

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3982950号  
(P3982950)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 S O 2 R

請求項の数 8 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願平11-186809	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成11年6月30日(1999.6.30)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2000-267287(P2000-267287A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成12年9月29日(2000.9.29)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)		弁理士 小栗 昌平
(31) 優先権主張番号	特願平10-263392	(74) 代理人	100105474
(32) 優先日	平成10年9月17日(1998.9.17)		弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100108589
(31) 優先権主張番号	特願平11-6662		弁理士 市川 利光
(32) 優先日	平成11年1月13日(1999.1.13)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

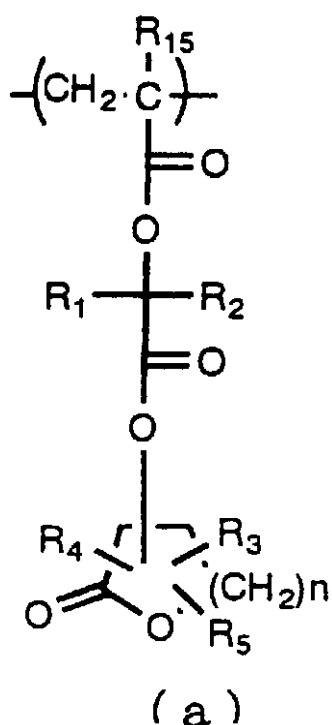
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有し、前記樹脂が下記一般式(a)、式(II)又は(III)で表される構造の少なくとも1つを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化 2】



式 ( a ) 中、

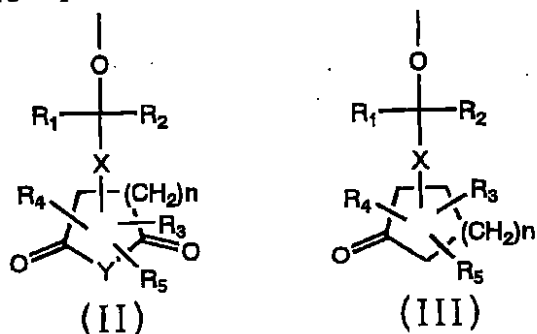
$R_1$ 、 $R_2$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基を表し、 $R_1$  と  $R_2$  が結合して単環または多環を形成してもよい。また、その環の中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステル、イミド、アミドを連結基として有してもよい。

$R_3 \sim R_5$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基またはアルコキシ基を表し、 $R_3 \sim R_5$  のうちの二つ又は全てが結合して酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステルを連結基として有してもよい単環あるいは多環を形成してもよい。

$n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。

$R_{15}$  は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。

## 【化 1】



式 ( II ) および ( III ) 中、

$R_1$ 、 $R_2$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基を表し、 $R_1$  と  $R_2$  が結合して単環または多環を形成してもよい。また、その環の中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステル、イミド、アミドを連結基として有してもよい。

$R_3 \sim R_5$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基またはアルコキシ基を表し、 $R_3 \sim R_5$  のうちの二つ又は全てが結合して酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステルを連結基として有してもよい単環

あるいは多環を形成してもよい。

Xは単結合または2価の結合基を表し、Xと $R_1$ 、 $R_2$ のいずれか、又は両方が結合して単環あるいは多環を形成してもよい。

Yは酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-N(OH)-$ 又は $-N(\text{アルキル})-$ を表す。

nは1～3の整数を表す。

#### 【請求項2】

(D)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が一般式(a)、(II)又は(III)の構造を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、単環または多環の脂環式炭化水素部分を有する繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

10

#### 【請求項3】

一般式(a)、(II)又は(III)の構造を有する繰り返し構造単位における $R_1$ 、 $R_2$ が水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

#### 【請求項4】

単環または多環の脂環式炭化水素部分が置換していてもよいアダマンタン残基であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性組成物。

#### 【請求項5】

(F)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

20

#### 【請求項6】

露光光源として、250nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

#### 【請求項7】

露光光源として、220nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

#### 【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のポジ型感光性組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

30

#### 【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、更にその他のフォトリソグラフィケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは250nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No.2,19号、p112～121)に記載されている。

40

このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度

50

を高めるという特性を持つ。

#### 【0003】

これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、 $0.8\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。

しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。

#### 【0004】

パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度（線幅） $R$ を表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

（ここで  $\lambda$  は露光光源の波長、 $NA$  はレンズの開口数、 $k$  はプロセス定数）で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、即ち  $R$  の値を小さくする為には、露光光源の波長  $\lambda$  を短くすれば良いことがわかる。

例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで高圧水銀灯の*i*線（365nm）が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、*i*線に変わりKrFエキシマレーザー（248nm）が露光光源としての採用が検討されている。更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー（193nm）、 $F_2$ エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等の利用が有効であると考えられている（上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料 - ULSIに向けた微細加工 -」、ぶんしん出版、1988年）。

#### 【0005】

従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域における吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパのついたパターンしか得られない。

このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

#### 【0006】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N - アセタール化合物との組合せ（特開昭48 - 89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51 - 120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53 - 133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55 - 12995号）、N - アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ（特開昭55 - 126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56 - 17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60 - 3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60 - 10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60 - 37549号、特開昭60 - 121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

#### 【0007】

同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59 - 45439号、特開昭60 - 3625号、特開昭62 - 229242号、特開昭63 - 27829号、特開昭63 - 36240号、特開昭63 - 250642号、特開

10

20

30

40

50

平 5 - 1 8 1 2 7 9 号、Polym.Eng.Sce.,23巻、1012頁(1983); ACS.Sym.242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules,21巻、1475頁(1988); SPIE,920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

#### 【0008】

これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用する為、KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。

しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す為、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991). に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

#### 【0009】

これに対し、脂環式基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66 (1992). で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。但しこれらのポリマーは耐ドライエッチング性が必ずしも十分とは言えず、また合成も多ステップを要するものもあった。

#### 【0010】

また、耐ドライエッチング性付与のために脂環式基を導入すると基板との密着性が低下し、現像後のパターンにおいて膜はがれが発生するという問題もあった。これを解決する方法としてEP0856773に - ブチロラクトン構造を有する構造単位を含有する樹脂が記載されている。これを用いれば密着性については改良されるものの2級カルボン酸エステルを用いているため酸分解性が低く、そのため感度が低くなり、また解像力としても十分とはいえなかった。また、脂環式基の導入によりレジスト膜の疎水性が大きくなりそのために現像欠陥が多くなるという問題もあった。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用に好適なポジ型感光性組成物を提供することであり、具体的には250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度、密着性及びレジストパターンを与え、更に十分な耐ドライエッチング性を示すポジ型感光性組成物を提供することである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の脂環式基を有する樹脂を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

10

20

30

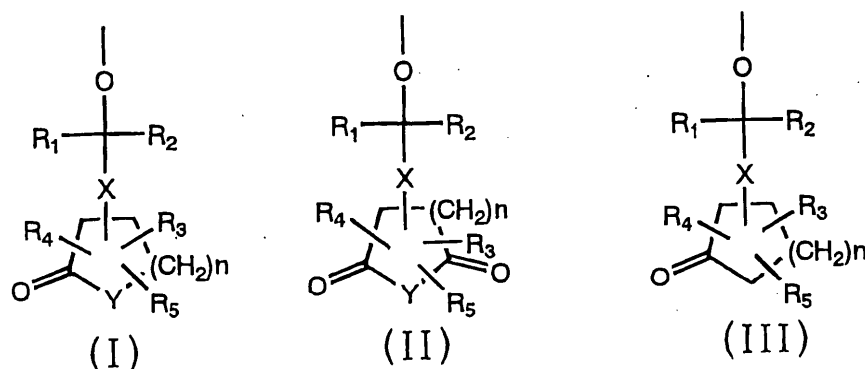
40

50

(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有し、前記樹脂が下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される構造の少なくとも1つを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0013】

【化4】



10

【0014】

式(I)~(III)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が結合して単環または多環を形成してもよい。また、その環の中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステル、イミド、アミドを連結基として有してもよい。

$R_3$ ~ $R_5$ は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状アルキル基またはアルコキシ基を表し、 $R_3$ ~ $R_5$ のうちの二つ又は全てが結合して酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステルを連結基として有してもよい単環あるいは多環を形成してもよい。

Xは単結合または2価の結合基を表し、Xと $R_1$ 、 $R_2$ のいずれか、又は両方が結合して単環あるいは多環を形成してもよい。

Yは酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-N(OH)-$ 又は $-N(アルキル)-$ を表す。

nは1~3の整数を表す。

【0015】

(2) (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、および

(C) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する分子量3000以下の低分子化合物を含有し、

前記樹脂(B)及び/又は低分子化合物(C)が上記(1)記載の一般式(I)、(II)又は(III)で表される構造の少なくとも1つを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(3) (D) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が一般式(I)、(II)又は(III)の構造を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、単環または多環の脂環式炭化水素部分を有する繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型感光性組成物。

【0016】

(4) 単環または多環の脂環式炭化水素部分が置換していてもよいアダマンタン残基であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(5) (B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂が一般式(a)で表される構造を含有することを特徴とする上記(1)~(4)

20

30

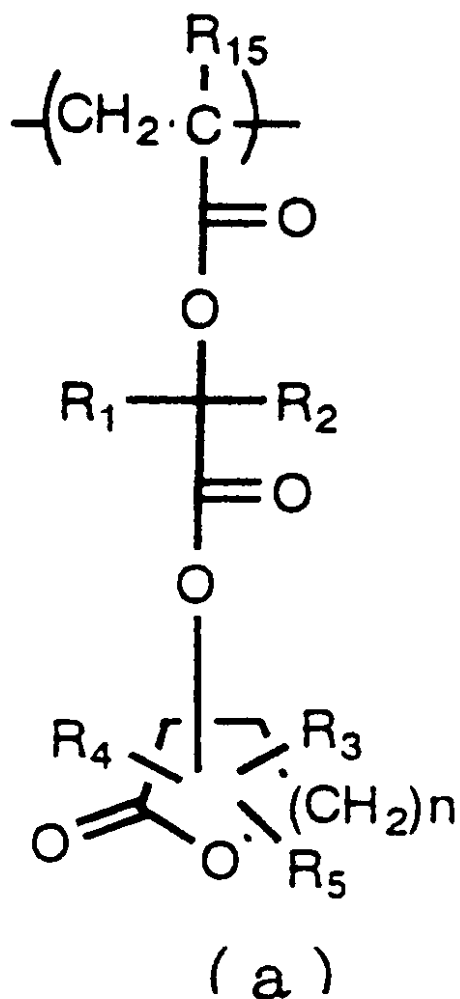
40

50

のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



【 0 0 1 8 】

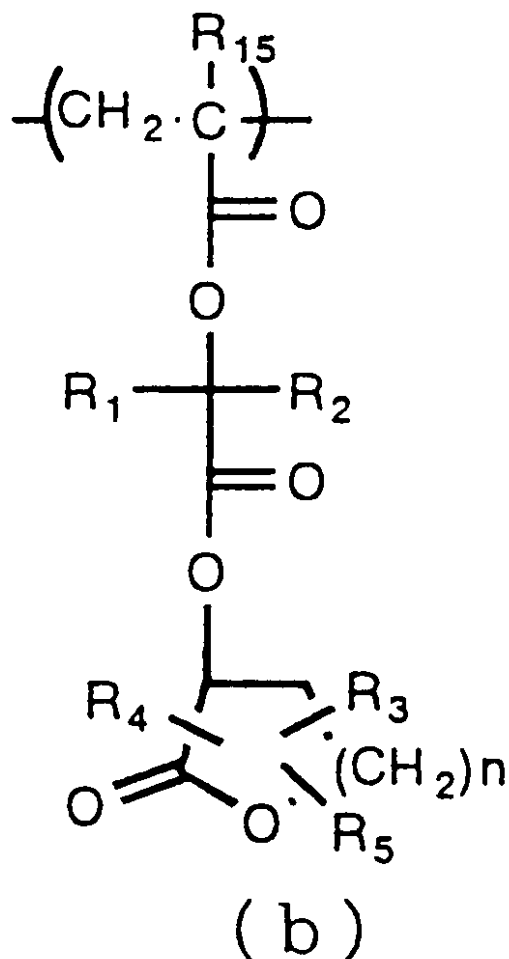
(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 、 $n$ は一般式(Ⅰ)と同義であり、 $\text{R}_{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。)

【 0 0 1 9 】

(6) (B)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂が一般式(b)で表される構造を含有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



10

20

30

## 【 0 0 2 1 】

( 式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 、 $n$ は一般式( I )と同義であり、 $\text{R}_{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。 )

なお、一般式( a )、( b )の $\text{R}_{15}$ の詳細は、後記一般式( I V )における $\text{R}_{15}$ の説明と同義である。

## 【 0 0 2 2 】

( 7 ) ( A ) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

40

( C ) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する分子量3000以下の低分子化合物、および

( E ) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有し、

前記低分子化合物( C )が( 1 )に記載の一般式( I )、( II )又は( III )で表される構造の少なくとも1つを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

( 8 ) 一般式( I )、( II )又は( III )の構造を有する繰り返し構造単位における $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ が水素原子以外の置換基であることを特徴とする( 1 )～( 7 )のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【 0 0 2 3 】

( 9 ) ( F ) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(

50



1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(10) 露光光源として、250 nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする(1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(11) 露光光源として、220 nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする(1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

(B) 上記一般式(I) ~ 一般式(III)で表される構造と酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)とを有する樹脂:

本発明において、上記一般式(I) ~ (III)で表される基は、母体樹脂中のいずれの場所にも結合させることができる。即ち、上記一般式(I) ~ (III)で表される基と酸分解性基が、母体樹脂中の異なる繰り返し単位に結合してもよいし、同一の繰り返し単位に結合してもよいし、更にその両方の場合が樹脂中に併存している場合も含まれる。また、更に上記一般式(I) ~ (III)で表される構造中に酸分解性基を含有する場合も含まれる。

#### 【0025】

前記一般式(I)、(II)又は(III)における $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3 \sim R_5$ のアルキル基は、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、環状の、好ましくは炭素数1 ~ 12のアルキル基であり、例えば、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、シクロプロピル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

$R_1$ と $R_2$ が結合して単環あるいは多環を形成してもよく、その環の中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステル、イミド、アミドを連結基として有してもよい。環構造としては、5 ~ 8員環を形成するものあるいは5 ~ 8員環を2つ以上有する多環構造であり、具体的には例えば、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、テトラヒドロピラン環、ピペリジン環、テトラヒドロピロール環、シクロヘキサノン環、ブチロラクトン環等が挙げられる。

$R_3 \sim R_5$ のアルコキシ基は、好ましくは炭素数1 ~ 8の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシブトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

$R_3 \sim R_5$ のうち2つあるいは全てが結合して単環あるいは多環を形成してもよく、その環の中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケトン、エステルを連結基として有してもよい。環構造としては、上記 $R_1$ 、 $R_2$ で述べたと同様の環構造が挙げられる。

$R_1 \sim R_5$ は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アシロキシ基、ハロゲン等が挙げられる。

#### 【0026】

Xは単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、-NH-、2価の有機基等を表す。2価の有機基としては、例えば、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、-COO-基、-CO-基、-SO<sub>2</sub>-基、-SO<sub>2</sub>NH-基、-CONH-基、-CONHSO<sub>2</sub>-基、-N(アルキル基)-基(アルキル基は好ましくは炭素数1 ~ 8の、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルを表す。)、-COS-基又はこれらのうち二以上を含む連結基等が挙げられる。

Xにおいて、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。環状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。

#### 【0027】

Yは酸素原子、硫黄原子、-N(OH)-、-N(アルキル)- (アルキル基は好ましく

10

20

30

40

50

は炭素数 1 ~ 8 の、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルを表す。) を表し、中でも、酸素原子、硫黄原子が好ましい。

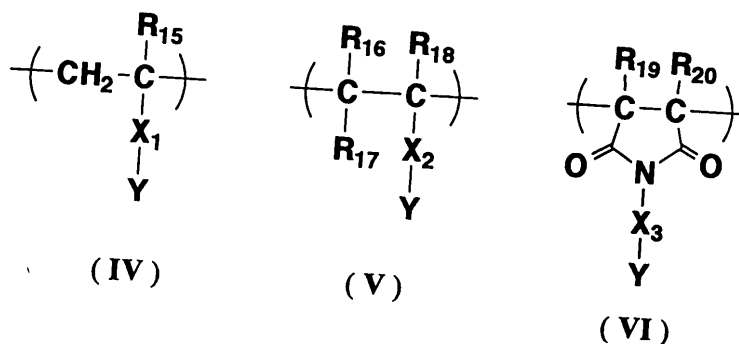
n は 1 ~ 3 の整数を表す。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る樹脂における一般式 ( I ) ~ 一般式 ( III ) で表される基を有する繰り返し構造単位としては、一般式 ( I ) ~ 一般式 ( III ) で表される基を有するものであればいずれのものでも用いることができるが、好ましくは、下記一般式 ( IV ) ~ ( VI ) で表される繰り返し構造単位である。中でも、一般式 ( IV ) で表される繰り返し構造単位が好ましい。

【 0 0 2 9 】

【 化 7 】



【 0 0 3 0 】

式 ( IV ) ~ ( VI ) 中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{18} \sim R_{20}$  は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。

$R_{17}$  は、シアノ基、 $-CO-OR_{27}$  または  $-CO-NR_{28}R_{29}$  を表す。

$X_1 \sim X_3$  は、同一または異なって、単結合であるか、置換基を有していてもよい、2 価のアルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{30}-$ 、 $-CO-O-R_{31}-$ 、又は  $-CO-NR_{32}-R_{33}-$  を表す。

$R_{27}$  は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、または酸の作用により分解してアルカリ現像液中で溶解性を増大させる基を表す。

$R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{32}$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。また  $R_{28}$  と  $R_{29}$  が結合して環を形成してもよい。

$R_{30} \sim R_{31}$ 、 $R_{33}$  は、同一または異なって、単結合もしくは 2 価のアルキレン基、アルケニレン基またはシクロアルキレン基を表し、さらにこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに 2 価の基を形成してもよい。

Y は、上記一般式 ( I ) ~ ( III ) で表される構造を表す。

【 0 0 3 1 】

$R_{27} \sim R_{29}$ 、 $R_{32}$  のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。アルケニル基としては

、好ましくは置換基を有していてもよい、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数 2 ~ 6 個のものが挙げられる。

【0032】

一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される構造中の連結基 X と環構造の結合手の位置は、それら環構造中のいずれの位置でもよい。

【0033】

$R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{18} \sim R_{20}$  のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。

10

【0034】

$X_1 \sim X_3$  の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。

20

【0035】

また  $R_{30} \sim R_{31}$ 、 $R_{33}$  のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、上記で示した基と同様のものが挙げられ、更にそれら基と、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも 1 つの基とが一緒になって 2 価の基を形成したのもも挙げられる。

また、 $R_{28}$  と  $R_{29}$  とが結合して窒素原子とともに形成する環としては、5 ~ 8 員環を形成するものが好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0036】

$R_{27}$  は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（酸分解性基）を表す。

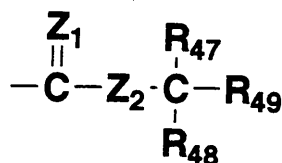
30

ここで、本発明に係る樹脂において、酸分解性基は、一般式 (I) ~ (III) で示される基の構造中に含まれてもよいし、一般式 (I) ~ (III) で示される基を有する繰り返し構造単位中 ( $R_{27}$  として) に含まれてもよいし、更にその他の繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、これら場所のうち複数の場所に含まれてもよい。

酸分解性基としては、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式 (XI II)、(XIV) で表される基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

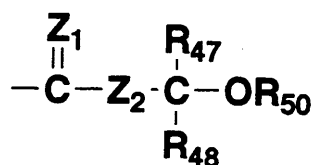
【0037】

【化 8】



(XIII)

10



(XIV)

20

## 【0038】

ここで、 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{49}$ は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し、式(XIII)の $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{49}$ の内、少なくとも1つは水素原子以外の基である。 $\text{R}_{50}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また式(XIII)の $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{49}$ の内の2つ、又は式(XIV)の $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{48}$ 、 $\text{R}_{50}$ の内の2つの基が結合して3～8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。このような環としては具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-シクロヘキセニル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。 $\text{Z}_1 \sim \text{Z}_2$ は、同じでも異なってもよく、酸素原子又はイオウ原子を表す。

30

ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基としては、上記 $\text{R}_{27}$ で示したものと同様のものが好ましい。

## 【0039】

また上記詳述した各置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 $\text{R}_{27}$ のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

40

## 【0040】

本発明に係る樹脂中における上記一般式(I)～(III)で示される脂環式基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して20モル%以上含有することが好ましく、より好ましくは30～80モ

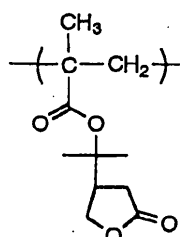
50

ル%、更に好ましくは40～70モル%の範囲である。

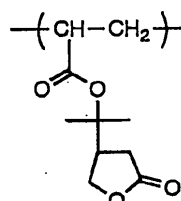
以下に一般式(Ⅳ)～(Ⅵ)で表される繰り返し構造単位的具体例(a1)～(a61)を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0041】

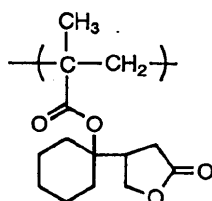
【化9】



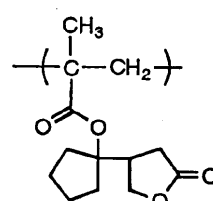
(a1)



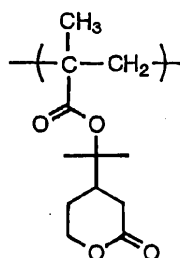
(a2)



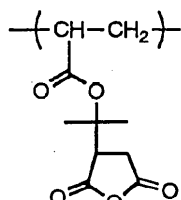
(a3)



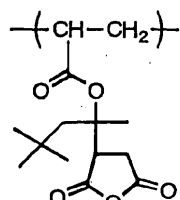
(a4)



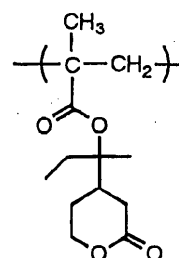
(a5)



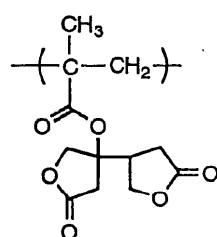
(a6)



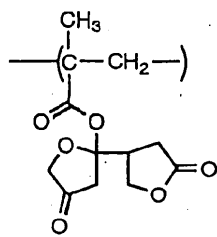
(a7)



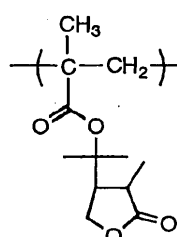
(a8)



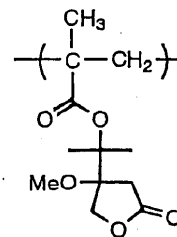
(a9)



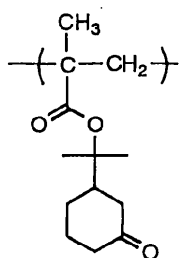
(a10)



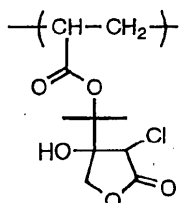
(a11)



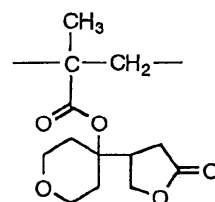
(a12)



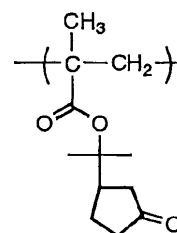
(a13)



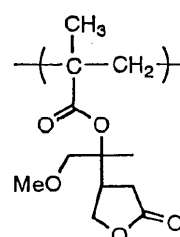
(a14)



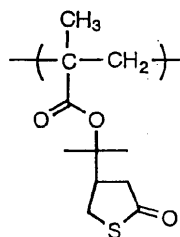
(a15)



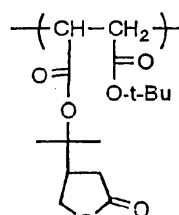
(a16)



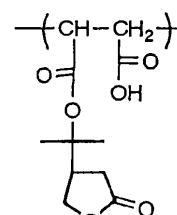
(a17)



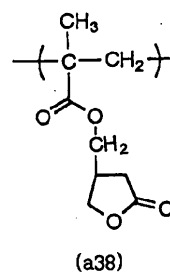
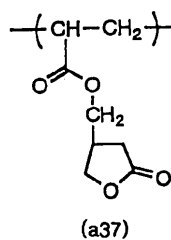
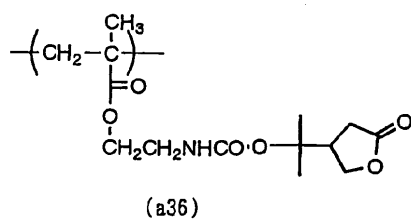
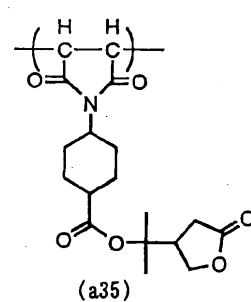
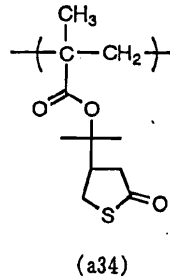
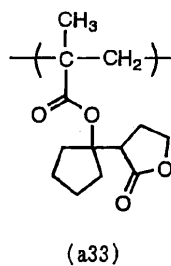
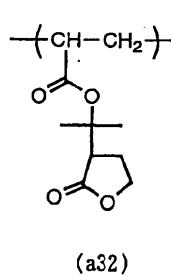
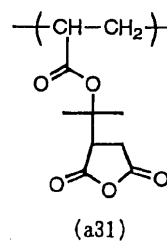
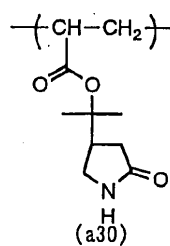
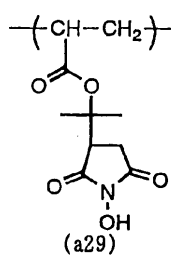
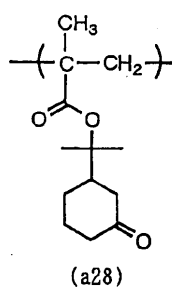
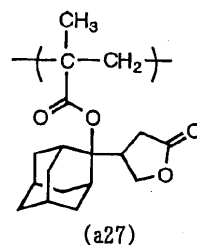
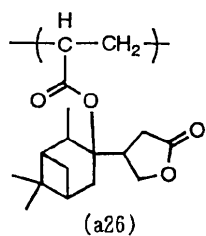
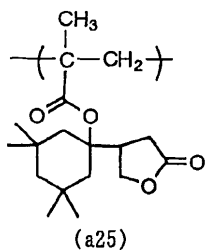
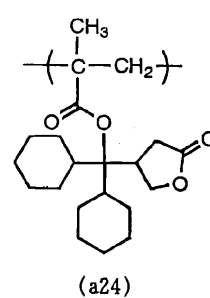
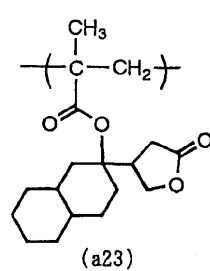
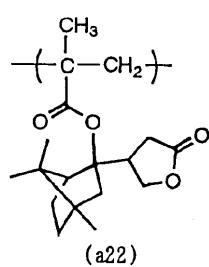
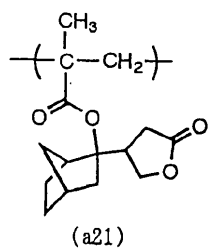
(a18)



(a20)



(a20)



【 0 0 4 3 】

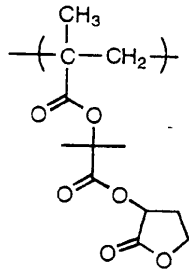
【 化 1 1 】

10

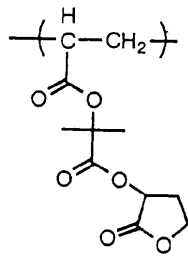
20

30

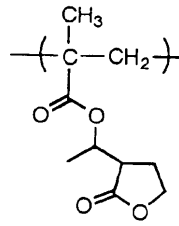
40



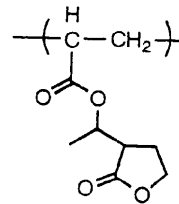
(a39)



(a40)

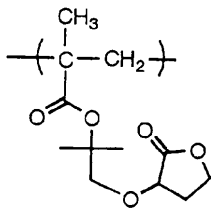


(a41)

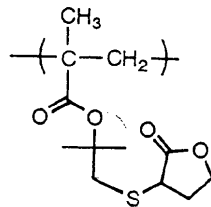


(a42)

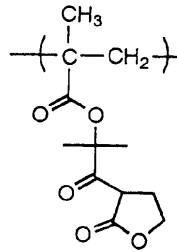
10



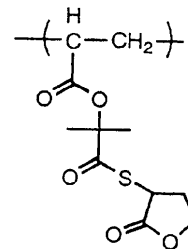
(a43)



(a44)

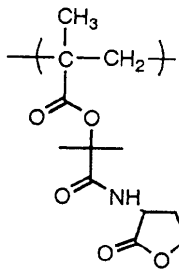


(a45)

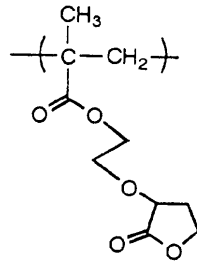


(a46)

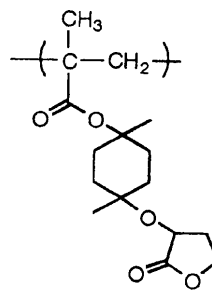
20



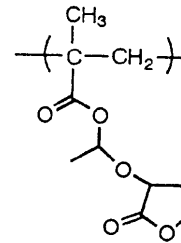
(a47)



(a48)



(a49)



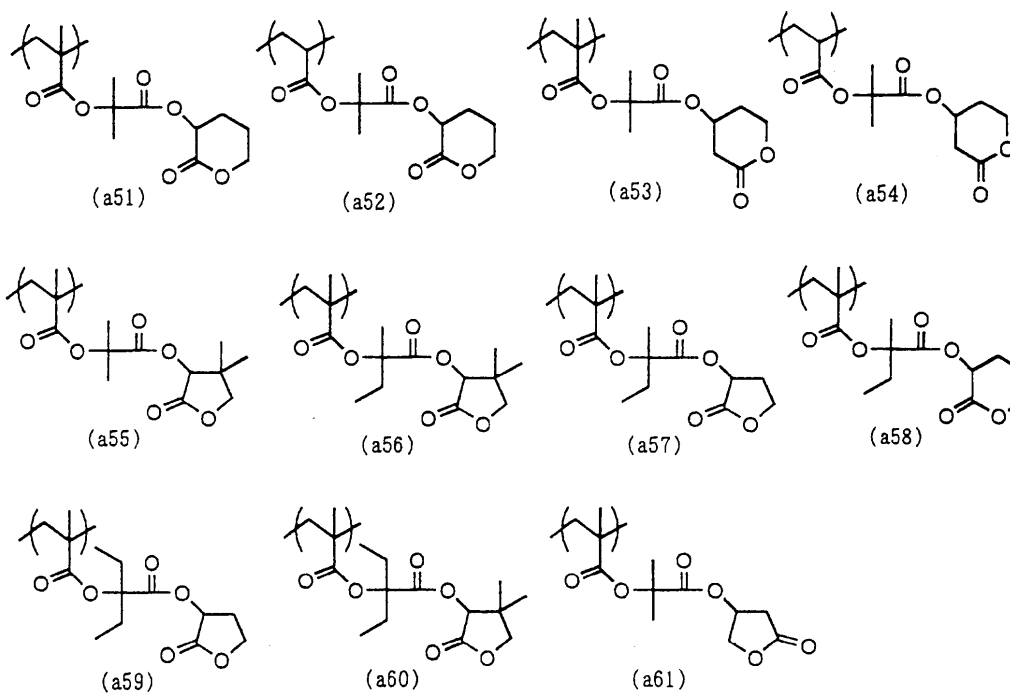
(a50)

30

【 0 0 4 4 】

【 化 1 2 】





10

20

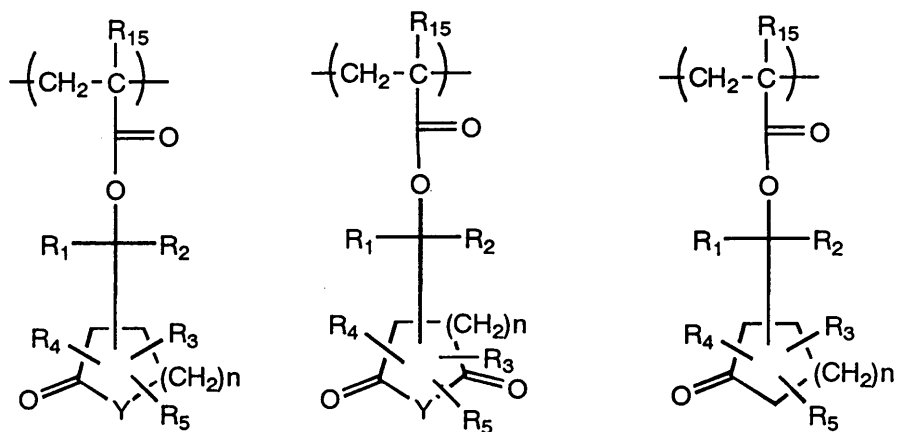
## 【 0 0 4 5 】

中でも、本発明の好ましい構造単位として、3級エステル基で連結された下記構造をもつものが酸分解性に優れ、特に感度の点から好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

## 【 化 1 3 】

30



40

## 【 0 0 4 7 】

50

(式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $Y$ 、 $n$ 、 $R_{15}$ は、前に説明されたものと同義である。)

【0048】

さらに、エステル連結基がラクトンに結合した上記一般式(a)の構造を有するものは隣接する酸素原子の相乗効果により高い親水性を有し、感度、基板密着性、現像欠陥低減の点で好ましい。また、エステル連結基がラクトンの 位に結合した上記一般式(b)の構造を有するものはアルカリ現像液によりラクトンが分解し、カルボン酸を発生して露光部の溶解速度が増大するため、感度、基板密着性、現像欠陥低減、解像度の点で特に好ましい。

【0049】

(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する分子量3000以下の低分子化合物： 10

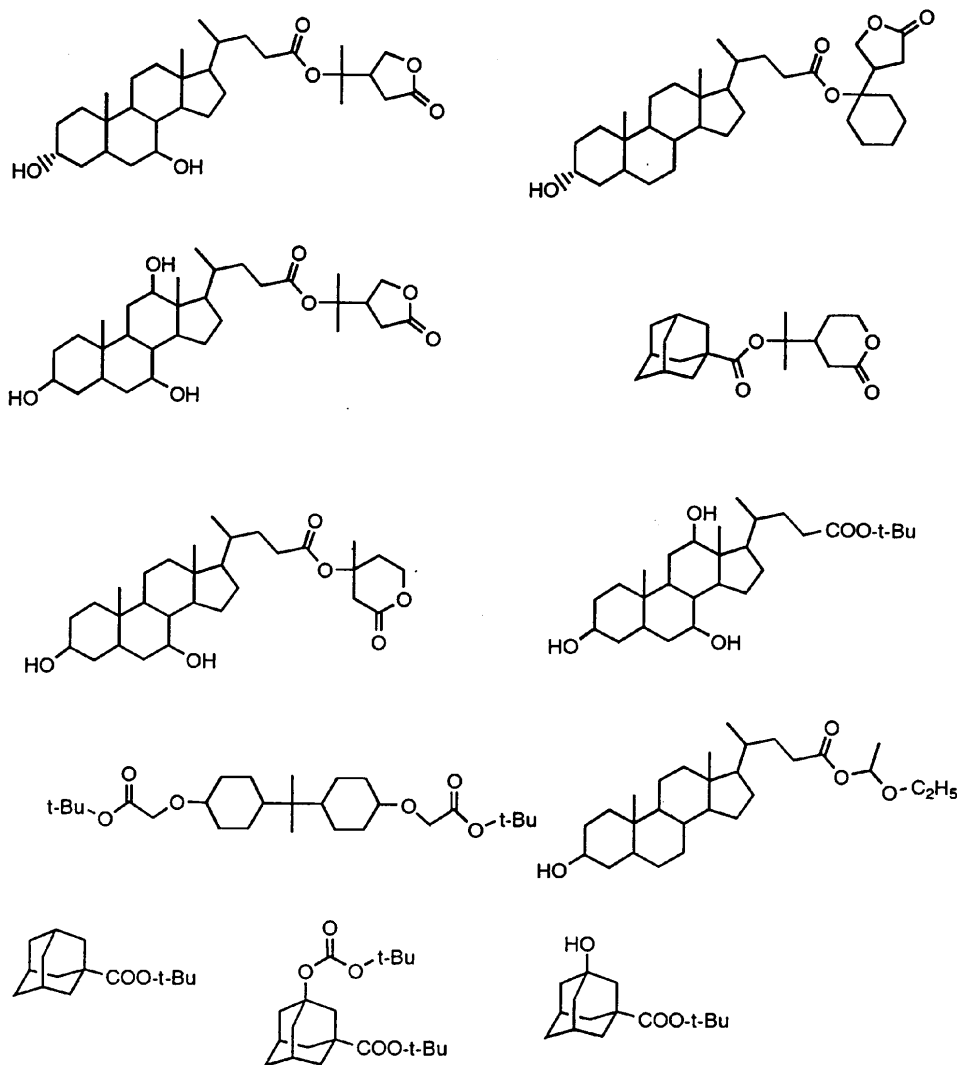
本発明で使用される酸分解性溶解阻止化合物(C)としては、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合には、一般式(I)～一般式(III)で表される基を少なくとも一つ含有し、さらに酸分解性基を含有してもよい分子量3,000以下の低分子化合物である。本発明の樹脂と組み合わせる場合、酸分解性基を含有していれば一般式(I)～一般式(III)で表される基を含有していても含有していなくともよい分子量3,000以下の低分子化合物である。

特に220nm以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されているコール酸誘導体の様な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全組成物の固形分に対し、3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。 20

以下に一般式(I)～一般式(III)で表される基と酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する分子量3000以下の低分子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。

【0050】

【化14】



10

20

30

## 【 0 0 5 1 】

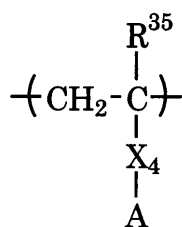
(D) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が上記一般式 (I)、(II) 又は (III) の構造を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、単環または多環の脂環式炭化水素部分を有する繰り返し単位を含有する樹脂：また、本発明において、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、耐ドライエッチング性向上のため上記一般式 (I)、(II) 又は (III) の構造を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと単環または多環の脂環式炭化水素部分を有する繰り返し単位を含有する樹脂であっても本発明の目的を達成することができる。

40

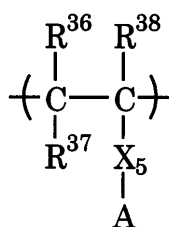
樹脂 (D) における単環または多環の脂環式基を有する構造単位は、好ましくは一般式 (VII)、(VIII) 又は (IX) で表される脂環式基を有する構造単位である。

## 【 0 0 5 2 】

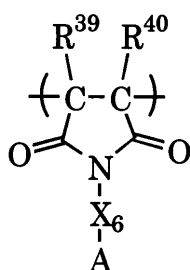
## 【 化 1 5 】



(VII)



(VIII)



(IX)

10

## 【 0 0 5 3 】

式 (VII) ~ (IX) 中、 $\text{R}_{35}$ 、 $\text{R}_{36}$ 、 $\text{R}_{38} \sim \text{R}_{40}$  は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。

$\text{R}_{37}$  は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{47}$  または  $-\text{CO}-\text{NR}_{48}\text{R}_{49}$  を表す。

$\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  は、同一または異なって、単結合であるか、置換基を有していてもよい、2 価のアルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、 $-\text{OO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{50}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{51}-$ 、又は  $-\text{CO}-\text{NR}_{52}-\text{R}_{53}-$  を表す。

20

$\text{R}_{47}$  は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、または酸の作用により分解してアルカリ現像液中で溶解性を増大させる基を表す。

$\text{R}_{48}$ 、 $\text{R}_{49}$ 、 $\text{R}_{52}$  は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。また  $\text{R}_{48}$  と  $\text{R}_{49}$  が結合して環を形成してもよい。

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{51}$ 、 $\text{R}_{53}$  は、同一または異なって、単結合もしくは 2 価のアルキレン基、アルケニレン基またはシクロアルキレン基を表し、さらにこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに 2 価の基を形成してもよい。

30

A は、単環または多環の脂環式基を表す。

## 【 0 0 5 4 】

$\text{R}_{35} \sim \text{R}_{40}$ 、 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{53}$ 、 $\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  の置換基の詳細は、前記一般式 (IV) ~ (VI) における  $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{27} \sim \text{R}_{33}$ 、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$  と同義であり、好ましい基もまた同義である。

## 【 0 0 5 5 】

A で示される単環型の脂環式基としては、置換基を有していてもよい炭素数 3 以上のシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 8 の脂環式基を表す。

A で示される多環型の脂環式基としては、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 5 個以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式基であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 30 個、更に好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 25 個の多環型の脂環式基を表す。

40

上記多環型の脂環式基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記  $\text{R}_{47}$  のところで記載したアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

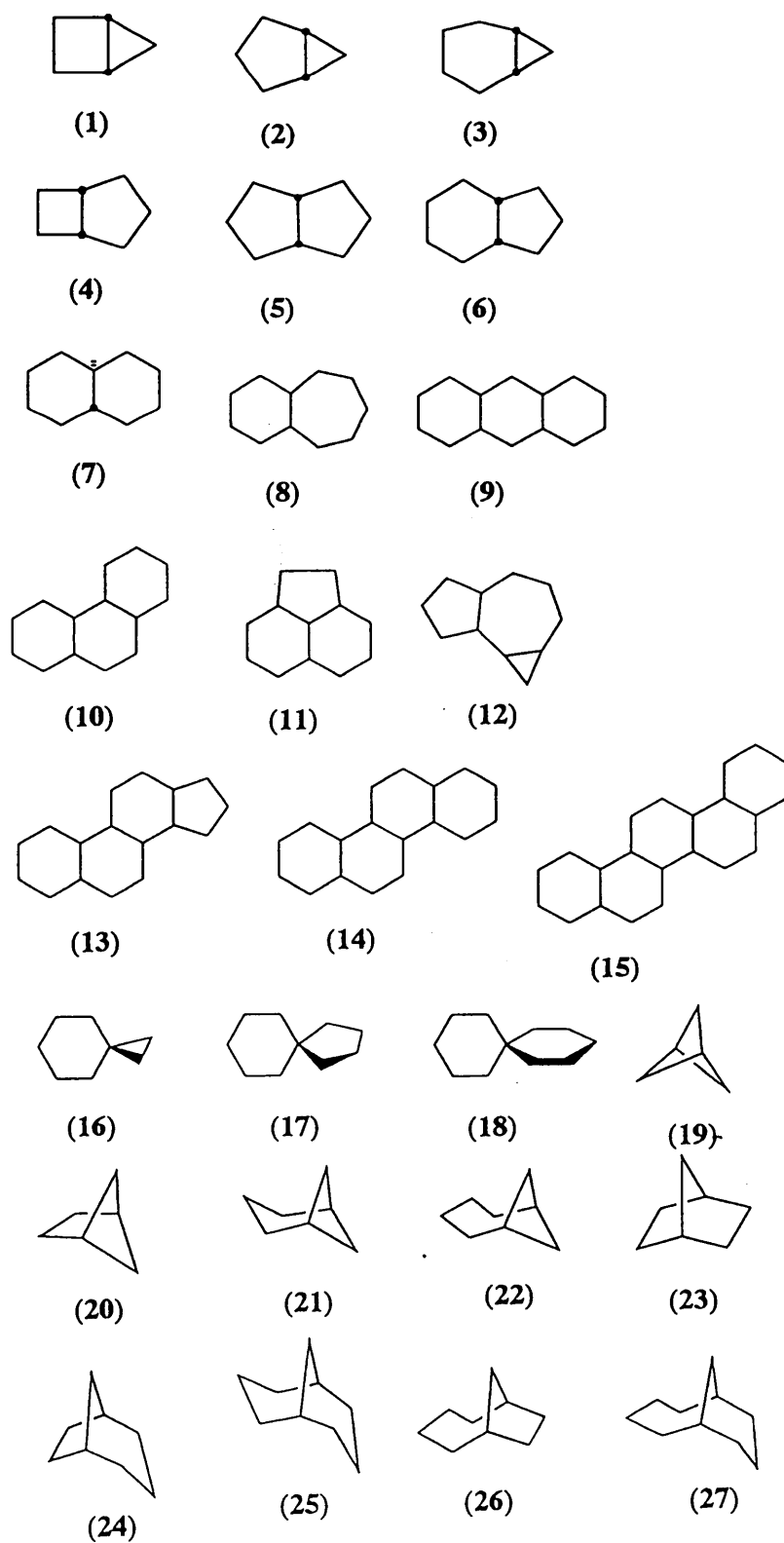
## 【 0 0 5 6 】

50

上記多環型または単環型の脂環式基のうちの多環型または単環型脂環式部分の代表的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

【 化 1 6 】



10

20

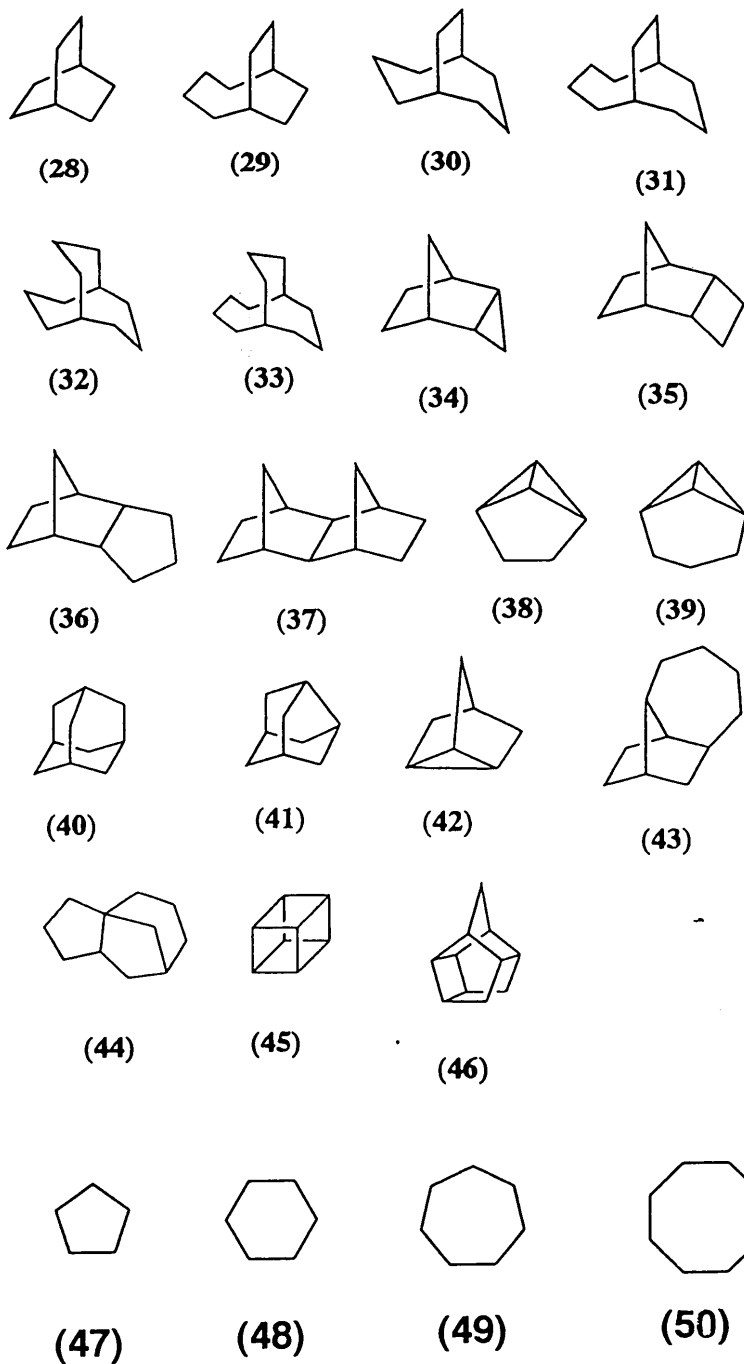
30

40

50

【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】



10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

本発明の樹脂中における上記脂環式基を有する構造単位（好ましくは一般式(VII)～(IX)で表される繰返し構造単位）の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰返し構造単位に対して20モル%以上含有することが好ましい。該含有量はより好ましくは30～80モル%、更に好ましくは35～70モル%、また更に好ましくは40～60モル%の範囲である。

【 0 0 6 0 】

また、樹脂(D)において、一般式(I)、(II)又は(III)の構造を有する繰返し構

50

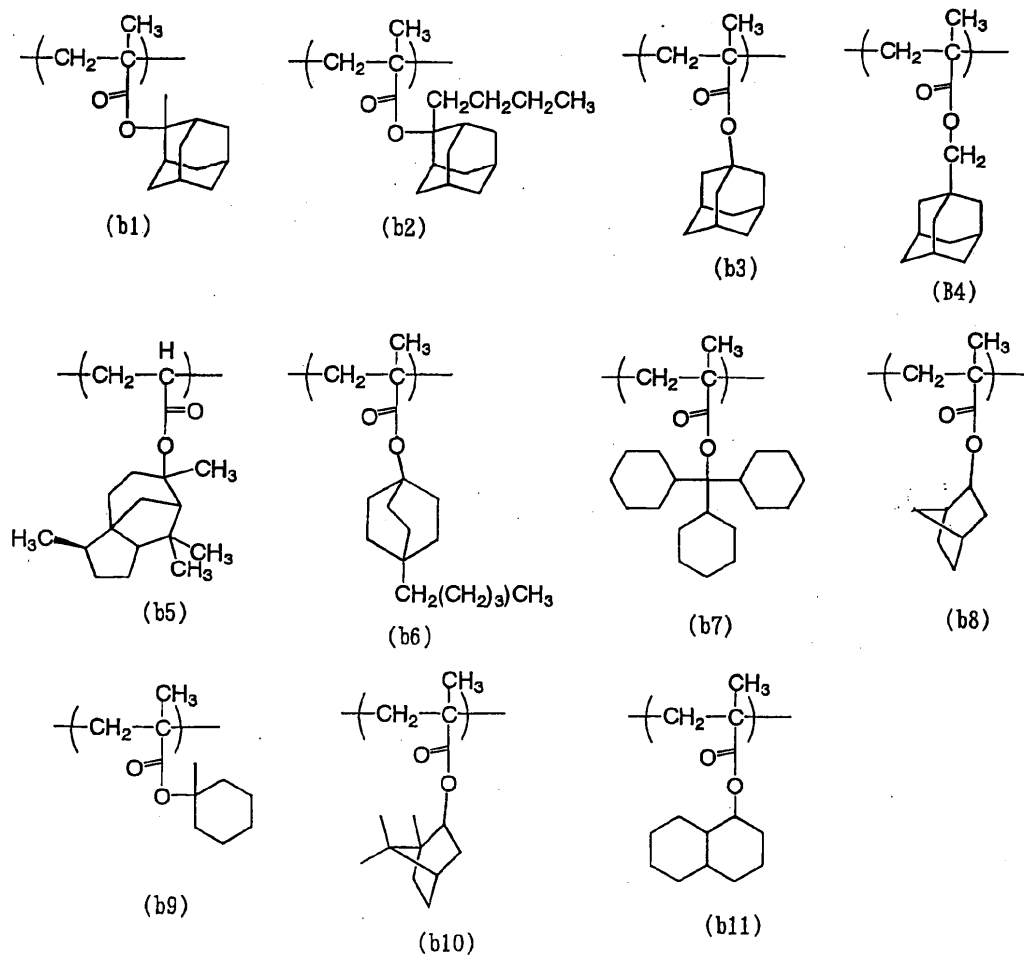
造単位と単環または多環の脂環式炭化水素部分を有する繰り返し単位の使用割合は、好ましくは 80 : 20 ~ 20 : 80 であり、更に好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 である。また、一般式 (I)、(II) 又は (III) の構造を有する繰り返し構造単位中に単環または多環の脂環式炭化水素部分を有してもよい。

【 0 0 6 1 】

以下に一般式 (VII) ~ (IX) で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

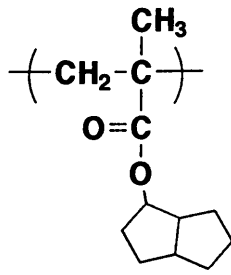
【 0 0 6 2 】

【 化 1 8 】

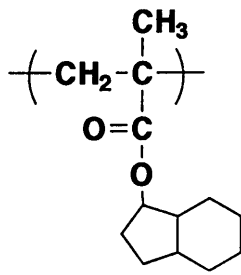


【 0 0 6 3 】

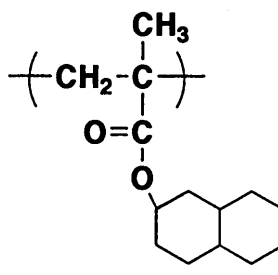
【 化 1 9 】



(b12)

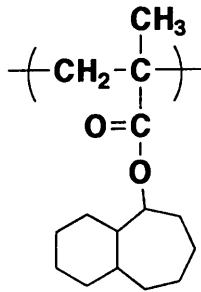


(b13)

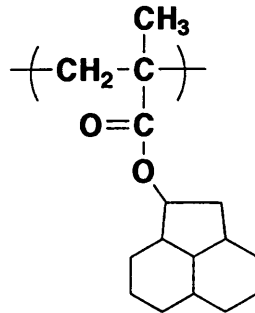


(b14)

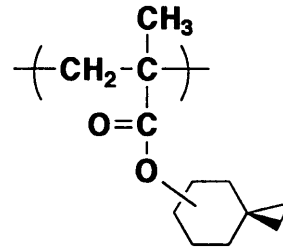
10



(b15)

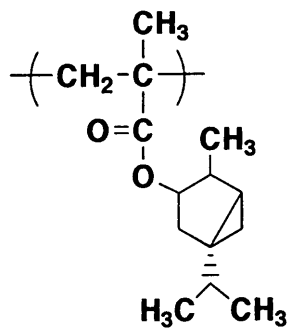


(b16)

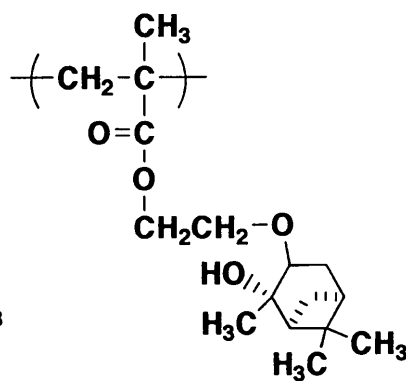


(b17)

20



(b18)



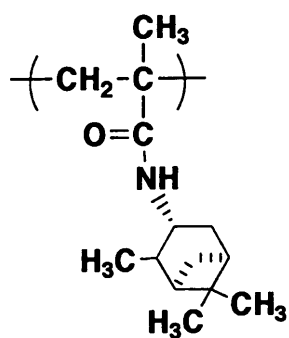
(b19)

30

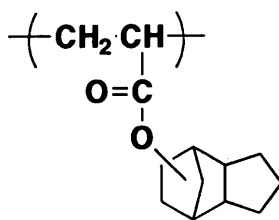
【 0 0 6 4 】

【 化 2 0 】

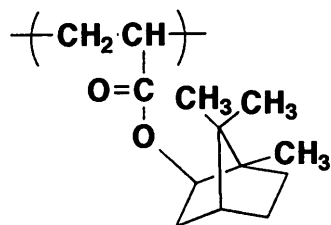




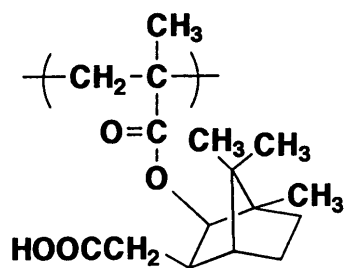
(b20)



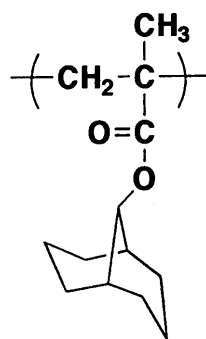
(b21)



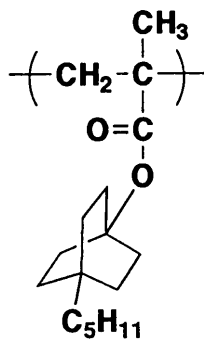
(b22)



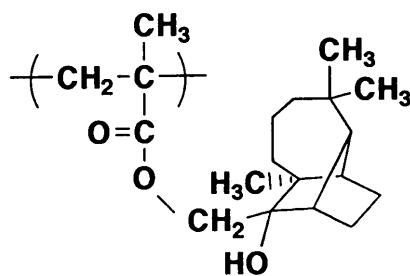
(b23)



(b24)



(b25)



(b26)

【 0 0 6 5 】

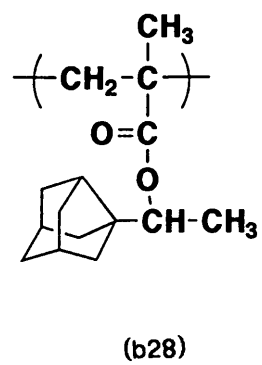
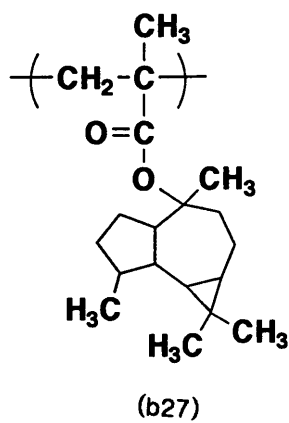
【 化 2 1 】

10

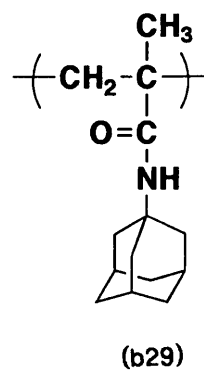
20

30

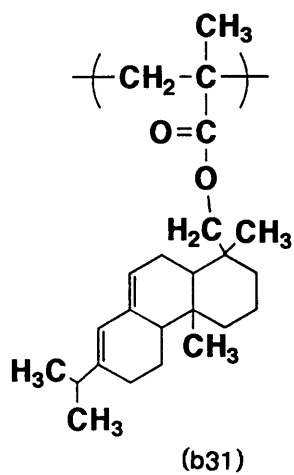
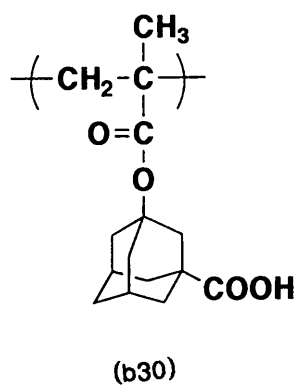
40



10

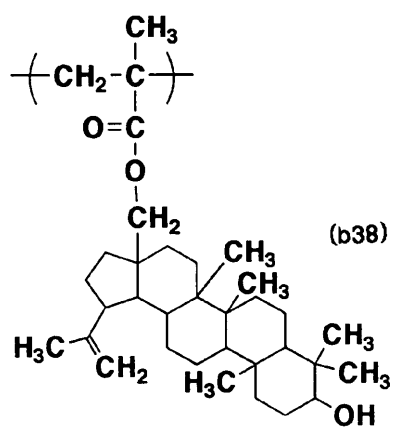
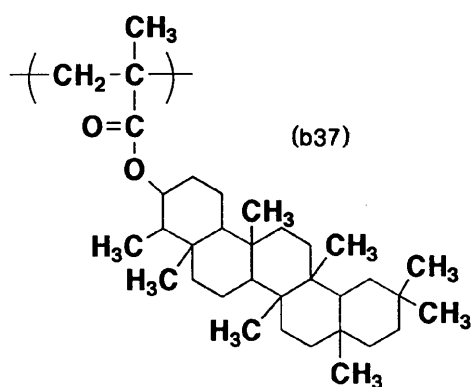
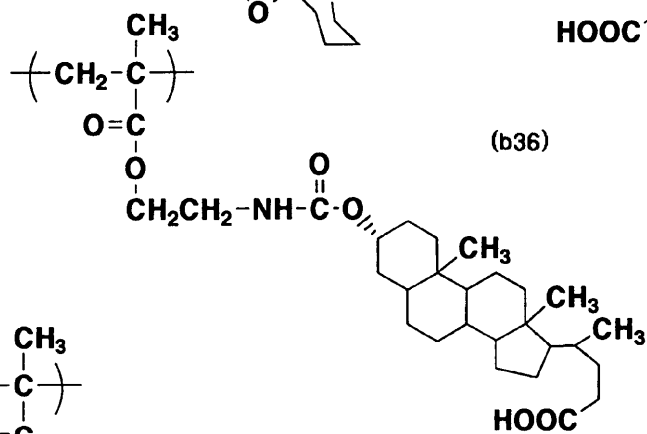
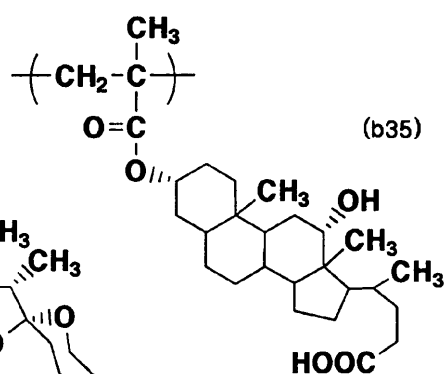
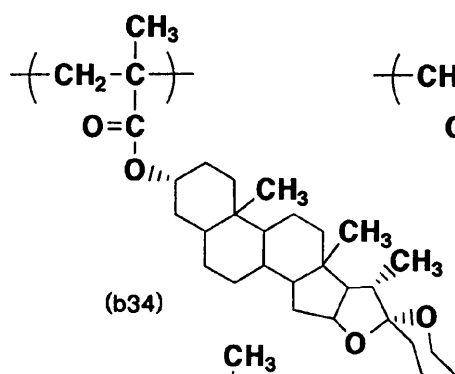
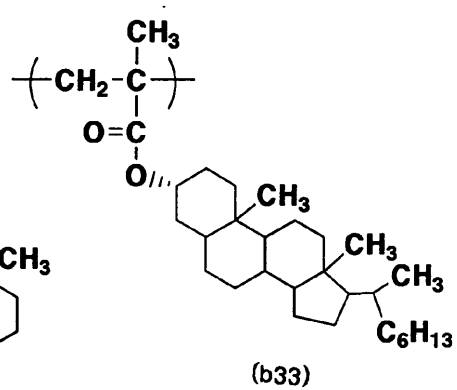
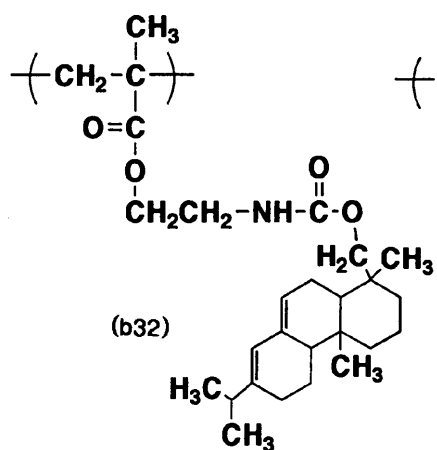


20

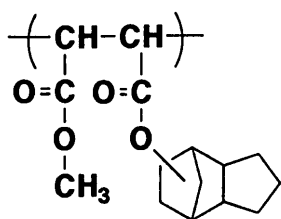


30

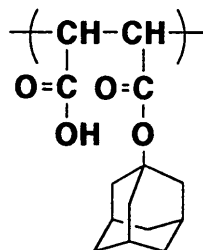
40



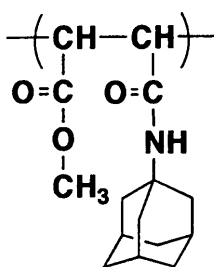
【化 2 3】



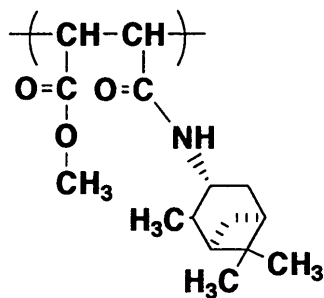
(b39)



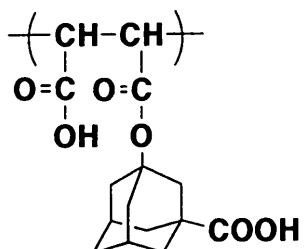
(b40)



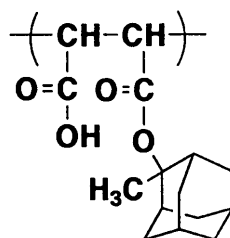
(b41)



(b42)



(b43)



(b44)

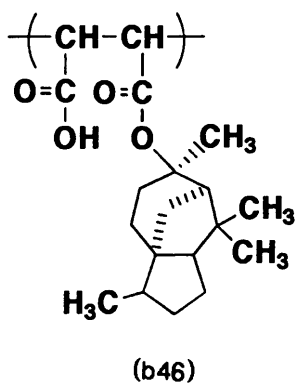
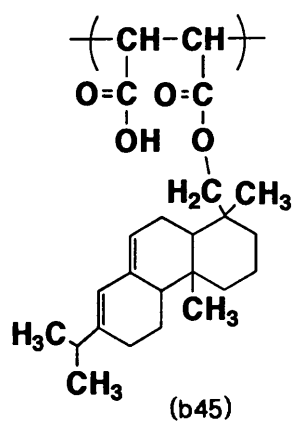
【 0 0 6 8 】

【化 2 4】

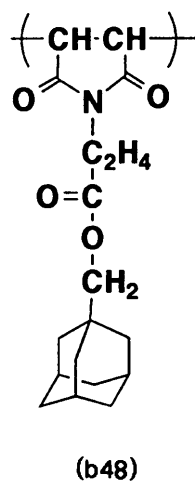
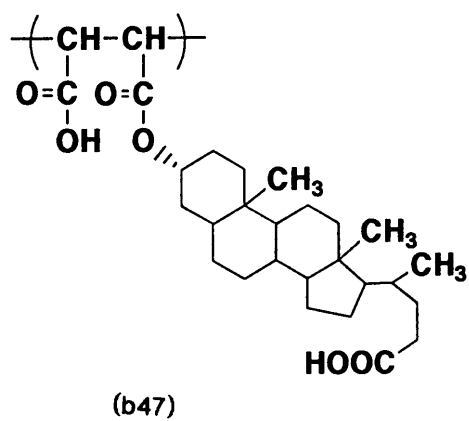
10

20

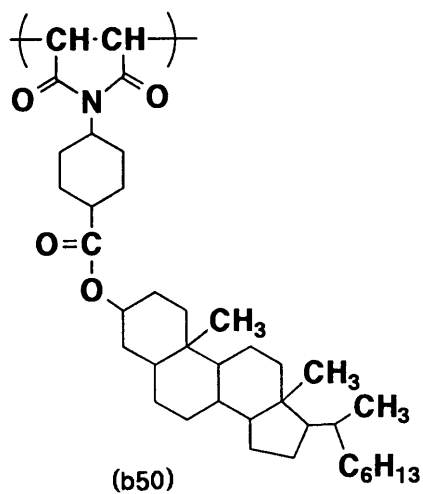
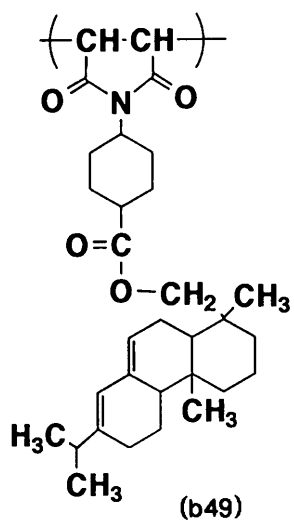
30



10

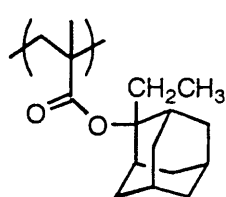


20

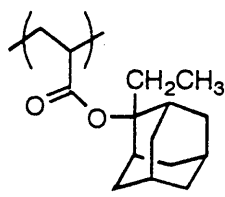


30

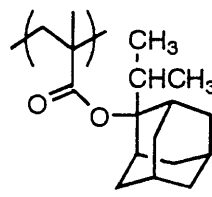
40



(b51)



(b52)



(b53)

10

## 【 0 0 7 0 】

( E ) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂：

本発明のポジ型フォトレジスト組成物中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（以下単にアルカリ可溶性樹脂という）を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する繰り返し構造単位（好ましくは下記一般式（XV）～（XVII）で表される構造）を有する樹脂が好ましい。アルカリ可溶性調整のためにこれらに後述の（他の重合性モノマー）に記載するモノマーを共重合させてもよい。また、耐ドライエッチング性向上のために前記一般式（VII），（VIII），（IX）で示される脂環式基を有する構造単位を共重合させてもよい。あるいはその両方を行ってもよい。

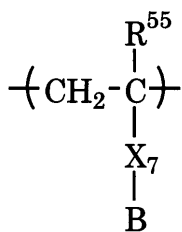
本発明において、ノボラック樹脂類、ポリヒドロキシスチレン誘導体も用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、または全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

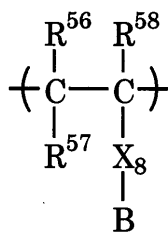
本発明のポジ型フォトレジスト組成物中には、下記一般式（X）、（XI）、（XII）で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有することもできる。

## 【 0 0 7 2 】

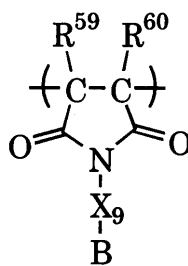
## 【 化 2 6 】



(X)



(XI)



(XII)

40

50

## 【 0 0 7 3 】

式(X) ~ (XII) 中、 $R_{55}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{58} \sim R_{60}$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。

$R_{57}$ は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{67}$ または $-\text{CO}-\text{NR}_{68}\text{R}_{69}$ を表す。

$X_7 \sim X_9$ は、同一または異なって、単結合であるか、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、 $-\text{OO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{70}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{71}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{72}-\text{R}_{73}-$ を表す。

$R_{67}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、または酸の作用により分解してアルカリ現像液中で溶解性を増大させる基を表す。

10

$R_{68}$ 、 $R_{69}$ 、 $R_{72}$ は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。また $R_{68}$ と $R_{69}$ が結合して環を形成してもよい。

$R_{70} \sim R_{71}$ 、 $R_{73}$ は、同一または異なって、単結合もしくは2価のアルキレン基、アルケニレン基またはシクロアルキレン基を表し、さらにこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。

Bは、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表し、その詳細は前記一般式(IV) ~ (VI)における $R_{27}$ の酸分解性基と同義である。

## 【 0 0 7 4 】

$R_{55} \sim R_{60}$ 、 $R_{67} \sim R_{73}$ 、 $X_7 \sim X_9$ の置換基の詳細は、前記一般式(IV) ~ (VI)における $R_{15} \sim R_{20}$ 、 $R_{27} \sim R_{33}$ 、 $X_1 \sim X_3$ と同義であり、好ましい基もまた同義である。

20

## 【 0 0 7 5 】

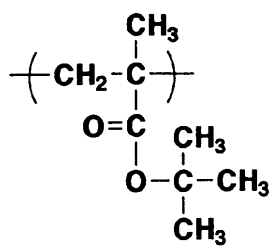
また本発明に係る樹脂中における一般式(X) ~ (XII) で表される繰り返し構造単位の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは0 ~ 80モル%、より好ましくは0 ~ 70モル%、また更に好ましくは0 ~ 60モル%の範囲で使用される。

以下に一般式(X) ~ (XII) 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。

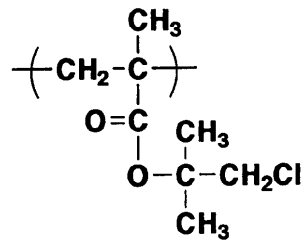
## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 2 7 】

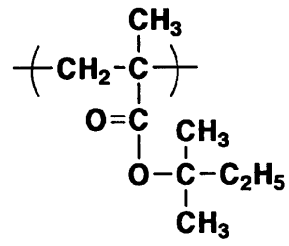
30



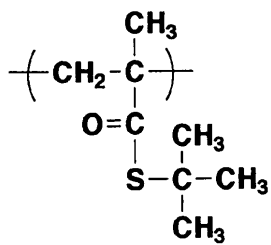
(c1)



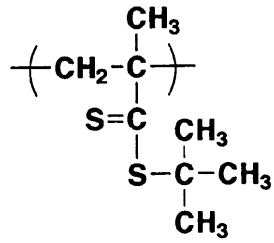
(c2)



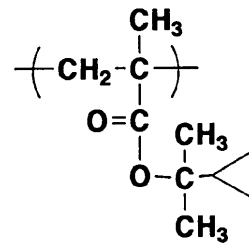
(c3)



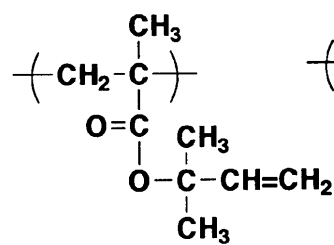
(c4)



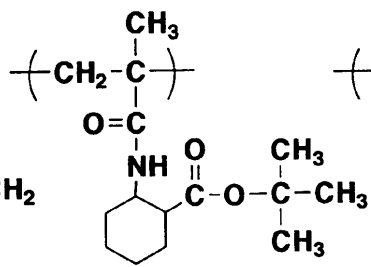
(c5)



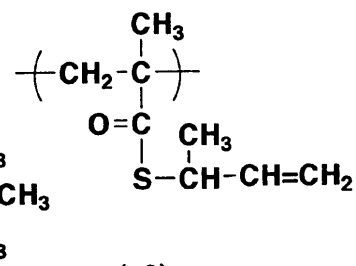
(c6)



(c7)



(c8)



(c9)

10

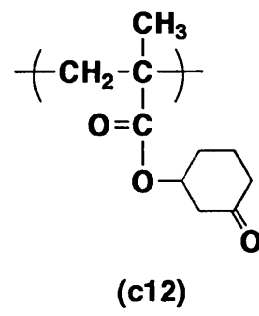
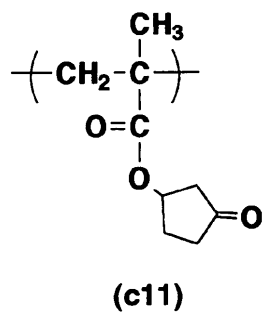
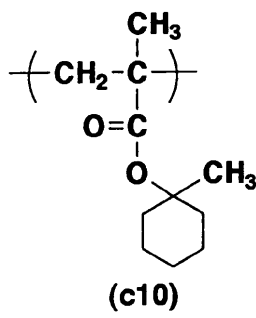
20

30

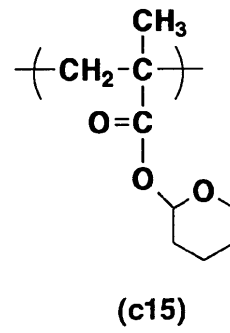
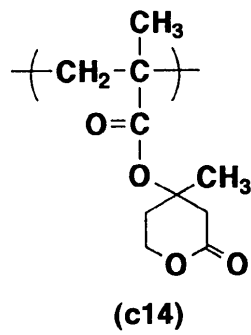
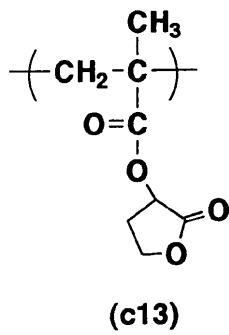
【 0 0 7 7 】

【 化 2 8 】

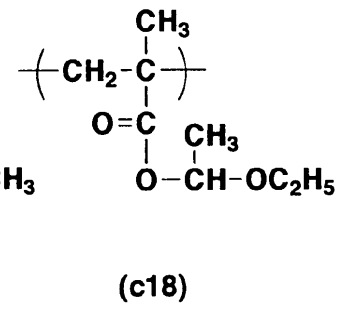
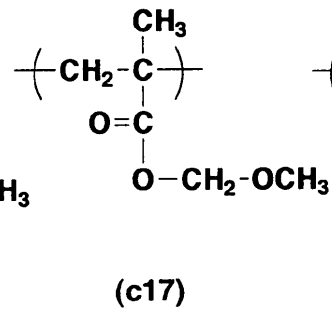
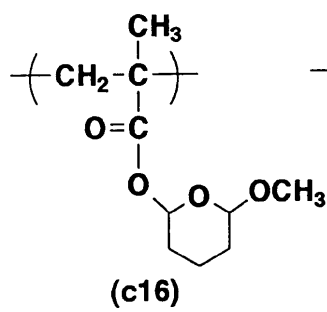




10



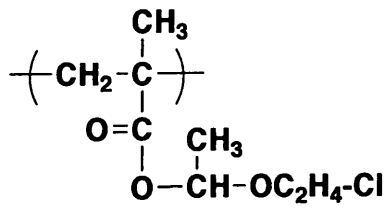
20



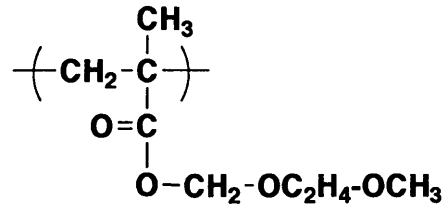
30

【 0 0 7 8 】

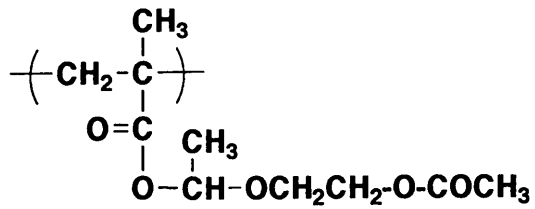
【 化 2 9 】



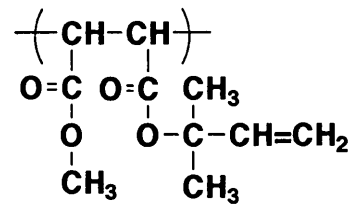
(c19)



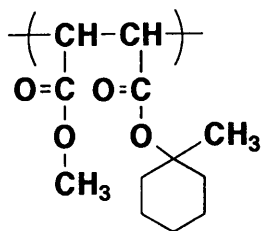
(c20)



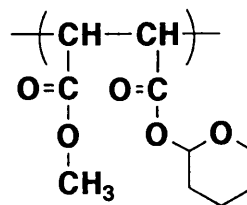
(c21)



(c22)



(c23)



(c24)

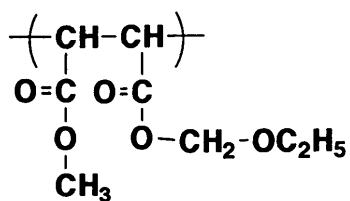
10

20

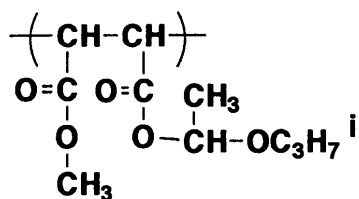
30

【 0 0 7 9 】

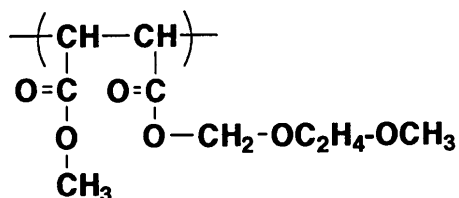
【 化 3 0 】



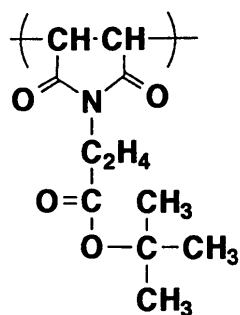
(c25)



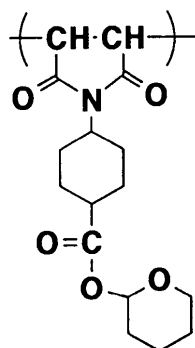
(c26)



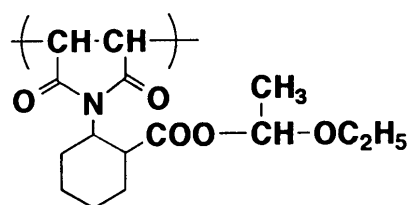
(c27)



(c28)



(c29)



(c30)

## 【 0 0 8 0 】

本発明に係る樹脂中には、更にカルボキシル基を含ませることもできる。

カルボキシル基は、上記一般式(IV)～(IX)の基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、酸分解性基を有する繰り返し構造単位中及び低分子化合物(C)に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。更にこれらのカルボキシル基の置換場所のうち複数の場所に含まれてもよい。

カルボキシル基を有する繰り返し構造単位としては、一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し構造単位が好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

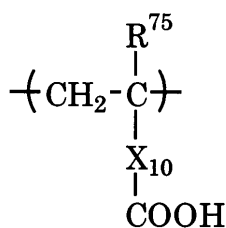
## 【 化 3 1 】

10

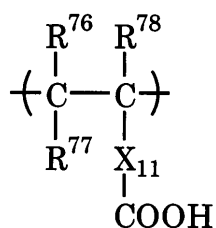
20

30

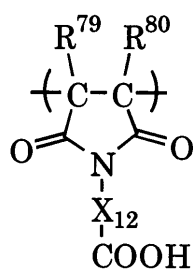
40



(XV)



(XVI)



(XVII)

10

## 【0082】

式(XV)～(XVII)中、 $\text{R}_{75}$ 、 $\text{R}_{76}$ 、 $\text{R}_{78} \sim \text{R}_{80}$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基またはハロアルキル基を表す。

$\text{R}_{77}$ は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{87}$ または $-\text{CO}-\text{NR}_{88}\text{R}_{89}$ を表す。

$\text{X}_{10} \sim \text{X}_{12}$ は、同一または異なって、単結合であるか、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、 $-\text{OO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{90}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{91}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{92}-\text{R}_{93}-$ を表す。

20

$\text{R}_{87}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、または酸の作用により分解してアルカリ現像液中で溶解性を増大させる基を表す。

$\text{R}_{88}$ 、 $\text{R}_{89}$ 、 $\text{R}_{92}$ は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。また $\text{R}_{88}$ と $\text{R}_{89}$ が結合して環を形成してもよい。

$\text{R}_{90} \sim \text{R}_{91}$ 、 $\text{R}_{93}$ は、同一または異なって、単結合もしくは2価のアルキレン基、アルケニレン基またはシクロアルキレン基を表し、さらにこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。

## 【0083】

30

$\text{R}_{75} \sim \text{R}_{80}$ 、 $\text{R}_{87} \sim \text{R}_{93}$ 、 $\text{X}_{10} \sim \text{X}_{12}$ の置換基の詳細は、前記一般式(IV)～(VI)における $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{27} \sim \text{R}_{33}$ 、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ と同義であり、好ましい基もまた同義である。

## 【0084】

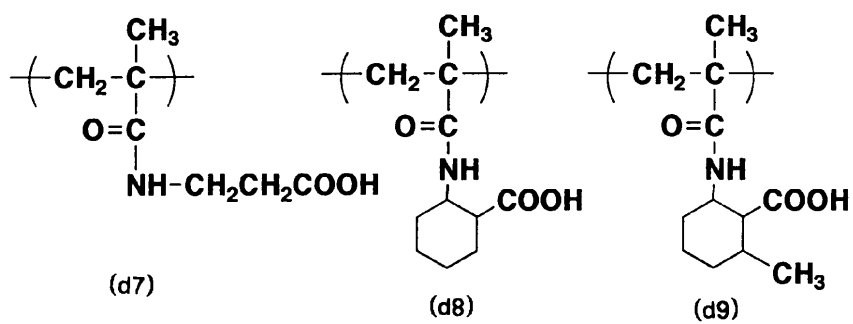
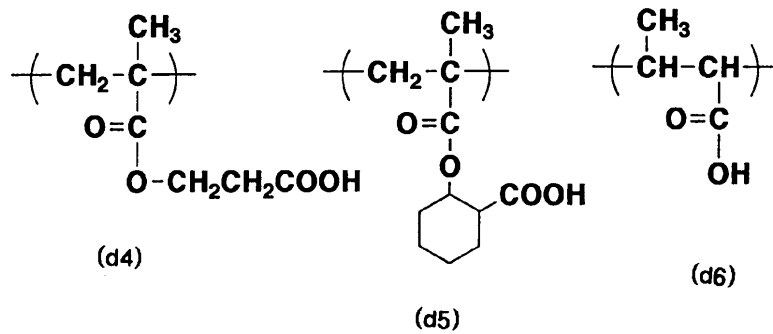
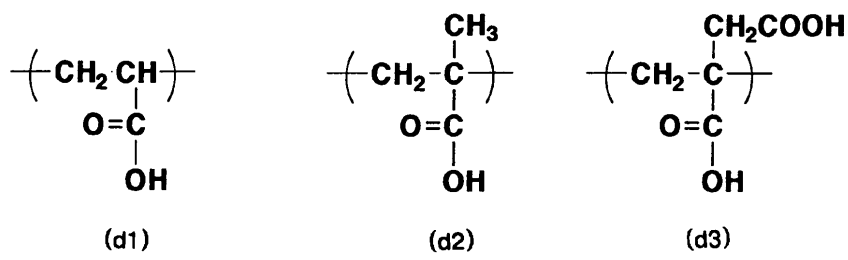
本発明に係る樹脂中における上記カルボキシル基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(XV)～(XVII)表される繰り返し構造単位)の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは0～60モル%、より好ましくは0～40モル%、また更に好ましくは0～20モル%の範囲である。ここで、このカルボキシル基含有繰り返し構造単位の含有量は、カルボキシル基を含有する上記一般式(IV)～(IX)で示される基を有する繰り返し構造単位、低分子化合物(C)、及びカルボキシル基を含有する酸分解性基含有繰り返し構造単位も含めた、樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰り返し構造単位の量である。

40

以下に一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

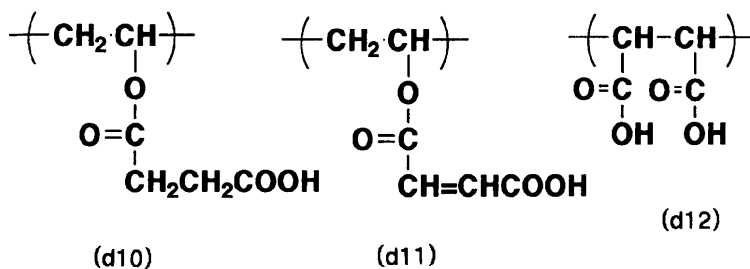
## 【0085】

## 【化32】

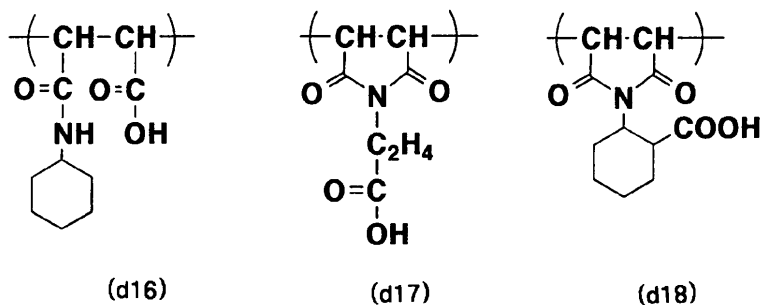
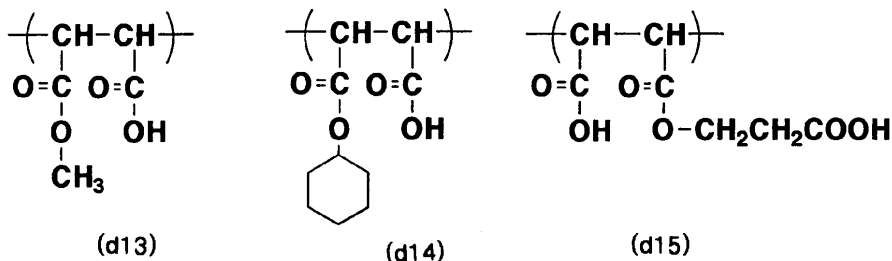


【 0 0 8 6 】

【 化 3 3 】



10



20

## 【 0 0 8 7 】

(他の重合性モノマー)

本発明に係る樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させても良い。

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、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。

## 【 0 0 8 8 】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど)；

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、*N*-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N,N*-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N*-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、*N,N*-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

## 【 0 0 9 0 】

ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- - フェ

10

20

30

40

50

ニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0091】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロル  
10  
スチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例  
20  
例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、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。

【0092】

この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。

本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0093】

一般式(I)~(III)で示される基を有する繰返し構造単位（好ましくは一般式(IV)~(IX)繰返し構造単位）、必要に応じ酸分解性基を有する繰返し構造単位（好ましくは一般式(X)~(XII)で表される繰返し構造単位）、必要に応じカルボキシル基を有する繰返し構造単位（好ましくは一般式(XV)~(XVII)で表される繰返し構造単位）あるいは他の重合性モノマーを含有する本発明に係る樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。

更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約  
40  
10~40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。

【0094】

本発明に係る樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~1,000,000、より好ましくは3,000~200,000、更に好ましくは4,000~100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。本発明において、上記樹脂の感光性組成物中の添加量としては、  
50



全固形分に対して50～99.7重量%、好ましくは70～99重量%である。

【0095】

(F)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤：

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(F)フッ素系界面活性剤とシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明の感光性樹脂組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤のいずれか、あるいは両方を含有することができる。

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

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

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。

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

【0096】

(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：

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

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

【0097】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、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/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネー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、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0098】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、例えば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0099】

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。

【0100】

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

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

10

20

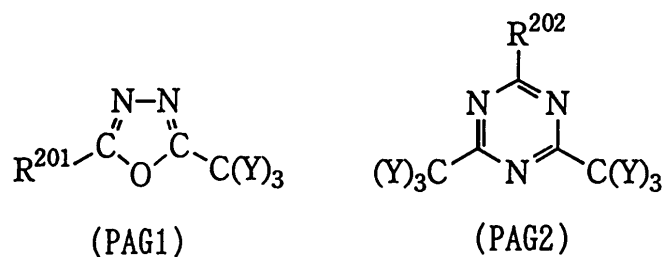
30

40

50

【 0 1 0 1 】

【 化 3 4 】



10

【 0 1 0 2 】

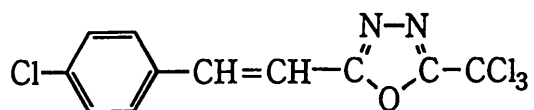
式中、 $R^{201}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$  をしめす。Y は塩素原子または臭素原子を示す。

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

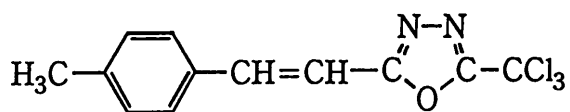
【 0 1 0 3 】

【 化 3 5 】

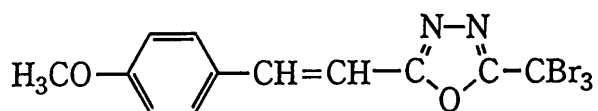
20



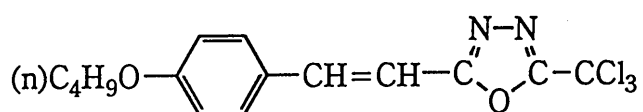
(PAG1-1)



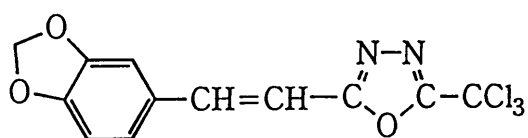
(PAG1-2)



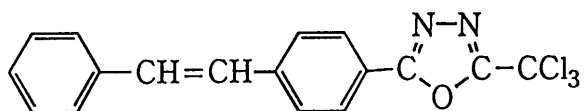
(PAG1-3)



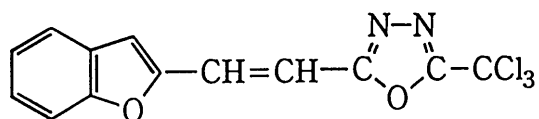
(PAG1-4)



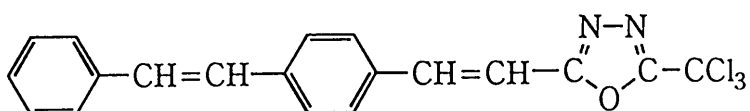
(PAG1-5)



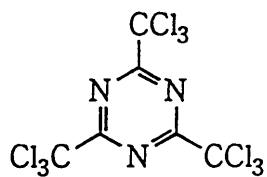
(PAG1-6)



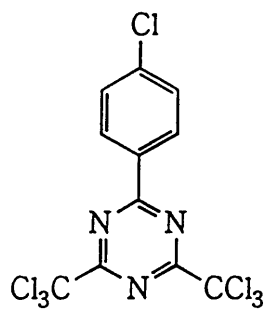
(PAG1-7)



(PAG1-8)

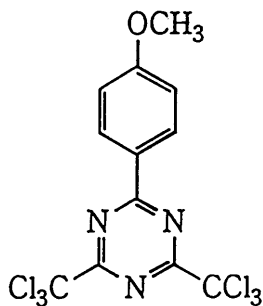


(PAG2-1)

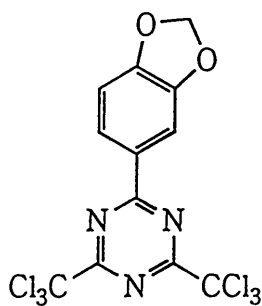


(PAG2-2)

10

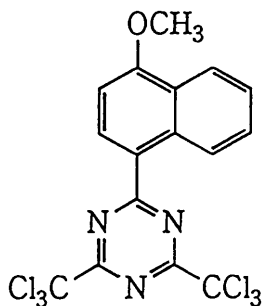


(PAG2-3)

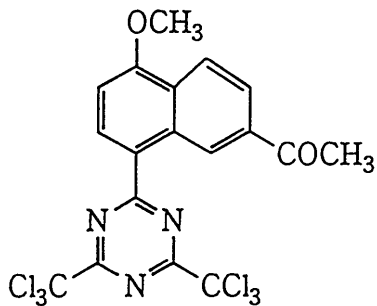


(PAG2-4)

20

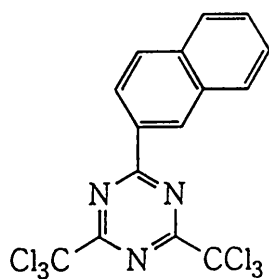


(PAG2-5)

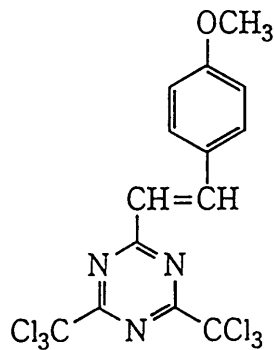


(PAG2-6)

30



(PAG2-7)

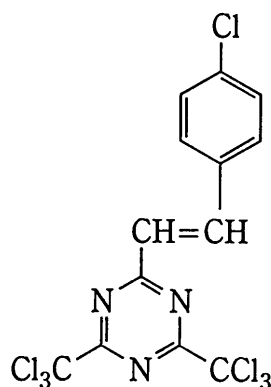


(PAG2-8)

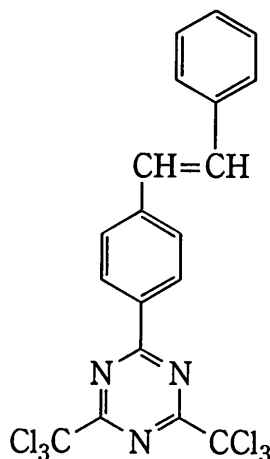
40

【 0 1 0 5 】

【 化 3 7 】



(PAG2-9)



(PAG2-10)

10

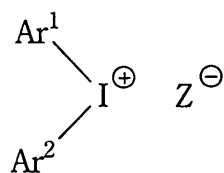
## 【 0 1 0 6 】

( 2 ) 下記的一般式 ( P A G 3 ) で表されるヨードニウム塩、または一般式 ( P A G 4 ) で表されるスルホニウム塩。

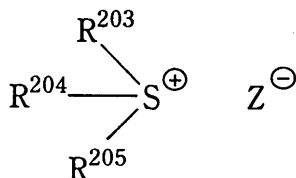
## 【 0 1 0 7 】

20

## 【 化 3 8 】



(PAG3)



(PAG4)

30

## 【 0 1 0 8 】

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

## 【 0 1 0 9 】

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

40

## 【 0 1 1 0 】

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

## 【 0 1 1 1 】

50

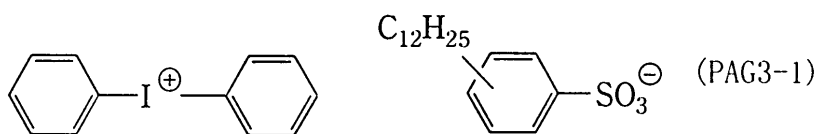
また  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  のうちの 2 つおよび  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0112】

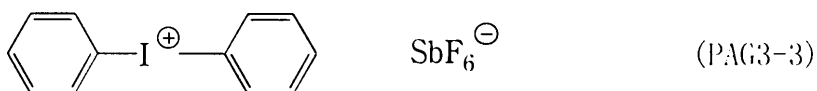
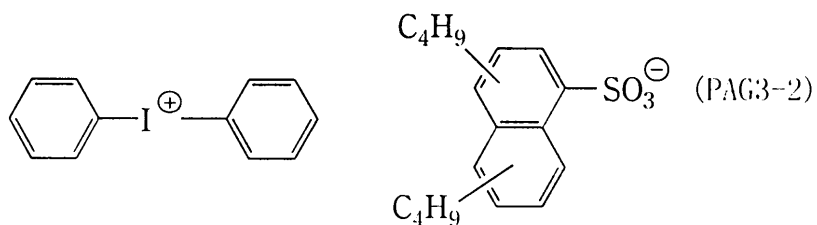
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0113】

【化39】



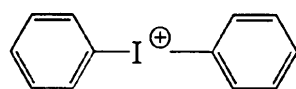
10



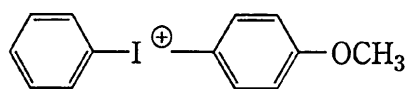
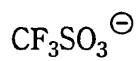
20

【0114】

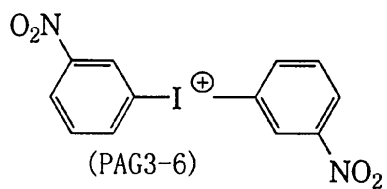
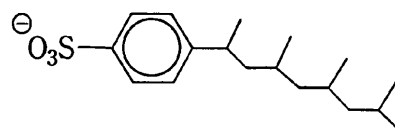
【化40】



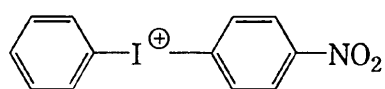
(PAG3-4)



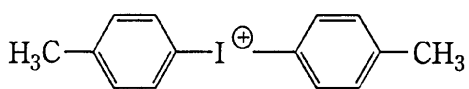
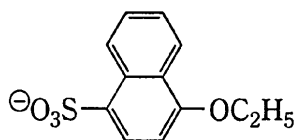
(PAG3-5)



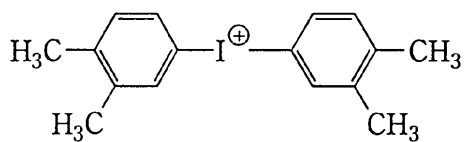
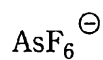
(PAG3-6)



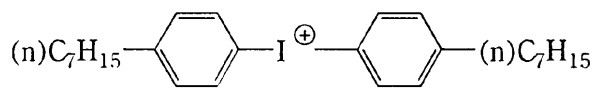
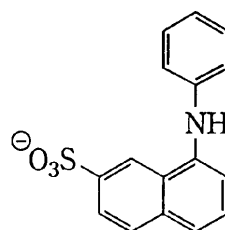
(PAG3-7)



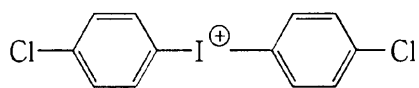
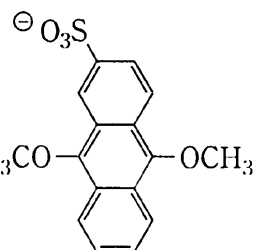
(PAG3-8)



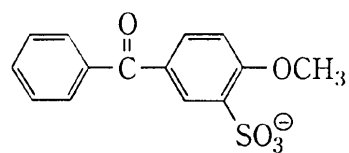
(PAG3-9)



(PAG3-10)



(PAG3-11)



10

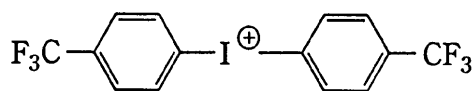
20

30

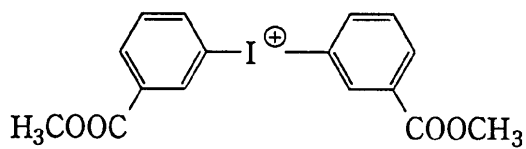
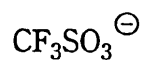
40

【 0 1 1 5 】

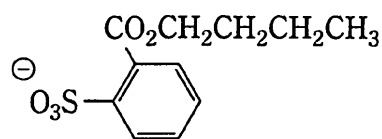
【 化 4 1 】



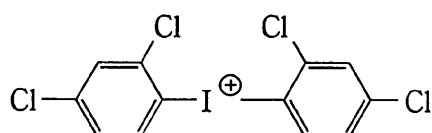
(PAG3-12)



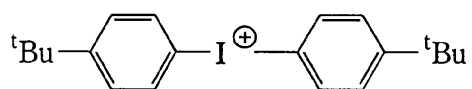
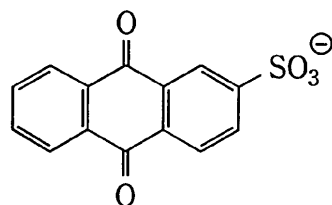
(PAG3-13)



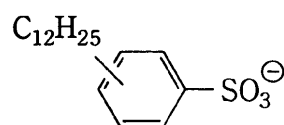
10



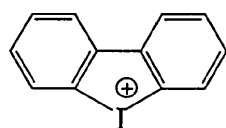
(PAG3-14)



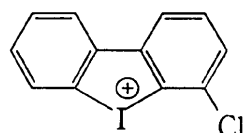
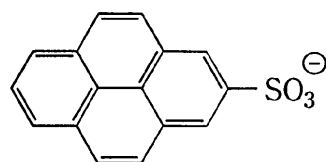
(PAG3-15)



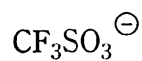
20



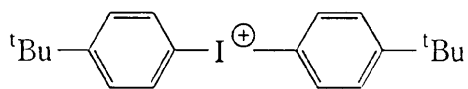
(PAG3-16)



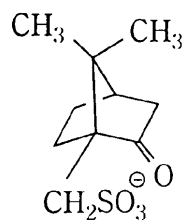
(PAG3-17)



30



(PAG3-18)

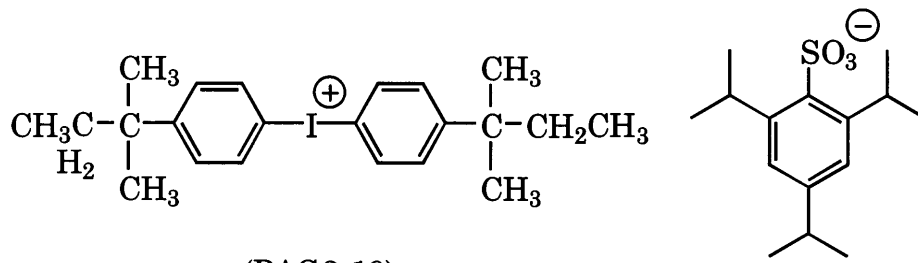


40

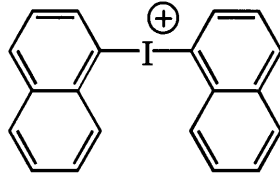
【 0 1 1 6 】

【 化 4 2 】

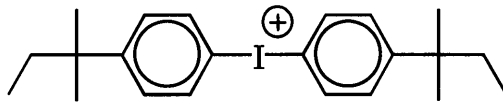




(PAG3-19)



(PAG3-20)



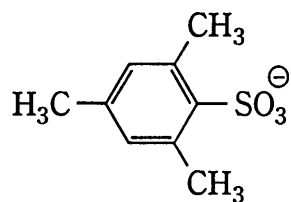
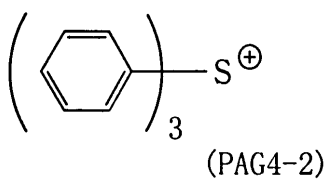
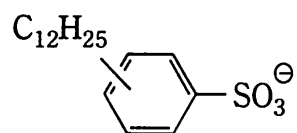
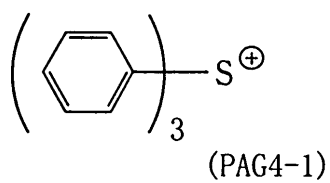
(PAG3-21)

【 0 1 1 7 】

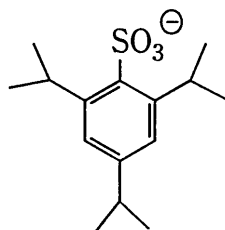
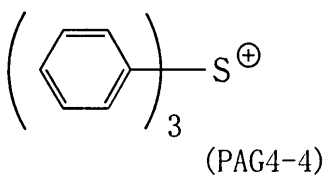
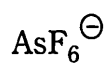
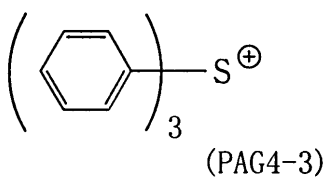
【 化 4 3 】

10

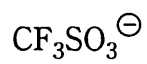
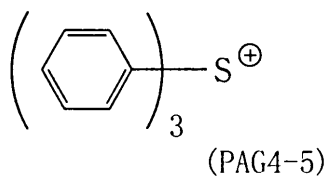
20



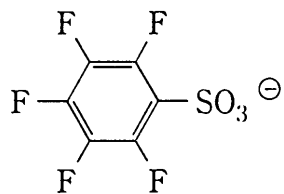
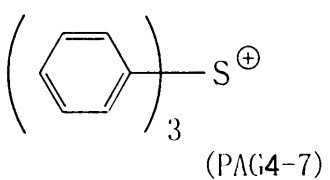
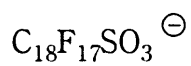
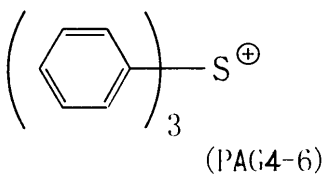
10



20



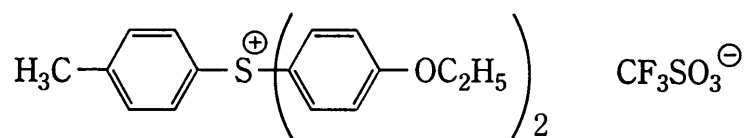
30



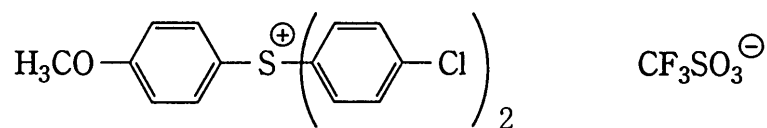
40

【 0 1 1 8 】

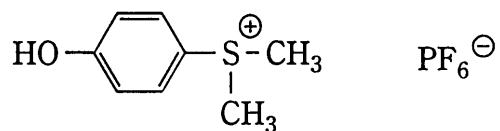
【 化 4 4 】



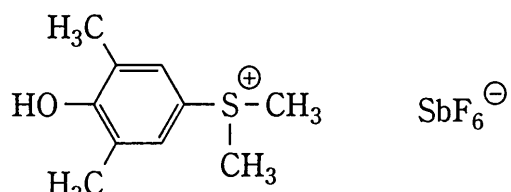
(PAG4-8)



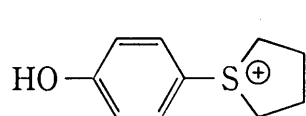
(PAG4-9)



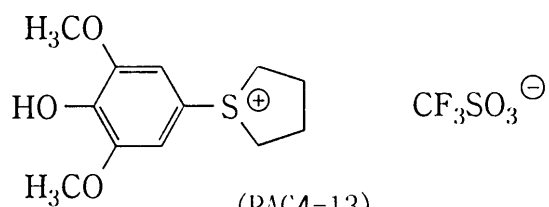
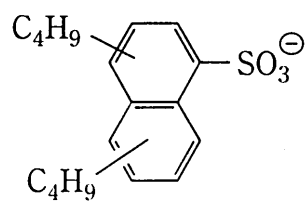
(PAG4-10)



(PAG4-11)



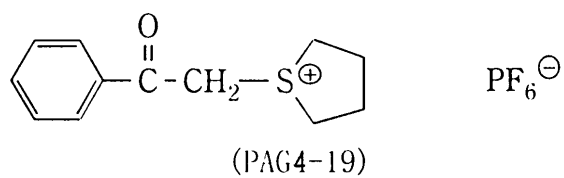
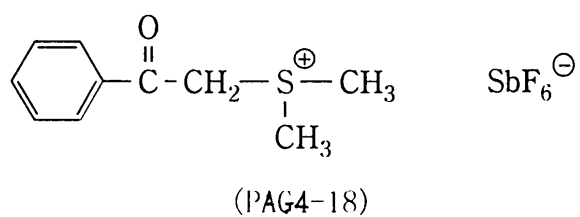
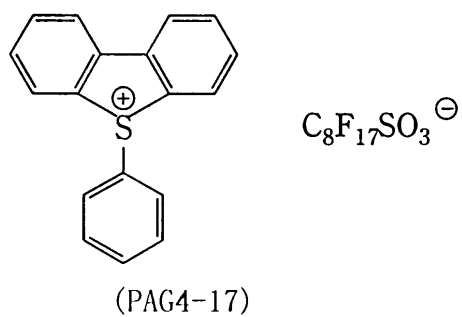
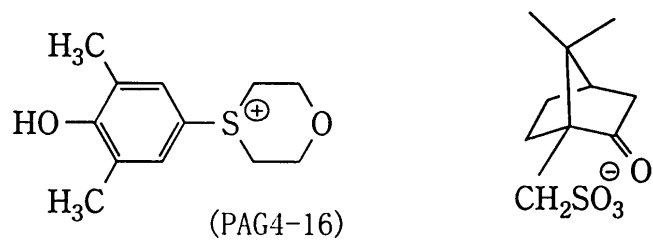
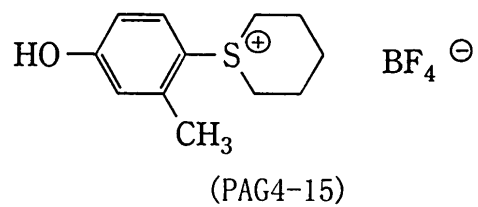
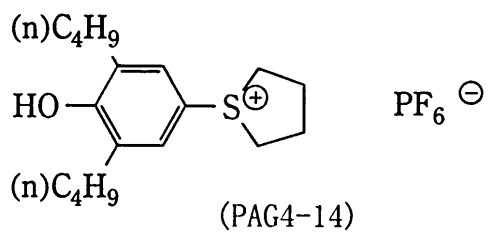
(PAG4-12)



(PAG4-13)

【 0 1 1 9 】

【 化 4 5 】



【 0 1 2 0 】

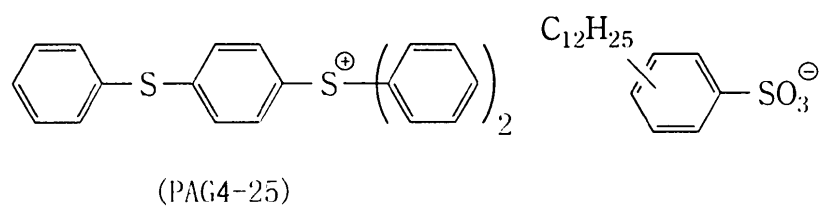
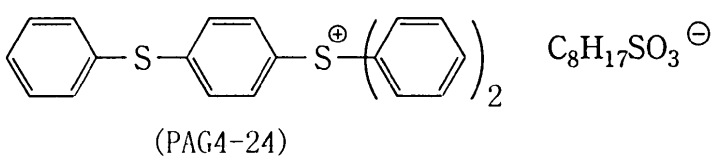
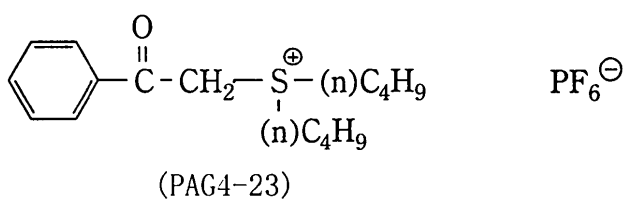
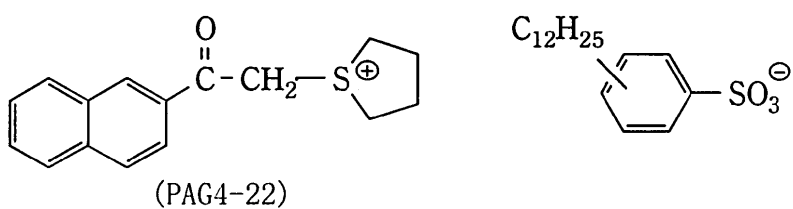
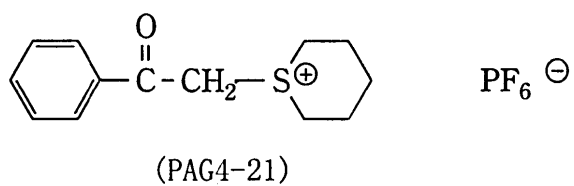
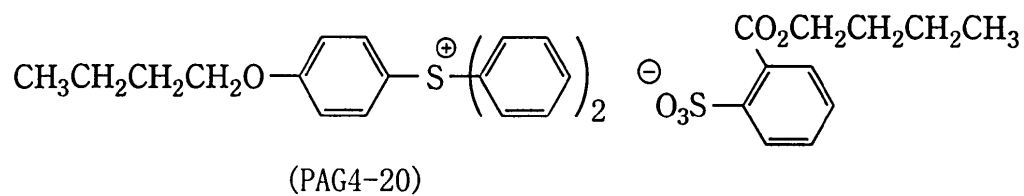
【 化 4 6 】

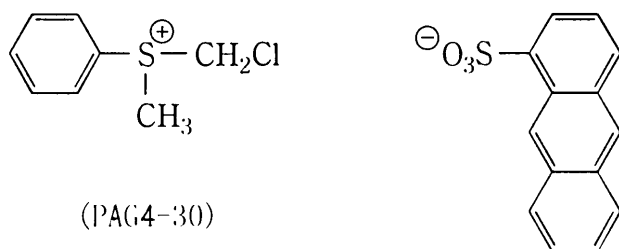
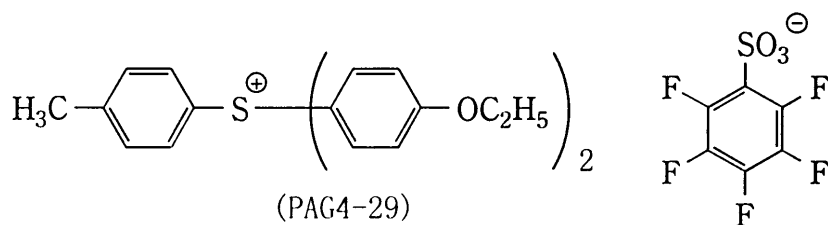
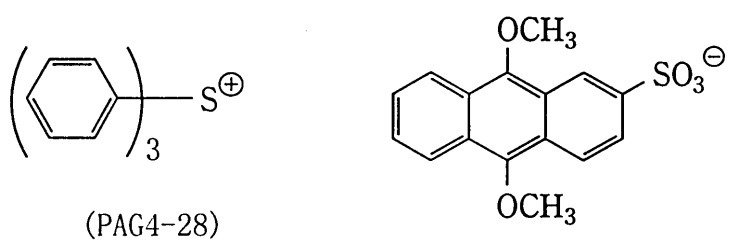
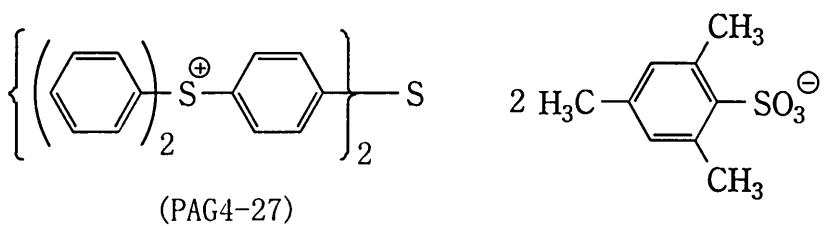
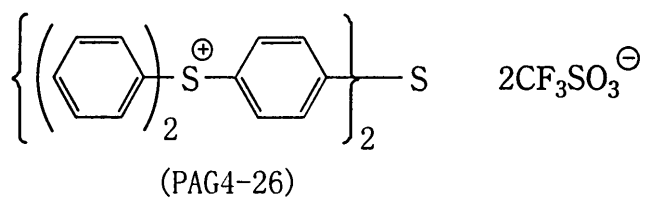
10

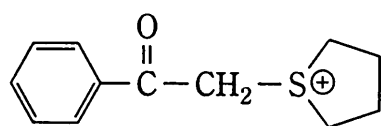
20

30

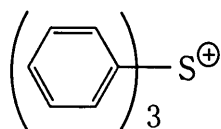
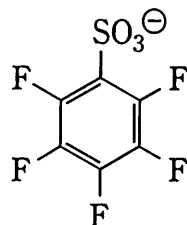
40



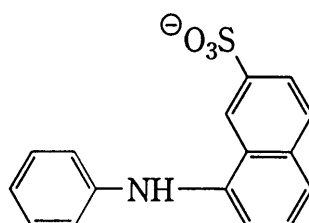




(PAG4-31)



(PAG4-32)



10

## 【 0 1 2 3 】

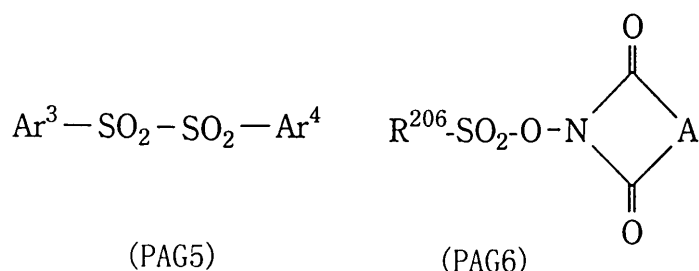
一般式 ( P A G 3 )、( P A G 4 ) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米 20  
 国特許第2,807,648 号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により  
 合成することができる。

## 【 0 1 2 4 】

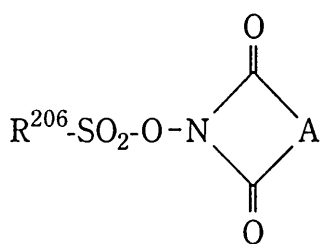
( 3 ) 下記一般式 ( P A G 5 ) で表されるジスルホン誘導体または一般式 ( P A G 6 ) で  
 表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【 0 1 2 5 】

## 【 化 4 9 】



(PAG5)



(PAG6)

30

## 【 0 1 2 6 】

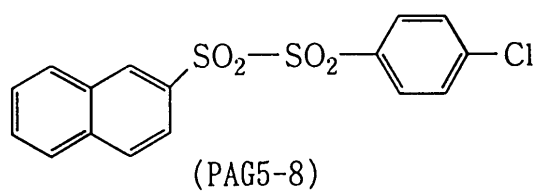
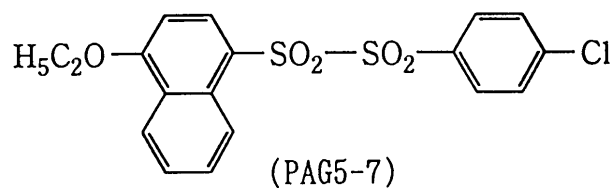
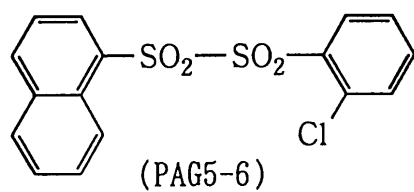
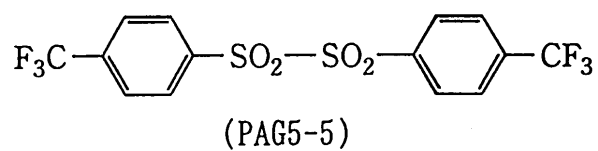
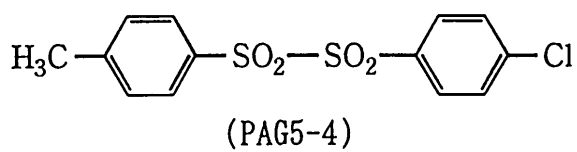
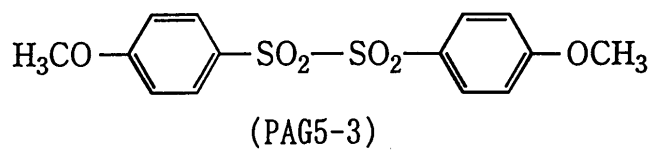
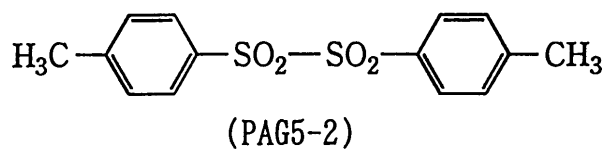
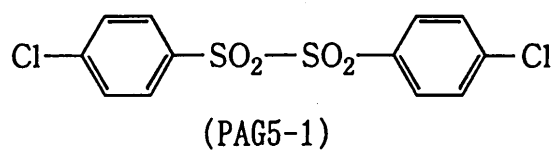
式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{206}$  は置換  
 もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン  
 基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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

## 【 0 1 2 7 】

## 【 化 5 0 】

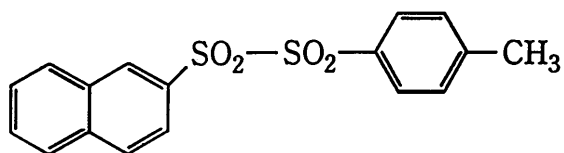
40



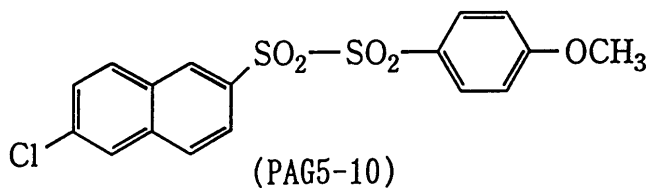
【 0 1 2 8 】

【 化 5 1 】

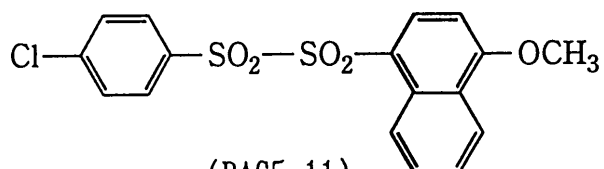




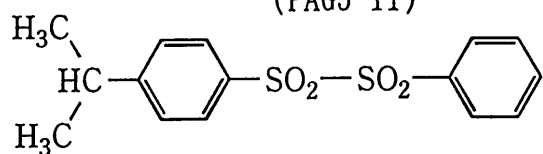
(PAG5-9)



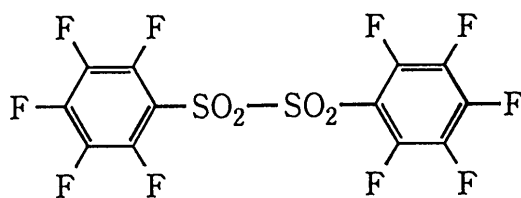
(PAG5-10)



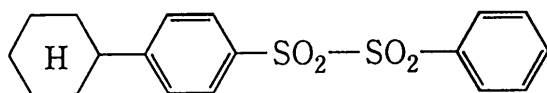
(PAG5-11)



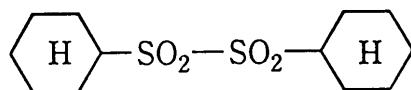
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

【 0 1 2 9 】

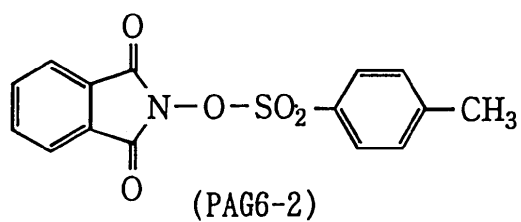
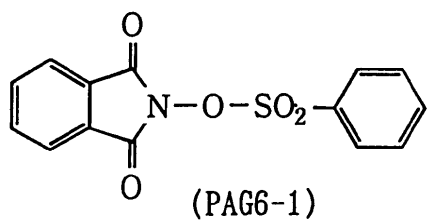
【 化 5 2 】

10

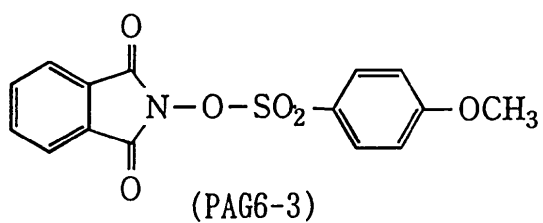
20

30

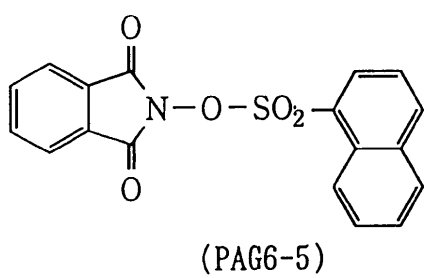
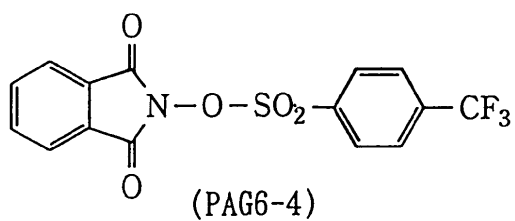
40



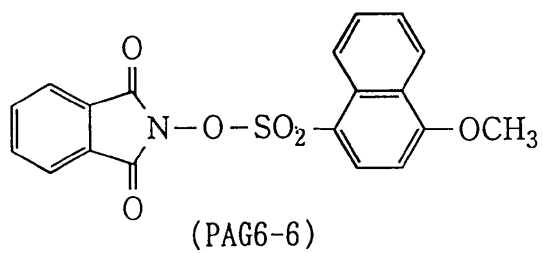
10



20

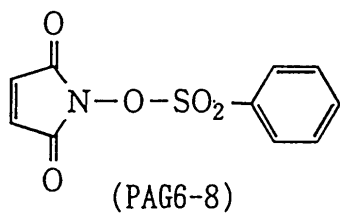
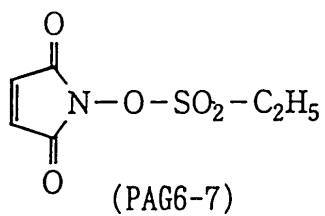


30

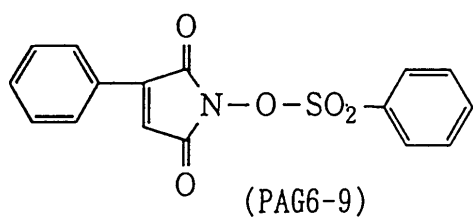


40

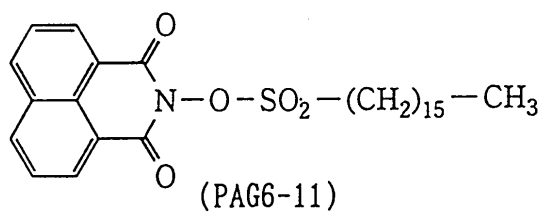
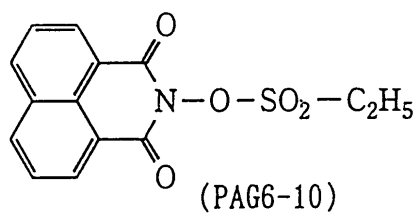
【化 5 3】



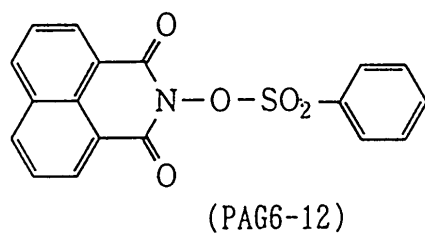
10



20



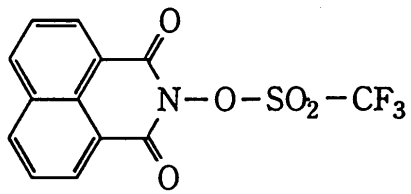
30



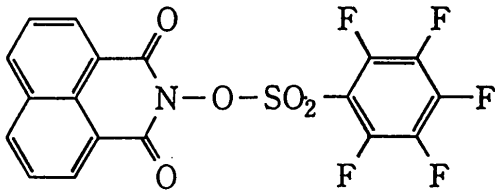
40

【 0 1 3 1 】

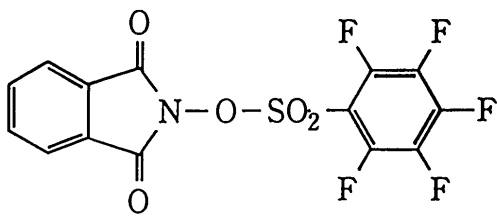
【化 5 4】



(PAG6-13)



(PAG6-14)



(PAG6-15)

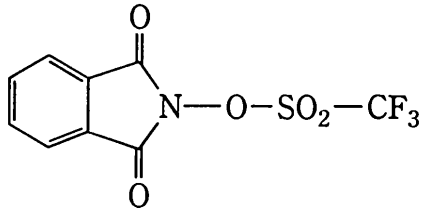
【 0 1 3 2 】

【 化 5 5 】

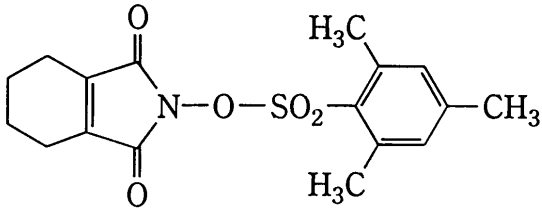
10

20

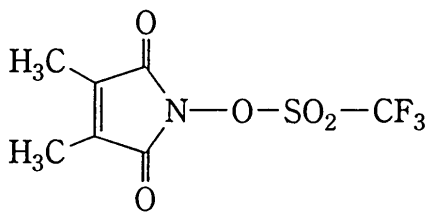
30



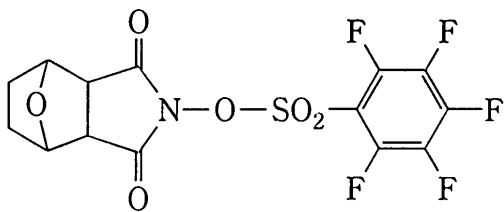
(PAG6-16)



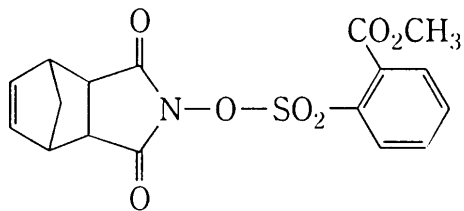
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

【 0 1 3 3 】

( 4 ) 下記一般式 ( P A G 7 ) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 3 4 】

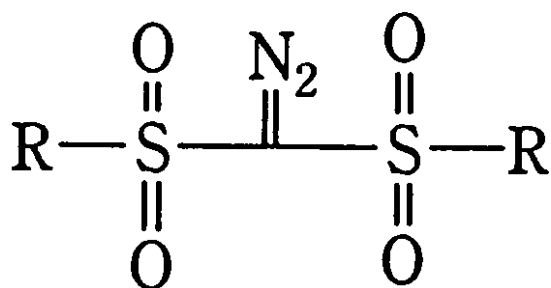
【 化 5 6 】

10

20

30

40



(PAG7)

10

## 【 0 1 3 5 】

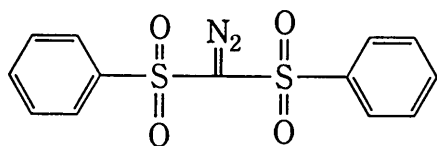
ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

20

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

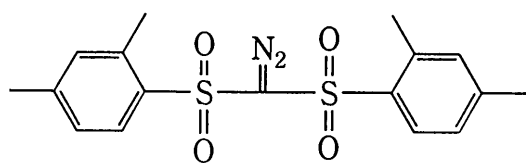
## 【 0 1 3 6 】

## 【 化 5 7 】

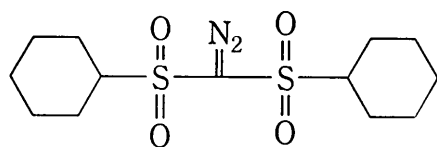


(PAG7-1)

30



(PAG7-2)



(PAG7-3)

40

## 【 0 1 3 7 】

50

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

#### 【0138】

（本発明に使用されるその他の成分）

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解促進化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

10

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、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の好ましい添加量は、本発明の樹脂に対して 2 ~ 50 重量% であり、更に好ましくは 5 ~ 30 重量% である。50 重量% 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。

#### 【0139】

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、特開平 2 - 28531、米国特許第 4916210、欧州特許第 219294 等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することができる。

20

フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

#### 【0140】

レゾルシン、フロログルシン、2,3,4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3,4,5 - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン - ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2,4 - ビフェニルテトラール、4,4 -

チオビス（1,3 - ジヒドロキシ）ベンゼン、2,2,4,4 - テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2,4,4 - テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2,4,4 - テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス（4 - ヒドロキシフェニル）メタン、1,1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4,4 - （ - メチルベンジリデン）ビスフェノール、, , - トリス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1,3,5 - トリイソプロピルベンゼン、, , - トリス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1 - エチル - 4 - イソプロピルベンゼン、1,2,2 - トリス（ヒドロキシフェニル）プロパン、1,1,2 - トリス（3,5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2,5,5 - テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサン、1,2 - テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、1,1,3 - トリス（ヒドロキシフェニル）ブタン、パラ〔, , , - テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）〕 - キシレン等を挙げることができる。

30

40

#### 【0141】

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

好ましい化学的環境として、下記式（A） ~ （E）の構造を挙げることができる。

#### 【0142】

#### 【化58】

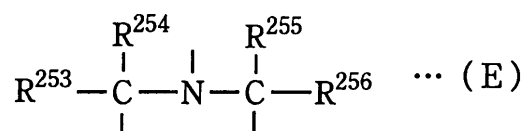


ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ および $\text{R}^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{254}$ と $\text{R}^{255}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



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

30

#### 【0143】

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

40

50



アノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, - テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリン、1, 5 - ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ - 7 - エン、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾールなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### 【0144】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の固形分を基準として、通常0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

#### 【0145】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

#### 【0146】

露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p' - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントン、アントロン、9 - エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ベリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2 - エチルアントラキノ、2 - tert - ブチルアントラキノ1, 2 - ベンズアンスラキノ、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノ、3, 3' - カルボニル - ビス(5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

#### 【0147】

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノ

10

20

30

40

50

ン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

#### 【0148】

本発明においては、上記(F)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ステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

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

#### 【0149】

上記感光性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、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは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)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

#### 【0150】

本発明の感光性組成物の現像液としては、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、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 【0151】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

[ (合成例1) 構造例(a1)の原料モノマーの合成 ) ]

10

20

30

40

50

- クロトノラクトン 25 g をイソプロピルアルコール 500 ml に溶解させ、この溶液を石英製光反応装置に入れ低圧水銀ランプ (USHIO 製 6 W) で 80 時間光照射した。反応液をろ過し、ついでイソプロピルアルコールを留去し、粗生成物を得た。これを減圧蒸留により蒸留精製するとアルコール体が 31 g 得られた。

得られたアルコール体化合物 9.3 g (64.6 mmol) を THF 100 ml に溶解し、これにトリエチルアミン 12.8 g (129.2 mmol)、ジメチルアミノピリジン 0.7 g を加えた。この溶液に、氷冷下メタクリル酸クロリド 10.1 g (96.9 mmol) を 30 分かけて滴下し、そのまま氷冷下 2 時間、室温で 3 時間攪拌した。反応液に水を加えてしばらく攪拌した後、酢酸エチルを加え分液した。有機相を水、Brine で洗浄、乾燥、濃縮すると粗生成物を得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製すると、目的物 2.7 g が得られた。

10

#### 【0152】

[ 合成例 2 ( 構造例 (a2) の原料モノマーの合成 ) ]

合成例 1 のメタクリル酸クロリドをアクリル酸クロリドに変えた以外は合成例 1 と同様にして構造例 a 2 の原料モノマーを得た。

#### 【0153】

[ 合成例 3 ( 構造例 (a3) の原料モノマーの合成 ) ]

合成例 1 のイソプロパノールをシクロヘキサノールに変えた以外は合成例 1 と同様にして構造例 a 3 の原料モノマーを得た。

同様にして、  
- 不飽和カルボニル化合物と 2 級アルコールを光反応させることによって 3 級アルコール体を得た。これを対応するカルボン酸クロリド、カルボン酸無水物、イソシアネートと反応することにより構造例 a 4 ~ a 36 の原料モノマーを得た。

20

#### 【0154】

[ 合成例 4 ( 構造例 (a39) の原料モノマーの合成 ) ]

- プロモ - - ブチロラクトン 19.8 g、2 - ヒドロキシイソ酪酸 25 g をメチルイソブチルケトン 80 ml に溶解させ、これにトリエチルアミン 36 g を加えた。室温で 10 時間反応させ、析出した粉体をろ過した。ろ液を 5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで蒸留水、飽和食塩水で洗浄、乾燥、濃縮すると粗生成物が 11.7 g 得られた。

これをテトラヒドロフラン 100 ml に溶解させ、これにトリエチルアミン 12.7 g、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.1 g を加えた。この溶液にメタクリル酸クロリド 9.8 g を 30 分かけて滴下し、室温で 20 時間反応させた。反応液に蒸留水 100 ml を加えて 30 分攪拌し、これを酢酸エチルで抽出、有機相を水洗、乾燥、濃縮すると粗生成物を得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製すると目的物 7.2 g が得られた。

30

#### 【0155】

[ 合成例 5 ( 構造例 (a41) の原料モノマーの合成 ) ]

氷冷下、水素化ホウ素ナトリウム 9 g をメタノール 80 ml に溶解させ、これに - アセチル - - ブチロラクトン 15 g を 30 分かけて滴下した。室温で 5 時間反応させた後、水素化ホウ素ナトリウム 4.5 g を追加し、さらに 5 時間反応させた。これに水 100 ml を加え、塩酸を溶液が弱酸性になるまで添加した。この溶液を濃縮し、これに酢酸エチルを加えた。不溶分をろ過で除き、濃縮すると粗生成物を得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製するとアルコール体 10.5 g が得られた。

40

アルコール体 3 g をテトラヒドロフラン 50 ml に溶解させ、これにトリエチルアミン 2.3 g、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.05 g を加えた。この溶液にメタクリル酸クロリド 2.4 g を 30 分かけて滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応液に蒸留水 100 ml を加えて 30 分攪拌し、これを酢酸エチルで抽出、有機相を水洗、乾燥、濃縮すると粗生成物を得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製すると目的物 3.9 g が得られた。

#### 【0156】

[ 合成例 6 ( メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート ( b 1 ) の合成 ) ]

50

2 - メチル - 2 - アダマンタノール 30 g、トリエチルアミン 36 g、N, N - ジメチルアミノピリジン 4 g をテトラヒドロフラン 300 ml に溶解させ、この溶液にメタクリル酸クロリド 29 g を氷冷下 30 分かけて滴下した。室温まで昇温し、そのまま一晩反応させた。反応液に氷冷下蒸留水 500 ml 加え、これを酢酸エチルで抽出、有機相を乾燥、濃縮すると粗生成物が得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製すると、目的物 17 g が得られた。

#### 【0157】

[ 合成例 7 (セドロールアクリレート (b5) の合成) ]

(+) - Cedrol (LANCASTER 製) 25 g を THF 200 ml に溶解させ、これにトリエチルアミン 22.8 g、N, N - ジメチルアミノピリジン 1 g を加えた。この溶液に氷冷下アクリル酸クロリド 15.2 g を 30 分かけて滴下し、室温で 2 日攪拌した。この溶液に氷冷下蒸留水 100 ml を加え、30 分攪拌した後、酢酸エチルを 300 ml 加えた。分液して水相を除いた後、有機相を水洗、乾燥、濃縮すると粗生成物が得られた。これをカラムクロマトグラフィーで精製すると目的物 (構造例 b5 の原料モノマー) が 18.2 g 得られた。

10

#### 【0158】

[ 合成例 8 (本発明ポリマー (P1) の合成) ]

構造例 a3 の原料モノマー 10 g および重合開始剤 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬製; V - 65) 0.50 g、メルカプト酢酸 0.15 g を N, N - ジメチルアセトアミド 30 ml に溶解させ、これを窒素気流下 60 で加熱して N, N - ジメチルアセトアミド 10 ml に 4 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後に V - 65 を 0.50 g 追加し、さらに 2 時間加熱反応した。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に投入し、析出した粉体をろ取した。この粉体を THF 100 ml に溶解させ、これをヘキサン 1 L に投入、析出した粉体をろ取すると構造例 a3 のホモポリマー (P1) が得られた。(重量平均分子量 7300、分散度 2.8)

20

#### 【0159】

[ 合成例 9 (本発明ポリマー (P2) の合成) ]

構造例 a1 の原料モノマー 1.2 g および構造例 b1 の原料モノマー 1.36 g、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 0.16 g、メルカプト酢酸 0.043 g を N, N - ジメチルアセトアミド 8.2 g に溶解させ、これに THF 1.4 g を加えた。この溶液を窒素気流下 60 で加熱して N, N - ジメチルアセトアミド 2 g に 4 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後に 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 0.16 g 追加し、さらに 2 時間加熱反応した。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に投入し、析出した粉体をろ取した。この粉体を THF 100 ml に溶解させ、これをヘキサン 1 L に投入、析出した粉体をろ取すると本発明の樹脂 (P2) が得られた。(重量平均分子量 6500、分散度 2.0)

30

#### 【0160】

以下、合成例 8、9 と同様にして表 1 に示す繰り返し構造単位の原料モノマーを用い、本発明の樹脂 P3 ~ P25 を合成した。使用した構造単位、その原料モノマー仕込みモル比、および生成した樹脂の重量平均分子量を合わせて表 1 に示す。

40

尚、樹脂 P1 ~ P5、P7 ~ 9、P12、P13 は参考例である。

#### 【0161】

【表 1】

## 本発明の樹脂の構造単位および分子量

本発明の樹脂	使用した構造単位 (モル比)	重量平均分子量 (分散度)
(P1)	(a3) (100)	7300 (2.3)
(P2)	(a1)/(b1) (50/50)	6500 (2.0)
(P3)	(a2)/(b2) (50/50)	10500 (3.0)
(P4)	(a3)/(b5) (60/40)	8200 (2.2)
(P5)	(a20)/(b10) (40/60)	6300 (3.0)
(P6)	(a31)/(b11) (50/50)	7600 (1.6)
(P7)	(a21)/(t-ブチルメタクリレート) (70/30)	12300 (2.5)
(P8)	(a5)/(b43) (40/60)	24000 (2.8)
(P9)	(a15)/(t-ブチルメタクリレート) / (メタクリル酸) (80/10/10)	5700 (1.5)
(P10)	(a16)/(b34) (60/40)	5900 (1.8)
(P11)	(a39)/(b1) (50/50)	7500 (1.8)
(P12)	(a41)/(b1) (50/50)	5500 (1.9)
(P13)	(a43)/(b2) (50/50)	11500 (2.1)
(P14)	(a39)/(b1) / メタクリル酸 (40/50/10)	8900 (2.0)
(P15)	(a51)/(b1) (50/50)	14600 (2.0)
(P16)	(a53)/(b51) (60/40)	12800 (2.1)
(P17)	(a52)/(b2) / メタクリル酸 (50/40/10)	21300 (2.3)
(P18)	(a54)/(b53) (55/45)	18600 (1.9)
(P19)	(a39)/(b51) (60/40)	11900 (2.2)
(P20)	(a39)/(b51) / メタクリル酸 (45/45/10)	25800 (2.5)
(P21)	(a55)/(b1) (50/50)	8900 (1.7)
(P22)	(a57)/(b1) / メタクリル酸 (44/44/12)	7000 (1.8)
(P23)	(a59)/(b51) (40/60)	13300 (2.0)
(P24)	(a55)/(b51) (50/50)	6400 (1.7)
(P25)	(a55)/(b2) (55/45)	31100 (2.5)

## 【 0 1 6 2 】

## 実施例 1 ( 光学濃度の測定 )

上記合成例で得られた本発明の樹脂 1 . 0 g とトリフェニルスルホニウムのトリフレート塩 0 . 0 3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4 . 5 g に溶解し、0 . 2 μ m のテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにて石英ガラス基板上に均一に塗布し、1 0 0 ° で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1 μ m のレジ

10

20

30

40

50

スト膜を形成させた。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193nmの光学濃度は表2に示す通りであった。

【0163】

【表2】

本発明の樹脂の光学濃度測定結果

本発明の樹脂	193nmの光学濃度 ( $\mu\text{m}$ )
(P1)	0.38
(P2)	0.40
(P3)	0.37
(P4)	0.43
(P5)	0.34
(P6)	0.37
(P7)	0.45
(P8)	0.40
(P9)	0.33
(P10)	0.35
ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (比較例)	1.5以上

10

20

30

【0164】

表2の結果から、本発明の樹脂の光学濃度測定値は比較例のポリ(ヒドロキシスチレン)の値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。

【0165】

実施例2(耐ドライエッチング性の測定)

上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2 $\mu\text{m}$ のテフロンフィルターにより濾過した。スピナーにてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.7 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ (8/2)のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表3に示す通りであった(エッチング条件: Power = 500W、Pressure = 4.6Pa、Gas Flow Rate = 10sccm)。

40

【0166】

【表3】

本発明の樹脂の耐ドライエッチング性測定結果

本発明の樹脂	エッチング速度 (オングストローム／min)
(P1)	700
(P2)	750
(P3)	810
(P4)	700
(P5)	680
(P6)	740
(P7)	780
(P8)	700
(P9)	720
(P10)	710
ポリ(メチルメタクリレート) (比較例)	1250
ポリマー(1) (比較例)	960
ポリマー(2) (比較例)	830

10

20

30

## 【0167】

ポリマー(1)：

トリシクロデカニルメタクリレート／テトラヒドロピラニルメタクリレート／メタクリル酸＝50／30／20(モル比)の共重合体

(重量平均分子量32500、分散度2.7)

ポリマー(2)：

2-メチルアダマンチルメタクリレート／メタクリル酸(±)-メバロニックラクトンエステル(特開平9-90637号公報に記載の方法で合成)

表3の結果から、本発明の樹脂のエッチング速度は比較例のポリ(メチルメタクリレート)及びポリマー(1)の値より十分小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが判る。

40

## 【0168】

実施例3(画像評価)

上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0g、トリフェニルスルホニウムのトリフレート塩0.03gと1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン0.004gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.42;248nm)を使用してパターン露光し、露光後直

50

ぐに 110 で 60 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23 下 60 秒間浸漬現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥した。

ここで、パターン形状は、得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、矩形なものを良好とした。

ここで、感度は、0.35  $\mu\text{m}$  のマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。

解像度は、0.35  $\mu\text{m}$  のマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。

この結果、表 4 に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。

【0169】

【表 4】

本発明の樹脂	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状
(P1)	22	0.26	良好
(P2)	21	0.27	良好
(P3)	24	0.25	良好
(P4)	26	0.26	良好
(P5)	18	0.25	良好
(P6)	21	0.27	良好
(P7)	23	0.25	良好
(P8)	22	0.26	良好
(P9)	20	0.27	良好
(P10)	27	0.25	良好
ポリマー(2)	30	0.28	良好

【0170】

表 4 の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、高感度で解像度が良好である。またパターン形状が良好であることが判る。

【0171】

実施例 4 (画像評価)

実施例 3 で得られた 0.4  $\mu\text{m}$  のレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、ArF エキシマーレーザー光 (193 nm) を照射した。露光後直ぐに 110 で 60 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23 下 60 秒間浸漬現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、表 5 に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。

また、実施例 3 で調製された感光性樹脂組成物をスピンコーターによりヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で 90 秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.50  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通して ArF エキシマーレーザー光で露光し、露光後直ぐに 110 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2.38 重量% 濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシ



ド水溶液で23で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA2112機（KLAテンコール（株）製）により表5に示した現像欠陥数（現像欠陥数 - I）を測定した（Threshold12、Pixel Size = 0.39）。

【0172】

【表5】

本発明の 樹脂	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン 形状	現像欠陥 I
(P1)	20	0.23	良好	8
(P2)	16	0.23	良好	10
(P3)	20	0.23	良好	5
(P4)	21	0.23	良好	9
(P5)	17	0.23	良好	14
(P6)	22	0.23	良好	12
(P7)	20	0.23	良好	5
(P8)	21	0.23	良好	15
(P9)	20	0.23	良好	11
(P10)	21	0.23	良好	10
(P11)	13	0.21	良好	9
(P12)	28	0.23	良好	14
(P13)	20	0.23	良好	14
(P14)	14	0.21	良好	12
(P15)	12	0.21	良好	2
(P16)	15	0.22	良好	4
(P17)	14	0.21	良好	3
(P18)	15	0.22	良好	4
(P19)	14	0.21	良好	3
(P20)	13	0.21	良好	4
(P21)	13	0.21	良好	4
(P22)	14	0.21	良好	2
(P23)	12	0.21	良好	3
(P24)	14	0.21	良好	4
(P25)	13	0.21	良好	4
ポリマー(2)	36	0.25	良好	29
ポリマー(3)	48	0.25	良好	40

【0173】

ポリマー(3)：

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートノ - メタクリロキシ - - ブチロラクトン共重合体（EP0856773A記載の方法により合成）

(表5の全てのポリマーにおいて微細パターン解像時にも膜はがれは発生しなかった。)  
表5の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、ArFエキシマレーザー光に対しても良好な感度、解像度を示し、現像欠陥の少ないポジ型の良好なパターンを形成することが判る。

【0174】

実施例5(画像評価)

実施例3で調製された感光性樹脂組成物に、表6に示す界面活性剤0.005gを加え、実施例4の現像欠陥数-Iにおいて、露光しない以外は、同様の加熱、現像、リンス、乾燥を行ったサンプルについて現像欠陥数を測定した(現像欠陥数-II)。評価結果を表6に示した。

【0175】

【表6】

本発明の樹脂	界面活性剤	現像欠陥 II
(P1)	W1	18
(P2)	W2	19
(P3)	W3	12
(P4)	W1	20
(P5)	W1	33
(P6)	W2	28
(P7)	W3	15
(P8)	W1	29
(P9)	W1	28
(P10)	W2	28
(P11)	W1	14
(P12)	W2	20
(P13)	W3	27
(P14)	W1	25
(P15)	W1	11
(P16)	W2	16
(P17)	W3	13
(P18)	W2	11
(P19)	W3	10
(P20)	W1	10
(P21)	W1	11
(P22)	W2	12
(P23)	W3	12
(P24)	W2	13
(P25)	W3	11

10

20

30

40

## 【 0 1 7 6 】

W - 1 : メガファック F 1 7 6 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

W - 2 : メガファック R 0 8 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素およびシリコン系 )

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 ) ( シリコン系 )

## 【 0 1 7 7 】

表 6 の結果から、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤を使用した本発明の樹脂の現像欠陥が少ないことが判る。

## 【 0 1 7 8 】

## 【 発明の効果 】

50

以上に示したことから明らかな様に、本発明の樹脂を用いたポジ型感光性組成物は、特に220nm以下の遠紫外光に対し高い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性、密着性が良好であり、現像欠陥が少ない。また250nm以下、更には220nm以下の遠紫外光（特にArFエキシマレーザー光）を露光光源とする場合、高感度、高解像度、且つ良好なパターンプロファイルを示し、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 青合 利明  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平10-133377(JP,A)  
特開平10-239846(JP,A)  
特開平07-181677(JP,A)  
特開平11-223950(JP,A)  
特開平11-015162(JP,A)  
国際公開第98/037458(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18,  
H01L 21/027