(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3810957号

(P3810957)

(45)発行日　平成18年8月16日(2006.8.16)　(24)登録日　平成18年6月2日(2006.6.2)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| G03F 7/039 | (2006.01) | G03F | 7/039 | 601 |
| C08G 63/00 | (2006.01) | C08G | 63/00 | |
| C08L 67/00 | (2006.01) | C08L | 67/00 | |
| H01L 21/027 | (2006.01) | H01L | 21/30 | 502R |

請求項の数 16　(全 61 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願平11-224538 |
| (22)出願日 | 平成11年8月6日(1999.8.6) |
| (65)公開番号 | 特開2000-330287(P2000-330287A) |
| (43)公開日 | 平成12年11月30日(2000.11.30) |
| 審査請求日 | 平成14年7月24日(2002.7.24) |
| (31)優先権主張番号 | 特願平10-222762 |
| (32)優先日 | 平成10年8月6日(1998.8.6) |
| (33)優先権主張国 | 日本国(JP) |
| (31)優先権主張番号 | 特願平11-69114 |
| (32)優先日 | 平成11年3月15日(1999.3.15) |
| (33)優先権主張国 | 日本国(JP) |

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(72)発明者　浅川　鋼児
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝　研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レジスト用樹脂、レジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

主鎖または側鎖に有橋脂環を含むポジ型レジスト用樹脂であって、かつ前記脂環が２個以上の含酸素極性基が３級炭素位に結合した脂環構造を有するものであり、かつラクトン骨格をアクリル側鎖に有するアクリル系化合物をモノマーとしてさらに含む重合体であることを特徴とするポジ型レジスト用樹脂。

【請求項２】

全有橋脂環の樹脂に締める重量比が２０％～９０％であり、かつ脂環に２個以上の酸素含有極性基が結合した構造を有する有橋脂環を含むポジ型レジスト樹脂であって、２個以上の含酸素極性基が３級炭素位に結合した構造を有する有橋脂環が、前記の脂環に２個以上の酸素含有極性基が結合した構造を有する有橋脂環のうちの７０％以上である、請求項１に記載のポジ型レジスト用樹脂。

【請求項３】

請求項１または２に記載のポジ型レジスト用樹脂と光酸発生剤を含んでなることを特徴とする、ポジ型レジスト組成物。

【請求項４】

前記有橋脂環が、アダマンタン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、ノルボルナン環からなる群より選択された少なくとも１種である、請求項３に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項５】

前記含酸素極性基のうち少なくとも１つが、置換または非置換のヒドロキシル基または環状ラクトンを含む置換基である、請求項３または４に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項６】

前記含酸素極性基のうち少なくとも１つが、酸によって分解しえる溶解性基で保護されたカルボキシル基である、請求項３～５のいずれか１項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項７】

前記樹脂が－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－結合を含むものであり、かつ前記含酸素極性基のうちの少なくとも１つがヒドロキシル基である、請求項３～６のいずれか１項に記載のポジ型レジスト組成物。

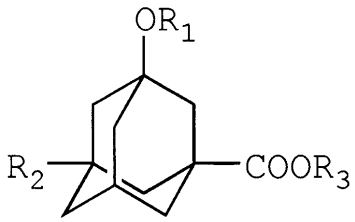
【請求項８】

前記樹脂が、有橋脂環を有しかつ３個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を含むモノマーを含む重合体であって、前記モノマーの前記有橋脂環に結合された前記含酸素極性基のうち、少なくとも１つがアクリロイルオキシ基あるいはメタクリロイルオキシ基である、請求項３～７のいずれか１項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項９】

前記樹脂が、有橋脂環を有しかつ２個以上の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を含むモノマーを含む重合体であって、前記モノマーが下記一般式（１）で示される化合物である、請求項８に記載のポジ型レジスト組成物。

【化１】



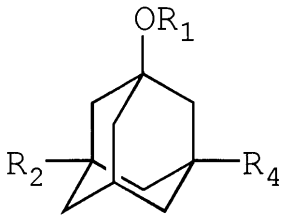

(1)

（ただし、$R_1$ はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、$R_2$ は水素原子、含酸素極性基を示し、$R_3$ は水素原子、酸分解性基、ラクトンを有する環状置換基または有橋脂環化合物に－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－が結合した構造を有する置換基のいずれかを示す。）

【請求項１０】

前記樹脂が、有橋脂環を有しかつ２個以上の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を含むモノマーを含む重合体であって、前記モノマーが下記一般式（２）で示される化合物である、請求項８に記載のポジ型レジスト組成物。

【化２】




(2)

（ただし、$R_1$ はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、$R_2$ は水素原子、含酸素極性基、水酸基、ラクトンを有する環状置換基を示し、$R_4$ は水酸基、ラクトンを有する環状置換基、又は有橋脂環化合物に－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－が結合した構造を有する置換基のいずれかを示す。）

【請求項１１】

前記樹脂が、カルボキシル基とヒドロキシル基のうち少なくとも１種の有機基を３個３

級炭素位に有する有橋脂環を有するモノマーを脱水縮合することにより得られる主鎖脂環型樹脂である、請求項３～８のいずれか１項に記載のポジ型レジスト組成物。

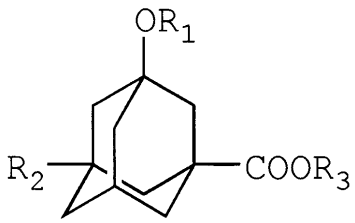
【請求項１２】

基板上に請求項３～１１のいずれか１項に記載のレジスト組成物を含む被膜を形成させる工程、その被膜をパターン露光する工程、および露光された被膜を現像する工程を少なくとも具備することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項１３】

側鎖に有橋脂環を含むポジ型レジスト用樹脂であって、前記樹脂が下記一般式（１）：

【化３】




(1)

（ただし、$R_1$はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、$R_2$は水素原子又は含酸素極性基を示し、$R_3$は酸分解性基、ラクトンを有する環状置換基または有橋脂環化合物に－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－が結合した構造を有する置換基のいずれかを示す。）で表されるモノマー（ただし、１－アクリロイルオキシ－３－ヒドロキシ－５－ｔ－ブトキシカルボニルアダマンタン、１，３－ジ（ｔ－ブトキシカルボニル）－５－メタクリロイルオキシアダマンタン、および１－アクリロイルオキシ－３－カルボキシ－５－ｔ－ブトキシカルボニルアダマンタンを除く）とラクトン骨格をアクリル側鎖に有するアクリル系化合物モノマーとを含む重合体であることを特徴とするポジ型レジスト用樹脂。

【請求項１４】

請求項１３に記載のポジ型レジスト用樹脂と光酸発生剤を含んでなることを特徴とする、ポジ型レジスト組成物。

【請求項１５】

$R_2$が、置換または非置換のヒドロキシル基または環状ラクトンを含む置換基である、請求項１４に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項１６】

基板上に請求項１４に記載のポジ型レジスト組成物を含む被膜を形成させる工程、その被膜をパターン露光する工程、および露光された被膜を現像する工程を少なくとも具備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】

レジスト用樹脂、レジスト組成物及びパターン形成方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ＬＳＩを始めとする電子部品の製造プロセスでは、フォトリソグラフィーを利用した微細加工技術が採用されている。すなわち、まずレジスト液を基板などの上に塗布してレジスト膜を成膜し、次いで得られたレジスト膜に対してパターン光の露光を行なった後、アルカリ現像等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして露出した基板などの表面をドライエッチングすることで、微細な幅の線や開孔部を形設し、最後にレジストをアッシング除去するというものである。

【０００３】

したがって、ここで用いられるレジストには、一般に高いドライエッチング耐性が求められる。こういった観点から、これまでは芳香族化合物を含有するレジストが広く用いられ

てきており、具体的にはアルカリ可溶性であるノボラック樹脂などをベース樹脂としたものが数多く開発されている。

【０００４】

一方ＬＳＩなどの高密度集積化に伴い、上述したような微細加工技術は近年サブハーフミクロンオーダーにまで及んでおり、今後こうした微細化はさらに顕著になることが予想されている。このため、フォトリソグラフィーにおける光源の短波長化が進行しており、現在波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザ光や波長２１８ｎｍのＹＡＧレーザの５倍高調波光による微細なレジストパターンの形成が試みられている。

【０００５】

しかしこれまでに一般的であった芳香族化合物を含有する樹脂をベース樹脂としたレジストでは、上述した通りの短波長光に対してベンゼン核での光吸収が大きい傾向がある。したがってレジストパターンを形成しようとすると、露光時にレジスト膜の基板側にまで光を充分に到達させることが難しく、結果的にパターン形状の良好なパターンを高感度、高精度で形成することは困難であった。

【０００６】

このような背景を受け、ＡｒＦエキシマレーザ光やＹＡＧレーザの５倍高調波光を用いたフォトリソグラフィーにも適した透明性の高いレジスト樹脂の開発が強く望まれている。

【０００７】

最近はこのような点から芳香族化合物にかわり脂環式化合物を含有するレジストが注目されており、例えば特開平４－３９６６５号公報には、ドライエッチング耐性、短波長光に対する透明性とも良好なレジストとして、有橋脂環化合物であるアダマンタンを有する化合物を他のアクリル系化合物と共重合させることで重合体にアルカリ溶解性を付与し、アルカリ現像でレジストパターンを形成した例が示されている。

【０００８】

また、有橋脂環化合物のうち５員環を示す脂環化合物として特開平７－１９９４６７号公報に示されたようなトリシクロデカニル構造を有するレジスト材料が知られている。

【０００９】

しかしながら、これら脂環式化合物を含有するレジストについてアルカリ現像でレジストパターンを形成する場合、アダマンタン骨格のような脂環式構造は疎水性が大変大きいため、アルカリ溶解性を付与する基との間でアルカリ溶解性が大きく相違し、様々な問題が発生する。

【００１０】

例えば、現像時にレジスト膜の所定の領域の溶解・除去が不均一なものとなり解像性の低下を招く一方、レジストパターンの現像後の膨潤からくる解像性低下や、レジスト膜が残存するはずの領域でも部分的な溶解が生じてクラックや表面あれが生じる。また、レジスト膜と基板との界面にアルカリ溶液が浸透して、レジストパターンが剥離することもしばしばある。さらに、重合体において脂環式構造を有する部分とアルカリ溶解性を付与する基、例えばカルボン酸基部分との相分離が進みやすく、均一なレジスト液が調製され難いうえその塗布性も充分ではない。

【００１１】

これらの脂環化合物の疎水性を減少するために、脂環化合物に、ＣＯＯＨ基やＯＨ基などの極性基を導入することが知られており、（特開平１０－８３０７６号公報、特開平７－２５２３２４号公報、特開平９－２２１５１９号公報）、これらの何れの化合物においても、溶解性がかなり改善されることが知られてきている。

【００１２】

しかしながら、これらの脂環化合物は、ＣＯＯＨ基ないしＯＨ基は、脂環の２級以下の炭素位に結合した構造を有しておりレジスト内の他の置換基との副次反応が多く、あるいはガラス転移温度が低く、解像性低下や現像後のパターン膨潤を生じやすいという問題があった。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】
そこで本発明は、このような問題を解決して、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で密着性、解像性の良好なレジストパターンを形成することのできるレジスト組成物を構成するレジスト用樹脂、レジスト組成物、パターン形成方法を提供することを目的としている。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を含むレジスト用樹脂である。
【００１５】
また本発明は、有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を含むモノマーの重合体又は縮合体よりなるレジスト用樹脂である。
【００１６】
また、本発明は、前記レジスト用樹脂と、光酸発生剤とを少なくとも含むことを特徴とするレジスト組成物である。
【００１７】
また、本発明は、基板上に前記レジスト組成物を塗布する工程、塗布されたレジスト組成物をパターン露光する工程、及び露光されたレジスト組成物を現像する工程を少なくとも具備することを特徴とするパターン形成方法である。
【００１８】
以下に、本発明の作用効果を説明する。
【００１９】
すなわち、本発明においては、レジスト組成物のベース樹脂として、有橋脂環を有し前記有橋脂環の３級炭素位に含酸素極性基を有する構造を含む樹脂を使用するものである。
【００２０】
前記含酸素極性基は、従来例の如く２級炭素位や１級炭素位に付加された場合に比べ、炭素の周りの動きが制限される。例えば、３級炭素位にヒドロキシル基が導入された有橋脂環を有する樹脂を考えると、前記ヒドロキシル基が結合した炭素に対して、前記ヒドロキシル基は回転方向しか自由度がなく分子運動が小さい。これに対し、２級以下の炭素にヒドロキシル基が導入された場合、回転だけでなく平行方向にも自由度があり分子運動が大きい。
【００２１】
したがって有橋脂環を有し前記有橋脂環の３級炭素位に含酸素極性基が導入された構造を有する樹脂をレジスト組成物のベース樹脂として用いると、自由体積が減少するため、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高くなり、結果として解像性が高くなる。
【００２２】
実際、有橋脂環の２級の炭素位にＯＨ基が導入された構造を有する樹脂と有橋脂環の３級の炭素位にＯＨ基の導入された構造を有する樹脂を比較するとＴｇが少なくとも１０～２０℃以上も高くなることがわかる。さらに、これまで公知の化合物に良く見られるヒドロキシメチルトリシクロデカニルアクリレート系のような、脂環骨格にメチレンを介してＯＨ基が導入されている場合、さらにＴｇが１０～２０℃程度減少するためその差はより明確になる。
【００２３】
さらに、前述の如く分子運動が小さいことに起因して、未露光部に現像液が浸透しづらいため、パターンの膨潤を引き起こしにくい。
【００２４】
また、本発明に係る樹脂は、有橋脂環の３級炭素位に導入された含酸素極性基を２個以上有していなければならない。これらの基は基板との密着性の向上とアルカリ可溶性の向上というレジストにとって重要な役目をになっている。これらの基は３級炭素位に結合して

いるため、自由度が回転方向しかなく横を向くことができない。このため、主鎖に対して外側を向く確率が高い。そのため、この樹脂に接するアルカリ溶媒には親和性が高くなり、基板に対しては密着性が高くなるのである。

【００２５】

また、２級以下の炭素位に結合した含酸素極性基特にＯＨ基とＣＯＯＨ基は、反応性が高いため、加熱などに伴う副次的な架橋反応などを生じやすいという欠点もあり、特にポジ型化学増幅レジストの場合、加熱プロセス時にパターン形成できなくなりやすいという決定的問題があった。この傾向は樹脂構造内に酸無水物構造を有する場合、さらに顕著になりうる。

【００２６】

しかしながら、本発明の如く３級炭素位に結合した含酸素極性基は反応性が低く加熱などに伴う副次的な架橋反応が生じにくいので上記の如くの問題は生じない。

【００２７】

よって、本発明によれば、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で密着性、解像性の良好なレジストパターンを形成することができる。

【００２８】

【発明の実施の形態】

本発明に係るレジスト組成物は少なくともレジスト用樹脂と、光酸発生剤を主成分とするものである。以下に各成分毎に詳細に説明する。

＜レジスト用樹脂＞

以下、本発明に係るレジスト用樹脂について説明する。

【００２９】

本発明に係る樹脂は、少なくとも有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造を主鎖又は側鎖中に含む。

【００３０】

本発明に係る樹脂は、有橋脂環を有する。前記有橋脂環としては、一般式$C_nH_{2n}$（ｎは３以上の整数）で表される環状シクロ化合物や環状ビシクロ化合物の橋かけ化合物や、縮合環化合物などが挙げられる。具体的には、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環に橋かけ炭化水素が導入されたもの、スピロヘプタン、スピロオクタンなどのスピロ環、ノルボルナン環、アダマンタン環、ボルネン環、ボルナン、フェンカン、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド骨格、胆汁酸類、ジギタロイド類、ショウノン環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ステロイドサポゲニン類などが例示される。

【００３１】

特に好ましい有橋脂環としてはアダマンタン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、ノルボルナン環が耐ドライエッチング性が高くなるため望ましい。

【００３２】

本発明に係る樹脂においては、少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合している。前記有橋脂環の３級炭素位に結合している含酸素極性基が３個以上であるとそれらの基が基板との密着性の向上やアルカリ溶解性の向上に対して寄与する貢献度を高めることが可能となるという利点がありより好ましい。

【００３３】

１つの有橋脂環に結合する含酸素極性基は同じであっても良いし、異なっていても良い。

【００３４】

本発明において、含酸素極性基とは、大きな電気陰性度変化を有する炭素－酸素結合を有する置換基であり、例えば置換または非置換のカルボキシル基、置換または非置換の環状ラクトン基、置換または非置換のヒドロキシル基、アルデヒド基、パーオキシドを含む基、置換及び非置換のウレタン基、アシル基、カーボネート基などが挙げられる。

【００３５】

尚、有橋脂環の３級炭素位から－（$CH_2$）ｎ－（ｎは自然数）を介して含酸素極性基と結合している場合にはその極性基の自由度が高く、前述のような有橋脂環の３級炭素位に結合しているものと同等の効果が得られないため、本発明においての「３級炭素位に結合している含酸素極性基」から除外する。

【００３６】

なかでもレジスト組成物の性能上、極性の観点から、含酸素極性基が置換または非置換のカルボキシル基、置換または非置換のヒドロキシル基、環状ラクトンを含む置換基のうちから選択された少なくとも１種の有機基であることが望ましい。これらを用いることにより密着性及び溶解性の向上の効果が得られる。

【００３７】

さらに、含酸素極性基は、カルボキシル基に導入された置換基が、環状ラクトンであるか、又はカルボキシル基が他のカルボン酸を有する有橋脂環化合物との間で酸無水物を形成した化合物の何れかであると溶解性が特に高くなるため好ましい。

【００３８】

さらに前記有橋脂環には２個以上の３級位含酸素極性基のほかに、２級位以下に、非反応性の極性基、例えばケトン、ラクトン構造などが導入されていてもこれを許容する。

【００３９】

本発明に係る樹脂は、有橋脂環部分が樹脂に占める割合は、少なくとも重量で２０％～９０％であるとすることが望ましい。この範囲を逸脱すると、ドライエッチング耐性または、アルカリ溶解性が低下する。

【００４０】

本発明に係る樹脂は、分子中に溶解抑止基（酸によって分解しえる溶解性基）が導入されると解像性が向上するため好適である。溶解抑止基は、樹脂を合成する際に、溶解抑止基を持つモノマー化合物を用いることにより樹脂中に溶解抑止基を導入することができる。

【００４１】

前記溶解抑止基としては、ラクトンを有する環状３級エステル基や、カルボン酸を有する有橋脂環化合物との酸無水物構造を有する置換基が導入されると酸によって分解しえる溶解性基となり、特に好適に用いることができる。

【００４２】

溶解抑止基としては例えば、ｔ－ブチルエステル、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、ベンジルエステルなどのエステル類；テトラヒドロピラニルエーテルなどのエーテル類；ｔ－ブトキシカルボネート、メトキシカルボネート、エトキシカルボネートなどのアルコシキカルボネート類；トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリフェニルシリルエーテルなどのシリルエーテル類など、イソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフラニルエステル、メトキシエトキシメチルエステル、２－トリメチルシリルエトキシメチルエステル、３－オキソシクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ－ｔ－ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、２－アルキル－１，３－オキサゾリン、４－アルキル－５－オキソ－１，３－オキサゾリン、５－アルキル－４－オキソ－１，３－ジオキソランなどのエステル類、ｔ－ブトキシカルボニルエーテル、ｔ－ブトキシメチルエーテル、４－ペンテニロキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、テトラヒドロチオピラニルエーテル、３－ブロモテトラヒドロピラニルエーテル、１－メトキシシクロヘキシルエーテル、４－メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、４－メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、１，４－ジオキサン－２－イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、テトラヒドロチオフラニルエーテル、２，３，３ａ，４，５，６，７，７ａ－オクタヒドロ－７，８，８－トリメチル－４，７－メタノベンゾフラン－２－イルエーテル、ｔ－ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、ｔ－ブチルジメチルシリルエーテルなどのエー

テル類、メチレンアセタール、エチリデンアセタール、２，２，２－トリクロロエチリデンアセタールなどのアセタール類、１－ｔ－ブチルエチリデンケタール、イソプロピリデンケタール（アセトナイド）、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、シクロヘプチリデンケタールなどのケタール類、メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンオルソエステル、１－メトキシエチリデンオルソエステル、１－エトキシエチリデンオルソエステル、１，２－ジメトキシエチリデンオルソエステル、１－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチリデンオルソエステル、２－オキサシクロペンチリデンオルソエステル、などのサイクリックオルソエステル類、トリメチルシリルシリルケテンアセタール、トリエチルシリルケテンアセタール、ｔ－ブチルジメチルシリルケテンアセタールなどのシリルケテンアセタール類、ジ－ｔ－ブチルシリルエーテル、１，３－１'，１'，３'，３'－テトライソプロピルジシロキサニリデンエーテル、テトラ－ｔ－ブトキシジシロキサン－１，３－ジイリデンエーテルなどのシリルエーテル類、ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス－２，２，２－トリクロロエチルアセタール、ビス－２，２，２－トリクロロエチルケタール、ダイアセチルアセタール、ダイアセチルケタールなどの非環状アセタール類やケタール類、１，３－ジオキサン、５－メチレン－１，３－ジオキサン、５，５－ジブロモ－１，３－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、４－ブロモメチル－１，３－ジオキソラン、４－３'－ブテニル－１，３－ダイオキソラン、４，５－ジメトキシメチル－１，３－ダイオキソランなどのサイクリックアセタール類やケタール類、Ｏ－トリメチルシリルシアノヒドリン、Ｏ－１－エトキシエチルシアノヒドリン、Ｏ－テトラヒドロピラニルシアノヒドリンなどのシアノヒドリン類、さらにアルキル基を有する３級脂環エステルのような脱離性の脂環骨格などを挙げることができる。

【００４３】

樹脂中における溶解抑止基の割合は、より好ましくは、３５～６５ｍｏｌ％程度とすることが好ましい。なお、この値は、一般に考えられるアクリルポリマーの溶解抑止基導入率よりかなり大きい。このため一般のアクリル系レジストに比べ溶解性のコントラストが高く、また２．３８％テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（ＴＭＡＨ）水溶液などの標準現像液で解像性良く現像できる。

【００４４】

本発明に係る樹脂はまた、分子中に溶解抑止基とアルカリ可溶基を同時に含有してもよく、１成分でアルカリ可溶性と溶解抑止性との２つの機能を与え得ることができる。

【００４５】

アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。

【００４６】

この場合、樹脂中における溶解抑止基の割合は、１０～８０ｍｏｌ％程度とすることが好ましい。１０ｍｏｌ％未満であると、溶解抑止機能が発現せず、未露光部も溶解してしまいパターンの解像ができない。一方、８０ｍｏｌ％を超えると密着性が極端に悪化し、パターンの形成が困難になり、また、レジスト組成物の疎水性が強くなりすぎ、現像液がはじいてしまいパターン形成ができない。

【００４７】

また、この場合、樹脂中におけるアルカリ可溶性基の割合は露光・ＰＥＢ(Post Exposure Bake)後、現像により除去される部位において２０ｍｏｌ％以上とすることが好ましい。同部位におけるアルカリ溶解性基が２０ｍｏｌ％未満であると、アルカリ現像性が悪化するためである。

【００４８】

但し、一つの脂環ユニットに対して、溶解抑止基と密着性を向上させうるようなヒドロキシル基などの極性基を共に有する場合は上述のような密着性の問題は現れないので、溶解抑止基は８０ｍｏｌ％以上導入することが可能である。

【００４９】

本発明に係る樹脂においては、前記含酸素極性基の少なくとも１つが、ＣＯＯＨ基を溶解

抑止基（酸によって分解しえる溶解性基）で保護した基であることが望ましい。このような基を有するとレジスト層においては酸によって脱保護反応を起こした後はアルカリ可溶性を呈する。また、保護により未露光部の溶解速度を落とす事ができ、高い溶解コントラストを実現する事ができる。また、親水性があるためアルカリ溶解性も適度に保たれる。

【００５０】

特に、このような保護を行った樹脂としては例えば３級炭素位にヒドロキシル基を有するヒドロキシアダマンチルアクリレートとテトラヒドロピラニルアクリレートを共重合させた樹脂が挙げられる。樹脂は未露光部にはアルカリ可溶性基は全くないが、ポリマー鎖の外側にヒドロキシル基が飛び出し親水性を増す構造となっているため、レジスト膜の未露光部が不均一な溶解などを起こさない。また基板との密着の効果が高くなる。

【００５１】

また、本発明における樹脂は、その構造中つまり主鎖あるいは側鎖中に酸無水物構造を含むものであり、かつ前記含酸素極性基の少なくとも１つがヒドロキシル基であるものが望ましい。すなわちこのように樹脂構造内に結合にあずからないＯＨ基と、酸無水物構造を同時に持つ場合においては、副次的自己架橋反応が抑えられるため、３級位の効果がさらに顕著に出てポジ型レジストとしてコントラストが高くなり望ましいるものとなる。

【００５２】

本発明に係る樹脂は、原料モノマーを以下のイ～ニの組み合わせで、ラジカル重合やリビング重合など各種の方法で重合、あるいは縮合することにより得ることができる。

イ．有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造（構造Ａ）を有する一種以上のモノマー同士の組み合わせ

ロ．構造Ａを有する一種以上のモノマーと、有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の２級炭素位あるいは１級炭素位に結合した構造（構造Ｂ）を有する一種以上のモノマーの組み合わせ

ハ．構造Ａを有する一種以上のモノマーと、構造Ａでもなく構造Ｂでもない構造（構造Ｃ）を有する一種以上のモノマーの組み合わせ

ニ．構造Ａを有する一種以上のモノマーと、構造Ｂを有する一種以上のモノマーと、構造Ｃを有する一種以上のモノマーとの組み合わせ

なお、構造Ａ及び構造Ｂにおける有橋脂環、含酸素極性基はそれぞれ前記した有橋脂環、含酸素極性基を挙げることができる。

【００５３】

本発明に係る樹脂が、上記イ．又は上記ロ．である場合、樹脂中の有橋脂環に結合する含酸素極性基は、できるだけ多く３級炭素位に結合していることが望ましく、有橋脂環に結合する含酸素極性基の少なくとも７０％、より好ましくは９０％以上が有橋脂環の３級炭素位に結合していれば良い。構造Ａを有するモノマーの合成時の副次的反応から、２級炭素位への導入体が混じり、上記ロ．の構造にならざるを得なくなる場合があるがそれを許容する。

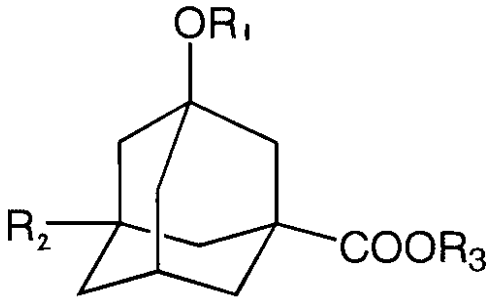
【００５４】

本発明に係る樹脂が、ハ．又はニ．である場合、構造Ａを有するモノマーとそれ以外のモノマーの共重合比率に応じて異なるが、３級位置への導入体の効果が観測されるのは、少なくとも樹脂を構成するモノマー総モル量に対して構造Ａのモノマーが１５％を越えたあたりからである。より好ましくは２０％以上である。

【００５５】

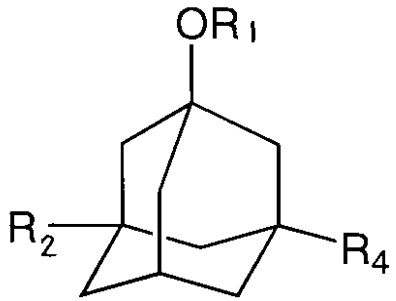
本発明におけるモノマー原料となる有橋脂環を有しかつ少なくとも２個の含酸素極性基が前記有橋脂環の３級炭素位に結合した構造（構造Ａ）を有するモノマーは、脂環化合物を酸化反応せしめ、目的とする成分を抽出することによって得られる。あるいは、一部を臭素化して加水分解せしめたり、また、触媒を用いた空気酸化手法（特開平１１－３５５２２号公報）によって好適に得ることができる。さらにこれらの化合物を触媒による付加反応、あるいは酸クロリド法によるエステル化などによって、アクリル化あるいはメタクリル化したものを用いてもよい。

【００５６】
本発明の樹脂を重合によって得る場合、構造Ａのモノマー及び、それ以外の構造のモノマーとして、アクリル系化合物又はビニル系化合物を用いることが望ましい。特に本発明の樹脂は、モノマーとしてアクリル系化合物を用いたアクリル樹脂あるいはメタクリル樹脂であると、重合が容易のため好ましいものとなる。アクリル樹脂あるいはメタクリル樹脂は、構造Ａを有するモノマーとして、有橋脂環に結合された含酸素極性基のうち、少なくともひとつがアクリロイルオキシ基あるいはメタクリロイルオキシ基であるものを用いて重合することにより得ることができる。
【００５７】
特に本発明の樹脂は、構造Ａを有するモノマーとして、下記一般式（１）あるいは（２）で示される化合物を用いて重合したものであると耐ドライエッチング性、溶解性、密着性が高く、またガラス転移温度が高くなり望ましい。
【化３】




（１）

（ただし、Ｒ１はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、Ｒ２は水素原子または含酸素極性基を示し、Ｒ３は水素原子、又は酸分解性基、ラクトンを有する環状置換基、又はカルボン酸を有する有橋脂環化合物との酸無水物構造を有する置換基のいずれかを示す。）
Ｒ３の酸分解性基としてはtert－ブチル基、テトラヒドロピラニル基、アセタール基などが挙げられる。また、露光部と未露光部のコントラストを得るため、Ｒ３は溶解抑止基としても働くものであることが望ましい。
【化４】




（２）

（ただし、Ｒ１はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、Ｒ２は水素原子または含酸素極性基を示し、Ｒ４は水酸基、ラクトンを有する環状置換基、又はカルボン酸を有する有橋脂環化合物との酸無水物構造を有する置換基のいずれかを示す。）
本発明の樹脂を縮合によって得る場合、樹脂は、構造Ａを有するモノマーとして、カルボキシル基とヒドロキシル基のうち少なくとも１種の有機基を２個以上３級炭素位に有する有橋脂環を持つモノマー、もしくはさらに３級炭素位にラクトン骨格を有するモノマーを用い、脱水縮合することにより得られる主鎖脂環型のポリマーもしくはオリゴマーである

ことが望ましい。

【００５８】

前記ポリマーまたはオリゴマーにおいては、前記モノマーは、酸により分解可能な結合を介してポリマー主鎖に結合する。この結合としては例えば、エステル結合、酸無水物結合が挙げられ、その際樹脂は主鎖脂環型となり、ポリエステル又はポリ酸無水物構造を有することになる。

【００５９】

樹脂が主鎖脂環型のポリエステル又はポリ酸無水物構造を有すると、レジスト組成物が露光前後に、樹脂主鎖も含める分子骨格の大幅な分解を生じ、解像度が高くなる。さらにこの樹脂中にフリーの２級の含酸素極性基が少ないため、脱水縮合副反応が生じにくく、さらにはＴｇが高くなるため望ましいものとなる。また、有橋脂環骨格を有するため、レジスト塗布性や密着性を向上させたまま、レジスト露光部の溶解性を著しく向上させ、ひいては、露光部未露光部の溶解コントラストの向上を図ることができる。さらには、レジスト主鎖に脂環構造を有するため、ドライエッチング耐性も十分なものとなりうる。

【００６０】

なかでも本発明に係る樹脂はカルボキシル基とヒドロキシル基および／またはカルボキシル基どうしの脱水縮合より生成するポリエステル又はポリ酸無水物結合を有する場合、酸分解性に優れるのみならず、安定性も高く、透明性も高くかつ合成が容易なため望ましいものとなる。

【００６１】

上記エステル結合は多価カルボン酸に脂環多価アルコール化合物などを触媒などにより脱水縮合させる方法で得るか、多価カルボン酸クロリドに多価アルコール化合物を脱塩させる方法で得る。あるいは、複数のカルボンとアルコール基を有する化合物１種以上を脱水縮合させて得る。

【００６２】

上記酸無水物結合は、多価カルボン酸化合物１種以上を脱水縮合させて得る。

【００６３】

上記結合は、同種類の反応、特に脱水縮合反応などによって結合が生成するような場合、複数種（例えば、エステル結合と酸無水物結合など）が、樹脂中に同時に混在したものであってもかまわない。

【００６４】

一般に、酸無水物結合を有するポリマー又はオリゴマーはアルカリ溶解性に優れるという大きな利点がある。通常これらの酸無水物化合物は、加水分解されやすく、安定性が悪いと考えられているが、本発明のようなかさ高い脂環化合物にはさまれた酸無水物結合は、格段に安定でありかつパターン形成に適度なアルカリ溶解性を与える。他方、エステル結合を有するポリマー又はオリゴマーは溶媒を選ばず安定であり、さらに、酸触媒分解にともない大きな溶解速度変化を呈するため、解像性を高めるという利点がある。これらの結合は混合して用いることによって、さらにレジストとして好ましい溶解性と、解像性を両立することができる。この場合の、酸無水物結合とエステル結合の比率は、１：２０～５：１の範囲内で良く、さらに好ましくは、酸無水物結合が１０％以上５０％未満であることが望ましい。

【００６５】

また、本発明における樹脂において、その構造中つまり主鎖あるいは側鎖中に酸無水物構造を含むものであり、かつ前記含酸素極性基の少なくとも１つがヒドロキシル基であるものは、前述の如く望ましい。

【００６６】

このような樹脂は、モノマーとして含酸素極性基の少なくとも１つがヒドロキシル基である構造Ａのモノマーを用い、上述の如くの、重合をおこなって得たものであってもよいし縮合を行って得たものであってもよい。例えばポリ（エステル－酸無水物）系化合物だけでなく、３級位のＯＨ基を有する脂環構造と、マレイン酸無水物とを少なくとも含有する

共重合体などの場合が挙げられる。

【００６７】

一方、構造Ｃの化合物としては、例えば、tert－ブチルアクリレート、 tert－ブチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、α－クロロアクリル酸およびそのエステル体、トリフルオロメチルアクリレート、α－メチルスチレン、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルα－クロロアクリレート、トリメチルシリルメチルα－クロロアクリレート、無水マレイン酸、テトラヒドロピラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルα－クロロアクリレート、メチルメタクリレート、ｔ－ブチルα－クロロアクリレート、ブタジエン、グリシジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メンチルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、シクロオレフィン系化合物、ラクトン骨格をアクリル側鎖に有するアクリレート、エポキシ骨格を有するアクリレート等が挙げられる。なかでも、特にテトラヒドロピラニルメタクリレートや無水マレイン酸は、通常生じやすい副次的反応が抑えられるため、解像性を向上せしめるために好ましく、また樹脂のドライエッチング耐性を向上するために、シクロオレフィン系化合物が、また現像性を向上せしめるためにはラクトン骨格を側鎖に有するアクリル系化合物が共重合相手として好適に用いられる。

【００６８】

本発明に係る樹脂がアクリル樹脂あるいはメタクリル樹脂である場合は、ポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）はレジスト組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは２，０００～１００，０００、さらに好ましくは、５，０００～６０，０００である。Ｍｗが２，０００未満では製膜性が悪化する傾向があり、Ｍｗが１００，０００を超えると現像性、解像度などが悪化する傾向がある。また分子量の分散度Ｍｗ／Ｍｎは好ましくは１～５、さらに好ましくは１～２である。

【００６９】

また、本発明に係る樹脂が主鎖脂環型のポリエステル又はポリ酸無水物系縮合体の場合、ポリスチレン換算平均分子量は、１００～３０，０００の範囲内に設定されることが好ましい。なぜならば、平均分子量が１００未満だと、機械的強度、耐熱性、塗布性の充分なレジスト膜を成膜するうえで不利となり、逆に高分子化合物の平均分子量が３０，０００を越えると、アルカリ溶解性が劣化し、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。これらの化合物は、通常、さまざまな分子量成分からなる混合体である。

【００７０】

本発明の樹脂は、２量体程度の比較的低い分子量においても効力を発揮し、例えば１００～１，０００の平均分子量に多く局在した場合も効果がある。さらにこの場合、共重合体には単量体が１０％未満残存しても溶解特性やドライエッチング耐性を劣化させることは少ない。

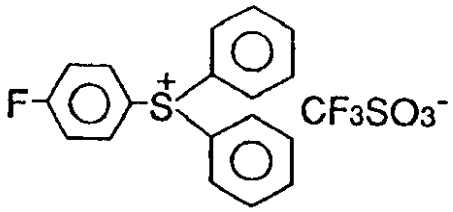
＜光酸発生剤＞

本発明のレジスト組成物に配合される光酸発生剤としては、例えば、アリールオニウム塩、ナフトキノンジアジド化合物、ジアゾニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、スルファミド化合物、ヨードニウム化合物、スルフォニルジアゾメタン化合物などを用いることができる。これらの化合物の具体例としては、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、２，３，４，４－テトラヒドロキシベンゾフェノン－４－ナフトキノンジアジドスルフォネート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムｐ－エチルフェニルスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウム２－ナフチルスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、２，５－ジエトキシ－４－Ｎ－４'－メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム３－カルボキシ－４－ヒドロキシフェニルスルフェート、２－メトキシ－４－Ｎ－フェニルフェニルジアゾニウム３－カルボキシ－４－ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタ

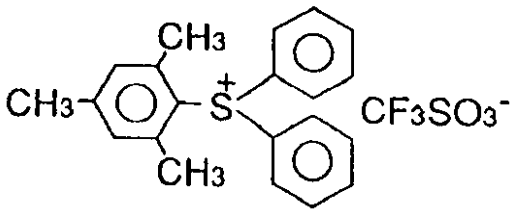
ン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、α－メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、みどり化学製ＭＰＩ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［８７７０９－４１－９］）、みどり化学製ＢＤＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４５６１２－６６－４］）、みどり化学製ＮＤＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１００９８－９７－０］）、みどり化学製ＭＤＳ－２０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７８５５－１５－５］）、みどり化学製Ｐｙｒｏｇａｌｌｏｌ　ｔｒｉｔｏｓｙｌａｔｅ（ＣＡＳ．ＮＯ．［２００３２－６４－８］）、みどり化学製ＤＴＳ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［７５４８２－１８－７］）、みどり化学製ＤＴＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［７１４４９－７８－０］）、みどり化学製ＭＤＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７２７９－７４－７］）、みどり化学製ＭＤＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１６８０８－６７－４］）、みどり化学製ＭＤＳ－２０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［８１４１６－３７－７］）、みどり化学製ＢＭＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４９９３４－６８－９］）、みどり化学製ＴＭＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７８２０－３８－６］）、みどり化学製ＮＢ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［２０４４４－０９－１］）、みどり化学製ＮＢ－２０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［４４５０－６８－４］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１４７１９－５１－６］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３１５０９－５５－２］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３５－２］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０４（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３６－３］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３７－４］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［１８８６－７４－４］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［２８３４３－２４－０］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４１５９－４５－６］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０４（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３０２９０－８０－１］、ＣＡＳ．ＮＯ．［１３０２９０－８２－３］）、みどり化学製ＤＡＭ－２０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［２８３２２－５０－１］）、みどり化学製ＣＭＳ－１０５、みどり化学製ＤＡＭ－３０１（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３８５２９－８１－４］）、みどり化学製ＳＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［３４６９４－４０－７］）、みどり化学製ＮＤＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３３７１０－６２－０］）、みどり化学製ＥＰＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３５１３３－１２－９］）などが挙げられる。さらに、以下に示す化合物を用いることもできる。

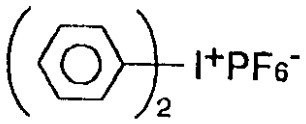
【化５】

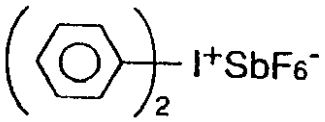
FDS-105

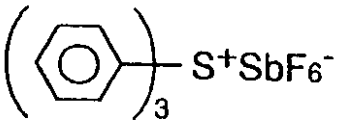



MDS-305

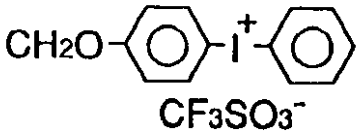


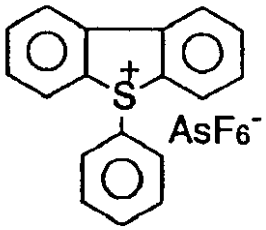



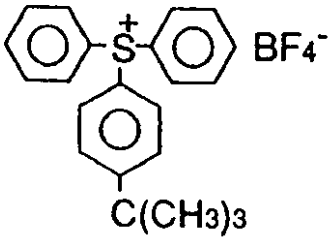



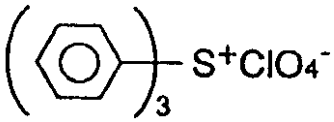



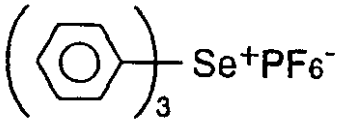

【化６】



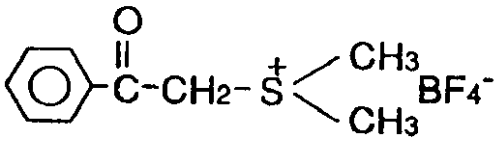



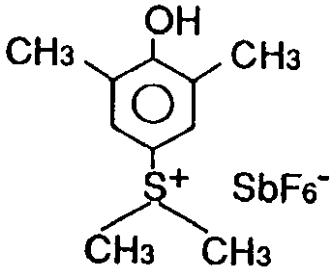



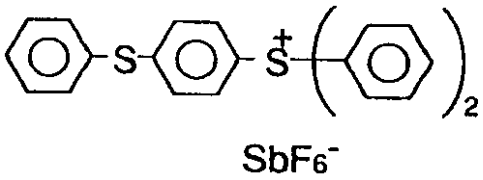



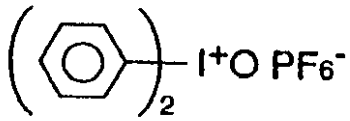



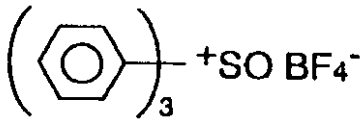

【化７】



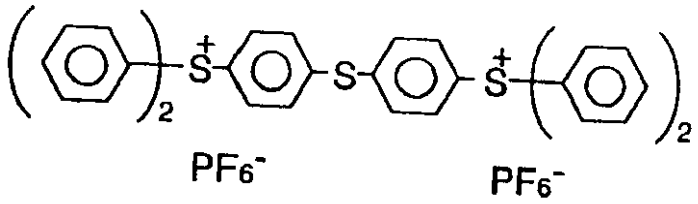


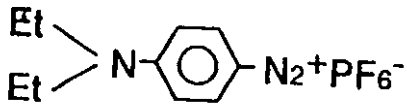


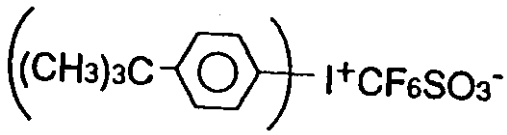




【化８】

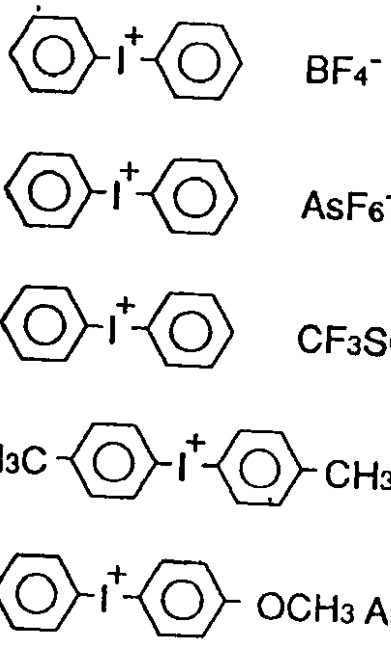




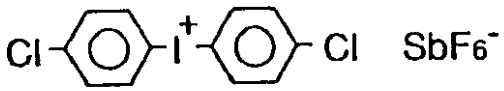


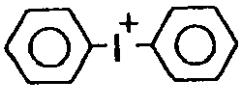


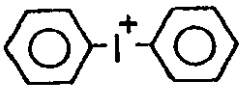
【化９】

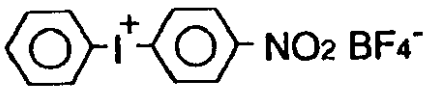


【化１０】

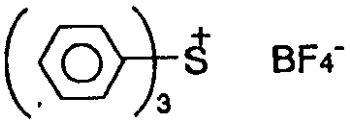


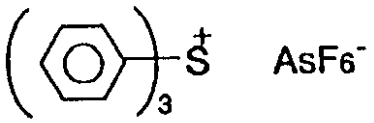


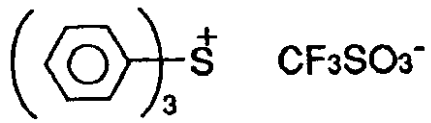


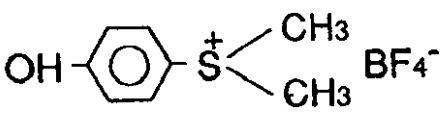


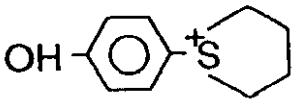
【化１１】



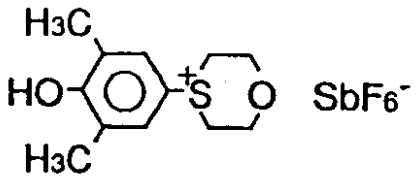


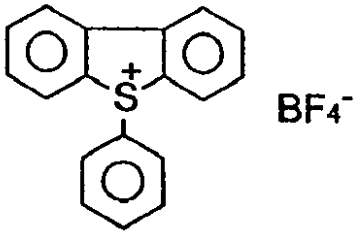


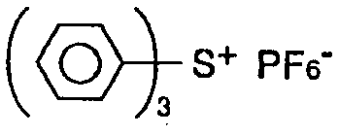


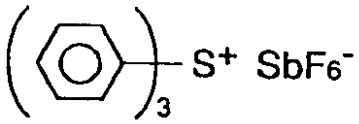


【化１２】

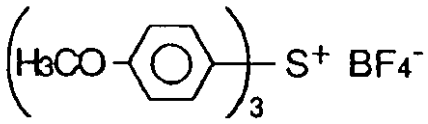


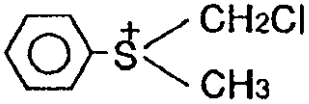


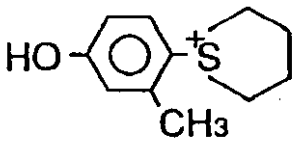


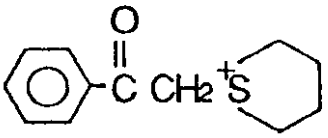


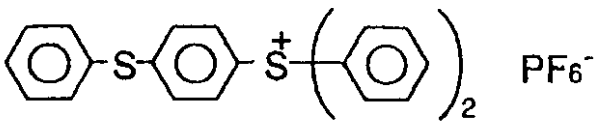
【化１３】



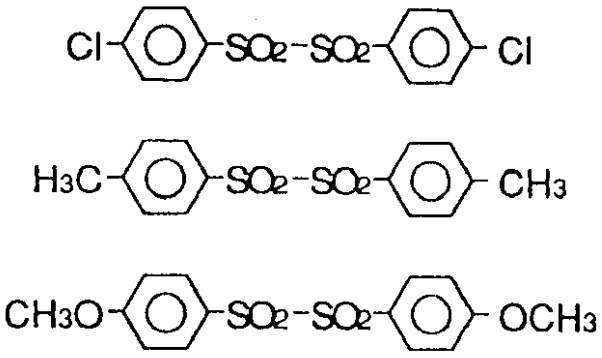




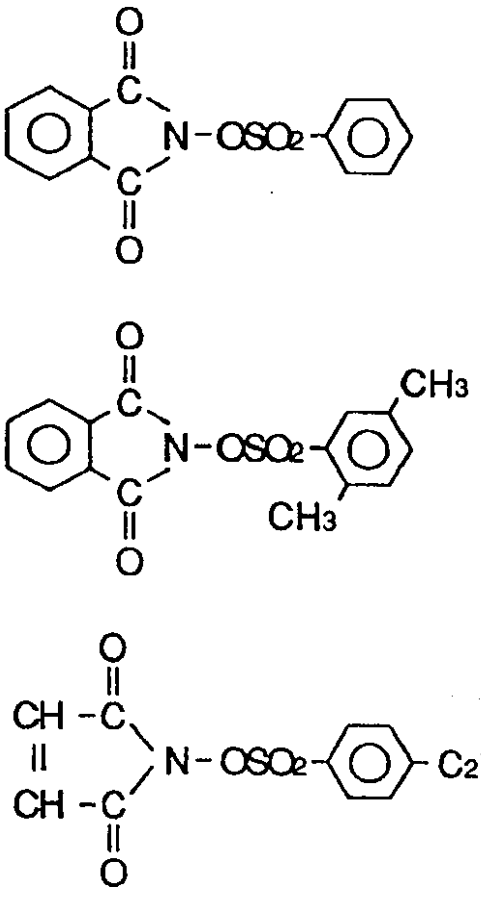




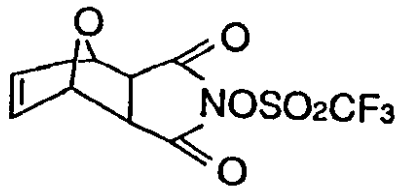
【化１４】

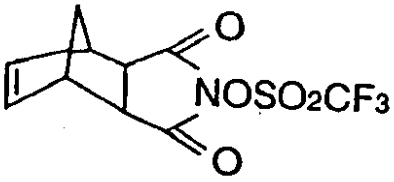


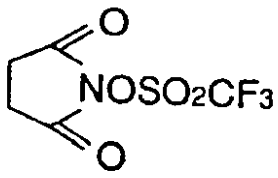
【化１５】

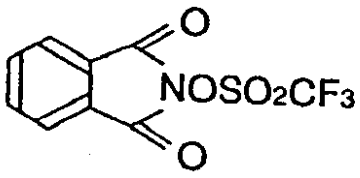


【化１６】

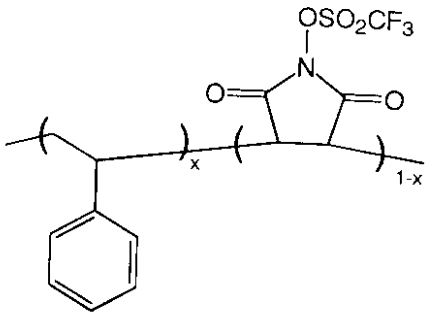

O
O
NOSO2CF3
O

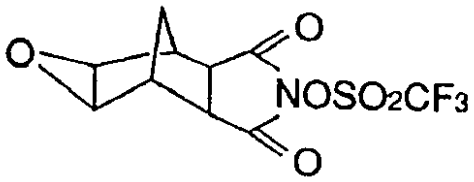

O
O
NOSO2CF3
O

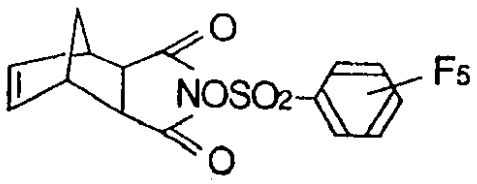

O
O
NOSO2CF3
O


O
O
NOSO2CF3
O

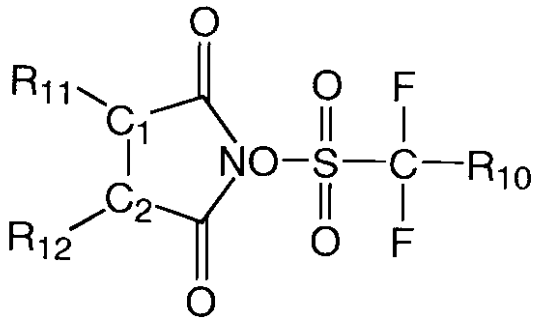
【化１７】


OSO2CF3
N
O
O
x
1-x


O
O
NOSO2CF3
O

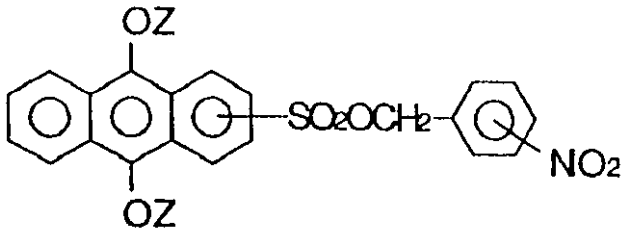

O
NOSO2
F5
O

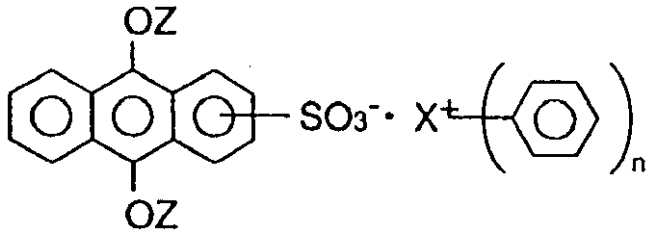
【化１８】

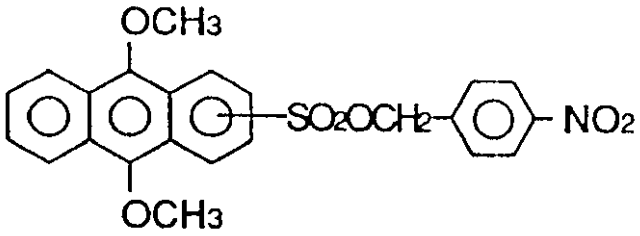


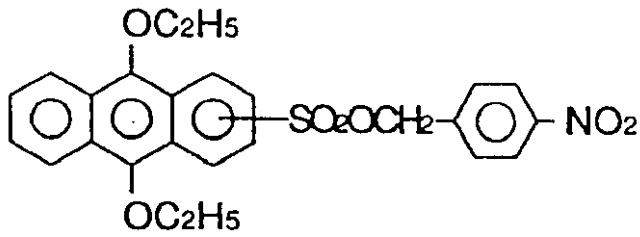
（式中、Ｃ１、及びＣ２は単結合または二重結合を形成し、Ｒ１０は水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基またはアリール基、Ｒ１１、Ｒ１２は、互いに同一であっても異なっていてもよく、それぞれ１価の有機基を示し、Ｒ１１とＲ１２はこれらが結合して環構造を形成していてもよい。）

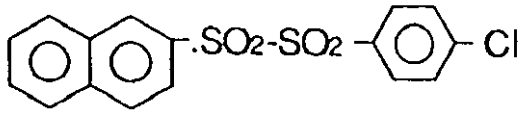
【化１９】





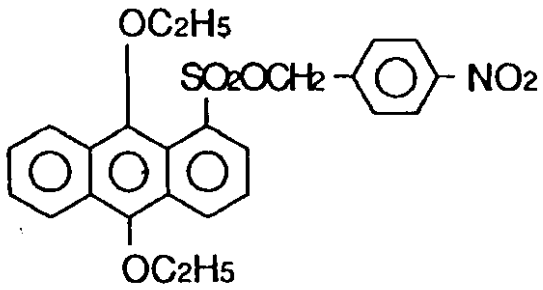


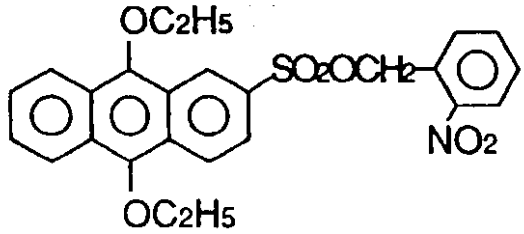


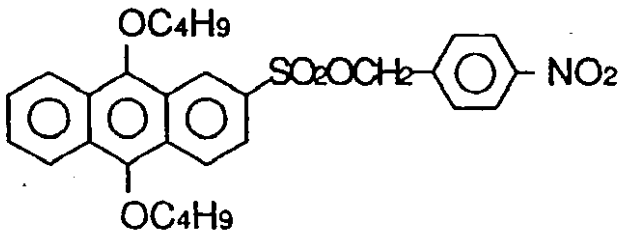


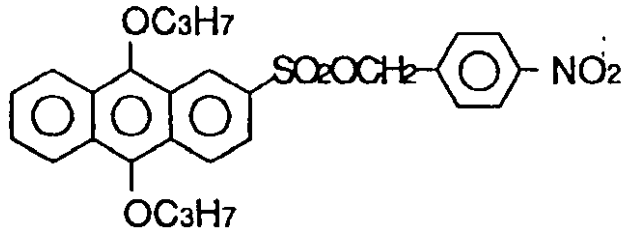
（式中、Ｚはアルキル基を示す。）

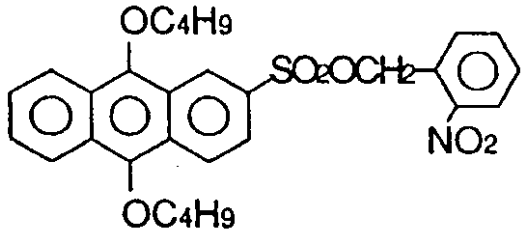
【化２０】




また上述したような光酸発生剤についても、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェン骨格を有するアリールオニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニル化合物、スルファミド化合物など共役多環芳香族系化合物は、短波長光に対する透明性、耐熱性の点で有利である。具体的には、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナ

フチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセン環を有する４－キノンジアジド化合物；ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセンなどを側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩などが挙げられる。特に、ナフタレン環またはアントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；水酸基が導入されたナフタレン環またはアントラセン環を有する４－キノンジアジド化合物；ナフタレン環またはアントラセン環を側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩が好ましい。

【００７１】

このような光酸発生剤のうち、本発明ではトリフェニルスルフォニウムトリフレートやジフェニルイオドニウムトリフレート、トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製ＮＡＴ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３７８６７－６１－９］）、みどり化学製ＮＡＴ－１０３（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３１５８２－００－８］）、みどり化学製ＮＡＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［８５３４２－６２－７］）、みどり化学製ＴＡＺ－１０６（ＣＡＳ．Ｎｏ．［６９４３２－４０－２］）、みどり化学製ＮＤＳ－１０５、、みどり化学製ＰＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［４１５８０－５８－９］）や、ｓ－アルキル化ジベンゾチオフェントリフレート、ｓ－フルオロアルキル化ジベンゾチオフェントリフレート（ダイキン製）などが好ましく用いられる。これらの中でも、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製ＮＡＴ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３７８６７－６１－９］）、みどり化学製ＮＤＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３３７１０－６２－０］）、みどり化学製ＮＡＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［８５３４２－６２－７］）などは特に好ましい。

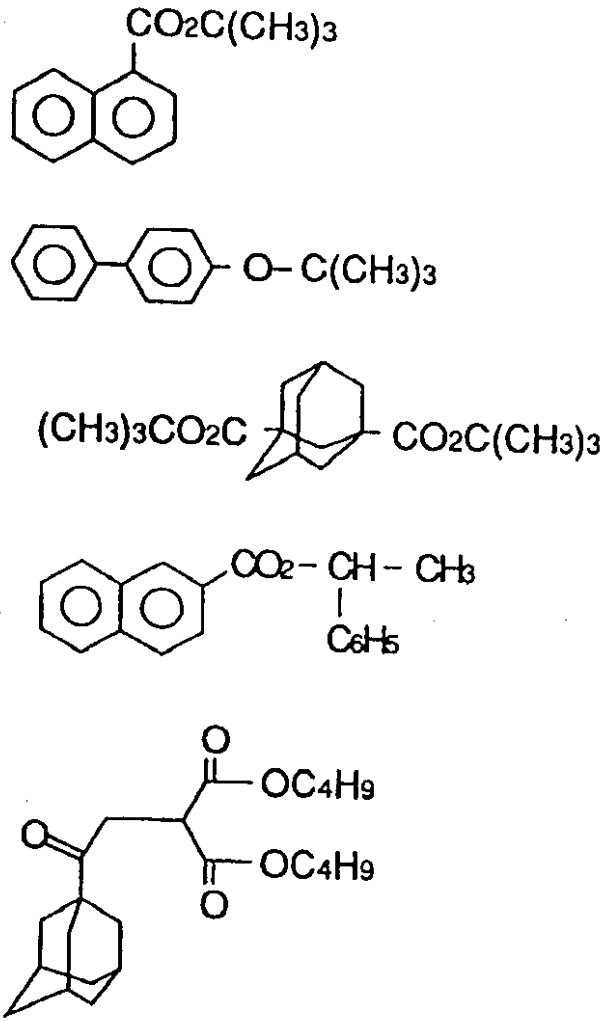
【００７２】

本発明のレジスト組成物において、光酸発生剤の好ましい配合量は、他の固形分全体に対して０．００１～５０重量％、さらに好ましくは０．０１～４０重量％、特に好ましくは０．１～２０重量％の範囲内である。すなわち、０．００１重量％未満では高い感度でレジストパターンを形成することが困難であり、５０重量％を越えるとレジスト膜を形成したときにその機械的強度などが損なわれるおそれがある。

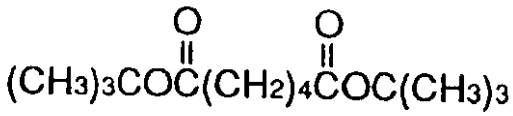
＜その他の成分＞
本発明のレジスト組成物においては、溶解抑止剤、アルカリ可溶性の樹脂、放射線の照射によりアルカリ溶液に対する溶解度が増大する樹脂性化合物を含有しても良い。
【００７３】
以下、溶解抑止剤について説明する。
【００７４】
本発明に係る樹脂は配合された光酸発生剤に光を照射することにより発生した酸触媒によってアルカリ不溶の樹脂が分解しアルカリ可溶となる。そのため樹脂に溶解抑止基を導入すること、もしくはレジスト組成物に溶解抑止剤の添加することは必須ではない。しかし、露光部と未露光部の溶解速度の差を大きくするために、溶解抑止基を樹脂に導入するかもしくは溶解抑止剤の添加することが好ましい。
【００７５】
溶解抑止剤として使用する溶解抑止基化合物としては例えば米国特許第４４９１６２８号および４６０３１０１号、特開昭６３－２７８２９号公報等に記された化合物のうち、芳香環が、該縮合多環式芳香環のものならば使用できる。あるいは縮合多環芳香環骨格にカルボン酸やフェノール性水酸基を有する化合物のヒドロキシ末端の一部または全部を酸で分解可能な保護基で置換したもので有れば使用できる。
【００７６】
例えばその保護基はtert－ブチルエステルやtert－ブチルカーボネート、テトラヒドロピラニル基、アセタール基等があげられる。
【００７７】
かかる化合物をより具体的にに例示するば、ナアフタレンやアントラセンの、ポリヒドロキシ化合物のtert－ブチルカーボネート、ナフトールフタレインのtert－ブチルカーボネート、キナザリンやキニザリン、ナフトールノボラック樹脂のtert－ブチルカーボネート、などが例示される。
【００７８】
これらの化合物のレジスト組成物への添加量は、重合体に対して少なくとも３重量％以上４０重量％未満が望ましい。この理由は前記レジスト組成物への添加量が３重量％未満であると効能が得られないかもしくは解像性低下をひきおこし、逆に４０重量％以上であると塗膜性能あるいは溶解速度が著しく低下するためである。通常１０～３０重量％の間がより望ましい。
【００７９】
溶解抑止剤を具備する場合には、樹脂に溶解抑止基を必ずしも有する必要はなく、共重合組成としてアルカリ溶解性を与えるメタクリル酸などのアルカリ可溶基を有するビニル系化合物が共重合されてもよい。溶解抑止剤としては、アルカリ溶液に対する充分な溶解抑止能を有するとともに、酸による分解後の生成物がアルカリ溶液中で－（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＳ（＝Ｏ）$_2$－、または－Ｏ－を生じ得る酸分解性化合物が例示される。具体的には、フェノール性化合物をｔ－ブトキシカルボニルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、３－ブロモテトラヒドロピラニルエーテル、１－メトキシシクロヘキシルエーテル、４－メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、１，４－ジオキサン－２－イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、２，３，３ａ，４，５，６，７，７ａ－オクタヒドロ－７，８，８－トリメチル－４，７－メタノベンゾフラン－２－イルエーテル、ｔ－ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、ｔ－ブチルジメチルシリルエーテルなどに変性した化合物、メルドラム酸誘導体などが挙げられる。これらのうちでは、フェノール性化合物の水酸基をｔ－ブトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、あるいはテトラヒドロピラニル基などで保護した化合物や、ナフタルデヒドにメルドラム酸の付加した化合物、脂環構造を有するアルデヒドにメルドラム酸の付加した化合物などが好ましい。

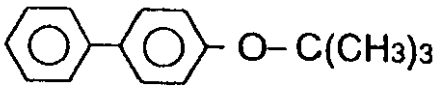
【００８０】
さらに溶解抑止剤は、多価カルボン酸のイソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフラニルエステル、メトキシエトキシメチルエステル、２－トリメチルシリルエトキシメチルエステル、ｔ－ブチルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、ｔ－ブチルジメチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ－ｔ－ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、２－アルキル－１，３－オキサゾリン、４－アルキル－５－オキソ－１，３－オキサゾリン、５－アルキル－４－オキソ－１，３－ジオキソランなどであってもよい。また、以下に示す化合物を例示できる。

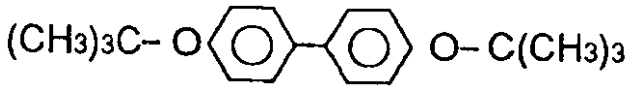
【化２１】

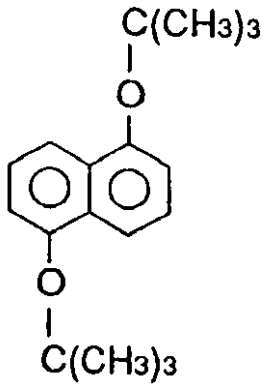



【化２２】

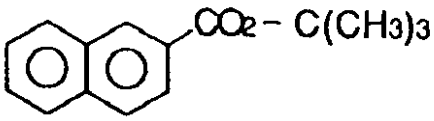


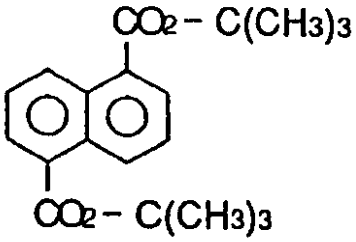


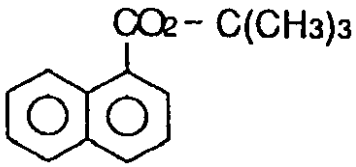


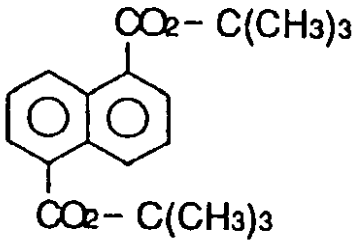


【化２３】

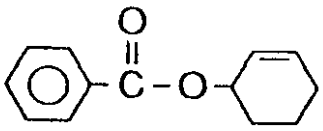


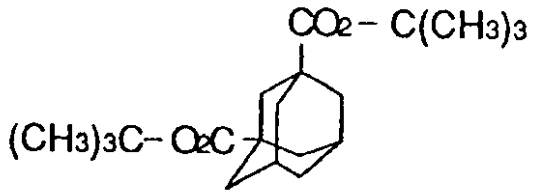



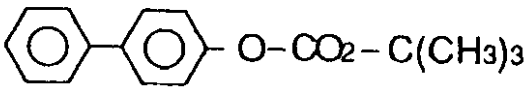



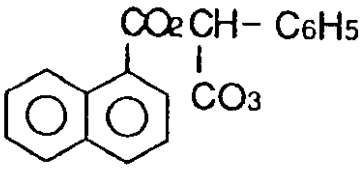



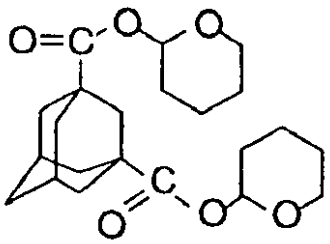

【化２４】



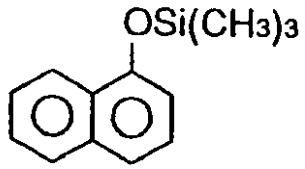


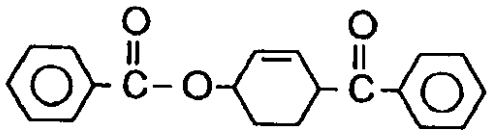


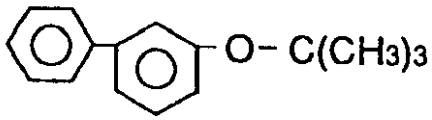


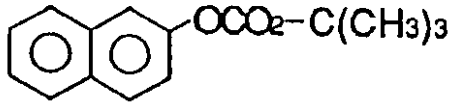


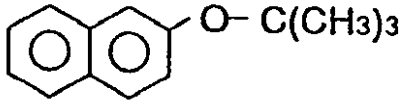
【化２５】



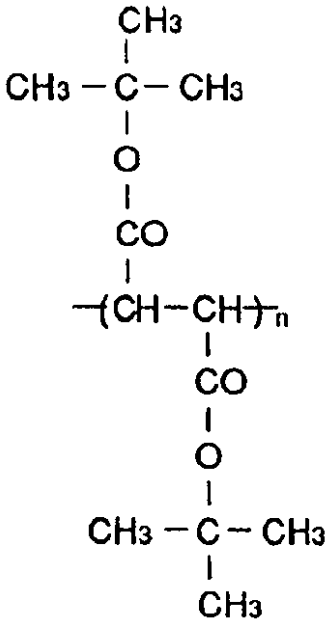



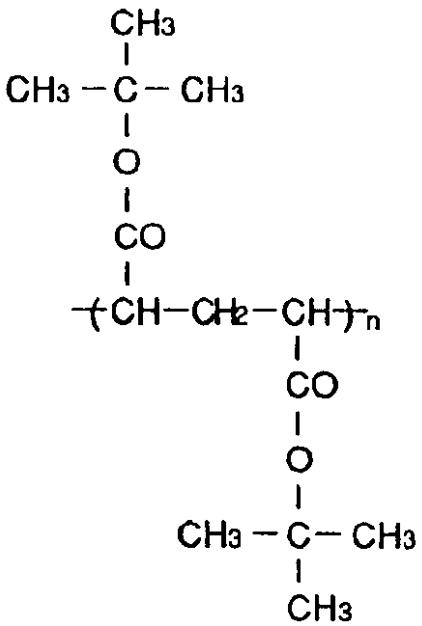



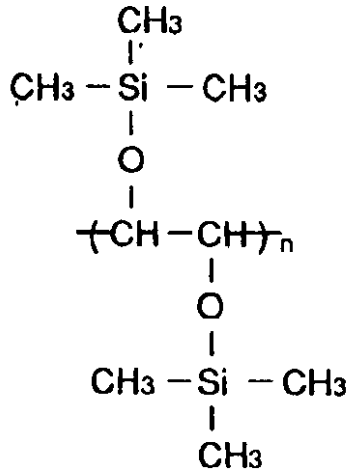



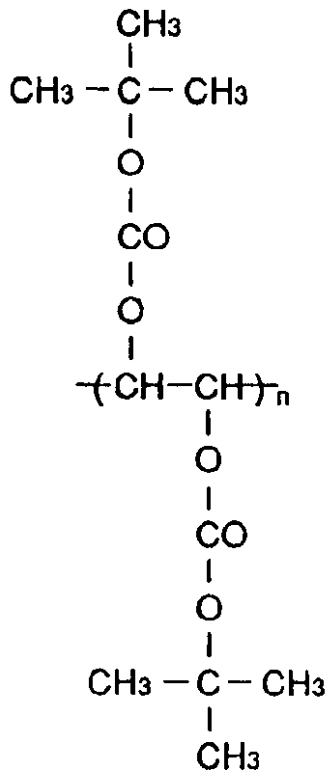




【化２６】

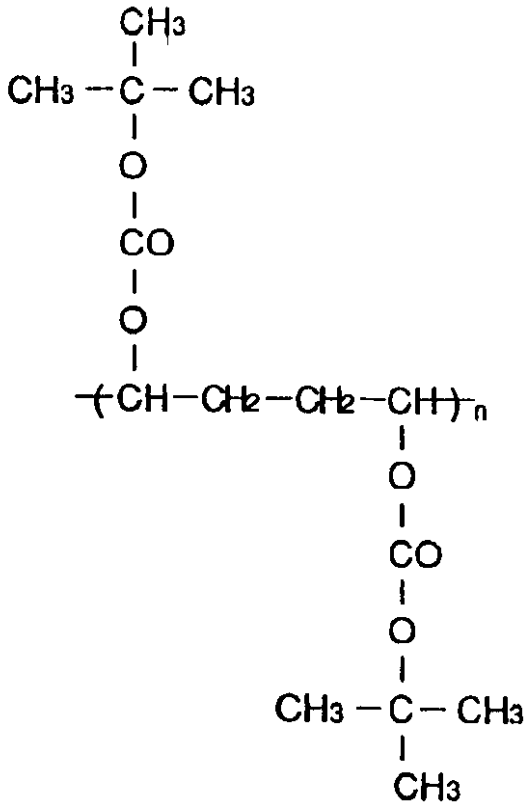


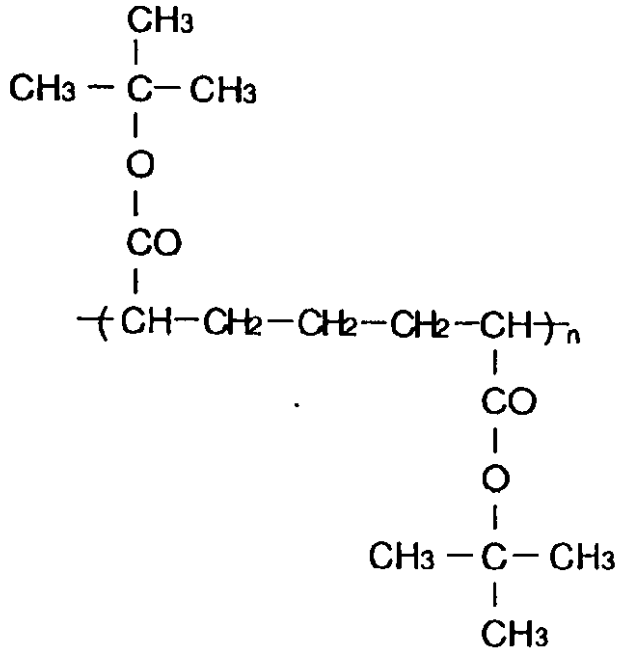






【化２７】





本発明においてはこれらの溶解抑止剤のうち、共役多環芳香族系化合物が短波長光に対する透明性が優れる点で好ましい。すなわちこうした化合物は、π電子の共役安定化に起因して光吸収帯が低波長域にシフトしており、本発明では特に共役多環芳香族系化合物を溶解抑止剤として用いることで、短波長光に対し優れた透明性を有するとともに、耐熱性も充分なレジストを得ることができる。

【００８１】

本レジスト組成物におけるその他の成分のうち、アルカリ可溶性の樹脂としては、基本的にアルカリ可溶の樹脂なら添加が可能であるが、好ましくは既知のＡｒＦレジスト用に用

いられる樹脂類があげられ得、それらは化学増幅型レジストとしての機能を有してもかまわない。

【００８２】

さらに本発明のレジスト組成物は樹脂成分として特に酸無水物構造を含む樹脂を用い高温でプロセスした場合、または樹脂成分としてヒドロキシル基が酸触媒のはたらきにより脱水反応が生じやすい特定の３級部位に付いている場合、ネガ型の像を形成し得る場合があるので、これを積極的に利用して、ネガ型の像を形成できる場合がある。

【００８３】

本発明のレジスト組成物は、樹脂成分や光酸発生剤、溶解抑止剤、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂などを有機溶媒に溶解させ濾過することで、通常ワニスとして調製される。ただし本発明のアルカリ現像用レジストにおいては、これらの成分以外にエポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、プロピレンオキシド－エチレンオキシド共重合体、ポリスチレンなどのその他のポリマーや、耐環境性向上のためのアミン化合物、ピリジン誘導体などの塩基性化合物、塗膜改質用の界面活性剤、反射防止剤としての染料などが適宜配合されても構わない。

【００８４】

ここでの有機溶媒には、例えばシクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メチルセロルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、γ－ブチロラクトンなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒や、溶解性向上のためこれらにジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、Ｎ－メチルピロリジノン等を添加した混合溶媒を用いることができる。また、メチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類やＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）等も、低毒性であり好ましく用いられ得る。なかでも、ＰＧＭＥＡと乳酸エチルは本発明の樹脂に対する溶解性が高く特に好ましい。

【００８５】

なお本発明において、このような溶媒は単独または２種以上を混合して用いることができ、さらにイソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの脂肪族アルコールや、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒が含有されていても構わない。ただし、本発明のレジスト組成物が、酸無水物構造を有する場合は、溶媒に水酸基がある場合、反応しやすく安定性がそこなわれるため、この場合はＯＨ基を有さない溶媒であることが望ましい。

【００８６】

次に、本発明のレジスト組成物を用いたパターン形成方法について、ポジ型の化学増幅型レジストの場合を例に挙げ説明する。まず、上述したような有機溶媒に溶解されたレジストのワニスを回転塗布法やディッピング法などで所定の基板上に塗布した後、１５０℃以下好ましくは７０～１２０℃で乾燥してレジスト膜を成膜する。なおここでの基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線などが形成されたシリコンウェハ、ブランクマスク、ＧａＡｓ、ＡｌＧａＡｓなどのＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体ウェハ、クロムまたは酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、ＢＰＳＧコート基板、ＰＳＧコート基板、ＢＳＧコート基板、ＳＯＧコート基板、カーボン膜スパッタ基板などを使用することができる。

【００８７】

次いで、所定のマスクパターンを介して化学線を照射するか、またはレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、レジスト膜を露光する。上述した通り本発明のアルカリ現像用レジストは、短波長光をはじめ広範囲の波長域の光に対して優れた透明性を有しているので

、ここでの化学線としては紫外線、Ｘ線、低圧水源ランプ光のｉ線、ｈ線、ｇ線、キセノンランプ光、ＫｒＦやＡｒＦや$F_2$などのエキシマレーザ光等のｄｅｅｐＵＶ光やシンクロトロンオービタルラジエーション（ＳＯＲ）、電子線（ＥＢ）、γ線、イオンビームなどを使用することが可能である。

【００８８】

続いて特に化学増幅型レジストの場合、熱板上やオーブン中での加熱あるいは赤外線照射などにより、レジスト膜に１７０℃以下程度のベーキング処理を適宜施す。この後浸漬法、スプレー法などでレジスト膜を現像し、露光部または未露光部のレジスト膜をアルカリ溶液に選択的に溶解・除去して、所望のパターンを形成する。このときアルカリ溶液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液、これらにアルコールや界面活性剤などを添加した溶液が挙げられる。なおここでのアルカリ溶液の濃度は、露光部と未露光部とで溶解速度の差を充分なものとする観点から、１５重量％以下であることが好ましい。

【００８９】

こうして、本発明のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは極めて解像性が良好であり、例えばこのレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板などにクォーターミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。ここで得られたレジストパターンでは、ベース樹脂である高分子化合物中の脂環式構造において一方の炭素－炭素結合が切れても他方の結合が残るため、高いドライエッチング耐性を有している。

【００９０】

なお、上述したような工程以外の他の工程が付加されても何ら差支えなく、例えばレジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程を適宜施すことが可能である。

【００９１】

【実施例】

（実施例１）

モノマーとして、１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタン及びテトラヒドロピラニルメタクリレートを用い、両者合計０．０５ｍｏｌを表１に示す混合比で混合し、混合物をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２０ｇに溶解し、アゾビスブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．０１２５ｍｏｌを重合開始剤として加えた。アルゴン雰囲気下、液体窒素温度で３回凍結脱気を行った。これをアルゴン雰囲気下において、６０℃で３０時間反応させた。反応液にメタノールを２ｍｌ加え反応を停止した。ヘキサン２５０ｇを攪拌しながら、反応液を１滴づつ落とし再沈をおこなった。ガラスフィルターで炉過し、固形分を６０℃で３日間真空乾燥させ、６種類の樹脂を得た。

【００９２】

分子量は、いずれもポリスチレン換算で３５００～８０００までであった。Ｍｗ／Ｍｎは１．７～１．９であった。得られた樹脂の混合比をＮＭＲで測定したところ、仕込み比の±２％の範囲内であった。

【００９３】

得られた樹脂１．０ｇに、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを０．０５ｇ加え、乳酸エチル４．２ｇに溶解させ、６種類のレジスト１～６を得た。

【００９４】

得られた６種のレジスト溶液を、スピンコート法により３０００回転／分、３０秒間でシリコンウエハー上に回転塗布した。その後、ホットプレート上、１２０℃で９０秒間露光前ベークを行った。レジストの厚みは、０．５μｍであった。これに、ＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）で露光を行い、ライン＆スペースをパターンニングした。露光波置はニコン社製ＡｒＦ露光装置（ＮＡ＝０．５５、σ＝０．７）を用いた。

【００９５】
これを１００℃で１８０秒間露光後ベークを行った後、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中、２５℃で６０秒間現像した。これにより、レジスト膜の露光部分が選択的に溶解・除去されてポジ型のパターンが形成された。表１に各レジストの感度および解像度を併記する。
【表１】

| レジスト | 混合比 | 感度 (mJ/cm²) | 解像度 (μm L/S) | その他 |
|---|---|---|---|---|
| レジスト１ | ６６：３４ | ７．０ | ０．２５ | － |
| レジスト２ | ６０：４０ | ４．５ | ０．１９ | － |
| レジスト３ | ５５：４５ | ３．８ | ０．１７ | － |
| レジスト４ | ５０：５０ | ３．０ | ０．１５ | － |
| レジスト５ | ４５：５５ | ３．２ | ０．２３ | (保護膜使用で 0.15 μm L/S) |
| レジスト６ | ４０：６０ | ３．４ | ０．３０ | (保護膜使用で 0.15 μm L/S) |

（実施例２）
モノマーとして１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタン０．０２ｍｏｌを実施例１と同様の方法でホモ重合した。分子量は、ポリスチレン換算で３，５００で、Ｍｗ／Ｍｎは１．９であった。
【００９６】
これに酸発生剤をナフチルイミドカンファースルホネイトに代えレジスト７を調製し、実施例１と同様の方法でパターニングをおこなった。ただし、露光後ベークは１６０℃で行った。この結果、露光量４２ｍＪ／ｃｍ$^2$で０．４５μｍＬ／Ｓと大きいながらも、パターンができることがわかった。
【表２】

| レジスト | 混合比 | 感度 (mJ/cm²) | 解像度 (μm L/S) | その他 |
|---|---|---|---|---|
| レジスト７ | － | ４２ | ０．４５ | － |

（実施例３）
実施例１の１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンを１－アクリロイル－３－カルボキシアダマンタンに代え、表３に示す混合比で混合したものを用いた以外はすべて同じ方法で重合し、該重合体を用いて実施例１と同様にレジスト調製を行いレジスト１１～１５を調製した。レジスト１１～１５を用い、実施例１と同様にパターニングを行った。その結果を表３に示す。
【表３】

| レジスト | 混合比 | 感度 (mJ/cm²) | 解像度 (μm L/S) | その他 |
|---|---|---|---|---|
| レジスト１１ | ５５：４５ | ２．９ | ０．２０ | － |
| レジスト１２ | ５０：５０ | ２．７ | ０．１８ | － |
| レジスト１３ | ４５：５５ | ２．６ | ０．１７ | － |
| レジスト１４ | ４０：６０ | ２．７ | ０．１５ | － |
| レジスト１５ | ３５：６５ | ２．７ | ０．１６ | － |

最適混合比が実施例１と違うのは酸性度の違いと考えられるが、同様にパターニングできることがわかる。

（実施例４）

モノマーとして１－アクリロイル－３－tert-ブチルオキシカルボニルアダマンタンと１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンと無水マレイン酸を用い、３者を１：１：２のｍｏｌ混合比で混合したものを用いた以外は実施例１と同様の方法で重合し、該重合体を用いて実施例１と同様にレジスト調製を行いレジスト１６を調製した。レジスト１６を用い実施例１と同様にパターニングをおこなった。この結果、露光量１２ｍＪ／ｃｍ$^2$で０．１７μｍＬ／Ｓのパターンを解像できることがわかった。結果を表４に示す。

【００９７】

一方、モノマーとして２－アクリロイル－７－tert-ブチルオキシカルボニルトリシクロデカンと２－アクリロイル－７－ヒドロキシメチルトリシクロデカンと無水マレイン酸を用い、３者を１：１：２のｍｏｌ混合比で混合したものを樹脂として用いた以外は上記と同様の方法で重合し、該重合体を用いて同様にレジスト評価を行ったが、架橋反応のせいで、全くパターン形成ができなかった。以上のように、本発明に係る構造を有する樹脂は、同時に酸無水物と組み合わせた場合、著しい効果を示すことがわかった。

【表４】

| レジスト | 混合比 | 感度 (mJ/cm²) | 解像度 (μm L/S) | その他 |
|---|---|---|---|---|
| レジスト１６ | 1:1:2 | １２ | ０．１７ | － |

（混合比は１－アクリロイル－３－tert-ブチルオキシカルボニルアダマンタンと１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンと無水マレイン酸のｍｏｌ仕込み比）

（実施例５）

実施例１の１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンを１－アクリロイル－３－テトラヒドロピラニルカルボキシアダマンタンと１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンに代え、表５に示す混合比で混合したものを用いた以外はすべて実施例１と同様の方法で重合し、該重合体を用いて実施例１と同様にレジスト調製を行いレジスト２１～２５を調製した。レジスト２１～２５を用い実施例１と同様にパターニングを行なった。その結果を表５に示す。

【表５】

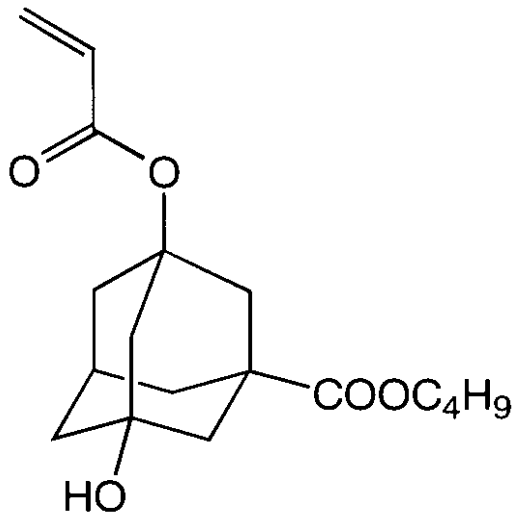
| レジスト | 混合比 | 感度 (mJ/cm²) | 解像度 (μm L/S) | その他 |
|---|---|---|---|---|
| レジスト２１ | ６０：４０ | ６．８ | ０．１７ | － |
| レジスト２２ | ５５：４５ | ５．８ | ０．１７ | － |
| レジスト２３ | ５０：５０ | ５．６ | ０．１６ | － |
| レジスト２４ | ４５：５５ | ５．４ | ０．１８ | － |
| レジスト２５ | ４０：６０ | ５．９ | ０．１９ | － |

（混合比は１－アクリロイル－３－テトラヒドロピラニルカルボキシアダマンタンと１－アクリロイル－３－ヒドロキシアダマンタンのｍｏｌ仕込み比）

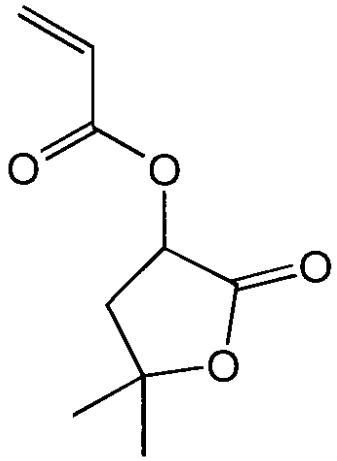
（実施例６）

化２８；０．０６ｍｏｌと化２９；０．０４ｍｏｌの混合物をＡＩＢＮ０．０１ｍｏｌを重合開始剤としてラジカル重合行い、化３０に示す分子量約１１，０００の樹脂を得た。得られた樹脂１．０ｇに、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを０．０１ｇ加え、ＰＧＭＥＡ１０ｇに溶解させ、得られたレジスト溶液を、スピンコート法により３０００回転／分、３０秒間でシリコンウエハー上に回転塗布した。その後、ホットプレート上、１２０℃で９０秒間露光前ベークを行った。レジストの厚みは、０．２μｍであった。これに、ＡｒＦエキシマレーザー光で露光を行い、ライン＆スペースをパターンニングした。これを１３０℃で９０秒間露光後ベークを行った後、２．３８％ＴＭＡＨ水溶液中、２５℃で６０秒間現像し、０．１５μｍＬ／Ｓのポジ型のパターンを得た。感度は７．０ｍＪ／ｃｍ$^2$ であった。

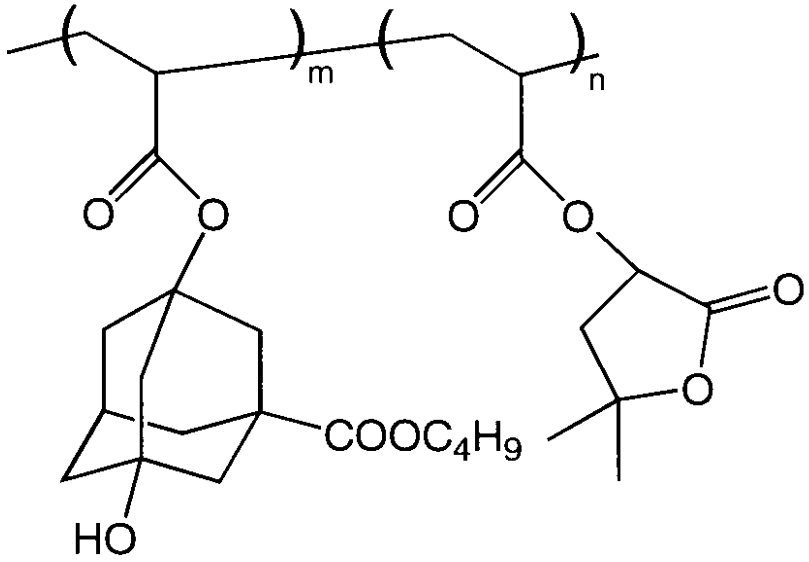
【化２８】




【化２９】



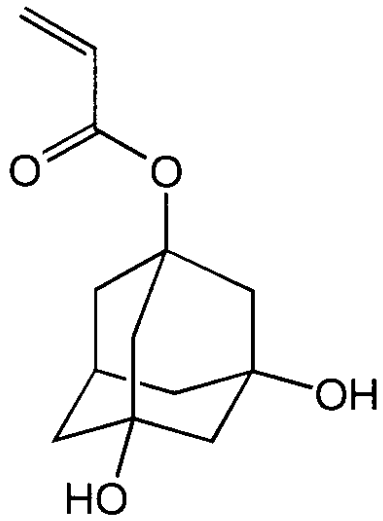
【化３０】



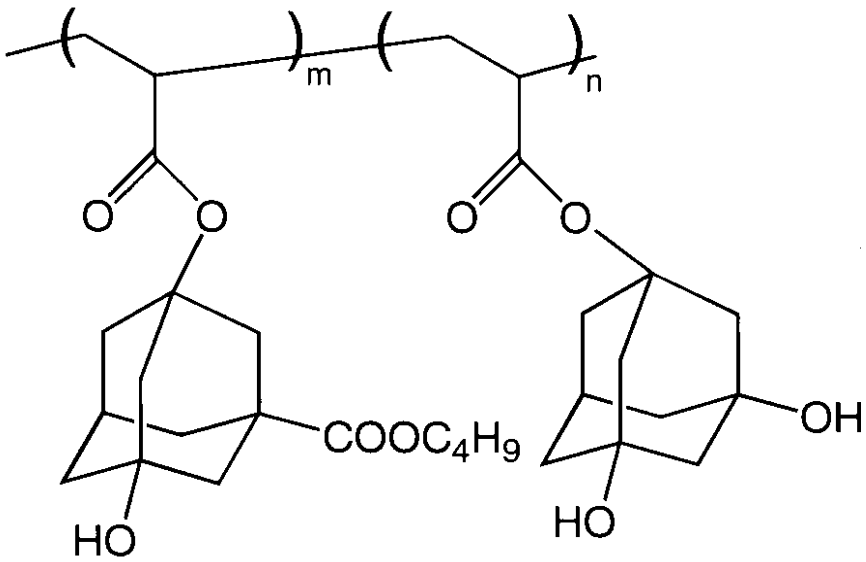

（実施例７）

化２８；０．０４ｍｏｌと化３１；０．０６ｍｏｌの混合物をＡＩＢＮ０．０１ｍｏｌを重合開始剤としてラジカル重合行い、化３２に示す分子量約１万の樹脂を得た。得られた樹脂１．０ｇに、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを０．０１ｇ加え、ＰＧＭＥＡ１０ｇに溶解させ、得られたレジスト溶液を、スピンコート法により３０００回転／分、３０秒間でシリコンウエハー上に回転塗布した。その後、ホットプレート上、１２０℃で９０秒間露光前ベークを行った。レジストの厚みは、０．２μｍであった。これに、ＡｒＦエキシマレーザー光で露光を行い、ライン＆スペースをパターンニングした。これを１１０℃で９０秒間露光後ベークを行った後、２．３８％ＴＭＡＨ水溶液中、２５℃で６０秒間現像し、０．１５μｍＬ／Ｓのポジ型のパターンを得た。感度は３０ｍＪ／ｃｍ$^2$であった。

【化３１】



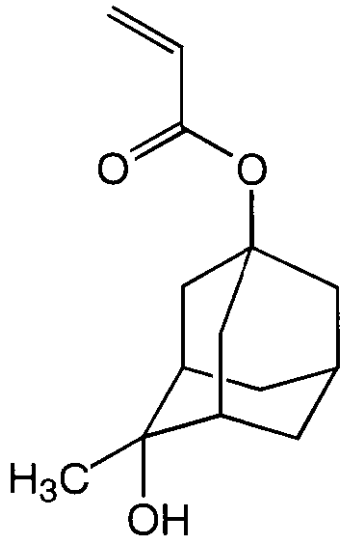

【化３２】



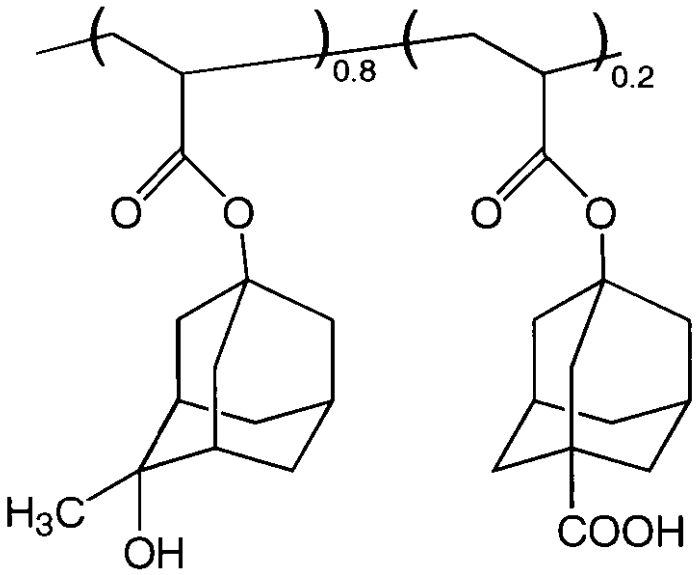

（実施例８）

化３３（１）～化３８（１）に示すモノマーを化２９に示すモノマーあるいは１－アクリロイルオキシ－３－カルボキシルアダマンタンとラジカル重合させることによって、それぞれ化３３（２）～３８（２）に示すポリマーを得た。上記ポリマー化合物；化３３（２）～化３８（２）までを酸発生剤ＴＰＳ－１０５（１ｗｔ％）と混ぜ、ＰＧＭＥＡ溶液に溶解し、これらのワニスをＳｉウェハーに回転塗布した。波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザーステッパーを用いて露光し、１１０℃で５分間ベークを行った。０．３６Ｎのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）アルカリ現像液を用いて現像したところ露光部が残り、未露光部が溶けるというネガ型パターンが形成された。

【化３３】

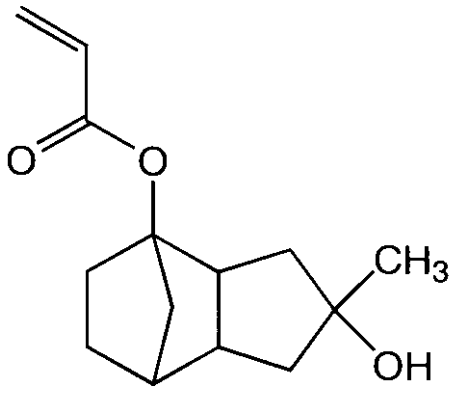


（１）

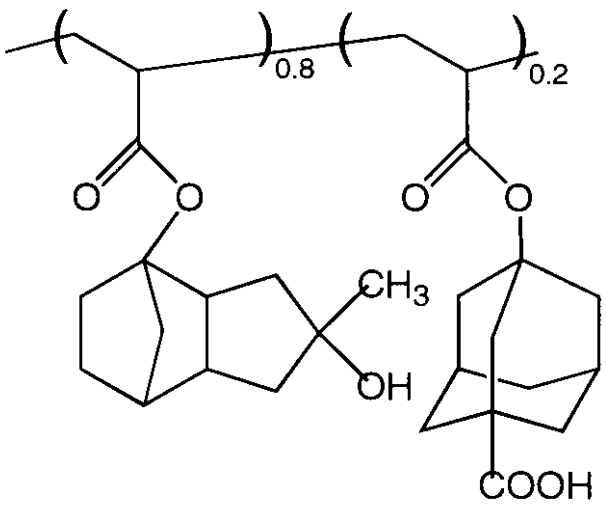


（２）

【化３４】

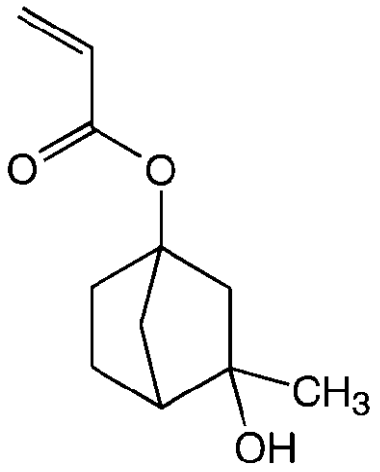


（１）

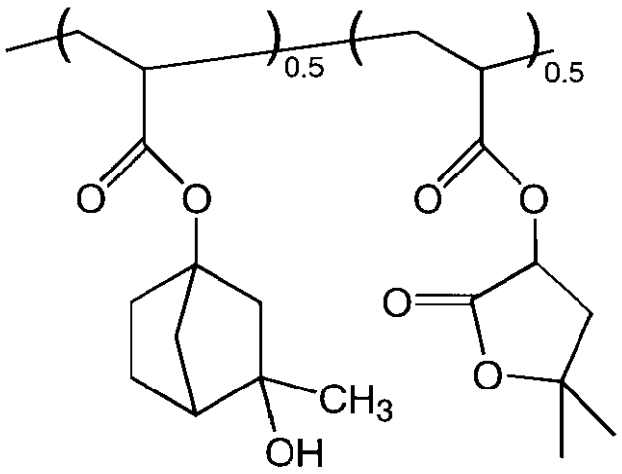


（２）

【化３５】

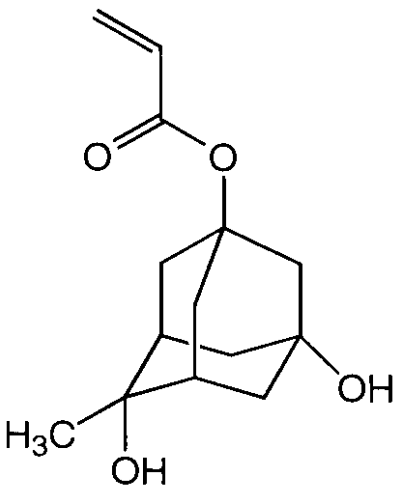


(1)

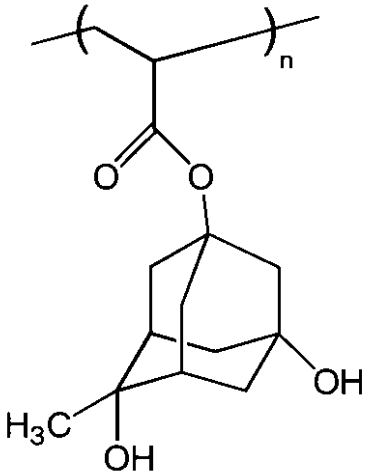


(2)

【化３６】

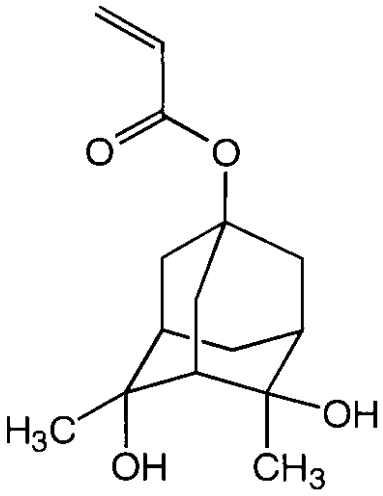


(1)

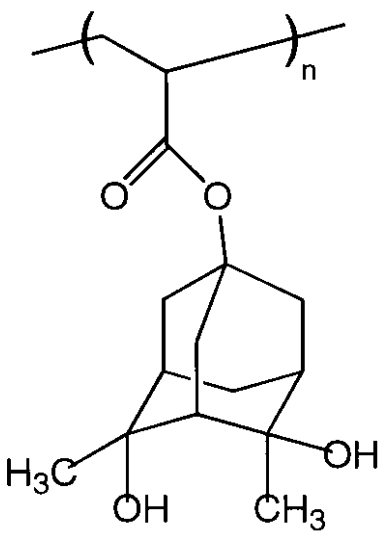


(2)

【化３７】

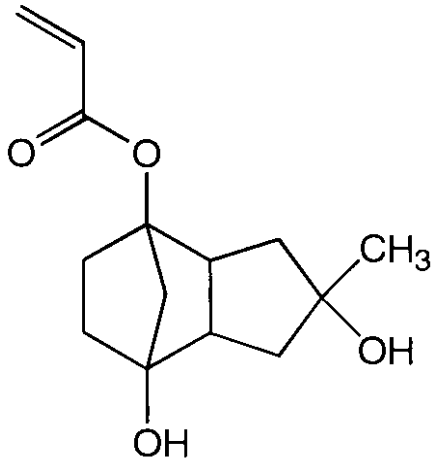


（１）

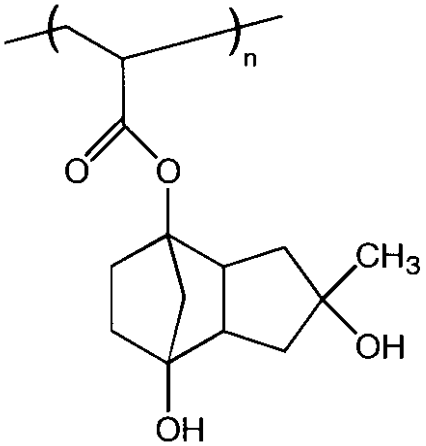


（２）

【化３８】



（１）



（２）

【表６】

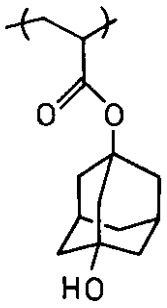
| ポリマー | 感度（mJ／cm$^2$） | 解像度（μm L/S） |
|---|---|---|
| 化３３（２） | ３０ | ０．１６ |
| 化３４（２） | ３３ | ０．１６ |
| 化３５（２） | ３５ | ０．１８ |
| 化３６（２） | ５７ | ０．１８ |
| 化３７（２） | ２５ | ０．１８ |
| 化３８（２） | ６０ | ０．１７ |

以上のようにいずれのレジストにおいても膨潤なく良好にネガ型パターンが形成されることがわかった。さらに$CF_4$プラズマによるエッチングを行ったところ、エッチング速度もポリヒドロキシスチレン樹脂の１．２～１．０倍であった。

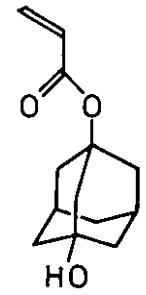
（実施例９～１１および比較例１～５）

化３９～４１に示すポリマー１～８のホモポリマーをモノマー１～８のラジカル重合で得た。ポリマーの分子量はいずれも１万程度であった。

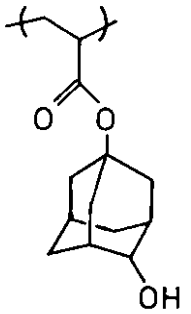
【化３９】



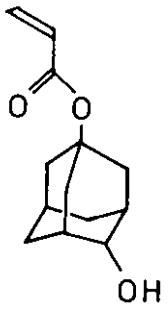

ポリマー1



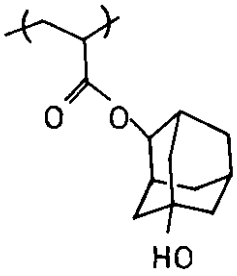

モノマー1



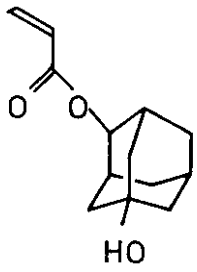

ポリマー2




モノマー2

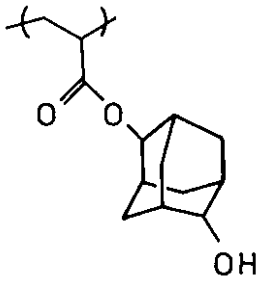



ポリマー3

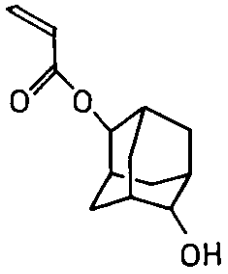



モノマー3

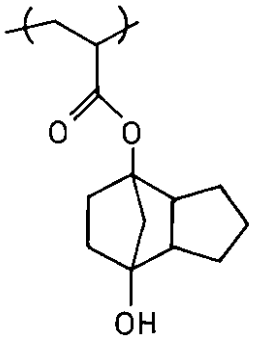
【化４０】



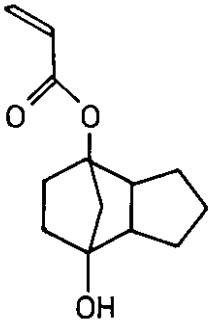
ポリマー4



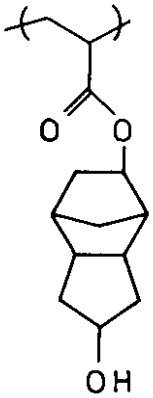
モノマー4



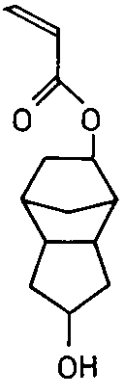
ポリマー5



モノマー5

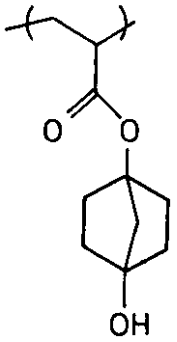


ポリマー6

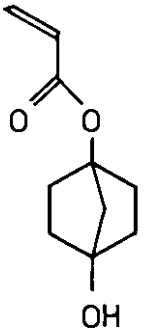


モノマー6

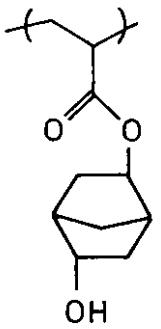
【化４１】



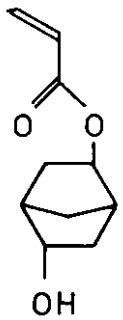
ポリマー7



モノマー7



ポリマー8



モノマー8

これらのポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）を示差走査熱量測定法（ＤＳＣ）で測定した。結果を表７に記載する。

【表７】

| ポリマー | 実施例番号 | Tg　実測値(℃) | Tg　計算値(℃) |
|---|---|---|---|
| ポリマー１ | 実施例９ | １６０ | １５６ |
| ポリマー２ | 比較例１ | １４６ | １４７ |
| ポリマー３ | 比較例２ | N.D. | １４６ |
| ポリマー４ | 比較例３ | １３３ | １３６ |
| ポリマー５ | 実施例１０ | １５９ | １５６ |
| ポリマー６ | 比較例４ | １３５ | １３８ |
| ポリマー７ | 実施例１１ | １５４ | １５２ |
| ポリマー８ | 比較例５ | １３０ | １２９ |

表７のように２ヵ所の３級炭素位にヒドロキシル基もしくはそれがエステル化した基が結

合したポリマー１（実施例９）は、１ヵ所しかないポリマー２（比較例１）、ポリマー３（比較例２）に比べＴｇが１０℃ほど高く、１つもないポリマー４（比較例３）に比べ２０℃も高いことがわかる。

【００９８】

また、脂環の種類が異なるポリマー５（実施例１０）、またはポリマー７（実施例１１）においても、２ヵ所の３級炭素位にヒドロキシル基もしくはそれがエステル化したポリマーは、Ｔｇが高いことがわかる。

【００９９】

また、これらのポリマーのＴｇについて計算をおこなった結果も表７に併記する。計算はＣＡｃｈｅシステム上でＢｉｃｅｒａｎｏ法でおこなった。実験結果とほぼ同じ結果を示している。化学増幅型レジストにおいて必須である露光後ベークの工程では、１００℃～１５０℃のベークが必須である。この時Ｔｇが低いとパターンの劣化がおこってしまう。したがってＴｇが高い本発明にかかる重合体を用いた本発明のレジスト組成物は解像度の高いレジストパターンを形成できる。

（試験例１）

モノマー１とテトラヒドロピラニルを重合しコポリマーを得た。このコポリマーは実施例１で用いたレジスト４と全く同じのものである。これを用い実施例１と同様な方法でレジストを調製した。また、実施例１と同様の方法で、モノマー２とテトラヒドロピラニルのコポリマーを重合し、比較レジストを調整した。これらのレジストを用い実施例１と同様の方法で露光とプロセスを行い、レジストパターンを得た。

【０１００】

この結果、モノマー１とのコポリマーを用いたレジストでは０．１５μｍＬ／Ｓが解像していたが、モノマー２とのコポリマーではパターンが流れていて０．３μｍＬ／Ｓ程度しか解像していなかった。これは、モノマー１とのコポリマーに比べモノマー２とのコポリマーではＴｇが低いため露光後ぺ一クの最中にゴム状態になり、パターンが流動化したためである。

（試験例２）

モノマー５とテトラヒドロピラニルを５０：５０ｍｏｌ％で重合し、コポリマーを得た。重合方法は実施例１と同様である。これを用い実施例１と同様な方法でレジストを調製した。また、実施例１と同様の方法で、モノマー６とテトラヒドロピラニルのコポリマーを５０：５０ｍｏｌ％で重合し、比較レジストを調製した。これらのレジストを用い実施例１と同様の方法で露光とプロセスを行い、レジストパターンを得た。

【０１０１】

この結果、モノマー５とのコポリマーを用いたレジストでは０．１６μｍＬ／Ｓを５．２ｍＪ／ｃｍ$^2$で解像していた。モノマーとのコポリマーを用いたレジストではパターンが流れていて０．４μｍＬ／Ｓ程度しか解像していなかった。

【０１０２】

これは、モノマー５とのコポリマーに比べモノマー６とのコポリマーではＴｇが低いため露光後ベークの最中にゴム状態になり、パターンが流動化したためである。

（試験例３）

モノマー７とテトラヒドロピラニルを５０：５０ｍｏｌ％で重合し、コポリマーを得た。重合方法は実施例１と同様である。これを用い実施例１と同様な方法でレジストを調製した。また、実施例１と同様の方法で、モノマー８とテトラヒドロピラニルのコポリマーを５０：５０ｍｏｌ％で重合し、比較レジストを調製した。これらのレジストを用い実施例１と同様の方法で露光とプロセスを行い、レジストパターンを得た。

【０１０３】

この結果、モノマー７とのコポリマーを用いたレジストでは０．１６μｍＬ／Ｓを５．２ｍＪ／ｃｍ$^2$で解像していた。モノマー８とのコポリマーを用いたレジストではパターンが流れていて０．４μｍＬ／Ｓ程度しか解像していなかった。

【０１０４】

これは、モノマー７とのコポリマーに比べ、モノマー８とのコポリマーではＴｇが低いため露光後ベークの最中にゴム状態になり、パターンが流動化したためである。

（実施例１２～実施例１３、比較例６）

［原料の合成］

１，３－ジヒドロキシアダマンタン１ｍｏｌを，酸化剤として$CrO_3$、酢酸－無水酢酸溶液中で加熱撹拌し、８時間反応後、反応液を中和し、ヒドロキシアダマンタンのポリヒドロキシル化化合物混合体を得た。この混合体を高速液体クロマトグラフィーで分取したところ、１，３，５－トリヒドロキシアダマンタンを得た。

【０１０５】

１，３，５－トリヒドロキシアダマンタンをメチレンクロリドに溶解し、トリメチルアミンを少量加え、トリメチルシリルクロリドを当モル量加え、室温で反応させた。反応物を高速液体クロマトグラフィーで分取したところ、１，３－ジヒドロキシ－５－トリメチルシロキシアダマンタンを得た。

【０１０６】

１，３－ジカルボキシアダマンタンを、同様にして酸化、分取し、１，３－ジカルボキシ－５－ヒドロキシアダマンタンを得た。

【０１０７】

化合物１，３－ジカルボキシ－５－ヒドロキシアダマンタンをＴＨＦに溶解し、過剰量のチオニルクロライドと共に４時間環流反応させ、余剰チオニルクロライトと溶媒を留去して１，３－ジカルボキシ－５－ヒドロキシアダマンタンの酸クロリド化合物、１，３－ジクロロホルミル－５－ヒドロキシアダマンタンを得た。

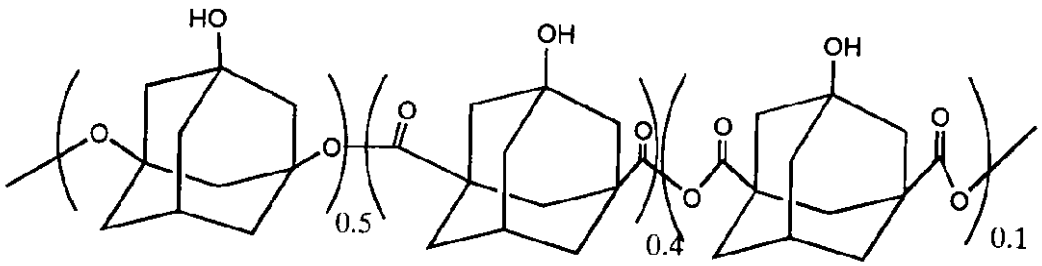
【０１０８】

１，３－ジクロロホルミル－５－ヒドロキシアダマンタンをメチレンクロリドに溶解し、トリメチルアミンを少量加え、トリメチルシリルクロリドを当モル量加え、室温で反応させた。１，３－ジクロロホルミル－５－トリメチルシロキシアダマンタンを得た。

［高分子の合成］

１，３－ジヒドロキシ－５－トリメチルシロキシアダマンタンを０．０５ｍｏｌをＴＨＦに溶解し、化合物１，３－ジクロロホルミル－５－トリメチルシロキシアダマンタンを０．０４０ｍｏｌをこれに加え、さらに化合物１，３－ジカルボキシ－５－ヒドロキシアダマンタンを０．０１０ｍｏｌ加えた。温度を室温に保ち、撹拌し０．１ｍｏｌのトリエチルアミンのＴＨＦ溶液を徐々に滴下した。２時間撹拌し、その後、室温でさらに２時間撹拌した後、反応液をろ別した。水中に徐々に反応液を滴下し、再沈した。これを再びＴＨＦに溶解しテトラブチルアンモニウムフルオライド（ＴＢＡＦ）を加えて、トリメチルシリルを脱離し、水中に徐々、に反応液を滴下し、再沈した。それによりエステルオリゴマー（ポリ酸無水物を合む）１を得た。分子量は４０００であった。エステルオリゴマー１の化学式は下記の通りである。

【化４２】

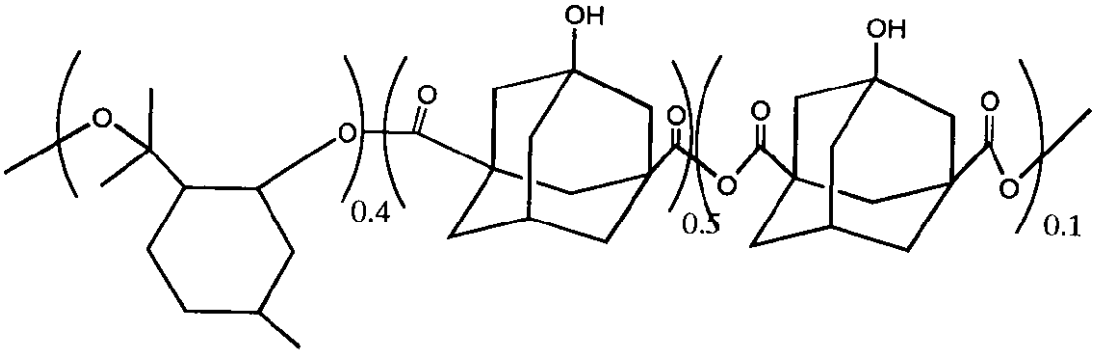



エステルオリゴマー１

１，３－ジクロロホルミル－５－トリメチルシロキシアダマンタンを０．０５ｍｏｌをＴ

ＨＦに溶解し、メンタンジオールを０．０４０ｍｏｌをこれに加え、さらに化合物１，３－ジカルボキシ－５－ヒドロキシアダマンタンを０．０１０ｍｏｌ加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、０．１ｍｏｌのトリエチルアミンのＴＨＦ溶液を徐々に滴下した。２時間攪拌し、その後、室温でさらに２時間攪拌した後、反応液をろ別した。水中に徐々に反応液を滴下し、再沈した。これを再びＴＨＦに溶解しＴＢＡＦを加えて、トリメチルシリルを脱離し、水中に徐々に反応液を滴下し、再沈した。エステルオリゴマー（ポリ酸無水物合む）２を得た。分子量は３５００であった。エステルオリゴマー２の化学式を下記に示す。

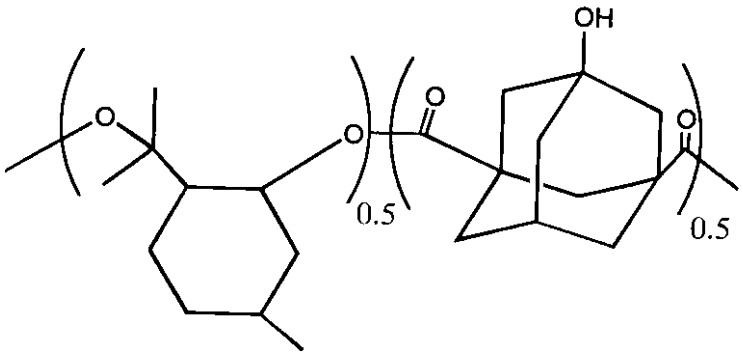
【化４３】




エステルオリゴマー２

１，３－ジクロロホルミル－５－トリメチルシロキシアダマンタン０．０５ｍｏｌをＴＨＦに溶解し、メンタンジオールを０．０５０ｍｏｌをこれに加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、０．１ｍｏｌのトリエチルアミンのＴＨＦ溶液を徐々に滴下した。２時間攪拌し、その後、室温でさらに４時間攪拌した後、反応液をろ別した。水中に徐々に反応液を滴下し、再沈した。これを再びＴＨＦに溶解しＴＢＡＦを加えて、トリメチルシリルを脱離し、水中に徐々に反応液を滴下し，再沈した、エステルオリゴマー３を得た。分子量は３０００であった。エステルオリゴマー３の化学式を下記に示す。

【化４４】




エステルオリゴマー３

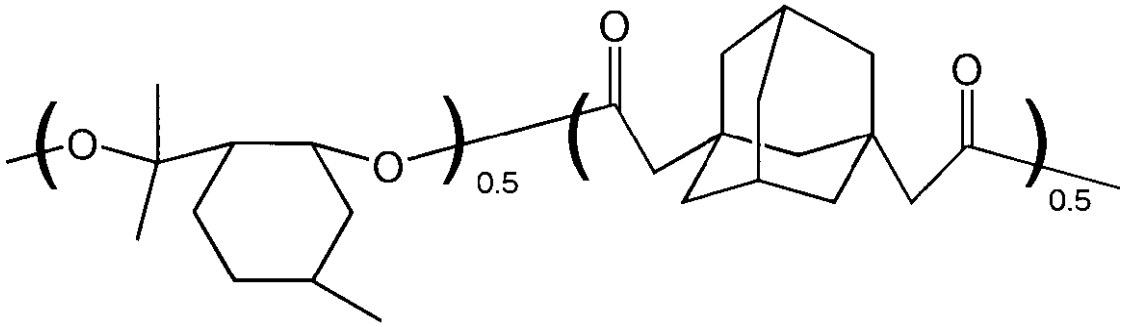
［比較ポリマーの合成］

［比較エステルオリゴマーの合成］

１，３－ジアセチルクロリドアダマンタン０．０５ｍｏｌをＴＨＦに溶解し，メンタンジオール０．０５ｍｏｌをこれに加えた。温度を室温に保ち攪拌し、０．１ｍｏｌのトリエチルアミンのＴＨＦ溶液を徐々に滴下した。２時間攪拌し、その後、室温でさらに２時間

攪拌した後、反応液をろ別した。水中に徐々に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに水－アセトン系溶媒で、再沈し、比較エステルオリゴマーＡを得た。比較エステルオリゴマーＡの化学式を下記に示す。

【化４５】




比較エステルオリゴマーA

［溶解抑止剤の合成］

０．１モル当量のβ－ナフトールノボラックをＴＨＦに溶解し、水素化ナトリウム０．１ｍｏｌの存在下充分な量のジ－ｔ－ブチル２炭酸エステルと室温で６時間攪拌した後、反応液を水と混合して酢酸エチルで抽出することで、分子量３，０００のｔ－ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック（ｔＢｏｃＮＮ）を合成した。なお、ここでｔＢｏｃＮＮにおけるトフトキジカルボニルの導入率は、全水酸基の１００ｍｏｌ％であった。

【０１０９】

マロン酸tert－ブチルに等モル量の水素化ナトリウムをＴＨＦ中で加え、ブロモメチルアダマンチルケトンを加え、３時間攪拌した。生成した塩をろ別し、溶液を濃縮して、ジ－tert－ブチル２－（（１－アダマンチル）カルボニルメチル）マロネート（ＡＤＴＢ）を得た。

【０１１０】

１－ナフトールをシュウ酸触媒下で、グリオキシル酸と縮合し、ノボラック化合物を得た。これをジヒドロピランに溶解し、触媒量の塩酸を加え、ピラニル化ノボラック化合物（ＮＶ４ＴＨＰ）を得た。

［レジストの調製及びレジストパターンの形成］

上述した通り合成した高分子化合物、溶解抑止剤及び光酸発生剤としてみどり化学製ＴＰＳ－１０５、またははＮＡＩ－１０５を、表８に示す処方にしたがってシクロヘキサノンに溶解させ、実施例１２～１６のレジストのワニスを調製した。一方、比較レジストとして光酸発生剤としてＴＰＳ－１０５を配合したレジストのワニスを併せて表８のように比較例６のワニス調製した。

【表８】

| | オリゴマー記号<br>(%) | 添加剤記号<br>(%) | 酸発生剤<br>(%) |
|---|---|---|---|
| 実施例１２ | ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰ1<br>(９９) | － | ＴＰＳ－１０５<br>(１) |
| 実施例１３ | ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰ1<br>(７９) | ＡＤＴＢ<br>(２０) | ＮＡＩ－１０５<br>(１) |
| 実施例１４ | ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰ1<br>(７９) | ＮＶ４ＴＨＰ<br>(２０) | ＮＡＩ－１０５<br>(１) |
| 実施例１５ | ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰ2<br>(９９) | － | ＮＡＩ－１０５<br>(１) |
| 実施例１６ | ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰ3<br>(９９) | － | ＮＡＩ－１０５<br>(１) |
| 比較例６ | 比較ｴｽﾃﾙｵﾘｺﾞﾏｰA<br>(９９) | － | ＮＡＩ－１０５<br>(１) |

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウエハ上に回転塗布して厚さ０．３μｍのレジスト膜を成膜し、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光を光源としたＮＡ＝０．５５のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて１１０℃で２分のベーキング処理を施した後、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（ＴＭＡＨ）とイソプロピルアルコールの混合溶液で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した、このときの感度及び解像度を表９に示す。

【表９】

| | 感度（mJ/cm²） | 解像性（μｍ L/S） | 問題点など |
|---|---|---|---|
| 実施例１２ | １４ | ０．１５ | パターン形状良好 |
| 実施例１３ | １２ | ０．１４ | パターン形状良好 |
| 実施例１４ | ２２ | ０．１５ | パターン形状良好 |
| 実施例１５ | １５ | ０．１４ | パターン形状良好 |
| 実施例１６ | ２０ | ０．１５ | パターン形状良好 |
| 比較例６ | １３ | ０．１５ | パターン剥がれ大 |

表９に示される通り、実施例１２～１６のレジストにおいては、いずれも高い感度で解像性の良好なレジストパターンが形成されており、波長１９３ｎｍの光に対する透明性、アルカリ現像性とも優れていることがわかる。一方比較例６のレジストでは、解像性の良好なレジストバターンが形成されていないこともわかり、さらに剥がれやすい等の問題があることがわかった。

【０１１１】

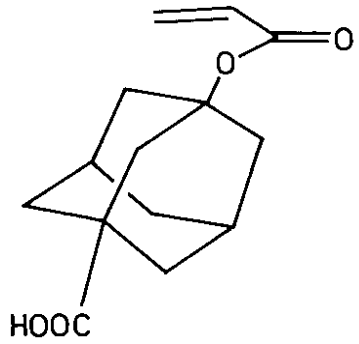
さらにこれらのレジストについて、$CF_4$ プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した。この結果、ポリヒドロキシスチレン樹脂をベース樹脂とするレジストのエッチング速度を１．０としたとき、比較例６のエッチング速度は１．０、実施例１２～１６のレジストのエッチング速度は０．９～１．２であり、いずれも高いドライエッチング耐性を有していることが確認された。

（実施例１７～１９）

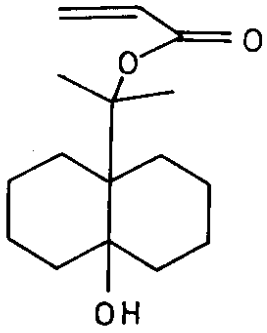
下記式　化４６および化４７に示されるモノマーを２：８でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏ

ｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例１７の樹脂を得た。分子量は１２０００であった。

【化４６】

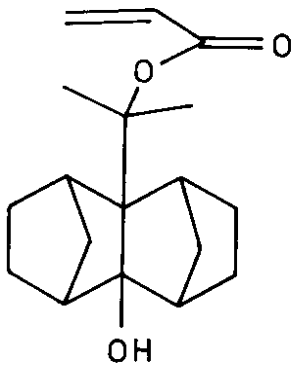



【化４７】

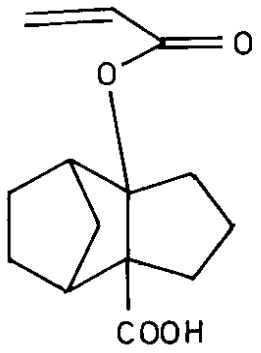



下記式　化４８、化４９および化５０に示されるモノマーとを７：２：１でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例１８の樹脂を得た。分子量は分布の広い４万７千と、ポリマーが一部三次元架橋化していることが推定される。

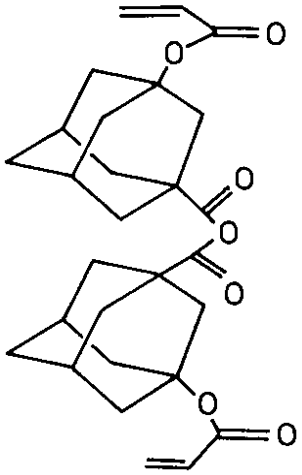
【化４８】




【化４９】

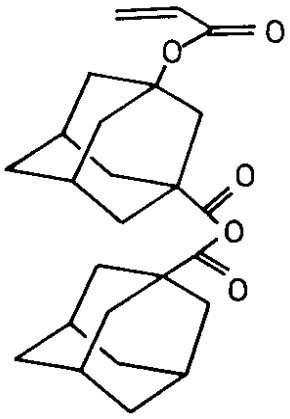



【化５０】

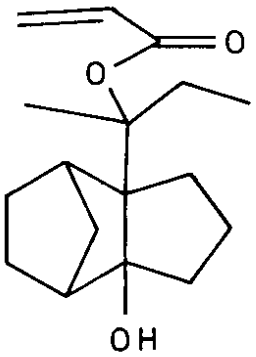



下記式　化５１、化５２に示されるモノマーとを６：４ＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例１９の樹脂を得た。分子量は１万７千であった。

【化５１】




【化５２】



上述した通り合成した実施例１７～１９の重合体に、光酸発生剤としてみどり化学製ＴＰＳ－１０５を１重量部加え、シクロヘキサノンに溶解させ、ろ過して実施例１７～１９のレジストのワニスを調製した。

【０１１２】

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウェハ上に回転塗布して厚さ０．３μｍのレジスト膜を成膜し、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光を光源としたＮＡ０．５４のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて１１０℃で２分のベーキング処理を施した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（ＴＭＡＨ）で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの感度、解像度を表１０に示す。

【表１０】

| レジスト | 感度（mJ/cm²） | 解像度（μｍ L/S） |
|---|---|---|
| 実施例１７ | １３ | ０．１５ |
| 実施例１８ | １２ | ０．１４ |
| 実施例１９ | １２ | ０．１４ |

表１０に示される通り、実施例１７～１９のレジストにおいては、いずれも高い感度で解像性の良好なレジストパターンが形成されており、波長１９３ｎｍの光に対する透明性、アルカリ現像性とも優れていることが判る。

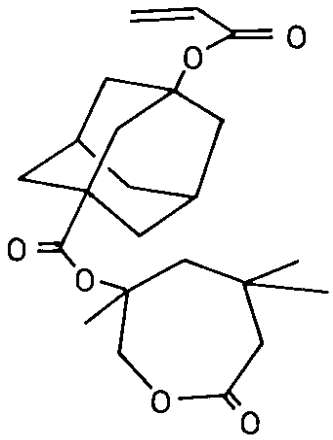
【０１１３】

さらにこれらのレジストについて、$CF_4$ プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した。この結果、ノボラック樹脂をベース樹脂とするレジストのエッチング速度を１．０としたとき、比較例６のレジストのエッチング速度が１．２であるのに対し、実施例１７～１９のレジストのエッチング速度は０．９～１．０であり、いずれも高いドライエッチング耐性を有していることが確認された。

（実施例２０，２１）

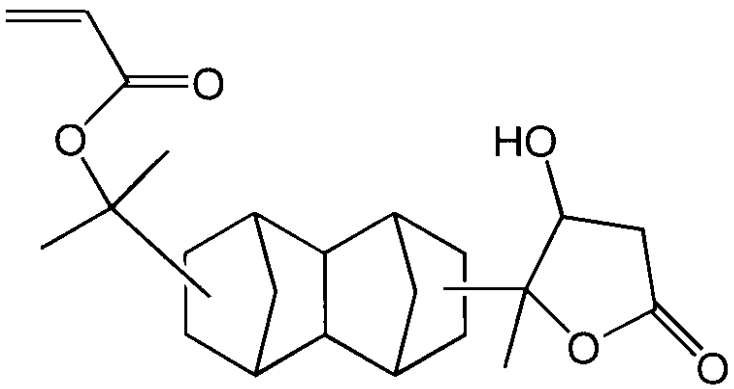
下記式　化５３および化４７に示されるモノマーを４：６でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例２０の樹脂を得た。分子量は１００００であった。

【化５３】



化４８および、下記式　化５４に示されるモノマーとを６：４でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例２１の樹脂を得た。分子量は１万２千であった。

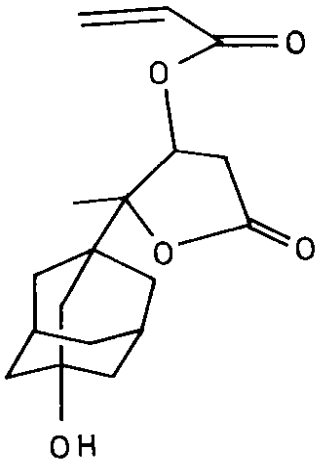
【化５４】



（実施例２２，２３）

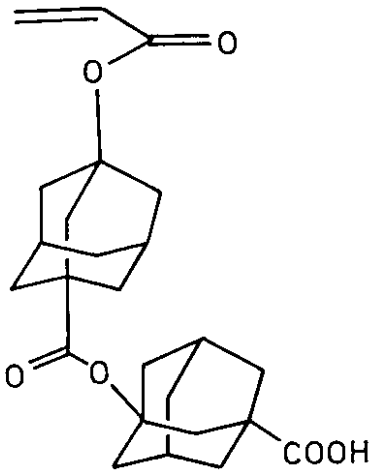
下記式　化５５および化４７に示されるモノマーを４：６でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例２２の重合体を得た。分子量は６０００であった。

【化５５】



下記式　化５６、化４８に示されるモノマーとを２：８でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し実施例２３の樹脂を得た。分子量は７千５００であった。

【化５６】



上述した通り合成した実施例２０～２３の高分子化合物に、光酸発生剤としてみどり化学製ＴＰＳ－１０５を１重量部加え、シクロヘキサノンに溶解させ、ろ過して実施例２０～２３のレジストのワニスを調製した。

【０１１４】

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウェハ上に回転塗布して厚さ０．３μｍのレジスト膜を成膜し、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光を光源としたＮＡ０．５５のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて１１０℃で２分のベーキング処理を施した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（ＴＭＡＨ）で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの感度、解像度を表１１に示す。

【表１１】

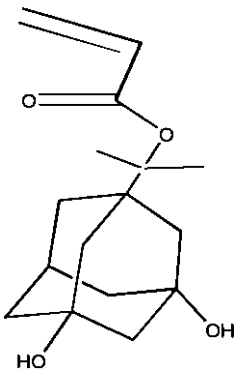
| レジスト | 感度（mJ/cm²） | 解像度（μm L/S） |
|---|---|---|
| 実施例２０ | １０ | ０．１４ |
| 実施例２１ | １１ | ０．１４ |
| 実施例２２ | １５ | ０．１４ |
| 実施例２３ | １３ | ０．１４ |

表１１に示される通り、実施例２０～２３のレジストにおいて$CF_4$プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した場合にもエッチング耐性はノボラック樹脂の０．８～１．０倍であることが確認された。

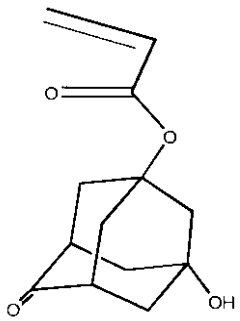
（実施例２４，２５、比較例７）

下記式　化５７および化５８に示されるモノマーを４：６でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、乾燥し実施例２４の樹脂を得た。分子量は６０００であった。

【化５７】

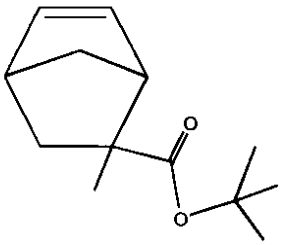



【化５８】

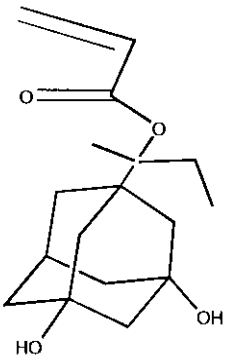



化５９および、化６０に示されるモノマーと、無水マレイン酸を３．５：３：３．５でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、乾燥し実施例２１の樹脂を得た。分子量は５５００であった。

【化５９】



【化６０】



また、比較例７として、化５９に示されるモノマーと２－アクロイルオキシ－７－ヒドロキシメチルトリシクロデカンと無水マレイン酸を3.5:3:3.5でＴＨＦ中で混合し、１０ｍｏｌ％のＡＩＢＮを加え６０℃で４０時間、共重合した。この反応液をヘキサン中に滴下し、ろ別、感光し比較例の樹脂７を得た。分子量は９０００であった。

【０１１５】

上述した通り合成した実施例２４～２５、比較例７の高分子化合物に、光酸発生剤としてみどり化学製ＴＰＳ－１０５を１重量部加え、シクロヘキサノンに溶解させ、ろ過して実施例２４～２５のレジストのワニスを調製した。

【０１１６】

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウェハ上に回転塗布して厚さ０．３μｍのレジスト膜を成膜し、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光を光源としたＮＡ０．５５のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて１１０℃で２分のベーキング処理を施した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（ＴＭＡＨ）で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの感度、解像度を表１２に示す。

【表１２】

| | 感度 (mJ/cm²) | 解像性 (μmL／S) | 問題点など |
|---|---|---|---|
| 実施例２４ | １２ | ０．１４ | パターン形状良好 |
| 実施例２５ | １７ | ０．１３ | パターン形状良好 |
| 比較例７ | ５５ | ０．５ | スカム多い |

表１２に示される通り、やはりここでも無水マレイン酸と、本発明の樹脂構造の組み合わせが、格段に良い効果を与えることがわかる。実施例２４～２５のレジストにおいてＣＦ

$_4$プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した場合にもエッチング耐性はノボラック樹脂の０．８～１．０倍であることが確認された。

【０１１７】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明のレジスト用樹脂、レジスト組成物及びパターン形成方法によれば、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で解像性の良好なレジストパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　後河内　透
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝　研究開発センター内
(72)発明者　沖野　剛史
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝　研究開発センター内
(72)発明者　信田　直美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝　研究開発センター内
(72)発明者　斎藤　聡
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝　研究開発センター内

審査官　中澤　俊彦

(56)参考文献　特開平１０－２３９８４７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１２０６０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０３８６２８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１０９６３２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２３１５４１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７５８４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１２２２９５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３３８１４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１３６１６５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/039
C08G 63/00
C08L 67/00
H01L 21/027