

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4253430号
(P4253430)

(45) 発行日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7 / 0 3 9 (2 0 0 6 . 0 1)

G O 3 F 7 / 0 3 9 6 0 1

請求項の数 2 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2000-310728 (P2000-310728)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成12年10月11日(2000.10.11)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2001-194793 (P2001-194793A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成13年7月19日(2001.7.19)	(72) 発明者	藤森 亨 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成17年11月18日(2005.11.18)	(72) 発明者	丹 史郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-307318	審査官	倉持 俊輔
(32) 優先日	平成11年10月28日(1999.10.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

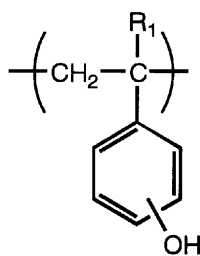
(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

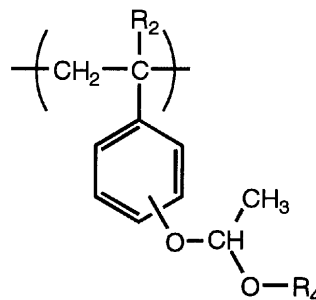
【請求項1】

(a) 下記一般式(I)、(II)、(III)、及び(V)で表される構造単位を少なくとも有する共重合体A、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤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。

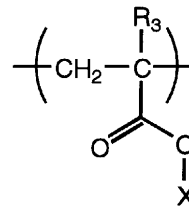
【化5】



(I)



(II)



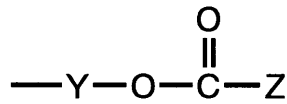
(III)

式(I)~(II)中、

R₁及びR₂は、互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、R₄は直鎖状、分岐状もしくは環状の置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基または式(IV)で表される基を

表す。

【化 6】



(IV)

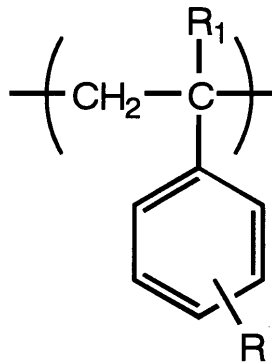
式 (IV) 中、

Y は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表す。

Z は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基または置換されていてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表す。

式 (III) 中、R₃ は水素原子またはメチル基を表し、X は置換基を有してもよい飽和縮合多環系炭化水素または置換基を有してもよい飽和橋かけ環炭化水素を有する基を表す。

【化 7】



(V)

式 (V) 中、R₁ は、水素原子またはメチル基を表す。R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、メトキシ基またはアセトキシ基を表す。

【請求項 2】

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

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号公報)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号公報)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号公報)、エノ

10

20

30

40

50

ールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号公報）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号公報）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号公報）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号公報）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号公報）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号公報、特開昭60-121446号公報）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】

同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号公報、特開昭60-3625号公報、特開昭62-229242号公報、特開昭63-27829号公報、特開昭63-36240号公報、特開昭63-250642号公報、Polym.Eng.Sce.,23巻、12頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World1987年、11月公報、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】

特開平2-19847号公報にはポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

特開平4-219757号公報には同様にポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基の20～70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

更に特開平5-249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。

【0006】

また特開平8-123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。

更に、特開平5-113667号公報、特開平6-266112号公報、特開平6-289608号公報、特開平7-209868号公報にはヒドロキシスチレンと（メタ）アクリレート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

【0007】

また、特開平11-65120号公報にはヒドロキシスチレンとt-ブチル（メタ）アクリレート及び炭素数が7以上の脂環式骨格を有する（メタ）アクリレートの共重合体を用いた組成物が示されている。また、特開平10-87724号公報にはオキシ連結やエステル連結のアセタール基を導入した樹脂が開示されている。

しかしこれらのレジスト組成物は、レジストパターン下部の裾引きがあり、パターンの側壁角度がテーパ形状で改良が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高解像力を有し、レジストパターン下部の裾引きを防止し、かつパターンの側壁角度が垂直であるポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、少なくとも3つの特定構造単位を含有する樹脂と、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溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、高解像力を有し、レジストパターン下部の裾引きを防止し、かつパターンの側壁角度のテーパ形状の問題を解決するという知

10

20

30

40

50

見を得て、本発明を完成するに到った。

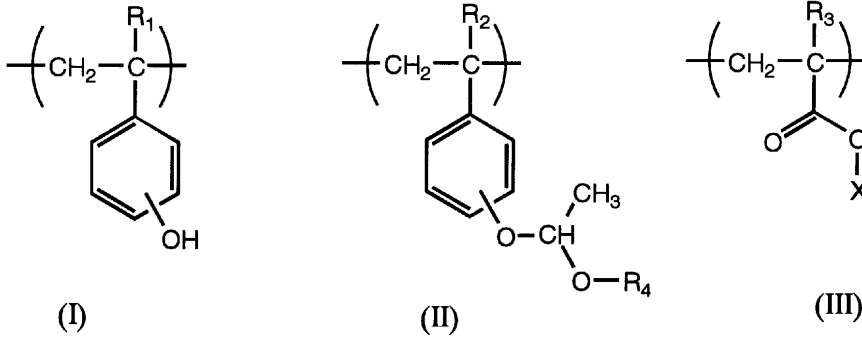
【0010】

即ち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

(1)

(a) 下記一般式 (I)、(II)、(III)、及び (V) で表される構造単位を少なくとも有する共重合体 A、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (c) 溶剤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。

【化5】



10

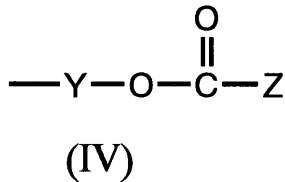
式 (I) ~ (II) 中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、

R_4 は直鎖状、分岐状もしくは環状の置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基または式 (IV) で表される基を表す。

20

【化6】



30

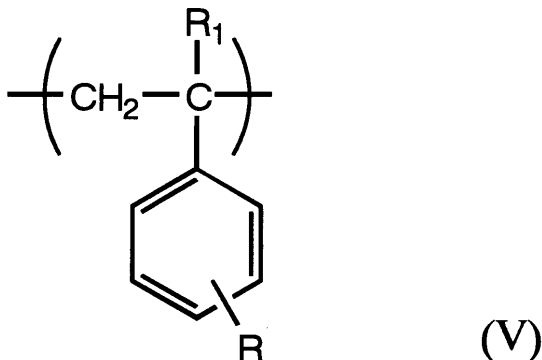
式 (IV) 中、

Y は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表す。

Z は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基または置換されていてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表す。

式 (III) 中、 R_3 は水素原子またはメチル基を表し、 X は置換基を有してもよい飽和縮合多環系炭化水素または置換基を有してもよい飽和橋かけ環炭化水素を有する基を表す。

【化7】



40

50

式(V)中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表す。Rは水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、メトキシ基またはアセトキシ基を表す。

【0011】

(2)

請求項1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。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

尚、本願発明は特許請求の範囲に記載された構成を有するものであるが、その他についても参考のために記載した。

まず、前記一般式(I)~(III)で表される構造単位を少なくとも有する共重合体A(成分(a))について説明する。

【0020】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、使用される共重合体Aは前記一般式(I)で示される構造単位(以下、構造単位(I)ともいう)と、前記一般式(II)で示される構造単位(以下、構造単位(II)ともいう)と、更に前記一般式(III)で示される構造単位(以下、構造単位(III)ともいう)を共重合成分として含有する共重合体である。

【0021】

この共重合体Aにおいて、各々の構造単位の好ましい含有量は、構造単位(I)が40~90モル%、好ましくは50~85モル%、更に好ましくは60~85モル%である。共重合体Aにおける構造単位(II)の含有量は5~40モル%、好ましくは7~35モル%、更に好ましくは10~25モル%である。共重合体Aにおける構造単位(III)の含有量は3~40モル%、好ましくは、5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

【0022】

また、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(III)に加え更に、前記一般式(V)の構造単位を含むことができる。

この際の共重合体Aにおける好ましい構造単位の含有量は、構造単位(I)が40~90モル%、好ましくは50~85モル%、更に好ましくは60~85モル%であり、構造単位(II)の含有量は5~40モル%、好ましくは7~35モル%、更に好ましくは10~25モル%であり、構造単位(III)の含有量は3~30モル%、好ましくは、5~20モル%、更に好ましくは5~15モル%である。また、共重合体Aにおける構造単位(V)の含有量は5~20モル%、好ましくは5~15モル%、更に好ましくは5~10モル%である。

共重合体Aにおける構造単位(V)の含有はデフォーカスラチチュードの向上に有効である。

【0023】

一般式(I)において R_1 は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

水酸基は2-位、3-位及び4-位の何れの置換位置でもよいが、4-位が感度の点で好ましい。

【0024】

一般式(II)において R_2 は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。アセタール基は2-位、3-位及び4-位の何れの置換位置でもよいが、4-位が感度の点で好ましい。

R_4 が示す炭素数2~12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニ

10

20

30

40

50

ル基、ドデカニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができるが、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が特に好ましい。

【0025】

またアルキル基の置換基としては、環状のアルキル基が該アルキル基末端に置換していることが好ましく、具体的にはエチル基末端にシクロヘキシル基が結合した2-シクロヘキシルエチル基等が好ましく、他の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、アセチル基等があげられる。この中で水酸基、塩素原子が特に好ましい。

【0026】

R_4 が示すアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ベンズヒドリル基、トリチル基等が好ましい。置換基としては炭素数1~4のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましく、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、アセチル基、メトキシ基等のアルコキシ基等が好ましい。

10

【0027】

R_4 が示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましい。置換基としては炭素数1~4のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましく、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、アセチル基、メトキシ基等のアルコキシ基等が好ましい。

R_4 はまた式(IV)で示されるエステル基を有する置換基を含むことが好ましい。

20

【0028】

式(IV)において、*Y*は置換されていてもよい炭素数1~20のアルキレン基を表し、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基等が挙げられる。中でもエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が好ましい。

上記アルキレン基は、置換されていてもよく、その置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、トリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0029】

一般式(IV)における Z が示す炭素数1~20、好ましくは7~20、更に好ましくは炭素数9~18の、鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基、トリデカニル基、テトラデカニル基、ペンタデカニル基、ヘキサデカニル基、ヘプタデカニル基、オクタデカニル基等、またシクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルプロピル基、ノルボルニルメチル基、アダマンチルメチル基等を挙げることができる。上記炭素数の範囲で有れば、上記以外の置換アルキル基も用いることができる。

30

【0030】

上記 Z が示す炭素数3~20、好ましくは炭素数7~20、更に好ましくは炭素数9~18の環状アルキルとしては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロヘプタデカニル基、シクロオクタデカニル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-*n*-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、2-メチル-1-シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。上記炭素数の範囲で有れば、上記以外の置換環状アルキル基も用いることができる。

40

【0031】

上記 Z が示す炭素数6~20、好ましくは炭素数11~20、更に好ましくは炭素数13

50

3, 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、
 2, 3 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、
 3, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、
 2, 3 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、
 3, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、
 2, 3 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、
 3, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基
 、2, 3 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニ
 ル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - アダマンチルオキシフェニル基
 、3 - アダマンチルオキシフェニル基、2 - アダマンチルオキシフェニル基、4 - イソボ
 ロニルオキシフェニル基、3 - イソボロニルオキシフェニル基、2 - イソボロニルオキシ
 フェニル基等が挙げられる。上記炭素数の範囲に入れば、上記以外の置換アリアル基も用
 いることができる。

10

【0034】

上記Zが示す炭素数7~20、好ましくは炭素数11~20、更に好ましくは炭素数13
 ~20のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、4 - メチルフェニルエチル
 基、2, 4 - ジメチルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルフェニルエチル基、4 - シ
 クロヘキシルフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、4 - シクロオ
 クタニルフェニルエチル基、2 - シクロペンチルフェニルエチル基、2 - シクロヘキシル
 フェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルフェ
 ニルエチル基、3 - シクロペンチルフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルフェニルエチ
 ル基、3 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルフェニルエチル基
 、4 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチ
 ル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルオキシフェ
 ニルエチル基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシ
 フェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタ
 ニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3 - シクロ
 ヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - シ
 クロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - n -
 ヘキシルフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、4 - n - オクタニル
 フェニルエチル基、2 - n - ペンチルフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルフェニルエチ
 ル基、2 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、2 - n - オクタニルフェニルエチル基、3
 - n - ペンチルフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルフェニルエチル基、3 - n - ヘプテ
 ニルフェニルエチル基、3 - n - オクタニルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - イソプロピ
 ルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - イソプ
 ロピルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、

20

30

【0035】

2, 6 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、
 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、
 2, 6 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、
 2, 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、
 2, 6 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、
 2, 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、
 2, 6 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、
 2, 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、
 2, 6 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、
 2, 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、
 2, 6 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル
 基、2, 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエ
 チル基、4 - アダマンチルフェニルエチル基、3 - アダマンチルフェニルエチル基、2 -

40

50

アダマンチルフェニルエチル基、4 - イソボロニルフェニルエチル基、3 - イソボロニルフェニルエチル基、2 - イソボロニルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、

【0036】

3 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、3 - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - n - ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジーイソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジーイソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジーイソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジーイソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - t - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジー - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - n - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジー - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - i - ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジー - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - t - アミルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジー - t - アミルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - i - アミルオキシフェニルエチル基、3, 4 - ジー - i - アミルオキシフェニルエチル基、2, 6 - ジー - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3 - ジー - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4 - ジー - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、

【0037】

3, 4 - ジー - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、4 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、3 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、2 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、4 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、3 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、2 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アリールアルキル(アラルキル基)におけるアルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等も挙げられる。

【0038】

また、Zにおける上記の直鎖状、分岐状または環状アルキル基、アリール基、アラルキル基の更なる置換基としては、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、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基等のアルコシカルボニル基、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、シアナミル基、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

10

20

30

40

50

ルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0039】

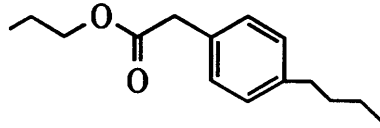
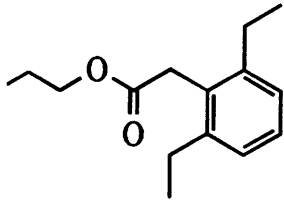
炭素数をより好ましい範囲にすることにより定在波や現像欠陥の改善が顕著となる。したがって、特開平10-87724号公報記載のものとは異なった効果が得られる。

【0040】

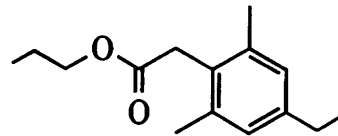
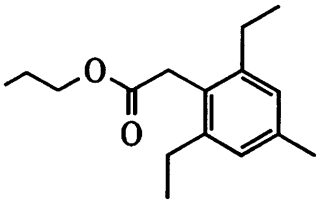
一般式(IV)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0041】

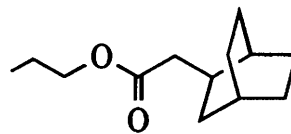
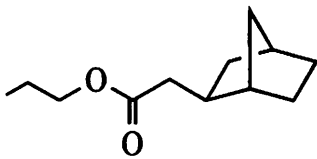
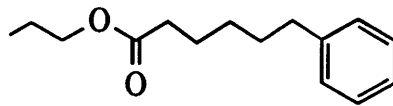
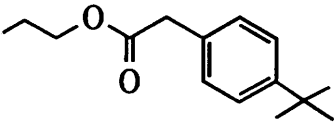
【化7】



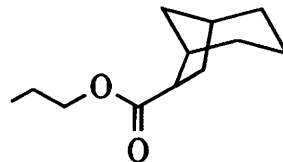
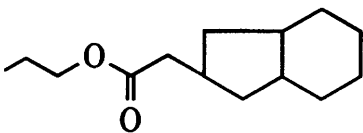
10



20



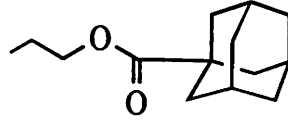
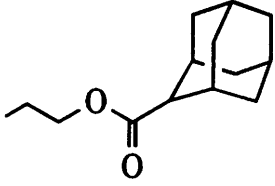
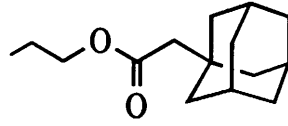
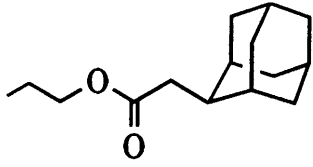
30



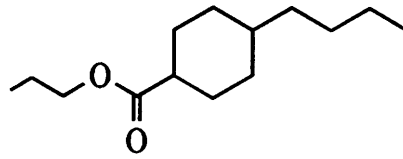
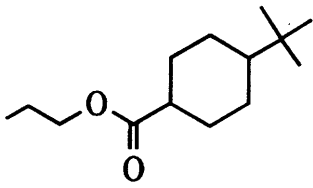
40

【0042】

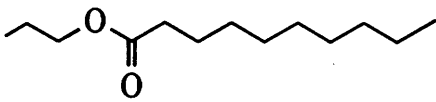
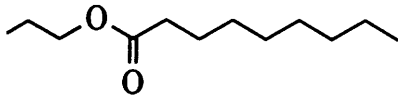
【化8】



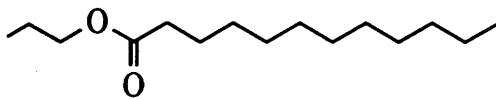
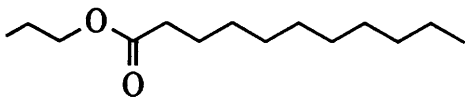
10



20



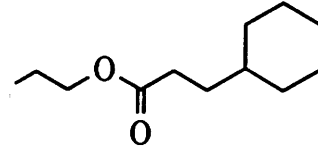
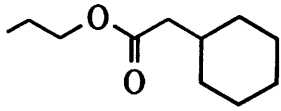
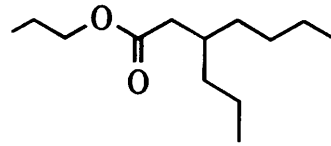
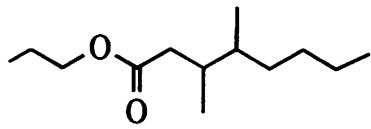
30



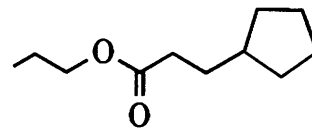
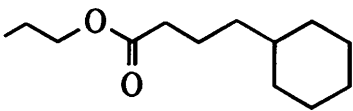
40

【 0 0 4 3 】

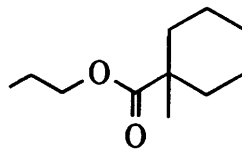
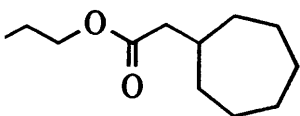
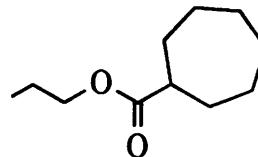
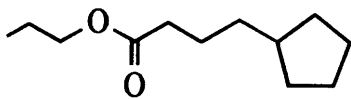
【 化 9 】



10



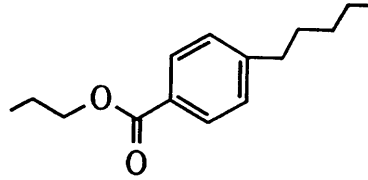
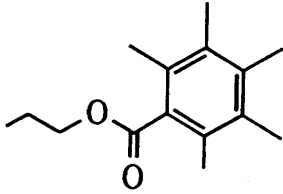
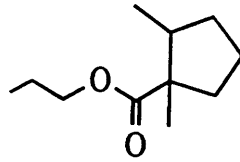
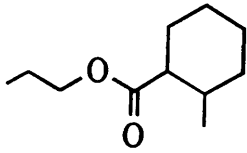
20



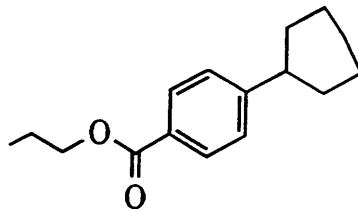
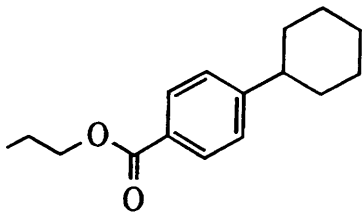
30

【 0 0 4 4 】

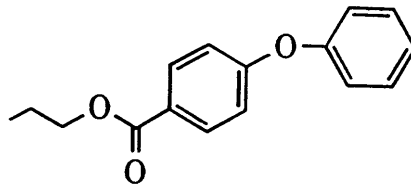
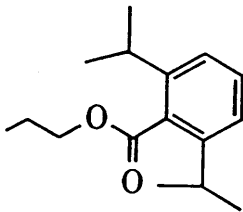
【 化 1 0 】



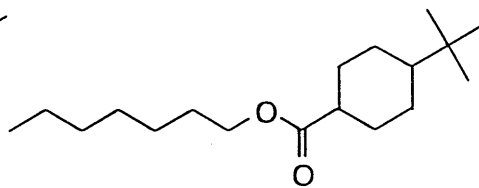
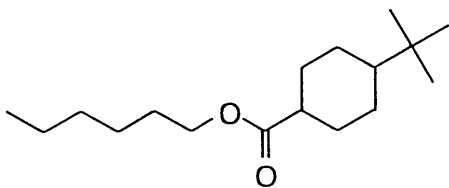
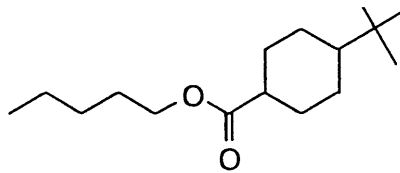
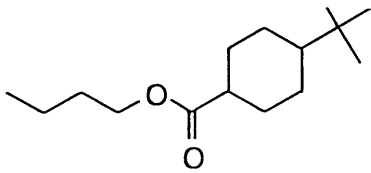
10



20



30



40

【0045】

一般式(III)において、 R_3 は水素原子またはメチル基である。

Xは置換基を有してもよい飽和縮合多環系炭化水素基または置換基を有してもよい飽和橋かけ環炭化水素基を表す。

【0046】

飽和縮合多環系炭化水素基としては、炭素数9～20飽和縮合多環炭化水素基が好ましく

50

、例えばペルヒドロインデン、ペルヒドロナフタレン、ペルヒドロアズレン、ペルヒドロヘプタレン、ペルヒドロピフェニレン、ペルヒドロインダセン、ペルヒドロアセナフチレン、ペルヒドロフルオレン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロフルオランテン、ペルヒドロクリセン等が挙げられるがこの限りではない。該飽和縮合多環系炭素水素基は、2～4環であることが好ましい。

置換基としては、炭素数1～4までの直鎖、分岐のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基等が好ましい。

【0047】

飽和橋かけ環炭化水素基としては、炭素数7～20の飽和橋かけ環炭化水素基が好ましく、例えばアダマンチル基、メチルアダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、2-ノルボルナンメチル基、3-メチル-2-ノルボルナンメチル基、4-ペンチルビスクロ[2,2,2]オクチル基、1-アダマンタンメチル基、1-アダマンタンエチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカニル基等が挙げられるがこの限りではない。該飽和橋かけ環炭化水素基は、橋頭炭素原子（炭素原子の橋によって結ばれ、二つの環に共有されている2個の第三炭素原子）の数が2～8、特に2～6、であることが好ましい。

これらの中で、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基が特に解像力の観点で好ましい。

置換基としては、炭素数1～4までの直鎖、分岐のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基等が好ましい。

【0048】

更に前記一般式(V)で示される構造単位において、R₁は水素原子またはメチル基を表し、Rは水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、メトキシ基またはアセチル基を表す。Rの置換位置は、2-、3-、4-位のいずれでもよいが、好ましくは4-位である。

アルキル基としては具体的には、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、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられ、メチル基、t-ブチル基が好ましい。

【0049】

共重合体Aの重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算分子量(M_w)として測定することができ、好ましくは2,000～1,000,000であり2,000～500,000がより好ましく、2,000～30,000が特に好ましい。分子量が2,000以下であるとレジストの膜減りが大きく、また1,000,000を超えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

【0050】

より具体的な共重合体Aの構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の具体例において、Etはエチル基、t-Buはt-ブチル基、Acはアセチル基を表す。

【0051】

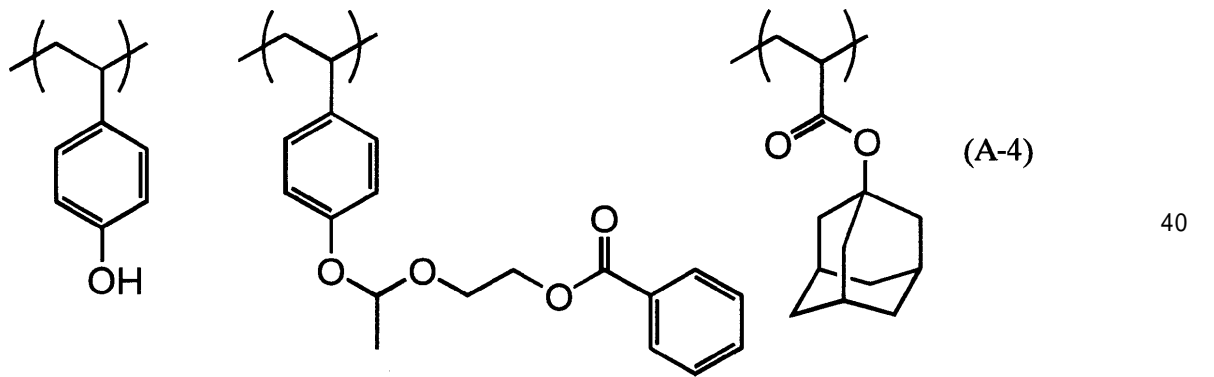
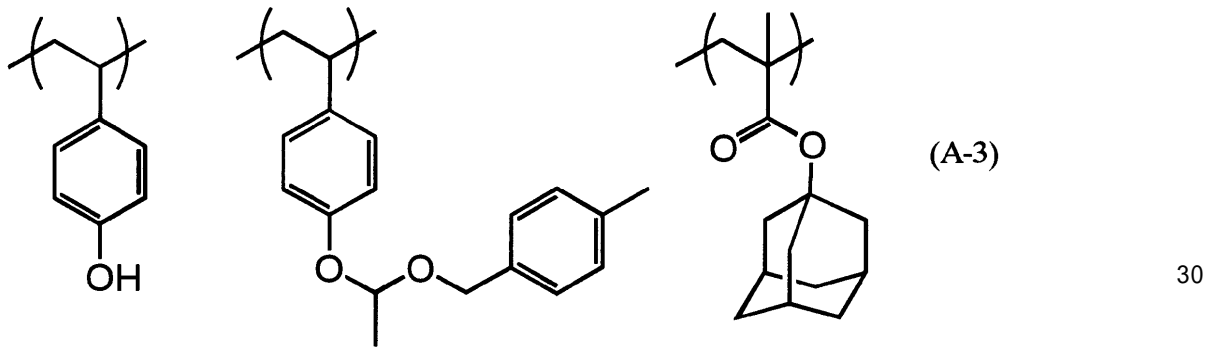
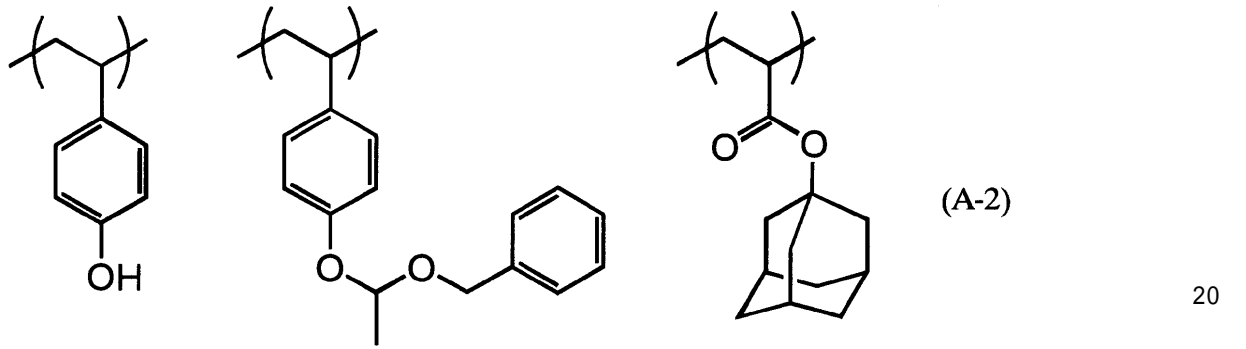
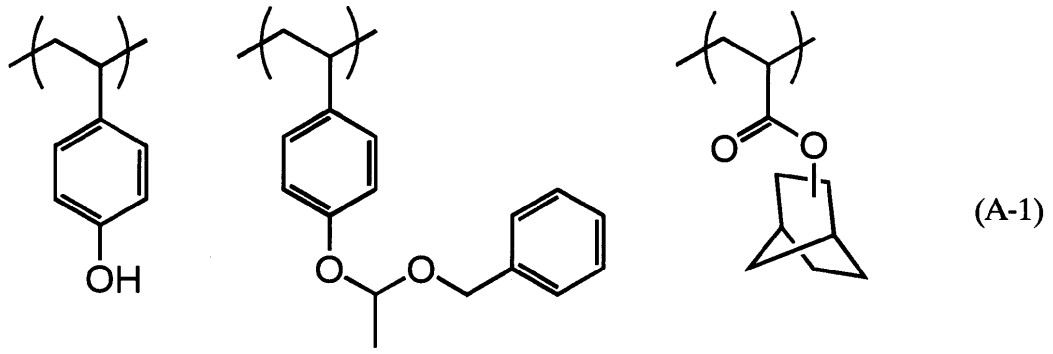
【化11】

10

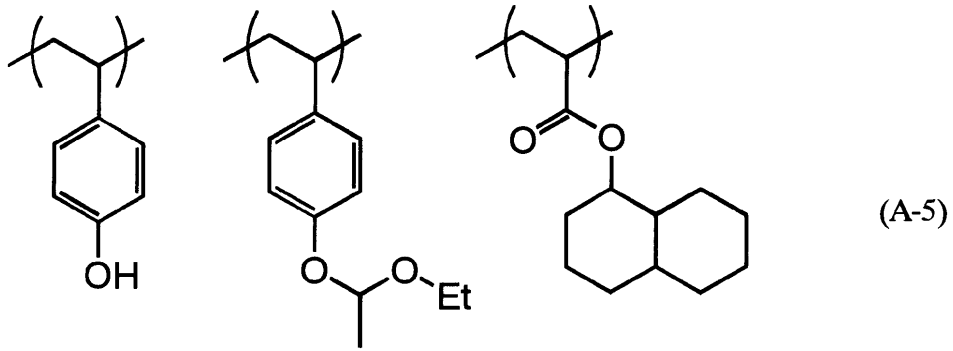
20

30

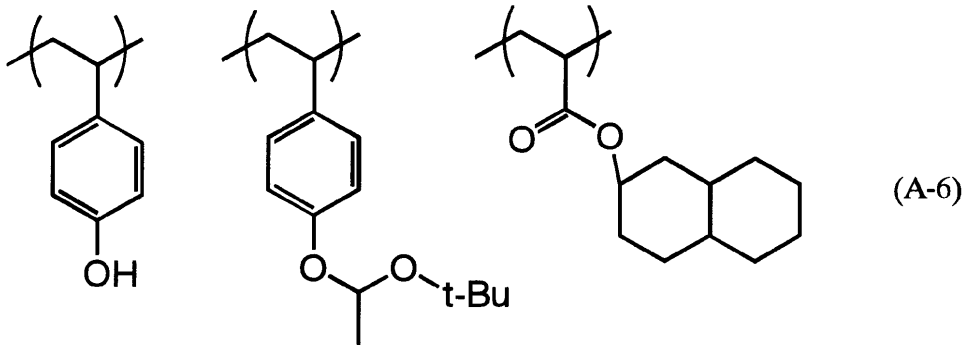
40



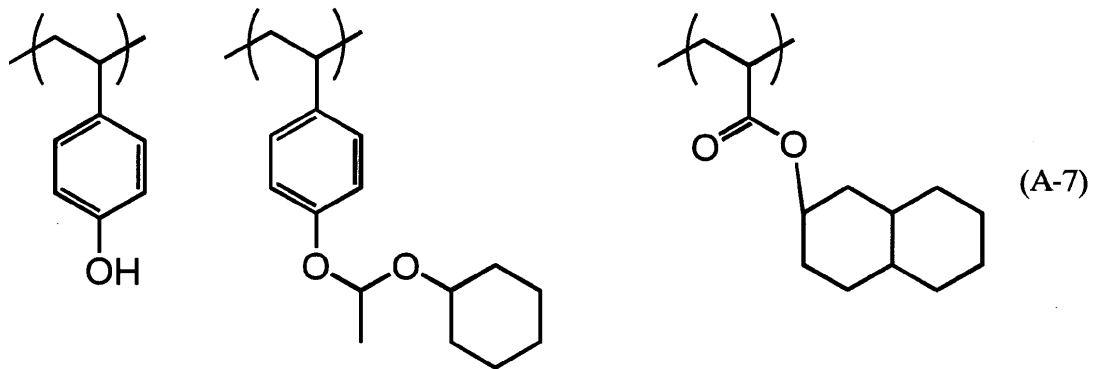
【 0 0 5 2 】
【 化 1 2 】



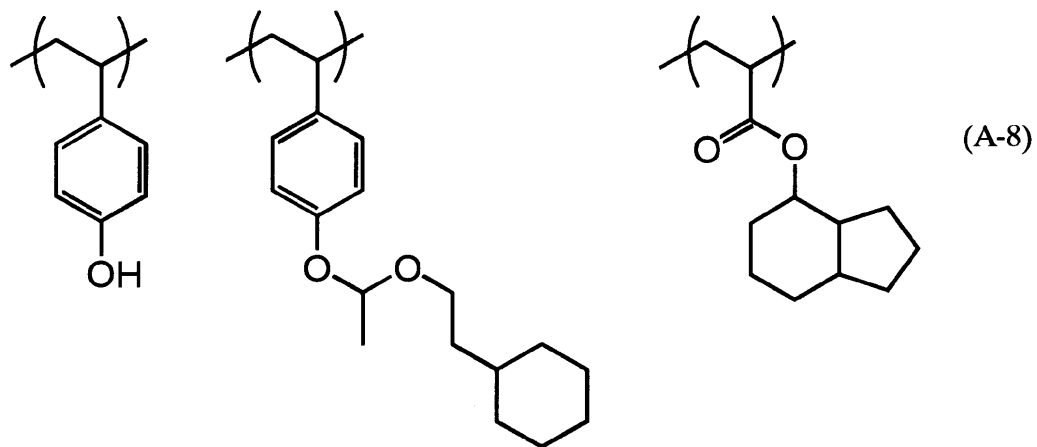
10



20



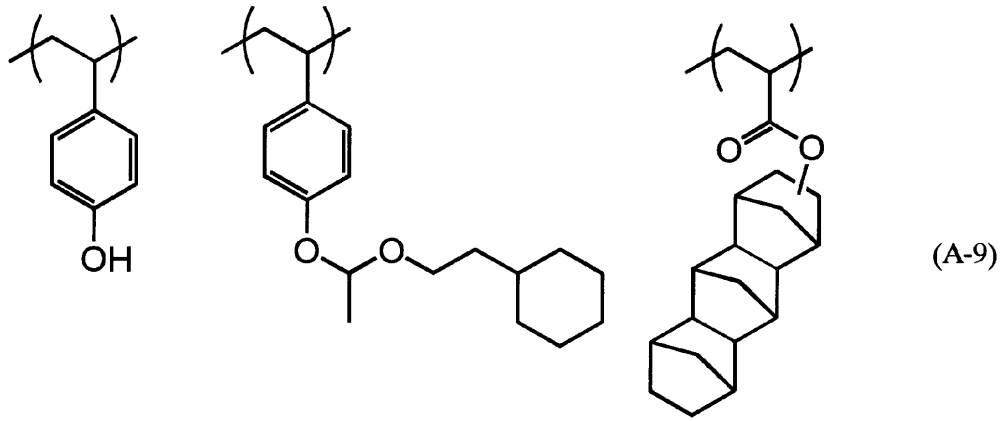
30



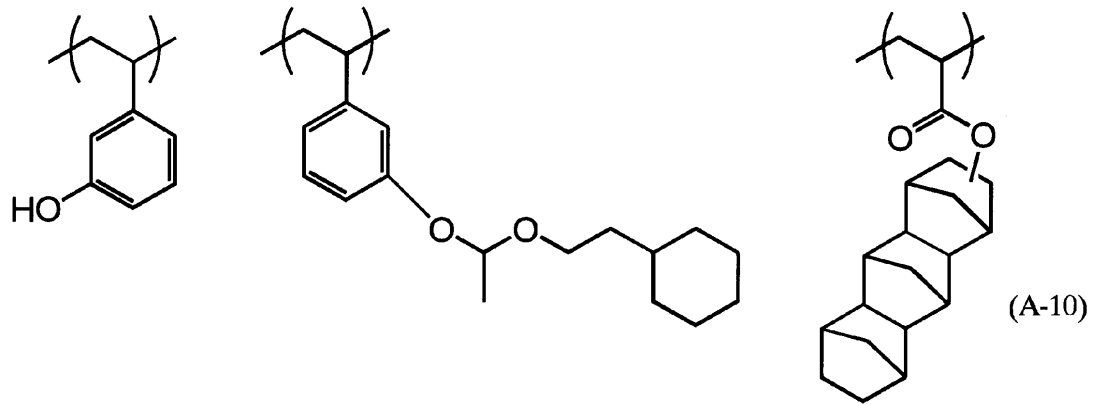
40

【 0 0 5 3 】

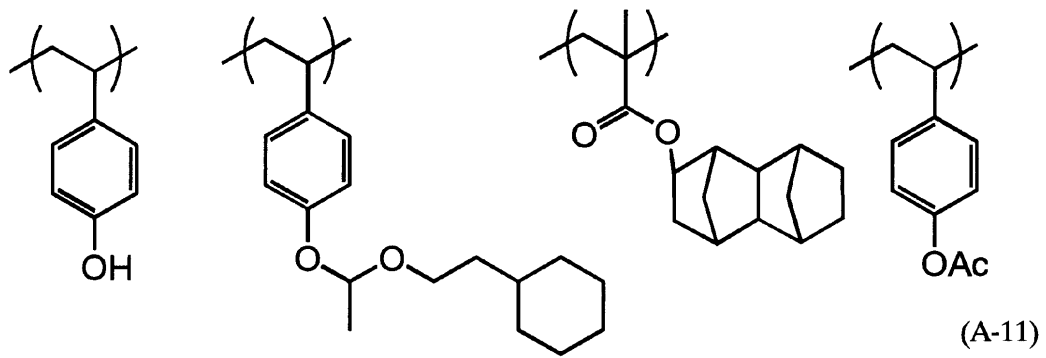
【 化 1 3 】



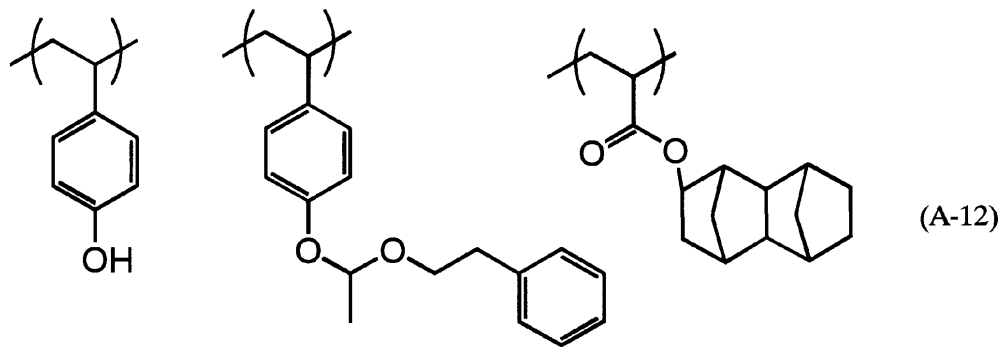
10



20



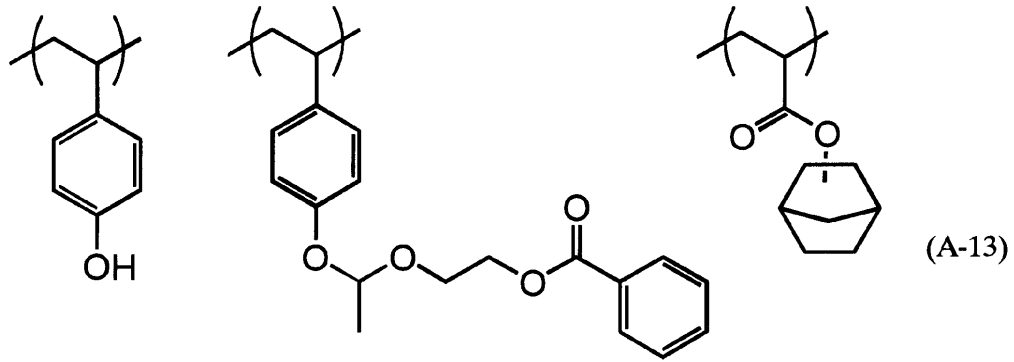
30



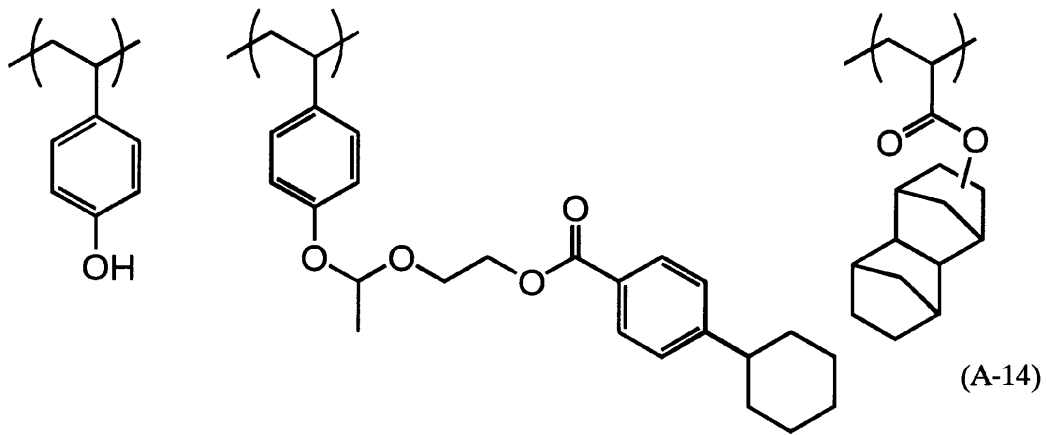
40

【 0 0 5 4 】

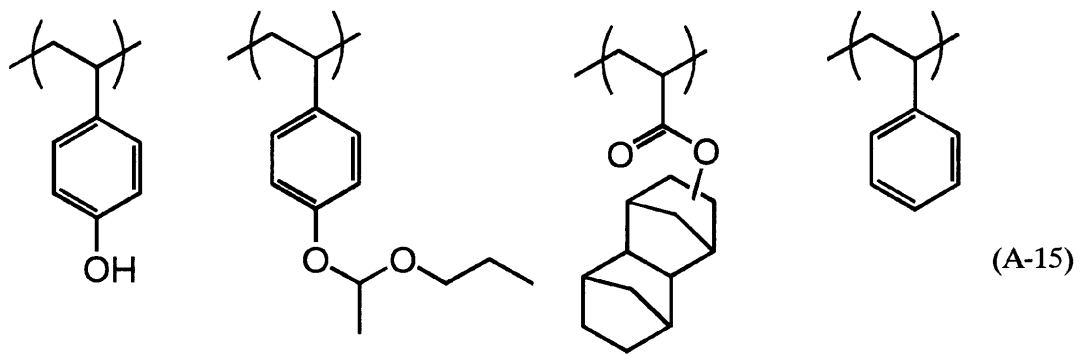
【 化 1 4 】



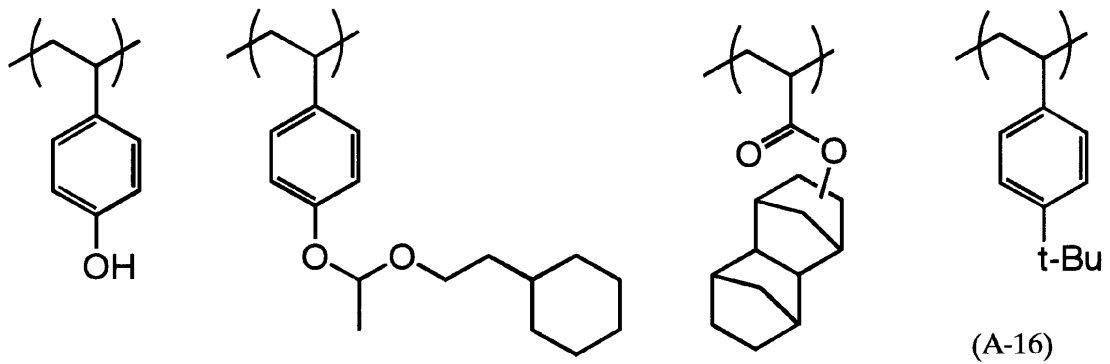
10



20



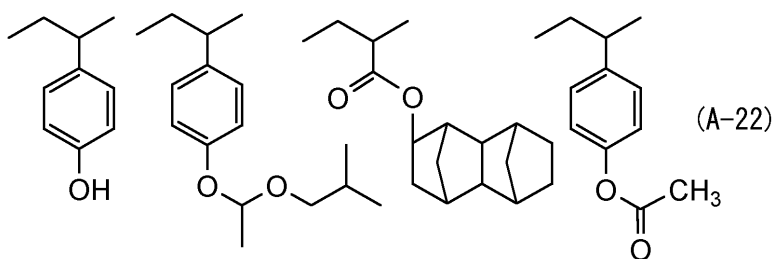
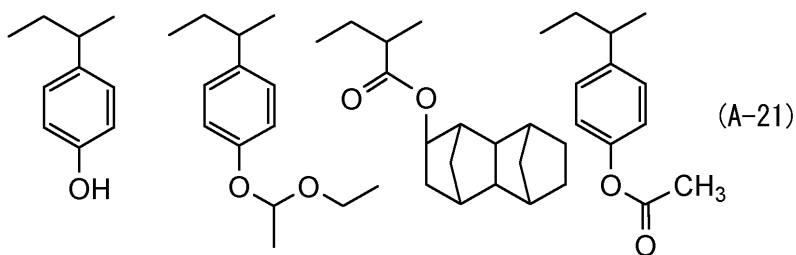
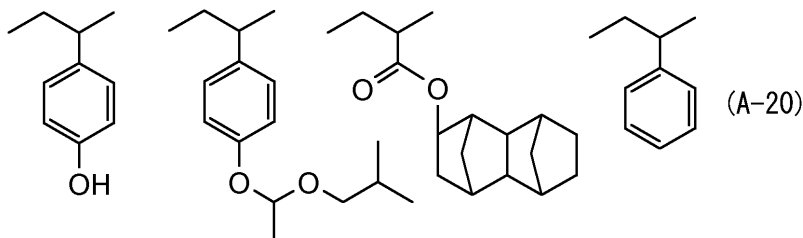
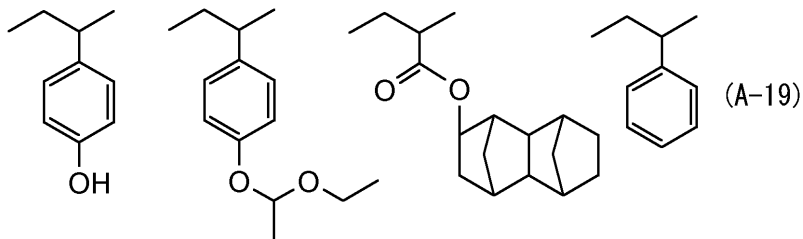
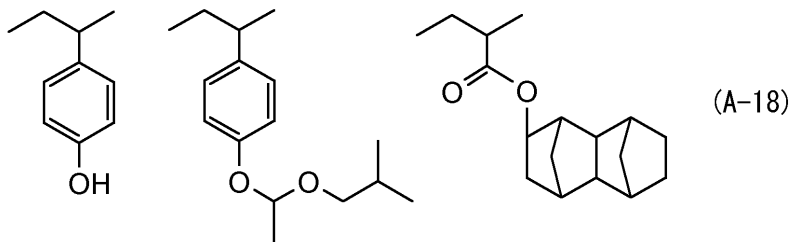
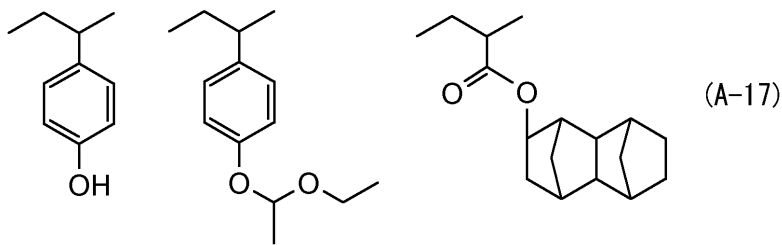
30



40

【 0 0 5 5 】

【 化 1 5 】



【 0 0 5 6 】

本発明で用いられる光酸発生剤 (b) 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 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光)、ArF エキシマレーザー光、電子線、X 線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物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 5 7 】

10

20

30

40

50

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wenetal, *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2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al. *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号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、

【 0 0 5 8 】

米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属ノ有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, *J.Electrochem. Soc.*, *Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の *o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J.Rad.Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84,515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-45756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ - ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

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*

10

20

30

40

50

Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crive llo 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号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0060】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)455 5(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。

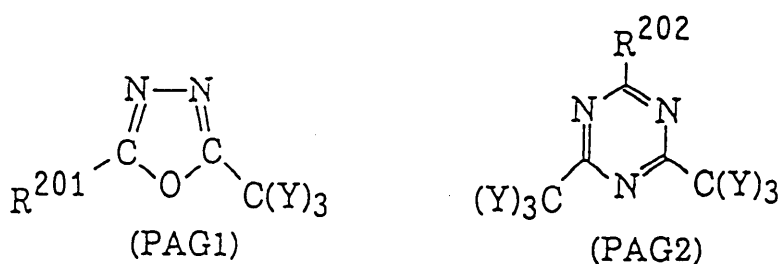
【0061】

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。

【0062】

【化16】



【0063】

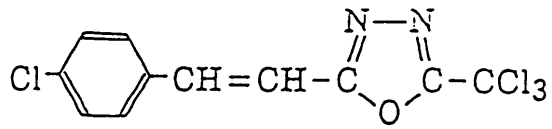
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げるができるがこれらに限定されるものではない。

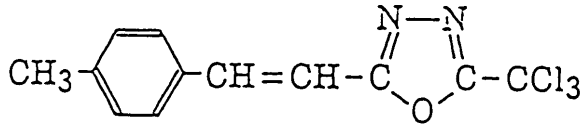
【0064】

【化17】

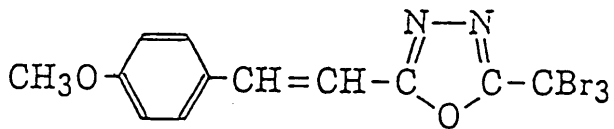
J



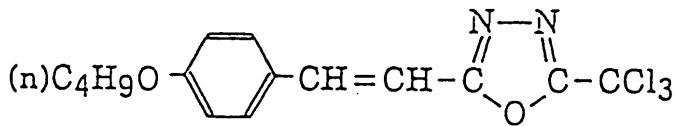
(PAG1-1)



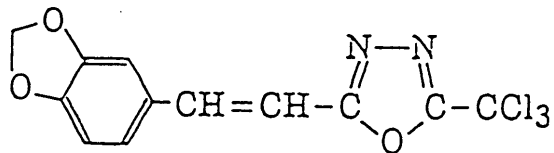
(PAG1-2)



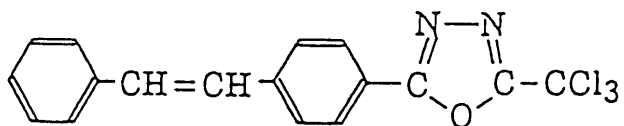
(PAG1-3)



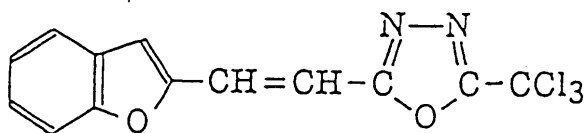
(PAG1-4)



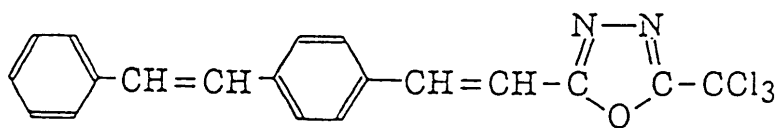
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 6 5 】

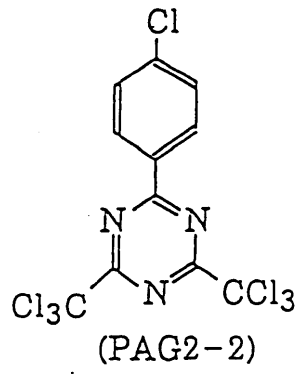
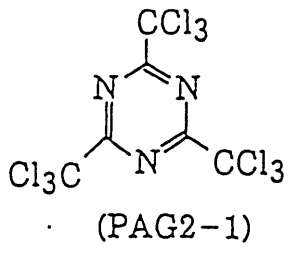
【 化 1 8 】

10

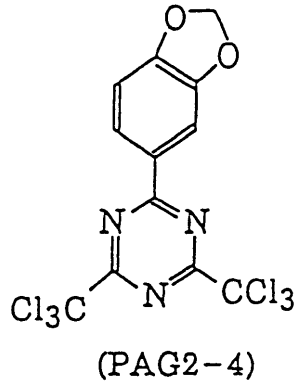
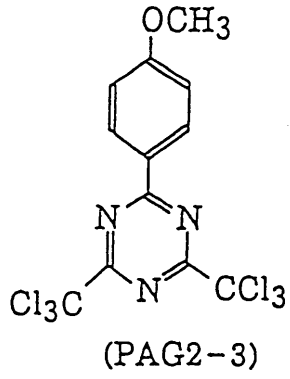
20

30

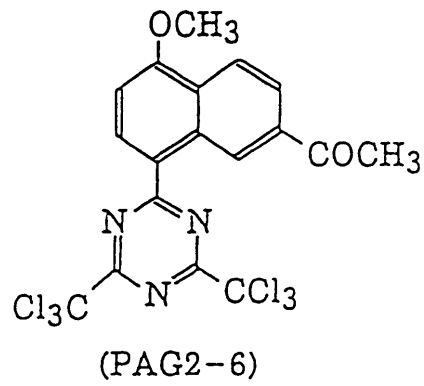
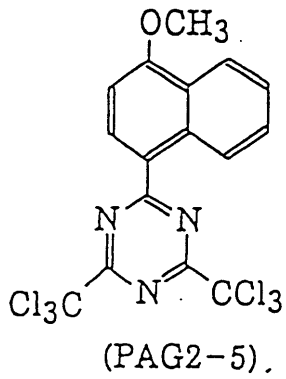
40



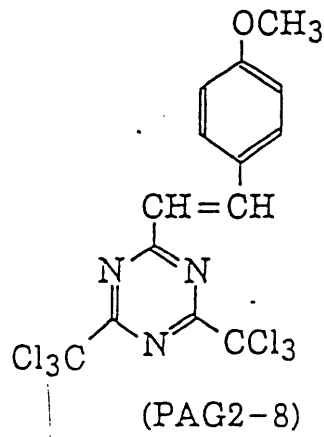
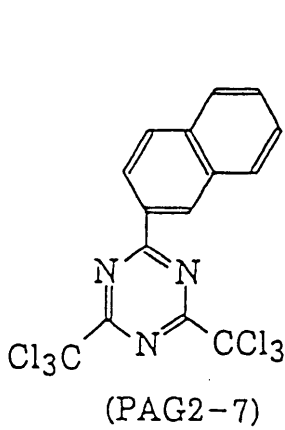
10



20



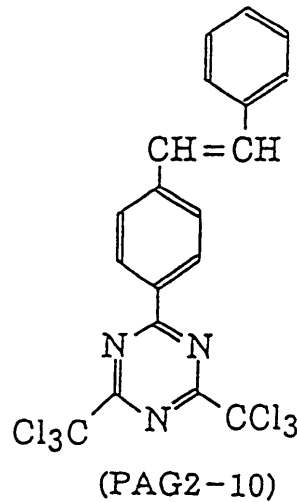
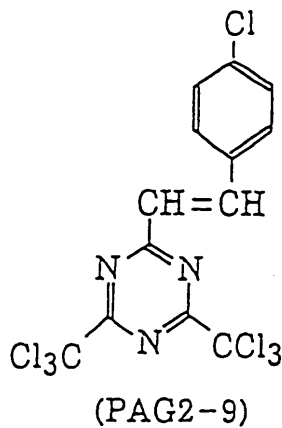
30



40

【 0 0 6 6 】

【 化 1 9 】



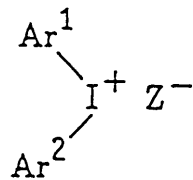
10

【 0 0 6 7 】

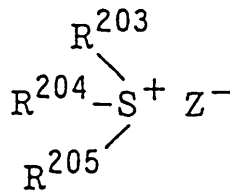
(2) 下記の一般式 (P A G 3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (P A G 4) で表されるスルホニウム塩。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 0 】



(PAG3)



(PAG4)

20

【 0 0 6 9 】

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

30

【 0 0 7 0 】

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、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

【 0 0 7 1 】

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

40

【 0 0 7 2 】

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。

【 0 0 7 3 】

また、露光後加熱処理までの経時での性能変化 (T - T o p 形成、線幅変化等) が少ない

50

ような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式 (PAG3)、(PAG4)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^{203} \sim R^{205}$ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、 Z^- が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1~3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

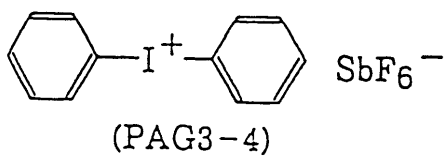
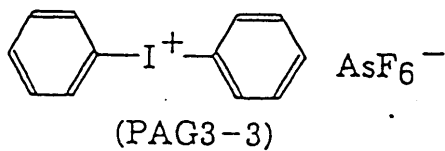
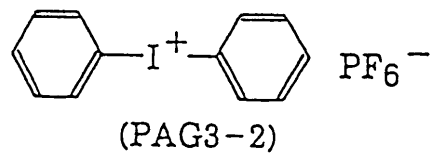
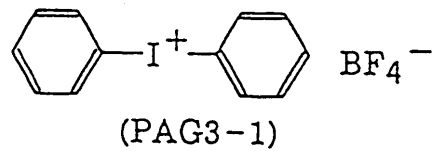
【0074】

10

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。

【0075】

【化21】

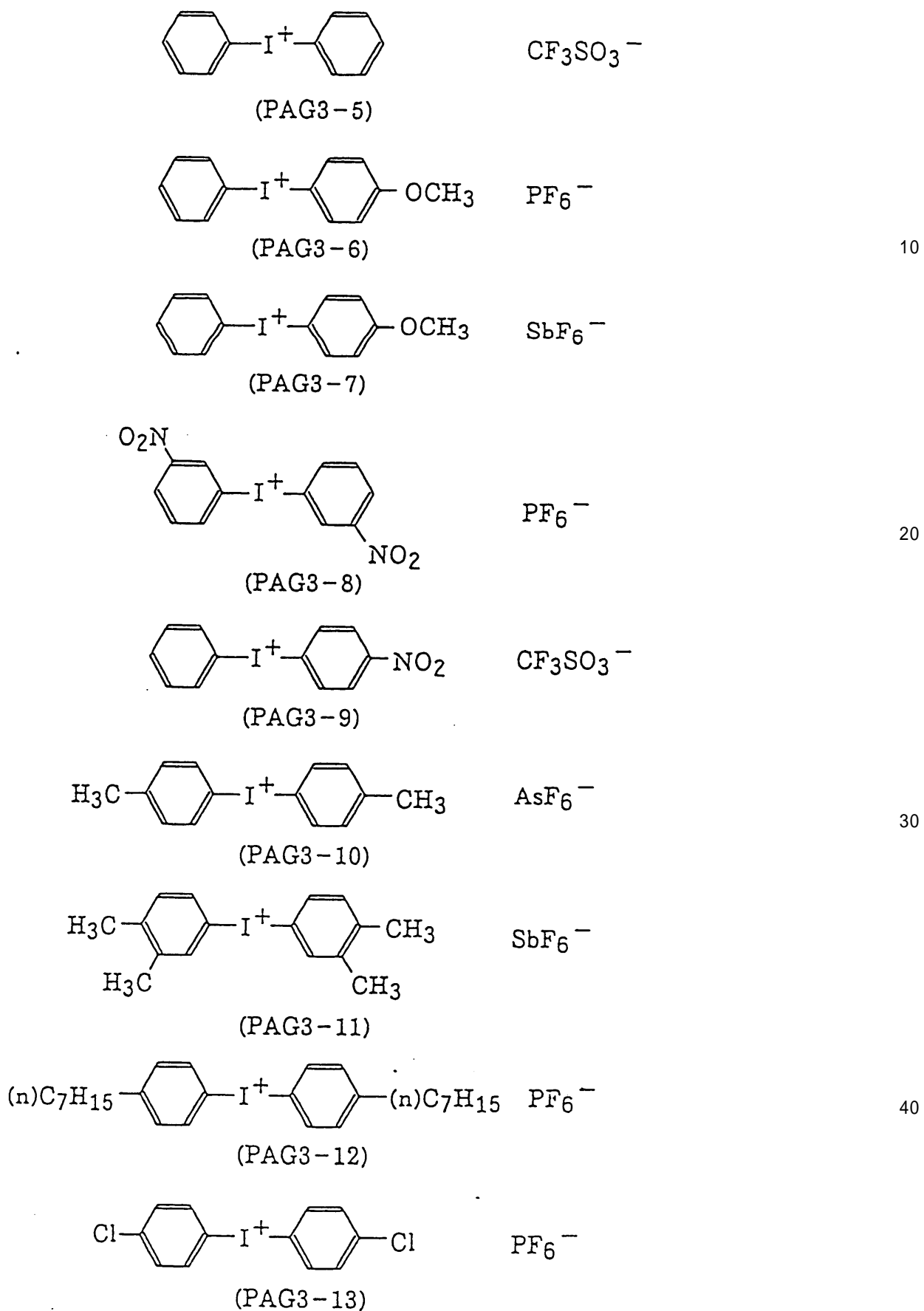


20

30

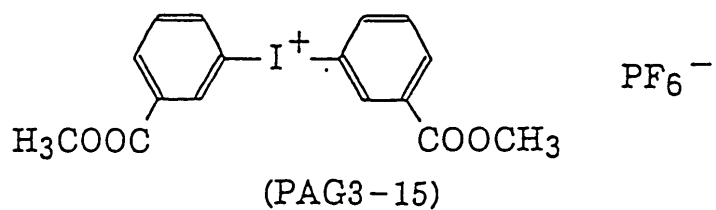
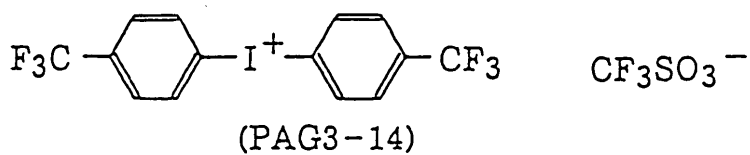
【0076】

【化22】

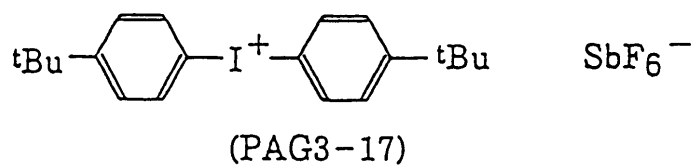
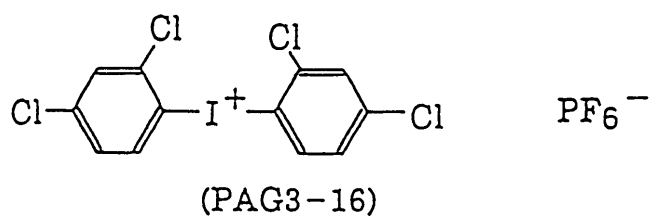


【 0 0 7 7 】

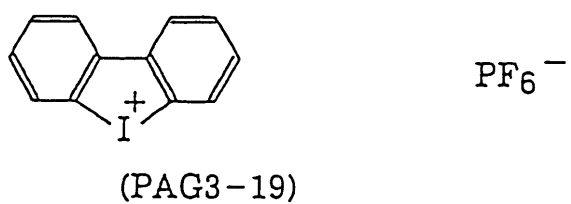
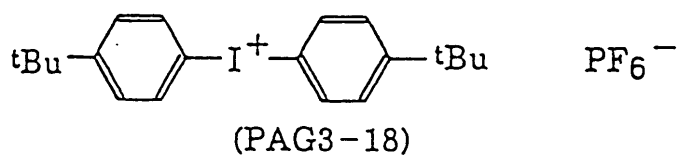
【 化 2 3 】



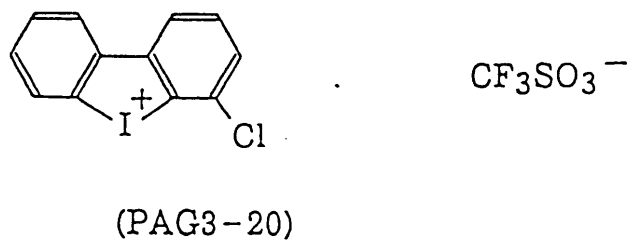
10



20



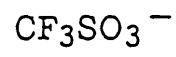
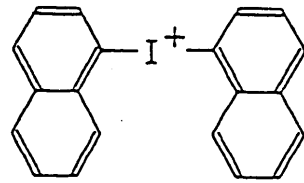
30



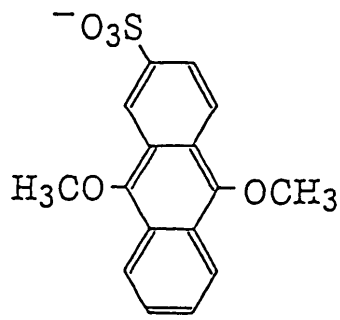
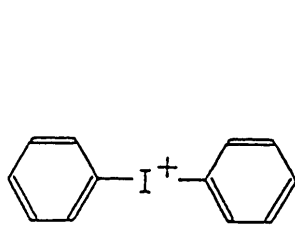
40

【 0 0 7 8 】

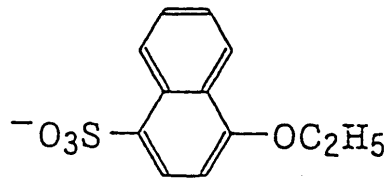
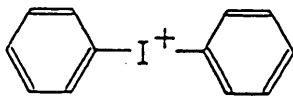
【 化 2 4 】



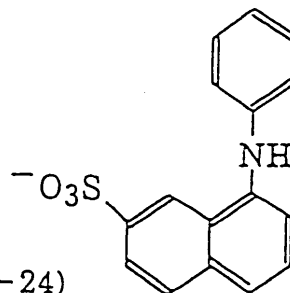
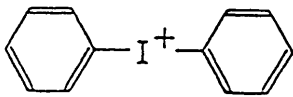
(PAG3-21)



(PAG3-22)



(PAG3-23)



(PAG3-24)

【 0 0 7 9 】

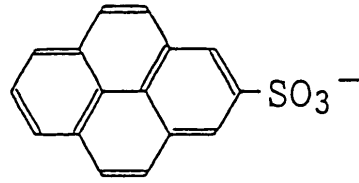
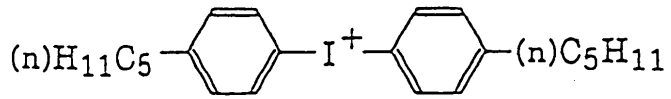
【 化 2 5 】

10

20

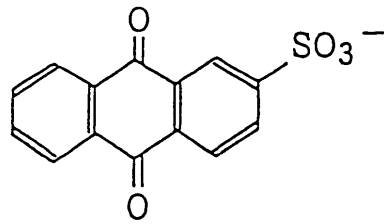
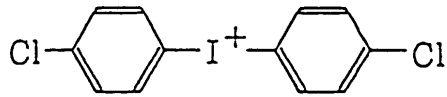
30

40



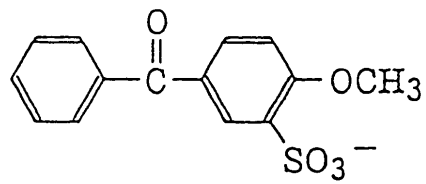
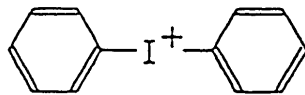
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20



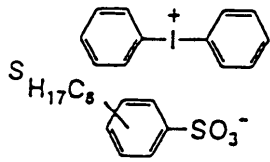
(PAG3-27)

30

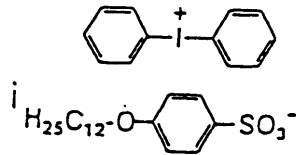
【 0 0 8 0 】

【 化 2 6 】

40

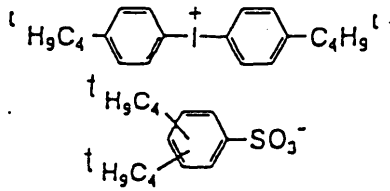


(PAG3-28)

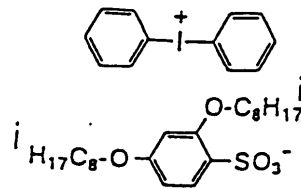


(PAG3-29)

10

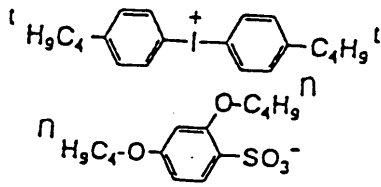


(PAG3-30)

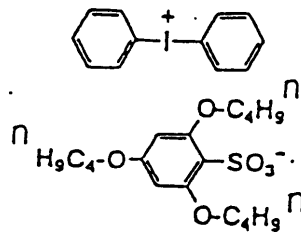


(PAG3-31)

20

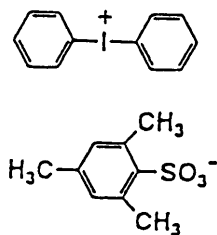


(PAG3-32)

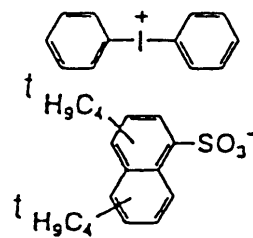


(PAG3-33)

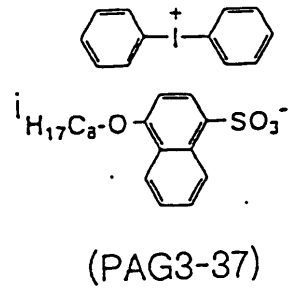
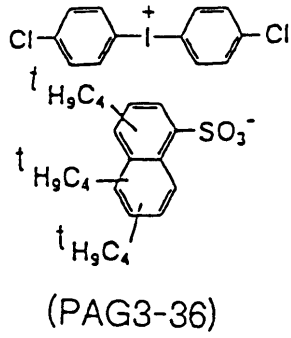
30



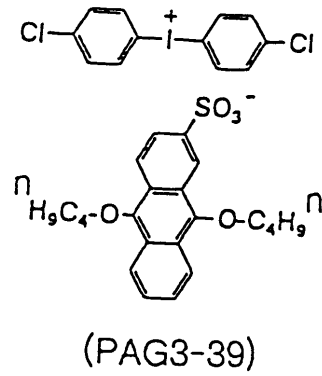
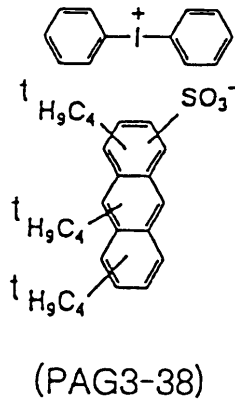
(PAG3-34)



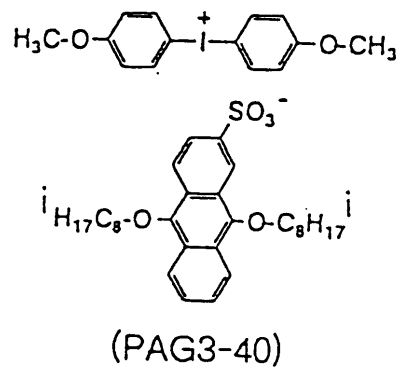
(PAG3-35)



10



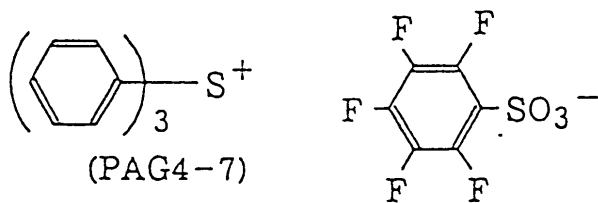
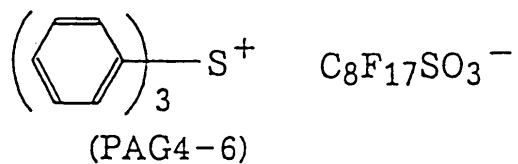
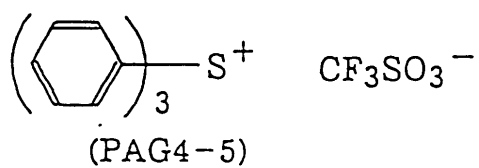
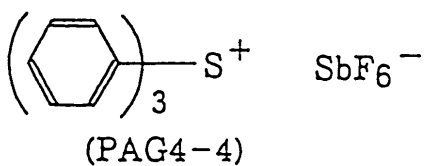
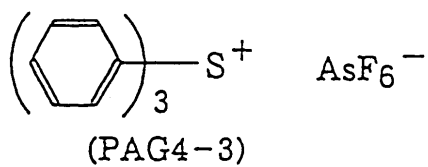
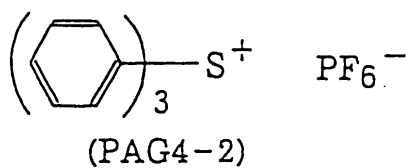
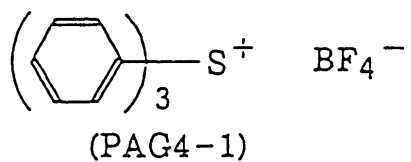
20



30

【 0 0 8 2 】

【 化 2 8 】



10

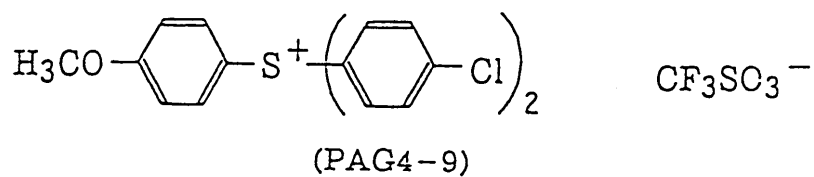
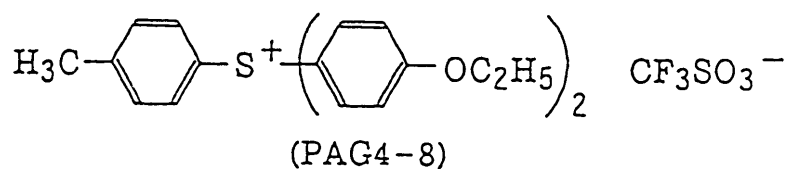
20

30

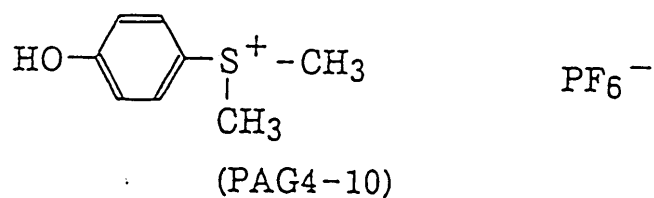
40

【 0 0 8 3 】

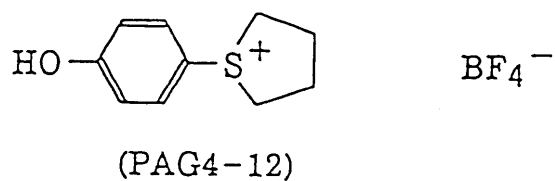
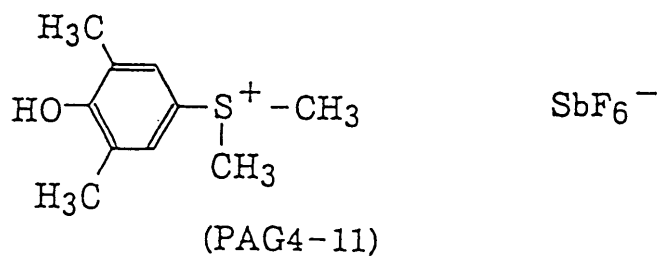
【 化 2 9 】



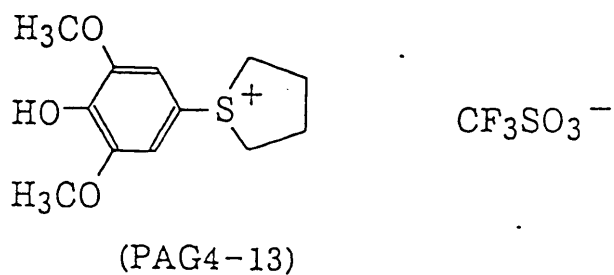
10



20

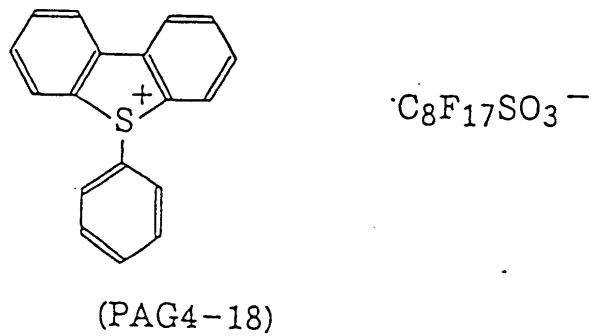
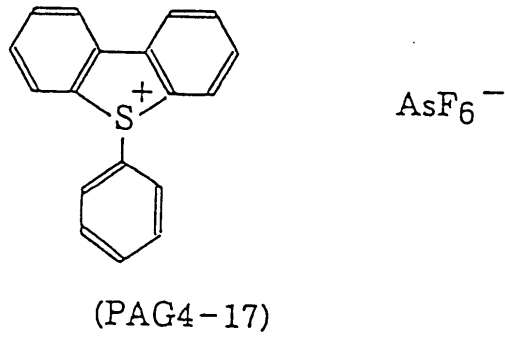
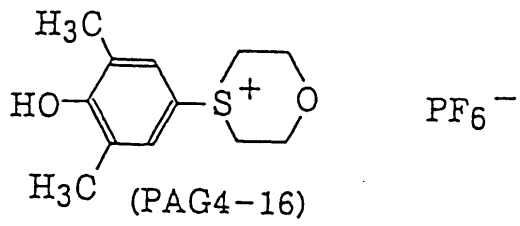
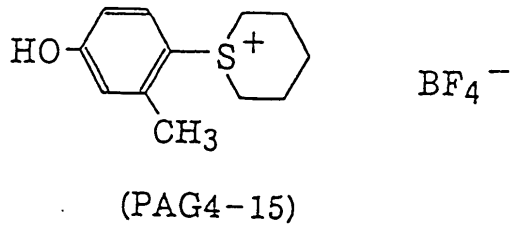
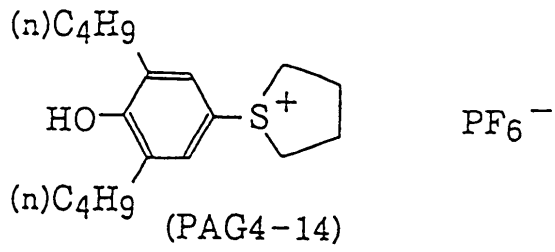


30



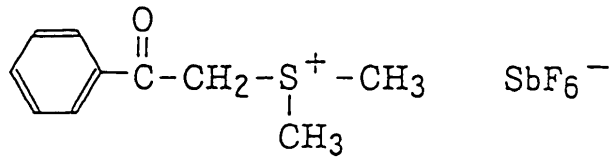
40

【 0 0 8 4 】
【 化 3 0 】

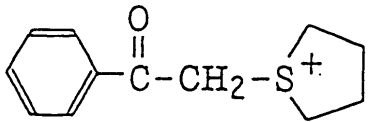
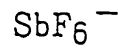


【 0 0 8 5 】

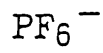
【 化 3 1 】



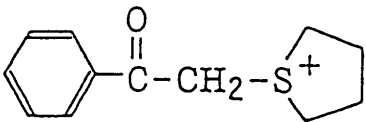
(PAG4-19)



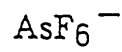
(PAG4-20)



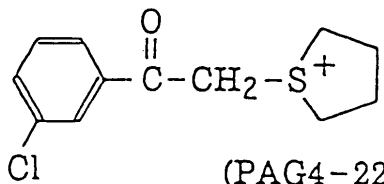
10



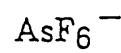
(PAG4-21)



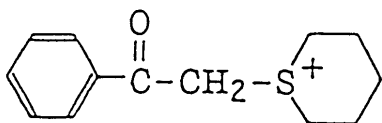
20



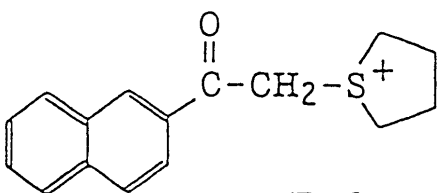
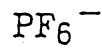
(PAG4-22)



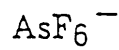
30



(PAG4-23)



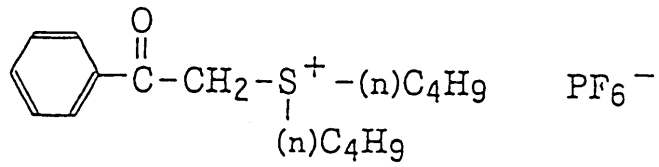
(PAG4-24)



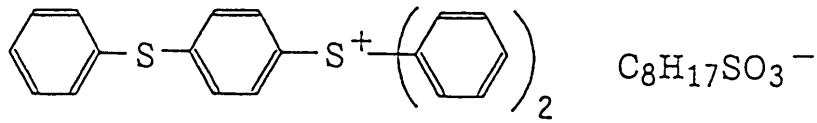
40

【 0 0 8 6 】

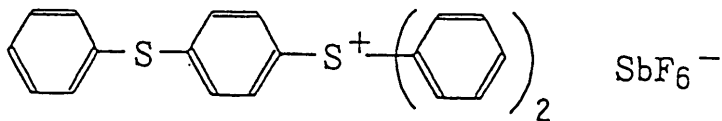
【 化 3 2 】



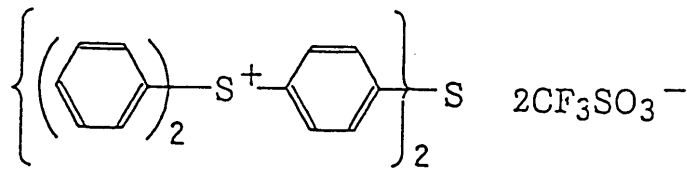
(PAG4-25)



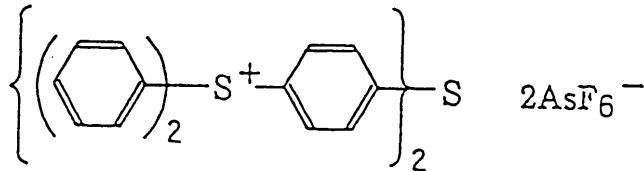
(PAG4-26)



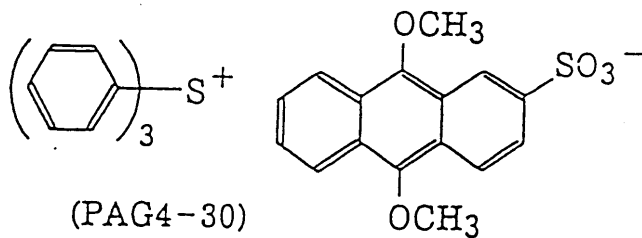
(PAG4-27)



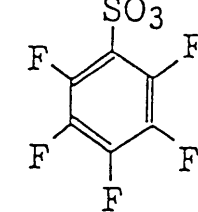
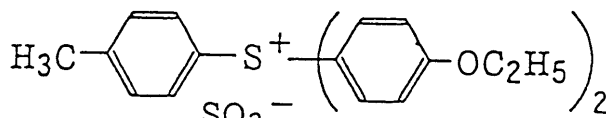
(PAG4-28)



(PAG4-29)



(PAG4-30)



(PAG4-31)

10

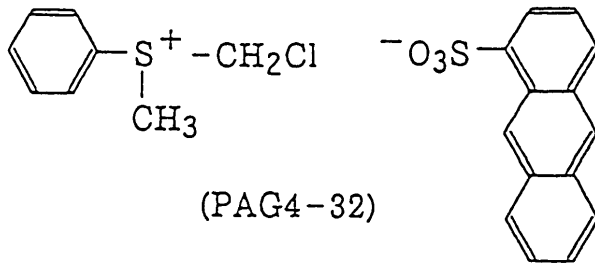
20

30

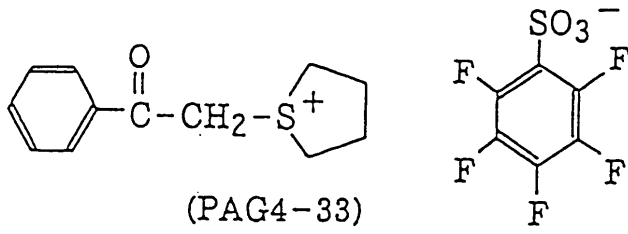
40

【 0 0 8 7 】

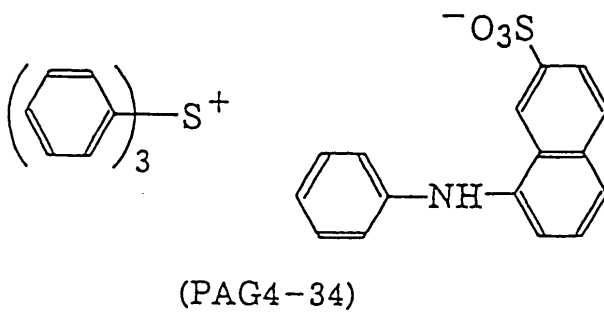
【 化 3 3 】



10



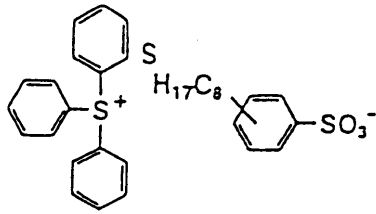
20



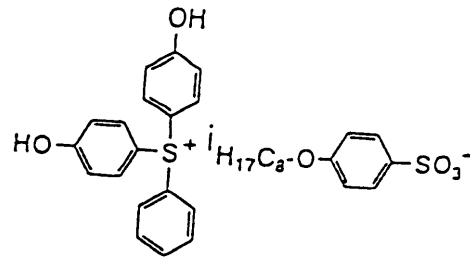
【 0 0 8 8 】

【 化 3 4 】

30

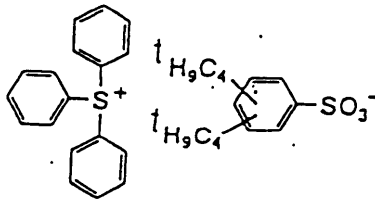


(PAG4-35)

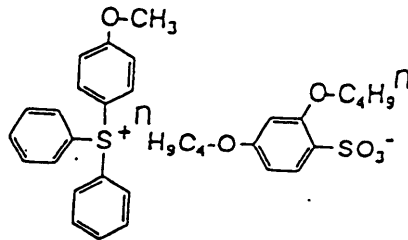


(PAG4-36)

10

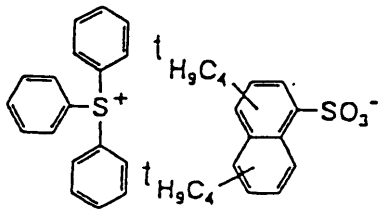


(PAG4-37)

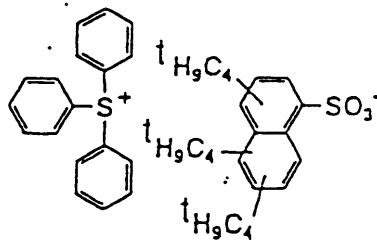


(PAG4-38)

20

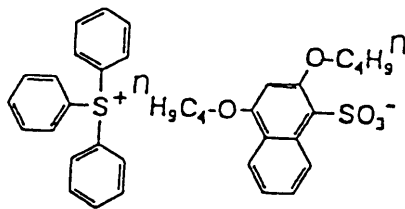


(PAG4-39)

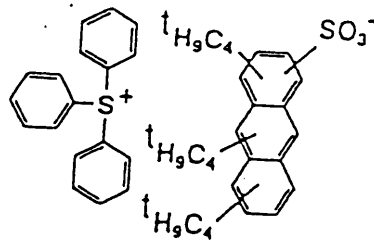


(PAG4-40)

30



(PAG4-41)

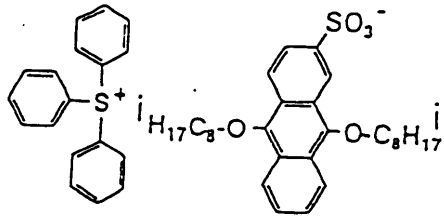


(PAG4-42)

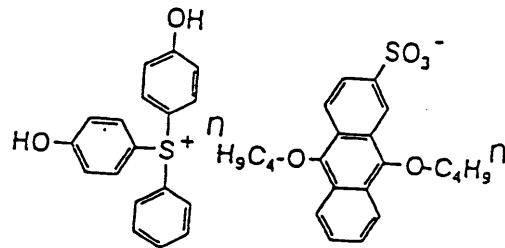
40

【 0 0 8 9 】

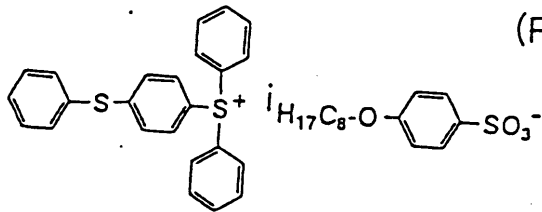
【 化 3 5 】



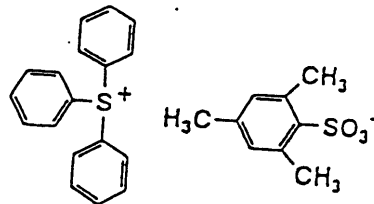
(PAG4-43)



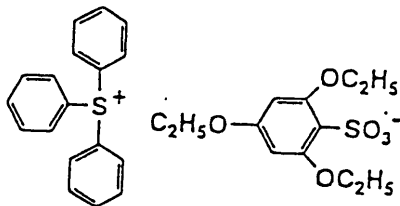
(PAG4-44)



(PAG4-45)



(PAG4-46)



(PAG4-47)

【 0 0 9 0 】

一般式 (P A G 3) 、 (P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 25 32, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、
米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101331 号等に記載の方法により
合成することができる。

【 0 0 9 1 】

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

【 0 0 9 2 】

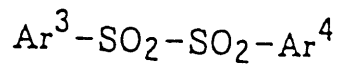
【 化 3 6 】

10

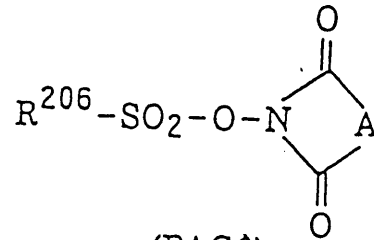
20

30

40



(PAG5)



(PAG6)

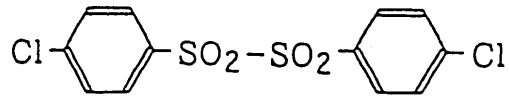
【 0 0 9 3 】

式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

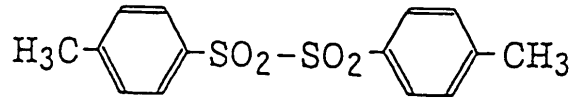
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 9 4 】

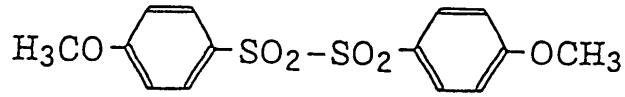
【 化 3 7 】



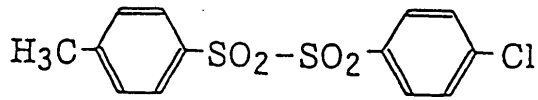
(PAG5-1)



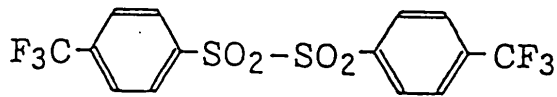
(PAG5-2)



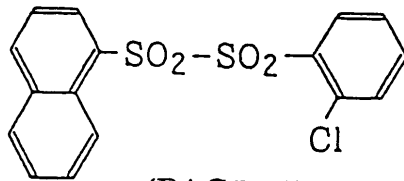
(PAG5-3)



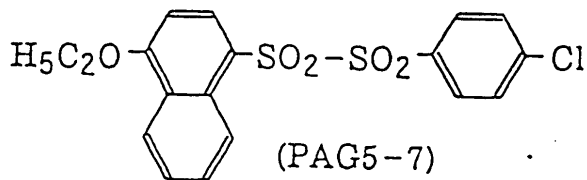
(PAG5-4)



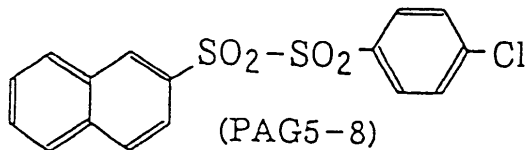
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

【 0 0 9 5 】

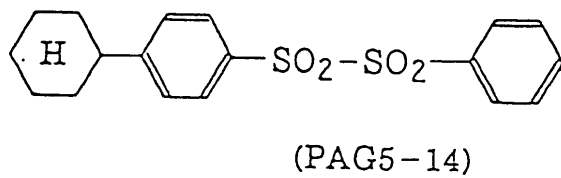
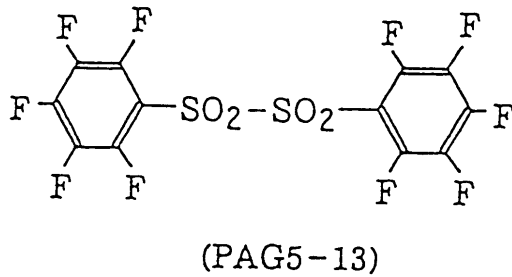
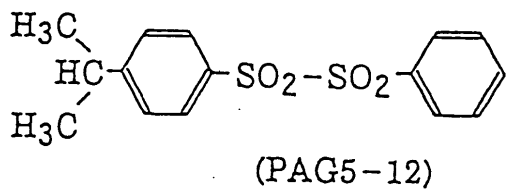
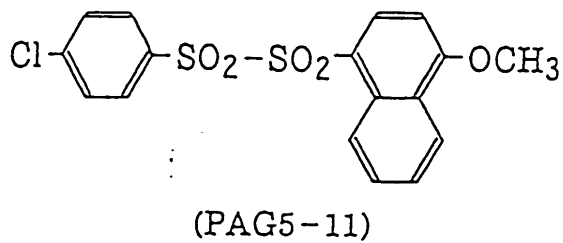
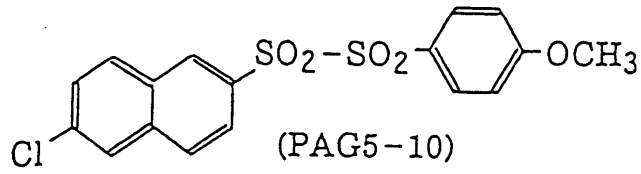
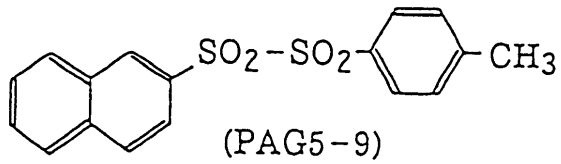
【 化 3 8 】

10

20

30

40



【 0 0 9 6 】

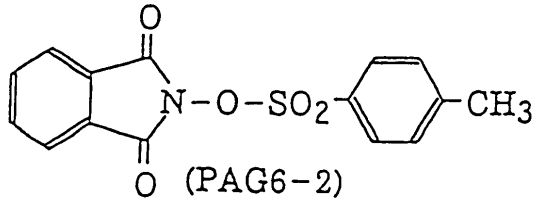
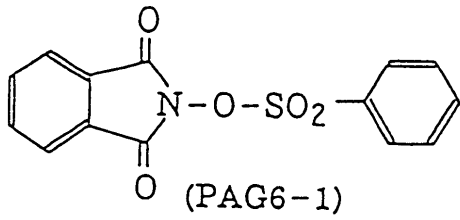
【 化 3 9 】

10

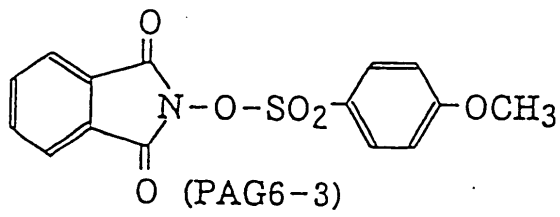
20

30

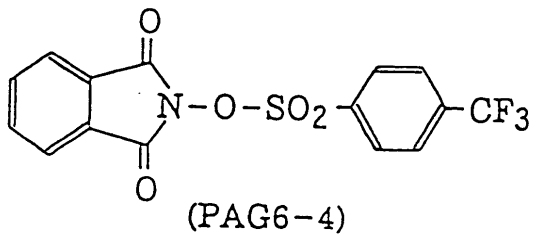
40



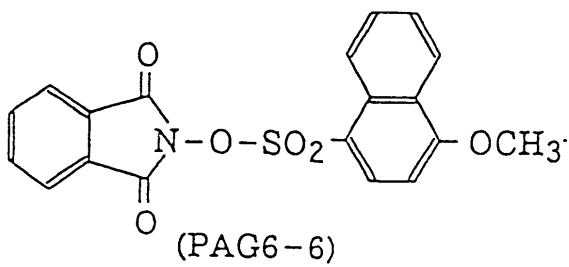
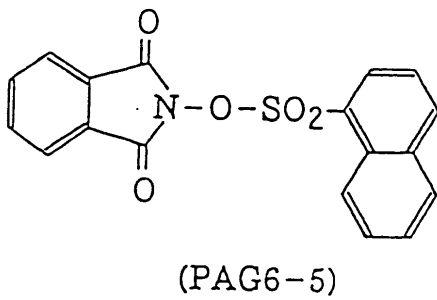
10



20



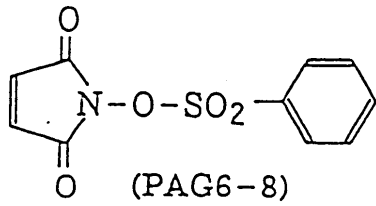
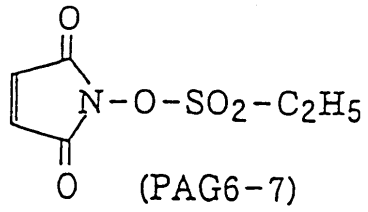
30



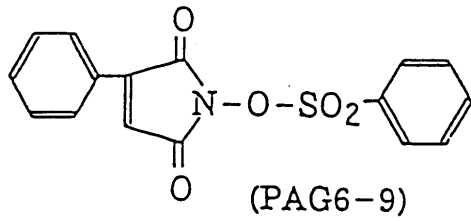
40

【 0 0 9 7 】

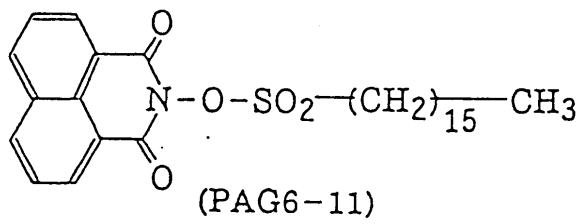
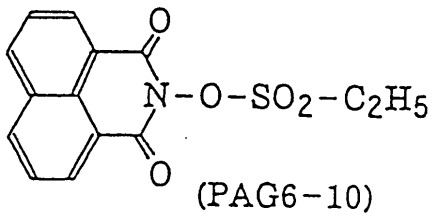
【 化 4 0 】



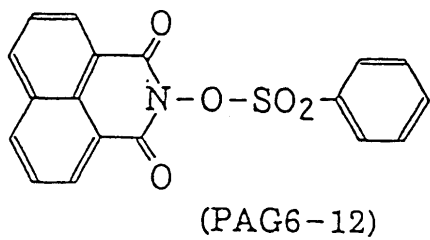
10



20



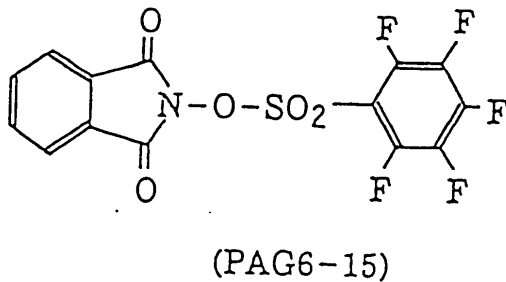
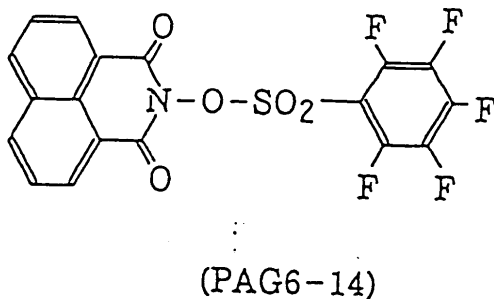
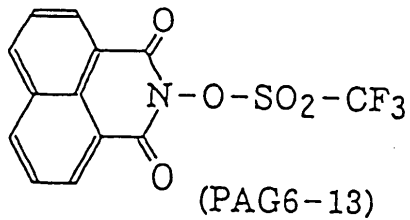
30



40

【 0 0 9 8 】

【 化 4 1 】



【0099】

本発明において、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（b）が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましく、少なくとも1つのオニウム塩を用いることがより好ましい。

【0100】

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（b）の添加量は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、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。

【0101】

本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることのできる。これにより、保存時の安定性向上及びPEDによる線巾変化が少なくなるため好ましい。

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）構造を挙げることができる。

【0102】

【化42】

10

20

30

40

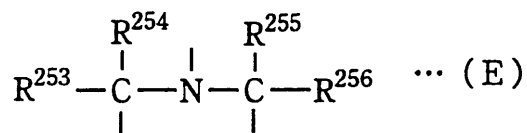


ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



30

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

【0103】

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

40

50

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

10

【0104】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0105】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

20

【0106】

好適な界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノパルミテート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンモノオレエート、ソルピタントリオレエート、ソルピタントリステアレート等のソルピタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルピタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルピタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルピタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルピ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、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロンNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などを挙げる事ができる。

30

40

【0107】

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添加することもできる。好ましい添加量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対して、0.005~0.01重量部である。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS, オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170

50

B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)等を挙げることができる。

【0108】

さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントロン、アントロン、9 - エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン - T、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノロン、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン1, 2 - ベンズアンスラキノン、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノロン、3, 3 - カルボニル - ビス(5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

10

【0109】

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、, , - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

20

【0110】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒(d)に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 - ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

30

【0111】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バ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。

40

【0112】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、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、リン酸ナトリウム、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1アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第2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3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、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメ

50

チルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0113】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0114】

合成例 a - 1 [共重合体(R - 1)の合成]

p - アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) 及びテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル - 4 - アクリレート 3.48 g (0.015 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流および攪拌下、80 °C にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.033 g を 2.5 時間おきに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3 時間加熱還流することにより加水分解させた。その後水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。

得られた樹脂を真空乾燥器中で 120 °C、12 時間乾燥し、ポリ(p - ヒドロキシスチレン/テトラシクロドデシルアクリレート)共重合体(R - 1)を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量(GPC法により測定されたポリスチレン換算値)は 10,000 であった。

【0115】

合成例 a - 2 [共重合体(R - 2)の合成]

合成例 a - 1 においてテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル - 4 - アクリレートの代わりにビシクロ[4.4.0]デシル - 3 - アクリレート 4.63 g (0.022 モル) を用いた以外は同様にしてポリ(p - ヒドロキシスチレン/ビシクロデシルアクリレート)共重合体(R - 2)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 12,000 であった。

【0116】

合成例 a - 3 ~ a - 5

合成例 a - 1 及び a - 2 と同様にして、共重合モノマー及び仕込量を変更し表 - 1 に示す共重合体を合成した。

【0117】

【表 1】

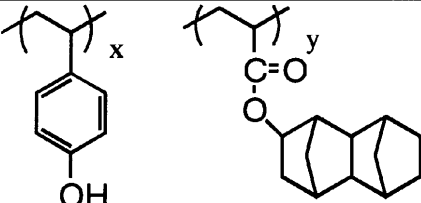
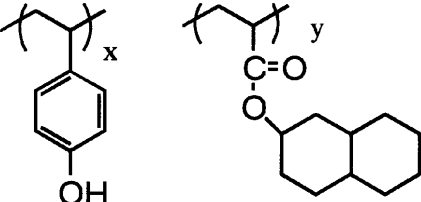
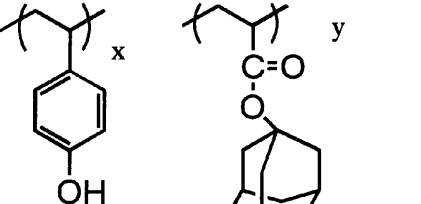
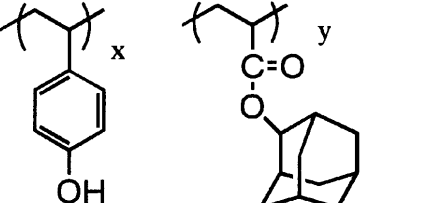
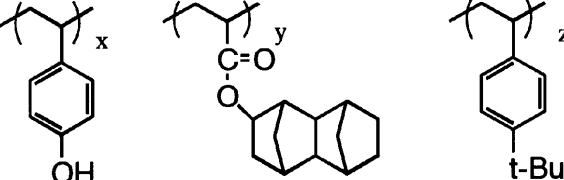
10

20

30

40

表-1 共重合体 (R-1) ~ (R-5) の合成

合成例 樹脂番号	ポリマー構造	組成比 x:y:z	重量平均分子 量
a-1 R-1		93:7	10,000
a-2 R-2		90:10	12,000
a-3 R-3		80:20	13,000
a-4 R-4		85:15	11,000
a-5 R-5		80:10:10	8,000

10

20

30

【0118】

合成例 b-1 [酸分解性ポリマー (B-1) の合成]

樹脂 (R-1) 20 g をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) 100 g に溶解し、この溶液を 60℃、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20℃ まで冷却し、t-ブチルビニルエーテル 2.91 g (0.0291 モル) 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g をシクロヘキサンエタノール 3.67 g (0.0291 モル) に溶解した溶液を添加した。20℃ 下 2 時間撹拌を続けた後、0.04 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60℃、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を PGMEA にて 20% に調製した (樹脂 (B-1))。

40

【0119】

合成例 b-2 [酸分解性ポリマー (B-2) の合成]

樹脂 (R-2) 20 g を PGMEA 100 g に溶解し、この溶液を 60℃、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20℃ まで冷却し、エチルビニルエーテル 2.52 g (0.0349 モル) 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g を添加した。20℃ 下 2 時間撹拌を続けた後、0.04 g のト

50

リエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を PGMEA にて 20% に調製した (樹脂 (B-2))。

【0120】

合成例 b-3 [酸分解性ポリマー (B-3) の合成]

樹脂 (R-3) 20 g を PGMEA 100 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20 まで冷却し、2-ビニルオキシエチル 4-(t-ブチル)シクロヘキサンカルボキシレート 5.93 g (0.0233 モル) 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g を添加した。20 下 2 時間撹拌を続けた後、0.04 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を PGMEA にて 20% に調製した (樹脂 (B-3))。

10

【0121】

合成例 b-4 [酸分解性ポリマー (B-4) の合成]

樹脂 (R-4) 20 g を PGMEA 100 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20 まで冷却し、t-ブチルビニルエーテル 3.84 g (0.0383 モル) 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g をベンジルアルコール 4.14 g (0.0383 モル) に溶解した溶液を添加した。

20

20 下 2 時間撹拌を続けた後、0.04 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を PGMEA にて 20% に調製した (樹脂 (B-4))。

【0122】

合成例 b-5 [酸分解性ポリマー (B-5) の合成]

樹脂 (R-5) 20 g を PGMEA 100 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20 まで冷却し、イソブチルビニルエーテル 4.63 g (0.0463 モル) 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g を添加した。20 下 2 時間撹拌を続けた後、0.04 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を PGMEA にて 20% に調製した (樹脂 (B-5))。

30

【0123】

合成例 b-6 [酸分解性ポリマー (B-6) の合成]

樹脂 (R-1) 12 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 70 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 15 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20 まで冷却し、エチルビニルエーテル 2.1 g 及び p-トルエンスルホン酸 0.02 g を添加し、室温にて 1 時間撹拌した。その後、反応液に 0.02 g のトリエチルアミンを加え反応を停止し、反応混合物に酢酸エチル 50 ml と水 25 ml を加えて抽出操作を行った。水洗操作を 3 回繰り返した後、60、20 mmHg にて留去を行い、系中の水分を除去した。この溶液を PGMEA にて 20% に調整した (樹脂 (B-6))。

40

【0124】

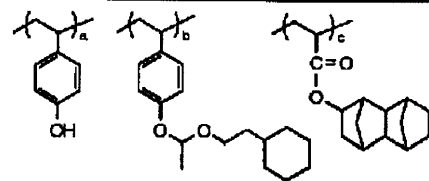
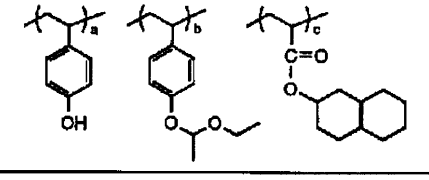
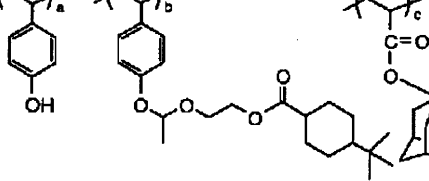
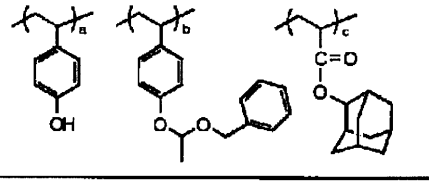
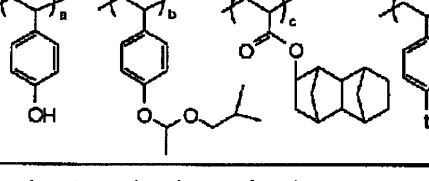
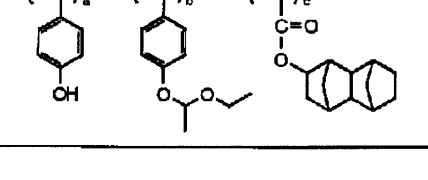
合成した酸分解性ポリマーの一覧を表-2に示す。

【0125】

50

【表 2】

表-2 本発明に係わる酸分解性ポリマー

合成例 樹脂番号	ポリマー構造	組成比a:b:c:d
b-1 B-1		74:19:7
b-2 B-2		68:22:10
b-3 B-3		64:16:20
b-4 B-4		60:25:15
b-5 B-5		52:28:10:10
b-6 B-6		61:32:7

10

20

30

【 0 1 2 6 】

合成例 c - 1 [酸分解性ポリマー (C - 1) の合成]

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (VP - 8000 : 日本曹達 (株) 製) 20 g をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) 100 g に溶解し、この溶液を 60 °C、20 mmHg まで減圧して約 20 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。20 °C まで冷却し、t - ブチルビニルエーテル 4.17 g (0.0416 モル) 及び p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.05 g をシクロヘキサンエタノール 5.25 g (0.0416 モル) に溶解した溶液を添加した。20 °C 下 2 時間攪拌を続けた後、0.04 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 100 ml を加え、更に 50 ml の水及び 3 ml のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、60 °C、20 mmHg にて留去を行い系中の水分を除去した。

40

この溶液の濃度を PGMEA にて 20 % に調製した。(樹脂 (C - 1))

【 0 1 2 7 】

50

合成例 c - 2 [酸分解性ポリマー (C - 2) の合成]

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (V P - 8 0 0 0 : 日本曹達 (株) 製) 2 0 g を P G M E A 1 0 0 g に溶解し、この溶液を 6 0 、 2 0 m m H g まで減圧して約 2 0 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。2 0 まで冷却し、エチルビニルエーテル 3 . 0 0 g (0 . 0 4 1 6 モル) 及び p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0 . 0 5 g を添加した。2 0 下 2 時間攪拌を続けた後、0 . 0 4 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 1 0 0 m l を加え、更に 5 0 m l の水及び 3 m l のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、6 0 、 2 0 m m H g にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を P G M E A にて 2 0 % に調製した (樹脂 (C - 2)) 。

10

【 0 1 2 8 】

合成例 c - 3 [酸分解性ポリマー (C - 3) の合成]

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (V P - 8 0 0 0 : 日本曹達 (株) 製) 2 0 g を P G M E A 1 0 0 g に溶解し、この溶液を 6 0 、 2 0 m m H g まで減圧して約 2 0 g の溶剤を、系中に残存している水と共に留去した。2 0 まで冷却し、2 - ビニルオキシエチル 4 - (t - ブチル) シクロヘキサンカルボキシレート 8 . 4 7 g (0 . 0 3 3 3 モル) 及び p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0 . 0 5 g を添加した。2 0 下 2 時間攪拌を続けた後、0 . 0 4 g のトリエチルアミンを添加し反応を停止した。反応混合物に酢酸エチル 1 0 0 m l を加え、更に 5 0 m l の水及び 3 m l のアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗抽出操作を 3 回繰り返した後、6 0 、 2 0 m m H g にて留去を行い系中の水分を除去した。この溶液の濃度を P G M E A にて 2 0 % に調製した (樹脂 (C - 3)) 。

20

【 0 1 2 9 】

実施例及び比較例

(感放射線性樹脂組成物の調製と評価)

下記表 - 3 に示す各素材を P G M E A 8 g に溶解し、0 . 1 μ m のフィルターで濾過して樹脂組成物溶液を作成した (各樹脂は P G M E A 溶液で用い、表中には固形分換算値を示した) 。

この樹脂組成物溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0 . 5 μ m のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、K r F エキシマレーザーステッパー (N A = 0 . 6 3) を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに 1 1 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロオコサイド水溶液で 2 3 下 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後乾燥した。

30

【 0 1 3 0 】

ここで、得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、下記のようにレジストの性能を評価した。

感度は、マスク上 0 . 2 4 μ m のラインアンドスペースパターンが 0 . 2 4 μ m のラインパターンを与える最小露光エネルギー (最小露光量) で決定した。

解像力は、この最小露光量で解像できる限界解像力で表した。

40

パターンの側壁角度は 0 . 2 4 μ m のラインパターンの側壁の角度を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板面からの角度で表した。

パターン下部の裾引きは裾引きの無いものを A、裾引きの若干認められるものを B、著しい裾引きが認められるものを C、くい込みが認められるものを D として評価した。

【 0 1 3 1 】

【 表 3 】

表-3 実施例及び比較例におけるレジスト組成物

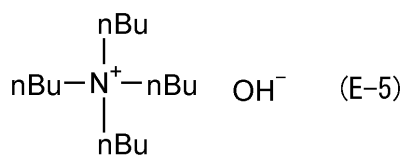
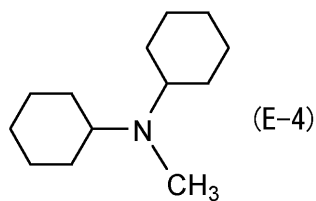
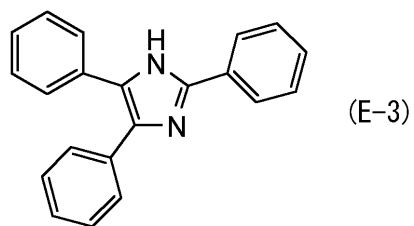
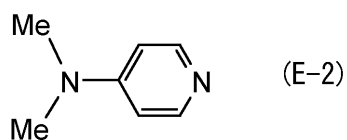
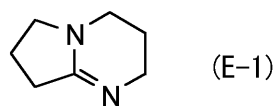
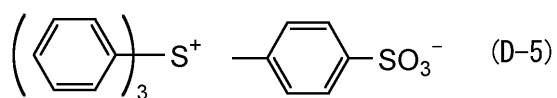
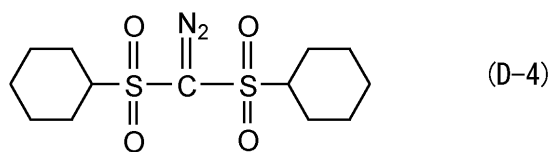
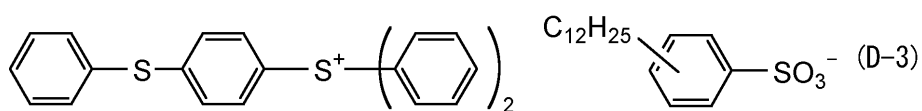
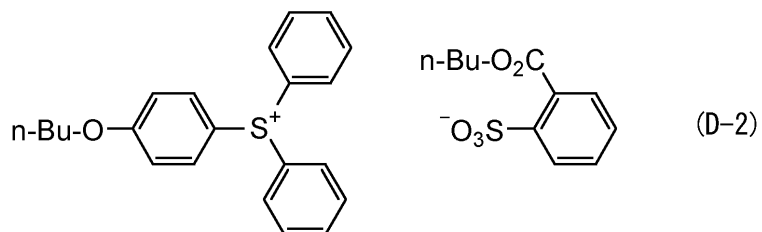
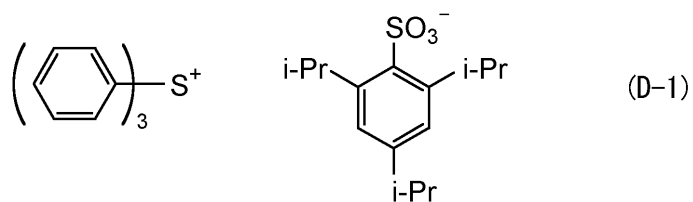
番 号	樹 脂	光酸発生剤	有機塩基化合物
参考例 1	B-1 (1.6g)	D-3 (0.08g)	E-3 (0.005g)
参考例 2	B-2 (1.6g)	D-1 (0.04g) D-2 (0.04g)	E-1 (0.005g)
参考例 3	B-3 (1.6g)	D-3 (0.08g)	E-2 (0.005g)
参考例 4	B-4 (1.6g)	D-1 (0.09g)	E-3 (0.005g)
実施例 5	B-5 (1.6g)	D-2 (0.08g)	E-1 (0.005g)
参考例 6	B-1 (1.6g)	D-3 (0.08g)	E-2 (0.005g)
参考例 7	B-2 (1.6g)	D-1 (0.08g)	E-3 (0.005g)
参考例 8	B-3 (1.6g)	D-2 (0.08g)	E-1 (0.005g)
参考例 9	B-1 (0.8g) B-2 (0.8g)	D-3 (0.08g)	E-2 (0.005g)
参考例 10	B-6 (1.6g)	D-1 (0.08g)	E-1 (0.005g)
参考例 11	B-6 (1.6g)	D-1 (0.03g) D-4 (0.05g)	E-1 (0.005g)
参考例 12	B-6 (1.6g)	D-4 (0.05g) D-5 (0.03g)	E-4 (0.005g)
参考例 13	B-6 (1.6g)	D-4 (0.05g) D-5 (0.03g)	E-5 (0.005g)
比較例1	C-1 (1.6g)	D-3 (0.08g)	E-3 (0.005g)
比較例 2	C-2 (1.6g)	D-1 (0.04g) D-2 (0.04g)	E-1 (0.005g)
比較例 3	C-3 (1.6g)	D-3 (0.08g)	E-2 (0.005g)

10

20

【 0 1 3 2 】

【 化 4 3 】



【 0 1 3 3 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表-4 実施例及び比較例

番 号	限界解像力(μm)	側壁角(度)	裾引き
参考例 1	0.17	88	A
参考例 2	0.18	88	A
参考例 3	0.17	89	A
参考例 4	0.17	88	A
実施例 5	0.18	89	A
参考例 6	0.17	88	A
参考例 7	0.18	88	A
参考例 8	0.18	88	A
参考例 9	0.17	89	A
参考例 10	0.17	89	A
参考例 11	0.17	89	A
参考例 12	0.17	88	A
参考例 13	0.17	89	A
比較例 1	0.21	86	C
比較例 2	0.22	86	D
比較例 3	0.21	85	C

10

【 0 1 3 4 】

上記表 - 4 に示すように、本発明である実施例の組成物は、解像力、側壁角度の垂直性、裾引きの無いこと、の全てにおいて優れていた。一方、比較例の組成物は解像力が劣り、特に側壁角度の垂直性及び裾引きについても劣るものであった。

20

【 0 1 3 5 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、高解像力で、かつパターン側壁角の垂直性に優れた、パターン下部の裾引きの無い化学増幅型ポジレジスト組成物が得られる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-227658(JP,A)
特開2001-151824(JP,A)
特開2000-336121(JP,A)
特開平10-053621(JP,A)
特開平10-048826(JP,A)
特開2000-284482(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18