

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963708号
(P3963708)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 4 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2001-341933 (P2001-341933)
 (22) 出願日 平成13年11月7日(2001.11.7)
 (65) 公開番号 特開2003-140351 (P2003-140351A)
 (43) 公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)
 審査請求日 平成16年5月12日(2004.5.12)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

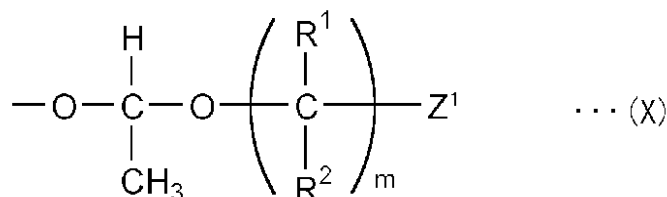
(a) 下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)及び/又は下記一般式(Y)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)、

(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、並びに

(c) 下記一般式(Q)で示される化合物

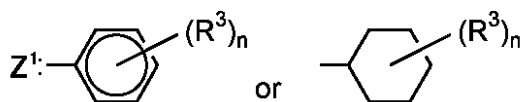
を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



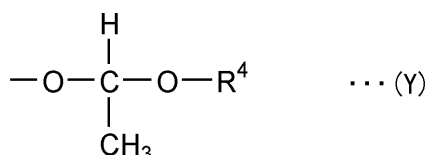
一般式(X)中、R¹、R²は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。mは、1～20の整数を表わす。

【化 2】



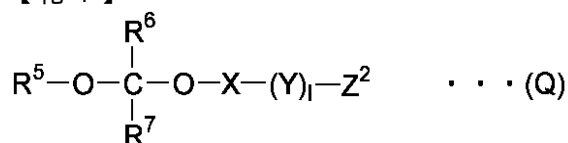
上記式中、 R^3 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。 n は、0～5の整数を表わす。

【化 3】



一般式 (Y) 中、 R^4 は、アルキル基を表わす。

【化 4】



一般式 (Q) 中、 R^5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びヘテロ環基から選ばれる一価の有機基を表す。 R^6 、 R^7 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 X は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。 Y は、2価の連結基を表す。 Z^2 は、置換基を有していてもよいチオフェン基を表す。 l は、0又は1を表す。

【請求項 2】

(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物又はジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

10

20

30

40

50

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る３成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる２成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような化学増幅型ポジレジスト組成物は、一般に反射防止膜を成膜した低反射率基板用途に開発されている。この為、反射防止膜を使用しない凹凸のある高反射基板（ベアシリコン基板、ポリシリコン基板等）上では、レジスト膜厚変動による線幅変動率が大きく、所望の線幅が再現されないという問題を抱えていた。

従って、本発明の目的は、上記線幅変動率がより小さく、凹凸のある高反射基板上でも実害のない性能を有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する樹脂と特定の化合物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

【０００６】

（１）（ａ）下記一般式（Ｘ）で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（Ａ）及び／又は下記一般式（Ｙ）で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（Ｂ）、

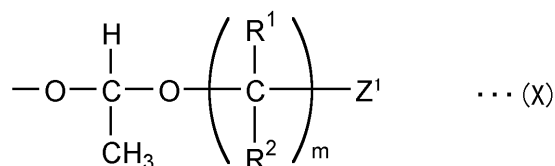
（ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、並びに

（ｃ）下記一般式（Ｑ）で示される化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【０００７】

【化５】

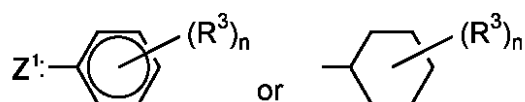


【０００８】

一般式（Ｘ）中、 R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。 m は、１～２０の整数を表わす。

【０００９】

【化６】



【００１０】

上記式中、 R^3 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。 n は、０～５の整数を表わす。

【００１１】

【化７】

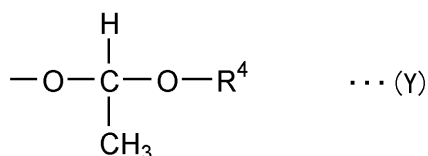
10

20

30

40

50

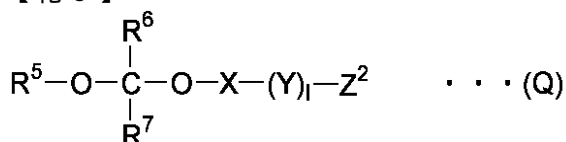


【 0 0 1 2 】

一般式 (Y) 中、 R^4 は、アルキル基を表わす。

【 0 0 1 3 】

【 化 8 】



【 0 0 1 4 】

一般式 (Q) 中、 R^5 は、置換基を有していてもよい一価の有機基を表す。 R^6 、 R^7 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 X は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。 Y は、2 価の連結基を表す。 Z^2 は、置換基を有していてもよいチオフェン基を表す。 l は、0 又は 1 を表す。

【 0 0 1 5 】

(2) (b) の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物又はジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 6 】

(3) (b) の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下本発明を詳細に説明する。

(a - 1) 上記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (A)

一般式 (X) における R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 m は、1 ~ 20 の整数を表す。

R^1 、 R^2 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。

直鎖状のアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、さらに好ましくは 1 ~ 20 であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基等が挙げられる。

分岐状のアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、さらに好ましくは 1 ~ 20 であり、例えば、 i -プロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ペンチル基、 t -ペンチル基、 i -ヘキシル基、 t -ヘキシル基、 i -ヘプチル基、 t -ヘプチル基、 i -オクチル基、 t -オクチル基、 i -ノニル基、 t -デカノイル基等が挙げられる。

環状のアルキル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは 3 ~ 20 であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

Z^1 において、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール

10

20

30

40

50

基又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。アルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。nは、0～5の整数を表す。

R³の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル基、i-トリデシル基、n-テトラデシル基、i-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、i-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、i-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、i-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、i-オクタデシル基、n-ノナデシル基、i-ノナデシル基等を挙げることができる。

【0019】

R³の環状のアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～20であり、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状のアルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

【0020】

R³のアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、3-n-プロピルフェニル基、2-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、3-i-プロピルフェニル基、2-i-プロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、3-n-ブチルフェニル基、2-n-ブチルフェニル基、4-i-ブチルフェニル基、3-i-ブチルフェニル基、2-i-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、2-シクロブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2,6-ジ-イソブ

10

20

30

40

50

ロピルフェニル基、2, 3 - ジ - イソプロピルフェニル基、2, 4 - ジ - イソプロピルフェニル基、3, 4 - ジ - イソプロピルフェニル基、3, 6 - ジ - t - ブチルフェニル基、2, 3 - ジ - t - ブチルフェニル基、2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル基、3, 4 - ジ - t - ブチルフェニル基、2, 6 - ジ - n - ブチルフェニル基、2, 3 - ジ - n - ブチルフェニル基、2, 4 - ジ - n - ブチルフェニル基、3, 4 - ジ - n - ブチルフェニル基、2, 6 - ジ - i - ブチルフェニル基、2, 3 - ジ - i - ブチルフェニル基、2, 4 - ジ - i - ブチルフェニル基、3, 4 - ジ - i - ブチルフェニル基、2, 6 - ジ - t - アミルフェニル基、2, 3 - ジ - t - アミルフェニル基、2, 4 - ジ - t - アミルフェニル基、3, 4 - ジ - t - アミルフェニル基、2, 6 - ジ - i - アミルフェニル基、2, 3 - ジ - i - アミルフェニル基、2, 4 - ジ - i - アミルフェニル基、3, 4 - ジ - i - アミルフェニル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルフェニル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルフェニル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルフェニル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルフェニル基、4 - アダマンチルフェニル基、2 - アダマンチルフェニル基、4 - イソボロニルフェニル基、3 - イソボロニルフェニル基、2 - イソボロニルフェニル基、4 - シクロペンチルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニル基、2 - シクロペンチルオキシフェニル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニル基、3 - シクロペンチルオキシフェニル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニル基、4 - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニル基、4 - n - ヘプテニルオキシフェニル基、4 - n - オクタニルオキシフェニル基、2 - n - ペンチルオキシフェニル基、2 - n - ヘキシルオキシフェニル基、2 - n - ヘプテニルオキシフェニル基、2 - n - オクタニルオキシフェニル基、3 - n - ペンチルオキシフェニル基、3 - n - ヘキシルオキシフェニル基、3 - n - ヘプテニルオキシフェニル基、3 - n - オクタニルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - イソプロピルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - イソプロピルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - イソプロピルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - イソプロピルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - t - ブチルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - t - ブチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - n - ブチルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - n - ブチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - t - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - i - アミルオキシフェニル基、2, 6 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、2, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - アダマンチルオキシフェニル基、3 - アダマンチルオキシフェニル基、2 - アダマンチルオキシフェニル基、4 - イソボロニルオキシフェニル基、3 - イソボロニルオキシフェニル基、2 - イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

【0021】

R³のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、さらに好ましくは炭素数7～20であり、例えば、フェニルエチル基、4 - メチルフェニルエチル基、3 - メチルフェニルエチル基、2 - メチルフェニルエチル基、4 - エチルフェニルエチル基、3 - エチルフェニルエチル基、2 - エチルフェニルエチル基、4 - n - プロピルフェニルエチル基、3 - n - プロピルフェニルエチル基、2 - n - プロピルフェニルエチル基、4 - i - プロピルフェニルエチル基、3 - i - プロピルフェニルエチル基、2 - i - プロピルフェニル

10

20

30

40

50

エチル基、4 - シクロプロピルフェニルエチル基、3 - シクロプロピルフェニルエチル基、
 2 - シクロプロピルフェニルエチル基、4 - n - ブチルフェニルエチル基、3 - n - ブ
 チルフェニルエチル基、2 - n - ブチルフェニルエチル基、4 - i - ブチルフェニルエチ
 ル基、3 - i - ブチルフェニルエチル基、2 - i - ブチルフェニルエチル基、4 - t - ブ
 チルフェニルエチル基、3 - t - ブチルフェニルエチル基、2 - t - ブチルフェニルエチ
 ル基、4 - シクロブチルフェニルエチル基、3 - シクロブチルフェニルエチル基、2 - シ
 クロブチルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルフェニルエチル基、4 - シクロヘキシ
 ルフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルフ
 ェニルエチル基、2 - シクロペンチルフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルフェニルエ
 チル基、2 - シクロヘプテニルフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルフェニルエチル
 10 基、3 - シクロペンチルフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルフェニルエチル基、3 -
 シクロヘプテニルフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルフェニルエチル基、4 - シク
 ロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4 -
 シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル
 20 基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエ
 チル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロオクタニルオキシフ
 ェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキ
 シフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロオクタ
 ニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルフ
 ェニルエチル基、4 - n - ヘプテニルフェニルエチル基、4 - n - オクタニルフェニルエ
 30 チル基、2 - n - ペンチルフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルフェニルエチル基、2 -
 n - ヘプテニルフェニルエチル基、2 - n - オクタニルフェニルエチル基、3 - n - ペン
 チルフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルフェニルエチル基、3 - n - ヘプテニルフェニ
 ルエチル基、3 - n - オクタニルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - イソプロピルフェニル
 エチル基、2, 3 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - イソプロピルフェ
 ニルエチル基、3, 4 - ジ - イソプロピルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - ブチルフ
 ェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - ブチルフ
 ェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ブチルフ
 ェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ブチルフ
 ェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - ブチルフ
 40 ェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - ブチルフ
 ェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - ブチルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - t - アミルフ
 ェニルエチル基、2, 3 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - t - アミルフ
 ェニルエチル基、3, 4 - ジ - t - アミルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - i - アミルフ
 ェニルエチル基、2, 3 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - i - アミルフ
 ェニルエチル基、3, 4 - ジ - i - アミルフェニルエチル基、2, 6 - ジ - n - ペンチル
 フェニルエチル基、2, 3 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、2, 4 - ジ - n - ペン
 チルフェニルエチル基、3, 4 - ジ - n - ペンチルフェニルエチル基、4 - アダマンチル
 フェニルエチル基、3 - アダマンチルフェニルエチル基、2 - アダマンチルフェニルエチ
 ル基、4 - イソボロニルフェニルエチル基、3 - イソボロニルフェニルエチル基、2 - イ
 50 ソボロニルフェニルエチル基、4 - シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4 - シクロ
 ヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4 -
 シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2 - シクロペンチルオキシフェニルエチル
 基、2 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - シクロヘプテニルオキシフェニルエ
 チル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3 - シクロペンチルオキシフェ
 ニルエチル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - シクロヘプテニルオキ
 シフェニルエチル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4 - n - ペンチル
 オキシフェニルエチル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、4 - n - ヘプテニ
 ルオキシフェニルエチル基、4 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2 - n - ペン
 チルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、2 - n - ヘプ

テニルオキシフェニルエチル基、2 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、3 - n -
 ペンチルオキシフェニルエチル基、3 - n - ヘキシルオキシフェニルエチル基、3 - n -
 ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3 - n - オクタニルオキシフェニルエチル基、2 ,
 6 - ジーイソプロピルオキシフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - イソプロピルオキシフェニ
 ルエチル基、2 , 4 - ジ - イソプロピルオキシフェニルエチル基、3 , 4 - ジーイソプロ
 ピルオキシフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2 , 3
 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチ
 ル基、3 , 4 - ジ - t - ブチルオキシフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - n - ブチルオキシ
 フェニルエチル基、2 , 3 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - n -
 ブチルオキシフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - n - ブチルオキシフェニルエチル基、2 ,
 6 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエ
 チル基、2 , 4 - ジ - i - ブチルオキシフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - i - ブチルオキ
 シフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - t
 - アミルオキシフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、3
 , 4 - ジ - t - アミルオキシフェニルエチル基、2 , 6 - ジ - i - アミルオキシフェニル
 エチル基、2 , 3 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、2 , 4 - ジ - i - アミルオ
 キシフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - i - アミルオキシフェニルエチル基、2 , 6 - ジ -
 n - ペンチルオキシフェニルエチル基、2 , 3 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル
 基、2 , 4 - ジ - n - ペンチルオキシフェニルエチル基、3 , 4 - ジ - n - ペンチルオキ
 シフェニルエチル基、4 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、3 - アダマンチルオキ
 シフェニルエチル基、2 - アダマンチルオキシフェニルエチル基、4 - イソボロニルオキ
 シフェニルエチル基、3 - イソボロニルオキシフェニルエチル基、2 - イソボロニルオキ
 シフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置
 き換えたもの等が挙げられる。

10

20

【0022】

また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨ
 ウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ
 エトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基
 、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エト
 キシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フエネチル基、クミル基等
 のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイ
 ル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上
 記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロベニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオ
 キシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基
 、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

30

【0023】

上記R³の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20
 のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基
 を有してもよい。

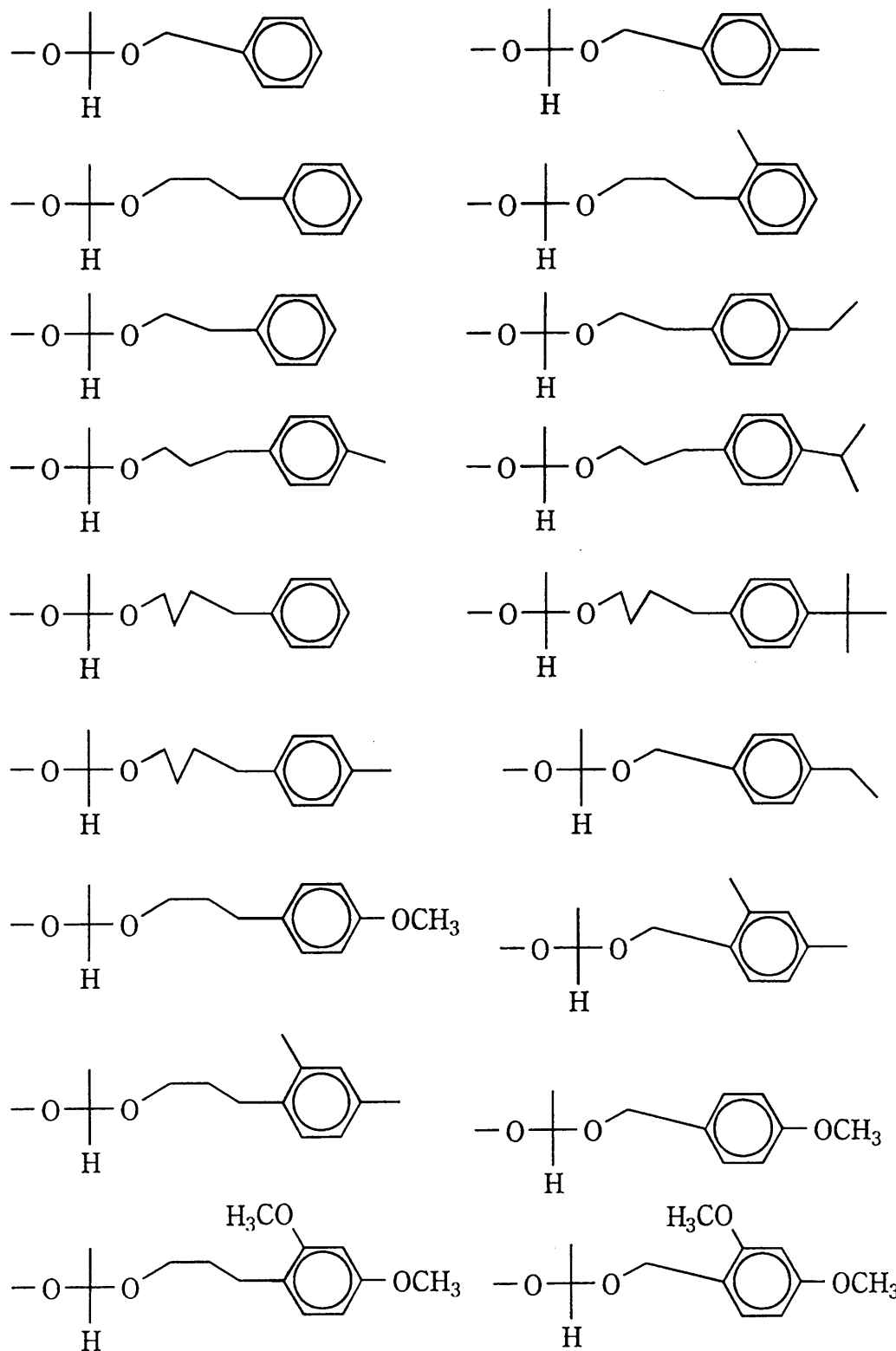
【0024】

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

【0025】

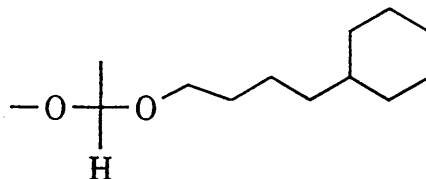
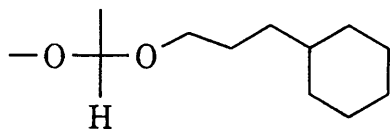
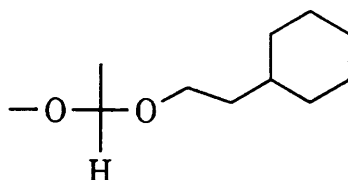
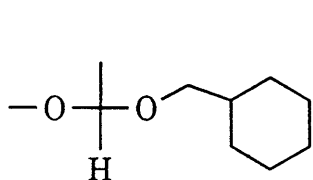
【化9】

40

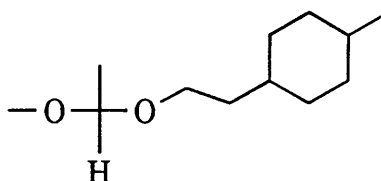
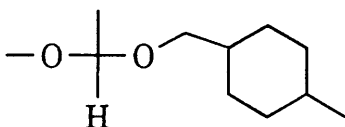


【 0 0 2 6 】

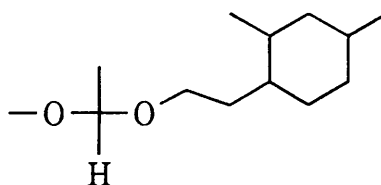
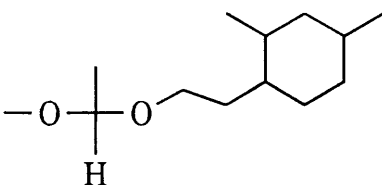
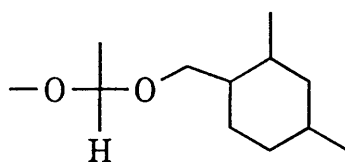
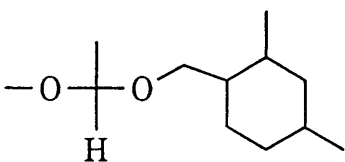
【 化 1 0 】



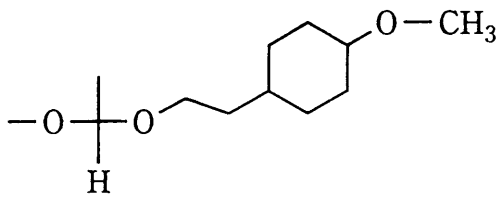
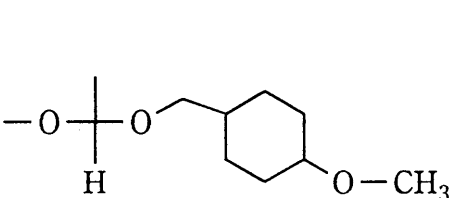
10



20



30



40

【0027】

本発明における一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)(以下、一般式(X)で示される基を有する樹脂ともいう)は、モノマ-を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(X)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式(X)で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(X)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(X)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式(X)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に

50

-OHもしくは-COOH、好ましくは $-R^0$ -COOHもしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、 $-R^0$ -は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、 $-Ar$ -は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0028】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- -メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

【0029】

本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位（構造単位）の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0030】

本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0031】

上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

【0032】

このような一般式(X)で示される基を有する樹脂(A)の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

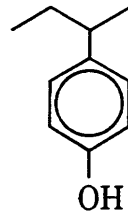
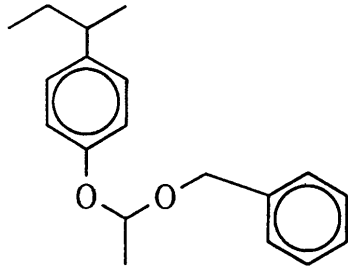
【化11】

10

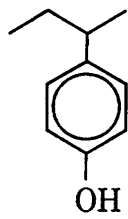
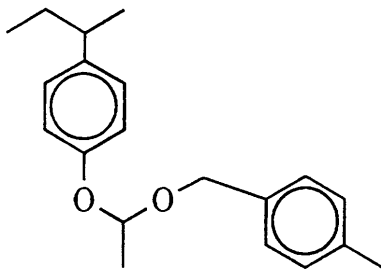
20

30

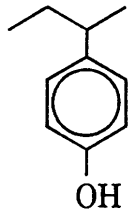
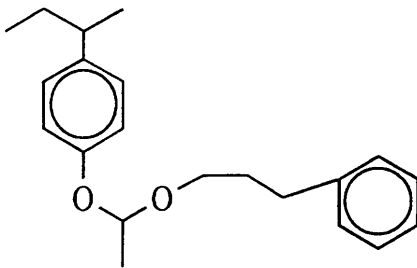
40



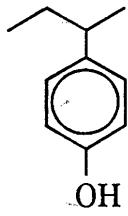
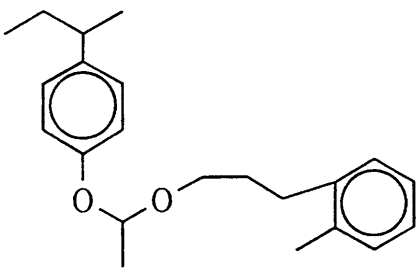
10



20



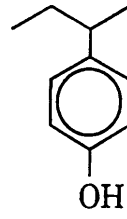
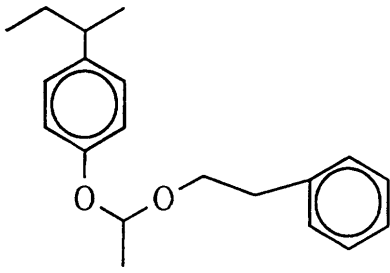
30



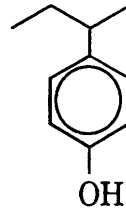
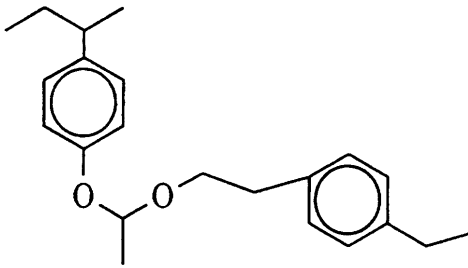
40

【 0 0 3 4 】

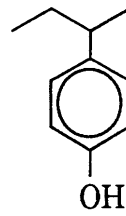
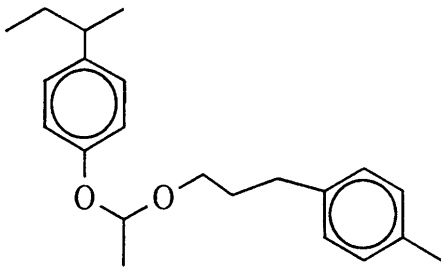
【 化 1 2 】



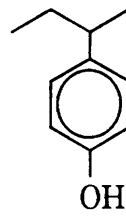
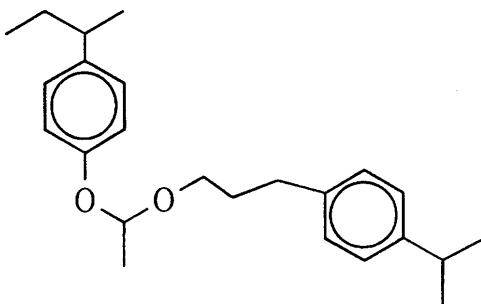
10



20



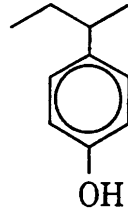
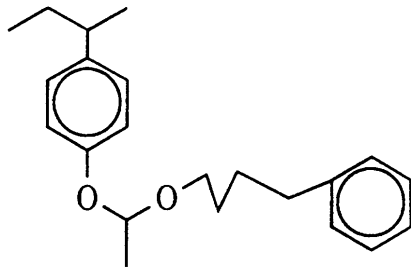
30



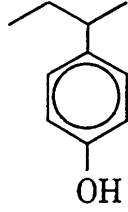
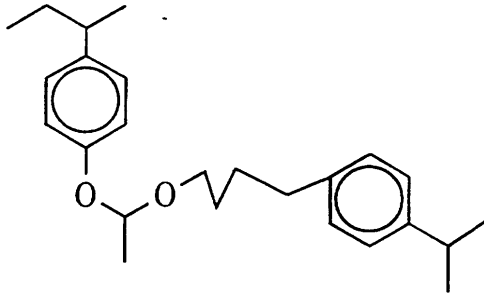
40

【 0 0 3 5 】

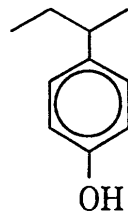
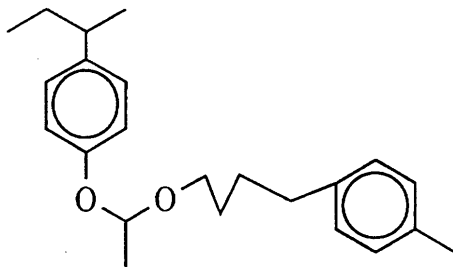
【 化 1 3 】



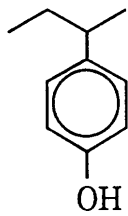
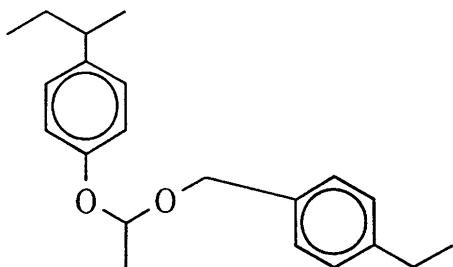
10



20



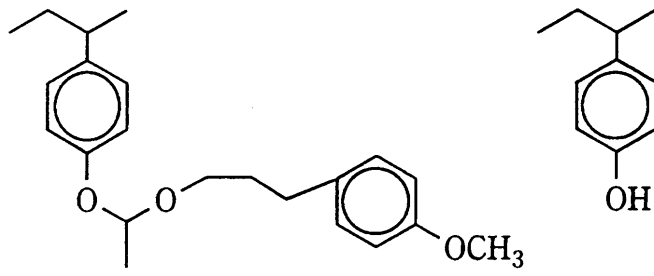
30



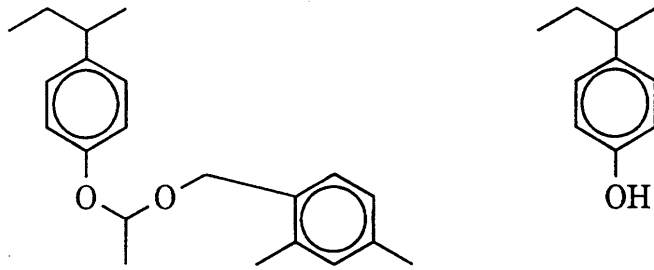
40

【 0 0 3 6 】

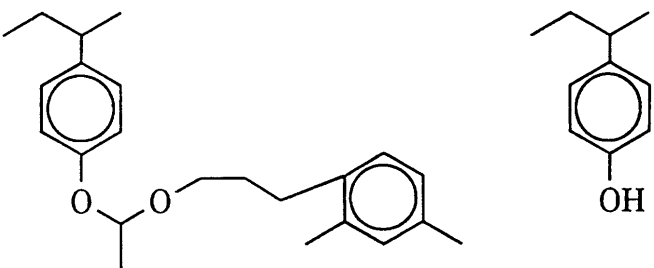
【 化 1 4 】



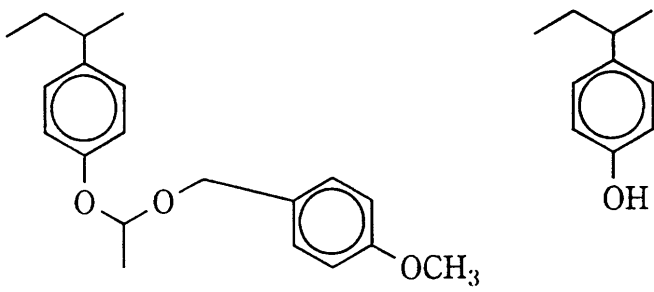
10



20



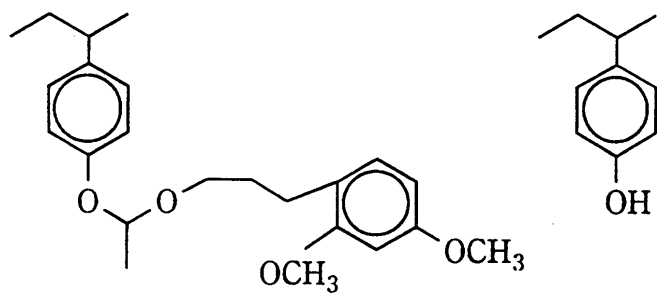
30



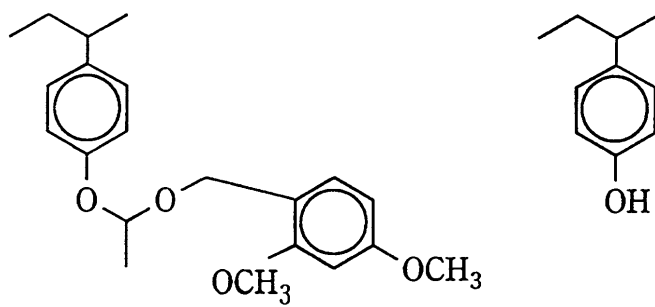
40

【 0 0 3 7 】

【 化 1 5 】



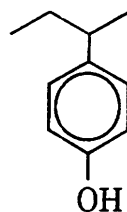
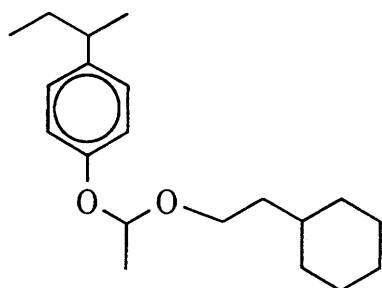
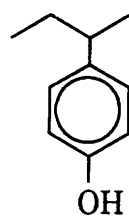
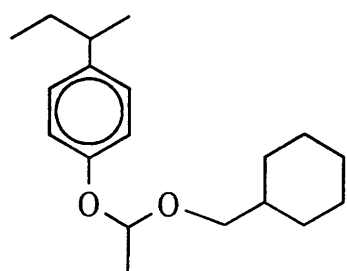
10



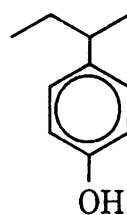
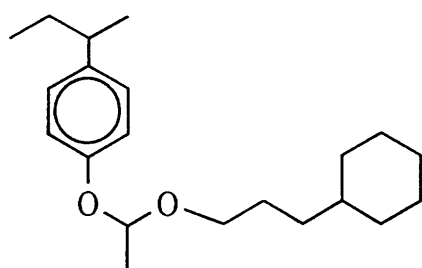
20

【 0 0 3 8 】

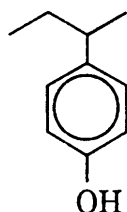
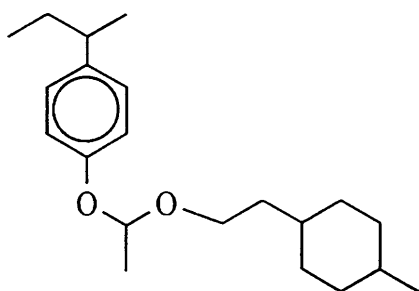
【 化 1 6 】



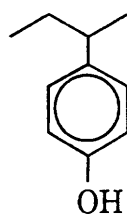
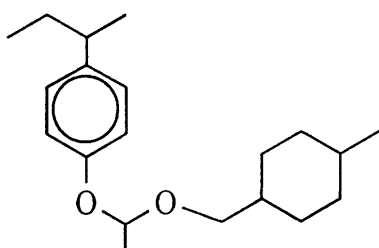
10



20



30



40

【 0 0 3 9 】

樹脂 (A) の分子量は、重量平均 (M_w : ポリスチレン標準) で 2 , 0 0 0 以上、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 であり、より好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 7 0 , 0 0 0 である。また、分散度 (M_w / M_n) は、好ましくは 1 . 0 ~ 4 . 0 、より好ましくは 1 . 0 ~ 3 . 5 、特に好ましくは 1 . 0 ~ 3 . 0 であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性 (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。

【 0 0 4 0 】

(a - 2) 前記一般式 (Y) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (B)

50

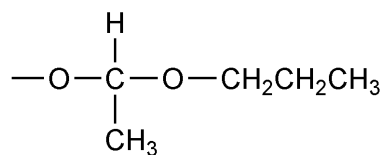
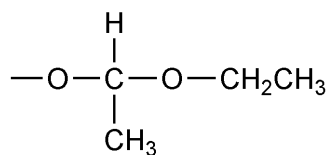
一般式 (Y) における R^4 は、アルキル基を表す。

アルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等が挙げられる。

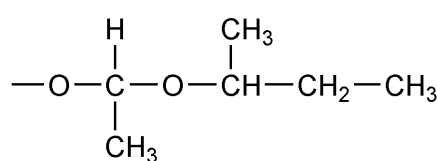
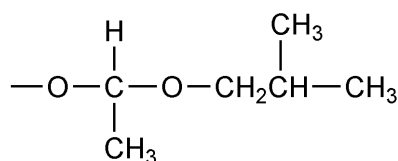
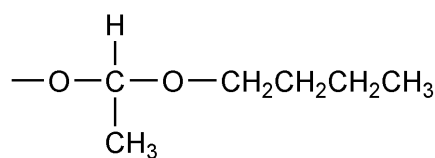
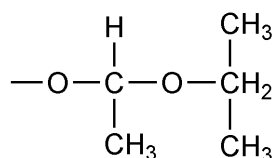
一般式 (Y) で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0041】

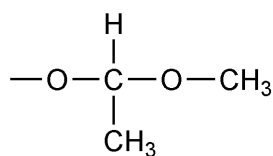
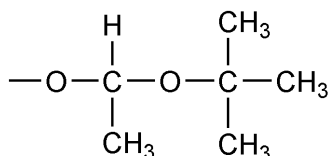
【化17】



10



20



30

【0042】

本発明における一般式 (Y) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (B) (以下、一般式 (Y) で示される基を有する樹脂ともいう) は、モノマ - を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式 (Y) で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式 (Y) で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式 (Y) で示される基を有する樹脂である。この内、一般式 (Y) で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式 (Y) で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に - OH もしくは - COOH、好ましくは - R^0 - COOH もしくは - Ar - OH 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、- R^0 - は置換基を有してもよい 2 価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、- Ar - は単環もしくは多環の置換基を有してもよい 2 価以上の芳香族基を表す。

40

【0043】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o - 、m - 又は p - ヒドロキシスチレン (これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいは o - 、m - 又は p - ヒドロキシ - - メチルスチレン (これらを総称してヒドロキシ - - メ

50

チルスチレンと言う)に相当する繰返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

10

【0044】

本発明では、このような樹脂中における一般式(Y)で示される基を有する繰返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰返し単位に対して5モル%~70モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。

【0045】

本発明において一般式(Y)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(Y)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0046】

上記一般式(Y)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

20

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

30

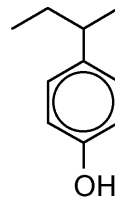
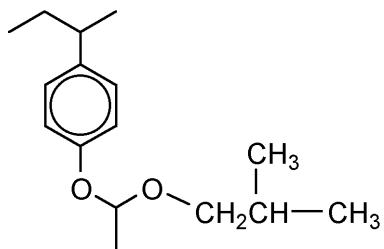
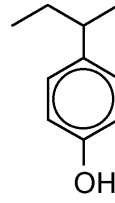
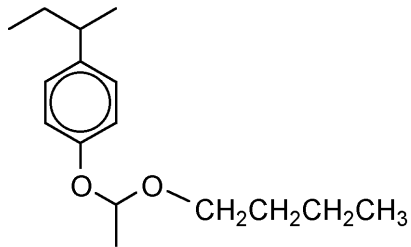
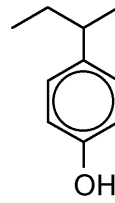
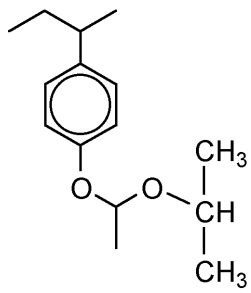
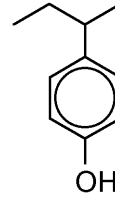
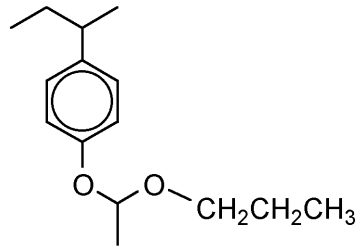
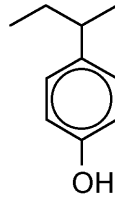
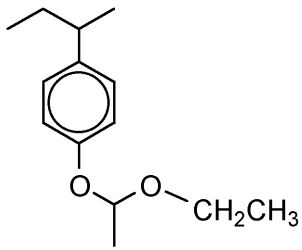
【0047】

上記一般式(Y)で示される基を有する樹脂(B)の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0048】

【化18】

B'



【 0 0 4 9 】

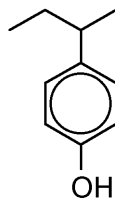
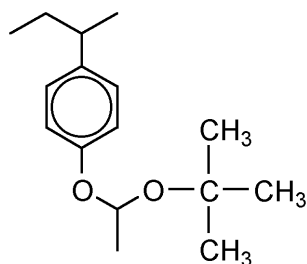
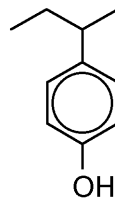
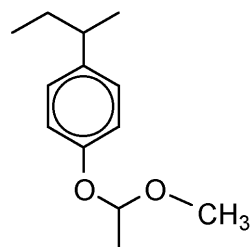
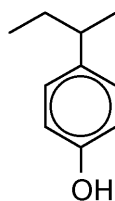
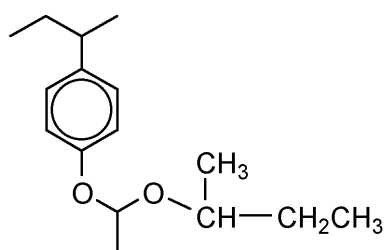
【 化 1 9 】

10

20

30

B'



【 0 0 5 0 】

樹脂（B）の分子量は、重量平均（ M_w ：ポリスチレン標準）で2,000以上、好ましくは3,000～200,000であり、より好ましくは5,000～70,000である。また、分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～3.5、特に好ましくは1.0～3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性（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。

【 0 0 5 1 】

本発明に係わるポジ型レジスト組成物に於いて、樹脂（A）及び/又は樹脂（B）の含有量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準にして99.998～25重量%とすることが好ましく、95～40重量%とすることがより好ましい。

【 0 0 5 2 】

（b）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

本発明で用いられる（b）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光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（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。

【 0 0 5 3 】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、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。

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を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555 (1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

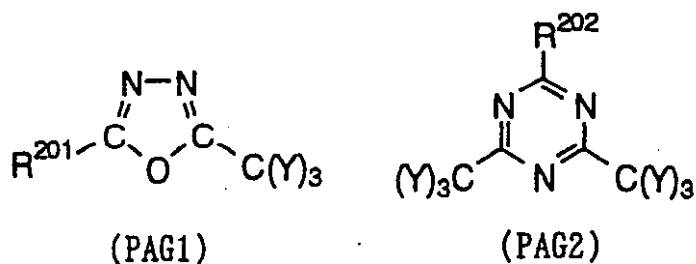
【 0 0 5 5 】

上記光酸発生剤の中で、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

【 0 0 5 6 】

【 化 2 0 】



20

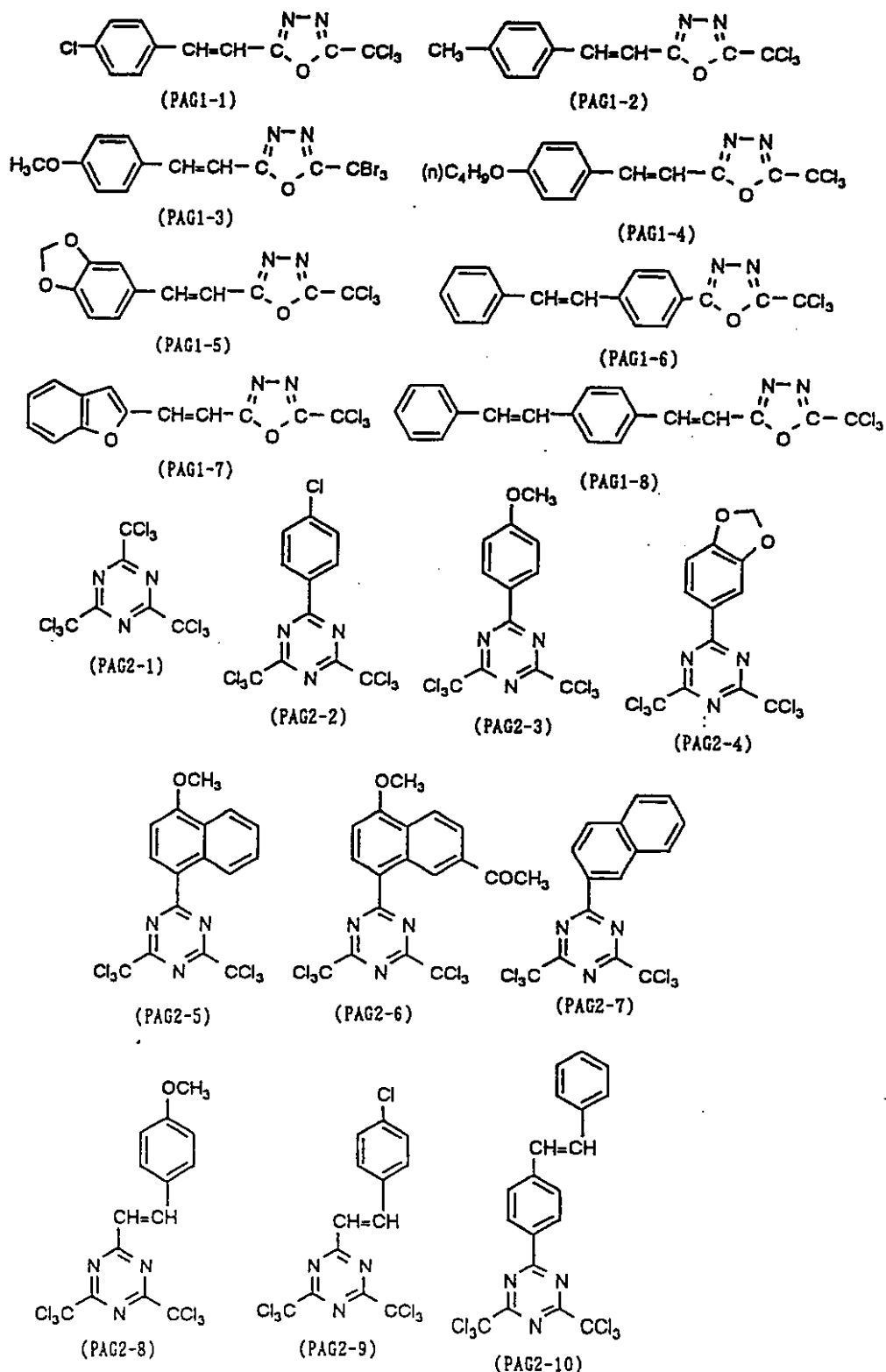
【 0 0 5 7 】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。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 0 5 8 】

【 化 2 1 】



10

20

30

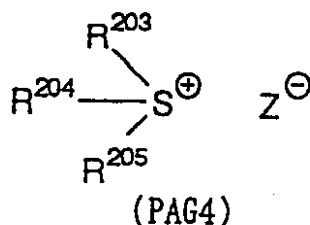
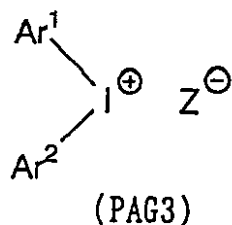
40

【 0 0 5 9 】

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

【 0 0 6 0 】

【 化 2 2 】



【 0 0 6 1 】

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。 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。 10

【 0 0 6 2 】

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、カンファースルホン酸アニオン等のアルキル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、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族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。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。 20

【 0 0 6 3 】

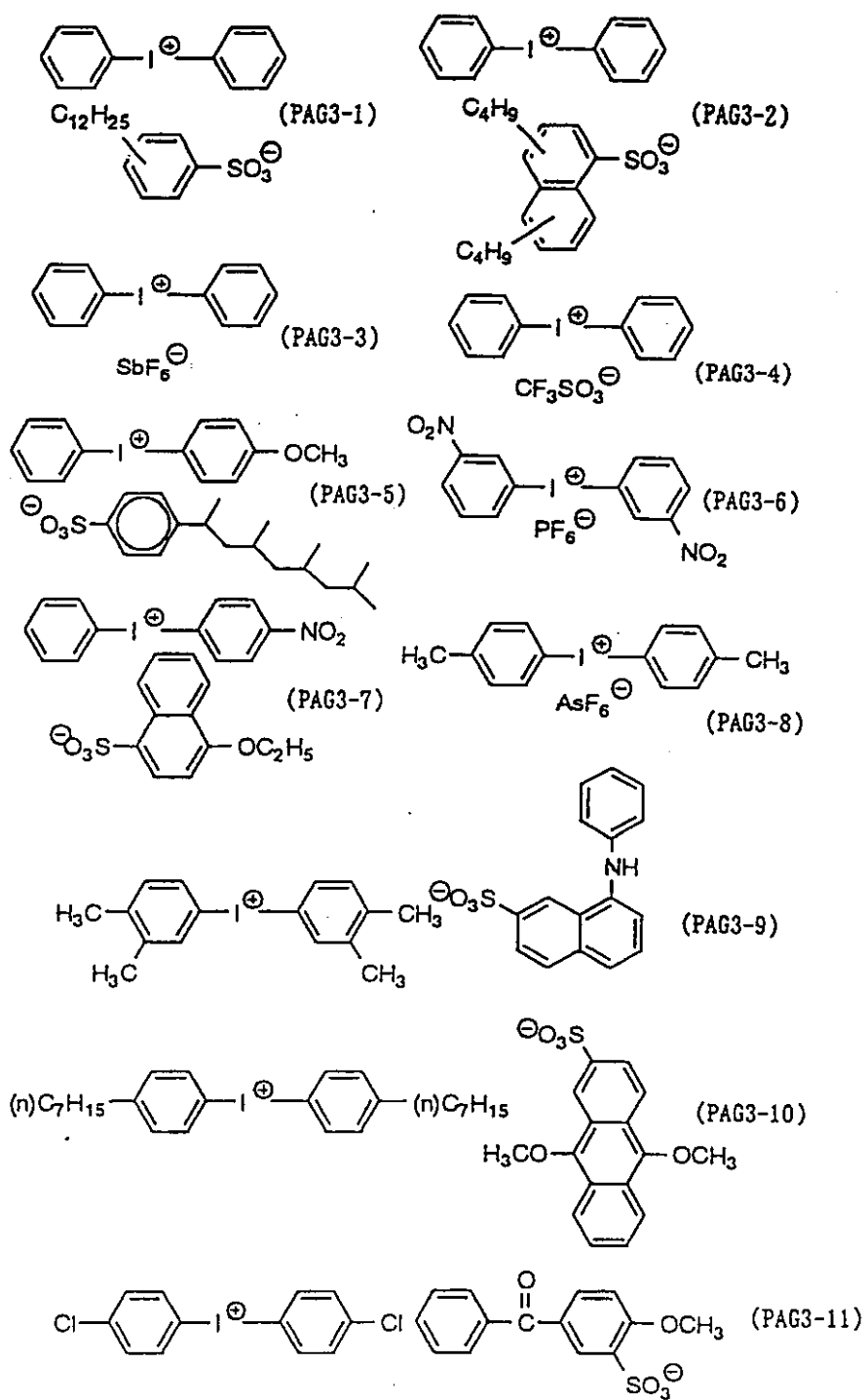
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

【 化 2 3 】



【 0 0 6 6 】

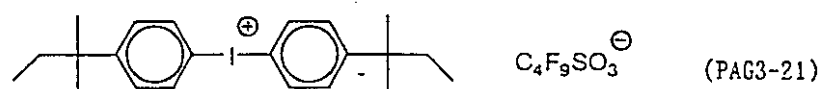
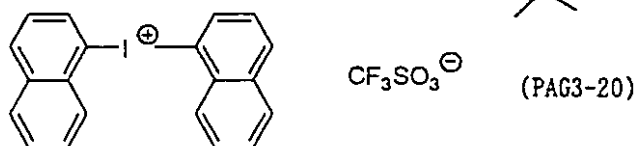
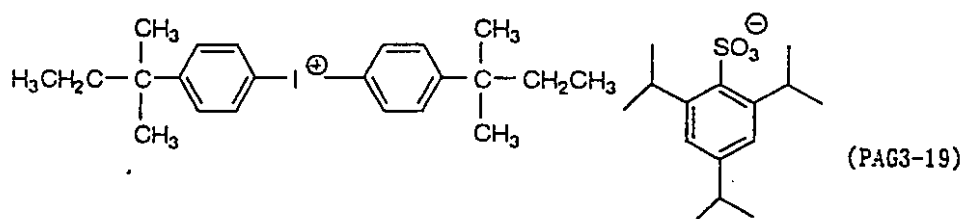
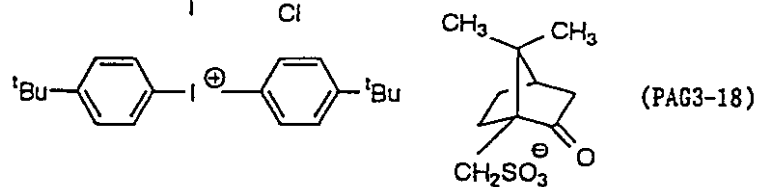
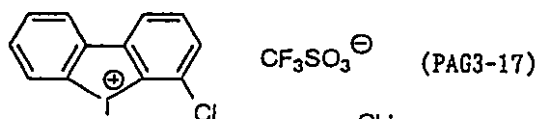
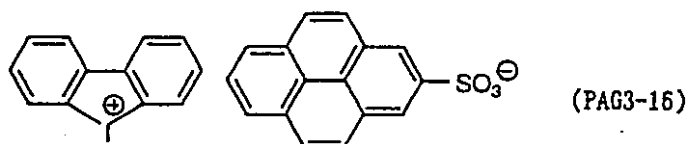
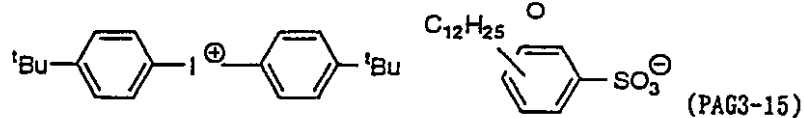
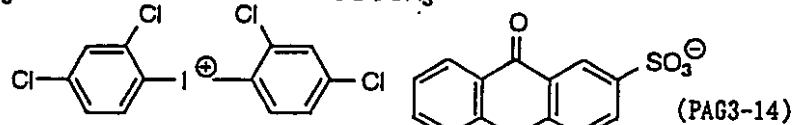
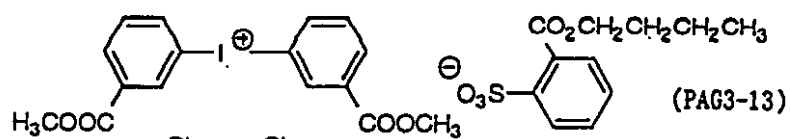
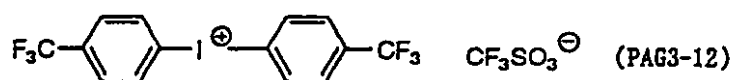
【 化 2 4 】

10

20

30

40



【 0 0 6 7 】

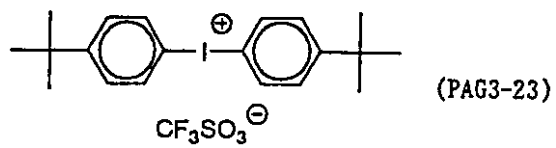
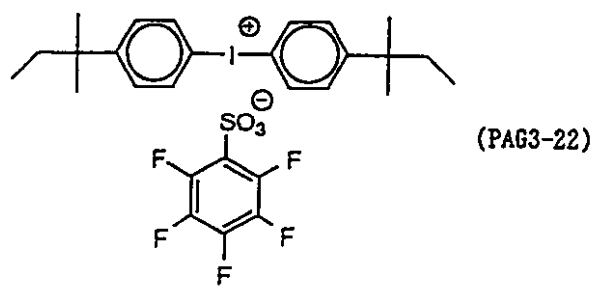
【 化 2 5 】

10

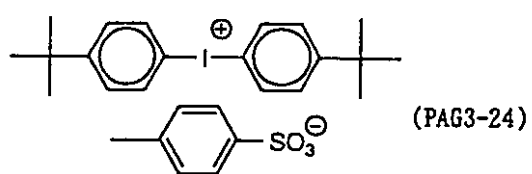
20

30

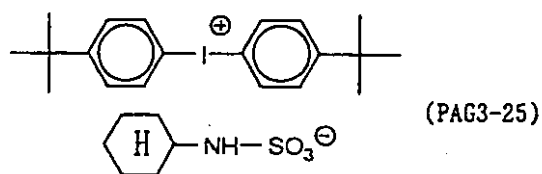
40



10

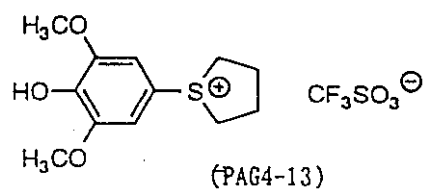
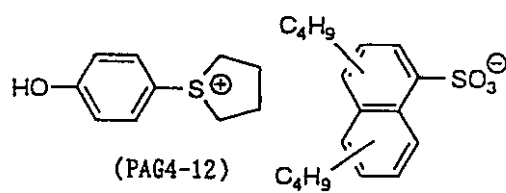
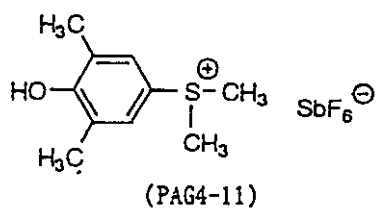
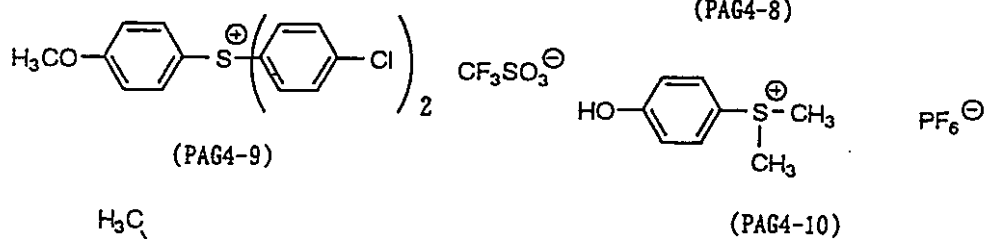
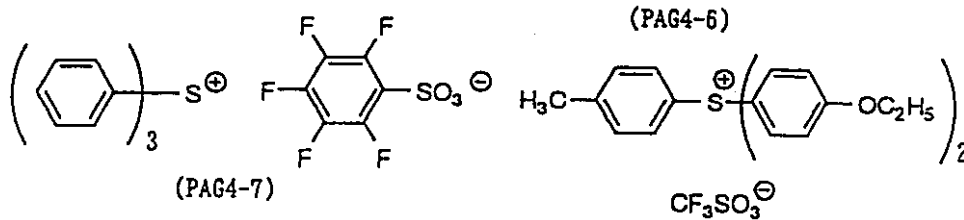
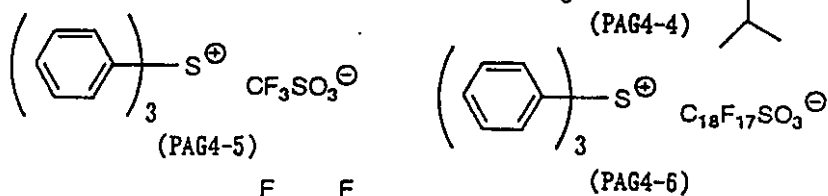
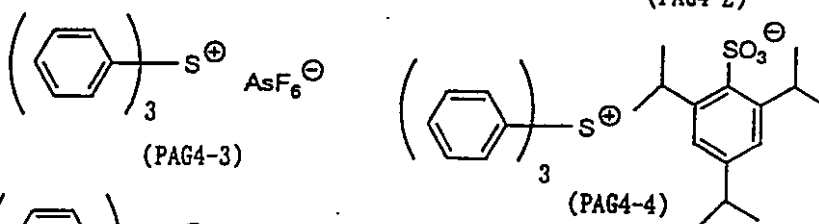
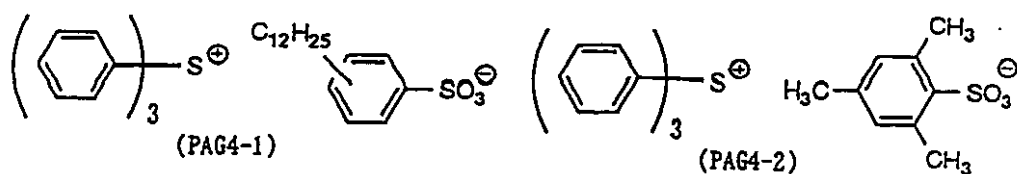


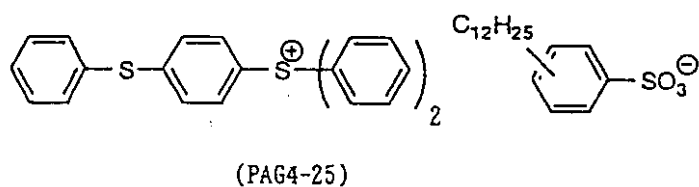
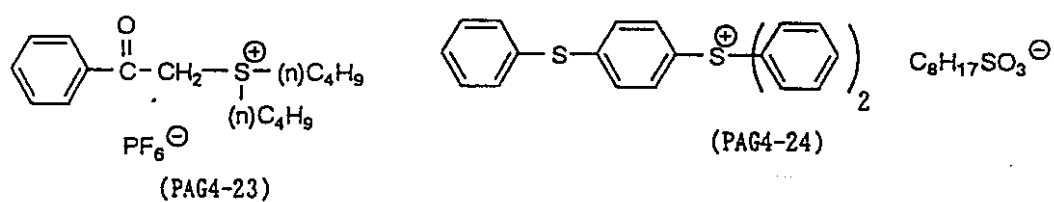
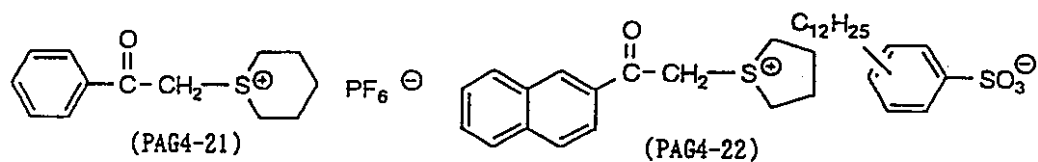
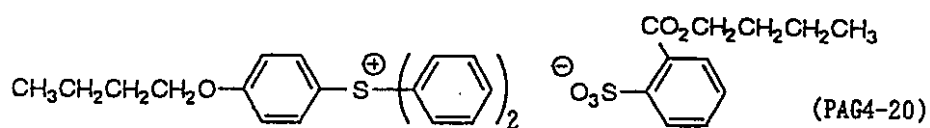
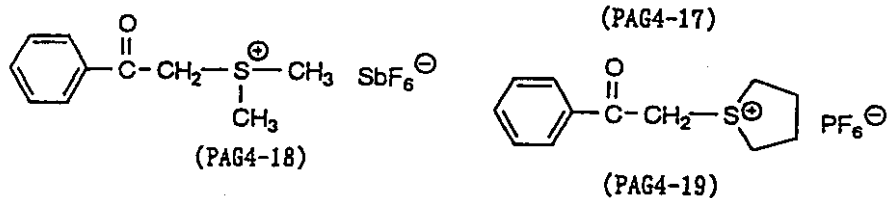
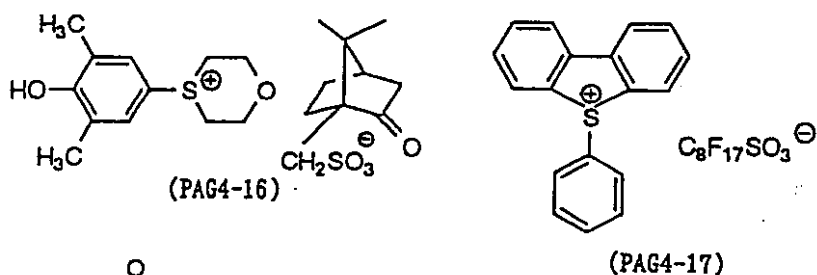
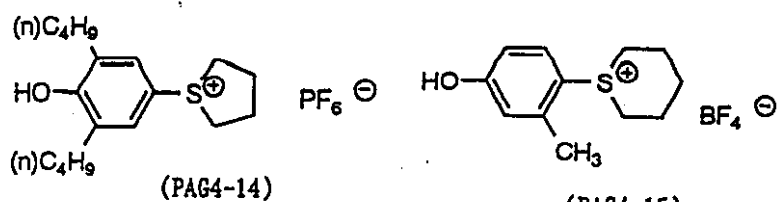
20

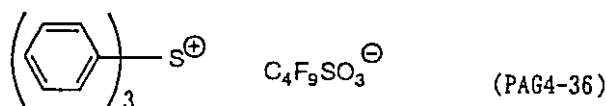
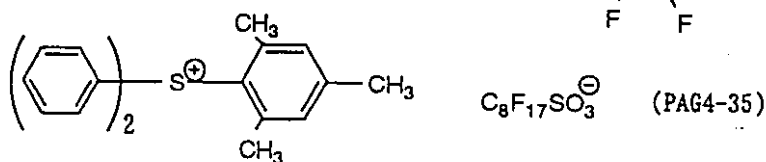
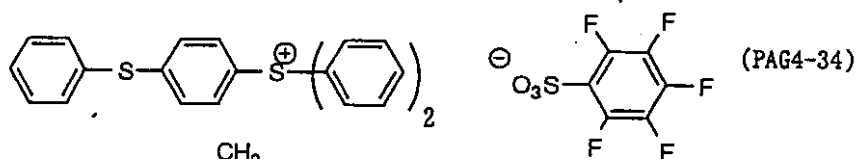
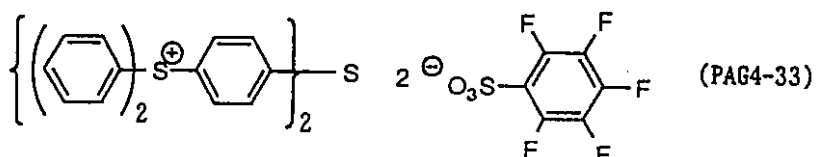
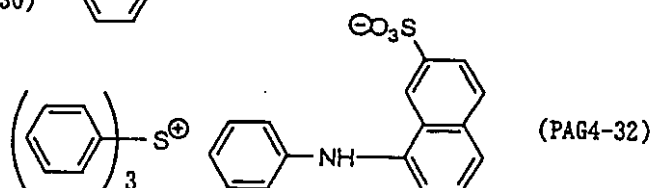
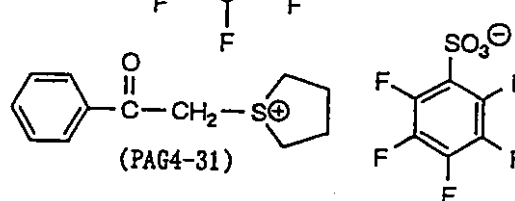
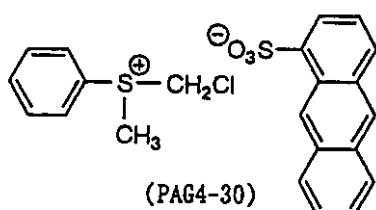
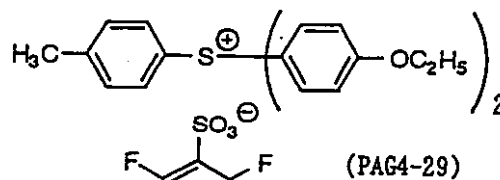
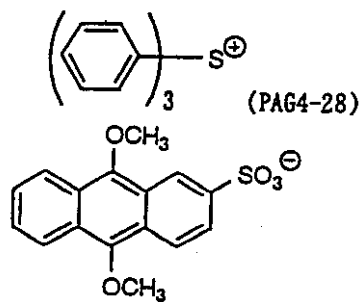
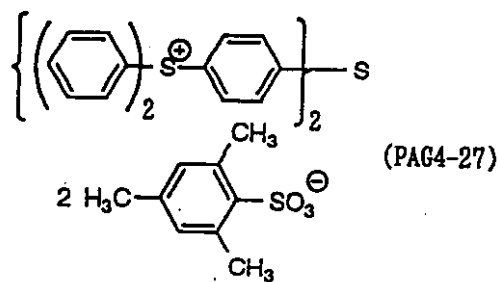
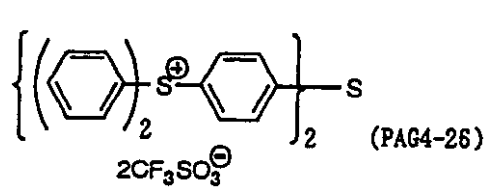


【 0 0 6 8 】

【 化 2 6 】







【 0 0 7 1 】

【 化 2 9 】

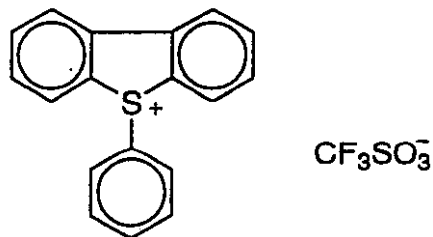
10

20

30

40

PAG4-37



【 0 0 7 2 】

10

一般式 (P A G 3)、(P A G 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

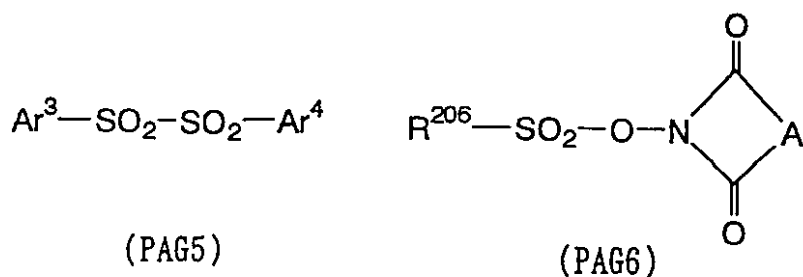
【 0 0 7 3 】

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

【 0 0 7 4 】

20

【 化 3 0 】



30

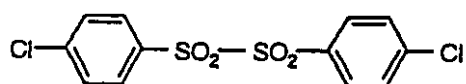
【 0 0 7 5 】

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。

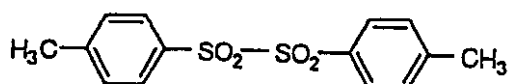
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

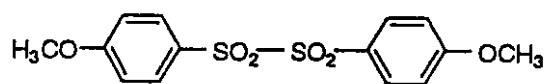
【 化 3 1 】



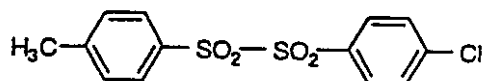
(PAG5-1)



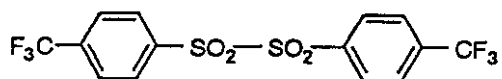
(PAG5-2)



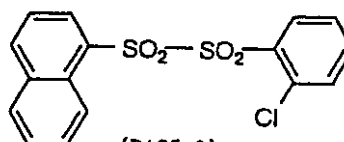
(PAG5-3)



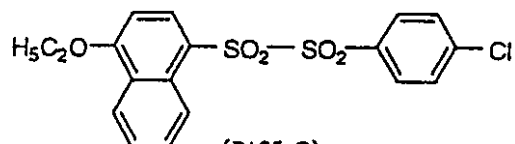
(PAG5-4)



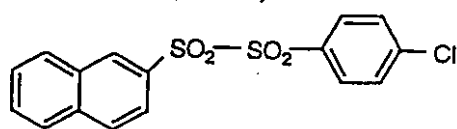
(PAG5-5)



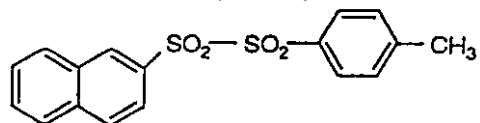
(PAG5-6)



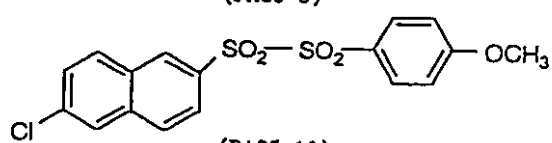
(PAG5-7)



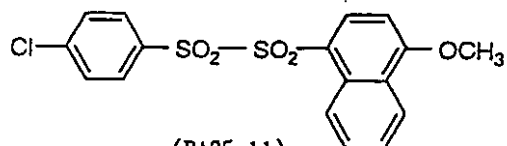
(PAG5-8)



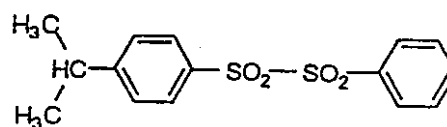
(PAG5-9)



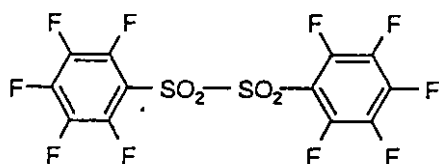
(PAG5-10)



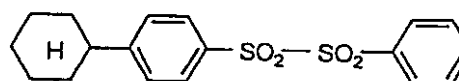
(PAG5-11)



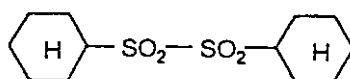
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

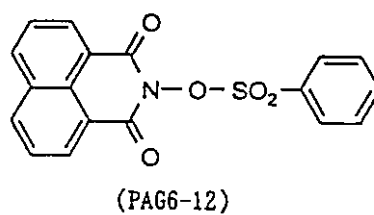
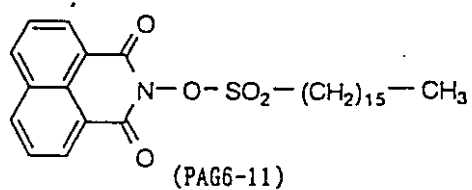
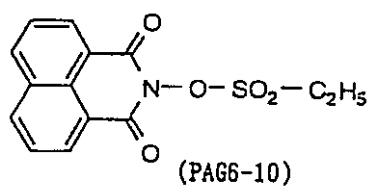
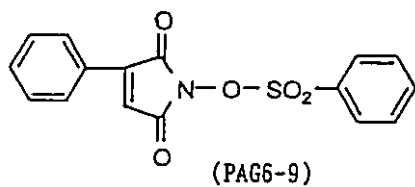
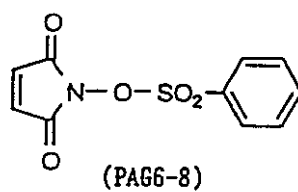
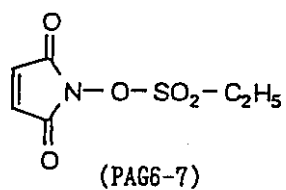
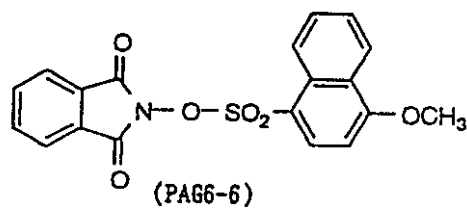
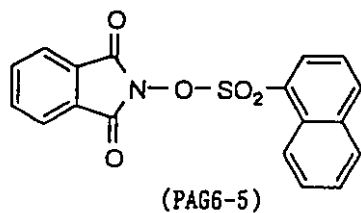
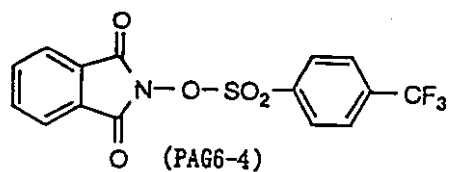
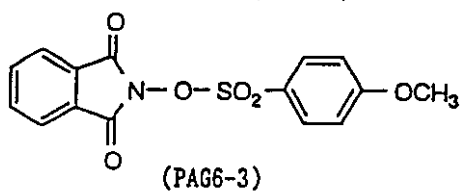
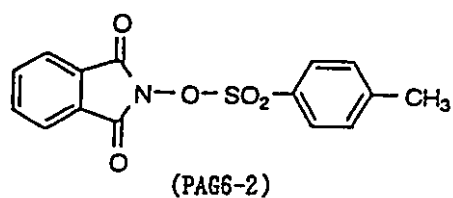
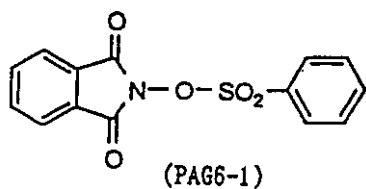
【 0 0 7 7 】

【 化 3 2 】

10

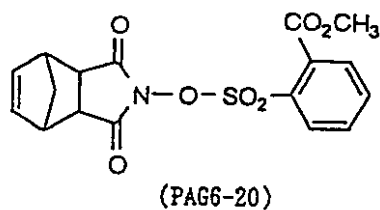
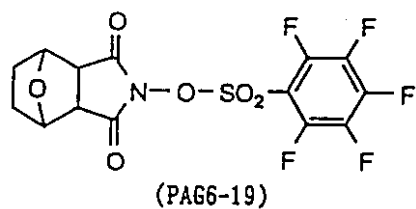
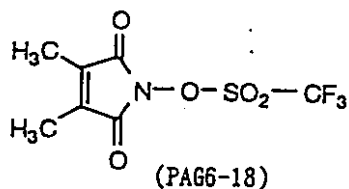
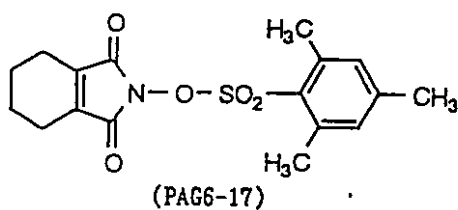
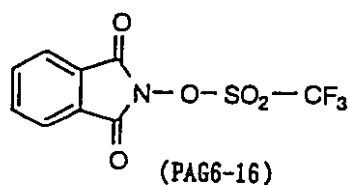
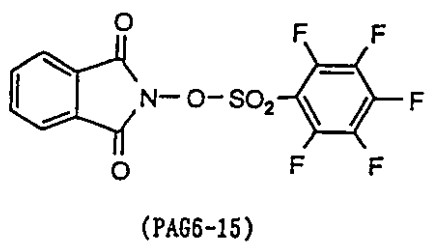
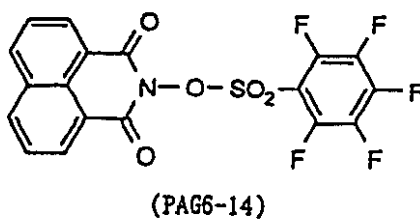
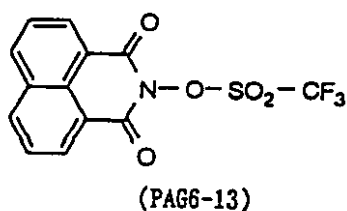
20

30



【 0 0 7 8 】

【 化 3 3 】

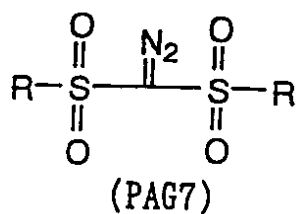


【 0 0 7 9 】

(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 0 8 0 】

【 化 3 4 】



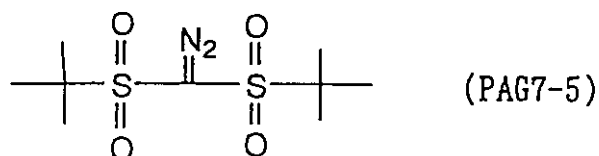
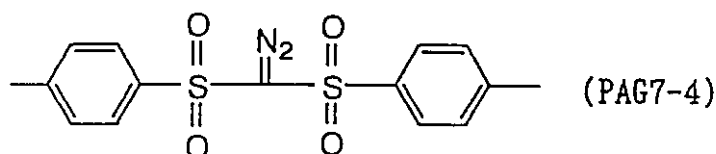
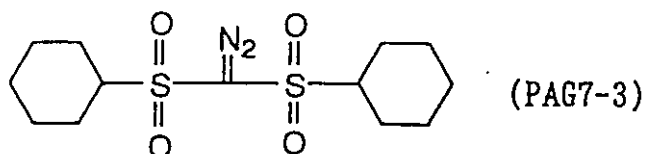
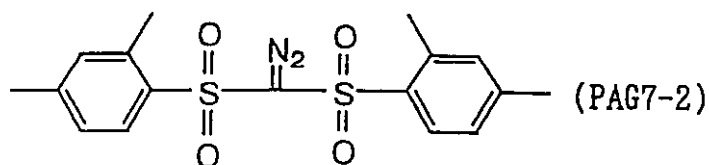
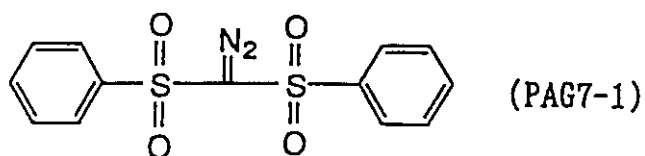
【 0 0 8 1 】

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。

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

【 0 0 8 2 】

【 化 3 5 】



【 0 0 8 3 】

(b) の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物のうち少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはスルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物の両方を併用することが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

これらの光酸発生剤の添加量は、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。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【 0 0 8 4 】

(c) 前記一般式(Q)で示される化合物

一般式(Q)中、 R^5 は、置換基を有していてもよい一価の有機基を表す。 R^6 、 R^7 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 X は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。 Y は、2価の連結基を表す。 Z^2 は、置換基を有していてもよいチオフェン基を表す。 l は、0又は1を表す。

【 0 0 8 5 】

一般式(Q)に於ける R^5 の置換基を有していてもよい一価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ環基を挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

アルキル基としては、炭素数1～15の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、

10

20

30

40

50

s e c - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基などが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

シクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基などが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

アリール基としては、炭素数 6 ~ 1 0 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基などが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 1 0 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、メチルベンジル基などが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

ヘテロ環基としては、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

【 0 0 9 1 】

さらに、これら一価の有機基は連結基を介して結合して一価の有機基となってもよく、その連結基としては、後述する Y の連結基と同義で、例えば、エステル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、チオエステル基、アミド基等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

一価の有機基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1 ~ 1 5 ）、シクロアルキル基（炭素数 3 ~ 1 0 ）、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 5 ）、アリール基（炭素数 6 ~ 1 0 ）、更に置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基（炭素数 1 ~ 1 5 ）、更に置換基を有していてもよいシクロアルキルカルボニルオキシ基（炭素数 1 ~ 1 5 ）、ヘテロ環カルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【 0 0 9 3 】

一価の有機基の具体例としては、フェニル基、p - トリル基、o - メチルフェニル基、2 , 3 , 5 - トリメチルフェニル基、2 , 3 , 5 - トリイソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t - ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 9 4 】

一般式 (Q) に於ける R⁶、R⁷のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、i s o - ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基等を挙げることができる。R⁶、R⁷としては、水素原子及びメチル基がより好ましい。

【 0 0 9 5 】

一般式 (Q) における X のアルキレン基は、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基であり、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基等が挙げられる。なかでも、エチレン、プロピレン基、ブチレン基等が好ましい。

【 0 0 9 6 】

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

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

Z^2 のチオフェン基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フエネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

10

【0099】

Yの2価の連結基としては、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-Se-$ 、及び炭素数1～4のアルキレン基等を挙げることができる。これらは単独で、また2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0100】

Yの2価の連結基の例としては、好ましくは、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-O-C(=O)-CH_2-$ である。

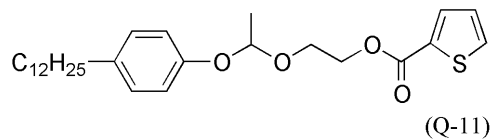
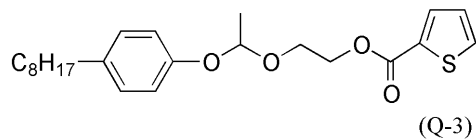
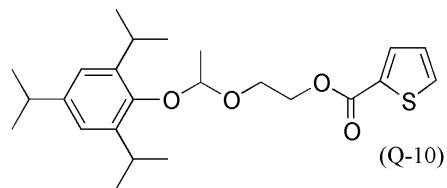
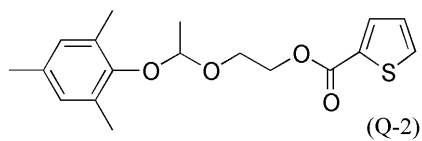
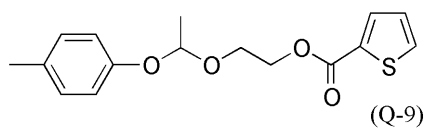
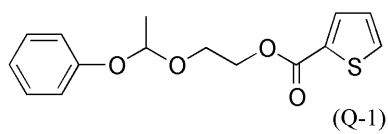
【0101】

一般式(Q)で示される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

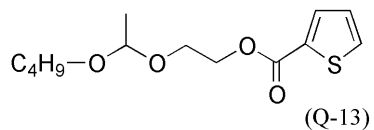
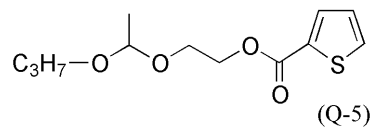
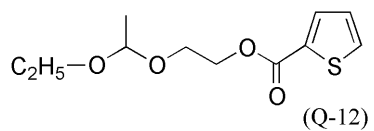
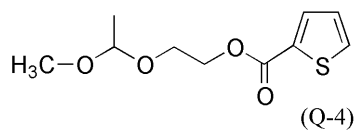
20

【0102】

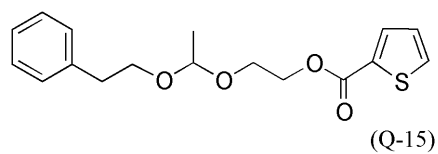
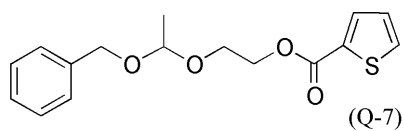
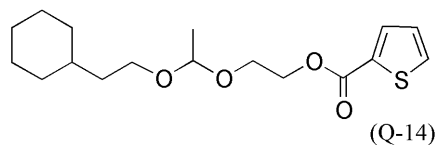
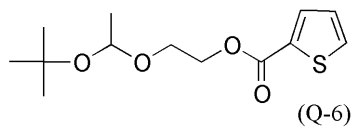
【化36】



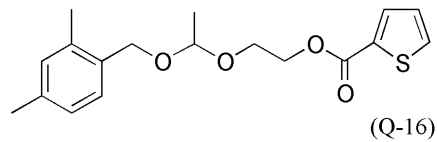
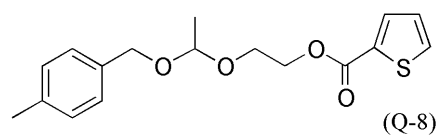
10



20

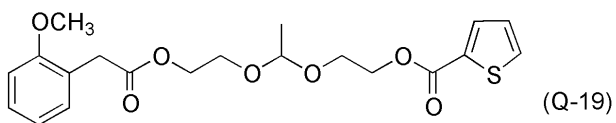
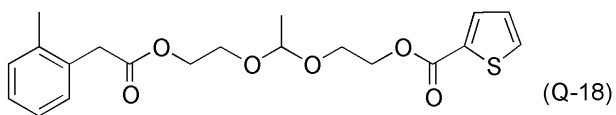
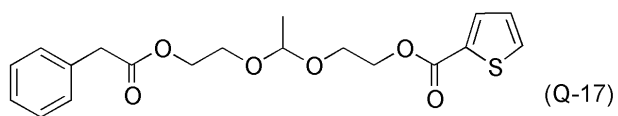


30

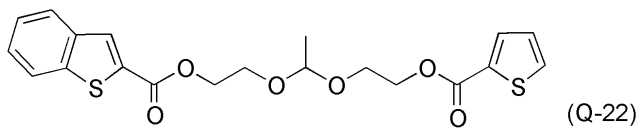
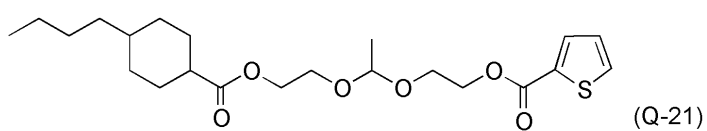
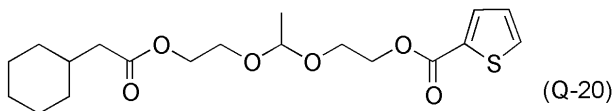


【 0 1 0 3 】

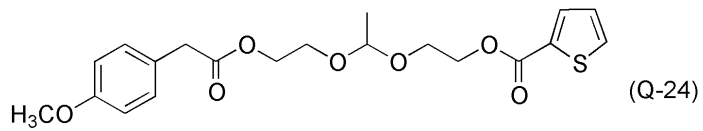
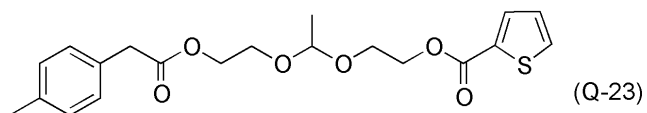
【 化 3 7 】



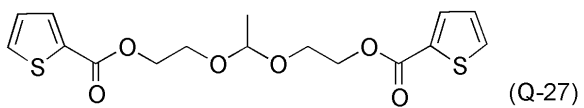
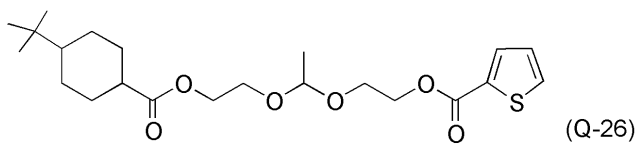
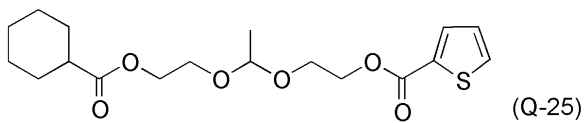
10



20



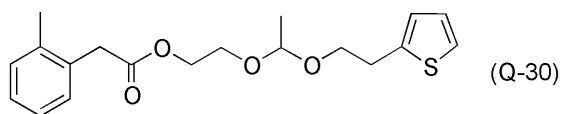
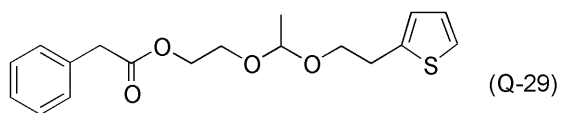
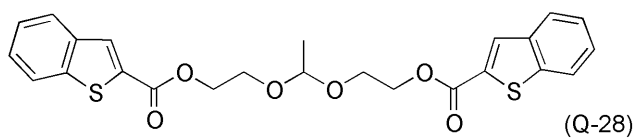
30



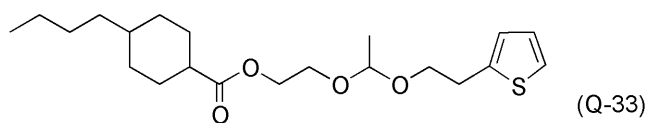
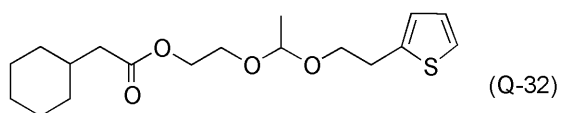
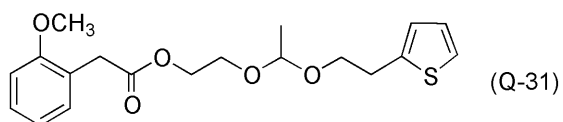
40

【 0 1 0 4 】

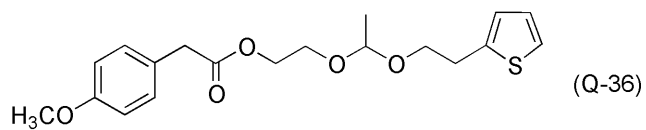
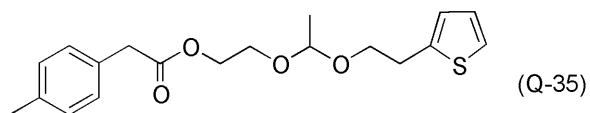
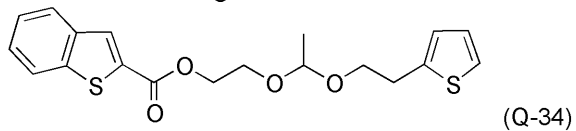
【 化 3 8 】



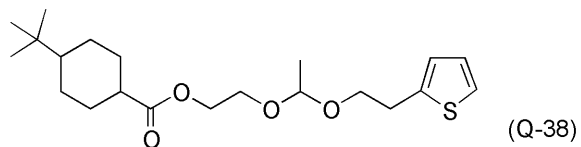
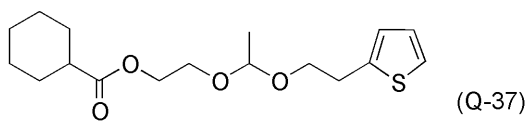
10



20



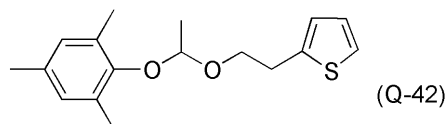
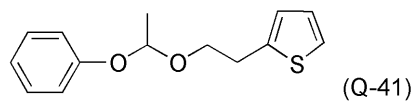
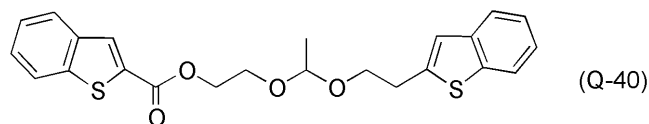
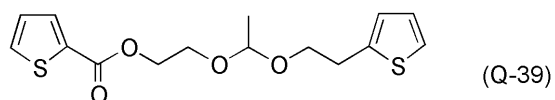
30



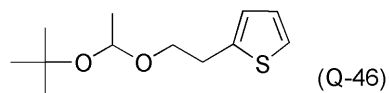
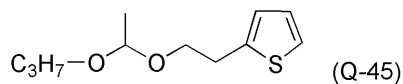
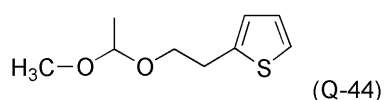
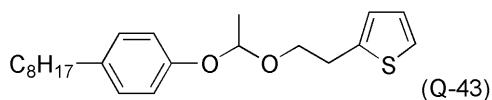
40

【 0 1 0 5 】

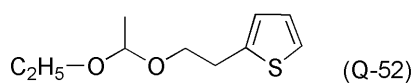
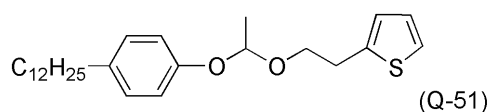
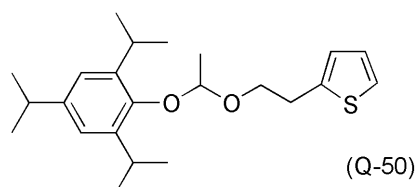
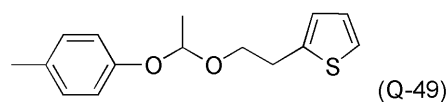
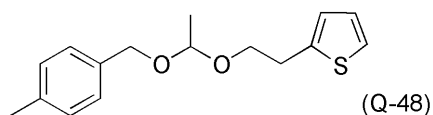
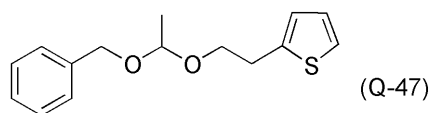
【 化 3 9 】



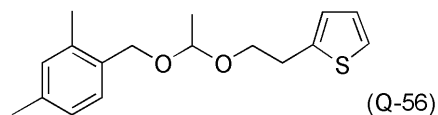
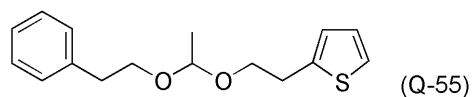
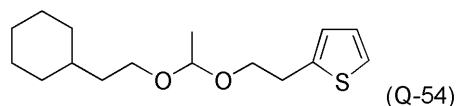
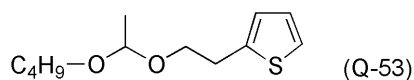
10



20



30



40

【 0 1 0 6 】

本発明に係わるポジ型レジスト組成物に於いて、一般式（Q）で示される化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準にして0.001～40重量%とすることが好ましく、0.01～30重量%とすることがより好ましい。

【 0 1 0 7 】

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつPEDによる線巾変化が更に少なくなるため好ましい。

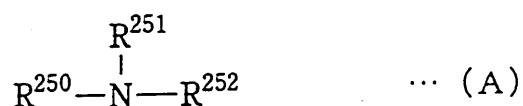
本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）構造を挙げることができる。

50

【 0 1 0 8 】

【 化 4 0 】

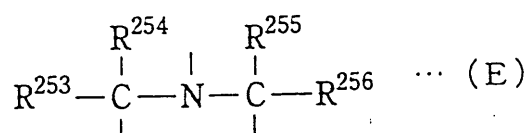


ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

10



20



30

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

【 0 1 0 9 】

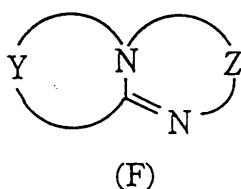
更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物（環状アミン化合物ともいう）あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

40

【 0 1 1 0 】

【 化 4 1 】



【 0 1 1 1 】

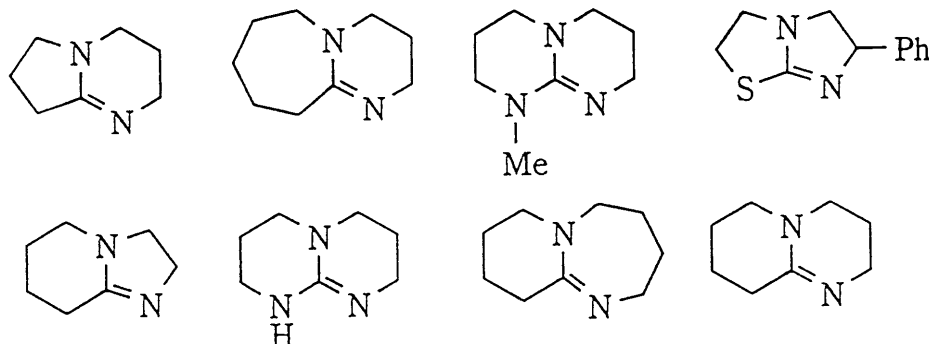
50

式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0112】

【化42】



10

【0113】

上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビシクロ〔4・3・0〕ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0114】

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としては、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ール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0115】

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、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定され

20

30

40

50

るものではない。

【0116】

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

【0117】

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

10

【0118】

本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローンNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。

20

30

これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、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。

【0119】

さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジ

40

50

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。

【0120】

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

10

【0121】

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

20

【0122】

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

【0123】

本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

30

40

【0124】

【実施例】

以下、実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例)

合成例-1(樹脂A'-1の合成)

日本曹達製VP15000(1800g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(8200g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とP

50

G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール (5 7 6 . 2 g) にピリジニウム - p - トルエンスルホネート (9 . 0 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - ブチルビニルエーテル (4 5 0 . 2 g) を添加、室温にて5時間撹拌した。

そこへピリジン (1 4 2 . 2 g) 及び無水酢酸 (1 5 3 . 2 g) を加えて室温にて2時間撹拌した。反応液に水 (3 . 6 リットル) と酢酸エチル (7 . 2 リットル) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 A ' - 1 (3 0 % P G M E A 溶液) を得た。

10

【 0 1 2 5 】

合成例 - 2 (樹脂 A ' - 2 の合成)

p - アセトキシスチレンモノマー (又は p - t - ブトキシスチレンモノマー) と 4 - t - ブチルスチレンモノマーを 2 , 2 ' - アゾビスイソ酪酸ジメチル (A I B N) を開始剤として用いて重合、さらに塩酸などで脱保護し、p - ヒドロキシスチレン / p - t - ブチルスチレン共重合体 (9 3 / 7) R - 1 を得た。

R - 1 (2 5 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) (1 2 0 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール (3 . 5 g) にピリジニウム - p - トルエンスルホネート (0 . 1 2 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - ブチルビニルエーテル (3 . 4 g) を添加、室温にて5時間撹拌した。

20

反応液にトリエチルアミン (0 . 1 g) を添加して反応を停止させ、水 (5 0 m l) と酢酸エチル (1 0 0 m l) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 A ' - 2 (3 0 % P G M E A 溶液) を得た。

【 0 1 2 6 】

合成例 - 3 (樹脂 A ' - 3 の合成)

日本曹達製 V P 1 5 0 0 0 (1 8 0 0 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) (8 2 0 0 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

30

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール (5 7 6 . 2 g) にピリジニウム - p - トルエンスルホネート (9 . 0 g) を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t - ブチルビニルエーテル (4 5 0 . 2 g) を添加、室温にて5時間撹拌した。

反応液に水 (3 . 6 リットル) と酢酸エチル (7 . 2 リットル) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 A ' - 3 (3 0 % P G M E A 溶液) を得た。

【 0 1 2 7 】

合成例 - 4 (樹脂 B ' - 4 の合成)

40

日本曹達製 V P 1 5 0 0 0 (1 0 0 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) (4 0 0 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル (2 5 . 0 g) と p - トルエンスルホン酸 (0 . 0 2 g) を添加、室温にて1時間撹拌した。

反応液にトリエチルアミン (0 . 0 3 g) を添加、反応を停止させ、水 (4 0 0 m l) と酢酸エチル (8 0 0 m l) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B ' - 4 (3 0 % P G M E A 溶液) を得た。

【 0 1 2 8 】

50

合成例 - 5 (樹脂 B' - 5 の合成)

p - アセトキシスチレンモノマー (又は p - t - ブトキシスチレンモノマー) とシクロヘキシルアクリレートモノマーを 2 , 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル (AIBN) を開始剤として用いて重合、さらに塩酸などで脱保護し、p - ヒドロキシスチレン/シクロヘキシルアクリレート共重合体 (90 / 10) R - 2 を得た。

樹脂 R - 2 (100 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (400 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と PGMEA を共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル (25.0 g) と p - トルエンスルホン酸 (0.02 g) を添加、室温にて 1 時間攪拌した。

反応液にトリエチルアミン (0.03 g) を添加、反応を停止させ、水 (400 ml) と酢酸エチル (800 ml) を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の PGMEA を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B' - 5 (30% PGMEA 溶液) を得た。

【0129】

実施例 1 ~ 24、比較例 1 ~ 3

表 1 ~ 2 に記載した各成分を、表 1 ~ 2 に記載した配合比 (添加量) で、濃度が 12 重量 % になるように PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) / PGME (プロピレングリコールモノメチルエーテル) (= 8 / 2 重量比) の混合溶剤に溶解し、0.1 μm のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 24、比較例 1 ~ 3 のポジ型レジスト液を調製した。

(線幅変動率の評価方法)

得られたポジ型レジスト液をスピンコーター (東京エレクトロン社製 Mark8) を使用し、ベアシリコン基板上に塗布し、90 で 90 秒間乾燥し、約 0.495 μm 及び約 0.530 μm のレジスト膜をそれぞれ形成した。続いて、KrF エキシマレーザー (波長 248 nm、NA = 0.60、σ = 0.75 のキャノン社製 FPA - 3000EX5) で露光した。露光後に 110 で 90 秒間加熱処理を行い、2.38% の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液で現像し、続いて純水でリンス後、スピン乾燥を行い、レジストパターンを得た。

この際、上記プロセスにより基板上に転写したレジストパターンは、0.25 μm のライン幅とスペース幅との比が 1 対 1 の周期性を有する 5 本ラインよりなる。初めに、レジスト膜厚が約 0.495 μm 基板で上記 0.25 μm ラインを再現 (CD₀) する最適露光量を日立社製 CD - SEM (S - 9220) により求め、続いて、ここで求めた同一最適露光量に於けるレジスト膜厚が約 0.530 μm 基板上に転写した 0.25 μm のライン幅を同じく S - 9220 により求めた (CD₁)。

上記測定値に基づき線幅変動率を下式により定義した。

$$\text{線幅変動率} = (CD_0 - CD_1) / CD_0 \times 100\%$$

これらの結果を表 3 に示す。

【0130】

【表 1】

10

20

30

表 1

	樹脂		光酸発生剤		有機塩基性化合物		(c) 化合物	
	種類(重量比)	添加量(wt%)	種類(重量比)	添加量(wt%)	種類	添加量(wt%)	種類	添加量(wt%)
実施例 1	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-1	10
実施例 2	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-4	10
実施例 3	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-6	10
実施例 4	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 5	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-14	10
実施例 6	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-17	10
実施例 7	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-20	10
実施例 8	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-29	10
実施例 9	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-32	10
実施例 10	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-37	10
実施例 11	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-39	5
実施例 12	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-41	10
実施例 13	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-44	10
実施例 14	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-45	10
実施例 15	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-46	10

【 0 1 3 1 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

	樹脂		光酸発生剤		有機塩基性化合物		(c) 化合物	
	種類(重量比)	添加量(wt%)	種類(重量比)	添加量(wt%)	種類	添加量(wt%)	種類	添加量(wt%)
実施例 1 6	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-47	10
実施例 1 7	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-52	10
実施例 1 8	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-53	10
実施例 1 9	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-54	10
実施例 2 0	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-55	10
実施例 2 1	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-5	0.2	Q-12	10
実施例 2 2	(B'-4)単独	87.8	(PAG4-5)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 2 3	(A'-1)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 2 4	(A'-1)/(B'-4)=5/2	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 2 5	(A'-2)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 2 6	(A'-3)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
実施例 2 7	(B'-5)単独	87.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	Q-12	10
比較例 1	(A'-1)単独	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—
比較例 2	(A'-1)/(B'-4)=5/2	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—
比較例 3	(B'-4)単独	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—
比較例 4	(A'-2)単独	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—
比較例 5	(A'-3)単独	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—
比較例 6	(B'-5)単独	97.8	(PAG4-4)/(PAG7-3)=5/5	2.0	E-6	0.2	—	—

【 0 1 3 2 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3

	線幅変動率 (%)
実施例 1	2 9
実施例 2	2 6
実施例 3	2 7
実施例 4	2 6
実施例 5	2 7
実施例 6	2 9
実施例 7	2 9
実施例 8	2 8
実施例 9	2 7
実施例 1 0	2 7
実施例 1 1	2 8
実施例 1 2	2 8
実施例 1 3	2 7
実施例 1 4	2 6
実施例 1 5	2 7
実施例 1 6	2 8
実施例 1 7	2 6
実施例 1 8	2 6
実施例 1 9	2 7
実施例 2 0	2 7
実施例 2 1	2 6
実施例 2 2	2 6
実施例 2 3	2 7
実施例 2 4	2 6
実施例 2 5	2 8
実施例 2 6	2 6
実施例 2 7	2 6
比較例 1	5 7
比較例 2	5 4
比較例 3	5 4
比較例 4	5 8
比較例 5	5 7
比較例 6	5 7

10

20

30

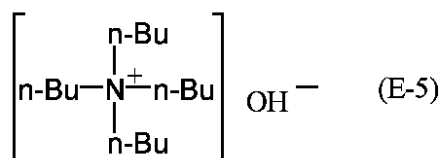
40

【 0 1 3 3 】

有機塩基性化合物として下記構造の (E - 5) 及び (E - 6) を使用した。

【 0 1 3 4 】

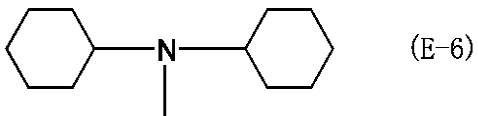
【 化 4 3 】



50

【 0 1 3 5 】

【 化 4 4 】



【 0 1 3 6 】

表 3 に示すように、本発明の組成物は、比較例に比べて線幅変動率が著しく抑制されていることが判る。

【 0 1 3 7 】

10

【 発明の効果 】

本発明により、凹凸のある高反射基板（ベアシリコン基板、ポリシリコン基板等）上でのレジスト膜厚変動による線幅変動率が顕著に抑制されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 西山 文之
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 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開平11-236416(JP,A)
特開2000-352822(JP,A)
特開2000-258913(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
G03F 7/004
H01L 21/027