

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3890380号
(P3890380)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/039 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/46 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 G01
 C08K 5/00
 C08K 5/46
 C08L 33/04
 G03F 7/004 G01

請求項の数 4 (全 72 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-150215
 (22) 出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)
 (65) 公開番号 特開2000-338676(P2000-338676A)
 (43) 公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)
 審査請求日 平成16年10月29日(2004.10.29)

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

最終頁に続く

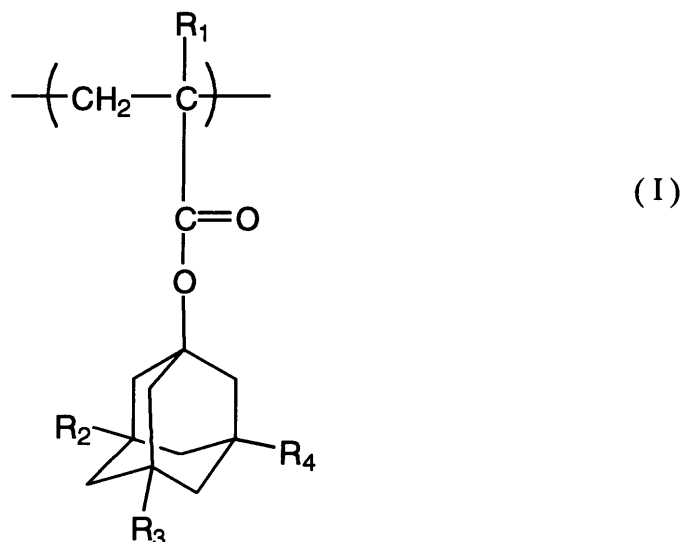
(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増大する樹脂、及び
 (C) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤
 を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化 1】



10

式 (I) 中：

R_1 は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 $R_2 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2 \sim R_4$ のうち少なくとも 1 つは、水酸基を表す。

20

【請求項 2】

含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】

含窒素塩基性化合物が、1,5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン、1,8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、1,4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレントトラミン、4,4 - ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、3 級モルホリン類、及びヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン類の中から選択される少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

30

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物によりポジ型フォトレジスト膜を形成し、当該ポジ型フォトレジスト膜を露光、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 L S I 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遠紫外線露光用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、エキシマレザ - 光を含む遠紫外線領域、特に 250 nm 以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうる遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

40

【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 L S I 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 (X e C l、

50

K r F、A r F 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、化学増幅系レジストがある。

【 0 0 0 3 】

一般に化学増幅系レジストは、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。

10

【 0 0 0 4 】

上記化学増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。

A r F 光源用のフォトレジスト組成物としては、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が、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下 T M A H)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

20

【 0 0 0 5 】

特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平 1 0 - 1 1 1 5 6 9 号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平 1 1 - 1 0 9 6 3 2 号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

30

【 0 0 0 6 】

遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く(特に現像性について)、改善が望まれている。

【 0 0 0 7 】

即ち、上記の遠紫外光線、短波長の光源、例えば A r F エキシマレーザー(1 9 3 n m)を露光光源とする技術においても、いまだ現像性において改良の余地があった。具体的には、現像欠陥の発生や、スカム(現像残さ)の発生という問題があった。更に、疎密依存性の問題においても改善の余地があった。最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるためレジストには様々な性能が求められており、その一つに、疎密依存性がある。即ち、デバイスにはラインが密集する部分と、逆にラインと比較しスペースが広いパターン、更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って解像することは重要である。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易でなく、レジストによるその解決方法は明確ではないのが現状である。特に、前述の脂環式基を含有するレジスト系においては孤立パターンと密集パターンの性能差が顕著であり、改善が望まれている。

40

【 0 0 0 8 】

50

【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、感度、解像力、耐ドライエッチング性、基板との密着性に優れ、更に現像の際の現像欠陥発生及びスカムの発生の問題を解消したポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

本発明の更なる目的は、疎密依存性に優れた遠紫外線露光用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】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の添加剤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。

【0010】

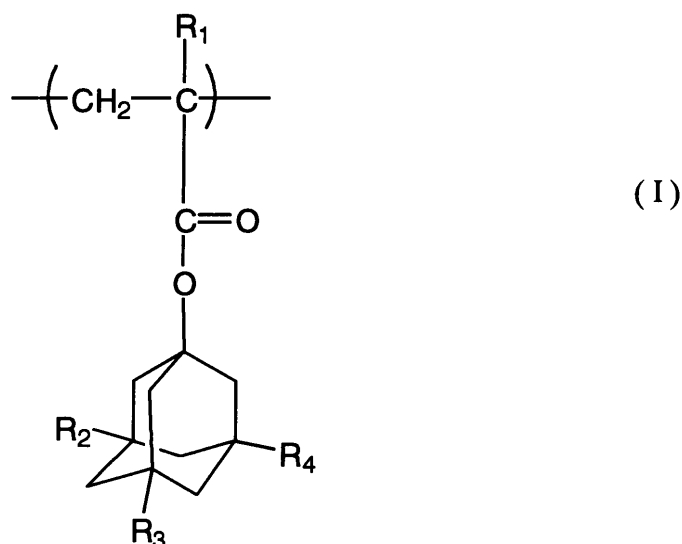
(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増大する樹脂、及び

(C) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化2】



【0012】

式(I)中：

R₁は、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R₂～R₄は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、R₂～R₄のうち少なくとも1つは、水酸基を表す。

【0013】

(2) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

(3) 含窒素塩基性化合物が、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレントラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、

10

20

30

40

50

3級モルホリン類、及びヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン類の中から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記(2)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線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。

【0015】

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(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. 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.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同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2-245756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ツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

10

【0016】

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。

【0017】

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。

20

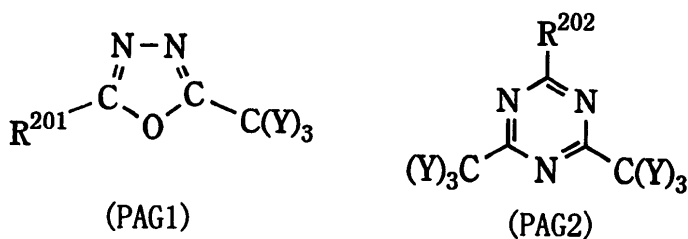
【0018】

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。

【0019】

【化3】



【0020】

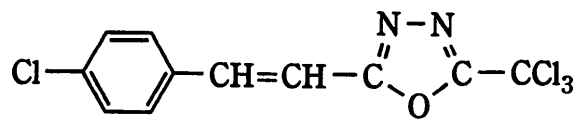
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

40

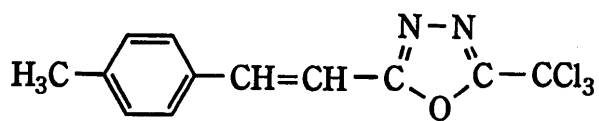
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0021】

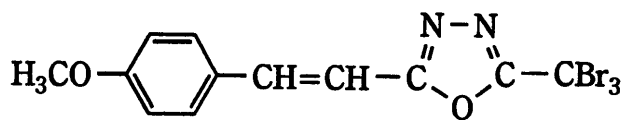
【化4】



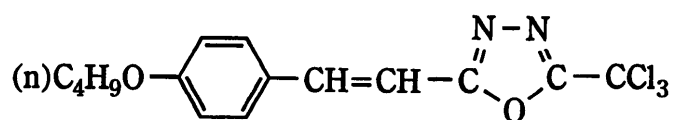
(PAG1-1)



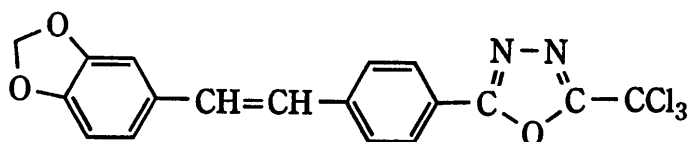
(PAG1-2)



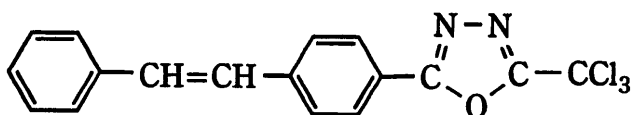
(PAG1-3)



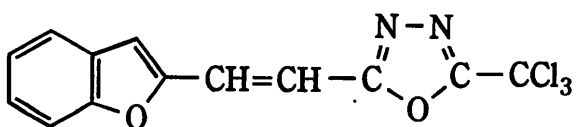
(PAG1-4)



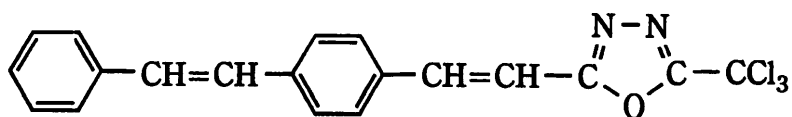
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 2 2 】

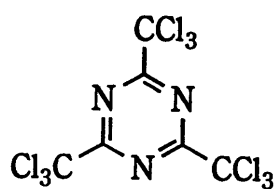
【 化 5 】

10

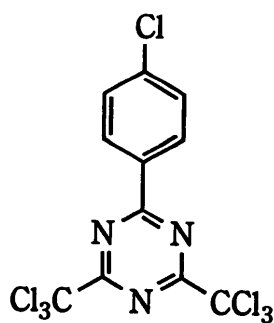
20

30

40

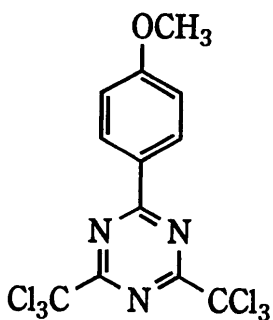


(PAG2-1)

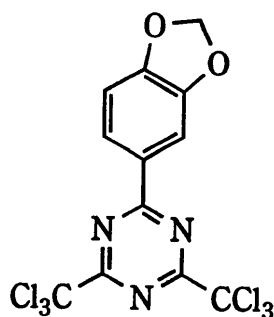


(PAG2-2)

10

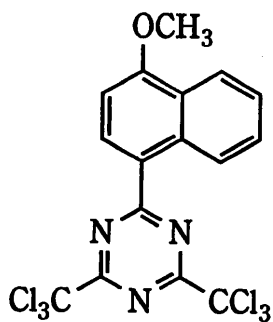


(PAG2-3)

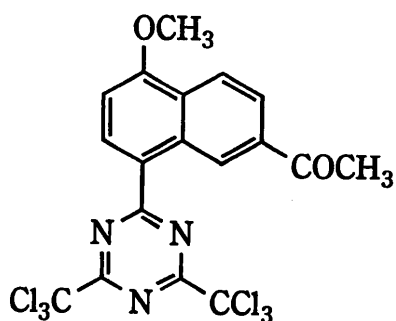


(PAG2-4)

20

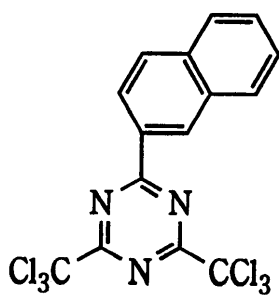


(PAG2-5)

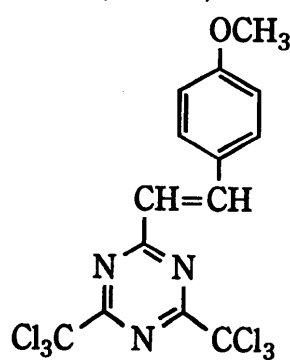


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

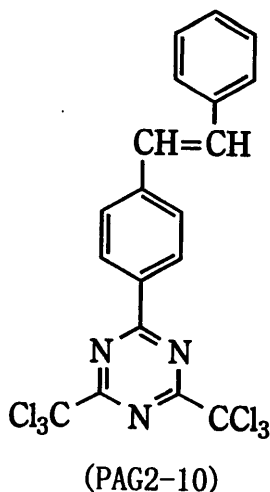
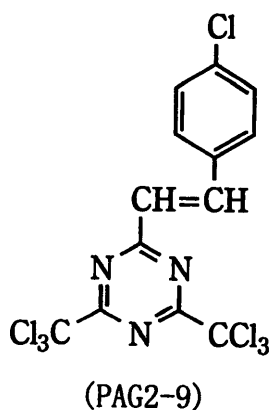


(PAG2-8)

40

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



10

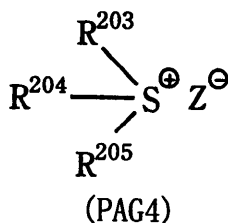
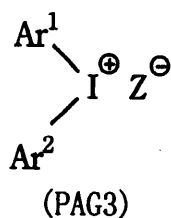
【 0 0 2 4 】

(2) 下記的一般式 (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 2 5 】

【 化 7 】

20



【 0 0 2 6 】

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 2 7 】

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

【 0 0 2 8 】

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

40

【 0 0 2 9 】

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。

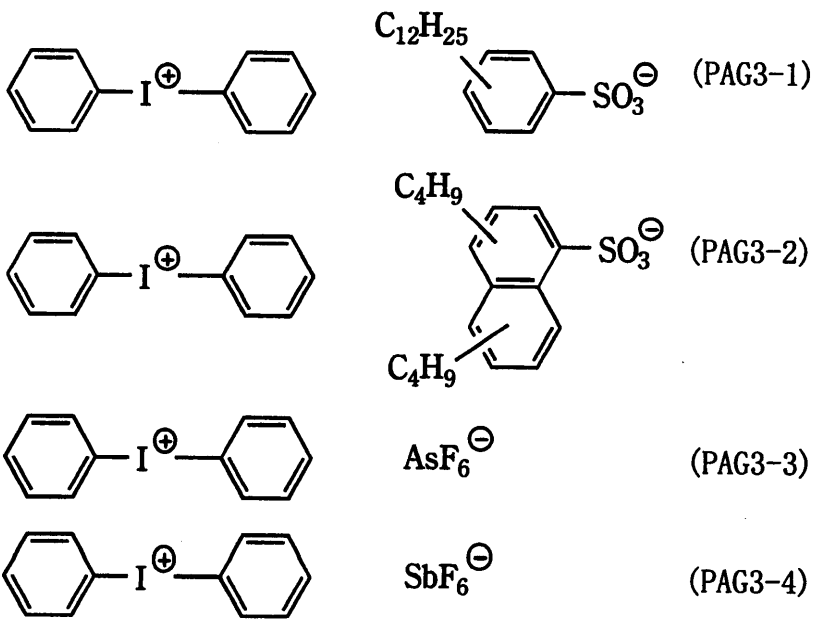
【 0 0 3 0 】

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。

50

【 0 0 3 1 】

【 化 8 】

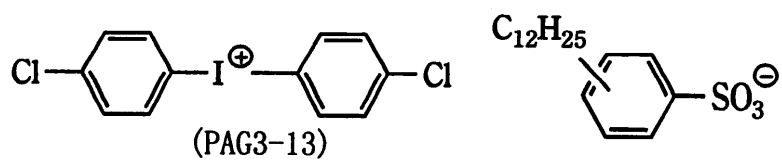
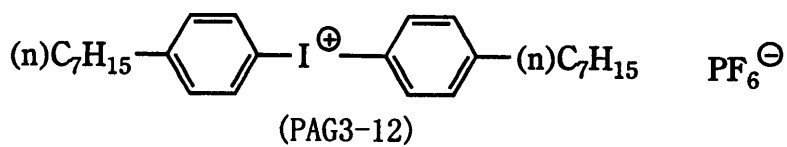
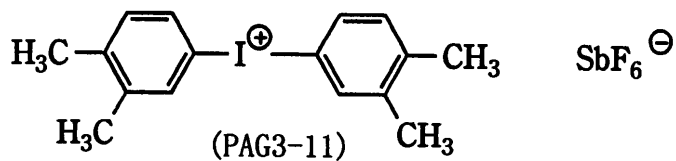
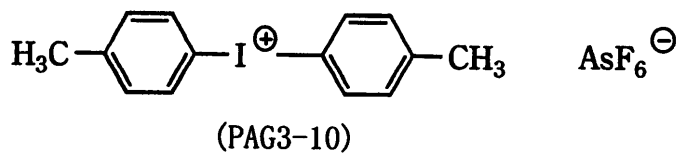
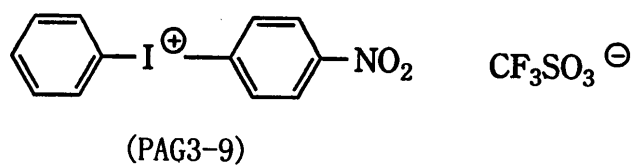
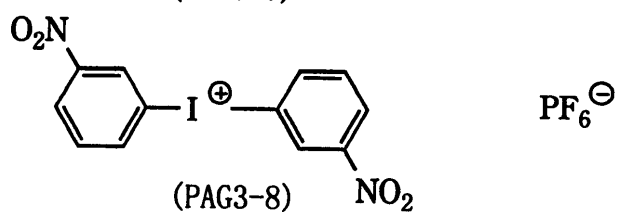
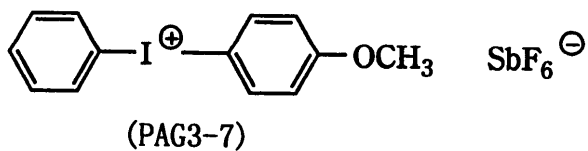
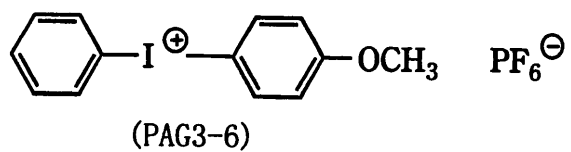
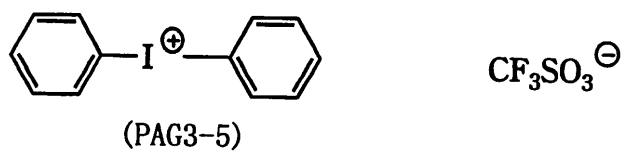


10

20

【 0 0 3 2 】

【 化 9 】



【 0 0 3 3 】

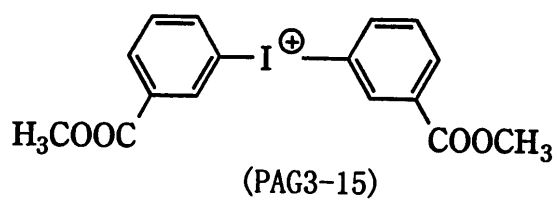
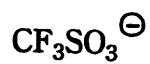
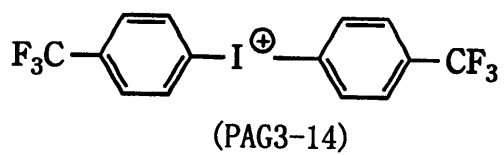
【 化 1 0 】

10

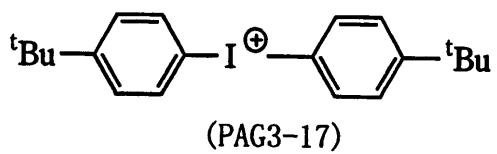
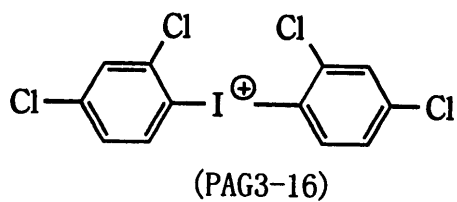
20

30

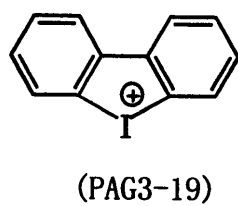
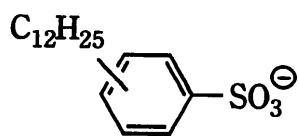
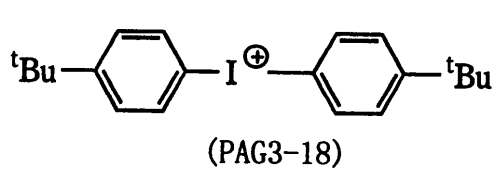
40



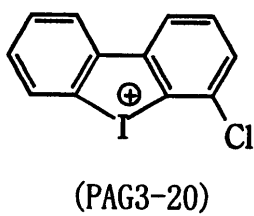
10



20



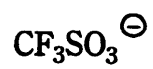
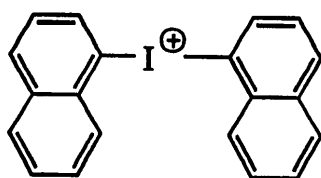
30



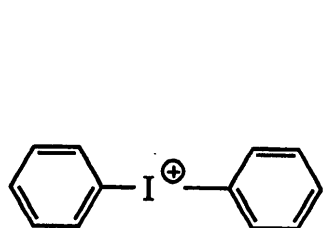
40

【 0 0 3 4 】

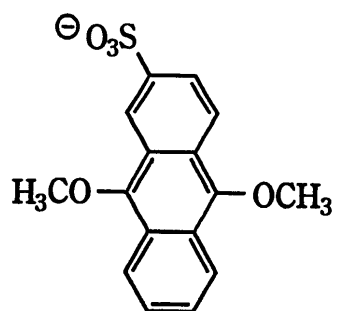
【 化 1 1 】



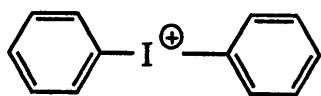
(PAG3-21)



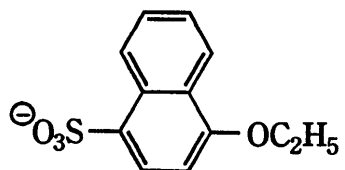
(PAG3-22)



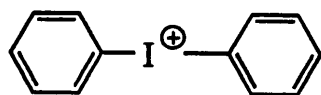
10



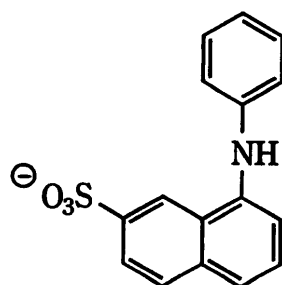
(PAG3-23)



20



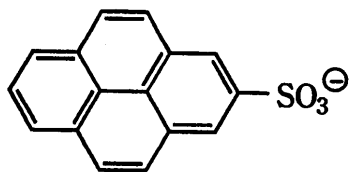
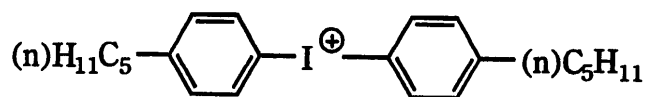
(PAG3-24)



30

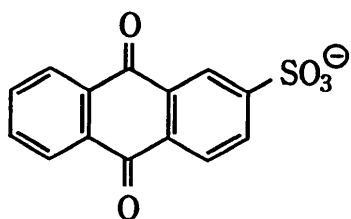
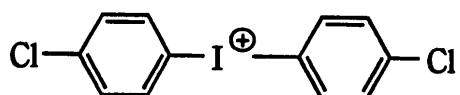
【 0 0 3 5 】

【 化 1 2 】



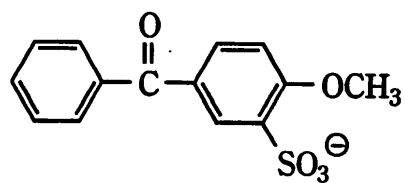
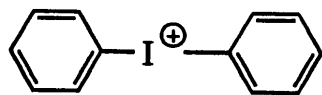
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

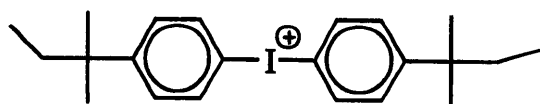


(PAG3-27)

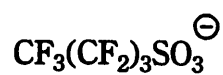
30

【 0 0 3 6 】

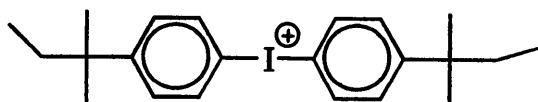
【 化 1 3 】



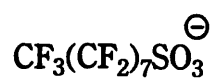
(PAG3-28)



40



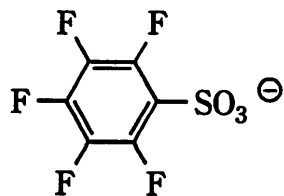
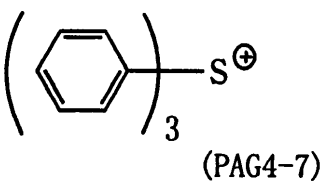
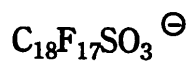
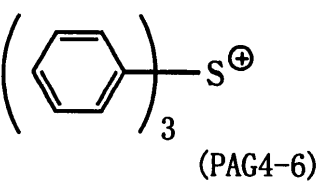
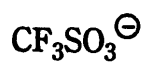
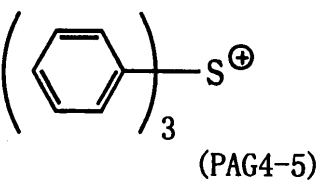
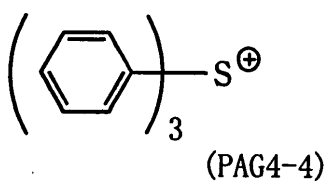
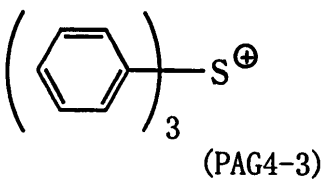
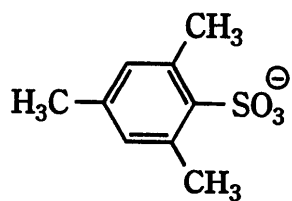
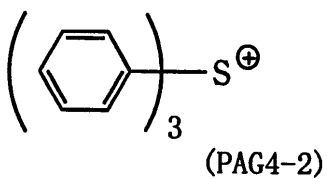
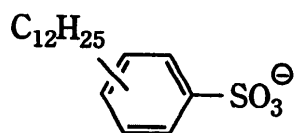
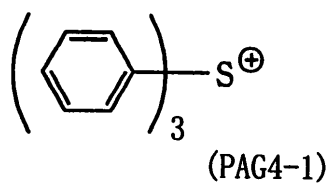
(PAG3-29)



【 0 0 3 7 】

【 化 1 4 】

50



【 0 0 3 8 】

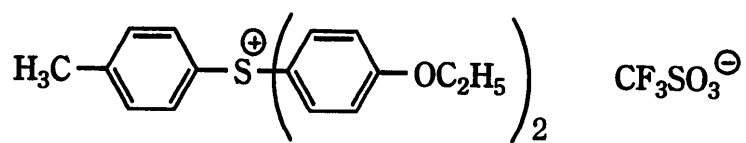
【 化 1 5 】

10

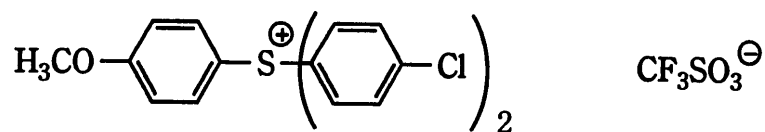
20

30

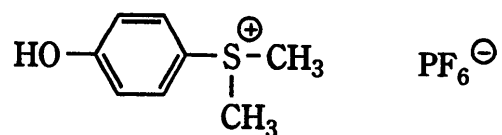
40



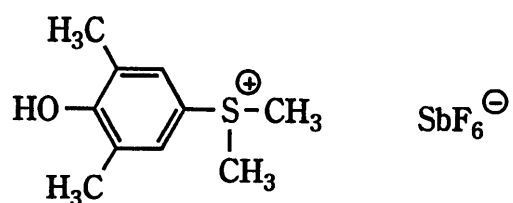
(PAG4-8)



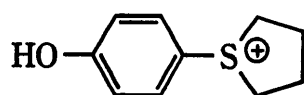
(PAG4-9)



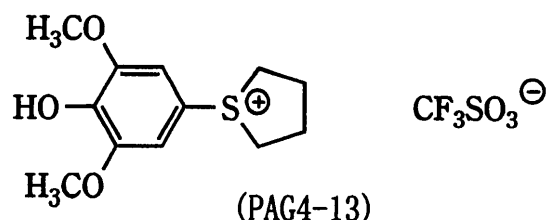
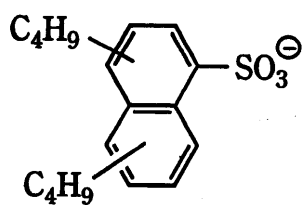
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

【 0 0 3 9 】

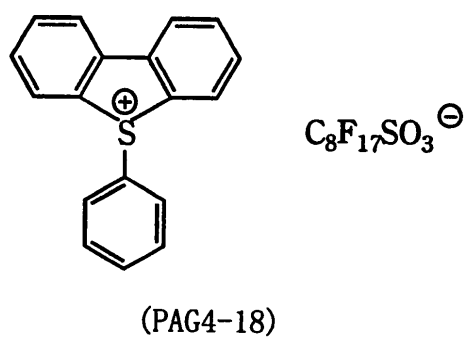
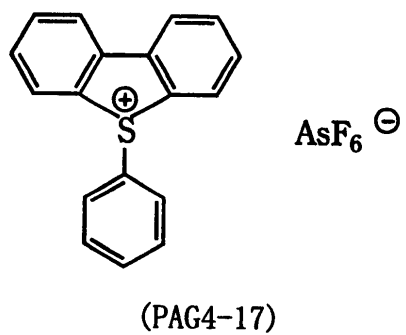
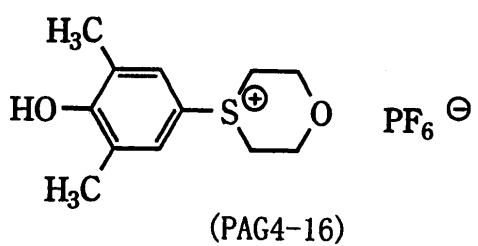
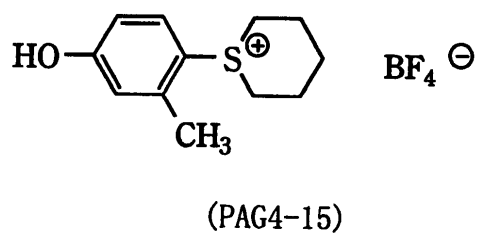
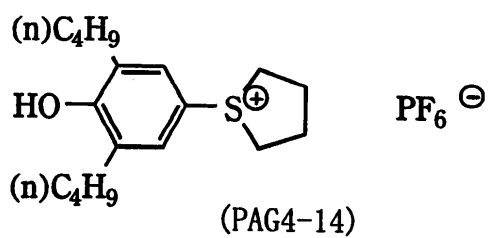
【 化 1 6 】

10

20

30

40



【 0 0 4 0 】

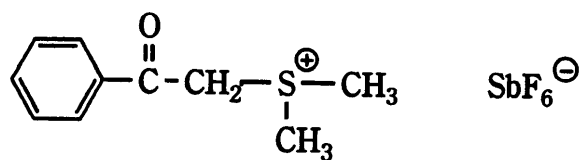
【 化 1 7 】

10

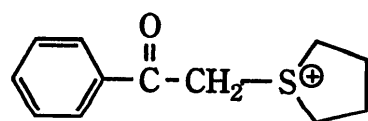
20

30

40



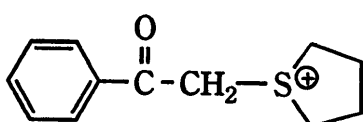
(PAG4-19)



(PAG4-20)



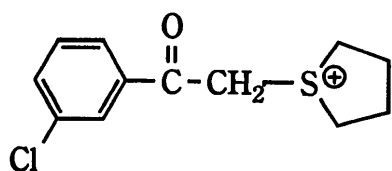
10



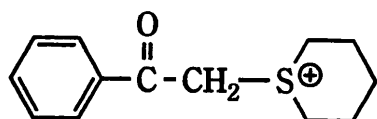
(PAG4-21)



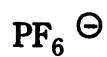
20



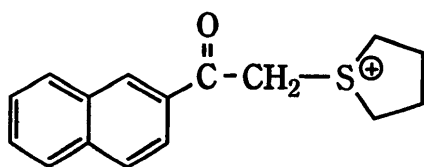
(PAG4-22)



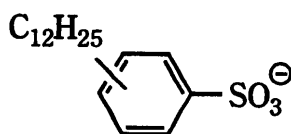
(PAG4-23)



30



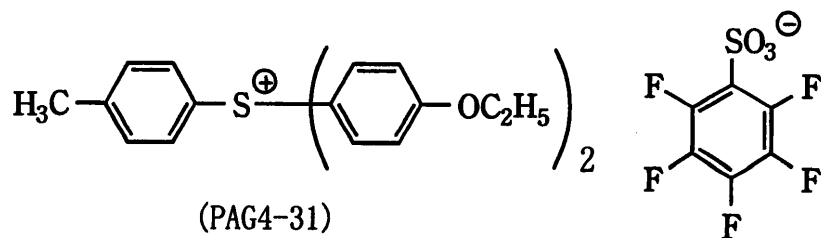
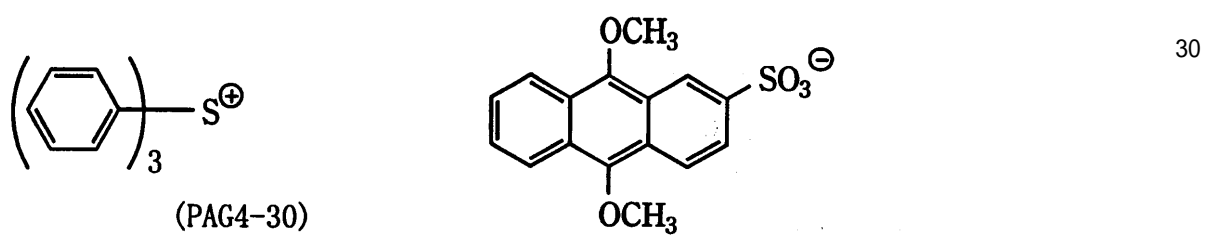
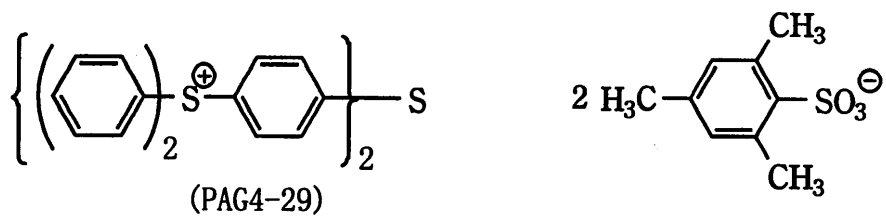
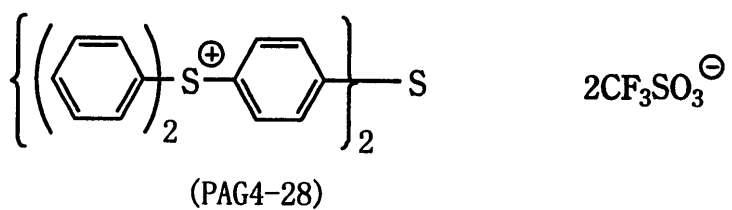
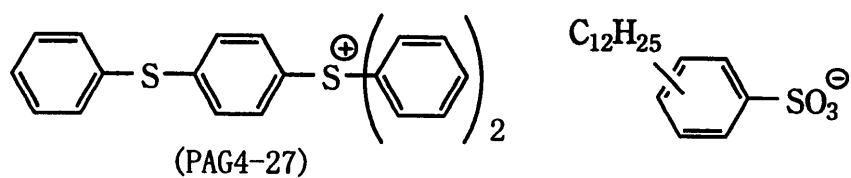
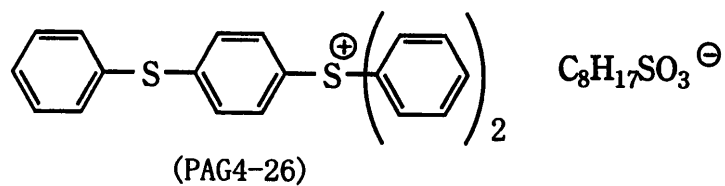
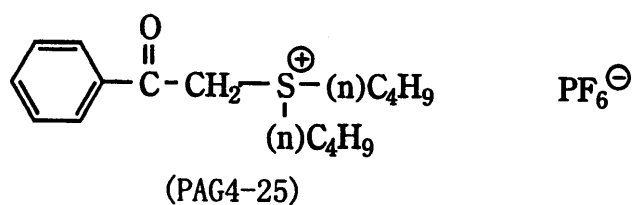
(PAG4-24)



40

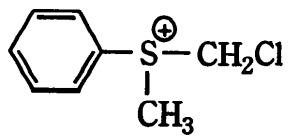
【 0 0 4 1 】

【 化 1 8 】

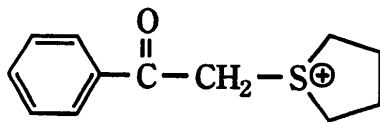
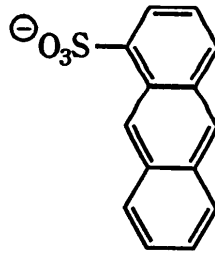


【 0 0 4 2 】

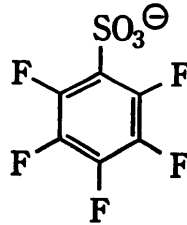
【 化 1 9 】



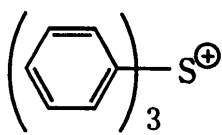
(PAG4-32)



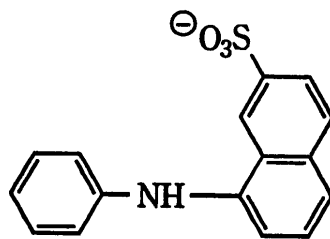
(PAG4-33)



10



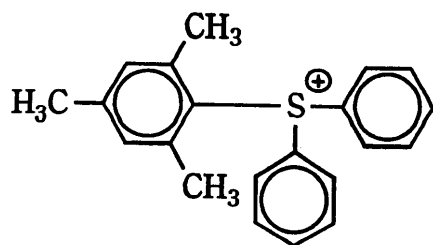
(PAG4-34)



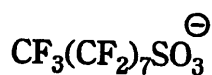
20

【 0 0 4 3 】

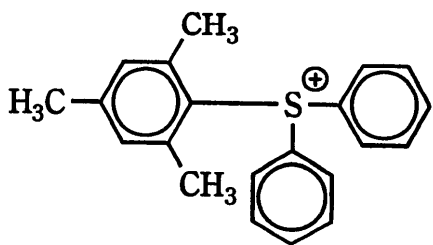
【 化 2 0 】



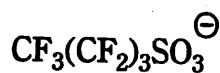
(PAG4-35)



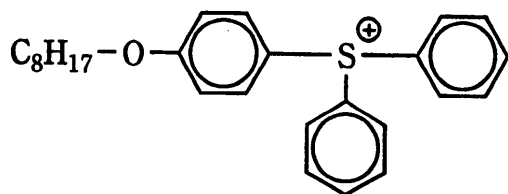
10



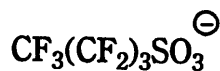
(PAG4-36)



20



(PAG4-37)



【 0 0 4 4 】

一般式 (P A G 3)、(P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals 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。

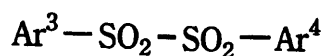
30

【 0 0 4 5 】

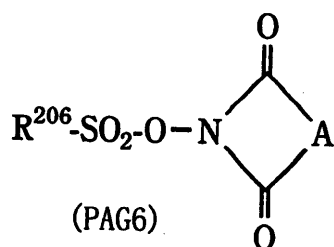
(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (P A G 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 0 4 6 】

【 化 2 1 】



(PAG5)



(PAG6)

40

【 0 0 4 7 】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換

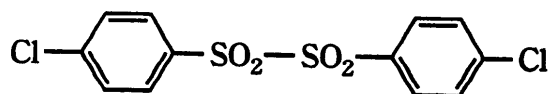
50

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。

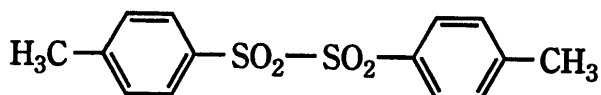
具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

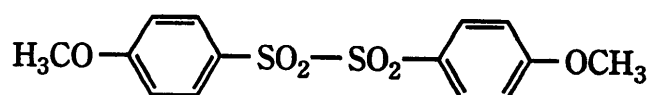
【 化 2 2 】



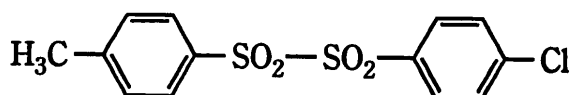
(PAG5-1)



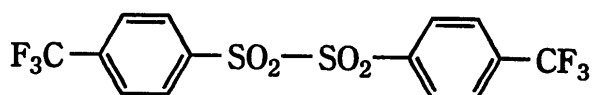
(PAG5-2)



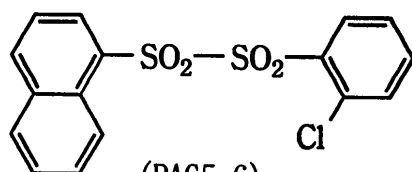
(PAG5-3)



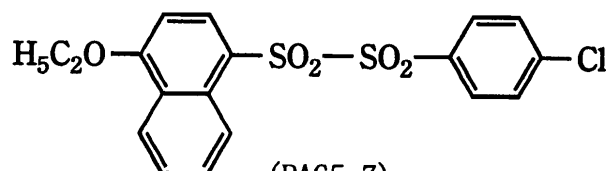
(PAG5-4)



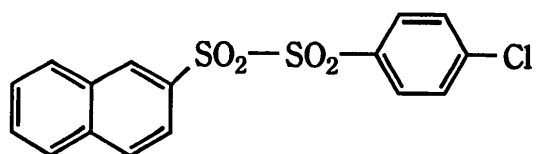
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

【 0 0 4 9 】

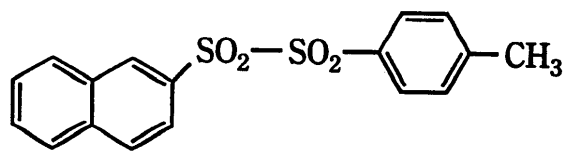
【 化 2 3 】

10

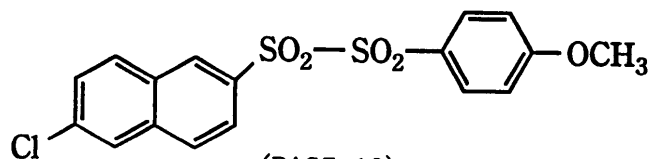
20

30

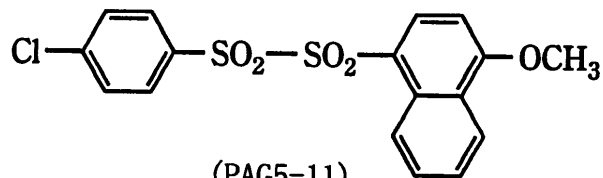
40



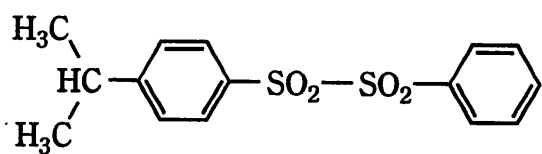
(PAG5-9)



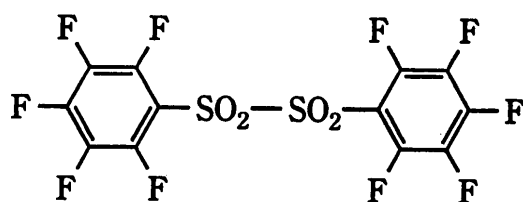
(PAG5-10)



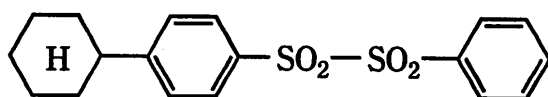
(PAG5-11)



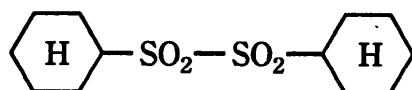
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

【 0 0 5 0 】

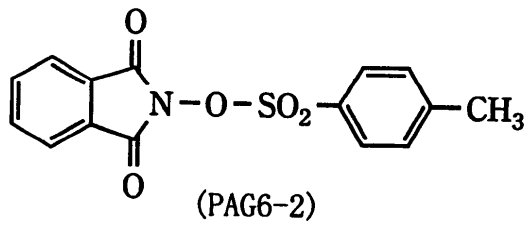
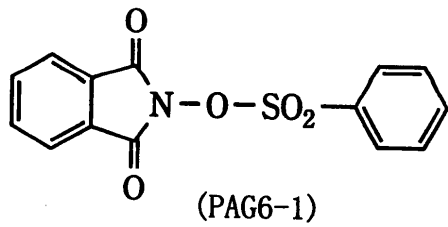
【 化 2 4 】

10

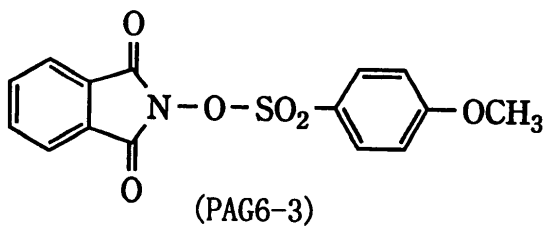
20

30

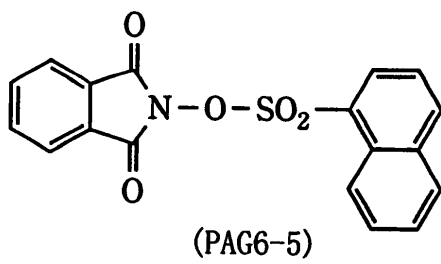
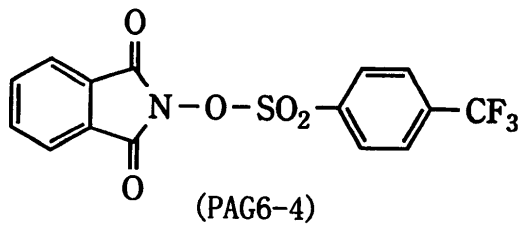
40



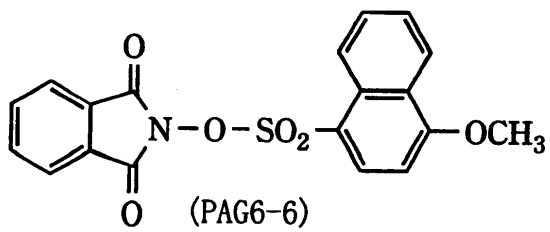
10



20



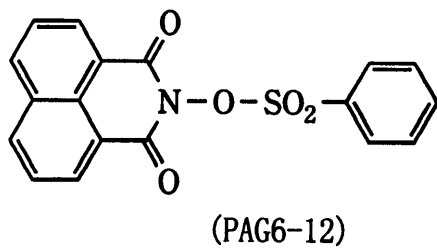
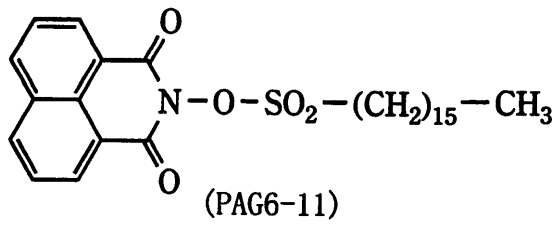
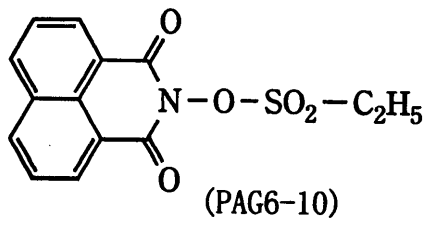
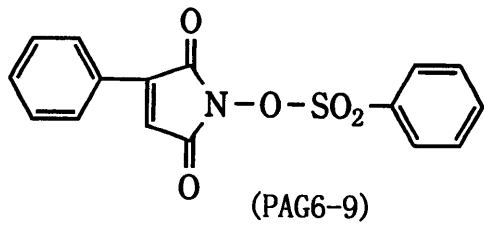
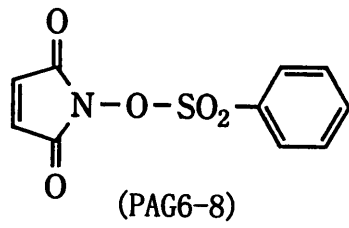
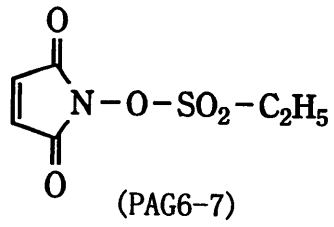
30



40

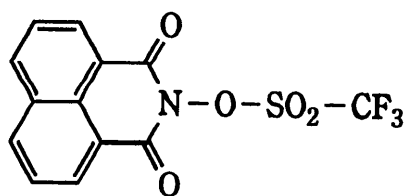
【 0 0 5 1 】

【 化 2 5 】

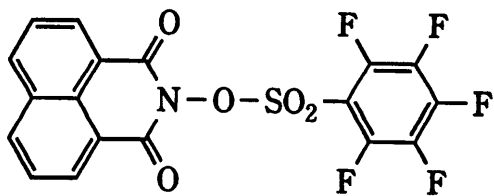


【 0 0 5 2 】

【 化 2 6 】

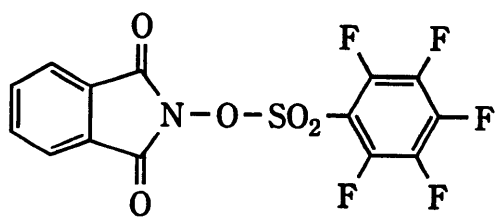


(PAG6-13)



(PAG6-14)

10

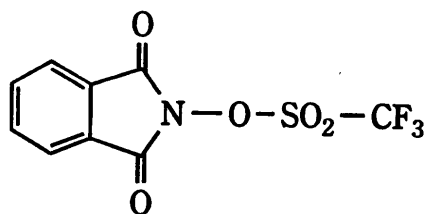


(PAG6-15)

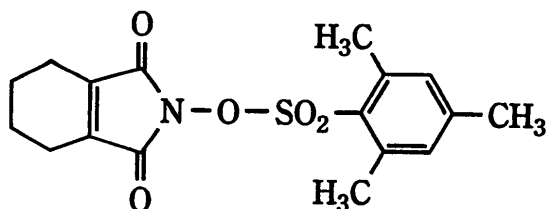
20

【 0 0 5 3 】

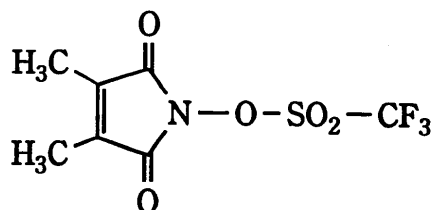
【 化 2 7 】



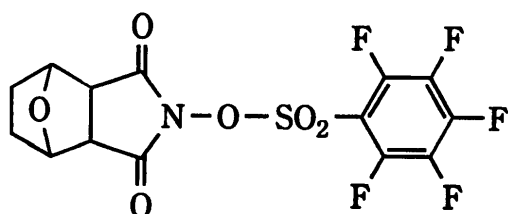
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

次に（B）上記一般式（I）で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増大する樹脂について説明する。

一般式（I）において、 R_1 のアルキル基としては、炭素数 1～4 の直鎖状あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル等を挙げることができる。アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えば、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。

上記 R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0056】

一般式 (I) において、既に述べたように、 $R_2 \sim R_4$ の少なくとも一つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

【0057】

本発明に係わる樹脂には、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。このような酸分解性基としては、従来この分野で用いられているものが使用できる。

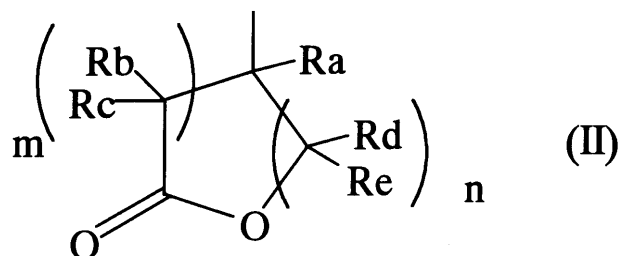
酸分解性基としては、例えば、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表されるものが挙げられる。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。また、下記一般式 (II) で表される基あるいは下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で表される基でアルカリ可溶性基を保護した基も挙げられる。

本発明において酸分解性基としては、下記一般式 (II) で表される基あるいは下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で表される基でアルカリ可溶性基を保護した基が好ましい。

【0058】

【化28】



【0059】

一般式 (II) 中；

R_a は水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。但し、 $m = 0$ 又は 2 の時、 R_a は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。 $R_b \sim R_e$ は各々独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。 m は、0 から 2 の整数を表し、 n は、1 ~ 3 の整数を表す。 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

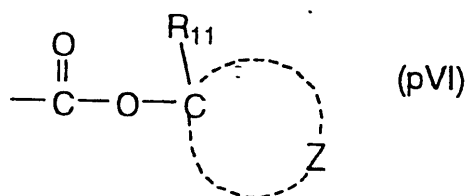
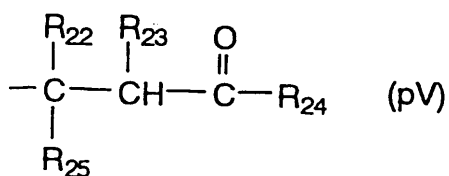
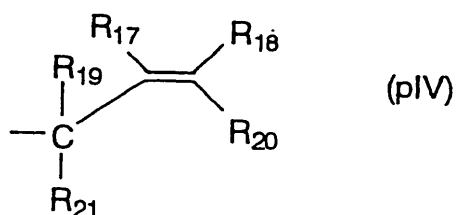
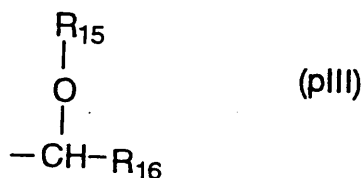
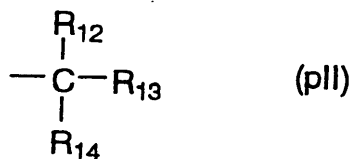
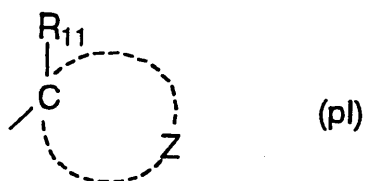
【0060】

【化29】

10

20

30



【 0 0 6 1 】

一般式 (p I) ~ (p V I) 中 ;

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

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

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

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

【0062】

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

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、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。

10

【0063】

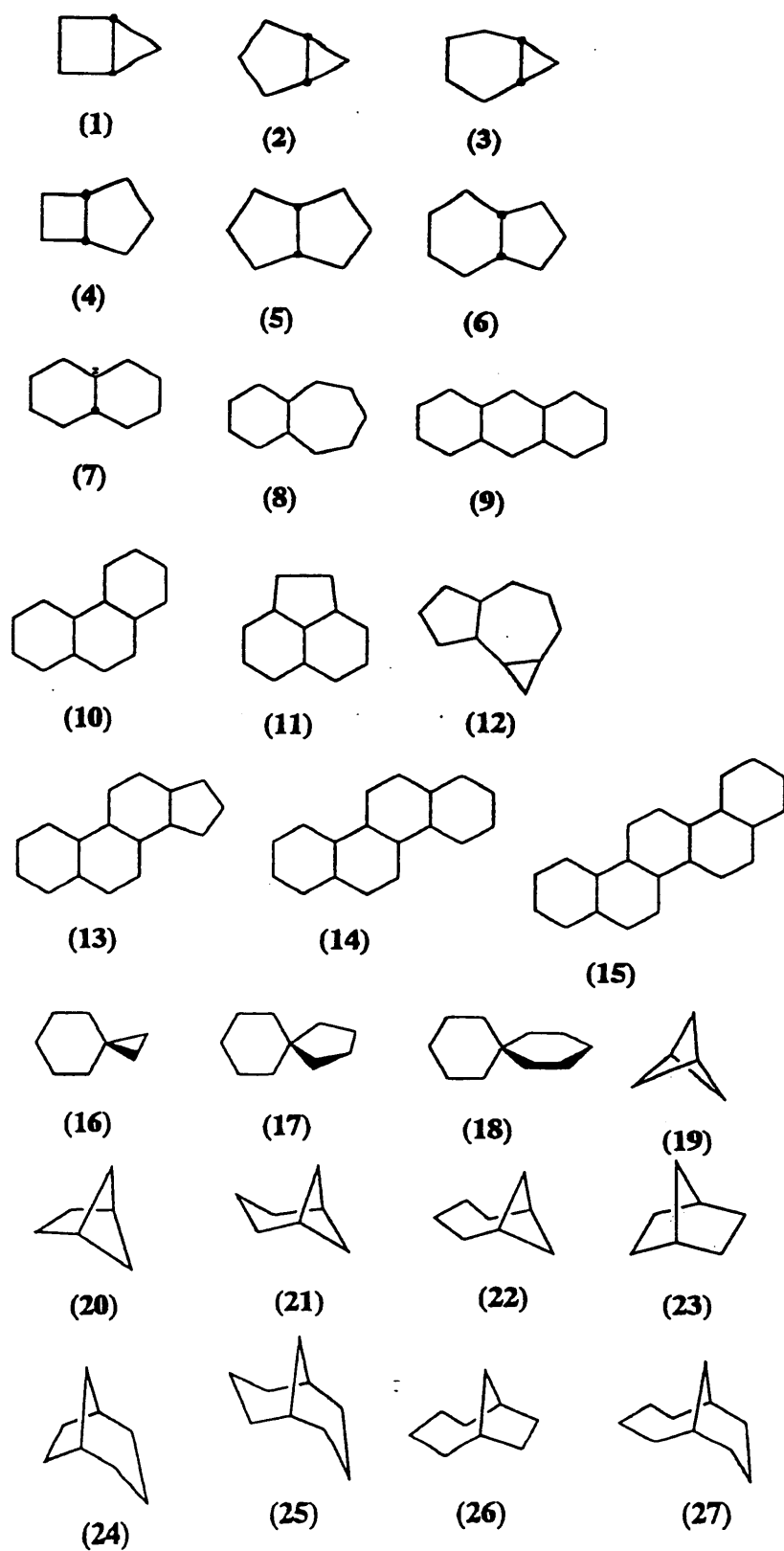
$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ピシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

20

【0064】

【化30】



10

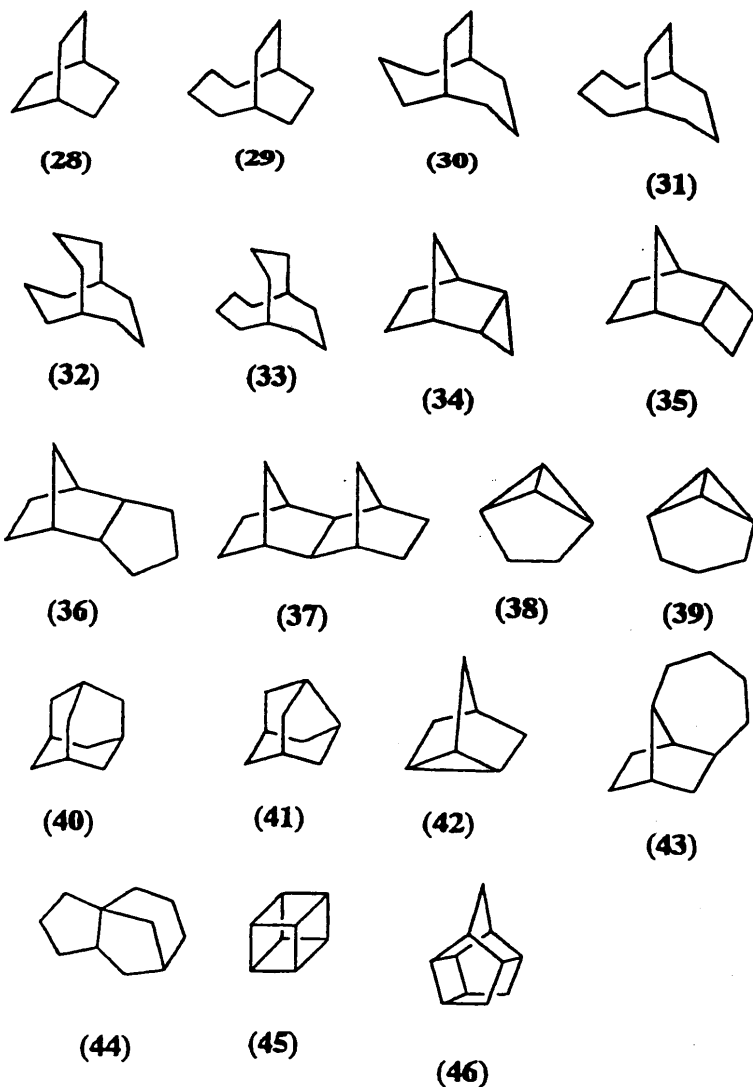
20

30

40

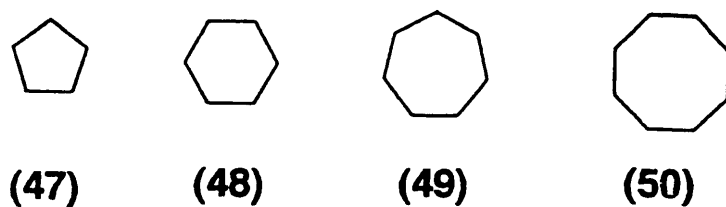
【 0 0 6 5 】

【 化 3 1 】



【 0 0 6 6 】

【 化 3 2 】



【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコ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、イソプロピル基である。

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。該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

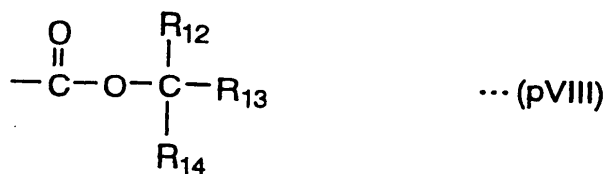
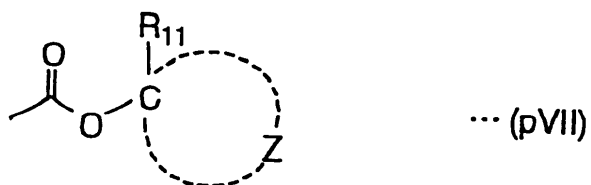
上記樹脂における一般式 (II) や一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

10

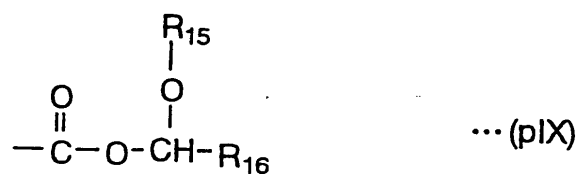
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

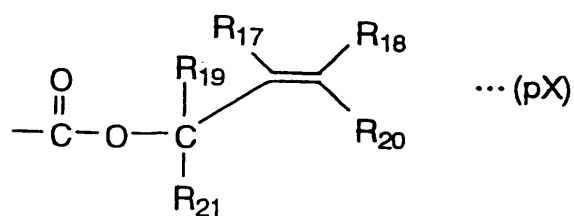
【 化 3 3 】



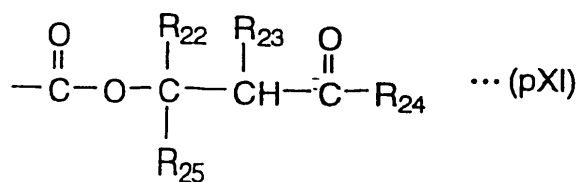
10



20



30



40

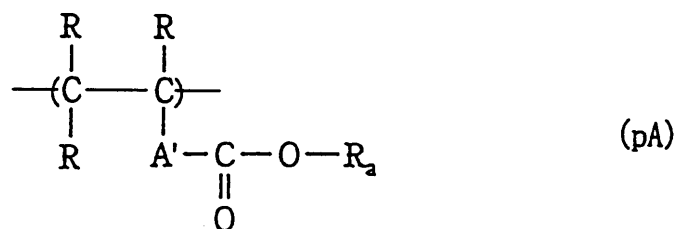
【 0 0 7 1 】

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

上記(ロ)アルカリ可溶性樹脂を構成する、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰返し単位が好ましい。

【 0 0 7 2 】

【 化 3 4 】



【 0 0 7 3 】

一般式 (p A) 中 ;

R は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A' は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

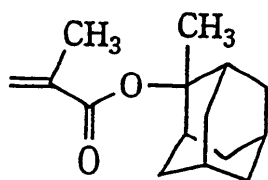
R_a は、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

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

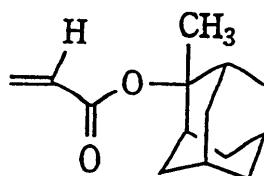
【 0 0 7 4 】

【 化 3 5 】

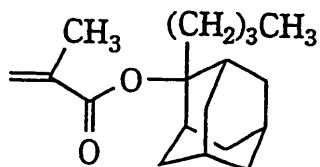
1



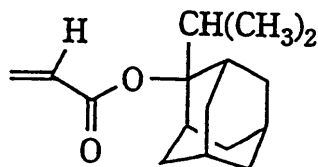
2



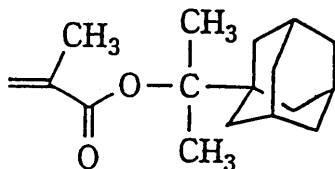
3



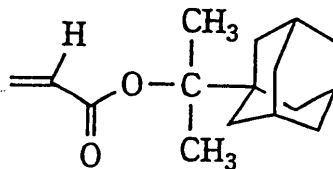
4



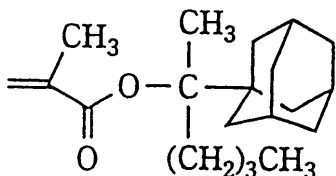
5



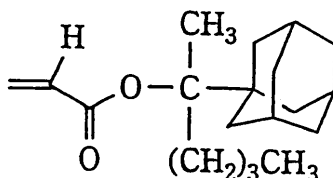
6



7



8



10

20

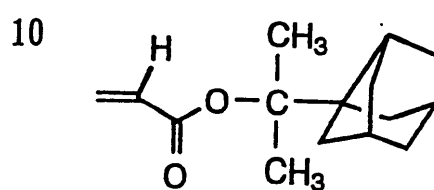
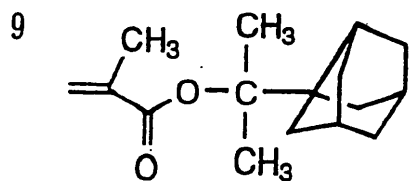
30

40

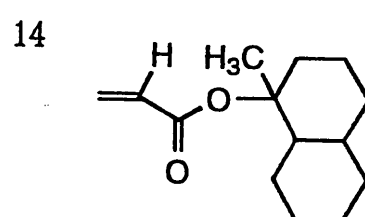
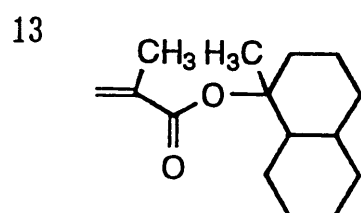
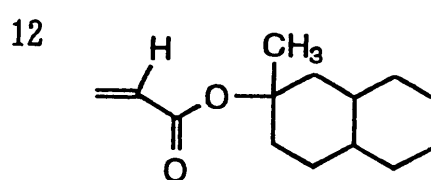
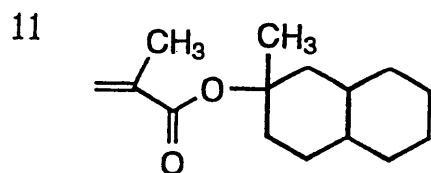
50

【 0 0 7 5 】

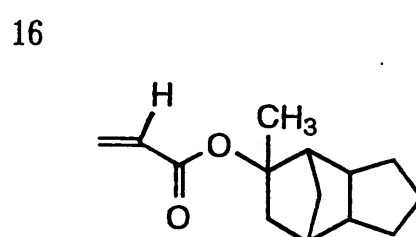
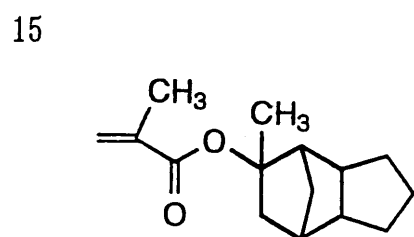
【 化 3 6 】



10



20



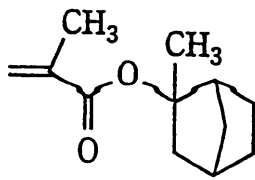
30

【 0 0 7 6 】

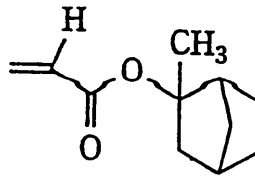
【 化 3 7 】

U V W

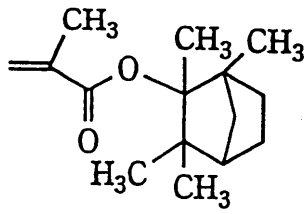
17



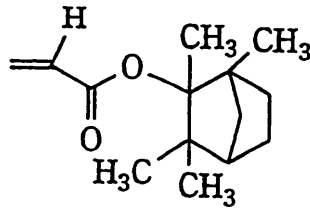
18



19

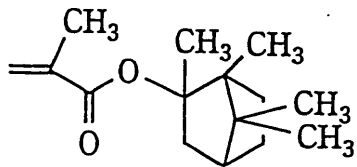


20

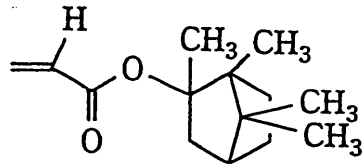


10

21

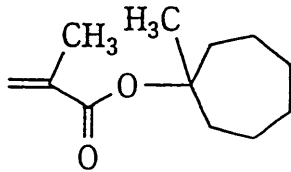


22

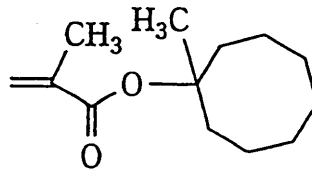


20

23



24

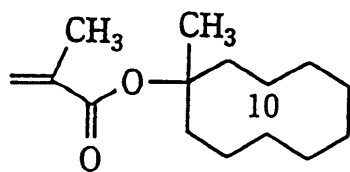


30

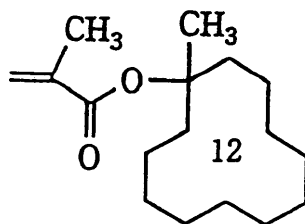
【 0 0 7 7 】

【化 3 8】

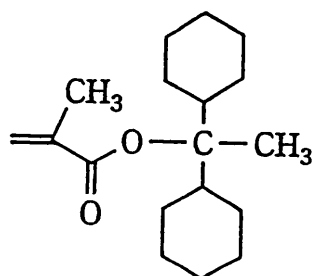
25



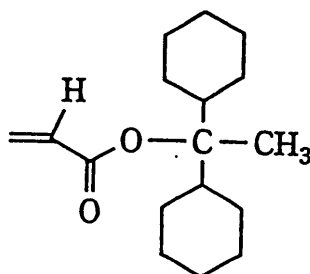
26



27

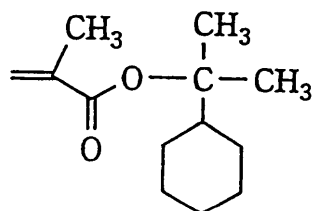


28

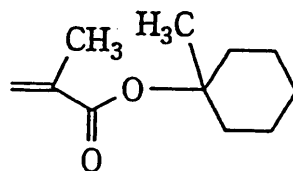


10

29



30

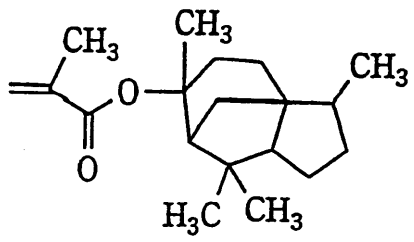


20

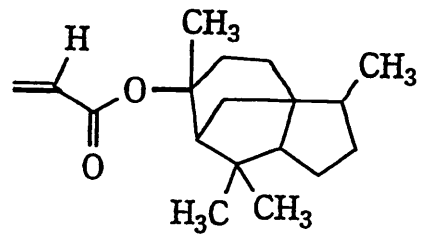
【 0 0 7 8 】

【 化 3 9 】

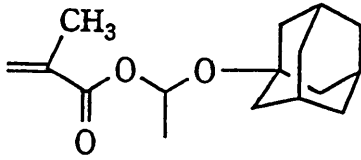
31



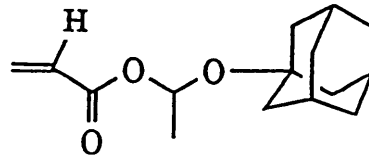
32



33

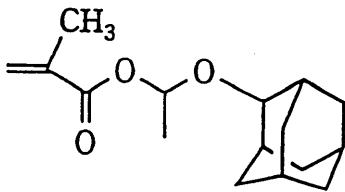


34

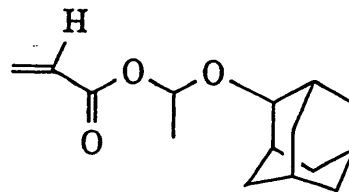


10

35



36

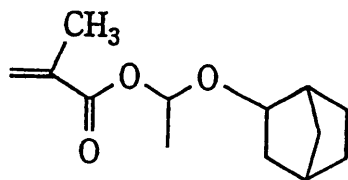


20

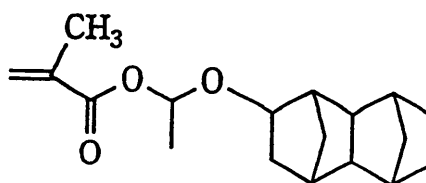
【 0 0 7 9 】

【 化 4 0 】

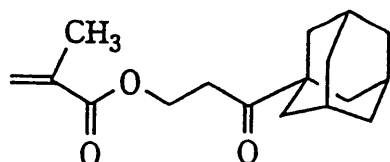
37



38

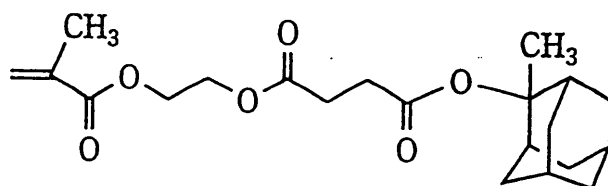


39



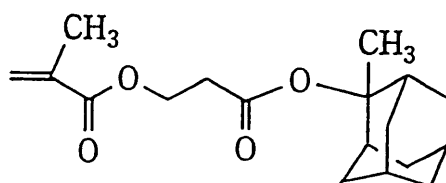
10

40



20

41



30

【 0 0 8 0 】

前記一般式(II)で示される基において、

R a は水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。但し、m = 0 又は 2 の時、R a は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。R b ~ R e は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。m は、0 から 2 の整数を表し、n は、1 ~ 3 の整数を表す。m + n は、2 以上 6 以下である。

一般式(II)において、R a におけるアルキル基としては、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。m = 0 又は 2 の時、R a は 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。R b ~ R e におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

40

50

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。

【 0 0 8 1 】

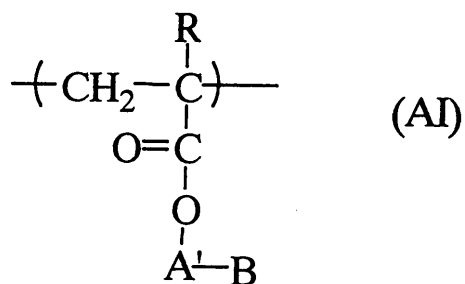
上記一般式 (II) において、好ましくは、R a は m = 0 又は 2 の時はメチル基又はエチル基であり、m = 1 の時は水素原子、メチル基又はエチル基である。R b ~ R e は好ましくは水素原子、メチル基である。

一般式 (II) で示される基を有する繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位である。

10

【 0 0 8 2 】

【 化 4 1 】



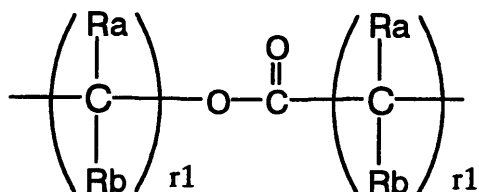
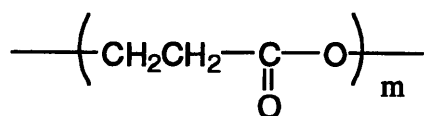
20

【 0 0 8 3 】

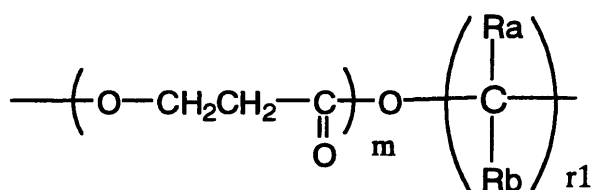
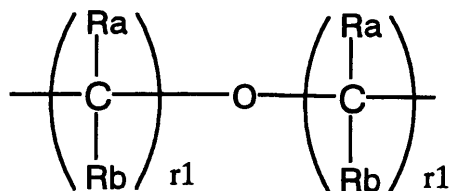
一般式 (AI) 中、R、A' は上記一般式 (pA) の場合と同義である。B は、一般式 (I) で示される基を表す。A' の好ましいものは、単結合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基の単独、あるいはこれらの基を 2 つ以上組み合わせた 2 価の基が挙げられる。該 2 つ以上組み合わせた 2 価の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

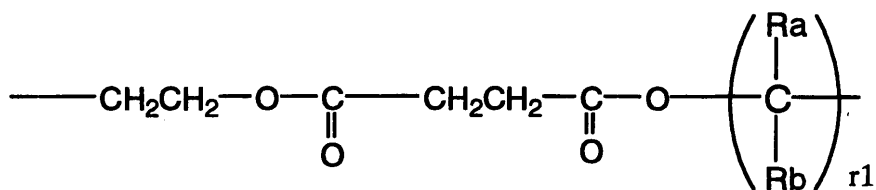
【 化 4 2 】



10



20



30

【 0 0 8 5 】

上記式中、R a、R b、r 1は、後述のものと同義である。mは1～3の数である。

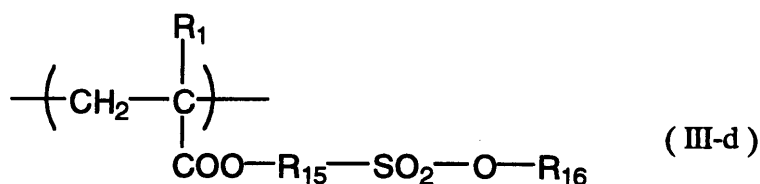
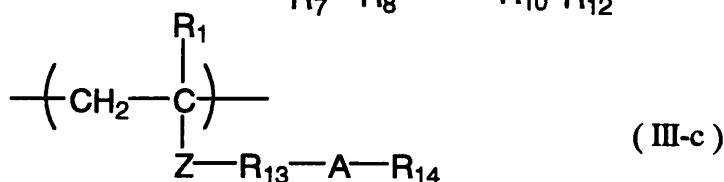
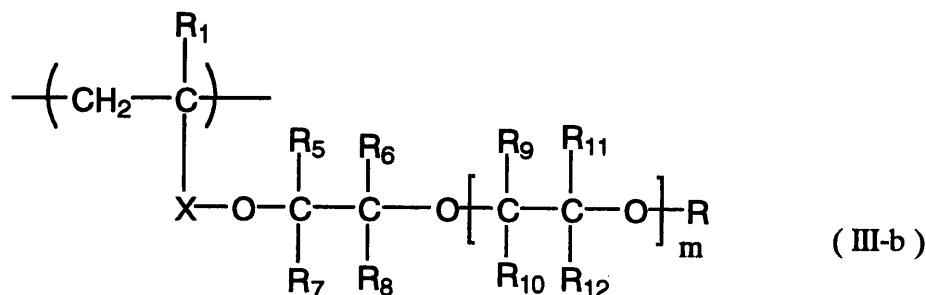
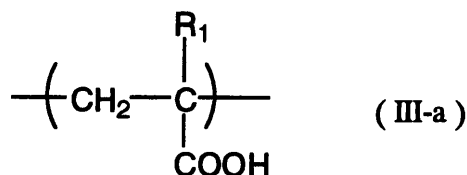
【 0 0 8 6 】

本発明における樹脂は、他の共重合成分として上記繰り返し単位以外に、更に他の共重合成分を含んでいてもよい。このような共重合成分として下記一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位が挙げられる。これにより、レジストの親水性が増し、密着性等が向上する。

【 0 0 8 7 】

【 化 4 3 】

40



【 0 0 8 8 】

上記式中、 R_1 は、前記と同義である。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1 ~ 10の整数を表す。

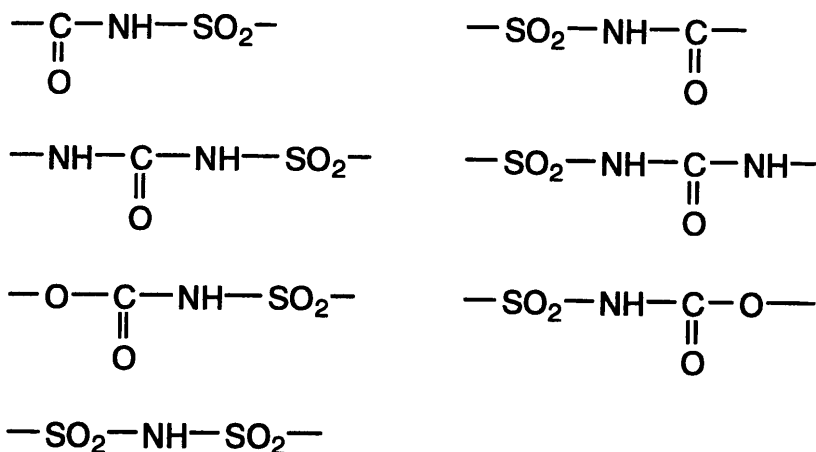
X は、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。

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、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{14} 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、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{16} は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【 0 0 8 9 】

【 化 4 4 】



10

【0090】

R₅ ~ R₁₂、R、R₁₄、R₁₆のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1 ~ 12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1 ~ 10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

20

R、R₁₄、R₁₆の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、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

【0091】

R、R₁₄、R₁₆のアリール基としては、炭素数6 ~ 20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。

R、R₁₄、R₁₆の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。

30

R₁₆の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、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。

【0092】

連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。

40

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、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₅は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

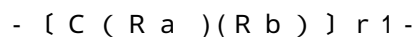
X、R₁₃、R₁₅においてアリーレン基としては、炭素数6 ~ 10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる

50

。

X、Z、 R_{13} 、 R_{15} における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。

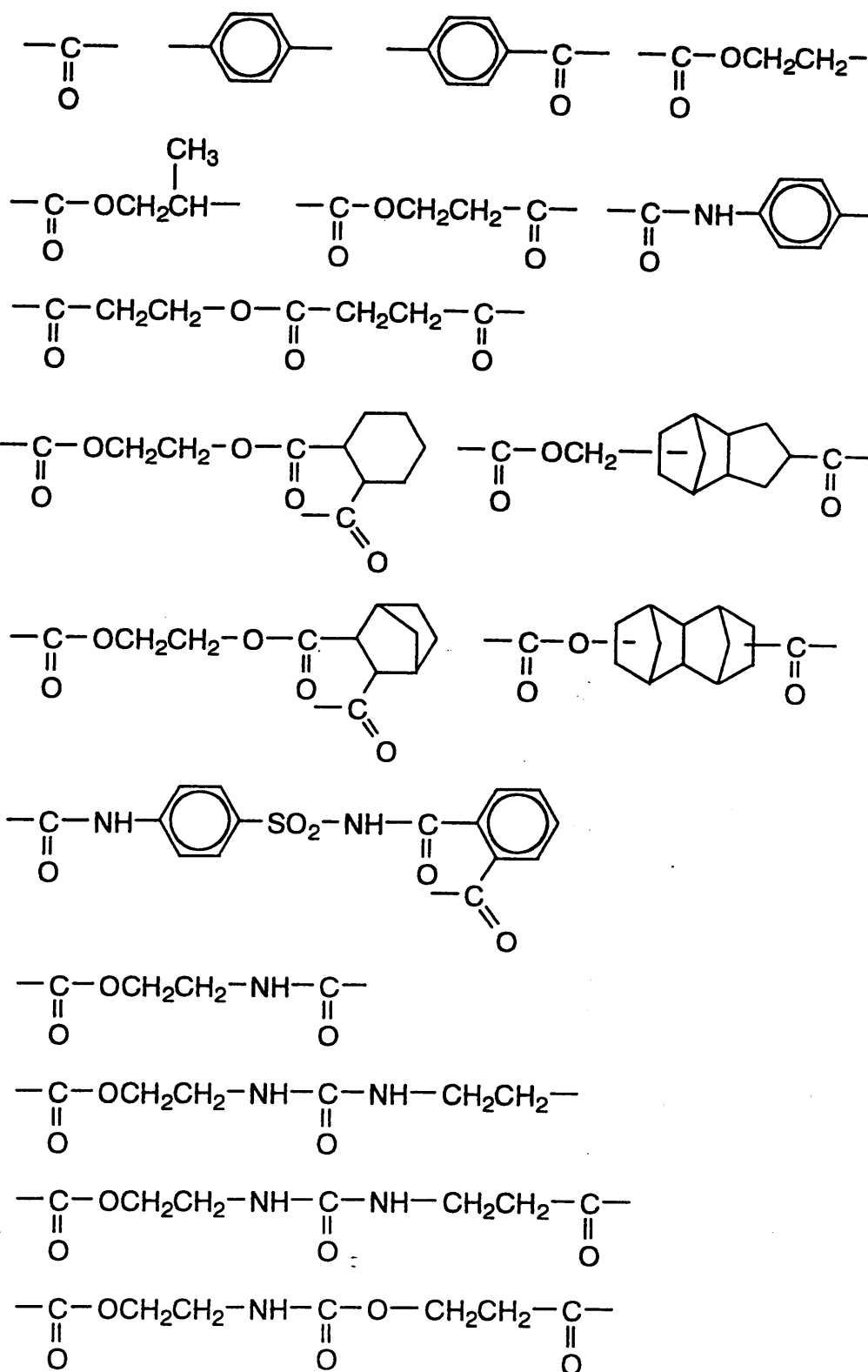


式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r1$ は1～10の整数を表す。

連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0093】

【化45】



10

20

30

40

【 0 0 9 4 】

上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、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

50

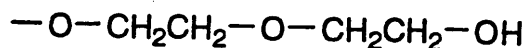
げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【 0 0 9 5 】

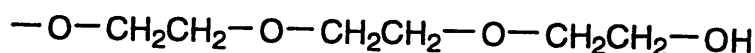
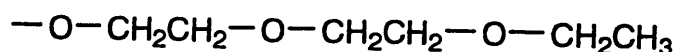
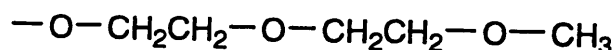
以下、一般式 (III-b) における側鎖の構造の具体例として、X を除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 9 6 】

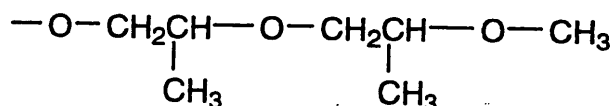
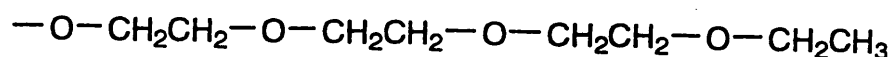
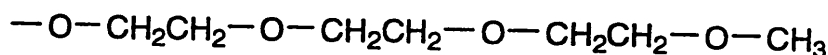
【 化 4 6 】



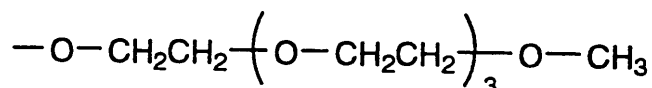
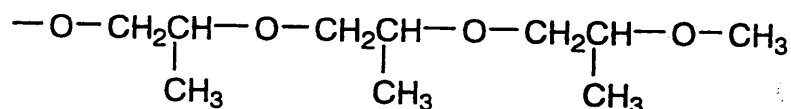
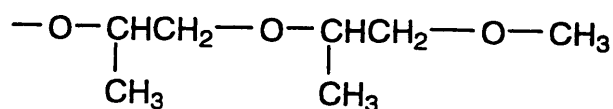
10



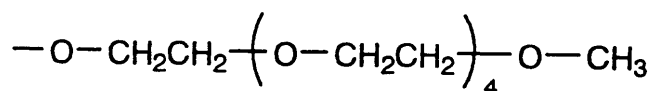
20



30



40



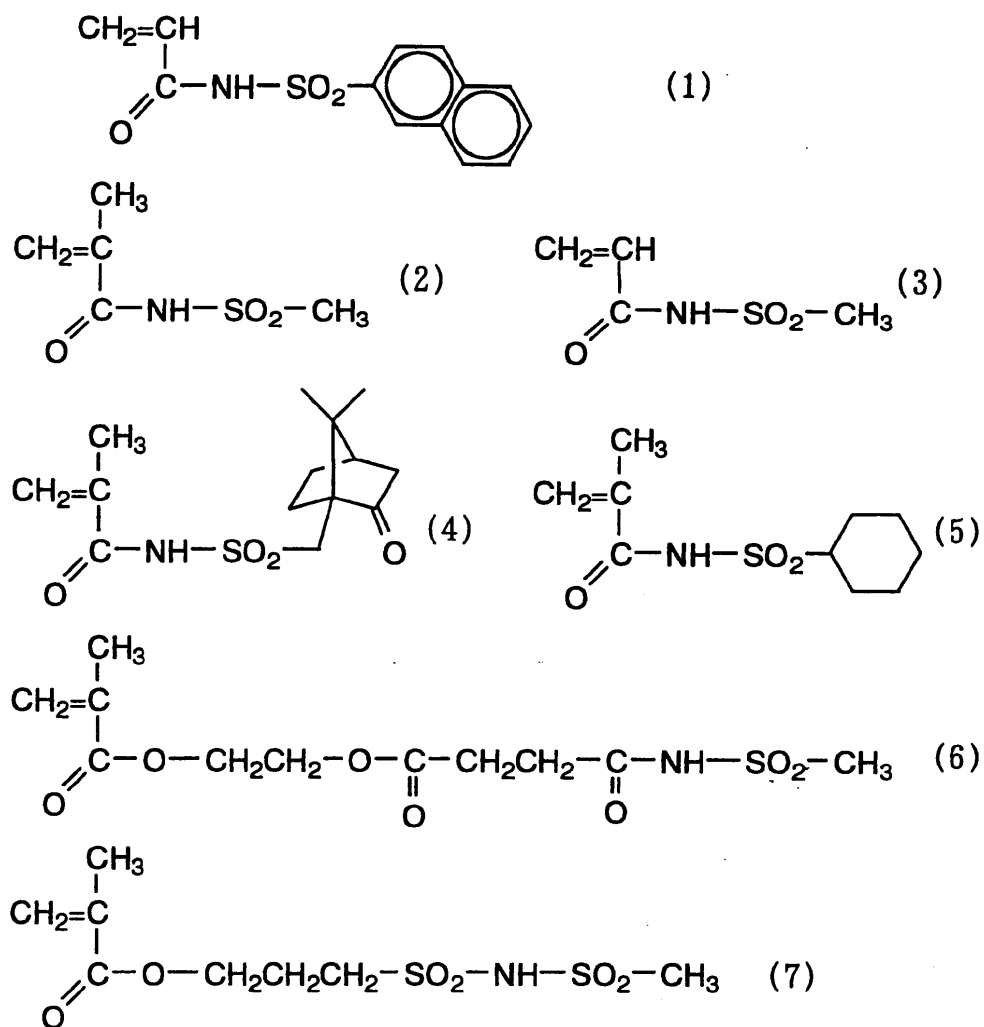
【 0 0 9 7 】

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

【 0 0 9 8 】

50

【化 4 7】



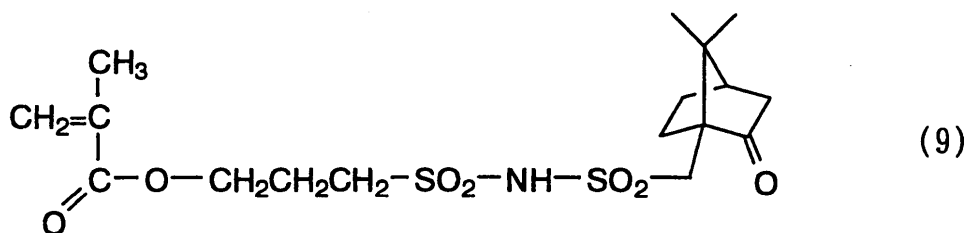
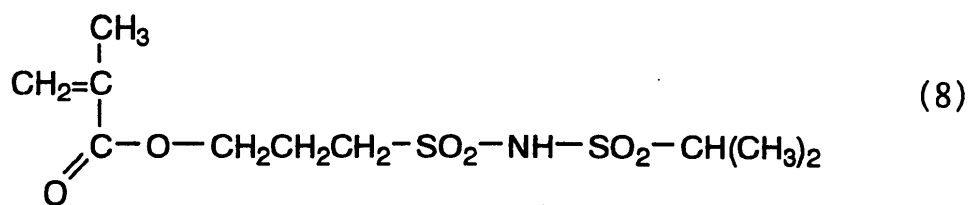
10

20

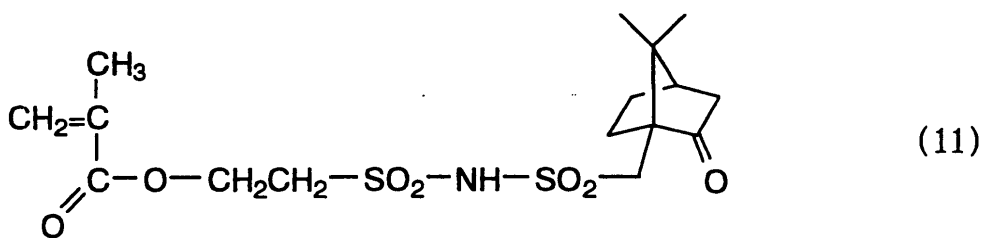
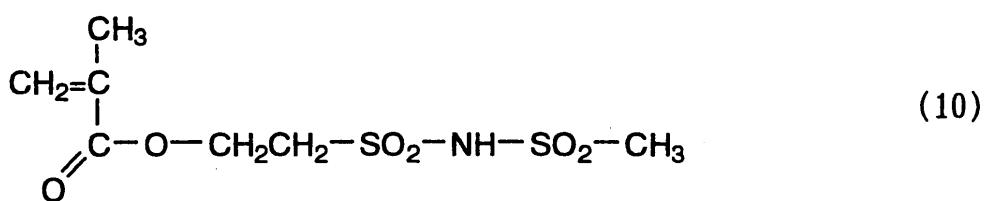
30

【 0 0 9 9 】

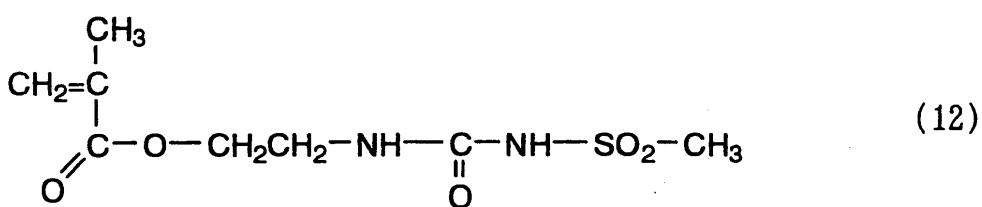
【化 4 8】



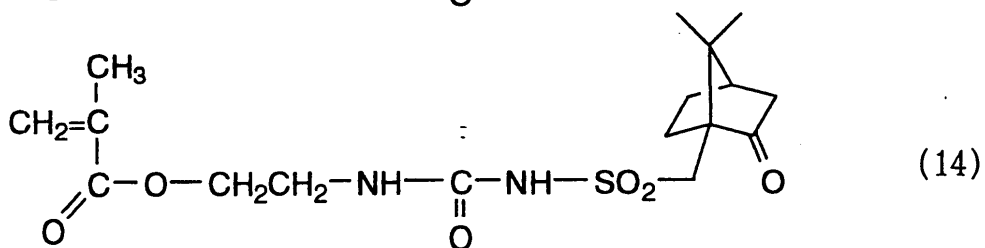
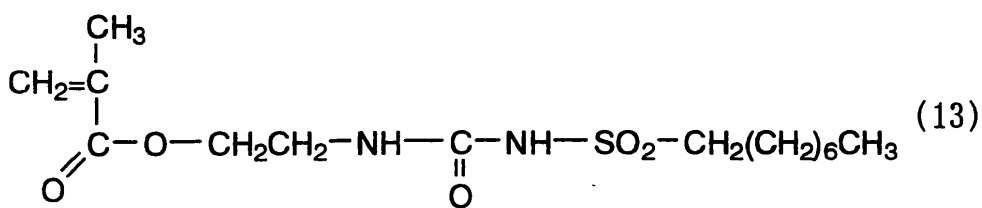
10



20



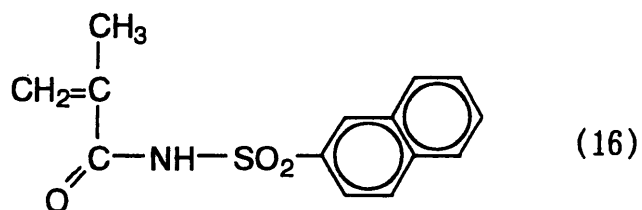
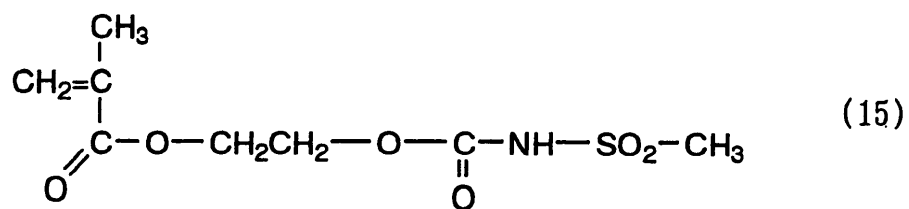
30



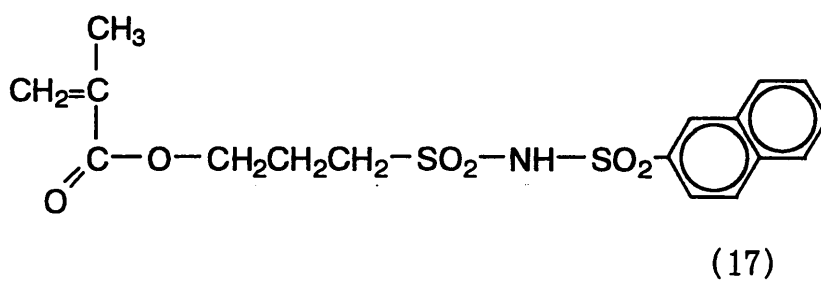
40

【 0 1 0 0 】

【 化 4 9 】



10



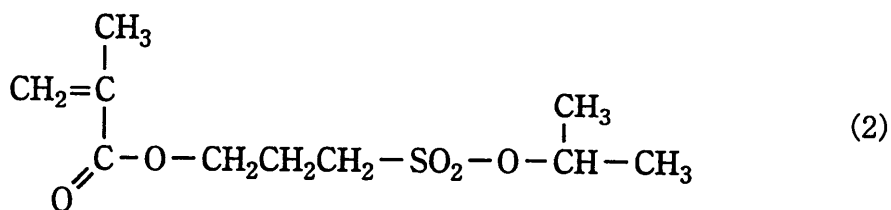
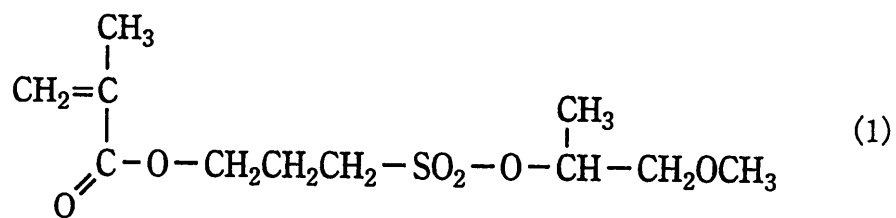
20

【 0 1 0 1 】

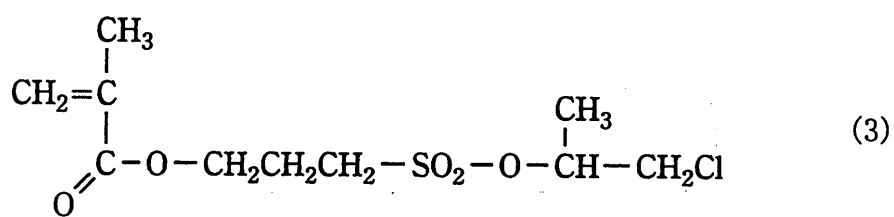
以下、一般式(III-d)で示される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【 0 1 0 2 】

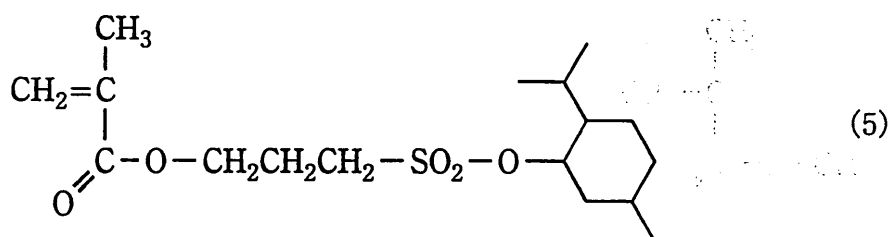
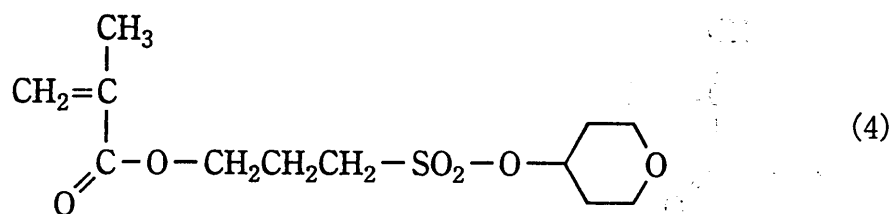
【 化 5 0 】



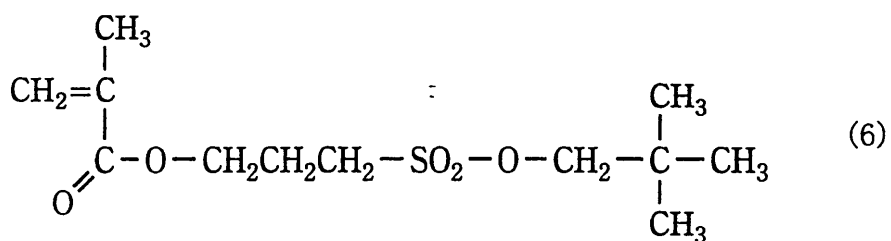
10



20



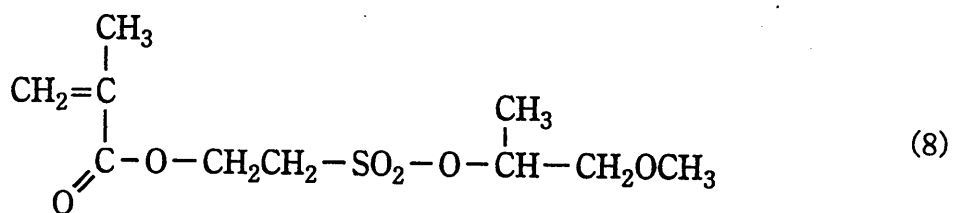
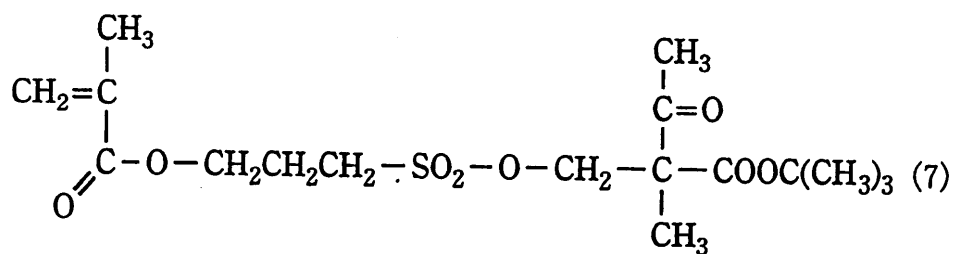
30



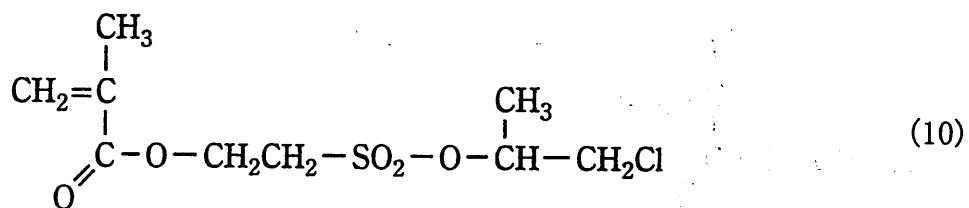
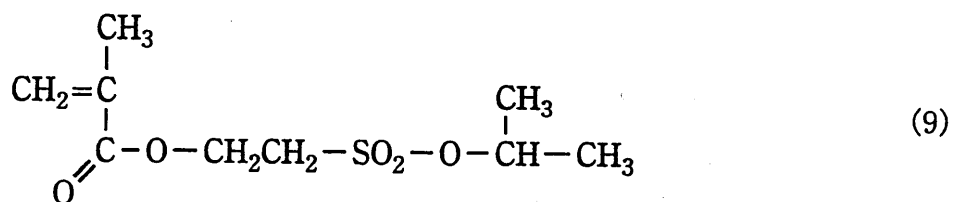
40

【 0 1 0 3 】

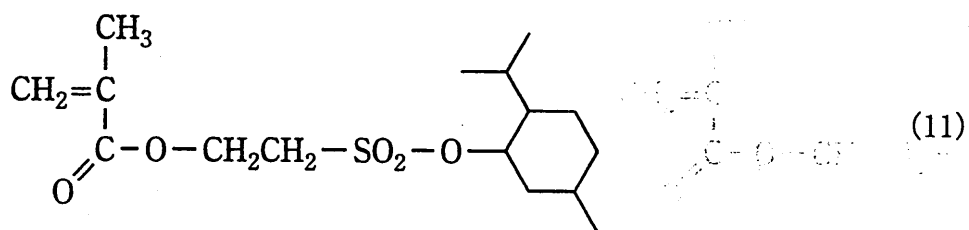
【 化 5 1 】



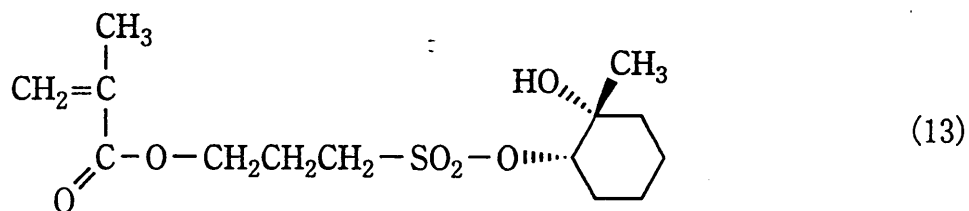
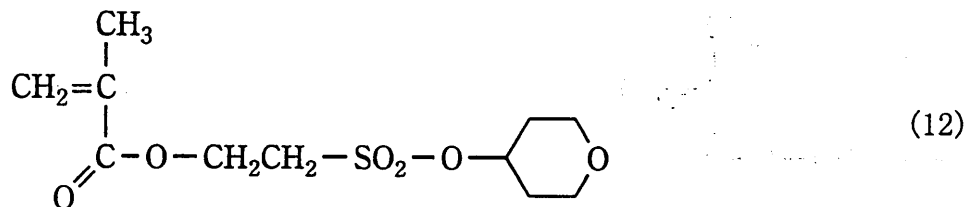
10



20



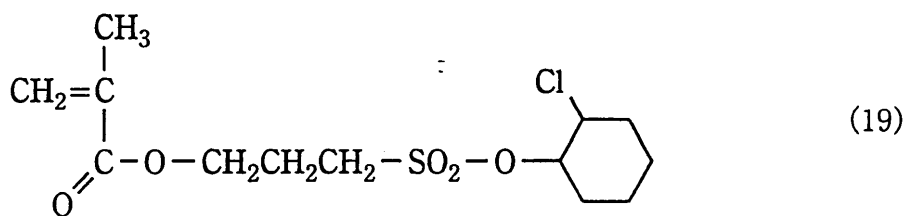
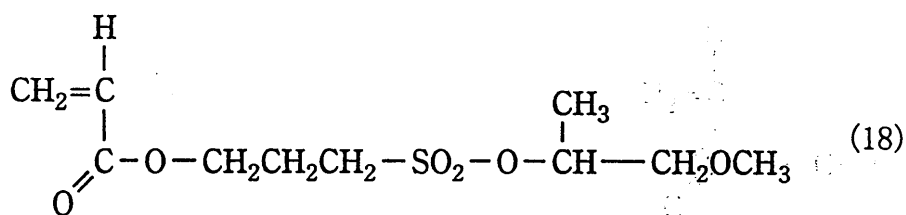
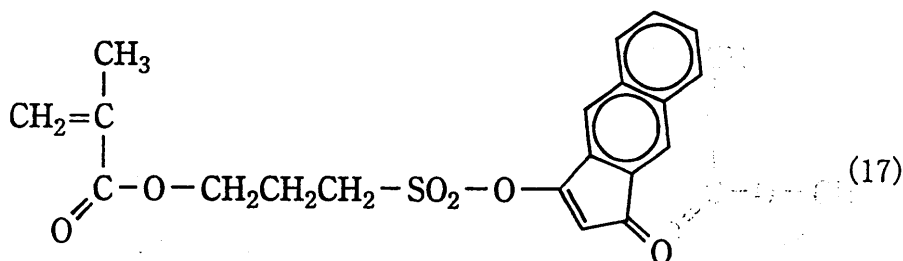
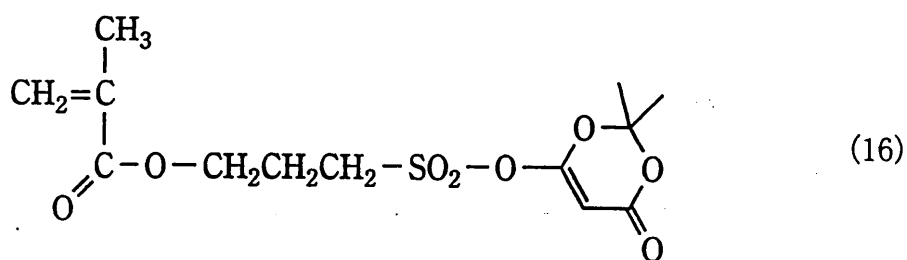
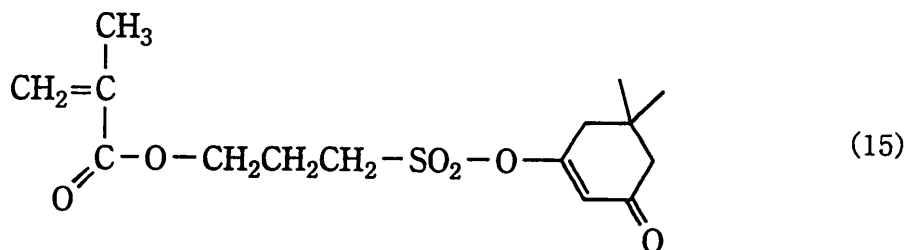
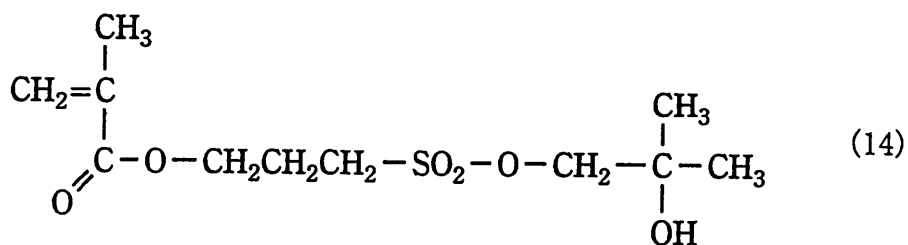
30



40

【 0 1 0 4 】

【 化 5 2 】



【 0 1 0 5 】

一般式(III-b)において、 $R_5 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。Rとしては、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。mは、1～6が好ましい。

一般式(III-c)において、 R_{13} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{14} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、

10

20

30

40

50

エステル結合、炭素数 1 ~ 6 個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。

一般式(III-d)において、 R_{15} としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルキレン基が好ましい。 R_{16} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、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、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4 - オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基等が好ましい。

【0106】

本発明においては一般式(III-a) ~ 一般式(III-d)の中でも、一般式(III-b)、一般式(III-d)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0107】

本発明における樹脂の好ましい態様を以下に示す。

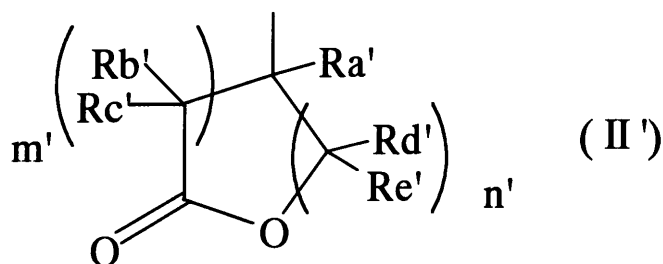
1) 上記一般式(I)で表される繰り返し単位と、上記一般式(II)で表される基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂。ここで、更に上記一般式(III-a) ~ 一般式(III-d)で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

【0108】

2) 上記一般式(pI) ~ (pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び上記一般式(I)で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂。ここで、更に下記一般式(II')で表される基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0109】

【化53】



【0110】

ここで、一般式(II')中、 $Ra' \sim Re'$ は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基を表す。 m' 、 n' は、各々独立に 0 から 3 の整数を表し、 $m' + n'$ は、2 以上 6 以下であり、 m' は 0 又は 1 が好ましく、 n' は 1 ~ 3 の整数であることが好ましい。

ここで、更に上記一般式(III-a) ~ 一般式(III-d)で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

【0111】

上記樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単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。

【0112】

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

これにより、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

10

20

30

40

50

膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

このような共重合単量体としては、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個有する化合物等を挙げることができる。

【０１１３】

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

10

【０１１４】

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

20

【０１１５】

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等がある。）、*N*，*N* - ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数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、シクロヘキシル基等がある。）、*N* - ヒドロキシエチル - *N* - メチルアクリルアミド、*N* - ２ - アセトアミドエチル - *N* - アセチルアクリルアミド等；

30

【０１１６】

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、シクロヘキシル基等がある。）、*N*，*N* - ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等）、*N* - ヒドロキシエチル - *N* - メチルメタクリルアミド等；

40

【０１１７】

アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

【０１１８】

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

50

ルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；

【0119】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルパレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

【0120】

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等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；

その他アクリル酸、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を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0121】

上記樹脂において、各繰り返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0122】

本発明において、上記樹脂中の各繰り返し単位の含有量を、上記好ましい態様を例として以下に示す

1)の態様において、

樹脂中、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。

また、一般式(II)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30～70モル%であり、好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。

また、樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0123】

2)の態様において。

本発明における樹脂中、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、0.1～25モル%であり、好ましくは0.5～22モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10～70モル%であり、好ましくは15～65モル%、更に好ましくは20～60モル%である。

また、樹脂中、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中20～70モル%であり、好ましくは25～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

また、樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0124】

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、一般的には、酸分解性基含有繰り返し単位及び一般式(Ⅰ)で表される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。

【0125】

上記樹脂の重量平均分子量M_wは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、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、特に好ましくは2,500~100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、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。

10

【0126】

本発明に用いられる上記樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。

【0127】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、上記酸分解性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0128】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、(C)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。

20

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0129】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。

40

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

【0130】

上記他の界面活性剤としては、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ノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソル

50

ピ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等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分 100 重量部当たり、通常、2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

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

【0131】

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。含窒素塩基性化合物としては、下記構造を有するものが挙げられる。

【0132】

【化54】

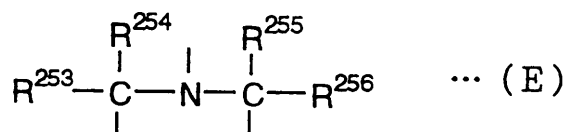


【0133】

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。

【0134】

【化55】



【0135】

(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)

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

10

20

30

40

50

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。

10

【0136】

好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,5-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、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、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

30

【0137】

特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。これらを用いることにより、疎密依存性が優れるようになる。

【0138】

中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

40

【0139】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%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。

【0140】

50

本発明のポジ型フォトリソ組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0141】

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、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、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

10

【0142】

上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、 γ -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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸ブチル、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、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。

20

【0143】

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。この薄膜の膜厚は0.2~1.2 μm が好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0144】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

30

また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

40

【0145】

上記レジスト液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（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、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。

【0146】

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

50

ム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピ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、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0147】

【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。

【0148】

〔樹脂の合成〕

合成例(1) 樹脂1の合成

3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート、メバロニックラクトンメタクリレート、メタクリル酸を35/50/15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に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を3mol%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱した。*N,N*-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。

C^{13} NMRから求めたポリマー組成比は35/49/16であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7800であった。

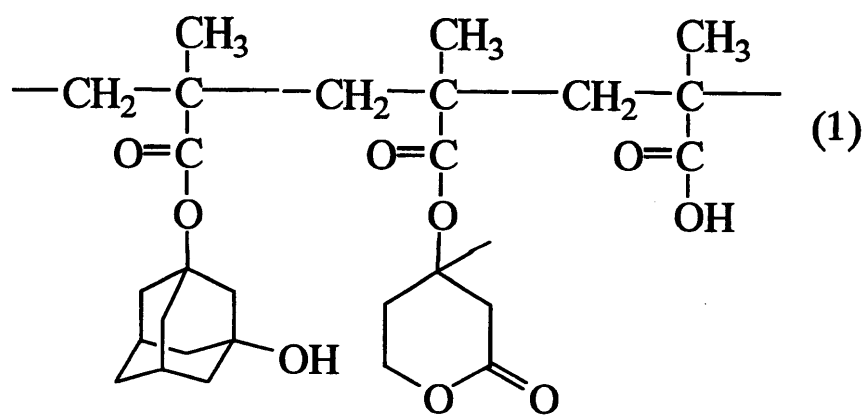
上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂2~16を合成した。尚、表中の繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番を表す。

【0149】

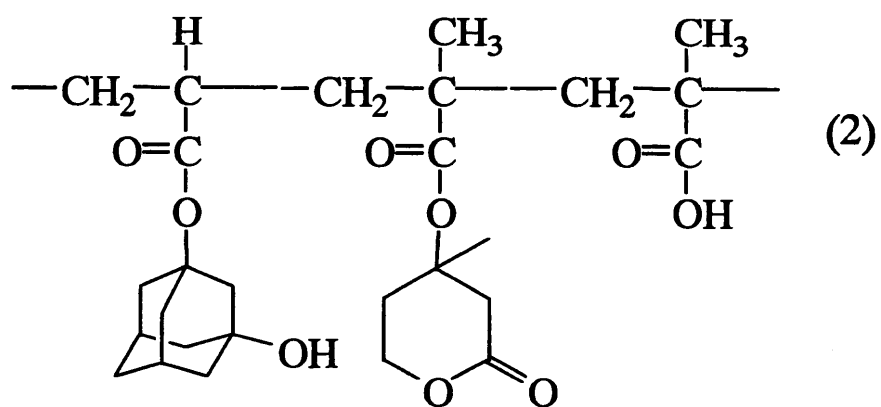
【化56】

10

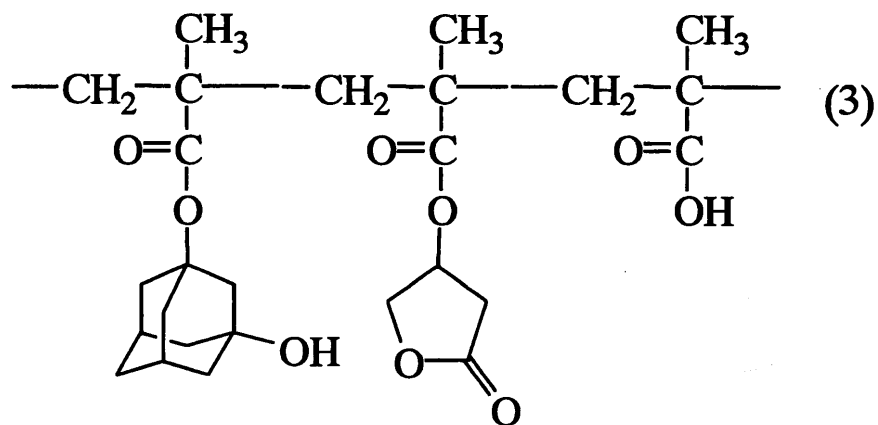
20



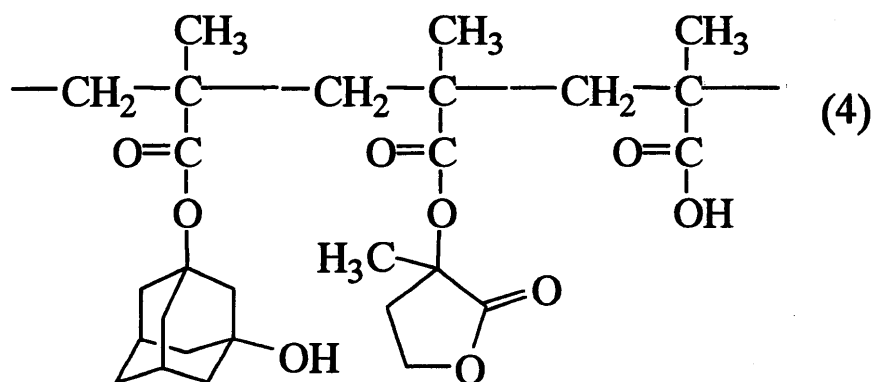
10



20



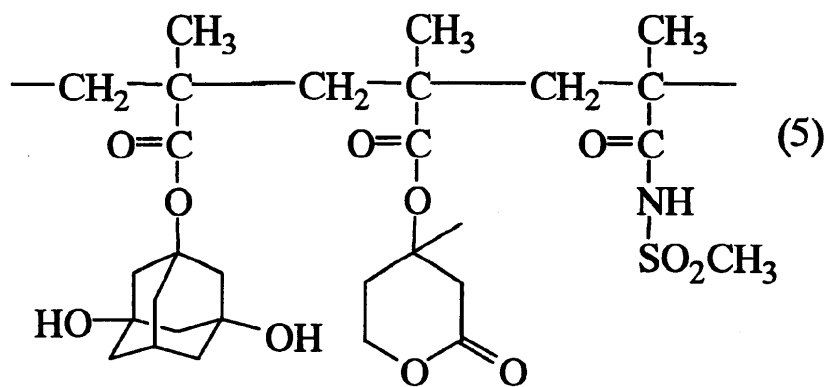
30



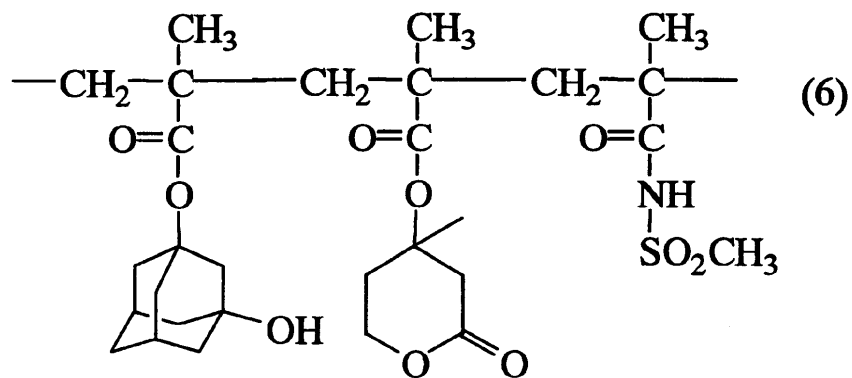
40

【 0 1 5 0 】

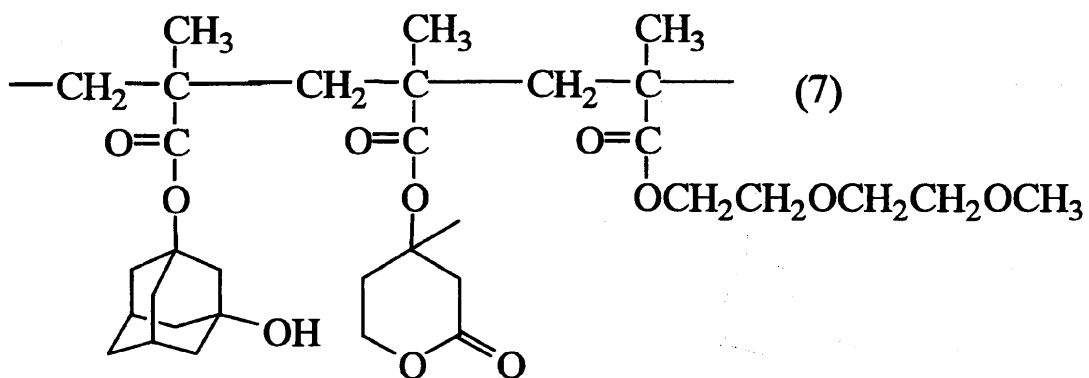
【 化 5 7 】



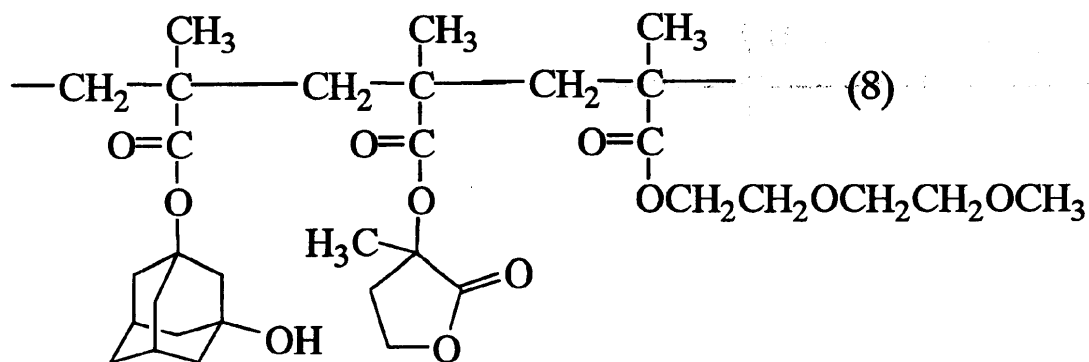
10



20



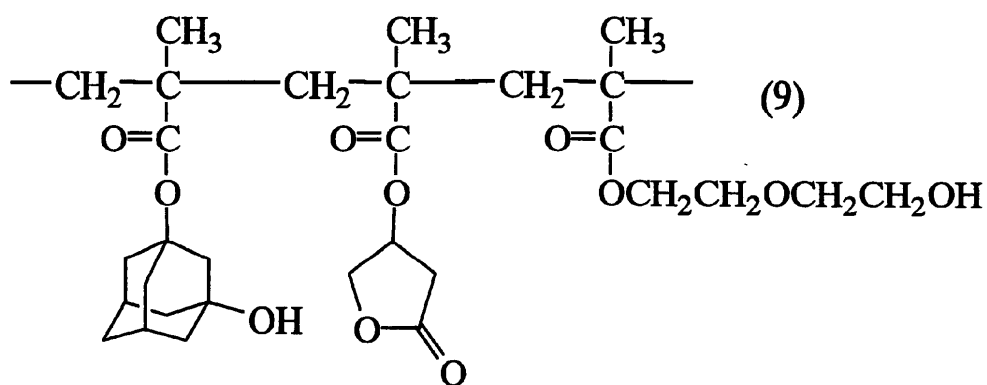
30



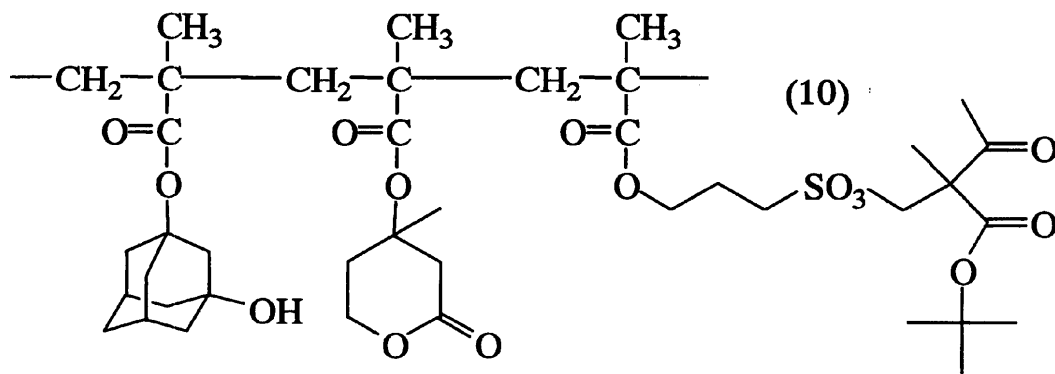
40

【 0 1 5 1 】

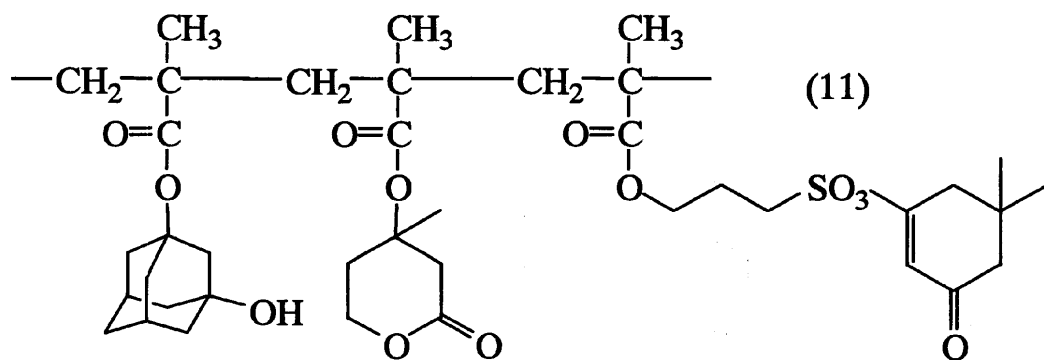
【 化 5 8 】



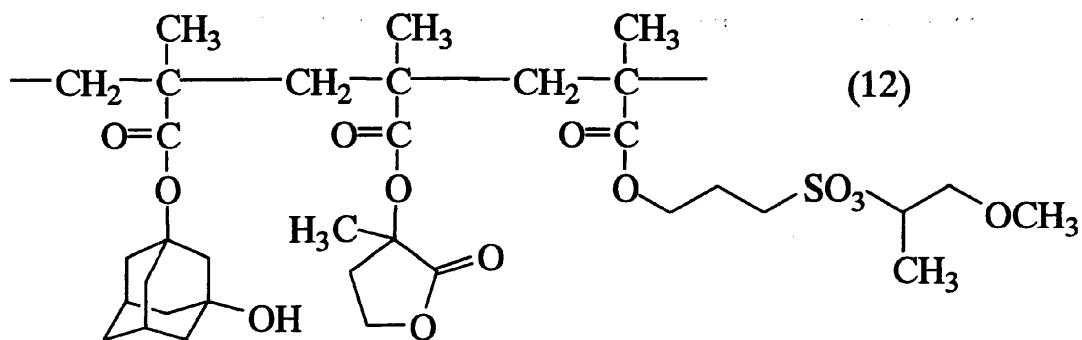
10



20



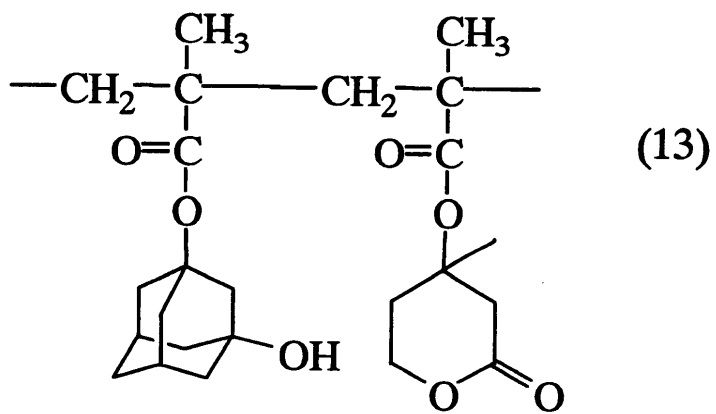
30



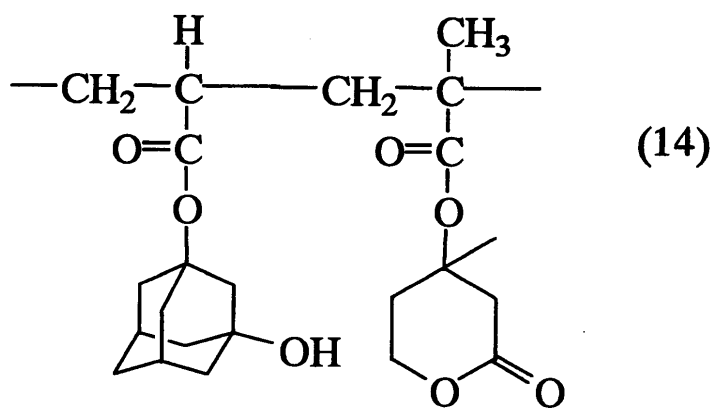
40

【 0 1 5 2 】

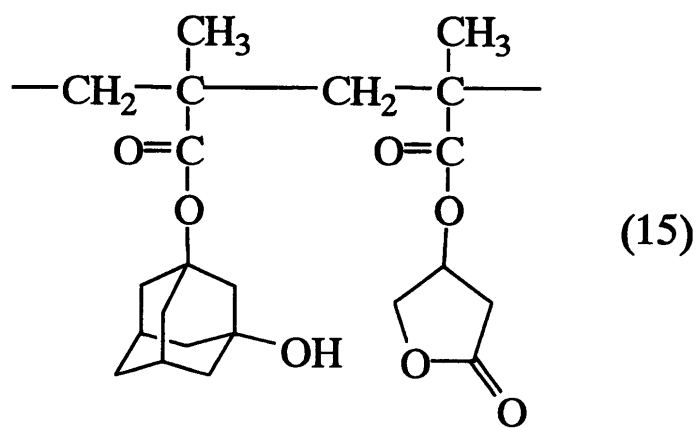
【 化 5 9 】



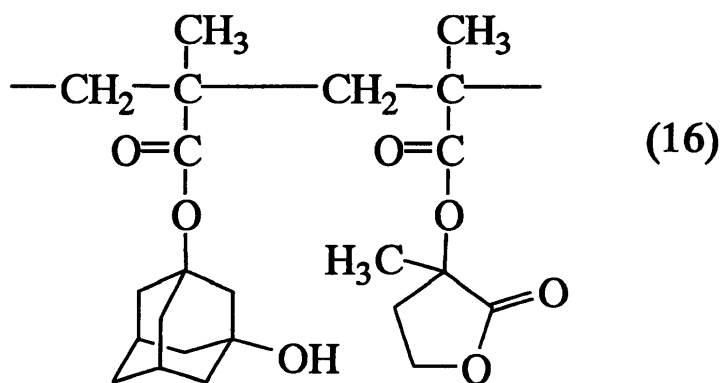
10



20



30



40

【 0 1 5 3 】

【 表 1 】

50

表 1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	分子量
2	3 2	4 2	1 6	6 7 0 0
3	4 0	4 9	1 1	7 3 0 0
4	3 1	5 7	1 2	7 2 0 0
5	3 9	5 1	1 0	7 6 0 0
6	4 0	5 2	8	7 8 0 0
7	3 9	5 8	3	6 9 0 0
8	3 9	5 9	2	7 8 0 0
9	3 7	6 0	3	7 7 0 0
1 0	4 2	5 4	4	6 9 0 0
1 1	4 1	5 5	4	6 6 0 0
1 2	4 1	5 6	3	7 1 0 0
1 3	4 2	5 8		8 2 0 0
1 4	4 0	6 0		7 9 0 0
1 5	4 1	5 9		8 4 0 0
1 6	4 3	5 7		8 5 0 0

【 0 1 5 4 】

〔樹脂の合成〕

合成例 (2) 樹脂 1 7 の合成

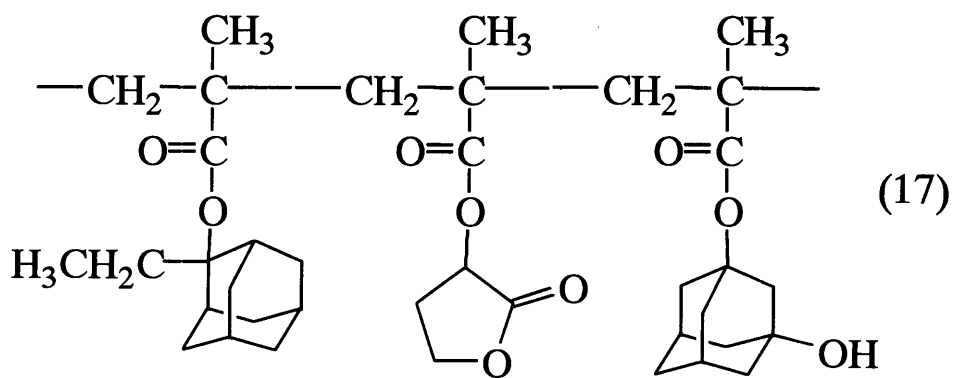
2 - エチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、3 - ヒドロキシアダマンチルメタクリレートを 4 2 / 4 8 / 1 0 の割合で仕込み N,N-ジメチルアセトアミド / テトラヒドロフラン = 5 / 5 に溶解し、固形分濃度 2 0 % の溶液 1 0 0 m L を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 6 5 を 2 m o l % 加え、これを窒素雰囲気下、2 時間かけて 6 0 に加熱した N,N-ジメチルアセトアミド 1 0 m L に滴下した。滴下終了後、反応液を 3 時間加熱、再度 V - 6 5 を 1 m o l % 添加し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 3 L に晶析、析出した白色粉体を回収した。

C¹³ N M R から求めたポリマー組成比は 3 6 / 5 4 / 1 0 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は 9 6 0 0 であった。

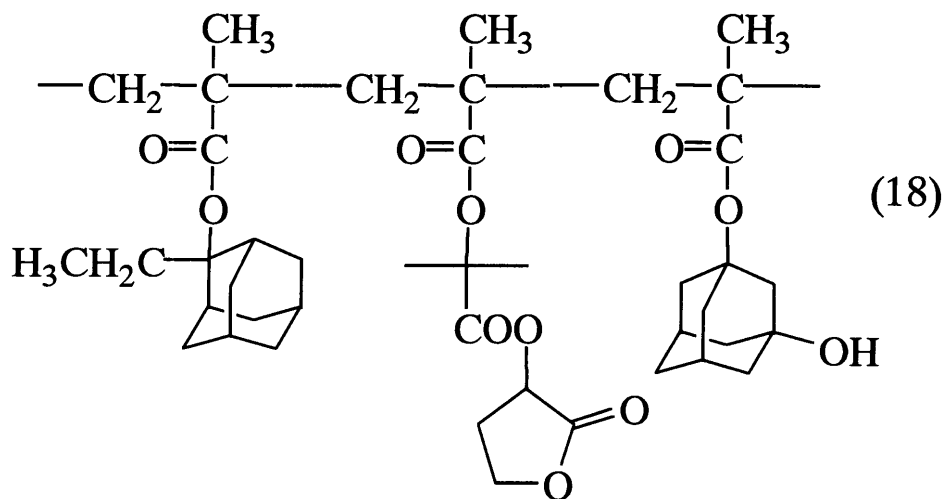
上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂 1 8 ~ 2 6 を合成した。尚、表中の繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番を表す。

【 0 1 5 5 】

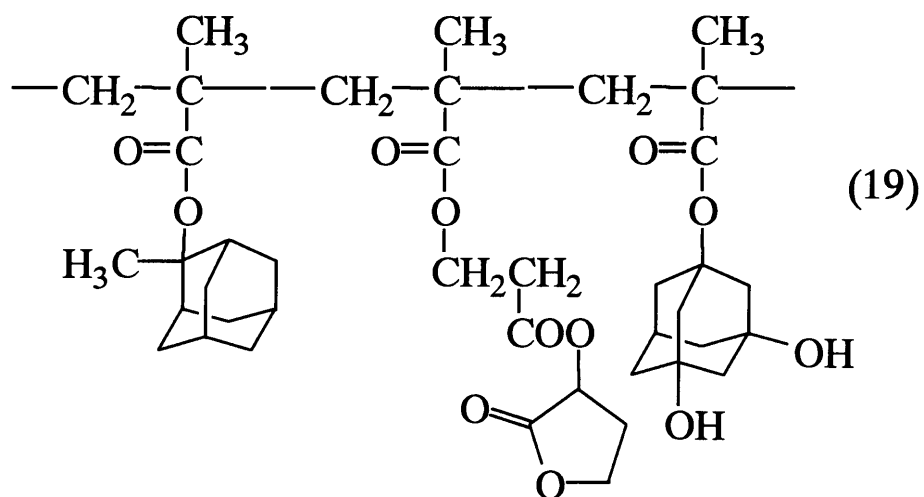
【化 6 0 】



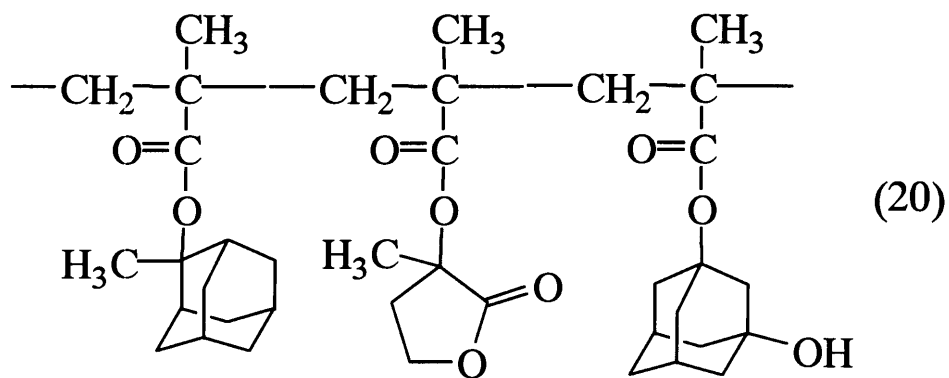
10



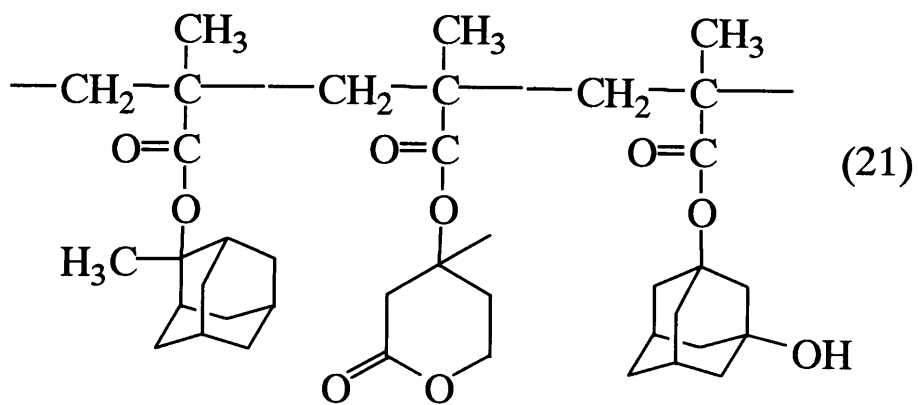
20



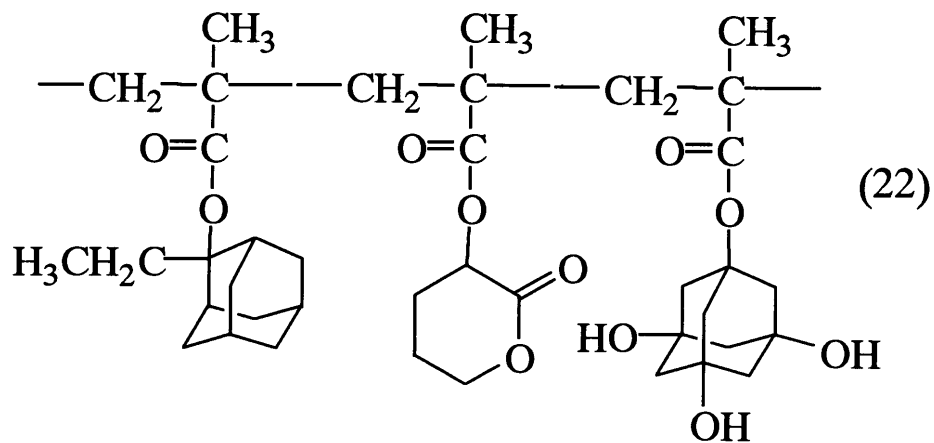
30



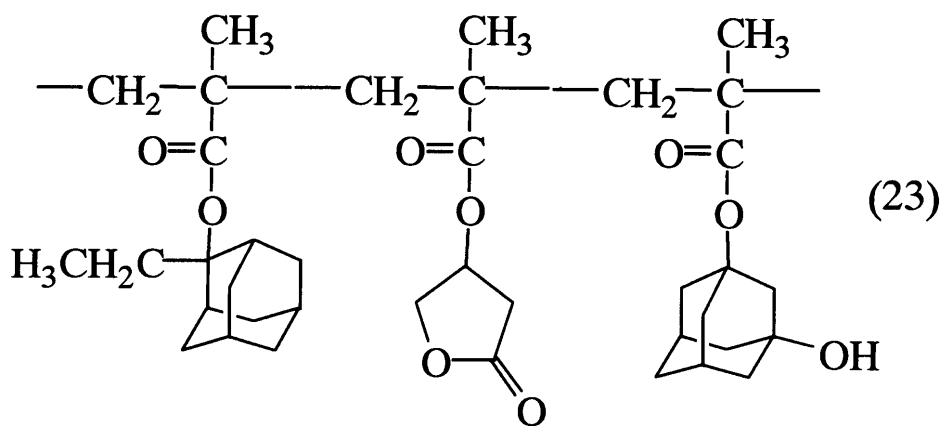
40



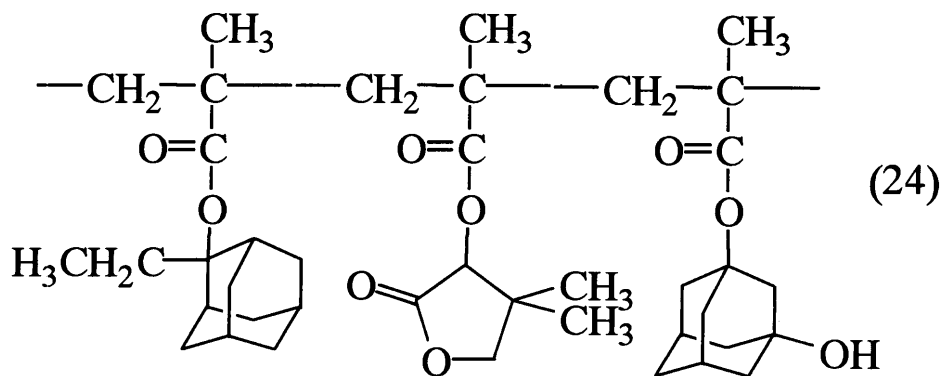
10



20



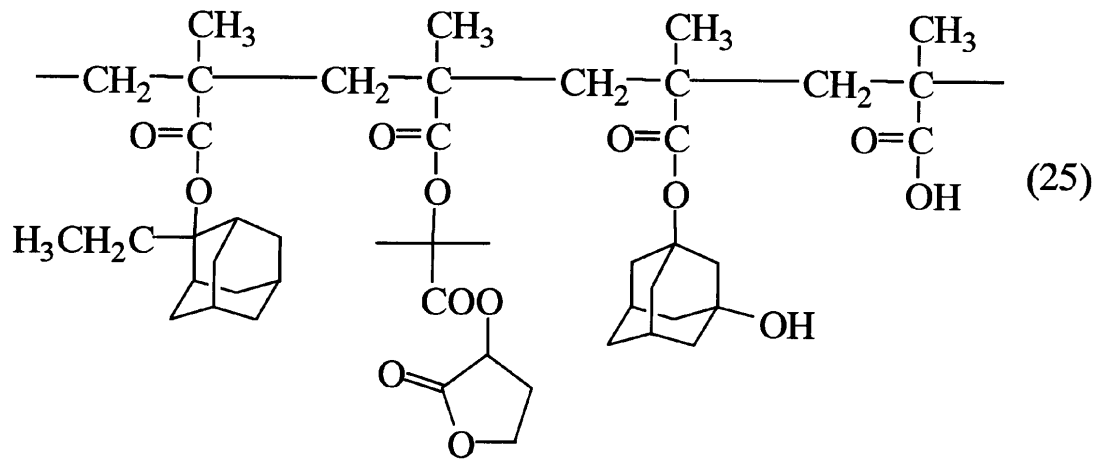
30



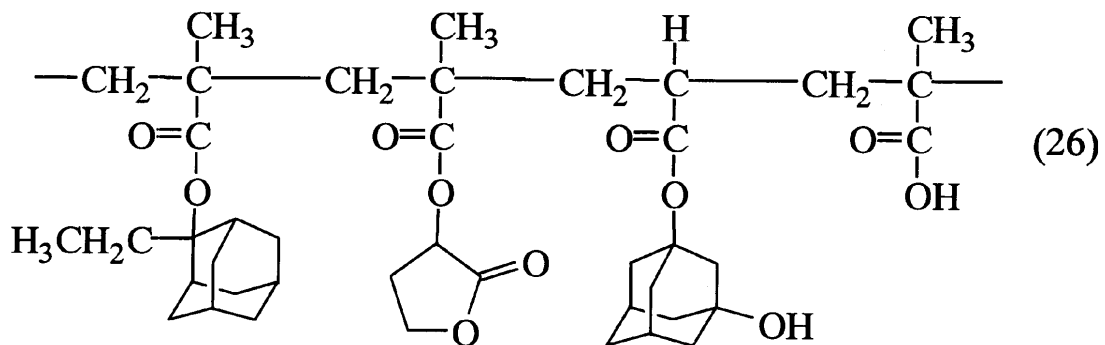
40

【 0 1 5 7 】

【 化 6 2 】



10



20

【 0 1 5 8 】

【 表 2 】

表 2

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
1 8	3 9	5 3	8		9 9 0 0
1 9	3 6	5 3	1 1		9 1 0 0
2 0	3 5	5 7	8		9 2 0 0
2 1	4 3	5 1	6		8 7 0 0
2 2	4 0	5 2	8		8 4 0 0
2 3	3 2	5 3	1 5		8 9 0 0
2 4	3 6	5 9	5		9 3 0 0
2 5	3 5	4 5	1 0	1 0	8 3 0 0
2 6	3 2	4 8	9	1 1	8 7 0 0

30

40

【 0 1 5 9 】

〔 実施例 〕

上記合成例で合成した表 3 に示す樹脂をそれぞれ 1 . 4 g と、

光酸発生剤 0 . 1 8 g、

界面活性剤 (添加量は、組成物の全固形分に対して 1 重量 %)

有機塩基性化合物 1 0 m g、

を表 3 に示すように配合し、それぞれ固形分 1 4 重量 % の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセートに溶解した後、0 . 1 μ m のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 3 0 のポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

50

【0160】

表3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(PAG3-28)を表す。また、表2中の比較例に用いた樹脂R1は、特開平11-109632号公報において、実施例1に用いた樹脂を用いた。

【0161】

また、界面活性剤としては、

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

10

アミンとして、

1は、1,5-ジアザピシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン（DBN）を表し、

2は、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート

3は、トリn-ブチルアミンを表す。

【0162】

（評価試験）

得られたポジ型フォトリソレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（193nm）で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

20

【0163】

〔現像欠陥数〕：6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1:3）のテストマスクを介してNikonステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

30

【0164】

〔現像残さ（スカム）の発生〕

線幅0.22μmのレジストパターンにおける現像残さの残り具合で評価し、残さが観察されなかったものをとし、かなりの量観察されたものを×とした。

【0165】

〔疎密依存性〕

線幅0.22μm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0.22μm±10%を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きいほど疎密依存性が良好なことを示す。

上記評価結果を表3に示す。

40

【0166】

【表3】

表 3

	光酸発 生剤	酸分解 性樹脂	界面活性剤	有機塩基 性化合物	現像欠陥数	スカム	疎密依存 性
実施例							
1	1	(1)	W-3	1	30	○	1.0
2	1	(2)	W-1	2	30	○	1.0
3	2	(3)	W-2	1	30	○	1.0
4	1	(4)	W-2	2	25	○	1.0
5	1	(5)	W-3	1	80	○	0.7
6	2	(6)	W-1	1	30	○	1.0
7	2	(7)	W-1	3	30	○	0.7
8	1	(8)	W-1	1	25	○	1.0
9	1	(9)	W-2	2	25	○	1.0
10	1	(10)	W-3	1	15	○	1.1
11	1	(11)	W-1	2	15	○	1.1
12	1	(12)	W-2	1	10	○	1.1
13	1	(13)	W-3	3	70	○	0.7
14	1	(14)	W-1	1	30	○	0.7
15	2	(15)	W-2	1	35	○	0.6
16	1	(16)	W-3	2	35	○	0.6
17	1	(17)	W-2	1	30	○	1.0
18	1	(18)	W-3	2	25	○	1.0
19	1	(19)	W-1	1	25	○	1.0
20	1	(20)	W-2	1	30	○	1.0
21	1	(21)	W-3	2	25	○	1.1
22	1	(22)	W-1	1	25	○	1.1
23	1	(23)	W-2	3	30	○	1.0
24	1	(24)	W-3	2	25	○	1.1
25	1	(25)	W-1	1	20	○	1.1
26	1	(26)	W-2	3	40	○	0.7
比較例							
1	1	R1	なし	3	15000	×	0.2
2	1	(1)	W-4	1	300	○	0.3

【0167】

表3の結果から明らかなように、比較例は、現像欠陥数、スカムの発生の点で問題を含む。一方、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物は、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性に優れ、更に現像欠陥発生、スカム発生の防止についても満足がいくレベルにある。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に好適である。また、特定の有機塩基性化合物を含む本発明のレジスト組成物は、更に疎密依存性にも優れる。

【0168】

【発明の効果】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物は、特に170nm～220nmの範囲の遠紫外の波長領域の光に対して好適に適用され、感度、解像力、耐ドライエッチング性、基板密着性、更に現像欠陥やスカムの発生の防止が実現し、良好なレジストパターンプロファイルが得られ、更に疎密依存性にも優れる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
 G 0 3 F 7/004 5 0 4
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 佐藤 健一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 (72)発明者 中尾 元
 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 (72)発明者 青合 利明
 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 浅野 美奈

(56)参考文献 特開平11-109632(JP,A)
 特開平07-252324(JP,A)
 特開平10-055069(JP,A)
 特開平10-020501(JP,A)
 特開平11-065120(JP,A)
 特開平09-258435(JP,A)
 特開平10-312060(JP,A)
 特開平09-068803(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
 C08K 5/00
 C08K 5/46
 C08L 33/04
 G03F 7/004
 H01L 21/027