

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4418634号
(P4418634)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 319/06	(2006.01)	C07D 319/06
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004 501
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039 601
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30 502R

請求項の数 3 (全 74 頁)

(21) 出願番号	特願2003-27161 (P2003-27161)
(22) 出願日	平成15年2月4日(2003.2.4)
(65) 公開番号	特開2004-238304 (P2004-238304A)
(43) 公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)
審査請求日	平成17年4月15日(2005.4.15)

(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(72) 発明者	藤森 亨 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 深野 留香

最終頁に続く

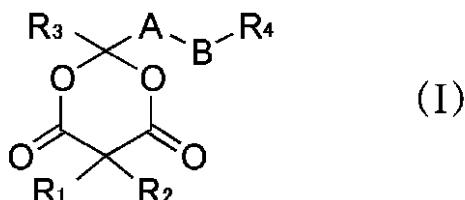
(54) 【発明の名称】 化合物、該化合物を含有するポジ型レジスト組成物及び該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(I)で表される化合物。

【化 1】



10

一般式(I)中、

R₁及びR₂は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有さないアルキル基、シクロアルキル基で置換されているアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。R₁とR₂とは、結合して置換基を有さない3~8員環を形成してもよい。また、R₁とR₂とは、一緒になって二重結合でアダマンタン環と結合する置換基となってもよい。

R₃及びR₄は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有さないアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基、アルキル基で置換されているアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。

20

Aは、置換基を有さない炭素数1～8のアルキレン基を表す。

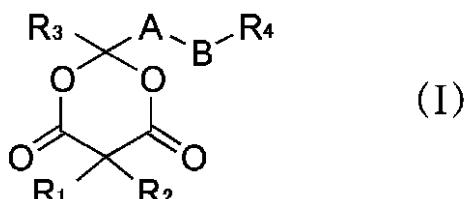
Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。

【請求項2】

- (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) アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂及び
 (C) 下記一般式(I)で表される化合物
 を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化2】

10



一般式(I)中、

R₁及びR₂は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有さないアルキル基、シクロアルキル基で置換されているアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。R₁とR₂とは、結合して置換基を有さない3～8員環を形成してもよい。また、R₁とR₂とは、一緒になって二重結合でアダマンタン環と結合する置換基となってもよい。

20

R₃及びR₄は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有さないアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基、アルキル基で置換されているアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。

Aは、置換基を有さない炭素数1～8のアルキレン基を表す。

Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。

【請求項3】

請求項2に記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型レジスト組成物に好適に用いられる化合物及び該化合物を含有するポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線などの露光光源、および電子線などによる照射源とする場合に特に適したポジ型レジスト組成物に好適に用いられる化合物及び該化合物を含有するポジ型レジスト組成物に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

特許文献1(米国特許第4491628号明細書)には、光酸発生剤と酸分解性基で保護されたポリマーとを含有し、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、基板上にパターンを形成させる化学增幅型レジスト組成物が開示されている。

特許文献2(特開平2-161436号公報)には、アルコキシアルコキシ(アセタール)基にて保護されたPHS樹脂、トリアジン系光酸発生剤及びアミンを含有するレジスト組成物が開示されている。

特許文献3(特開平5-232706号公報)には、酸分解性基で保護されたPHS樹脂、光酸発生剤及び含窒素塩基性化合物を含有するレジスト組成物が開示されている。

50

また、特許文献4（特開平7-191463号公報）には、アダマンチル基を含む化学増幅型レジストに於いて、カルボニル基を有する脂肪族エステルを添加することが開示されている。

しかしながら、従来のレジストでは、コンタクトホールの真円性向上、矩形なプロファイルに問題があり、これらの改良が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第4491628号明細書

【特許文献2】

特開平2-161436号公報

10

【特許文献3】

特開平5-232706号公報

【特許文献4】

特開平7-191463号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、コンタクトホールの真円性向上、矩形なプロファイルの為にポジ型レジスト組成物に好適に用いられる化合物及び該化合物を含有する、コンタクトホールの真円性、プロファイルが改良されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0005】

20

【課題を解決するための手段】

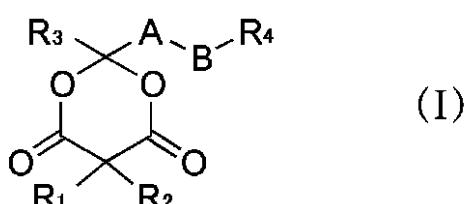
本発明は、下記構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0006】

(1) 下記一般式(I)で表される化合物。

【0007】

【化3】



30

【0008】

一般式(I)中、

R_1 及び R_2 は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有さないアルキル基、シクロアルキル基で置換されているアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。 R_1 と R_2 とは、結合して置換基を有さない3~8員環を形成してもよい。また、 R_1 と R_2 とは、一緒になって二重結合でアダマンタン環と結合する置換基となってもよい。

40

R_3 及び R_4 は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有さないアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基、アルキル基で置換されているアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。

Aは、置換基を有さない炭素数1~8のアルキレン基を表す。

Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。

【0009】

(2) (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)アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂及び

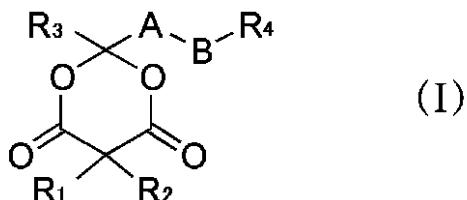
(C)下記一般式(I)で表される化合物

50

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

[0 0 1 0]

【化 4】



10

[0 0 1 1]

一般式(I)中、

R_1 及び R_2 は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有さないアルキル基、シクロアルキル基で置換されているアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。 R_1 と R_2 とは、結合して置換基を有さない3～8員環を形成してもよい。また、 R_1 と R_2 とは、一緒になって二重結合でアダマンタン環と結合する置換基となってもよい。

R_3 及び R_4 は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有さないアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基、アルキル基で置換されているアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。

Aは、置換基を有さない炭素数1～8のアルキレン基を表す。

B は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

(3) (2)に記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

[0 0 1 2]

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

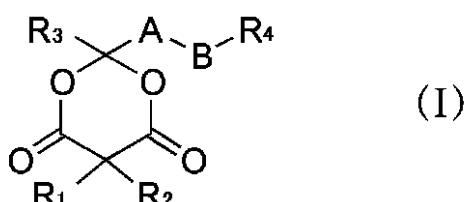
本発明は、一般式(Ⅰ)で表される化合物に関するものであるが、その他の事項についても参考の為に記載した。

〔 0 0 1 3 〕

(C) 下記一般式(I)で表される化合物

[0 0 1 4]

【化 5】



40

[0 0 1 5]

一般式(I)中、

R_1 及び R_2 は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有さないアルキル基、シクロアルキル基で置換されているアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。 R_1 と R_2 とは、結合して置換基を有さない3～8員環を形成してもよい。また、 R_1 と R_2 とは、一緒になつて二重結合でアダマンタン環と結合する置換基となつてもよい。

R_3 及び R_4 は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有さないアルキル基、置換基を有さないシクロアルキル基、置換基を有さないアリール基、アルキル基で置換されているアリール基又は置換基を有さないアラルキル基を表す。

50

A は、置換基を有さない炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表す。

B は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

【 0 0 1 6 】

一般式(I)に於ける R_1 及び R_2 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

一般式(I)に於ける R_3 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 個の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

一般式(I)に於ける R_4 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 25 個の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

一般式(I)に於ける R_1 ~ R_4 のシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 個の単環型又は多環型のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、- ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

一般式(I)に於ける R_1 ~ R_4 のアリール基としては、炭素数 6 ~ 15 個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

一般式(I)に於ける R_1 ~ R_4 のアラルキル基としては、炭素数 7 ~ 12 個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等を挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

一般式(I)に於ける R_1 と R_2 が結合して形成する環としては、3 ~ 8員環が好ましく、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンに対応する環を挙げることができる。

一般式(I)に於ける R_1 と R_2 とが一緒になって形成する、二重結合で環と連結する置換基としては、例えば、酸素原子や硫黄原子等のヘテロ原子や環を構成する炭素原子とともに二重結合を形成する炭素原子を有する基を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

一般式(I)に於ける A のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 8 個の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

一般式(I)に於ける B のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

上記のR₁及びR₂のアルキル基、R₃及びR₄のアリール基は、更なる置換基を有していてもよい。

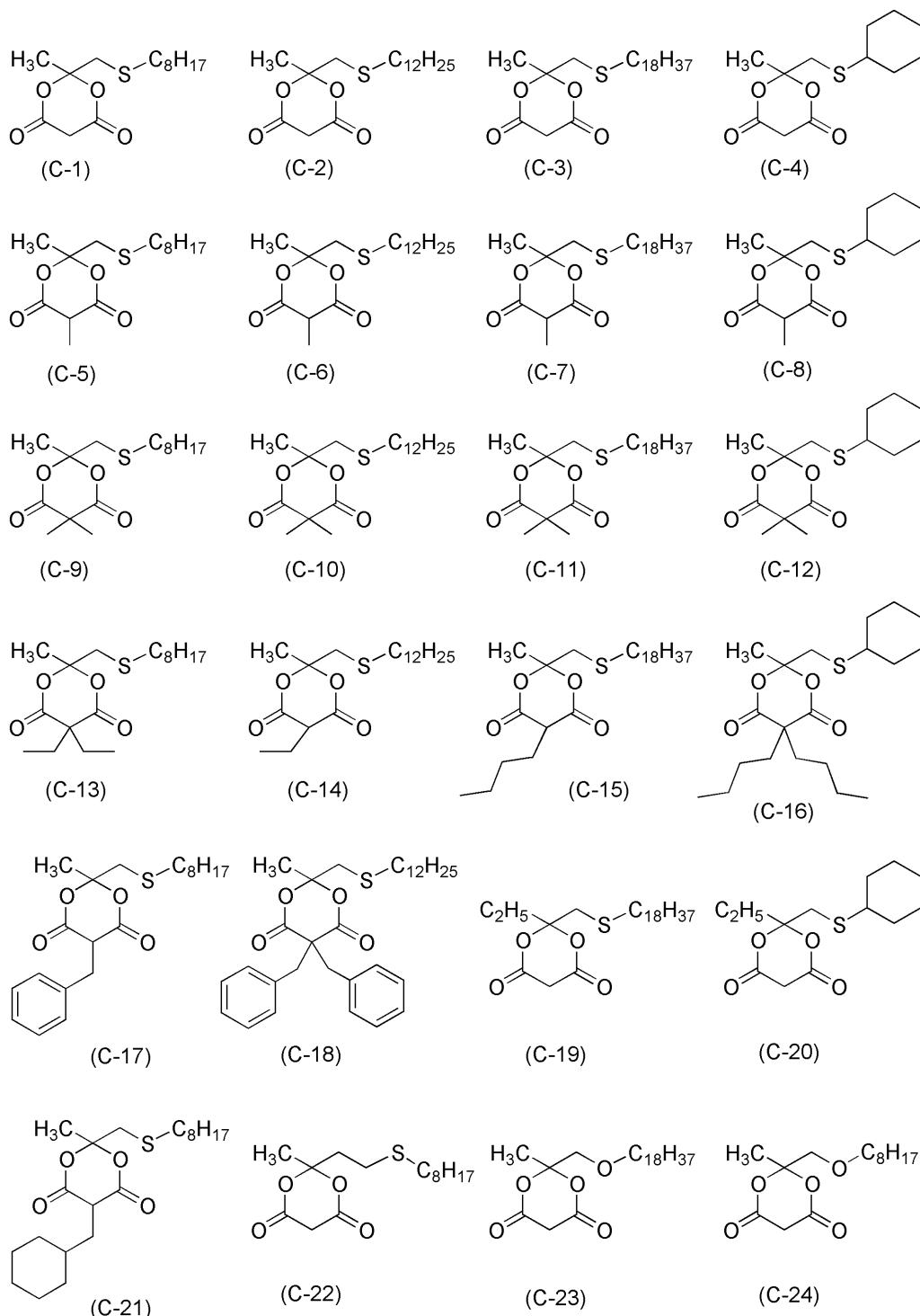
更なる置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基）等を挙げることができる。

【0026】

本発明で用いられる（C）一般式（I）で表される化合物としては、以下に示す化合物を好ましい具体例として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。

【0027】

【化6】



【0028】

【化7】

10

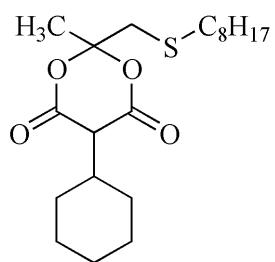
20

30

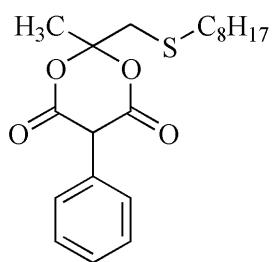
40

50

(C-25)

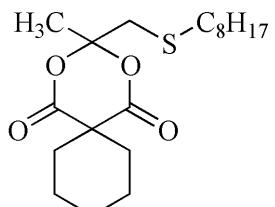


(C-26)

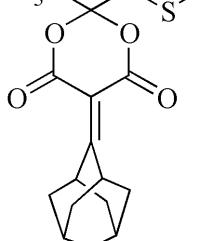


10

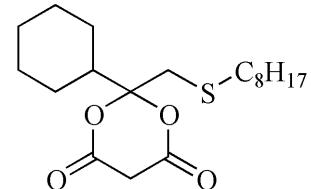
(C-27)



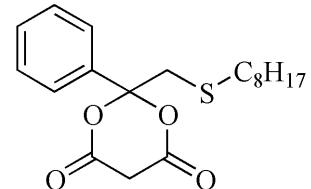
(C-28)



(C-29)

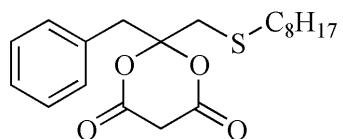


(C-30)

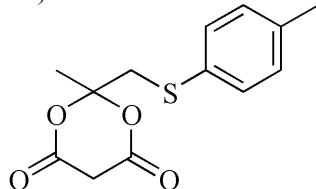


20

(C-31)

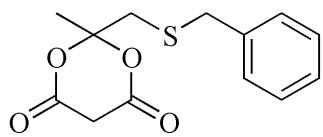


(C-32)



30

(C-33)



【 0 0 2 9 】

40

一般式 (I) で表される化合物は、対応するヘテロ原子含有ケトンを合成後、マロン酸誘導体とのカップリング反応によって合成することができる。また、必要に応じて更に置換反応等により置換基を導入し、合成することができる。

【 0 0 3 0 】

一般式 (I) で表される化合物は、ポジ型レジスト組成物に加えることにより、コントラクトホールの真円性を向上させることができ、プロファイルの底形状を改良することができる。

【 0 0 3 1 】

一般式 (I) で表される化合物のポジ型レジスト組成物中の含有量は、全固形分に対して、通常 0.01 ~ 20 質量 % であり、好ましくは 0.02 ~ 15 質量 % であり、特に好ま

50

しくは0.03~1.0質量%である。一般式(I)で表される化合物は、ポジ型レジスト組成物中に1種を用いても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

(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

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。）について以下に説明する。

本発明に於いて使用可能な酸発生剤としては、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活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を選択して使用することができる。

10

〔 0 0 3 3 〕

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、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、ジスルホン化合物を挙げることができる。

[0 0 3 4]

また、これらの活性光線又は放射線の照射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又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

20

[0 0 3 5]

さらに米国特許第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。

[0 0 3 6]

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

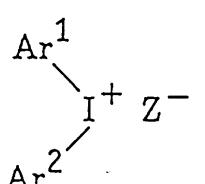
[0 0 3 7]

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

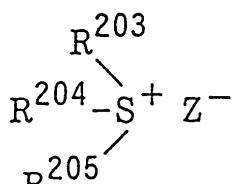
30

[0 0 3 8]

【化 8】



(PAG3)



(PAG4)

40

【 0 0 3 9 】

ここで式 A^r¹、A^r²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

〔 0 0 4 0 〕

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの

50

置換誘導体である。

好みの置換基としては、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、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0041】

Z^- は対アニオンを示し、例えば $B\text{F}_4^-$ 、 $A\text{sF}_6^-$ 、 $P\text{F}_6^-$ 、 $S\text{bF}_6^-$ 、 $S\text{iF}_6^{2-}$ 、 $C\text{lO}_4^-$ 、 $C\text{F}_3\text{SO}_3^-$ 等のパーカルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペントカ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。 10

【0042】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び $A\text{r}^1$ 、 $A\text{r}^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0043】

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。

【0044】

ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート。 20

【0045】

トリフェニルスルホニウムデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーカルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーカルオロノナンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムパーカルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-3,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート。 30

【0046】

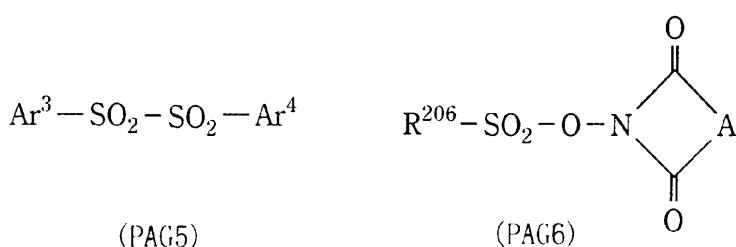
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0047】

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

【0048】

【化9】



【0049】

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。 50

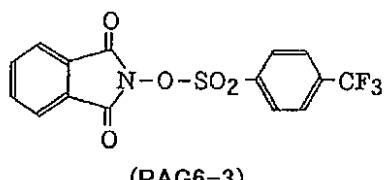
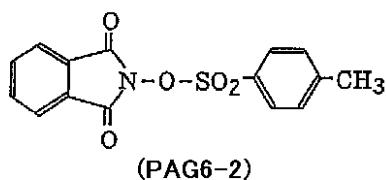
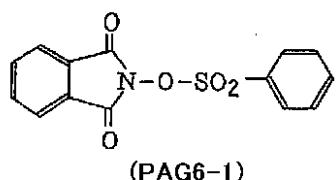
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

ビス(トリル)ジスルホン、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルホン、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ジスルホン、フェニル-4-イソプロピルフェニルジスルホン。

【0051】

【化10】



10

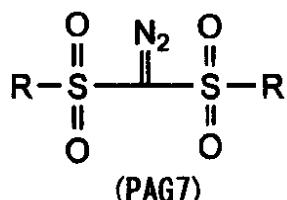
【0052】

20

(3) 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0053】

【化11】



30

【0054】

ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

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

【0055】

ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン。

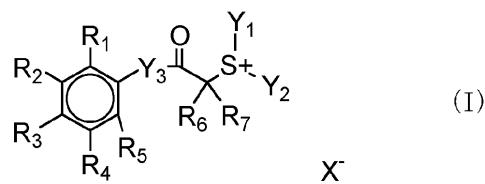
【0056】

(4) また、酸発生剤(A)として、下記一般式(I)で表されるフェナシルスルホニウム誘導体も使用することができる。

40

【0057】

【化12】



10

【0058】

一般式(I)中、

$R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

20

R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

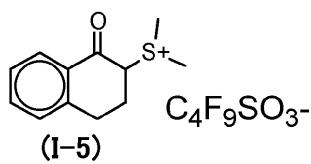
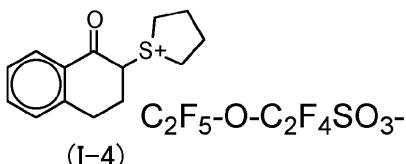
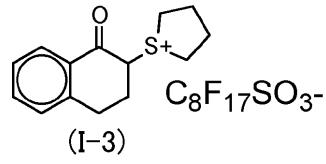
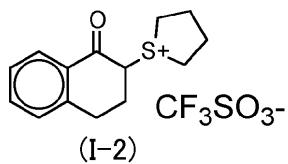
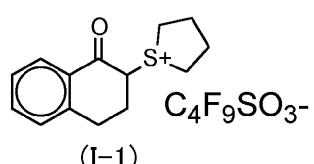
【0059】

以下に、上記式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

【化13】

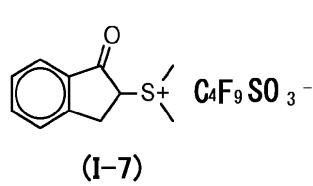
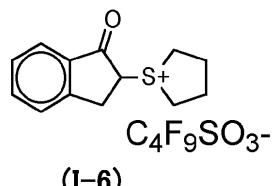
30



40

【0061】

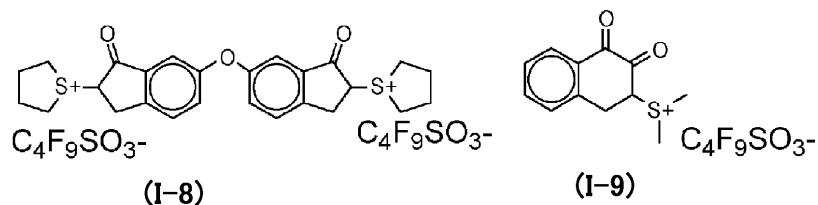
【化14】



【0062】

50

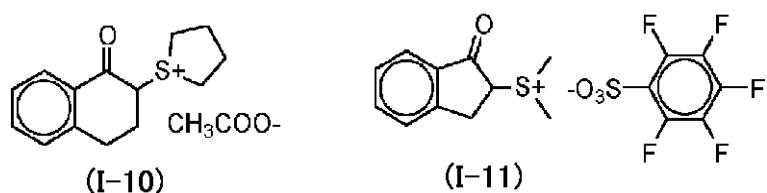
【化 1 5】



10

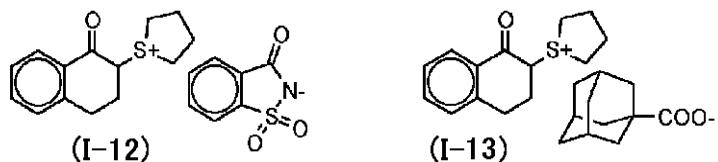
(0 0 6 3)

【化 1 6】



【 0 0 6 4 】

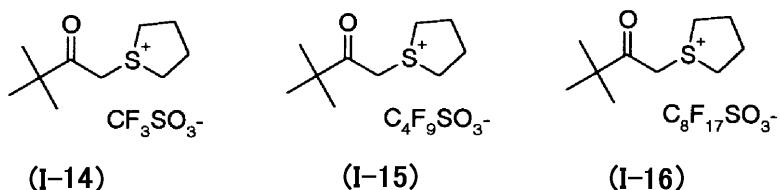
【化 1 7】



20

【 0 0 6 5 】

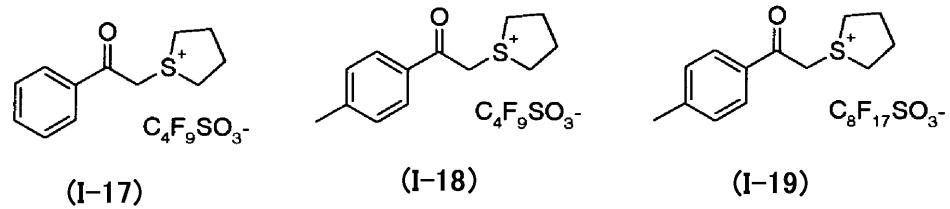
【化 1 8】



30

【 0 0 6 6 】

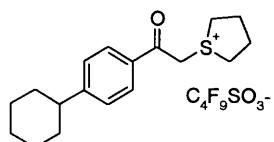
【化 1 9】



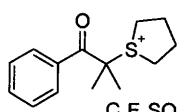
40

【 0 0 6 7 】

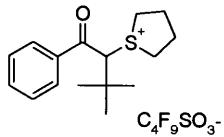
【化 20】



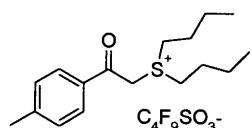
(I-20)



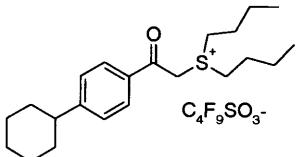
(I-21)



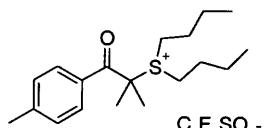
(I-22)



(I-23)



(I-24)



(I-25)

10

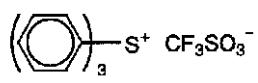
【0068】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する上記化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

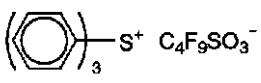
【0069】

【化21】

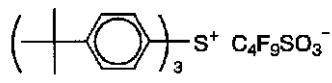
20



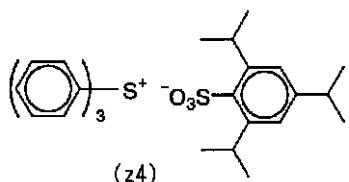
(z1)



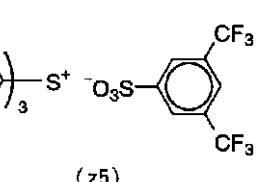
(z2)



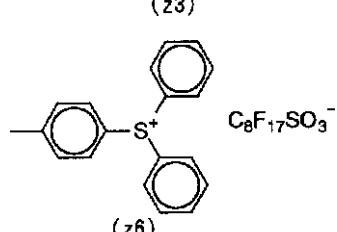
(z3)



(z4)

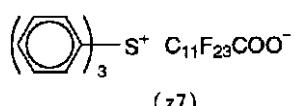


(z5)

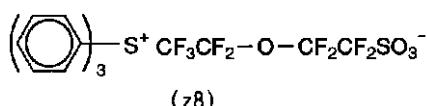


(z6)

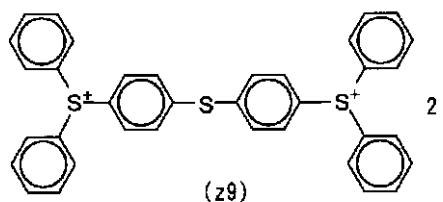
30



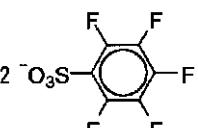
(z7)



(z8)



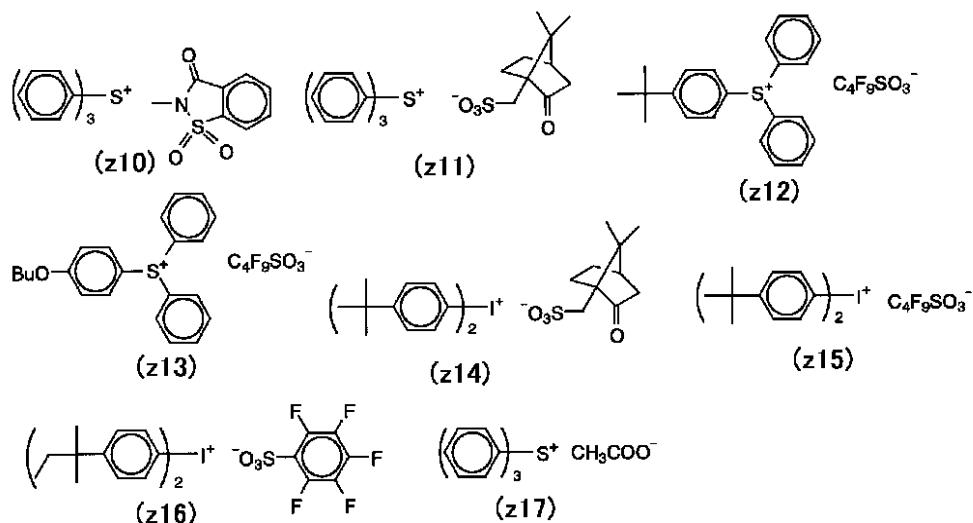
(z9)



40

【0070】

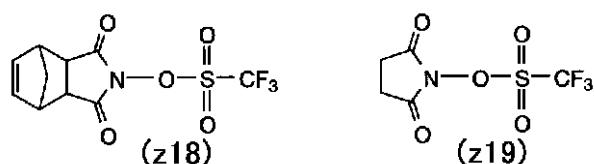
【化22】



10

【0 0 7 1】

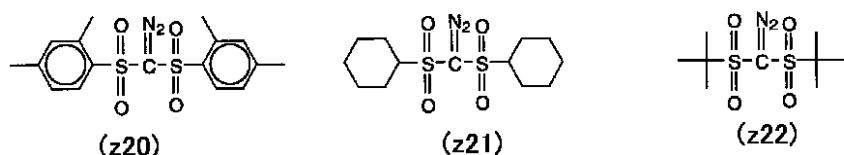
【化23】



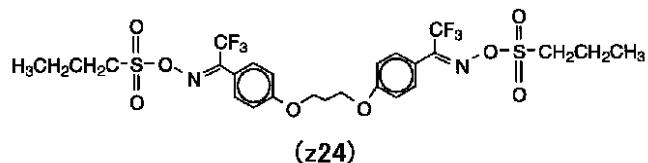
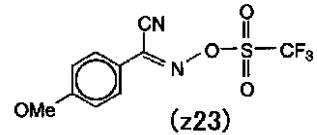
20

【0 0 7 2】

【化24】



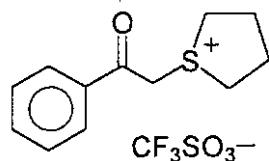
30



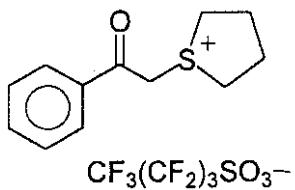
【0 0 7 3】

【化25】

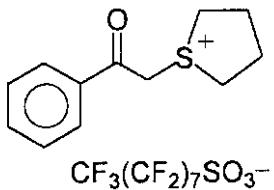
40



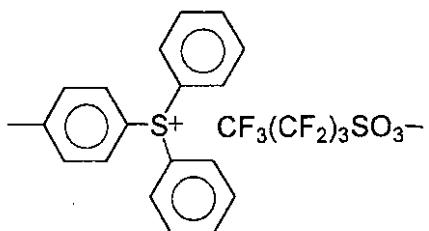
(z25)



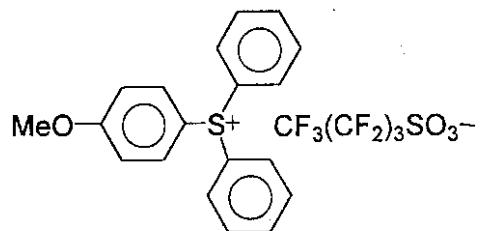
(z26)



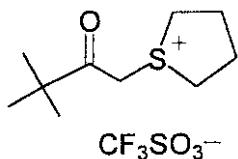
(z27)



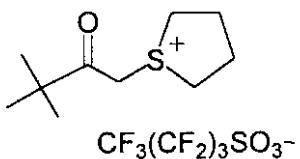
(z28)



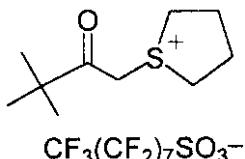
(z29)



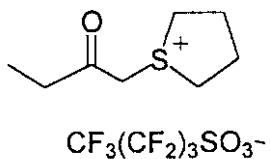
(z30)



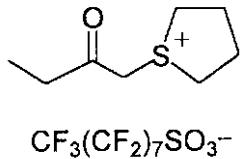
(z31)



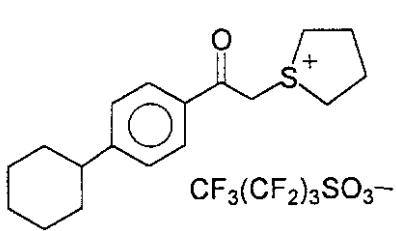
(z32)



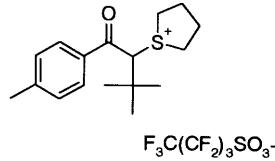
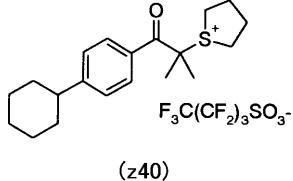
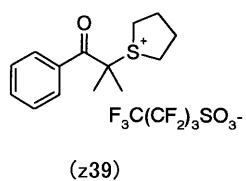
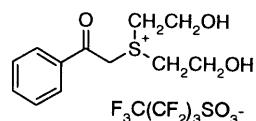
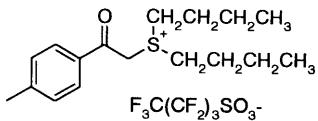
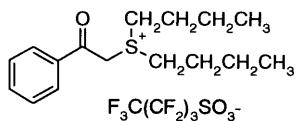
(z33)



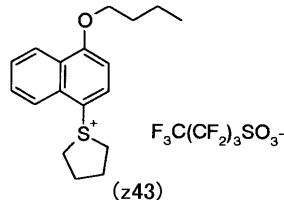
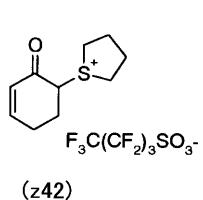
(z34)



【 0 0 7 4 】
【 化 2 6 】



10



20

【 0 0 7 5 】

(A) 成分の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【 0 0 7 6 】

(A) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

30

【 0 0 7 7 】

(B) アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂（「酸分解性樹脂」ともいう）

【 0 0 7 8 】

本発明のポジ型レジスト組成物に使用される(B)酸分解性樹脂は、露光がKrf光又は電子線による場合に、アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂であれば、何れでもよく、アルカリ可溶性部位としての官能基としては、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基が好ましい。

30

【 0 0 7 9 】

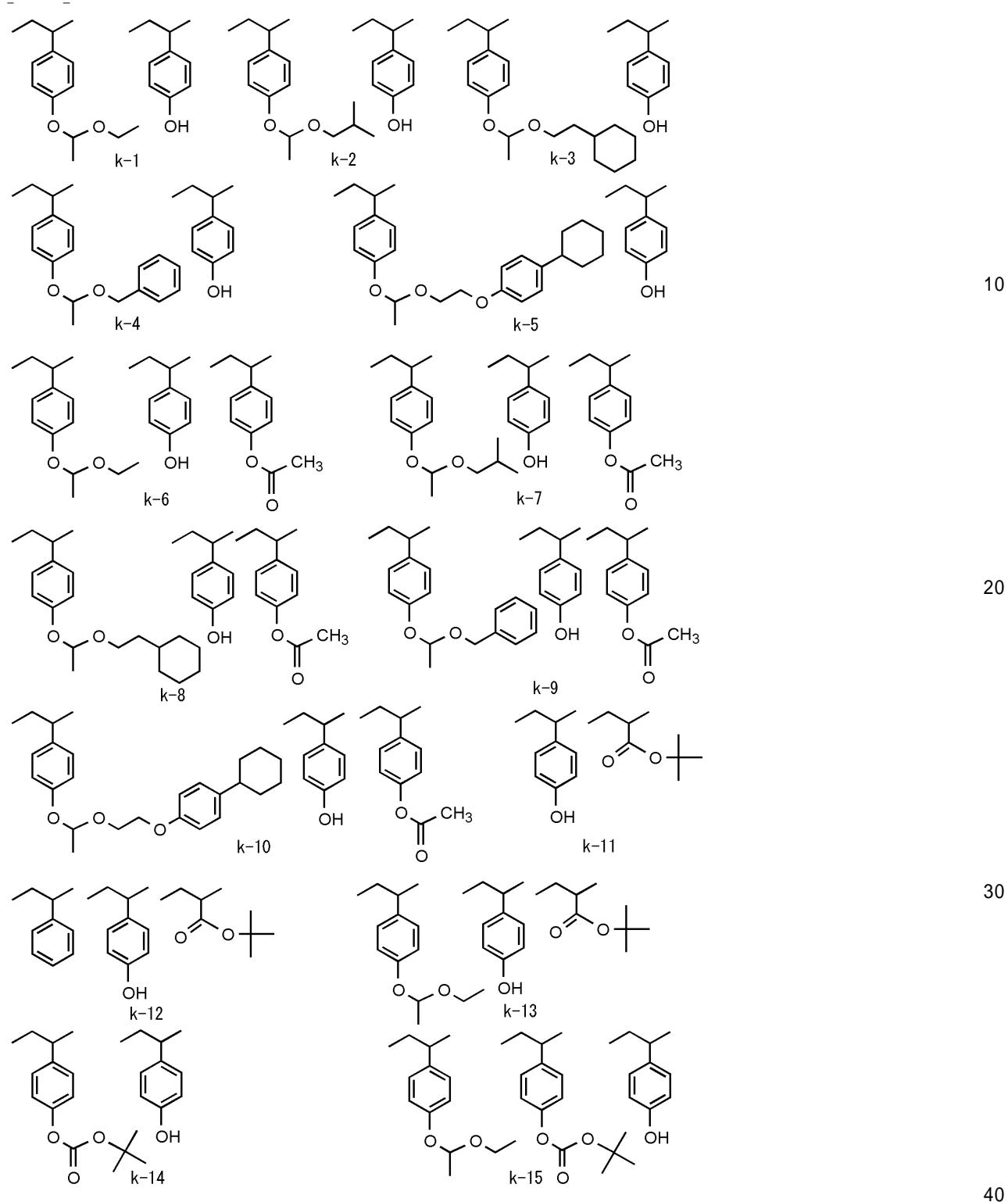
フェノール性水酸基構造を有し、アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂としては、p-ヒドロキシスチレンユニットを少なくとも有する樹脂が好ましく、さらに、ポリ-p-ヒドロキシスチレンの一部分を酸で分解し得る基で保護したものの、p-ヒドロキシスチレンとt-ブチルアクリレートとの共重合体、及びそれらの誘導体がより好ましい。

40

例えば、以下に挙げるような樹脂が適用可能である。

【 0 0 8 0 】

【化27】



【0081】

上記樹脂に於ける酸で分解し得る基を有する繰り返し単位としては、例えば、t - プトキシカルボニルオキシスチレン、1 - アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級エステル等を挙げることができる。

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。

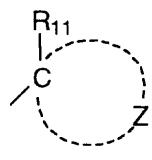
【0082】

また、本発明の(B)酸分解性樹脂は、露光がArF光による場合に、单環又は多環の脂

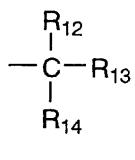
環炭化水素構造を有し、アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂であることが好ましく、一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式 (II-A B) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることがより好ましい。

【0083】

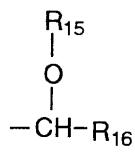
【化28】



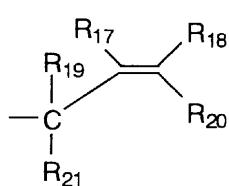
(pI)



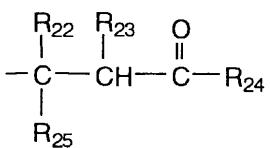
(pII)



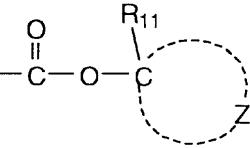
(pIII)



(pIV)



(pV)



(pVI)

10

20

【0084】

(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、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。

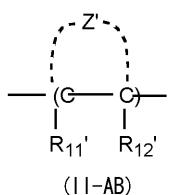
R₁₂ ~ R₁₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂ ~ R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R₁₇ ~ R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇ ~ R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁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。

R₂₂ ~ R₂₅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、R₂₂ ~ R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0085】

【化29】



(II-AB)

30

40

【0086】

式(II-AB)中：

R_{11'}、R_{12'}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

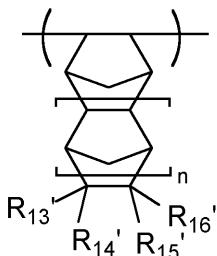
50

【0087】

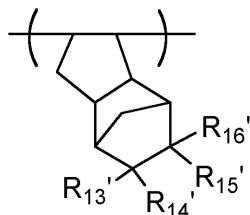
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0088】

【化30】



(II-A)



(II-B)

10

【0089】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2SO_2-$ 又は $-NH_2SO_2NH-$ を表す。
A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。

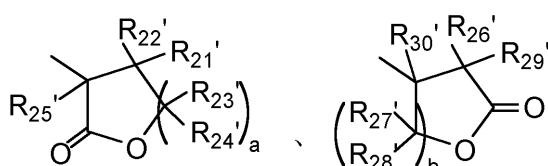
R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の-Y基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

-Y基；

【0090】

【化31】



20

30

40

【0091】

(-Y基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

【0092】

一般式(pI)～(pV)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、sec-ブチル基、t-ブチル基等

50

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)、アシリル基、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。

【0093】

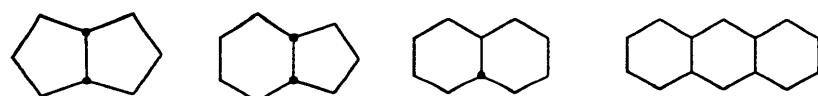
R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

10

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0094】

【化32】

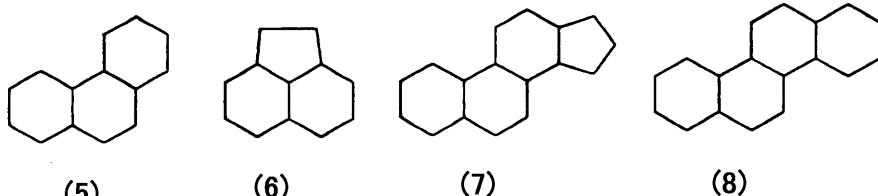


(1)

(2)

(3)

(4)

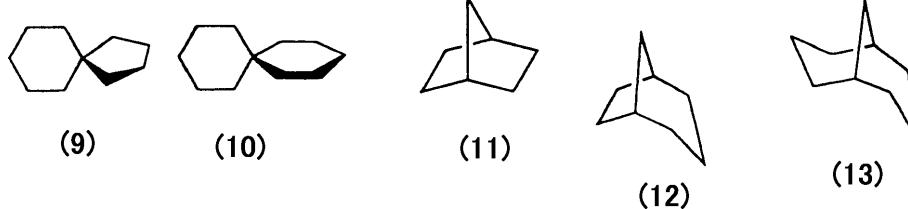


(5)

(6)

(7)

(8)



(9)

(10)

(11)

(12)

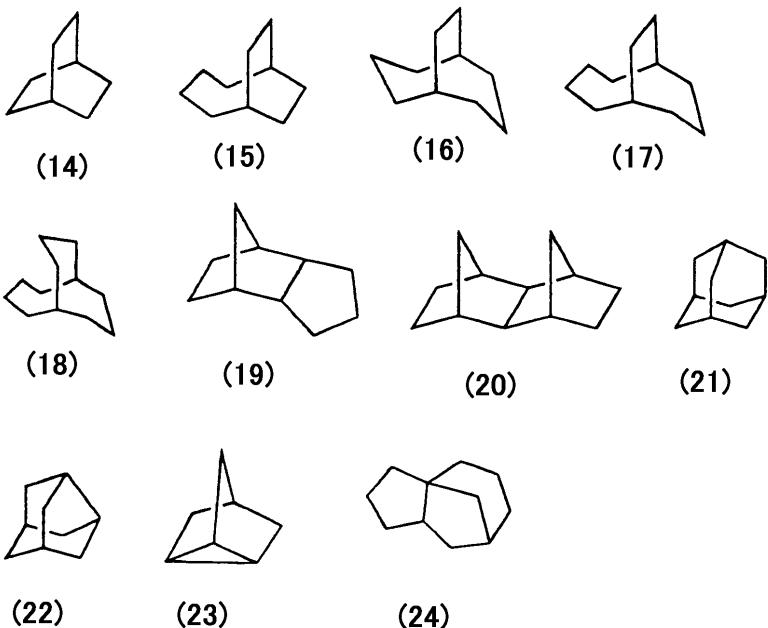
(13)

【0095】

【化33】

20

30

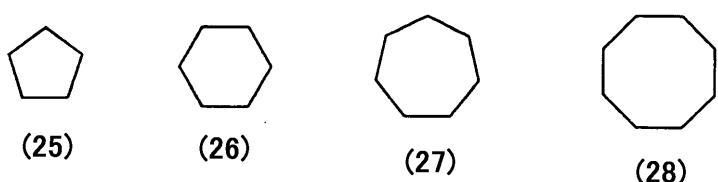


10

【0096】

【化34】

20



【0097】

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、シクロヘキシリル基、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、シクロヘキシリル基、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。

30

【0098】

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

40

【0099】

上記樹脂における一般式(ｐⅠ)～(ｐⅤⅠ)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。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、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

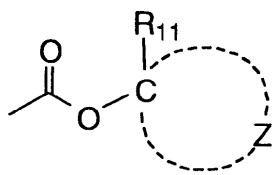
上記樹脂における一般式(ｐⅠ)～(ｐⅤⅠ)で示される構造で保護されたアルカリ可溶

50

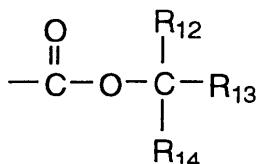
性基としては、好ましくは下記一般式 (p VII) ~ (p XI) で表される基が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

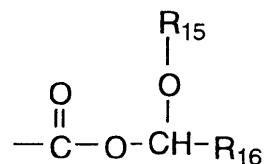
【 化 3 5 】



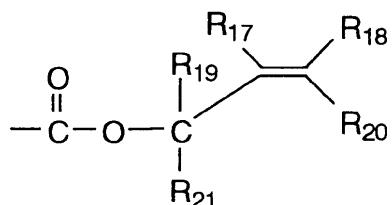
(pVII)



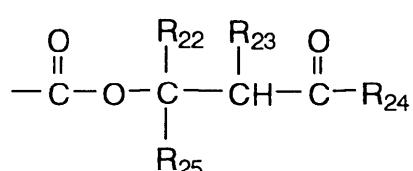
(pVIII)



(pIX)



(pX)



(pXI)

10

20

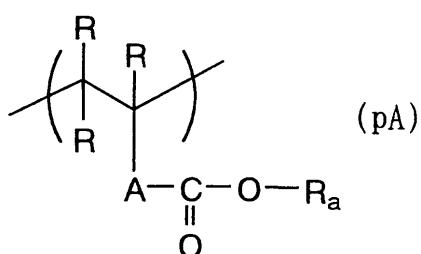
【 0 1 0 1 】

ここで、R₁₁ ~ R₂₅ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (p I) ~ (p VI) 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り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 0 2 】

【 化 3 6 】



(pA)

30

【 0 1 0 3 】

ここで、R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いてよい。

40

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、スルフォンアミド基、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。

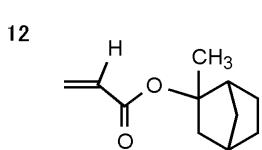
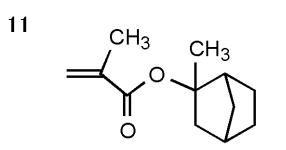
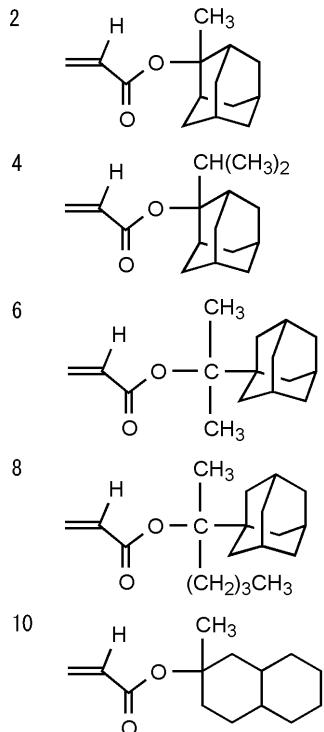
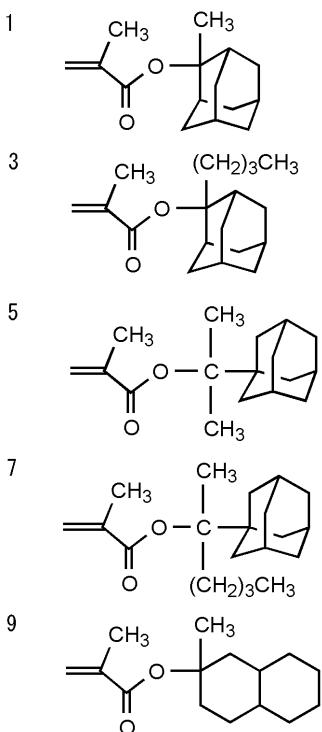
R_aは、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【 0 1 0 4 】

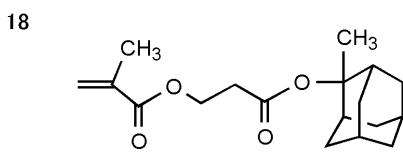
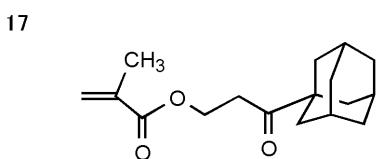
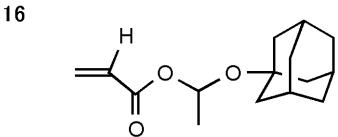
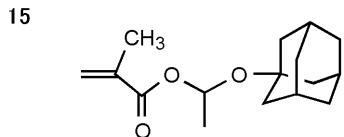
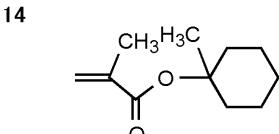
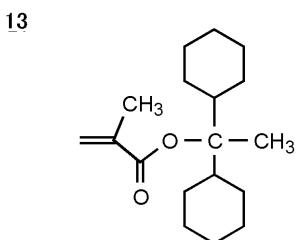
以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【 0 1 0 5 】

【 化 3 7 】



【0106】
【化38】



【0107】
上記一般式(II-AB)において、R_{11'}、R_{12'}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0108】

10

20

30

40

50

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけ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。

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 R_{21}' ~ R_{30}' におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 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 ~ 6 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 - ブチル基である。

【0109】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシリル基、シアノ基、アシリオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、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、アシリル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシリオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

【0110】

上記 Z' の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、前記一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける脂環式炭化水素基の内の脂環式部分の構造例と同じものを挙げができる。

【0111】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) 中の R_{13}' ~ R_{16}' を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0112】

上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) において、 R_{13}' ~ R_{16}' は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R_{17'}、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の -Y 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO₂- 又は -NH₂SO₂NH- を表す。

A' は、单結合または 2 倍の連結基を表す。

また、 R_{13}' ~ R_{16}' のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。n は 0 又は 1 を表す。

R_{17}' は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆ 又は前記の -Y 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

前記 -Y 基において、 R_{21}' ~ R_{30}' は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は 1 又は 2 を表す。

【0113】

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 -C(=O)-X-A'-R_{17'} に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、-C(=O)-X₁-R₀ で表される。

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、3 - オキソアルキル基、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リエステル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。X₁は、上記Xと同義である。

【0114】

上記R_{13'}～R_{16'}におけ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。

【0115】

上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}におけるアルキル基としては、炭素数1～10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1～6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-ブチル基である。

【0116】

上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、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、2-メチル-2-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、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記R_{13'}～R_{16'}のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0117】

上記R_{17'}におけ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。

【0118】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等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。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個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0119】

上記A'の2価の連結基としては、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、スルフォンアミド基、ウレタン基、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が挙げられる。

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

- [C (R_a)(R_b)]_r -

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

【0120】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II

10

20

30

40

50

-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0121】

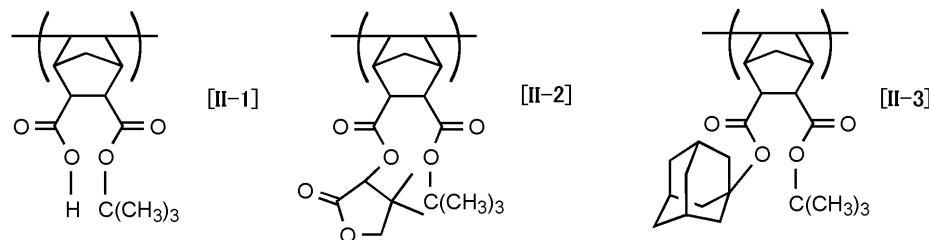
上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR_{13'}~R_{16'}の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0122】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

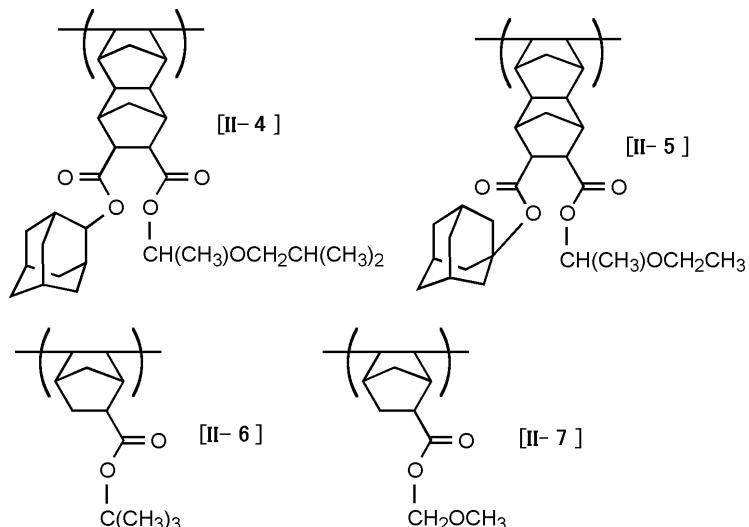
【0123】

【化39】



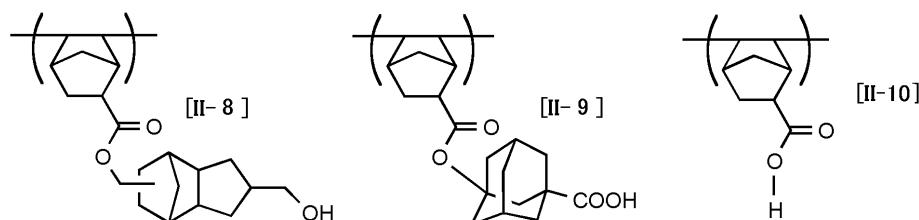
【0124】

【化40】



【0125】

【化41】



【0126】

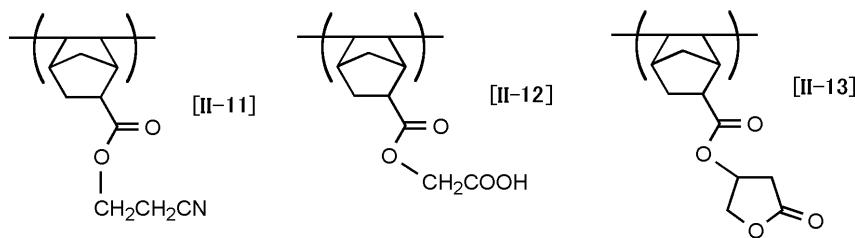
【化42】

10

20

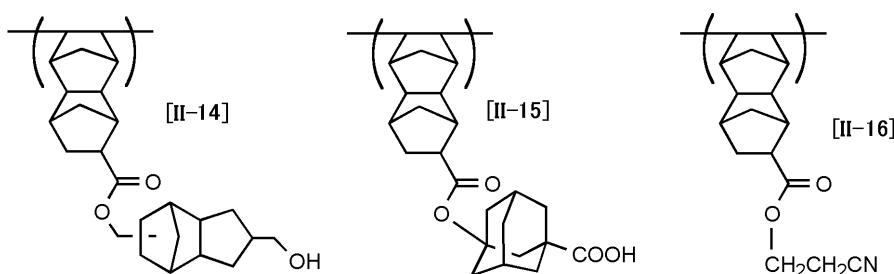
30

40



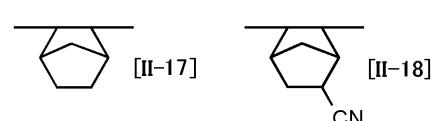
【0127】

【化43】



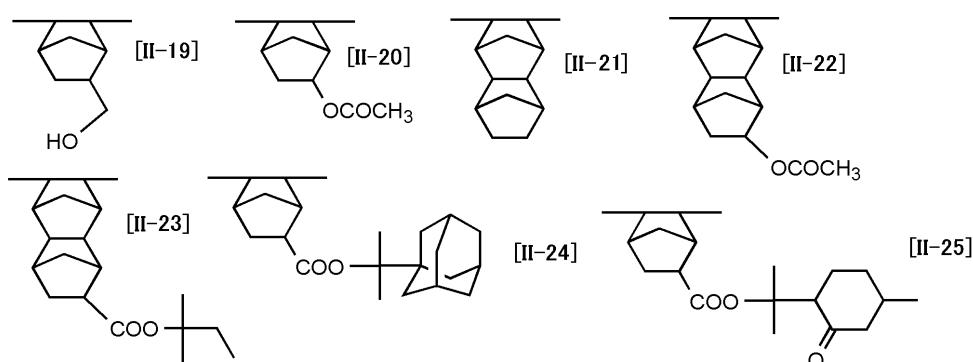
【0128】

【化44】



【0129】

【化45】

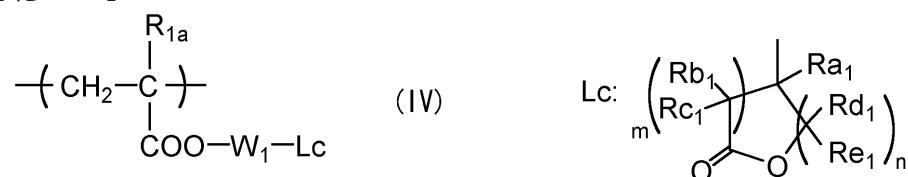


【0130】

本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0131】

【化46】



【0132】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

10

20

30

40

50

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される单独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

$R_{a_1}, R_{b_1}, R_{c_1}, R_{d_1}, R_{e_1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m + n$ は、2以上6以下である。

【0133】

$R_{a_1} \sim R_{e_1}$ の炭素数1～4の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、 n -ブチル基、イソブチル基、 $s\ e\ c$ -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【0134】

一般式(IV)において、 W_1 の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。 10



上記式中、 R_f, R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。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。 r_1 は1～10の整数である。 20

【0135】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキカルボニル基、アシル基が挙げられる。

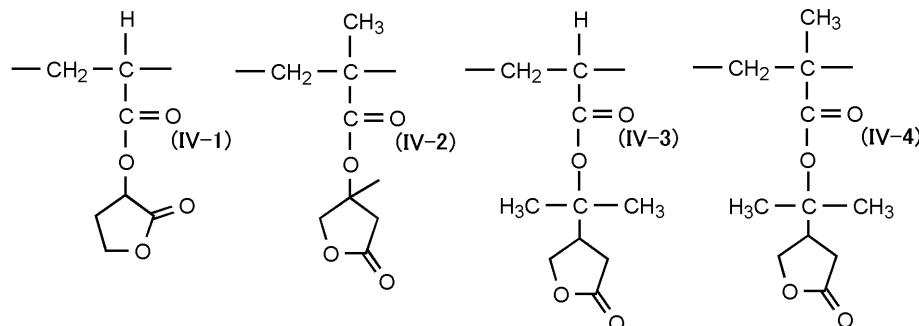
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 30

【0136】

以下、一般式(IV)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が、これらに限定されるものではない。

【0137】

【化47】



【0138】

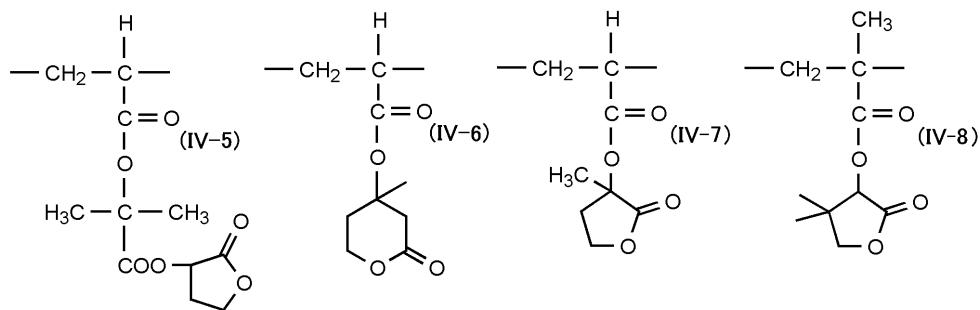
【化48】

10

20

30

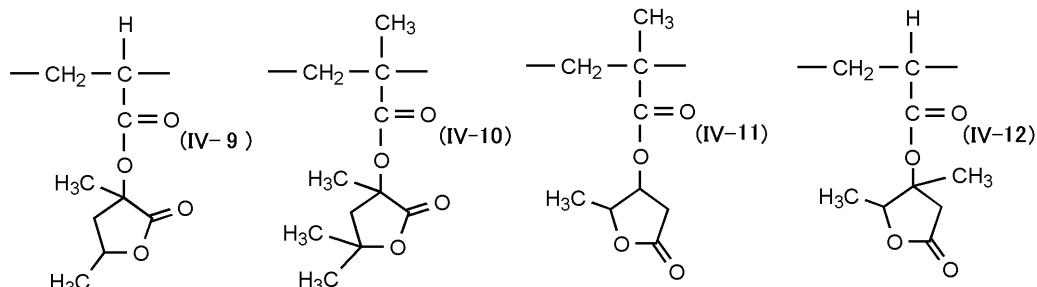
40



【 0 1 3 9 】

【化 4 9】

10



[0 1 4 0]

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-9)～(IV-12)が好ましい。

更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

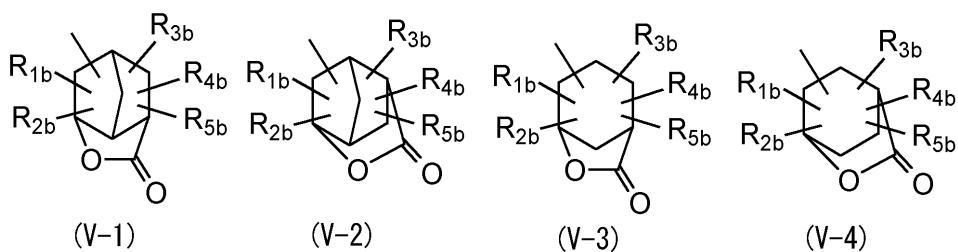
[0 1 4 1]

また、下記一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

[0 1 4 2]

【化 5 0】

30



【 0 1 4 3 】

一般式 (V-1) ~ (V-4)において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

[0 1 4 4]

一般式 (V-1) ~ (V-4)において、R_{1b} ~ R_{5b}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

40

基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ 内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式(V-1)～(V-4)における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結してもよい。 10

【0145】

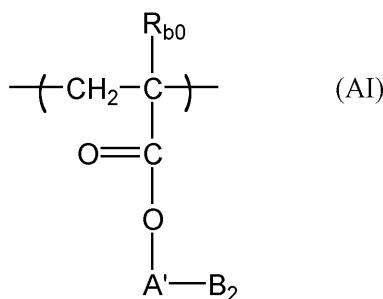
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシリル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0146】

一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有するもの(例えば-COO R_5 の R_5 が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。 20

【0147】

【化51】



30

【0148】

一般式(AI)中、 R_{b0} 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アルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。 40

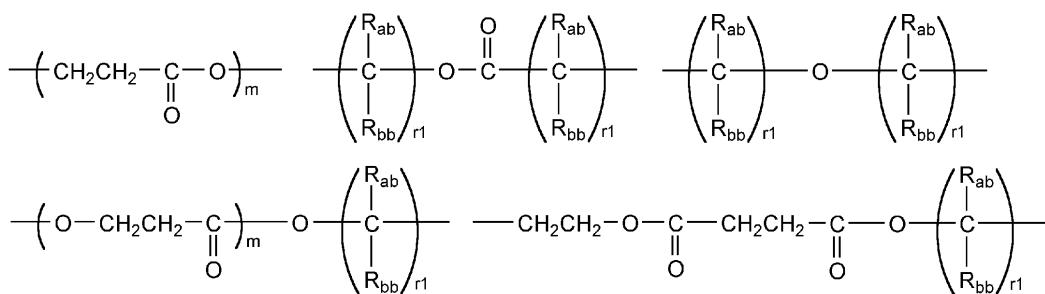
R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、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。

B_2 は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0149】

【化52】



【0150】

10

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4の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。 r_1 は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

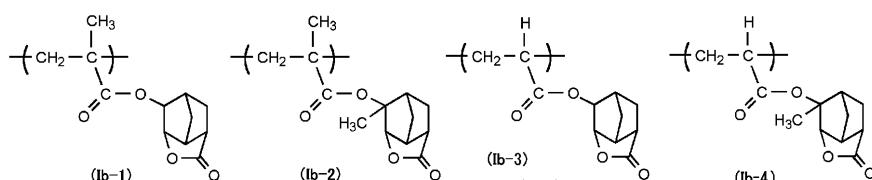
20

【0151】

以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0152】

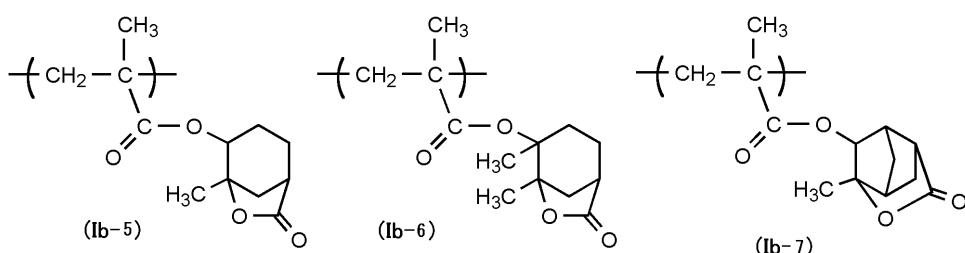
【化53】



30

【0153】

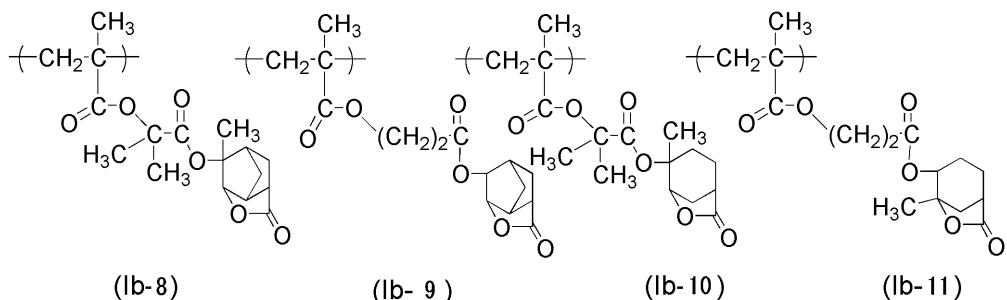
【化54】



40

【0154】

【化55】



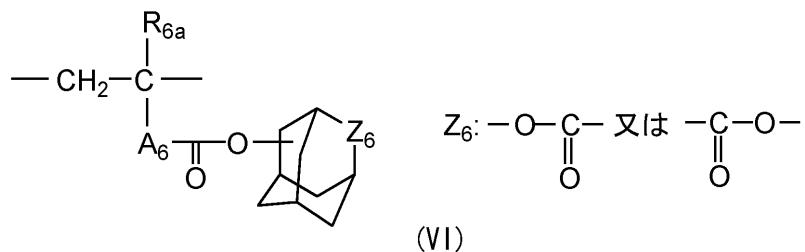
10

【 0 1 5 5 】

また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有することができる。

【 0 1 5 6 】

【化 5 6】



20

【 0 1 5 7 】

一般式(VI)において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【 0 1 5 8 】

30

一般式(VI)において、 A_6 の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。

- [C (R n f)(R n g)] r -

上記式中、R_nf、R_ngは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好みしく、更に好みしくはメチル基、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。rは1～10の整数である。

40

一般式(VI)において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【 0 1 5 9 】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシリル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-C

50

$\text{O} \text{N} \text{H} \text{S} \text{O}_2 \text{C} \text{H}_3$ 等) が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 4)等で置換されていてもよい。

【0160】

一般式(VI)において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

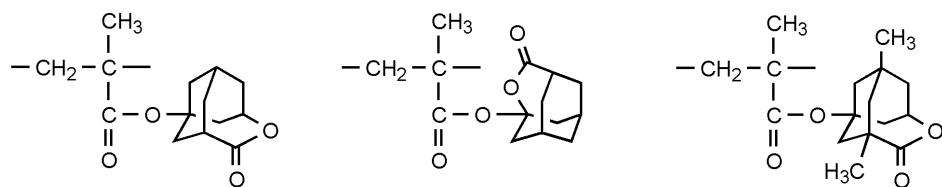
【0161】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0162】

【化57】

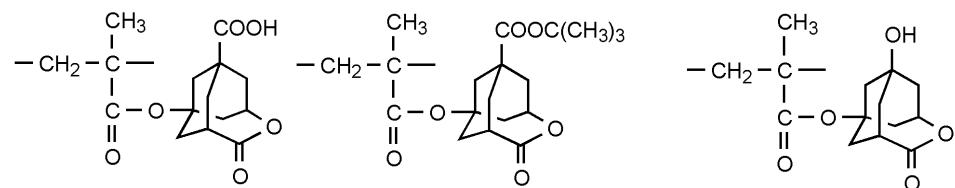
10



【0163】

【化58】

20



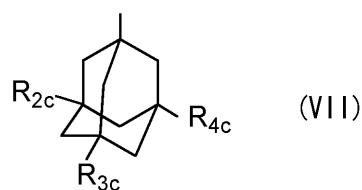
【0164】

更に、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0165】

【化59】

30



【0166】

一般式(VII)中、 R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

40

【0167】

一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

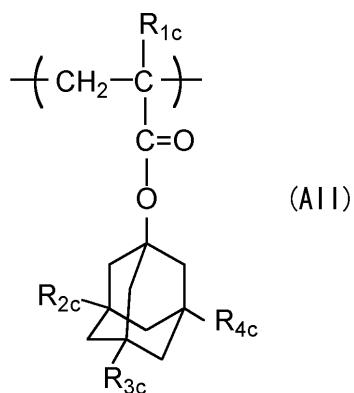
【0168】

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の R_{13}' ~ R_{16}' のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば-COOOR₅のR₅が一般式(V-1) ~ (V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0169】

50

【化60】



【0170】

一般式(AII)中、R_{1c}は、水素原子又はメチル基を表す。

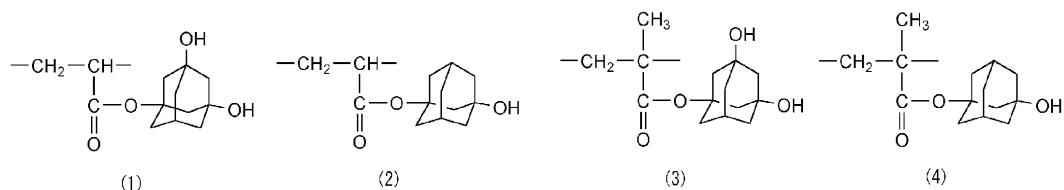
R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0171】

以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。 20

【0172】

【化61】



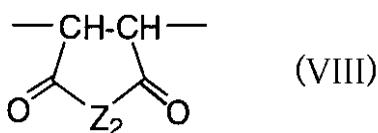
30

【0173】

更に、下記一般式(VIII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0174】

【化62】



【0175】

一般式(VIII)中：

Z₂は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は-O-SO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【0176】

上記一般式(VIII)に於いて、Z₂は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は-O-SO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【0177】

上記R₄₁及びR₄₂におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐

40

50

状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6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、s e c -ブチル基、t -ブチル基である。

上記R₄₁及びR₄₂におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記R₄₂におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0178】

R₄₁及びR₄₂としてのアルキル基及びハロアルキル基、R₄₂としてのシクロアルキル基又は樟脑残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシリ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）等を挙げができる。

10

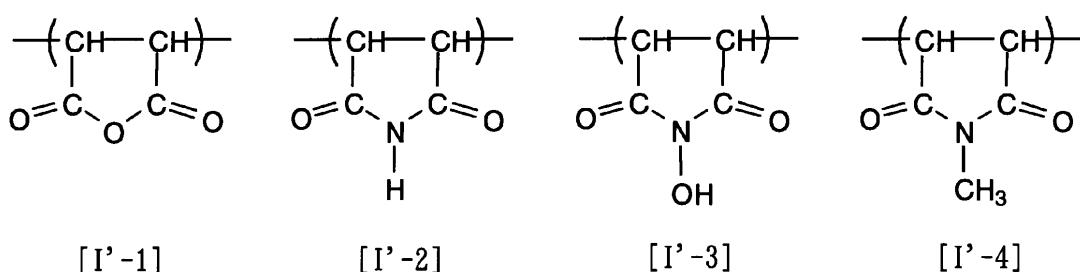
【0179】

上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I'-1]～[I'-7]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0180】

20

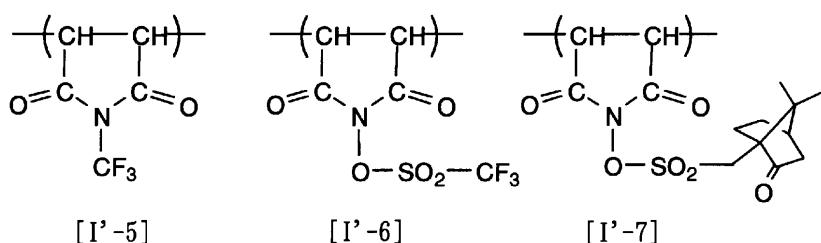
【化63】



30

【0181】

【化64】



40

【0182】

(B)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0183】

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

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

50

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
 - (2) 製膜性(ガラス転移点)、
 - (3) アルカリ現像性、
 - (4) 膜ベリ(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
 - (5) 未露光部の基板への密着性、
 - (6) ドライエッキング耐性、
- 等の微調整が可能となる。

このような単量体として、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。 10

【0184】

その他クロトン酸、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。

【0185】

その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体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、共重合されていてもよい。

【0186】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッキング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。 20

【0187】

本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式($p\text{ I}$)~($p\text{ V I}$)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)

【0188】

酸分解性樹脂中、一般式($p\text{ I}$)~($p\text{ V I}$)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造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%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。 30

酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

【0189】

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、上記一般式($p\text{ I}$)~($p\text{ V I}$)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の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。 40

本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0190】

酸分解性樹脂中、酸分解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10~50モル%が好ましく、より好ましくは20~40モル%である。

【0191】

また、本発明の(B)酸分解性樹脂は、F₂光による露光の場合に、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、アルカリ現像液に対して不溶性あるいは難溶性であり、酸の作用でアルカリ現像液に可溶性となる樹脂(以下、フッ素基含有

10

20

30

40

50

樹脂ともいう)が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパンノ-ル基、及びヘキサフルオロ-2-プロパンノ-ル基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

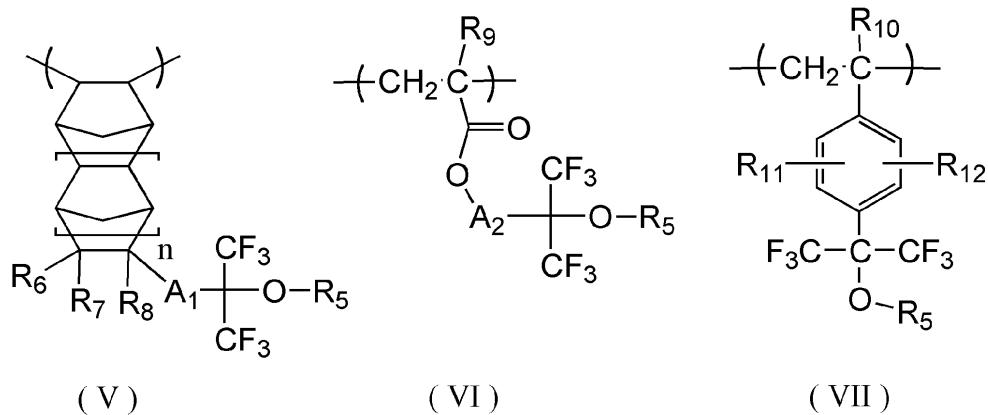
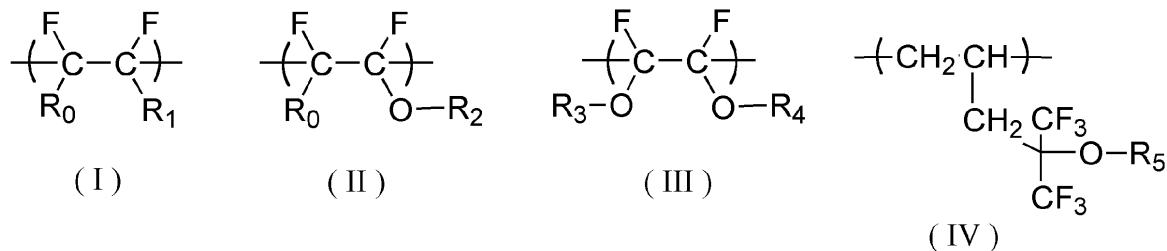
【0192】

具体的には、下記一般式(I)~(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂である。

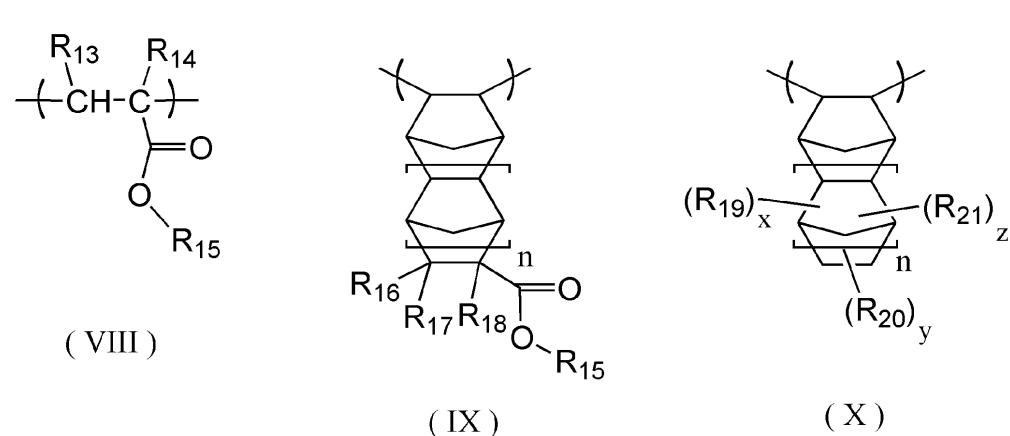
【0193】

【化65】

10



20



30

40

【0194】

一般式中、R₀、R₁は水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R₂~R₄は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。またR₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合し環を形成してもよい。

R₅は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单

50

環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R₆、R₇、R₈は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

【0195】

R₉、R₁₀は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R₁₁、R₁₂は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R₁₃、R₁₄は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 10

【0196】

R₁₅はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R₁₆、R₁₇、R₁₈は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、-C-O-O-R₁₅を表す。

R₁₉、R₂₀、R₂₁は同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアルコキシ基を表す。但しR₁₉、R₂₀、R₂₁の少なくとも一つは水素原子以外の基である。 20

【0197】

A₁、A₂は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。

R₂₂、R₂₃、R₂₅は同じでも異なっていてもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R₂₄は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 30

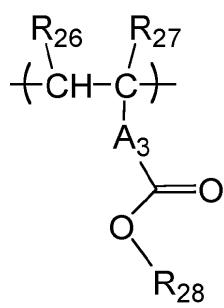
nは0又は1を表し、x、y、zは0~4の整数を表す。

【0198】

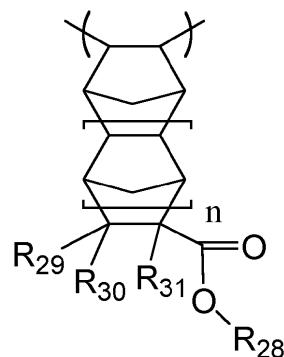
本発明において(B)の樹脂は、好ましくは更に下記一般式(XI)~(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。

【0199】

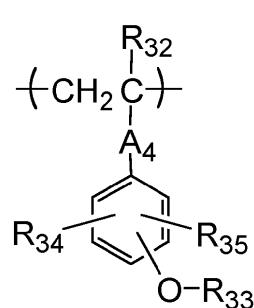
【化66】



(XI)



(XII)



(XIII)

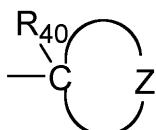
【0200】

式中、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{28} 、 R_{33} は $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは下記一般式(XIV)の基を表す。

【0201】

【化67】



10

(XIV)

【0202】

式中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

【0203】

20

R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成してもよい。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。

R_{40} は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0204】

30

$A_3 \sim A_4$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。Zは炭素原子と共に単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。nは0又は1を表す。

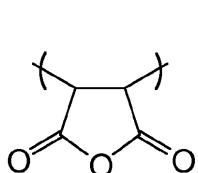
【0205】

また本発明においては、フッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為に、下記一般式(XV)～(XVII)で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有してもよい。

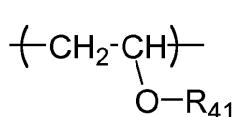
40

【0206】

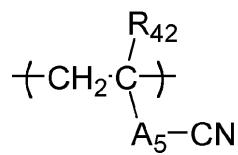
【化68】



(XV)



(XVI)



(XVII)

10

【0207】

式中、 R_{41} は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{C}\text{O}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

$\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は上記と同義である。

20

【0208】

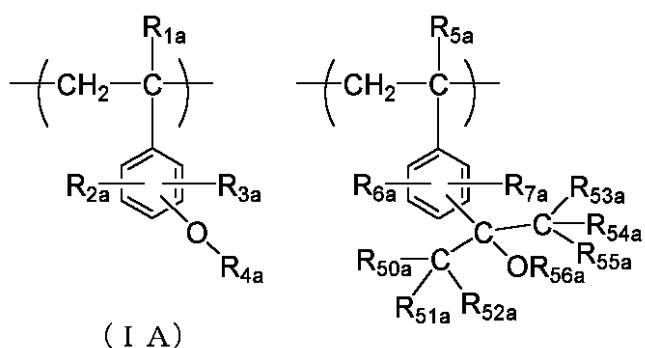
また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂として、下記一般式(I A)及び(I IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(II A)及び(II IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。

これら、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(II IA)及び(II IA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に前記一般式(I)～(V)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

30

【0209】

【化69】



(II A)

40

【0210】

一般式(I A)及び(II A)中、 R_{1a} 及び R_{5a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{6a} 及び R_{7a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシリル基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラル

50

キル基を表す。

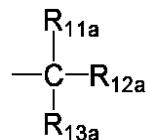
$R_{50a} \sim R_{55a}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_{56a} は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。

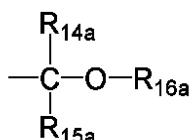
R_{4a} は、下記一般式(IVA)又は(VA)の基を表す。

【0211】

【化70】



(IVA)



(VA)

10

【0212】

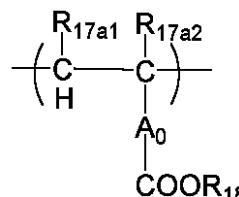
一般式(IVA)中、 R_{11a} 、 R_{12a} 及び R_{13a} は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

一般式(VA)中、 R_{14a} 及び R_{15a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{16a} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{14a} \sim R_{16a}$ 内の2つが結合し、環を形成してもよい。

20

【0213】

【化71】



(VIA)

30

【0214】

一般式(VIA)中、 R_{17a1} 及び R_{17a2} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{18a} は、 $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(R_{18a3})$ 又は $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(OR_{18a4})$ を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a3} の内の2つ又は R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a4} の内の2つが結合して環を形成してもよい。 A_0 は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表すが、単結合であることが好ましい。

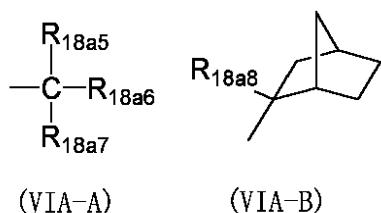
40

【0215】

これらのフッ素基含有樹脂は、一般式(VIA)中の R_{18a} が下記一般式(VIA-A)又は一般式(VIA-B)で表される基であるのが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(IA)中の R_{1a} 、一般式(IIA)中の R_{5a} 及び一般式(VIA)中の R_{17a2} の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0216】

【化72】



【 0 2 1 7 】

一般式（VIA-A）中、 R_{18a_5} 及び R_{18a_6} は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{18a_7} は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【 0 2 1 8 】

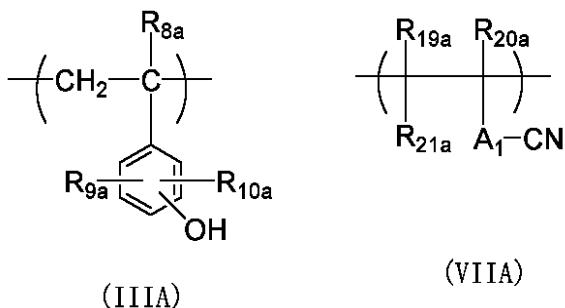
一般式（VIA-B）中、 R_{18a_8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【 0 2 1 9 】

また、上記一般式（I A）及び（II A）で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに上記一般式（II A）及び（VIA）で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に下記一般式（III A）又は（VIA）で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。

〔 0 2 2 0 〕

【化 7 3】



【 0 2 2 1 】

一般式(IIIA)中、 R_{8a} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{9a} 及び R_{10a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。

一般式 (VIIA) 中、 R_{19a} 及び R_{20a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{21a} は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は $-A_1 - CN$ 基を表す。

A_1 は、単結合又は 2 値の連結基を表す。

【 0 2 2 2 】

上記アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロベンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げができる。但し、上記の

単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0223】

パーフルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシリル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0224】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0225】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシリオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0226】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0227】

2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は-O-CO-R_{22a}-、-CO-O-R_{23a}-若しくは-CO-N(R_{24a})-R_{25a}-を表す。R_{22a}、R_{23a}及びR_{25a}は、同じでも異なっていてもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロア

10

20

30

40

50

ルキレン基若しくはアリーレン基を表す。R_{24a}は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0228】

R₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等が挙げられる。

R₃₆～R₃₈の内の2つ、又はR₃₆～R₃₇とR₃₉の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

【0229】

R_{14a}～R_{16a}の内の2つ、R_{18a1}～R_{18a3}の内の2つ又はR_{18a1}、R_{18a2}、R_{18a4}の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1，3-ジオキソラン環等を挙げができる。

【0230】

Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペニル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペニル基、a-ビネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げができる。

【0231】

またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0232】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば-O-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-O-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)、-O-COO-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-O-C(R₀₁)(R₀₂)COO-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-COO-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)等が挙げられる。

R₃₆～R₃₉は上記と同義であり、R₀₁、R₀₂は水素原子、上記で示した置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0233】

好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、t-アルキルカーボネート基、t-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

10

20

30

40

50

【0234】

一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。10

【0235】

本発明の(B)の樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。

また、本発明の(B)の樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0236】

更に、本発明の(B)の樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。20

これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッティング性の低下を抑えることができる。

【0237】

本発明の(B)の樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。30

【0238】

本発明の(B)の樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。40

【0239】

本発明の(B)の樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。50

【 0 2 4 0 】

一般式(ⅠA)及び(ⅡA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅠA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～75モル%、更に好ましくは20～70モル%である。

一般式(ⅠA)及び(ⅡA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅡA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。

一般式(ⅡA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅡA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である

。

【 0 2 4 1 】

一般式(ⅡA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である

。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(ⅢA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【 0 2 4 2 】

フッ素基含有樹脂に於いて、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、30～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。

【 0 2 4 3 】

本発明(B)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【 0 2 4 4 】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【 0 2 4 5 】

以下に一般式(I)～(X)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

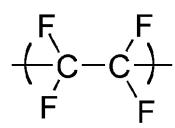
【 0 2 4 6 】**【化74】**

10

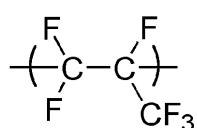
20

30

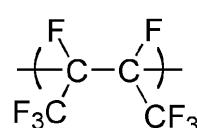
40



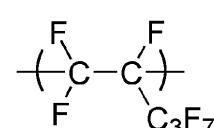
(F-1)



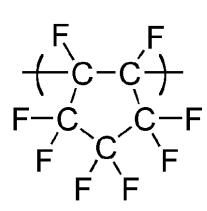
(F-2)



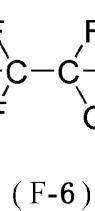
(F-3)



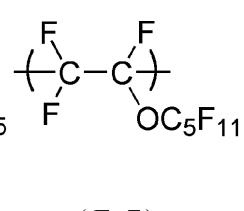
(F-4)



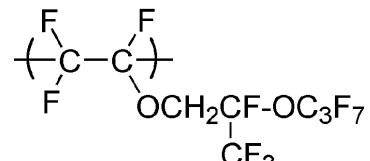
(F-5)



(F-6)



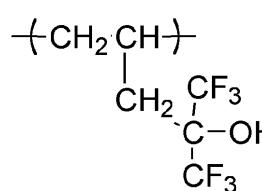
(F-7)



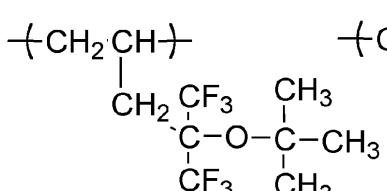
(F-8)

【 0 2 4 7 】

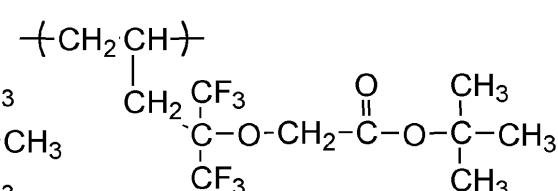
【化 7 5 】



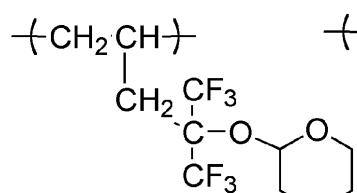
(F-9)



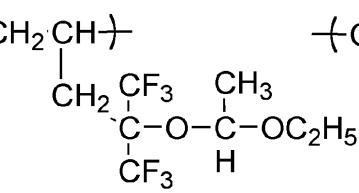
(F-10)



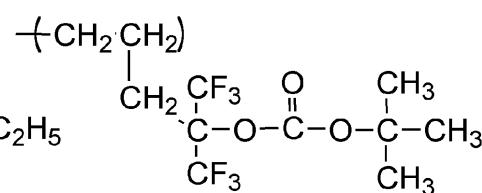
(F-11)



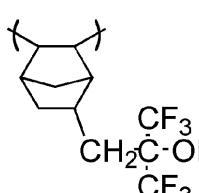
(F-12)



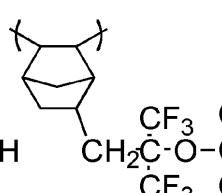
(F-13)



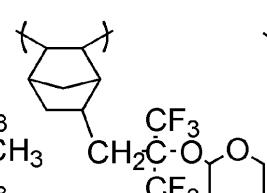
(F-14)



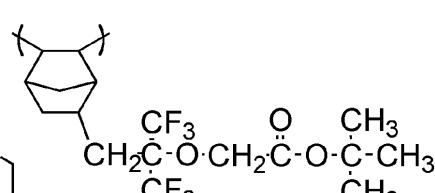
(F-15)



(F-16)



(F-17)



(F-18)

【 0 2 4 8 】

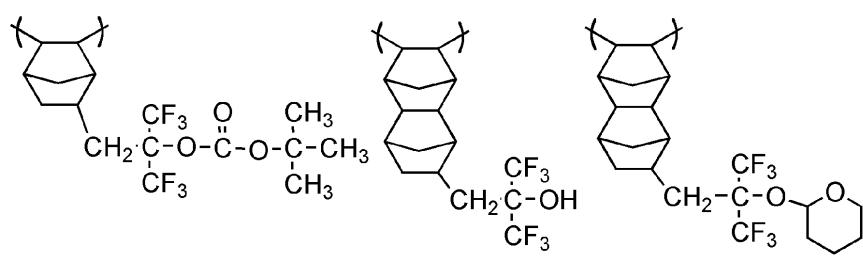
【化 7 6 】

10

20

30

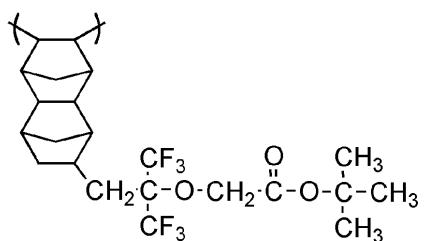
40



(F-19)

(F-20)

(F-21)



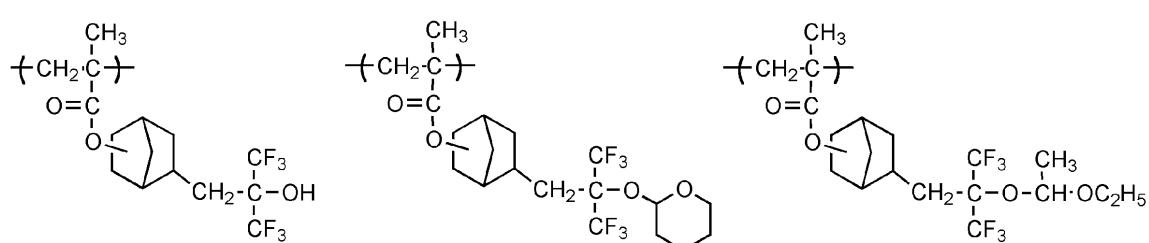
(F-22)

10

【0 2 4 9】

【化77】

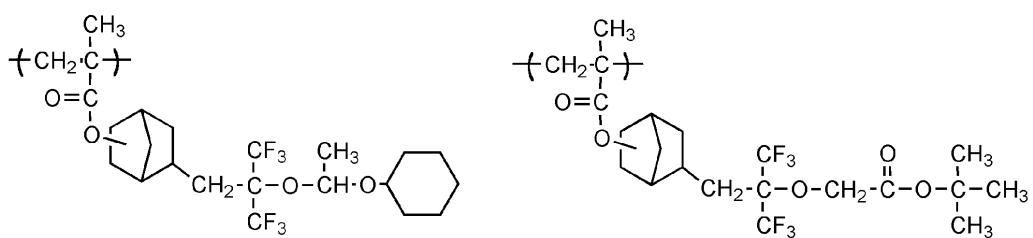
20



(F-23)

(F-24)

(F-25)



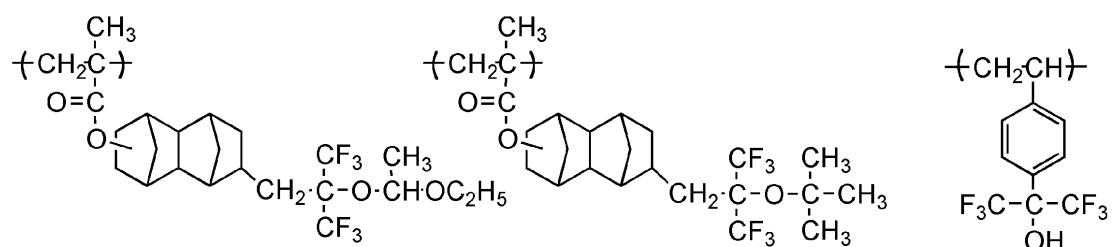
(F-26)

(F-27)

30

【0 2 5 0】

【化78】

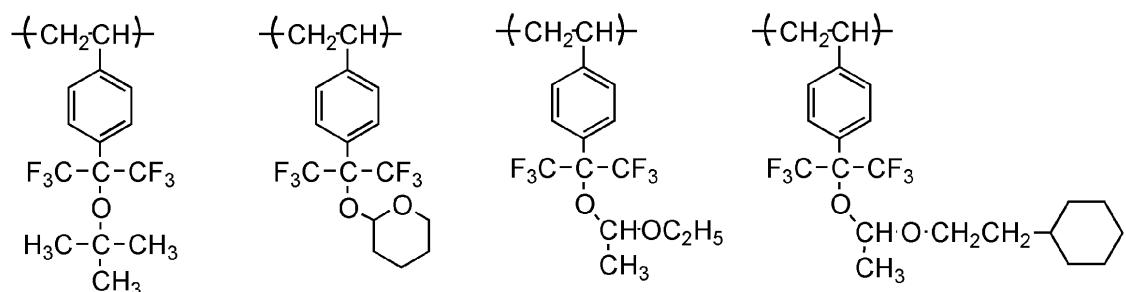


(F-28)

(F-29)

(F-30)

10



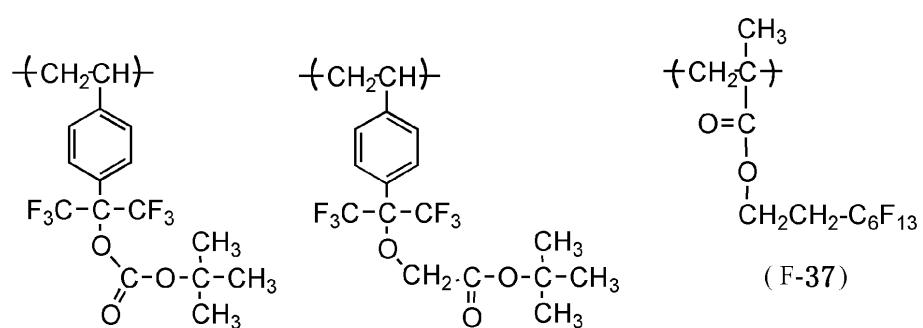
(F-31)

(F-32)

(F-33)

(F-34)

20



(F-35)

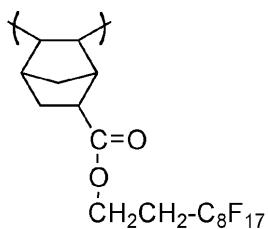
(F-36)

(F-37)

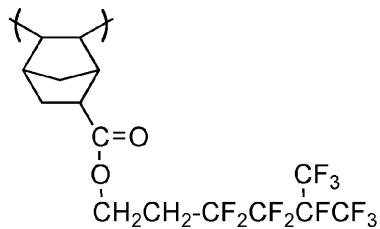
30

【0 2 5 1】

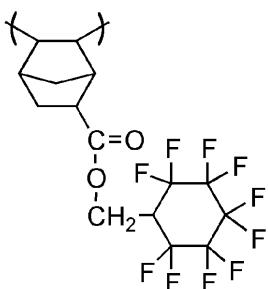
【化79】



(F-38)



(F-39)



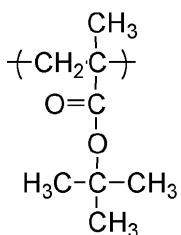
(F-40)

【0252】

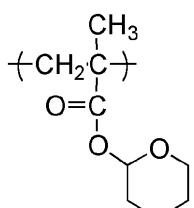
また一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0253】

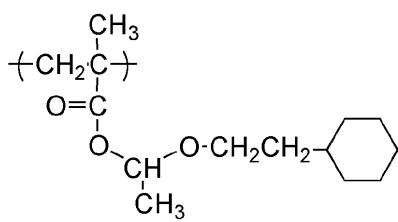
【化80】



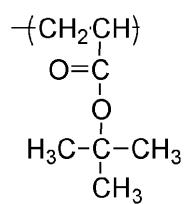
(B-1)



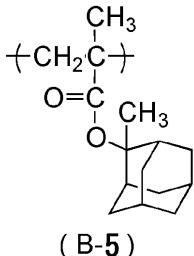
(B-2)



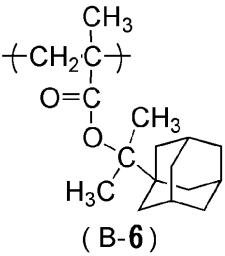
(B-3)



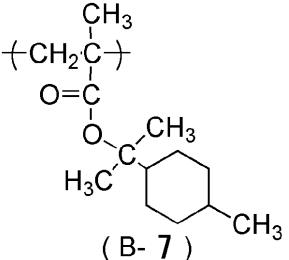
(B-4)



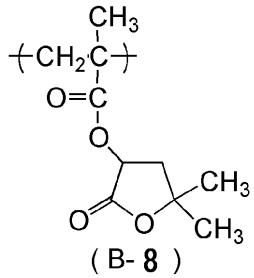
(B-5)



(B-6)



(B-7)



(B-8)

【0254】

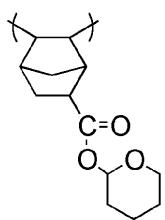
【化81】

10

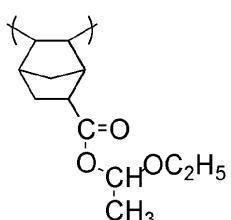
20

30

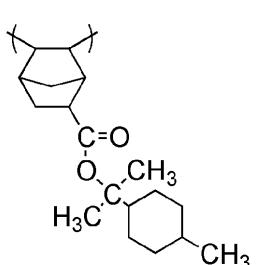
40



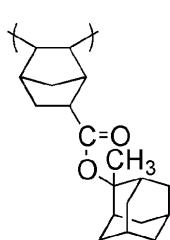
(B-9)



(B-10)



(B-11)

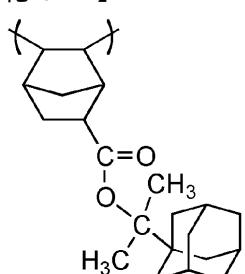


(B-12)

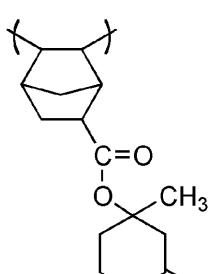
10

【0255】

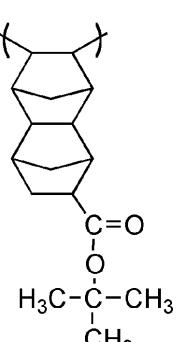
【化82】



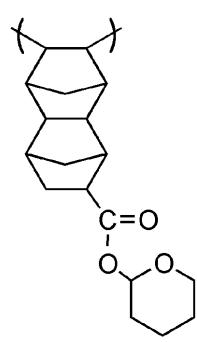
(B-13)



(B-14)



(B-15)

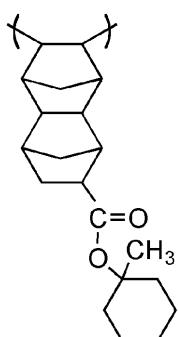


(B-16)

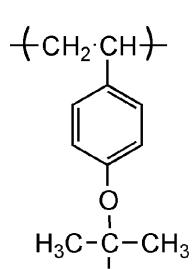
20

【0256】

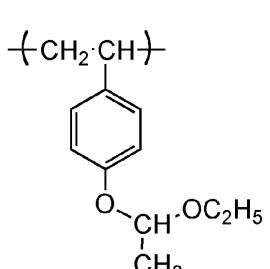
【化83】



(B-17)

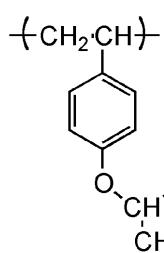


(B-18)

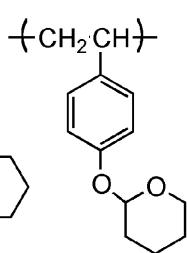


(B-19)

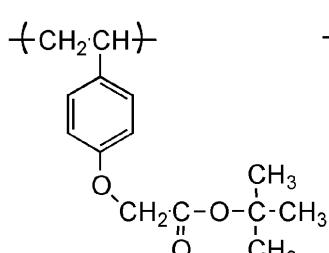
30



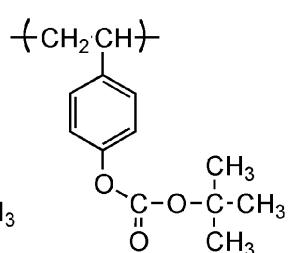
(B-20)



(B-21)



(B-22)



(B-23)

40

【0257】

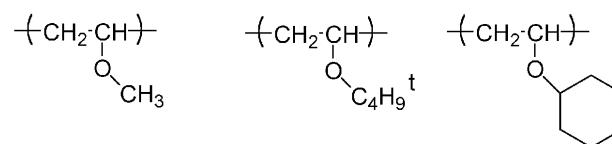
また一般式(XVI)～(XVII)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明は

50

これに限定されるものではない。

【0258】

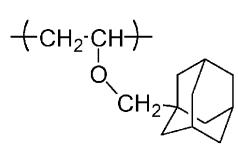
【化84】



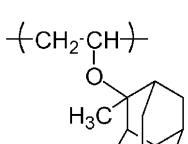
(C-1)

(C-2)

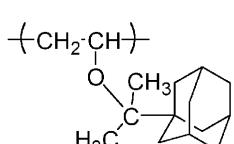
(C-3)



(C-4)



(C-5)

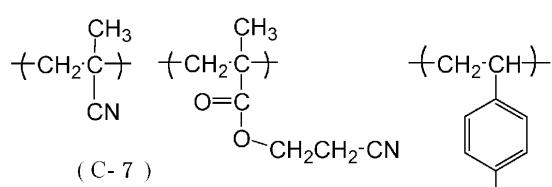


(C-6)

10

【0259】

【化85】



(C-7)

(C-8)

(C-9)

20

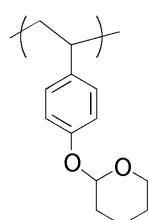
【0260】

以下に、一般式 (IA) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

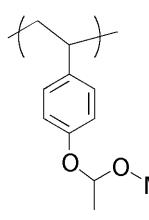
【0261】

【化86】

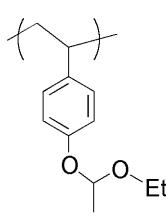
30



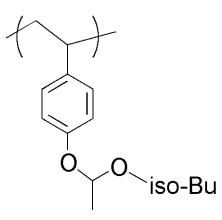
(A-1)



(A-2)

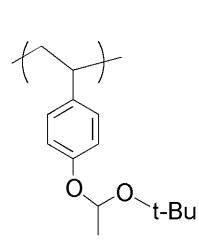


(A-3)

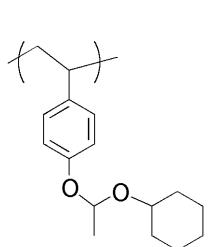


(A-4)

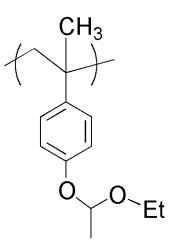
40



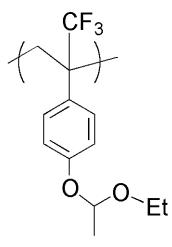
(A-5)



(A-6)



(A-7)



(A-8)

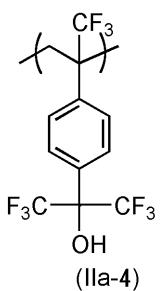
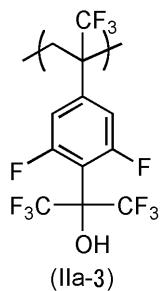
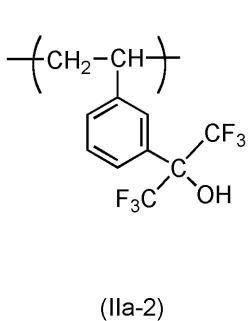
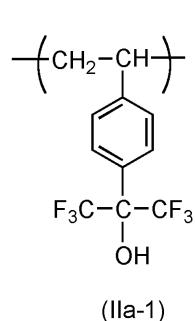
【0262】

50

に限定されるものではない。

【0266】

【化90】



10

【0267】

更に、一般式(IIA)で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した(F-31)~(F-36)を挙げることができる。

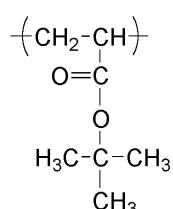
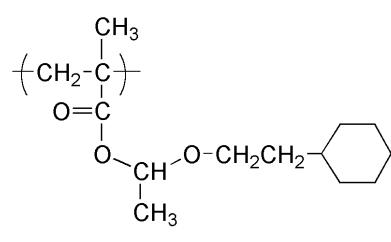
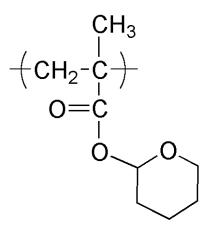
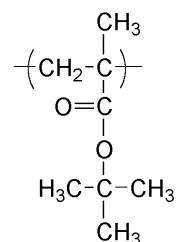
【0268】

以下に、一般式(VIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

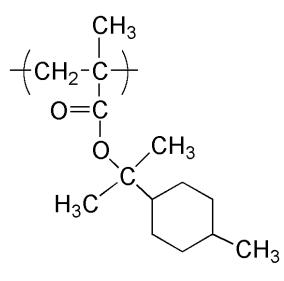
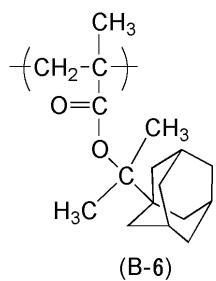
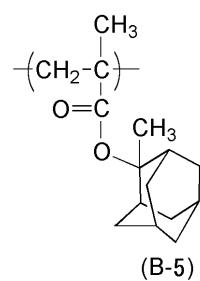
【0269】

20

【化91】



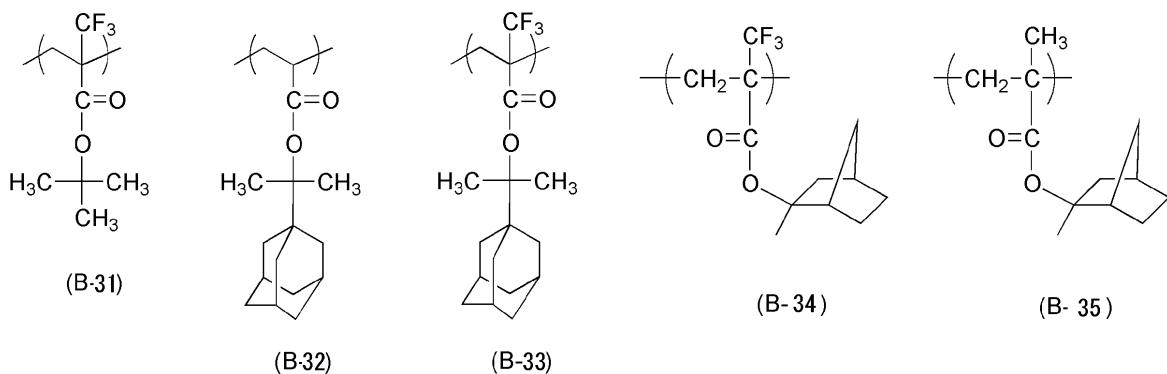
30



40

【0270】

【化92】



10

【0271】

更に、一般式(VIA)で表される繰り返し単位の具体例として先に例示した(F-23)~(F-29)及び(F-37)を挙げることができる。

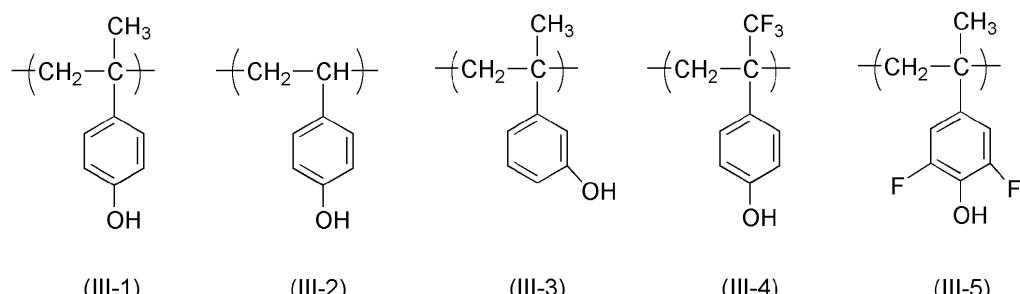
【0272】

以下に、一般式(IIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0273】

20

【化93】



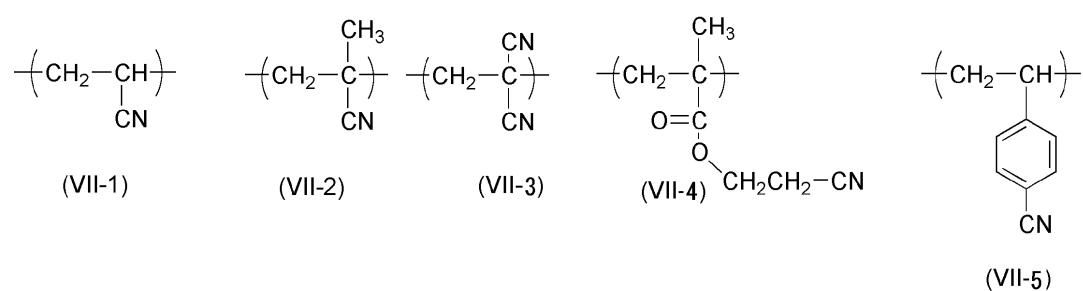
30

【0274】

以下に、一般式(IIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0275】

【化94】



40

【0276】

本発明に用いる(B)酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成するこ

50

とができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固体回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は100～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。10

【0277】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

また、本発明において、(B)樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0278】

本発明に係る(B)樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、通常1,000～200,000であり、好ましくは3,000～20,000である。20

分子量分布(M_w / M_n)は、通常1～10であり、好ましくは1～5、更に好ましくは1～4の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0279】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0280】

含窒素塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に、含窒素塩基性化合物を含有することが好ましい。30

含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニアム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

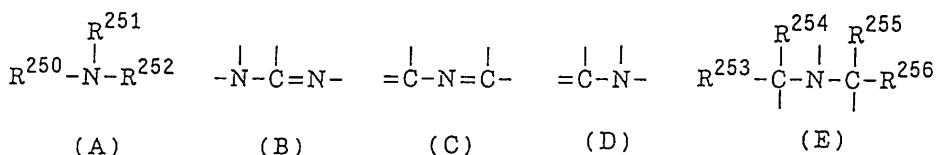
これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。40

【0281】

含窒素塩基性化合物は、具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0282】

【化95】



【0283】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。
10

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基を表す。

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か、又は脂肪族 3 級アミンである。

【0284】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、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、1-ナフチルアミン、ピペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム p-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウム p-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-i-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。
20

これらの中でも、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、1-ナフチルアミン、ピペリジン、4-ヒドロキシペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリドデシルアミン、N,N-ジ-ヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等の有機アミンが好ましい。
30

【0285】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物とのポジ型レジスト組成物中の使用割合は、通常(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であり、好ましくは5.0~200、より好ましくは7.0~150である。
40

【0286】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは 2 種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250 nm 以下、特に 220 nm 以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報
50

、特開平7 - 230165号公報、特開平8 - 62834号公報、特開平9 - 54432号公報、特開平9 - 5988号公報、特開2002 - 277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書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。

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(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(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。
10

【0287】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもののにテロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合してもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。
20

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。
30

【0288】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0289】

有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレング
50

リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0290】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。10

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、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、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの中で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。20

【0291】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0292】

アルカリ可溶性樹脂30
本発明のポジ型レジスト組成物は、更に、酸分解性基を含有していない、水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量1000~20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000~50000程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30質量%以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッティング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシル基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。40

【0293】

その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、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。

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カル50

ボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物を使用する場合の好ましい添加量は、(B)の樹脂に対して2~50質量%であり、さらに好ましくは5~30質量%である。50質量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0294】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0295】

本発明においては、上記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。

具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

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。

【0296】

使用方法

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布する。

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。このようにすると、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250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0297】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。ポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘ

10

20

30

40

50

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。

さらに、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。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、0.1～20質量%とすることが好ましい。

アルカリ現像液のpHは、10.0～15.0とすることが好ましい。

【0298】

【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。

【0299】

<一般式(I)で表される化合物の合成例>

合成例1(オクチルチオメチルメチルケトン(C-1a)の合成)

オクタンチオール(100g)を300mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、その溶液にクロロメチルメチルケトン(76g)を添加し、室温にて攪拌した。

その反応溶液に、氷浴で冷却しながらトリエチルアミン(83g)を滴下し、その後、室温にて1時間攪拌した。

反応液を2リットルの水にあけ、酢酸エチルにて抽出、水洗を3回を行い、硫酸マグネシウムにて乾燥後、エバポレーターにて濃縮した。

得られた残査より、減圧蒸留(118/3.4mmHg)にて目的物である(C-1a)を無色の液体として得た。

1H-NMR(CDC13)(ppm)

= 0.88(t, 3H)、1.27(m, 10H)、1.57(m, 2H)、2.30(s, 3H)、2.48(t, 2H)、3.21(s, 2H)、

合成例2(化合物(C-1)の合成)

マロン酸(39g)を無水酢酸200mlに溶解し、そこへ硫酸1mlを加え、室温にて30分攪拌した。その反応溶液に、前記合成した化合物(C-1a)(50g)を滴下し、室温にて3時間攪拌した。反応液を水にあけ、酢酸エチルにて抽出、水洗を3回を行い、硫酸マグネシウムにて乾燥した後、エバポレーターにて濃縮した。

得られた残査を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製し、更にn-ヘキサンにより再結晶することにより、本発明の化合物(C-1)を無色針状結晶(融点:42～43)として得た。

1H-NMR(CDC13)(ppm)

= 0.88(t, 3H)、1.27(m, 10H)、1.55(m, 2H)、1.83(s, 3H)、2.59(t, 2H)、3.02(s, 2H)、3.58(d, 1H)、3.83(d, 1H)

【0300】

<樹脂の合成例>

合成例(1)樹脂(1)の合成(側鎖型)

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を55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/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2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4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/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

C¹³NMRから求めたポリマー組成比は46/54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10700であった。

【0301】

上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(5)を合成した。

以下に上記樹脂(2)～(5)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3、4

10

20

30

40

50

は構造式の左からの順番である。)

【0302】

【表1】

樹脂	繰り返し単位 1 (モル%)	繰り返し単位 2 (モル%)	繰り返し単位 3 (モル%)	繰り返し単位 4 (モル%)	分子量 Mw
2	42	31	27	—	8300
3	50	20	20	10	11500
4	40	40	20	—	12300
5	40	40	20	—	11300

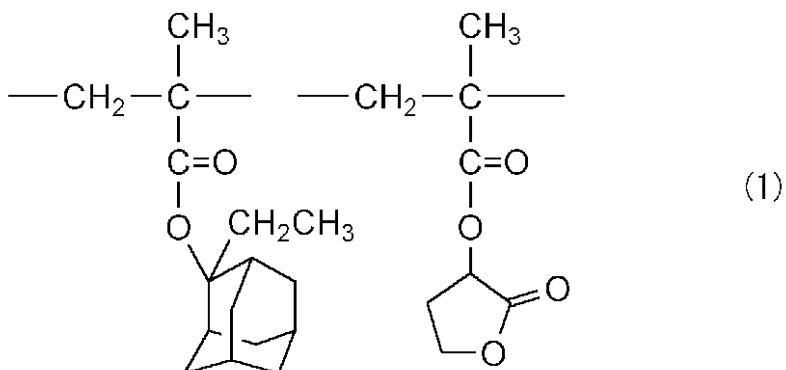
10

【0303】

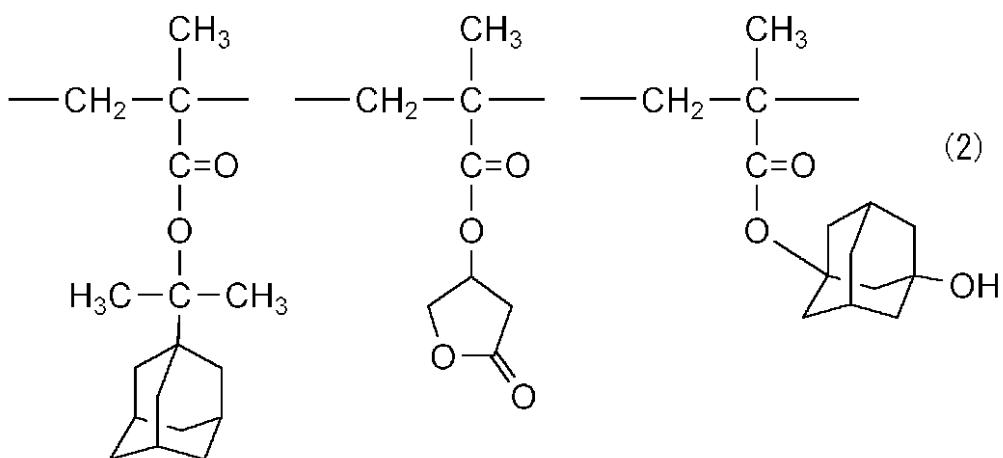
また、以下に上記樹脂(1)～(5)の構造を示す。

【0304】

【化96】



20

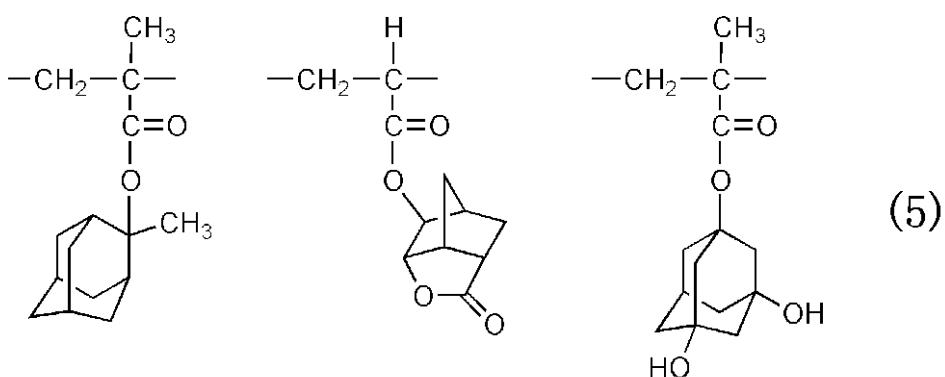
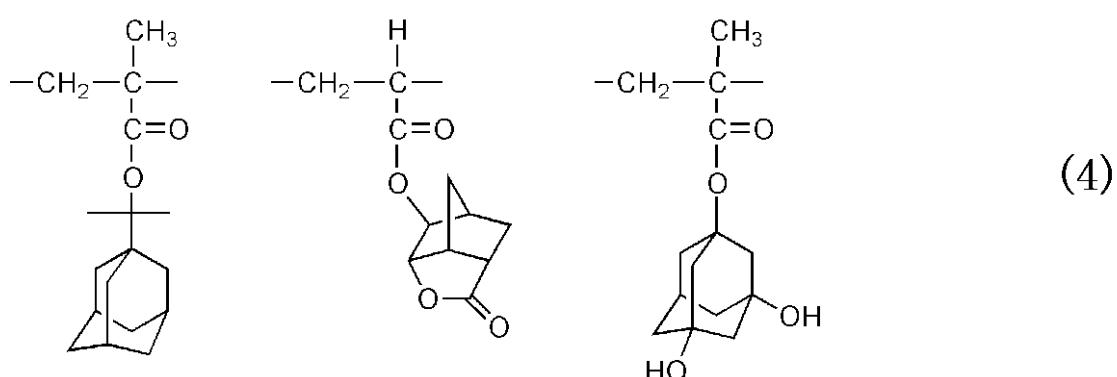
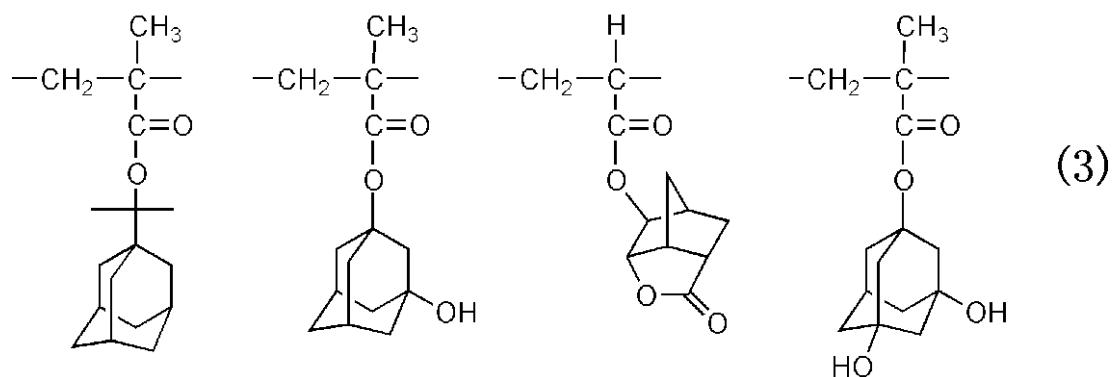


30

40

【0305】

【化97】



【 0 3 0 6 】

合成例（2）樹脂（6）の合成（主鎖型）

ノルボルネンカルボン酸 τ プチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエス
テルと無水マレイン酸（モル比 40 / 10 / 50）および THF（固体分 60 質量%）を
セパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 60 度で加熱した。反応温度が安定したところ
で和光純薬社製ラジカル開始剤 V - 601 を 2 mol 1 % 加え反応を開始させた。12 時間
加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に稀釈した後、ヘキサン / イ
ソプロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体
を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂（6）を得た。

得られた樹脂（6）の GPC による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 83
00（重量平均）であった。また、NMR スペクトルによる樹脂（6）のノルボルネンカル
ボン酸 τ プチルエステル / ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエスティル / 無水マレイ
ン酸繰り返し単位のモル比は、42 / 8 / 50 であることを確認した。

40

50

【0307】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(7)を合成した。

以下に上記樹脂(7)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0308】

【表2】

樹脂	脂環 オレフィン 単位1 (モル%)	脂環 オレフィン 単位2 (モル%)	脂環 オレフィン 単位3 (モル%)	無水 マレイン酸 (モル%)	分子量 Mw
7	31	6	13	50	8100

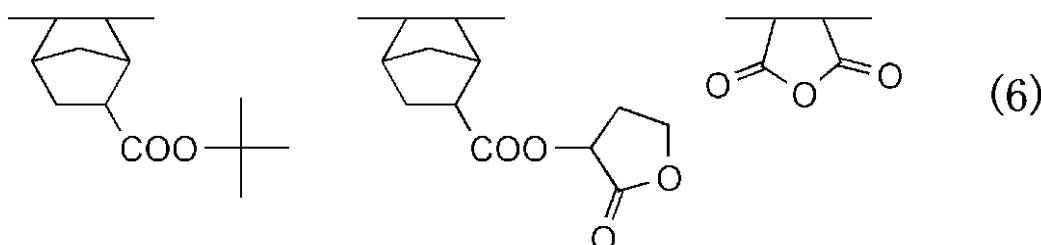
10

【0309】

また、以下に上記樹脂(6)～(7)の構造を示す。

【0310】

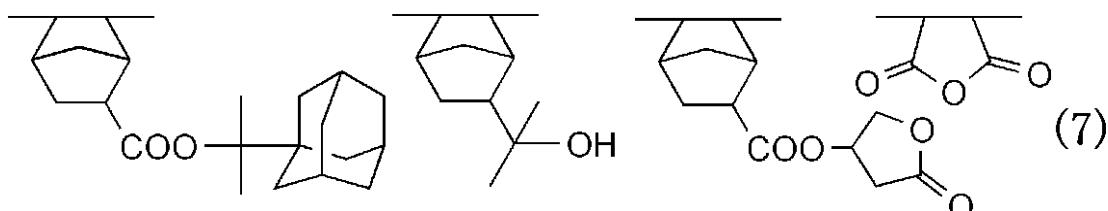
【化98】



20

【0311】

【化99】



30

【0312】

合成例(3) 樹脂(8)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、tブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65度で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/t-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(8)を得た。

40

得られた樹脂(8)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルによる樹脂(10)の組成は、ノルボルネン/無水マレイン酸/tブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシリ-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0313】

50

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(9)を合成した。

以下に上記樹脂(9)の組成比、分子量を示す。

【0314】

【表3】

樹脂	ノルボルネン類 (モル%)	酸無水物 (モル%)	(メタ) アクリレート (モル%)	分子量 Mw
9	16	21	36/27	13900

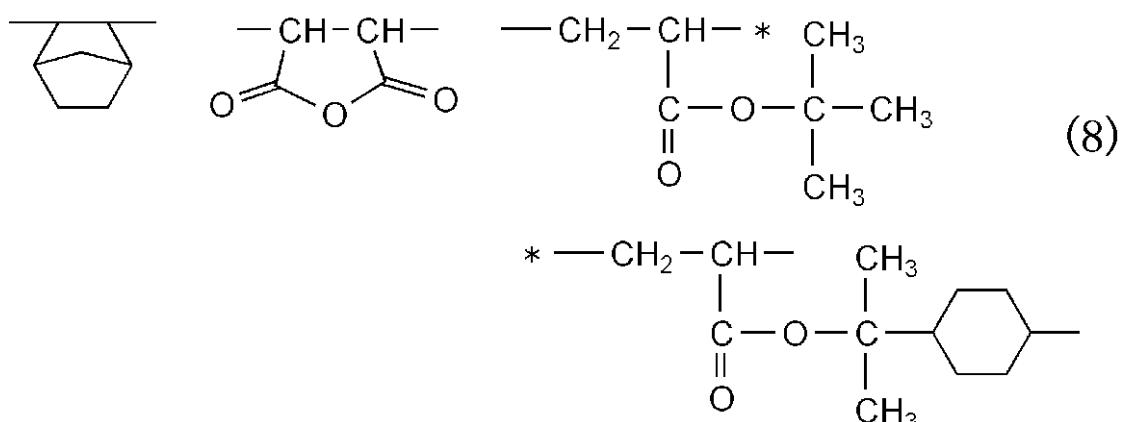
10

【0315】

また、以下に上記樹脂(8)～(9)の構造を示す。

【0316】

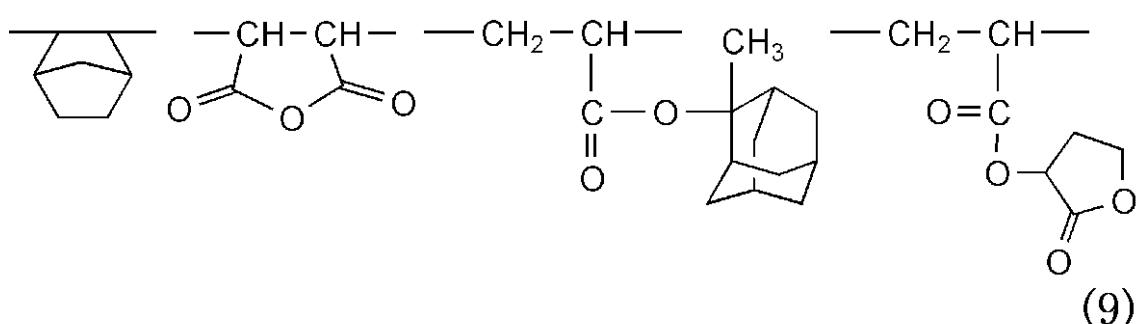
【化100】



20

【0317】

【化101】



30

【0318】

合成例(4) 樹脂(10)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で20/20/35/25で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン/tBuO-Telに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(10)を得た。

40

50

得られた樹脂(10)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルによる樹脂(10)の組成は、ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

【0319】

合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(11)を合成した。

以下に上記樹脂(11)の組成比、分子量を示す。

【0320】

【表4】

10

樹脂	脂環 オレフィン (モル%)	酸無水物 (モル%)	アクリル モノマー (モル%)	分子量 Mw
11	22	27	28/23	11300

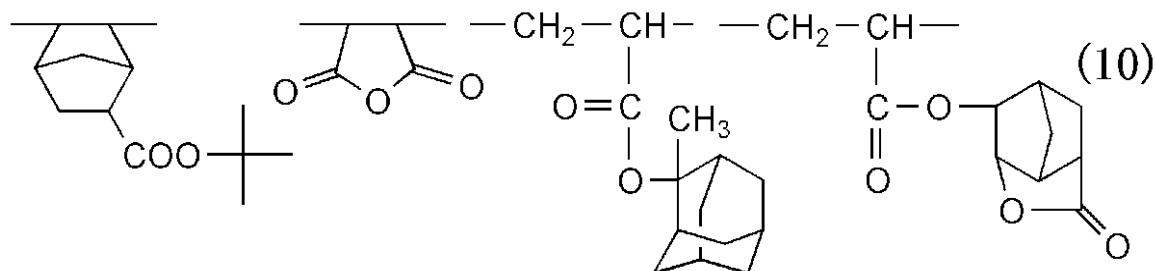
【0321】

また、以下に上記樹脂(10)～(11)の構造を示す。

【0322】

【化102】

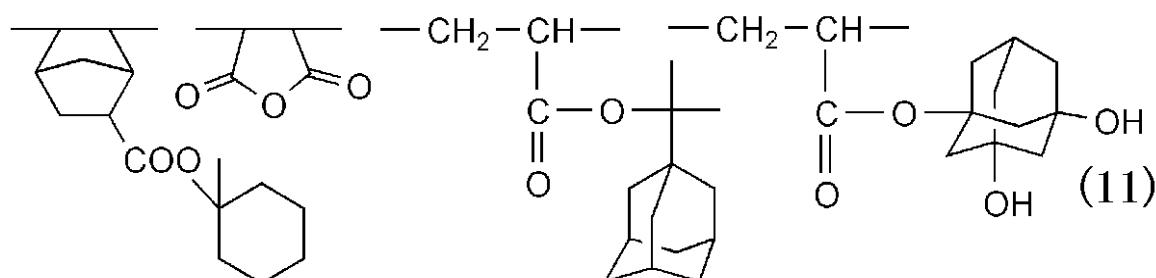
20



【0323】

30

【化103】



40

【0324】

合成例(5) 樹脂(F1)の合成

1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g(0.10モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチルエステル19.4g(0.10モル)の1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン150mL溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフロオロエチレン20g(0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン15mL溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(

50

F 1) 23.5 g を得た。

G P C 測定により、樹脂 (F 1) の分子量は重量平均 (M w) で 6,200 であった。また C¹³ - N M R 測定により、樹脂 (F 1) の組成を調べたところ、モル比で構造例 (F - 1) / ノルボルネン / ノルボルネン - 2 - カルボン酸 t - ブチルエステル = 45 / 30 / 25 であった。

【0325】

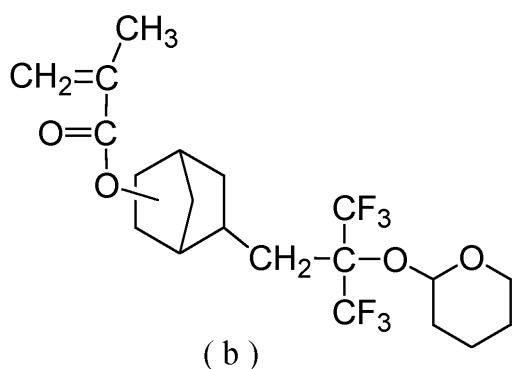
合成例 (6) 樹脂 (F 2) の合成

下記モノマー (b) 6.7 g (0.015 モル)、2 - メチル - 2 - アダマンタンメタクリレート 1.4 g (0.006 モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 1.8 g (0.009 モル) を 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 30 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、70 にて重合開始剤 2,2' - アジビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製; 商品名 V - 65) 0.1 g とモノマー (b) 15.6 g (0.035 モル)、2 - メチル - 2 - アダマンタンメタクリレート 3.3 g (0.014 モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 4.2 g (0.021 モル) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 70 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 0.1 g を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90 に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 / メタノール (1/1) 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 (F 2) 15.8 g を得た。

G P C にて分子量を測定したところ、重量平均 (M w) で 10,200 であった。また C¹³ - N M R 測定により、樹脂 (F 2) の組成を調べたところ、モル比で構造例 (F - 24) / (B - 5) / メバロニックラクトンメタクリレート = 48 / 21 / 31 であった。

【0326】

【化104】



【0327】

合成例 (7) 樹脂 (F 3) の合成

1 L オートクレーブ中にノルボルネン 9.4 g (0.10 モル)、下記モノマー (a) 35.8 g (0.10 モル) の 1,1,2 - トリクロロ - トリフルオロエチレン 150 ml 溶液を入れ、窒素雰囲気下 200 psi に加圧した。更にテトラフロオロエチレン 20 g (0.20 モル) を注入し、攪拌下、50 に加熱した。この反応液にジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート 1.2 g の 1,1,2 - トリクロロ - トリフルオロエチレン 15 ml 溶液を 20 分かけて注入し、更に 20 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール 2 L 中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂 (F 3) 37.4 g を得た。

G P C 測定による樹脂 (F 3) の分子量は、重量平均 (M w) で 8,800 であった。また C¹³ - N M R 測定により、樹脂 (F 4) の組成を調べたところ、モル比で構造例 (F - 1) / (F - 17) / ノルボルネン = 48 / 30 / 22 であった。

【0328】

10

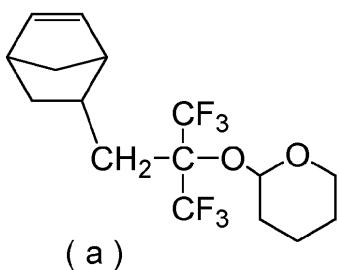
20

30

40

50

【化105】



10

【0329】

合成例(8) 樹脂(F4)の合成

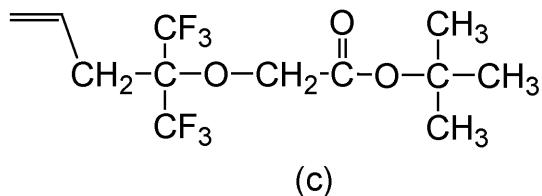
合成例(7)のモノマー(a)の代わりに、下記モノマー(c)32.2g(0.04モル)を用い、以下合成例(7)と同様にして、本発明の樹脂(F4)34.1gを合成した。

GPC測定により、樹脂(F4)の分子量は重量平均(Mw)で7,400であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(F4)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-11)/ノルボルネン=49/25/26であった。

【0330】

【化106】

20



【0331】

30

合成例(9) 樹脂(F5)の合成

還流管及び窒素導入管を備えた100mlの3つ口フラスコ中に、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)スチレン(セントラル硝子社製)、4-(1-メトキシエトキシ)スチレン(東ソー社製)を各々モル比50/50の割合で仕込んだ後、テトラヒドロフランを加え、モノマー濃度30質量%の反応液全30gを調整した。それを攪拌及び窒素気流下65まで加熱した。アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)を前記2つのモノマー合計のモル数に対して5.0モル%添加し、窒素気流下攪拌しながら8時間反応させた。得られた反応液にヘキサン200mlを添加し、生成したポリマーを溶液から沈殿させて未反応モノマーを分離精製した。C¹³-NMRから求めたポリマー組成は、49/51であった。

40

得られたポリマーをGPC(THF溶媒中、標準ポリスチレン換算)にて分析したところ、重量平均分子量10,200、分散度2.20、ポリマー中に含まれる分子量1000以下の割合は15質量%であった。

【0332】

合成例(10) 樹脂(k-1)の合成

日本曹達製VP15000(100g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。

50

反応液にトリエチルアミン(0.03g)を添加、反応を停止させ、水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有する樹脂k-1(30%PGMEA溶液)を得た。

【0333】

合成例(10)と同様の方法で、表5に示す樹脂(k-2)～(k-15)を合成した。

以下に上記樹脂(k-1)～(k-15)の組成比、分子量を示す。

【0334】

【表5】

樹脂	分子量	組成比 (ユニットは化28に対応)
k-1	17,000	40/60
k-2	17,000	27/73
k-3	17,000	23/77
k-4	17,000	35/65
k-5	17,000	20/80
k-6	17,000	35/55/10
k-7	17,000	27/63/10
k-8	17,000	18/72/10
k-9	17,000	30/60/10
k-10	17,000	20/75/5
k-11	12,000	70/30
k-12	13,000	10/60/30
k-13	14,000	15/60/25
k-14	17,000	35/65
k-15	17,000	30/10/60

10

【0335】

実施例1～24及び比較例1～4

30

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

樹脂、光酸発生剤、一般式(I)で表される化合物、含窒素塩基性化合物及び界面活性剤を下記表6に示すように配合し、それぞれ固形分が11質量%になるようにプロピレングリコールモノメ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(=7/3)に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1～24と比較例1～4のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0336】

【表6】

20

	樹脂 (1.03g)	光酸発生剤 (mg)	一般式(I) で表される 化合物 (20mg)	含窒素 塩基性 化合物 (2mg)	界面 活性剤 (全体の 100ppm)
実施例 1	1	Z29(20)	C-1	CB-1	W-1
実施例 2	2	Z29(20)	C-2	CB-3	W-2
実施例 3	3	Z29(16)/Z26(32)	C-3	CB-4	W-3
実施例 4	4	Z28(18)	C-5	CB-2	W-4
実施例 5	5	Z28(20)	C-1	CB-5	W-5
実施例 6	6	Z29(18)	C-1	CB-6	W-6
実施例 7	7	Z28(16)/Z26(32)	C-8	CB-2	W-7
実施例 8	8	Z12(18)	C-10	CB-6	W-8
実施例 9	9	Z12(20)/Z35(38)	C-13	CB-8	W-1
実施例 10	10	Z3(16)	C-14	CB-1	W-4
実施例 11	k-1	Z4(20)	C-19	CB-7	W-5
実施例 12	k-2	Z5(18)	C-22	CB-1	W-6
実施例 13	k-3	Z6(18)	C-26	CB-3	W-3
実施例 14	k-4	Z21(40)	C-28	CB-2	W-5
実施例 15	k-5	Z4(16)/Z21(32)	C-1	CB-2	W-1
実施例 16	k-7	Z43(18)	C-10	CB-1	W-4
実施例 17	k-9	Z3(16)/Z24(36)	C-13	CB-4	W-7
実施例 18	k-11	Z3(10)/Z4(10)	C-4	CB-5	W-3
実施例 19	k-12	Z21(40)	C-30	CB-1	W-2
実施例 20	F-1	Z2(16)/Z41(32)	C-25	CB-8	W-5
実施例 21	F-2	Z38(28)	C-21	CB-7	W-1
実施例 22	F-3	Z29(16)/Z21(32)	C-4	CB-7	W-3
実施例 23	F-4	Z43(20)	C-1	CB-6	W-8
実施例 24	F-5	Z39(24)	C-12	CB-6	W-2
比較例 1	7	Z28(16)/Z26(32)	—	CB-5	W-3
比較例 2	k-3	Z6(18)	—	CB-1	W-3
比較例 3	k-5	Z4(16)/Z21(32)	—	CB-4	W-3
比較例 4	F-3	Z29(16)/Z21(32)	—	CB-1	W-3

【0337】

含窒素塩基性化合物としては、

C B - 1 : 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン

C B - 2 : 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン

C B - 3 : 4 - ジメチルアミノピリジン

C B - 4 : トリフェニルイミダゾール

C B - 5 : デイソプロピルアニリン

C B - 6 : トリブチルアミン

C B - 7 : トリオクチルアミン

C B - 8 : トリドデシルアミン

を表す。

【0338】

10

20

30

40

50

界面活性剤としては、

- W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）
 W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコーン系）
 W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）
 W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
 W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）
 W6：メガファックF-475（大日本インキ化学工業（株）製）
 W7： C_6F_{13} 基を有するアクリレートと、（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート
 10 と、（ポリ（オキシエチレン））メタクリレートとの共重合体
 W8： C_6F_{13} 基を有するアクリレートと、（ポリ（エチレンオキシとプロピレンオキシ
 とエチレンオキシとのブロック））アクリレートとの共重合体
 を表す。

【0339】

（評価試験）

初めにBrewer Science社製ARC-25をスピンドルコーターを利用してシリコンウエハー上に30nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物をスピンドルコーターを利用して塗布し、115で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型レジスト膜を作成し、それに実施例1～10及び比較例1についてはArFエキシマレーザー（193nm）で、また実施例11～14及び比較例2についてはKrFエキシマレーザー（248nm）で、また実施例15～19及び比較例3についてはEB照射装置で、また実施例20～24及び比較例4についてはVUVES装置（157nm）により露光した。
 20

露光後の加熱処理を115で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリノスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のようにプロファイル、コンタクトホールの真円性を評価した。これらの評価結果を表7に示す。

【0340】

〔プロファイル〕：マスクにおける0.18μmのコンタクトホールを再現する最小露光量により得られた0.18μmのコンタクトホール1の断面形状を走査型電子顕微鏡により観察し、図1に示すパターン表面のホールの径（RA）と、パターン中段のホールの径（RB）とを測定し、その差（（RA）-（RB））を指標とした。即ち、その差が0nmであれば、パターン表面のホールの径（RA）とパターン中段のホールの径（RB）とが同じであり、コンタクトホール1が矩形であることを示す。その差が負であれば、パターン表面のホールの径（RA）がパターン中段のホールの径（RB）より小さく、コンタクトホール1が表面底形状であることを示す。また、その差が正であれば、コンタクトホール1がテーパー形状であることを示す。
 30

【0341】

〔コンタクトホールの真円性〕：上記で露光形成したパターンを上から走査型電子顕微鏡により観測し、真円状であるものを○、いびつであるものを×と表記した。いびつな場合は、コンタクトホールが橢円形状であったり、輪郭がギザギザしている場合などである。
 40

【0342】

【表7】

	プロファイル (nm)	コンタクトホール の真円性
実施例 1	1	○
実施例 2	3	○
実施例 3	2	○
実施例 4	3	○
実施例 5	2	○
実施例 6	2	○
実施例 7	3	○
実施例 8	2	○
実施例 9	1	○
実施例 10	2	○
実施例 11	3	○
実施例 12	2	○
実施例 13	1	○
実施例 14	1	○
実施例 15	2	○
実施例 16	3	○
実施例 17	1	○
実施例 18	2	○
実施例 19	3	○
実施例 20	1	○
実施例 21	2	○
実施例 22	1	○
実施例 23	2	○
実施例 24	2	○
比較例 1	1 2	×
比較例 2	1 1	×
比較例 3	1 3	×
比較例 4	1 2	×

10

20

30

【0343】

表7の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、プロファイル、コンタクトホールの真円性において優れていることが判る。

【0344】

40

【発明の効果】

本発明により、コンタクトホールの真円性向上、プロファイルの向上の為にポジ型レジスト組成物に好適に用いられる化合物及び該化合物を含有する、コンタクトホールの真円性、プロファイルが改良されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジストパターンに於けるコンタクトホールの断面図である。

【符号の説明】

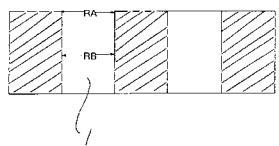
1 コンタクトホール

R A パターン表面のホールの径

R B パターン中段のホールの径

50

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-229190 (JP, A)
特開2002-169293 (JP, A)
特開2002-131917 (JP, A)
Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1995), 60(4), 605-611
Journal of Heterocyclic Chemistry (1993), 30(1), 105-107
CAPLUS Accession no 1937:5182 (CA Accession no. 31:5182) (Science and Culture (1936)
, 2, 162) Retrieved from STN international [online] ;retrieved on 16 DEC 2008 RN854388
-32-2

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 319/06
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027
CA/REGISTRY(STN)