体分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を3モル%及びメルカプトエタノールを6モル%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したテトラヒドロフラン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール3Lに晶析し、析出した白色粉体を回収した。

樹脂(I)において、 C^{13} NMRから求めたポリマー組成比は48 / 47 / 5であった。

10

20

30

40

50

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G P C)測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、8600であった。

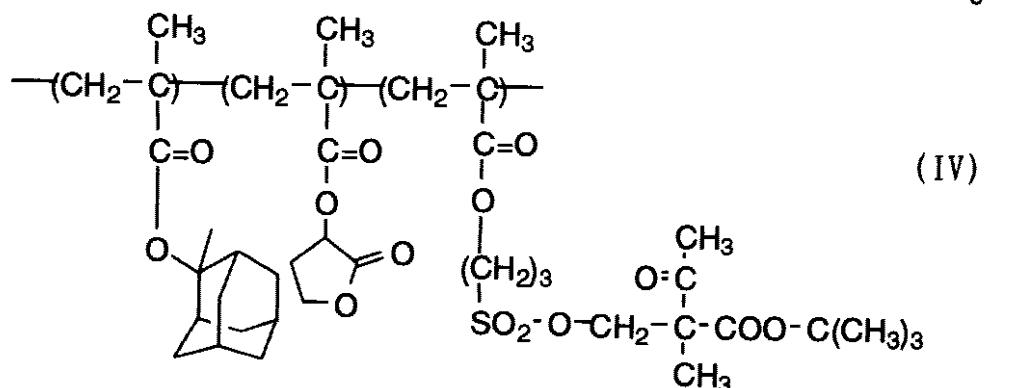
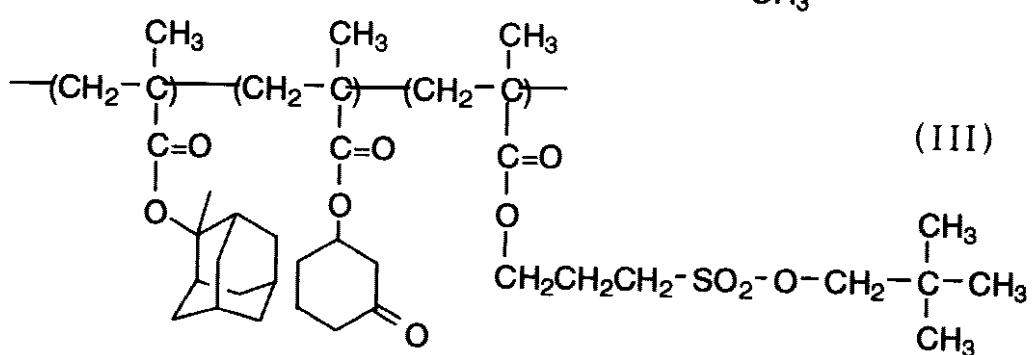
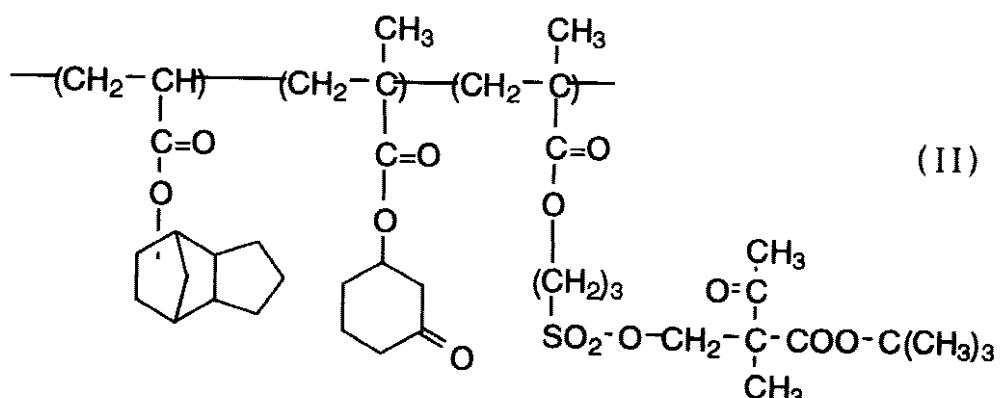
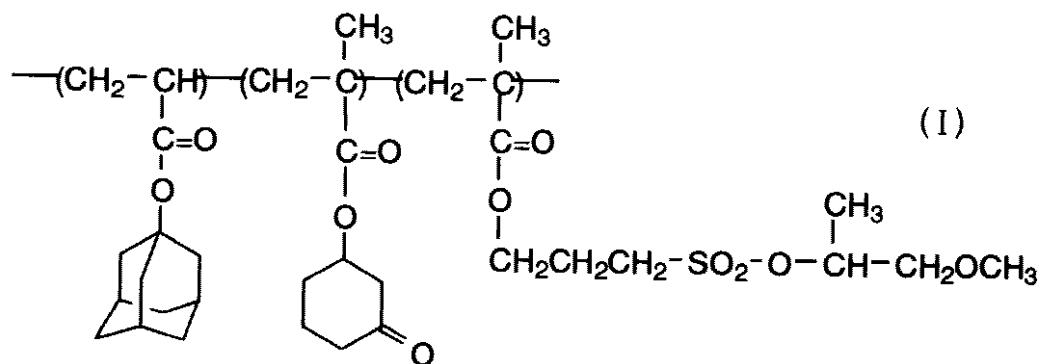
【0150】

(2)樹脂(II)～樹脂(XVI)の合成

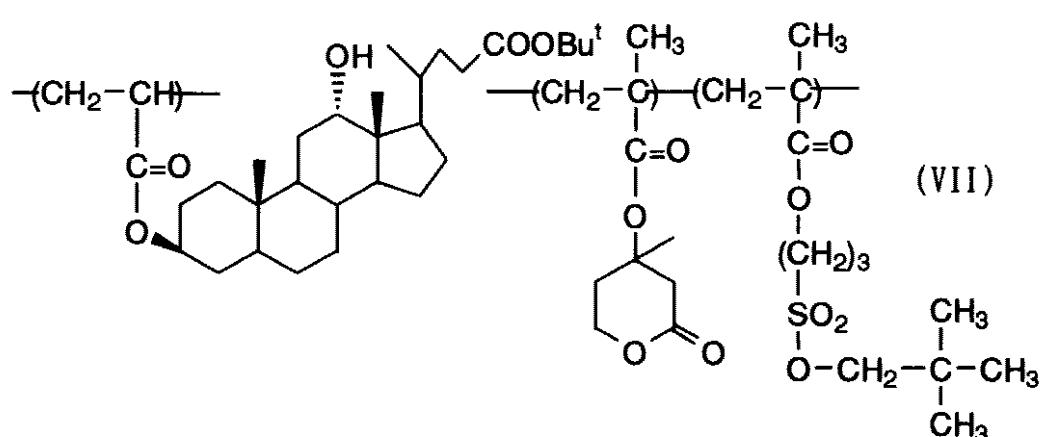
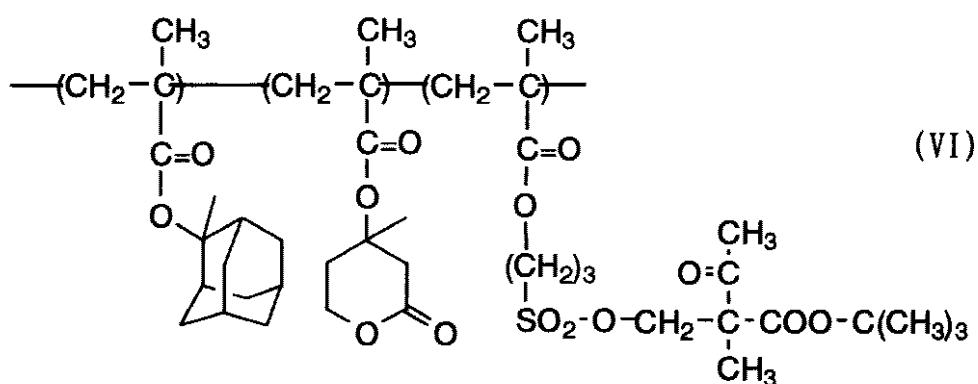
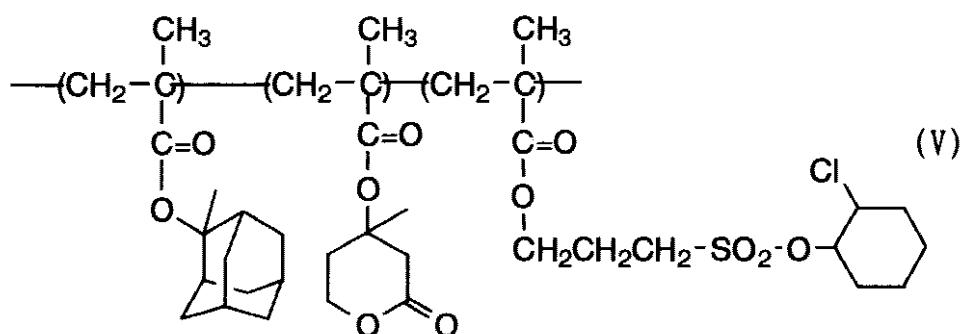
上記樹脂(II)の合成と同様の操作により、下記構造であり、下記表2に示す組成比、重量平均分子量の樹脂(II)～樹脂(XVI)を合成した。尚、下記表中、繰り返し単位1～2は、一般式(I)で示される繰り返し単位を除いて、下記樹脂の構造式における繰り返し単位を左から順番を付したものである。

【0151】

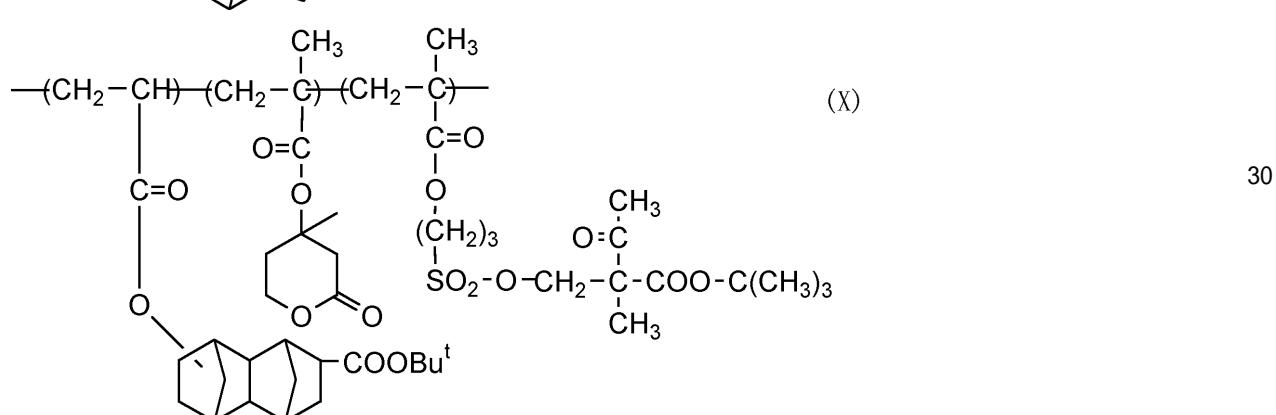
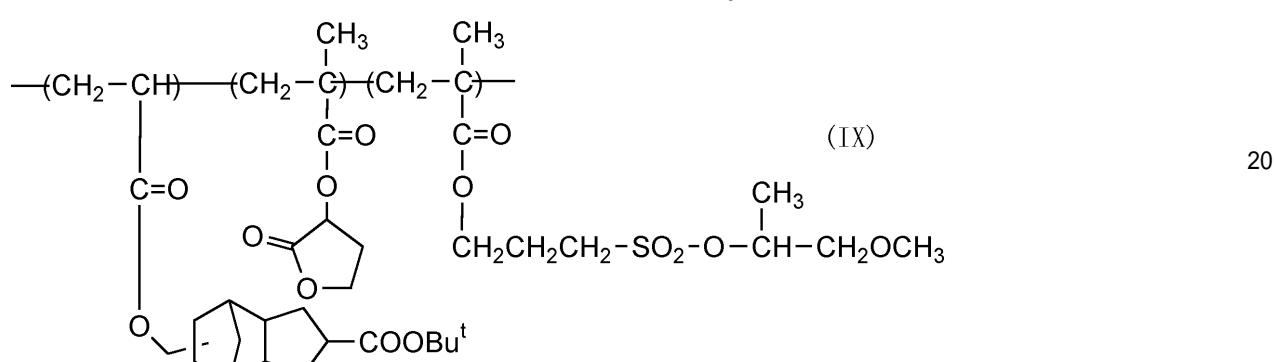
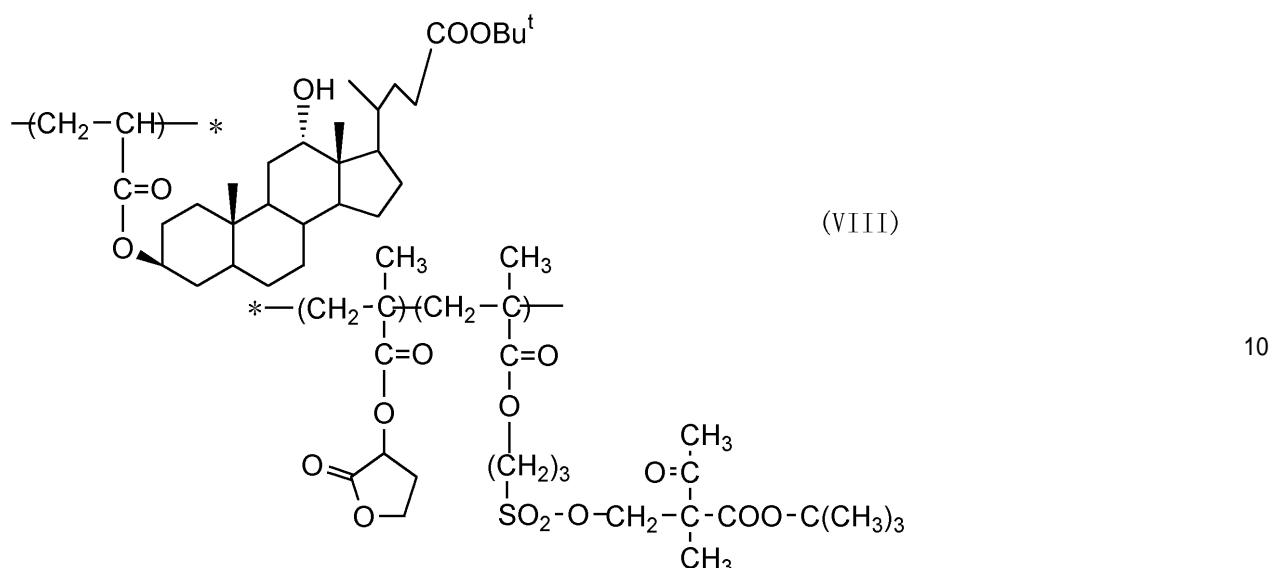
【化48】



【0152】
【化49】

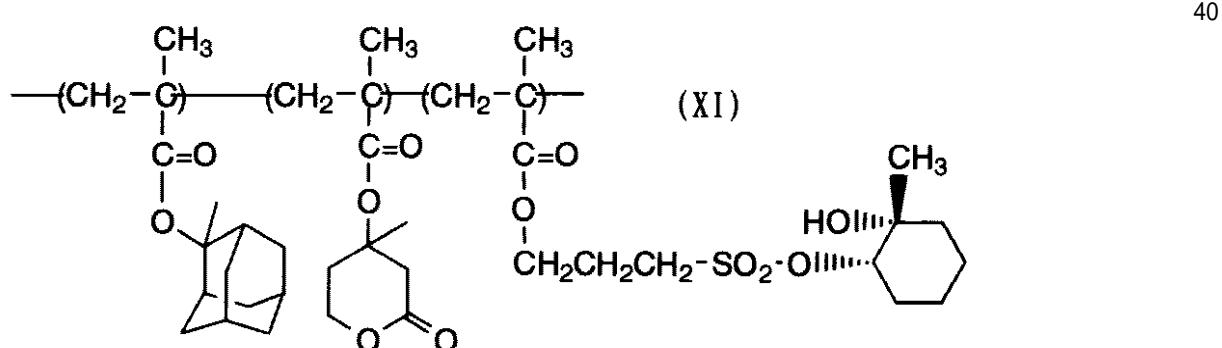


【 0 1 5 3 】
【 化 5 0 】



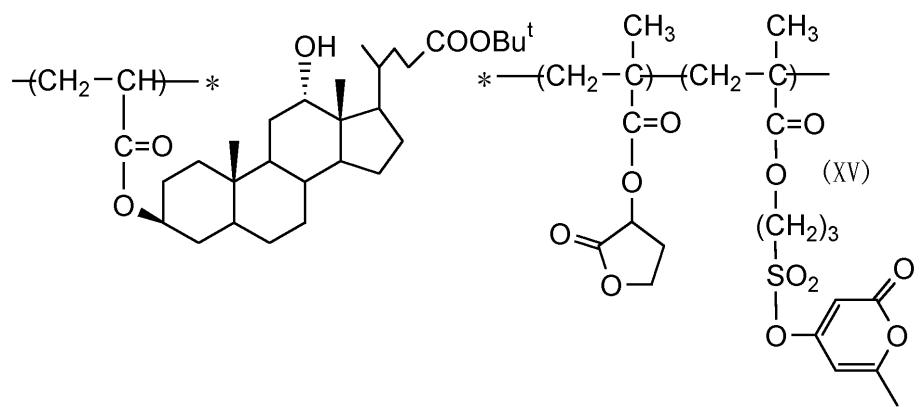
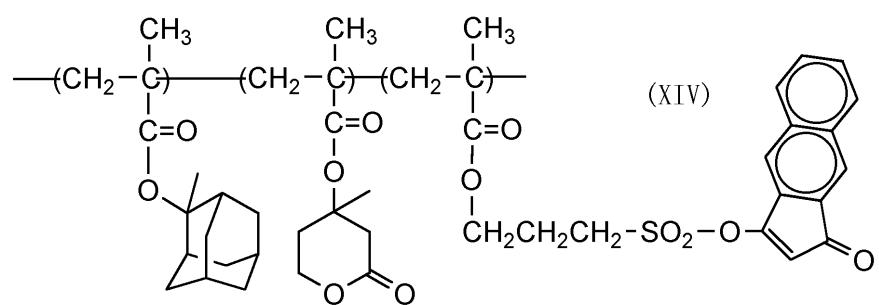
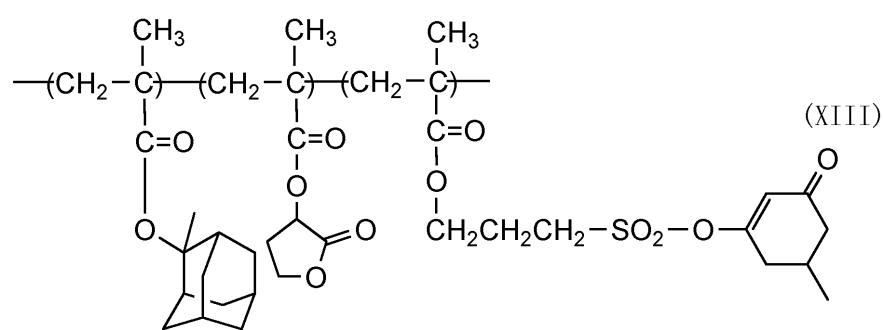
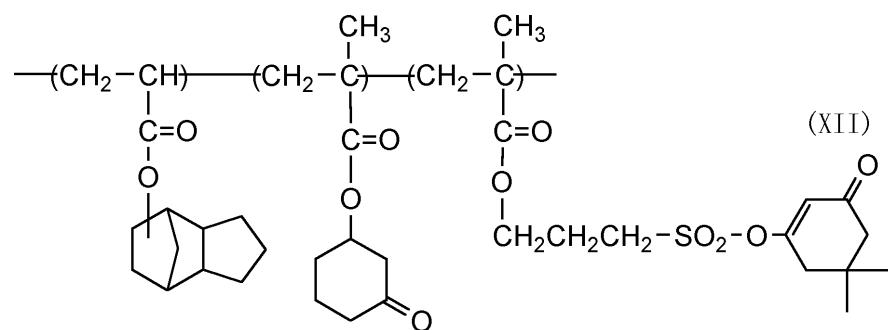
【 0 1 5 4 】

【 化 5 1 】



【0 1 5 5】

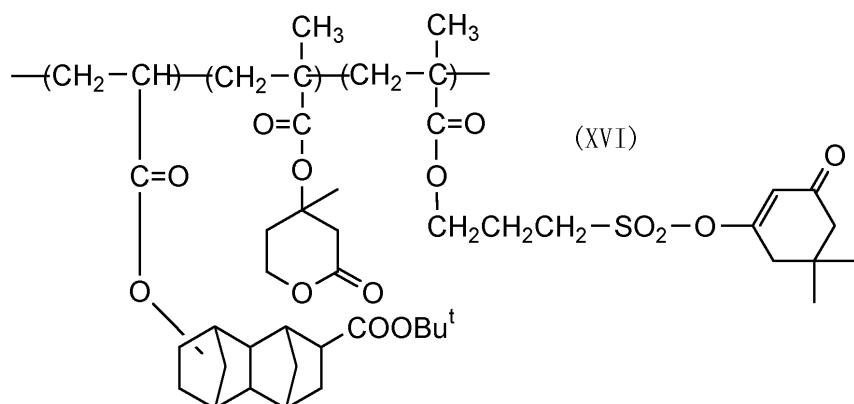
【化52】



【0 1 5 6】

【化53】

40



10

【0157】

【表2】

表2

樹脂	繰り返し単位の比率(モル%)			重量平均分子量
	一般式(I)	繰り返し単位1	繰り返し単位2	
(II)	8	49	43	7300
(III)	6	48	46	7200
(IV)	7	50	43	7700
(V)	4	49	47	6800
(VI)	5	48	47	6900
(VII)	6	42	52	9400
(VIII)	5	41	54	10100
(IX)	4	52	44	10700
(X)	5	48	47	9600
(XI)	6	47	47	8100
(XII)	2	47	51	7200
(XIII)	2	48	50	7600
(XIV)	3	53	44	7400
(XV)	3	42	55	10500
(XVI)	3	43	54	9900

20

30

【0158】

40

〔実施例1～28及び比較例1〕

〔感光性組成物の調製と評価〕

表3及び表4に示す樹脂2g、光酸発生剤として前記(PAG3-1)0.04g、更に4-ジメチルアミノピリジン0.02gを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.5gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物液を調製した。

【0159】

【表3】

表 3

	樹脂	疎密依存性	感度
実施例 1	i	1.0 μm	1.0
実施例 2	ii	1.0 μm	0.8
実施例 3	iii	1.1 μm	0.6
実施例 4	iv	1.0 μm	0.7
実施例 5	v	1.0 μm	0.8
実施例 6	vi	1.0 μm	0.9
実施例 7	vii	1.1 μm	0.7
実施例 8	viii	1.1 μm	0.7
実施例 9	ix	1.0 μm	1.0
実施例 10	x	1.0 μm	1.0
実施例 11	xi	0.9 μm	1.1

10

【0160】

【表 4】

20

表 4

	樹脂	疎密依存性	感度
実施例 12	xii	0.9 μm	1.1
実施例 13	xiii	0.9 μm	1.0
実施例 14	xiv	1.0 μm	0.9
実施例 15	xv	0.9 μm	1.0
実施例 16	xvi	1.1 μm	0.8
実施例 17	xvii	1.0 μm	0.9
実施例 18	xviii	0.9 μm	0.9
実施例 19	xix	1.0 μm	0.7
実施例 20	xx	1.0 μm	0.7
実施例 21	xxi	1.0 μm	0.9
実施例 22	xxii	1.1 μm	0.7
実施例 23	xxiii	1.0 μm	0.7
実施例 24	xxiv	1.0 μm	0.7
実施例 25	xxv	1.1 μm	0.7
実施例 26	xxvi	1.0 μm	0.8
実施例 27	xxvii	1.0 μm	0.8
実施例 28	xxviii	1.1 μm	0.8
比較例 1	R1	0.5 μm	2.5

30

【0161】

(評価試験)

これらのレジスト組成物液を、スピンドルコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し
、90 90 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.83 μm のレジスト

40

50

膜を得た。

このレジスト膜に、248nm KrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.42)を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ110の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TM A H)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリノスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンのプロファイルを観察した。

これらについて、下記のように疎密依存性と感度と現像残さを評価した。

【0162】

〔粗密依存性〕：線幅0.25μmのラインアンドスペースパターン(密パターン)と孤立ラインパターン(疎パターン)において、それぞれ0.25μm±10%を許容する焦点余裕度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きい程、疎密依存性が良好なことを表す。

10

【0163】

〔感度〕：

感度は、線巾0.25μmのパターンを再現する露光量を感度とし、実施例1の感度を1とした相対感度として測定した。

これらの結果を表3及び4に示す。

尚、比較例1は、上記実施例1において、樹脂として、上記樹脂(i)において一般式(I)で示される基を有する繰り返し単位を含まない樹脂R1を、上記樹脂(i)の合成と同様にして合成した。樹脂R1は、共重合比21:79、重量平均分子量8800である。これ以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、評価した。

20

【0164】

表3、4の結果から明らかなように、比較例は、疎密依存性及び感度のいずれでも問題を含む。一方、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。更に、上記疎密依存性の評価のところで形成したパターン上において現像残さの有無を走査型電子顕微鏡で観察したところ、本発明のポジ型レジスト組成物は現像残さが全くなく、比較例の組成物は現像残さが観察された。すなわち、KrFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0165】

〔実施例29～44及び比較例2〕

上記合成例で合成した表5に示す樹脂をそれぞれ1.4gと、光酸発生剤0.18g、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)10mgを配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例29～44のポジ型レジスト組成物液を調製した。

30

また、比較例2として、下記樹脂R2と光酸発生剤を用いる以外は、上記実施例29～44と同様にポジ型レジスト液を調製した。

(樹脂R2)

特開平9-90637号公報第(18)頁例13に記載の合成法により樹脂R2を合成した。即ち、メタクリル酸(±)-メバロニックラクトンエステル/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル共重合体を合成した。

40

テフロンTMコーティングされたスターラバーを入れた十分に乾燥させた100mlのナス形フラスコに、4.96g(25ミリモル)のメタクリル酸(±)-メバロニックラクトンエステル、5.87g(25ミリモル)のメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、16.7mlのジオキサン及び1.23g(9ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下に80で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン(THF)で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む1リットルのメタノールに滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターでろ別し、0.1mmHg及び45で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記したものと同じ沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、目的とする白色の共重合体粉末を得た。収量=7.44g(68.7%)。得られた共重合体の共重合比はラクトン：アダマンチル=46.5:53.5で

50

あり、重量平均分子量は、14000（標準ポリスチレン換算）で、分散度2.0であった。

【0166】

【表5】

表5

	樹脂	光酸発生剤	疎密依存性	感度
実施例 29	I	PAG-1	0.8 μm	1.0
実施例 30	II	PAG-2	0.8 μm	1.0
実施例 31	III	PAG-1	1.1 μm	0.9
実施例 32	IV	PAG-1	1.1 μm	0.7
実施例 33	V	PAG-1	1.2 μm	0.9
実施例 34	VI	PAG-1	1.2 μm	0.6
実施例 35	VII	PAG-2	0.9 μm	0.9
実施例 36	VIII	PAG-2	0.9 μm	0.8
実施例 37	IX	PAG-2	0.9 μm	0.9
実施例 38	X	PAG-1	0.9 μm	0.8
実施例 39	XI	PAG-1	1.1 μm	0.7
実施例 40	XII	PAG-1	0.8 μm	1.0
実施例 41	XIII	PAG-2	1.1 μm	0.7
実施例 42	XIV	PAG-1	1.2 μm	0.9
実施例 43	XV	PAG-1	0.9 μm	0.8
実施例 44	XVI	PAG-2	0.9 μm	0.8
比較例 2	R2	PAG-1	0.2 μm	2.3

【0167】

上記表5において、PAG-1はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、PAG-2は、上記合成した(PAG4-35)を表す。

【0168】

(評価試験)

得られたポジ型フォトレジスト組成物液をスピンドルコートを利用してシリコンウェハー上に塗布し、130で90秒間乾燥、約0.5 μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(波長193 nm、NA = 0.55のステッパーで露光した)で露光した。露光後の加熱処理を130で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、疎密依存性、感度は下記のように評価した。これらの評価結果を表5に示す。

【0169】

〔疎密依存性〕：線幅0.22 μmのラインアンドスペースパターン(密パターン)と孤立ラインパターン(疎パターン)において、それぞれ0.22 μm ± 10%を許容する焦点余裕度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きい程、疎密依存性が良好なことを表す。

〔感度〕：0.22 μmのパターンを再現する露光量を測定し、実施例29の感度を1とした場合の相対感度を評価した。

【0170】

表5の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満

10

20

30

40

50

足がいくレベルにある。更に、上記疎密依存性の評価のところで形成したパターン上において現像残さの有無を走査型電子顕微鏡で観察したところ、本発明のポジ型レジスト組成物は現像残さが全くなく、比較例の組成物は現像残さが観察された。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0171】

【発明の効果】

本発明は、疎密依存性及び感度に優れ、現像残さが発生しないポジ型フォトレジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平10-221852 (JP, A)
特開平05-221954 (JP, A)
特開平10-207068 (JP, A)
特開平04-149445 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

H01L 21/027