

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4225699号  
(P4225699)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/039 (2006. 01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

請求項の数 9 (全 75 頁)

(21) 出願番号 特願2001-69052 (P2001-69052)  
 (22) 出願日 平成13年3月12日 (2001. 3. 12)  
 (65) 公開番号 特開2002-268224 (P2002-268224A)  
 (43) 公開日 平成14年9月18日 (2002. 9. 18)  
 審査請求日 平成17年11月29日 (2005. 11. 29)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(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炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物を 2 種、または、活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物および活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物以外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、

(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、

(C) 塩基性化合物、及び

(D) フッ素及び/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ポジ型感光性組成物。

【請求項 2】

活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する、芳香環の数が異なるスルホニウム塩化合物を 2 種を含有す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。

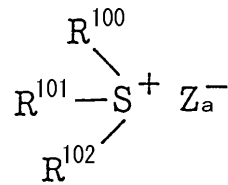
【請求項 3】

芳香環の数が多いスルホニウム塩化合物の割合が、芳香環の数が異なるスルホニウム塩化合物 2 種の総量に対して 50 質量% 以下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 4】

活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ～ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物および一般式 (PAG4A) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有す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。

## 【化 1】



10

(PAG4A)

$R^{100}$ 、 $R^{101}$  及び  $R^{102}$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基又はアリール基を示す。また  $R^{100}$ 、 $R^{101}$  及び  $R^{102}$  のうちの任意の 2 つは、単結合又はそれぞれの置換基を介して結合してもよい。 $Z_a^-$  は  $CF_3SO_3^-$  を示す。

## 【請求項 5】

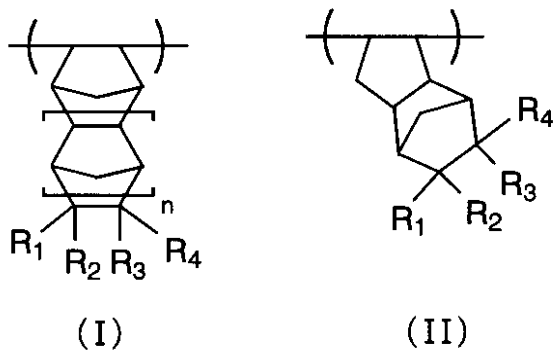
(E) 構造中に水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【請求項 6】

20

(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像中での溶解度が増大する樹脂が、下記一般式 (I) 又は (II) で表される構造単位を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【化 1】



30

一般式 (I) 又は (II) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、各々独立に、酸分解性基を含有する基、水素原子、カルボキシ基、水酸基、置換されていてもよいアルキル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。 $n$  は 0 又は 1 を表す。

## 【請求項 7】

40

(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、(メタ)アクリレート構造単位を含有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【請求項 8】

塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造から選ばれる構造を有する化合物を少なくとも 1 種含有する請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 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。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソレ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。さらに詳しくは２５０ｎｍ以下の遠紫外線等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】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、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】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、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ため、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っている。

## 【0004】

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ため、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。

## 【0005】

特開２０００－２９２９１７号公報には特定のスルホニウム塩（アニオンの炭素数１～１５）とトリアリールスルホニウム塩との混合酸発生剤、特開２０００－２７５８４５号公報には炭素数４～８のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩と２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートとの組合せ、EP1041442A号には特定のスルホニウム塩（アニオンの炭素数１～８）と炭素数４～８のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩又はヨードニウム塩との混合酸発生剤が記載されている。

## 【0006】

また、更なるパターンの微細化に対応するために、変形照明法や位相シフトマスクを用いるのが一般的であり、ラインアンドスペースパターンには輪帯照明、コンタクトホールにはハーフトーン位相シフトマスクが多く使用されている。しかしながら、ハーフトーン位相シフトマスクを用いた場合、僅かな透過光によりパターン部が溶解してしまうサイドロープの問題があった。

また、KrFエキシマレーザーレジストで用いられるP-ヒドロキシスチレン系樹脂は、酸発生剤、特にオニウム塩のようなイオン性化合物と相互作用し、酸発生剤の溶解性を向上させるが、脂環炭化水素構造を有する樹脂は、疎水性が非常に高いためにオニウム塩のようなイオン性化合物との相互作用が起こり難いために酸発生剤の溶解性が低くなり、レジスト溶液を経時保存すると、パーティクルが発生し易いという問題があった。

更に、従来のレジスト組成物は、デフォーカスラチチュード、即ち焦点ずれに伴いラインの幅が変動する現象が起こり、好ましくなかった。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、輪帯照明を用いた際に高解像力であり、デフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドロープ

10

20

30

40

50

が発生し難く、且つ更なる目的は経時保存時にパーティクルが発生し難いポジ型感光性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型感光性組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【 0 0 0 9 】

( 1 ) ( A ) 活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物を 2 種、または、活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物および活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物以外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、

( B ) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、

( C ) 塩基性化合物、及び

( D ) フッ素及び / 又はシリコン系界面活性剤

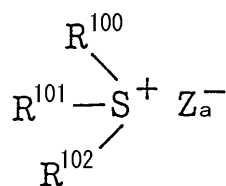
を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

( 2 ) 活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する、芳香環の数が異なるスルホニウム塩化合物を 2 種を含有することを特徴とする上記 ( 1 ) に記載のポジ型感光性組成物。

( 3 ) 芳香環の数が多いスルホニウム塩化合物の割合が、芳香環の数が異なるスルホニウム塩化合物 2 種の総量に対して 5 0 質量 % 以下であることを特徴とする上記 ( 2 ) に記載のポジ型感光性組成物。

( 4 ) 活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物および一般式 ( P A G 4 A ) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記 ( 1 ) に記載のポジ型感光性組成物。

【化 2 】



(PAG4A)

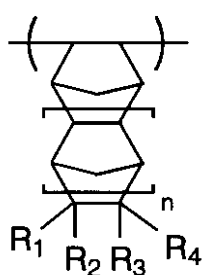
$R^{100}$ 、 $R^{101}$  及び  $R^{102}$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基又はアリール基を示す。また  $R^{100}$ 、 $R^{101}$  及び  $R^{102}$  のうちの任意の 2 つは、単結合又はそれぞれの置換基を介して結合してもよい。 $Z_a^-$  は  $CF_3SO_3^-$  を示す。

( 5 ) ( E ) 構造中に水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

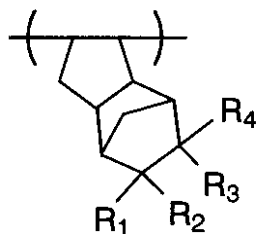
( 6 ) ( B ) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、下記一般式 ( I ) 又は ( II ) で表される構造単位を含有する ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【 0 0 1 0 】

【化 2 】



(I)



(II)

10

## 【0011】

一般式 (I) 又は (II) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、各々独立に、酸分解性基を含有する基、水素原子、カルボキシ基、水酸基、置換されていてもよいアルキル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。 $n$  は 0 又は 1 を表す。

## 【0012】

(7) (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、(メタ)アクリレート構造単位を含有する上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

20

(8) 塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造から選ばれる構造を有する化合物を少なくとも 1 種含有する上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

## 酸発生剤

まず、本発明に用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸を発生する化合物 (以下、(A) 成分又はスルホン酸発生剤ともいう) である。

## 【0014】

炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸としては、例えば、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イソプロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、イソブタンスルホン酸、*t*-ブタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸の水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものを挙げる事ができ、スルホン酸の位がフッ素原子で置換されたものが感度の点で好ましい。

30

炭素数 1 のフッ素置換アルカンスルホン酸は、拡散性が大きすぎ、露光潜像を乱してしまうため好ましくない。また、炭素数 5 以上のフッ素置換アルカンスルホン酸は、拡散性が小さすぎ、酸触媒反応の進行が遅くなるため感度が低下する。さらに炭素数 8 以上のパーフロロアルカンスルホン酸は、生体蓄積毒性の観点から好ましくない。

## 【0015】

本発明の (A) 成分としては、フッ素置換アルカンスルホン酸のスルホニウム塩またはヨードニウム塩が感度、解像力の点で好ましい。

40

より好ましくはスルホニウム塩であり、これにより保存安定性がさらに向上する。

本発明の (A) 成分としては、炭素数 4 のパーフロロアルカンスルホン酸のスルホニウム塩が特に好ましい。

スルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、2-オキソアルキル基を有するアルキルスルホニウム塩が好ましい。

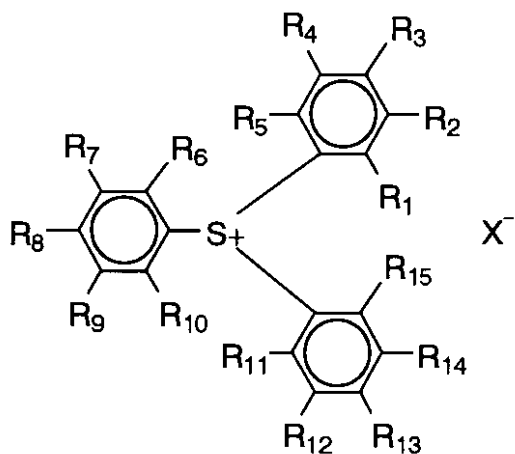
## 【0016】

本発明の (A) 成分としては、下記一般式 (Ia) ~ (IIa) のいずれかの式で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

50

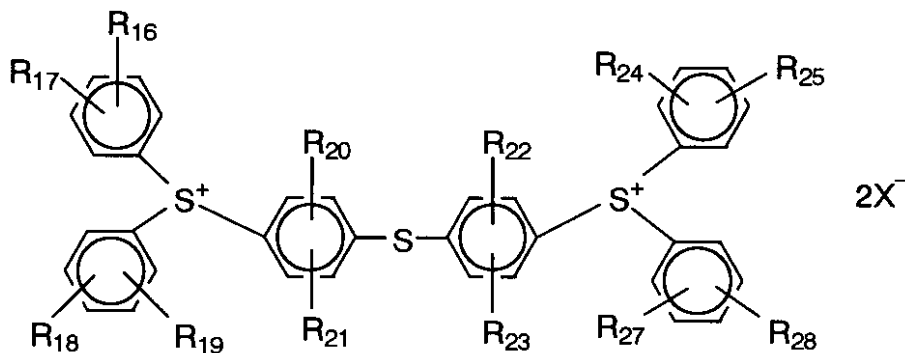
【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



(Ia)

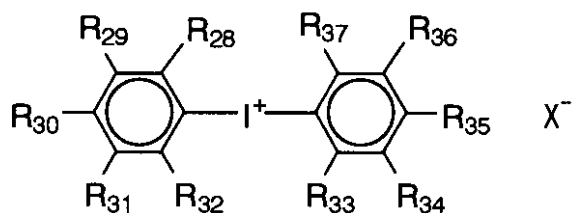
10



(IIa)

20

30



(IIIa)

40

【 0 0 1 8 】

(上記式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、直鎖、分岐もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または  $-S-R_{38}$  基を表す。ここで  $R_{38}$  は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリアル基を表す。 $X^-$  は、炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸のアニオンである。)

【 0 0 1 9 】

一般式 (I a) ~ (III a) における、 $R_1 \sim R_{38}$  の直鎖または分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基

50

、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。

$R_1 \sim R_{37}$  のアルコキシ基としては、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、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

【0020】

$R_1 \sim R_{37}$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R_{38}$  のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

【0021】

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0022】

本発明で利用できる一般式 (I a) ~ (III a) で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン  $X^-$  として、前記フッ素置換アルカンスルホン酸のアニオンを有する。

これらのアニオンは、該スルホン酸 ( $-SO_3H$ ) の水素原子が離脱したアニオン ( $-SO_3^-$ ) である。

【0023】

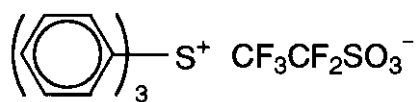
以下に、(A) 成分の具体例（上記一般式 (I a) ~ (III a) で表される化合物の具体例も含む）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

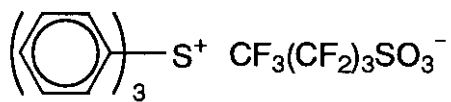
【化 4】

10

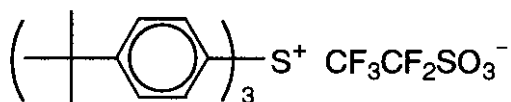
20



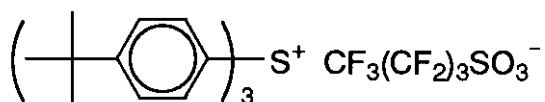
(I-1)



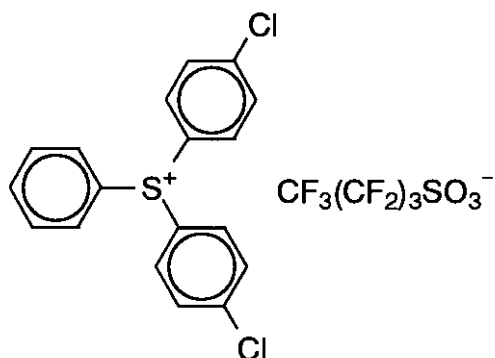
(I-2)



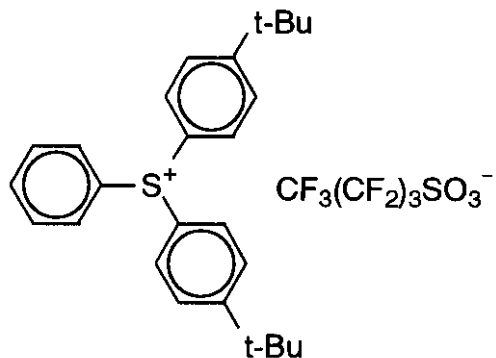
(I-3)



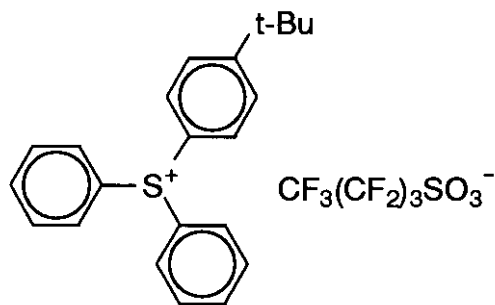
(I-4)



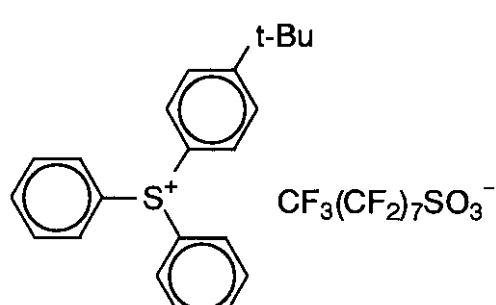
(I-5)



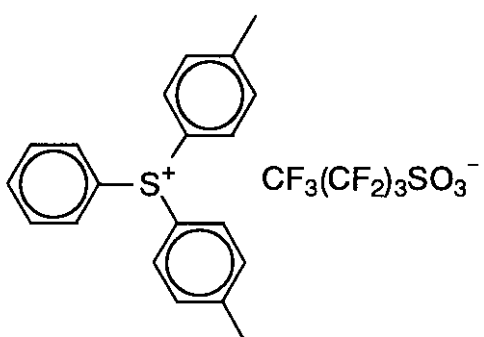
(I-6)



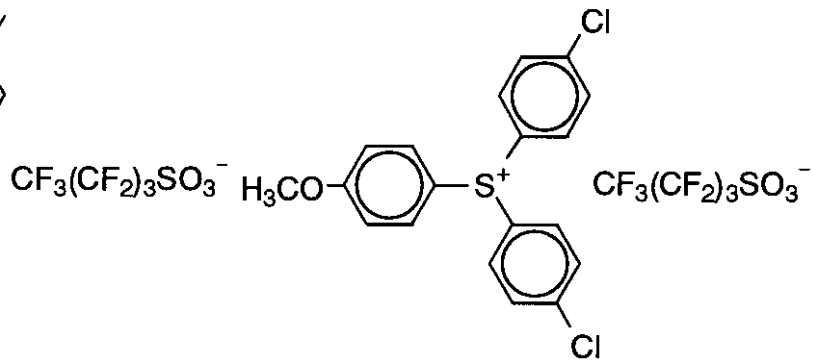
(I-7)



(I-8)



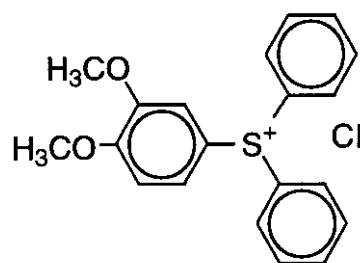
(I-9)



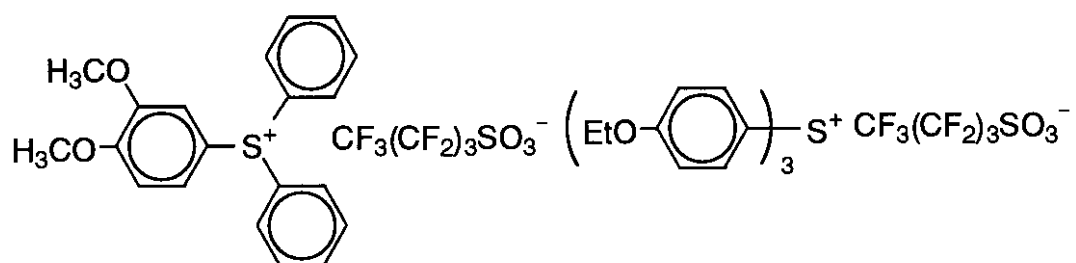
(I-10)

【 0 0 2 5 】

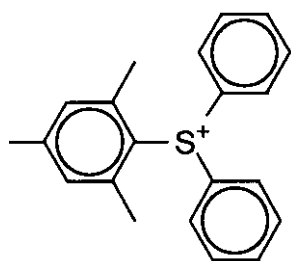
【 化 5 】



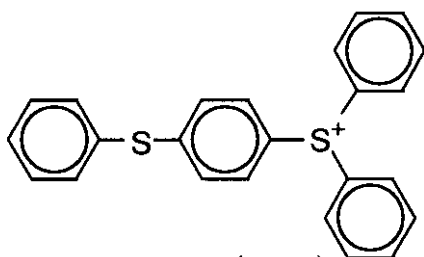
(I-11)



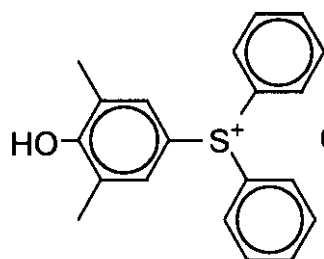
(I-12)



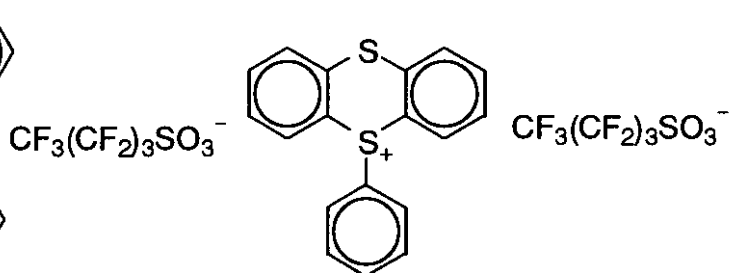
(I-13)



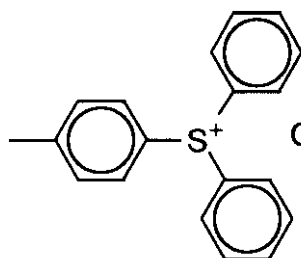
(I-14)



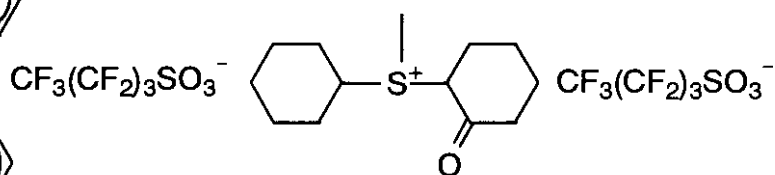
(I-15)



(I-16)



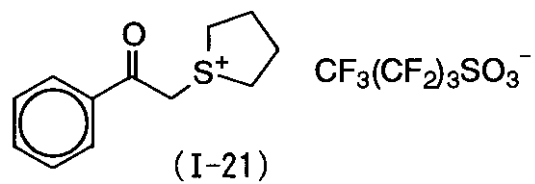
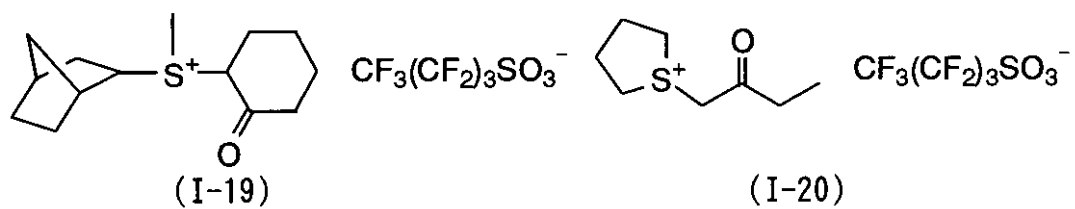
(I-17)



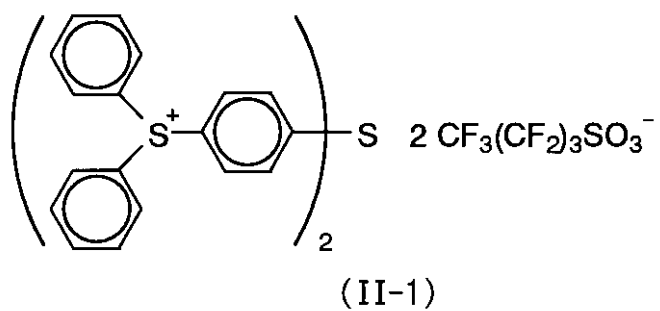
(I-18)

【 0 0 2 6 】

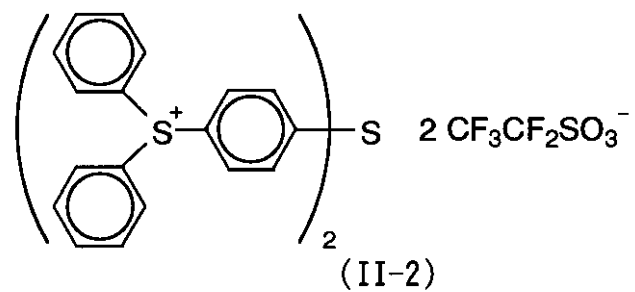
【 化 6 】



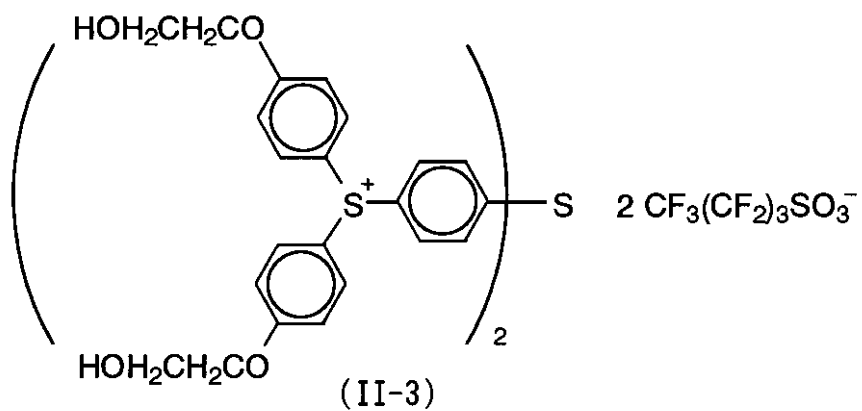
10



20



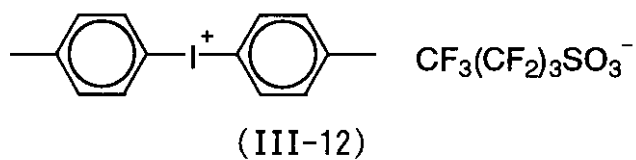
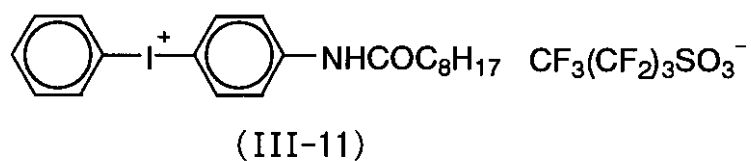
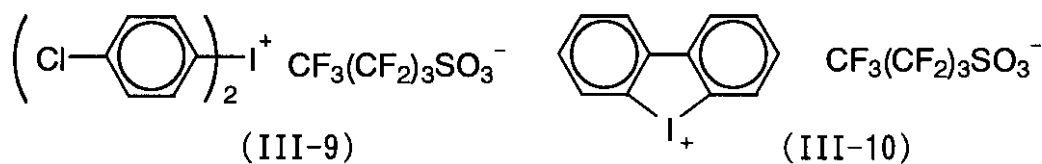
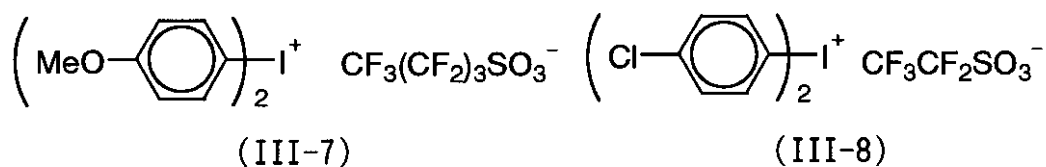
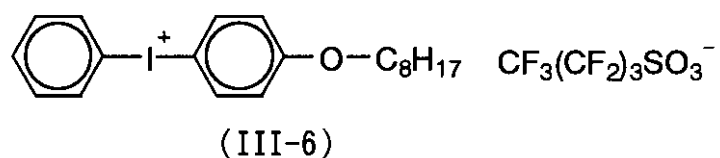
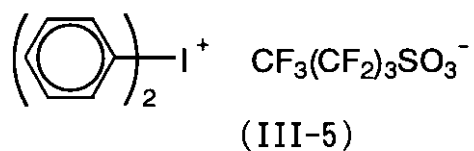
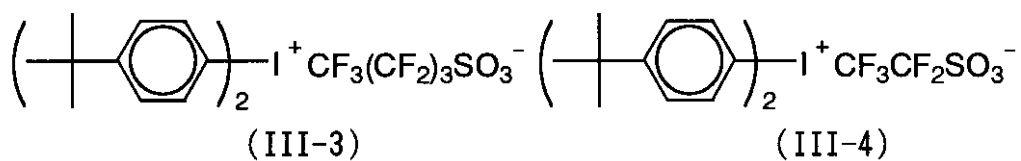
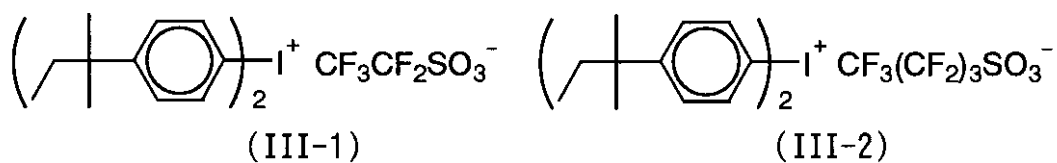
30

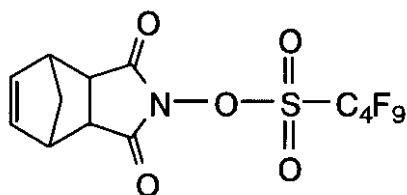


40

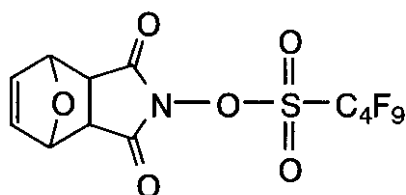
【 0 0 2 7 】

【 化 7 】

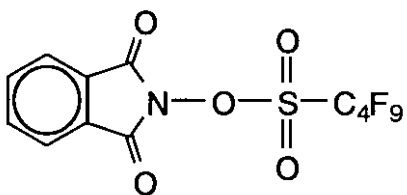




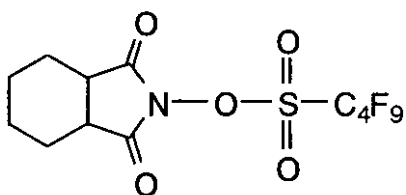
(IV-1)



(IV-2)

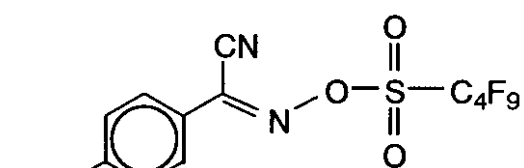


(IV-3)



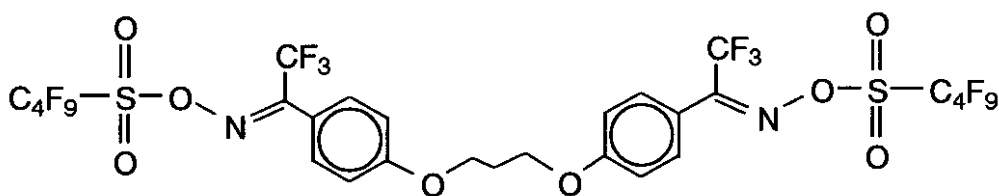
(IV-4)

10



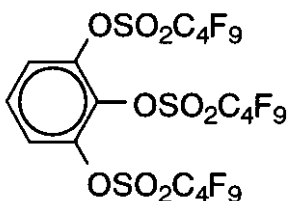
(V-1)

20

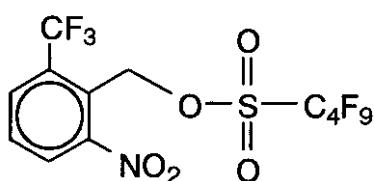


(V-2)

30



(VI-1)



(VI-2)

## 【 0 0 2 9 】

40

上記 (A) の化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。これらの 2 種以上組み合わせる場合は、芳香環の数の異なるスルホニウム塩を組み合わせるのが好ましい。これにより膜吸収、酸発生量をコントロールすることができる。混合比は、芳香環の多いスルホニウム塩が全スルホニウム塩の 50 重量%以下が好ましく、さらに好ましくは 30 重量%以下である。

## 【 0 0 3 0 】

上記 (A) 成分である、一般式 (III a) で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

一般式 (I a)、一般式 (II a) で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウム

50

ブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。

また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

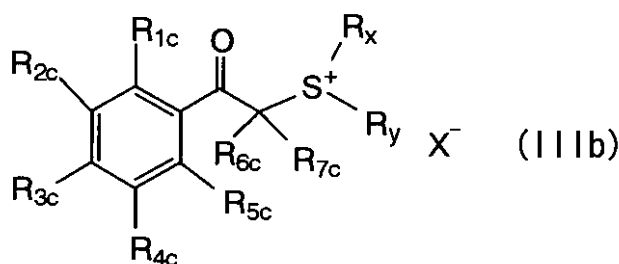
10

【0031】

また、本発明の(A)成分として、以下の一般式(IIIb)で表される化合物を使用することも好ましい。

【0032】

【化9】



20

【0033】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

$R_x$ 及び $R_y$ は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

30

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

$X^-$ は、炭素数2～4のフッ素置換アルカンスルホン酸のアニオンである。

【0034】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)、炭素数3～8の環状アルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

40

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c}$ から $R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0035】

$R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のもの

50

を挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数 6 ~ 14 のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。

R<sub>x</sub>及びR<sub>y</sub>としてのアルキル基は、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub>としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2 - オキソアルキル基は、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub>としてのアルキル基の 2 位に > C=O を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub>としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R<sub>x</sub>及びR<sub>y</sub>が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

10

【0036】

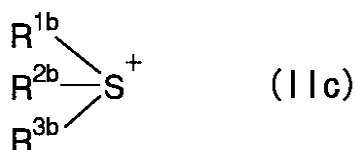
X<sup>-</sup>は、炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸のアニオンである。

【0037】

また、本発明の (A) 成分として、次式 (IIc) で表されるスルホニウムをカチオンとし、且つ炭素数 2 ~ 4 のフッ素置換アルカンスルホン酸アニオンをアニオンとする塩も使用することも好ましい。

【0038】

【化 10】



20

【0039】

式中、R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>は、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 である。

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐 2 - オキソアルキル基である。

30

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>としての 2 - オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に > C=O を有する基を挙げることができる。

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

40

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

光反応性の観点から、R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>のうちいずれか 1 つが炭素 - 炭素 2 重結合、あるいは炭素 - 酸素 2 重結合を有する基が好ましい。

一般式 (IIc) で表される化合物の R<sup>1b</sup> ~ R<sup>3b</sup>の少なくともひとつが、一般式 (IIc) で表さ

50

れる他の化合物の  $R^{1b} \sim R^{3b}$  の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

【0040】

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

【0041】

(A) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

本発明の成分(A)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常 100/0 ~ 20/80、好ましくは 100/0 ~ 40/60、更に好ましくは 100/0 ~ 50/50 である。

そのような併用可能な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活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0042】

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-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0043】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0044】

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。

【0045】

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

(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又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

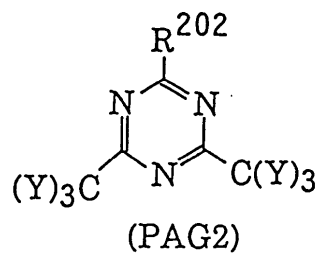
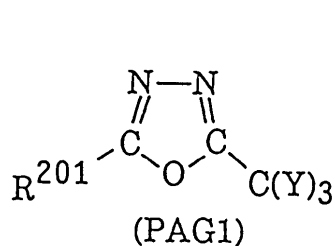
【0046】

【化11】

10

20

30



10

## 【 0 0 4 7 】

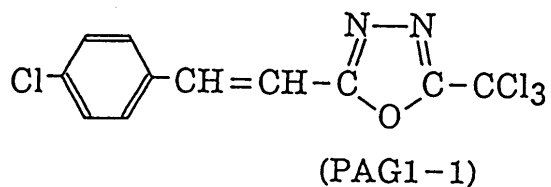
式中、 $R^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

20

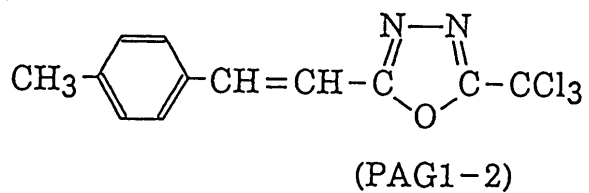
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 8 】

## 【 化 1 2 】

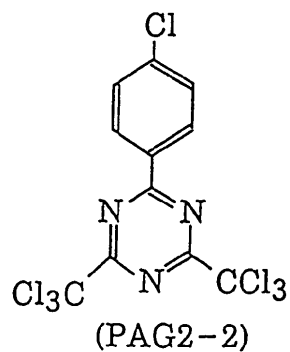
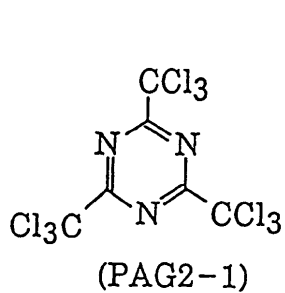


30



## 【 0 0 4 9 】

## 【 化 1 3 】



40

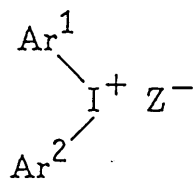
## 【 0 0 5 0 】

50

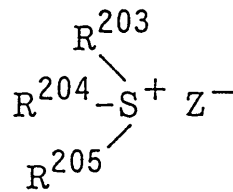
(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0051】

【化14】



(PAG3)



(PAG4)

10

【0052】

ここで式  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  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、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

20

【0053】

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

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

30

【0054】

$\text{Z}^-$  は対アニオンを示し、例えば  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン (炭素数 2 ~ 4 のものを除く)、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。

【0055】

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

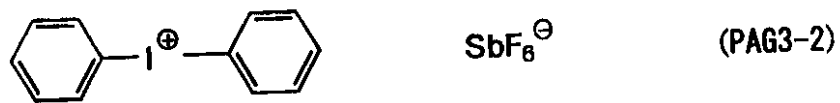
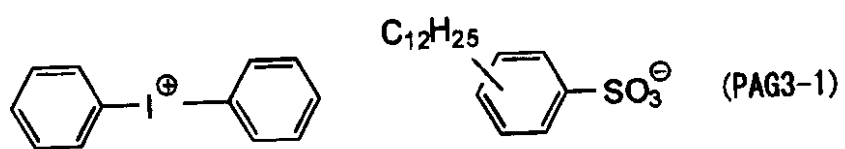
【0056】

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。

40

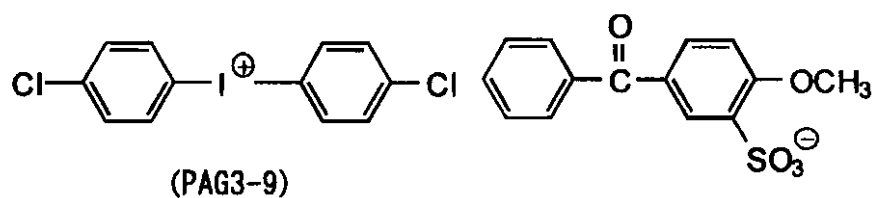
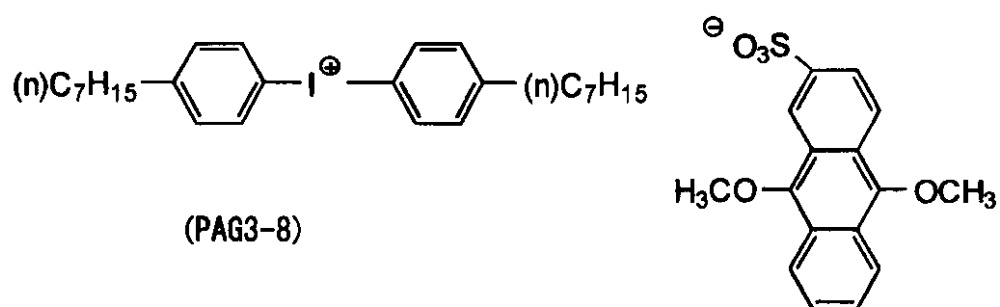
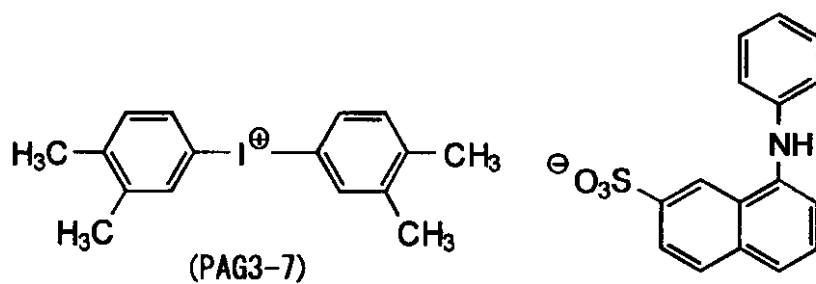
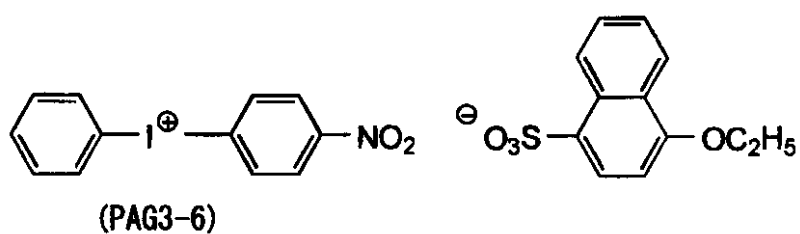
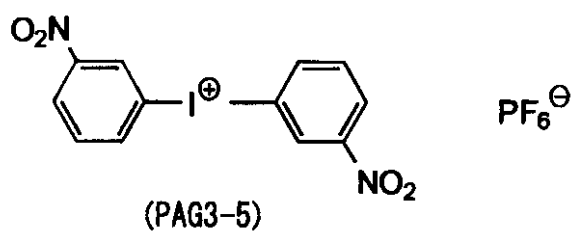
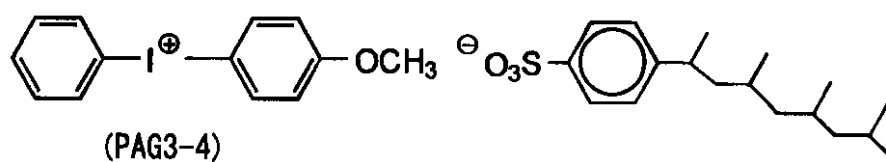
【0057】

【化15】



【 0 0 5 8 】

【 化 1 6 】



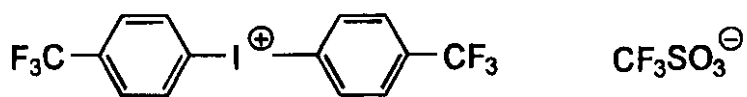
【 0 0 5 9 】  
【 化 1 7 】

10

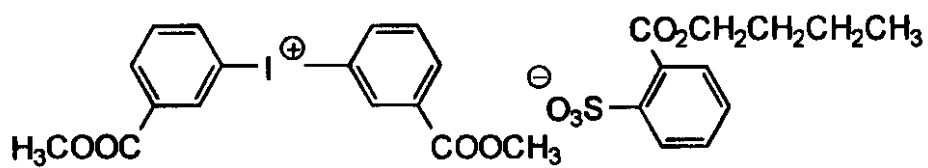
20

30

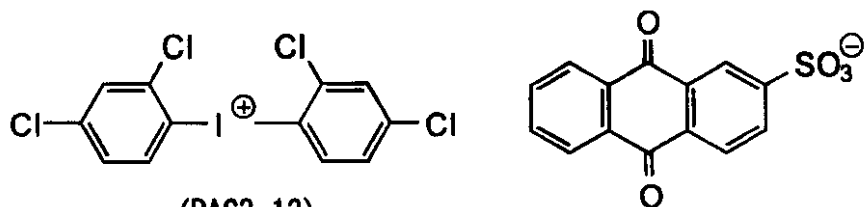
40



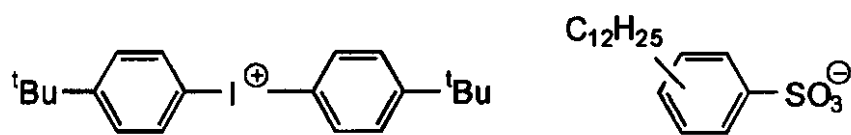
(PAG3-10)



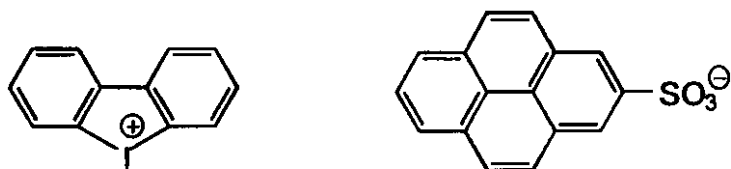
(PAG3-11)



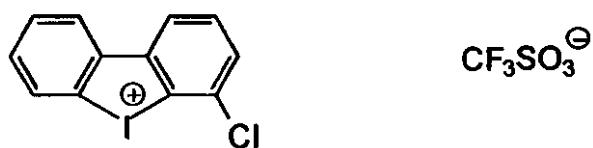
(PAG3-12)



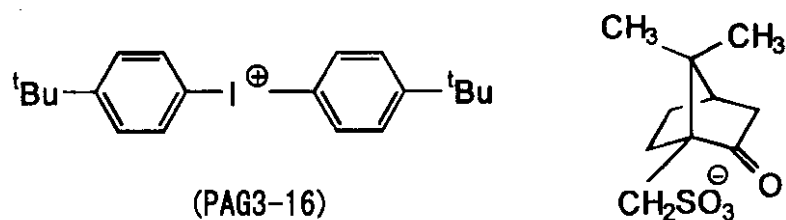
(PAG3-13)



(PAG3-14)



(PAG3-15)



(PAG3-16)

【 0 0 6 0 】

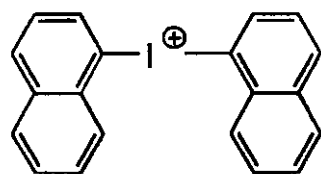
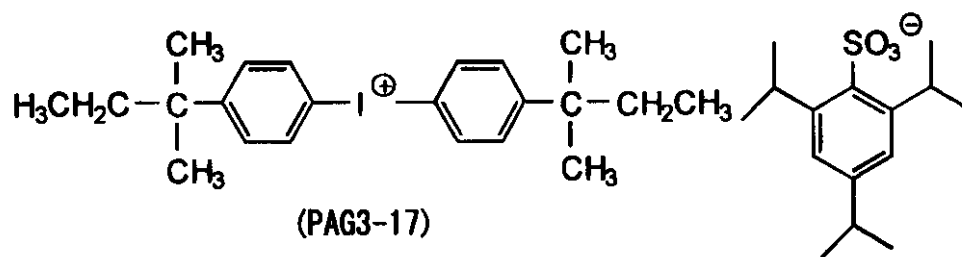
【 化 1 8 】

10

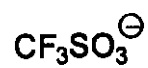
20

30

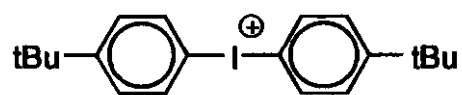
40



(PAG3-18)



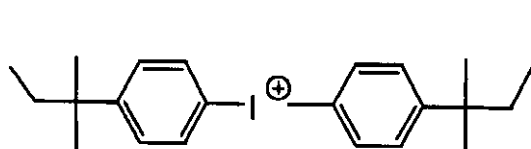
10



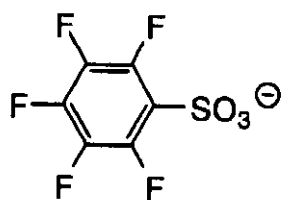
(PAG3-21)



20



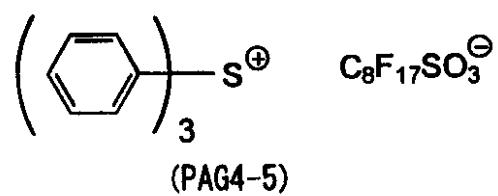
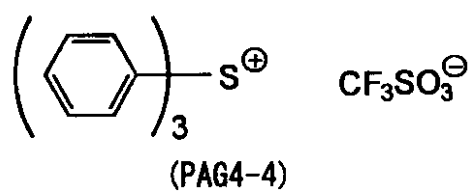
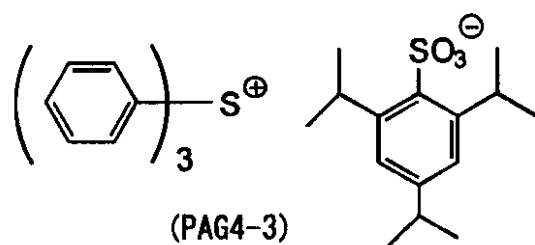
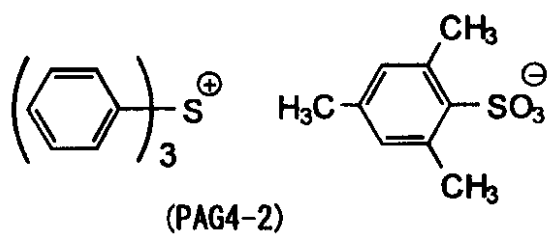
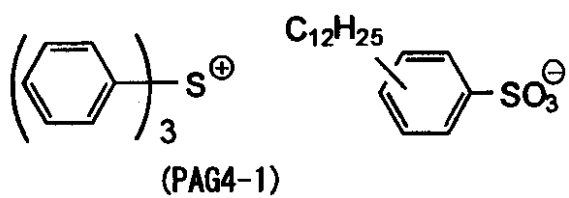
(PAG3-22)



30

【 0 0 6 1 】

【 化 1 9 】



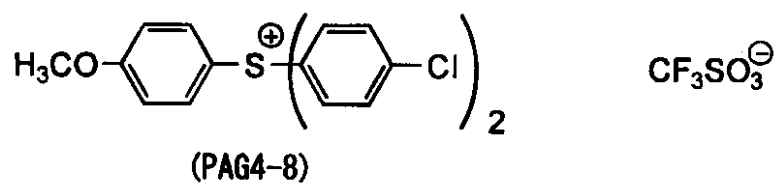
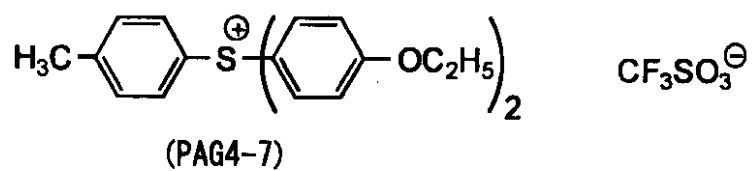
10

20

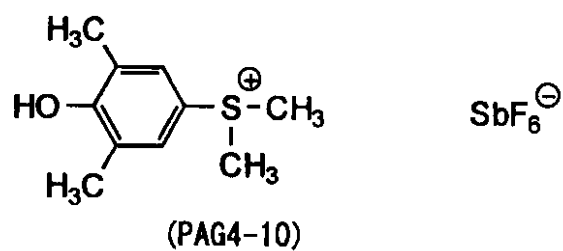
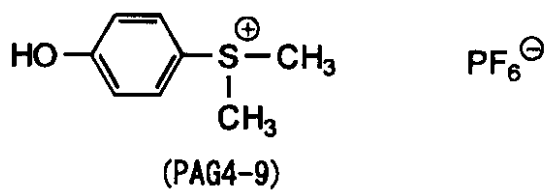
30

【 0 0 6 2 】

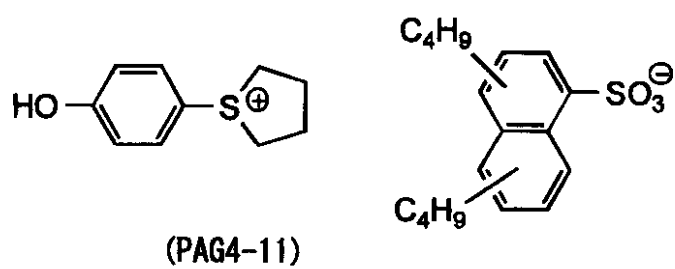
【 化 2 0 】



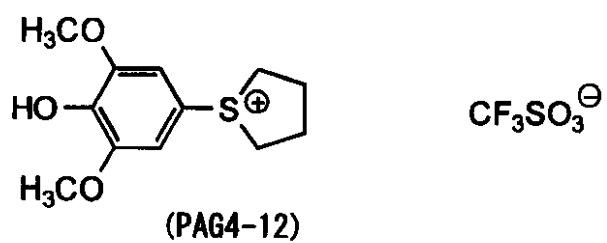
10



20

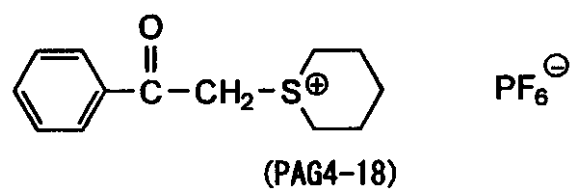
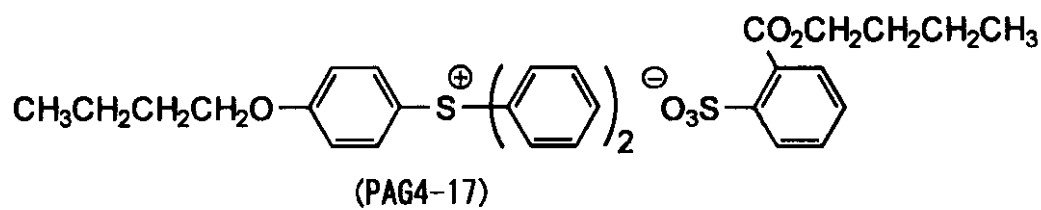
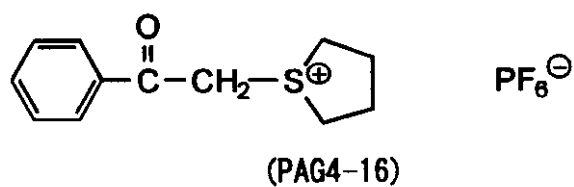
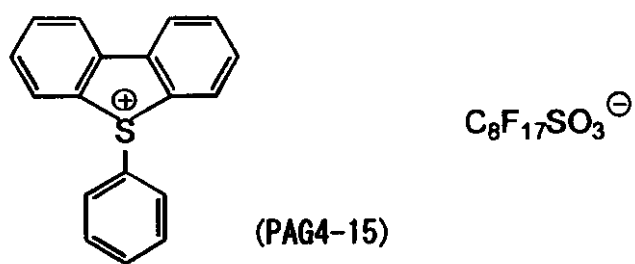
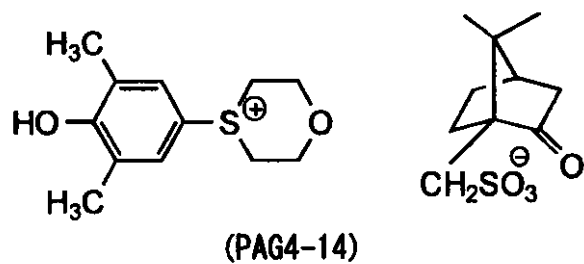
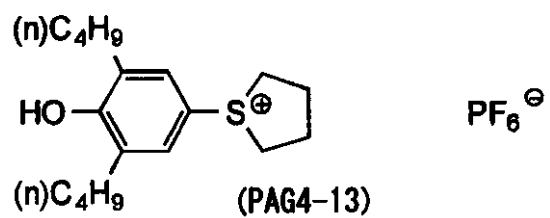


30



【 0 0 6 3 】  
【 化 2 1 】

40



【 0 0 6 4 】

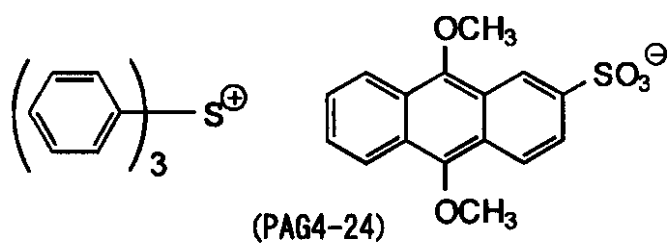
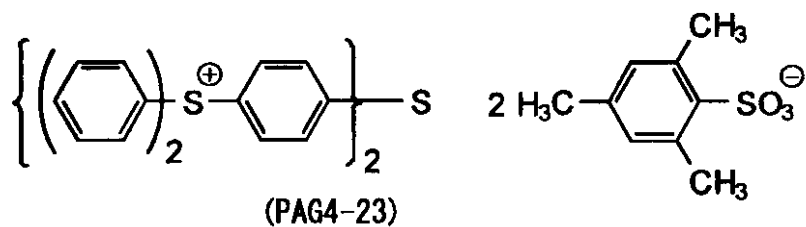
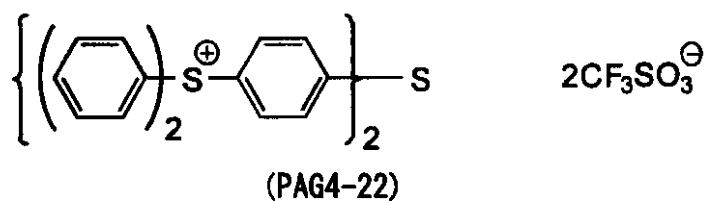
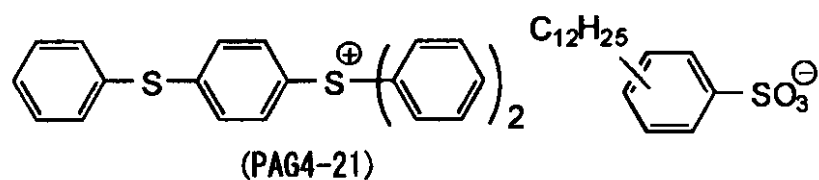
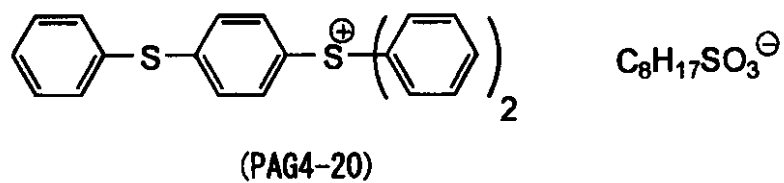
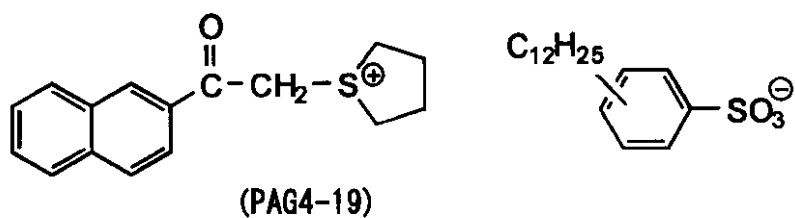
【 化 2 2 】

10

20

30

40



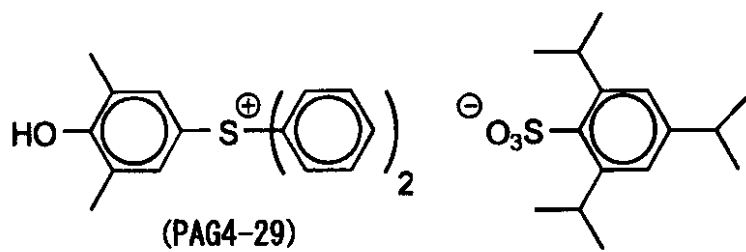
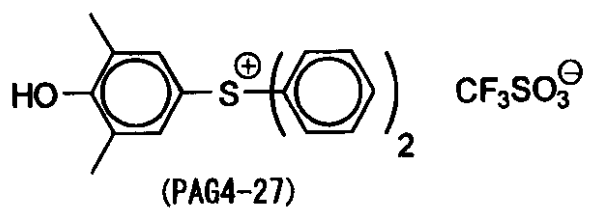
【 0 0 6 5 】

【 化 2 3 】

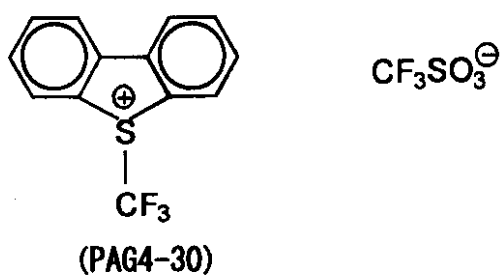
10

20

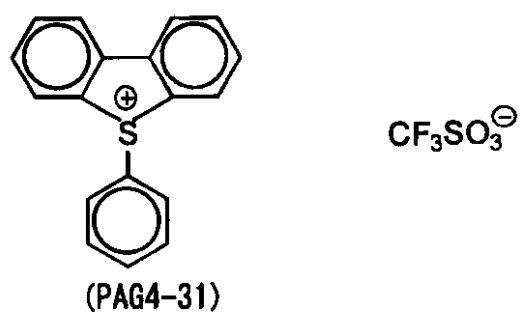
30



10



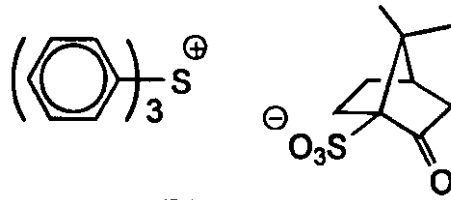
20



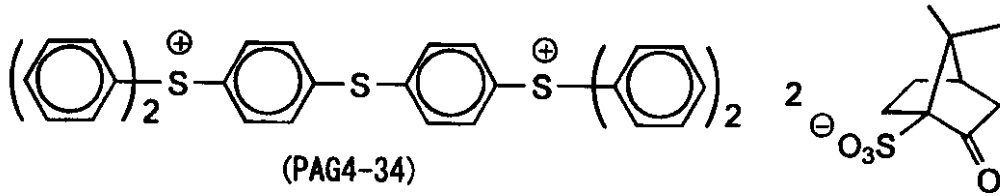
30

【 0 0 6 6 】

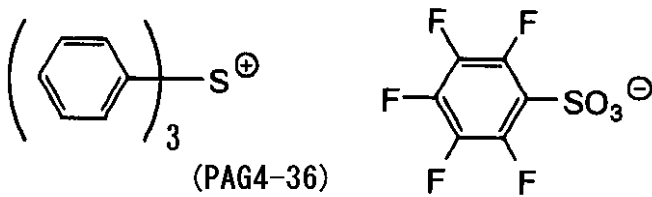
【 化 2 4 】



(PAG4-33)



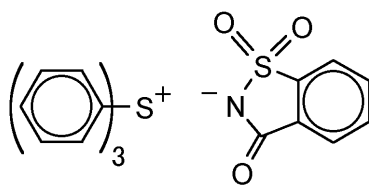
(PAG4-34)



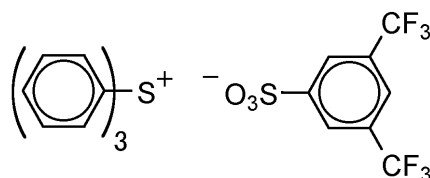
(PAG4-36)

【 0 0 6 7 】

【 化 2 5 】



(PAG4-37)



(PAG4-38)

【 0 0 6 8 】

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、例えば米国特許第2,807,648 号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 0 6 9 】

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

10

20

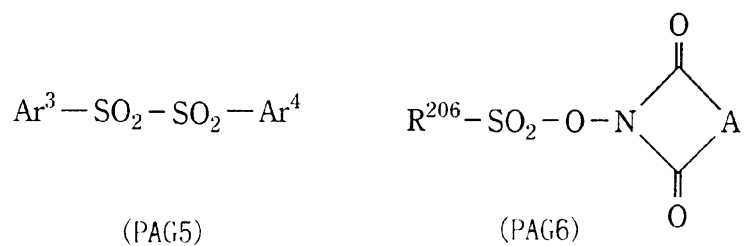
30

40

50

【 0 0 7 0 】

【 化 2 6 】



10

【 0 0 7 1 】

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

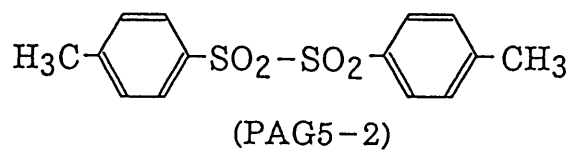
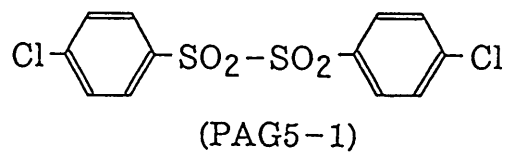
$\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

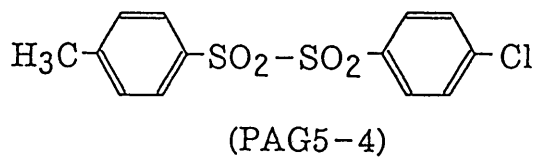
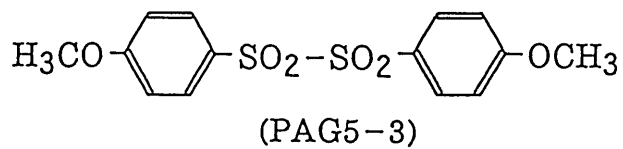
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 2 】

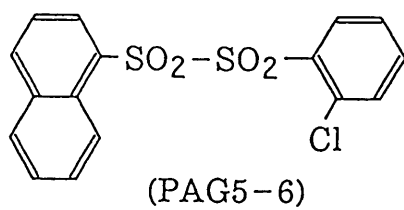
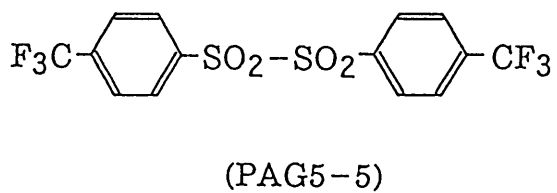
【 化 2 7 】



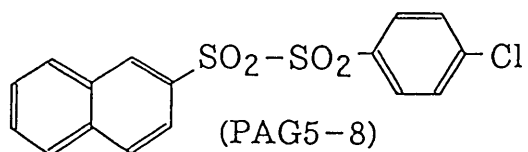
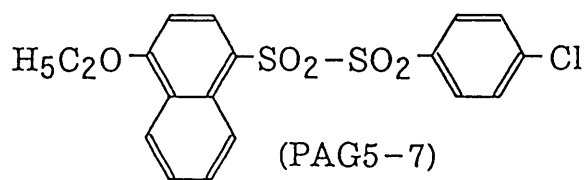
10



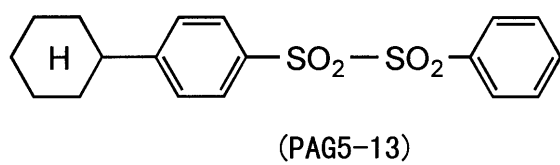
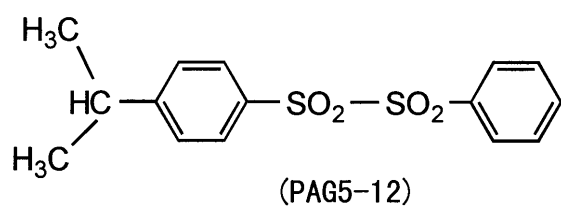
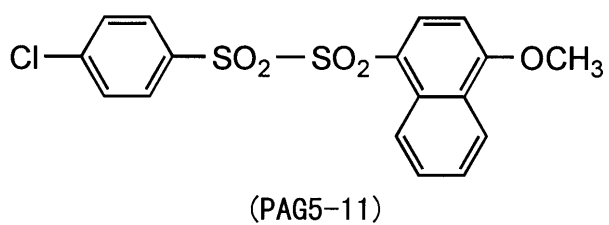
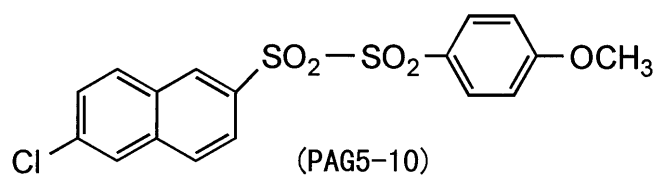
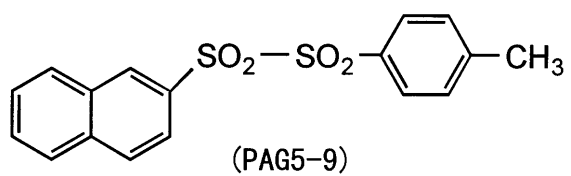
20



30



40



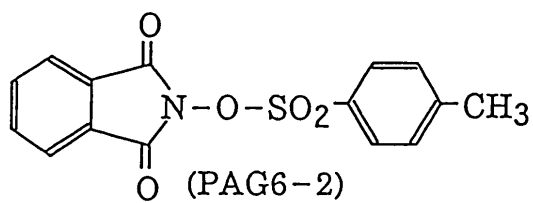
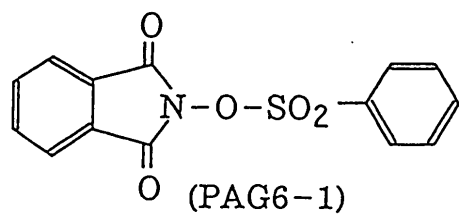
【 0 0 7 4 】

【 化 2 9 】

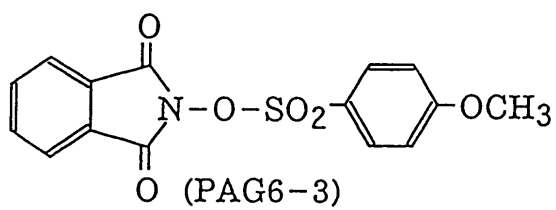
10

20

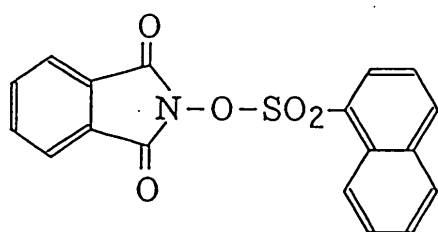
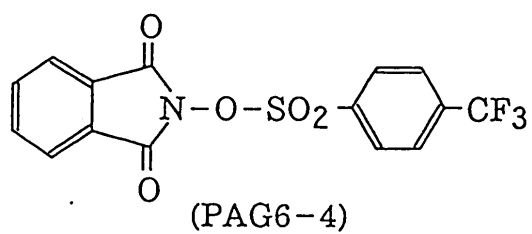
30



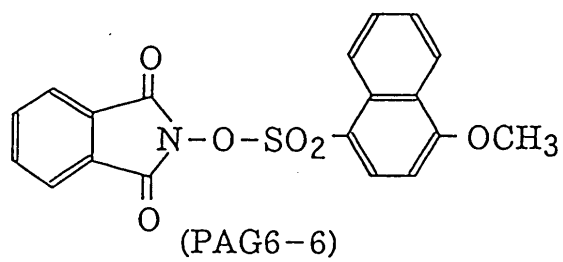
10



20



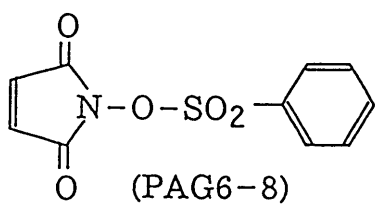
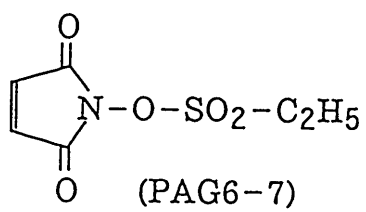
30



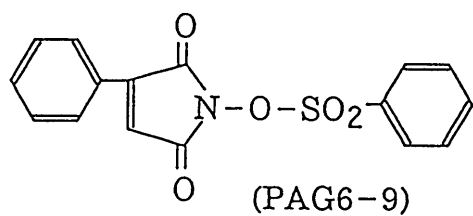
40

【 0 0 7 5 】

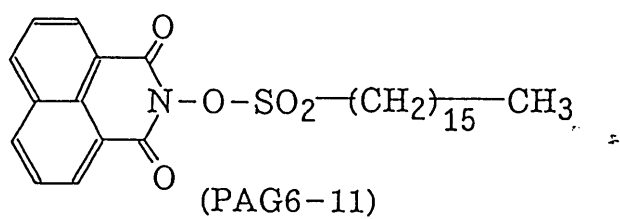
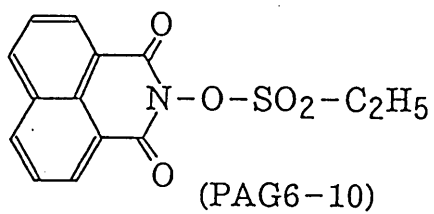
【 化 3 0 】



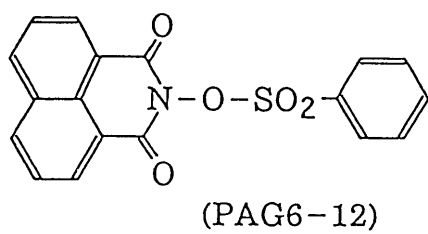
10



20



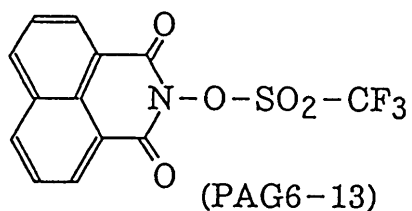
30



40

【 0 0 7 6 】

【 化 3 1 】



10

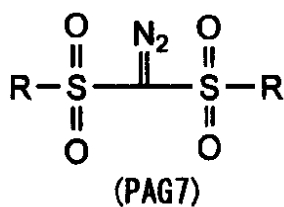
【 0 0 7 7 】

( 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 7 8 】

20

【 化 3 2 】



【 0 0 7 9 】

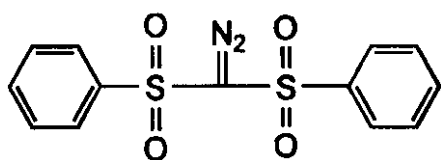
ここで R は、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

30

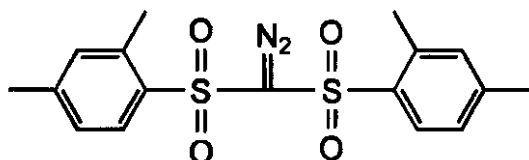
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 0 】

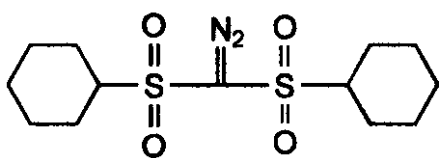
【 化 3 3 】



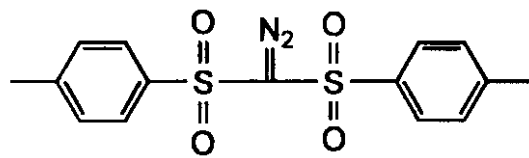
(PAG7-1)



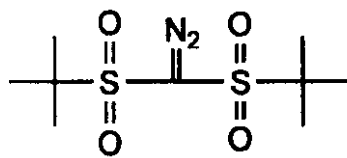
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

10

20

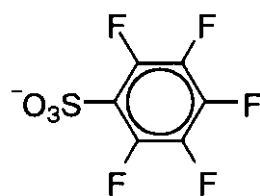
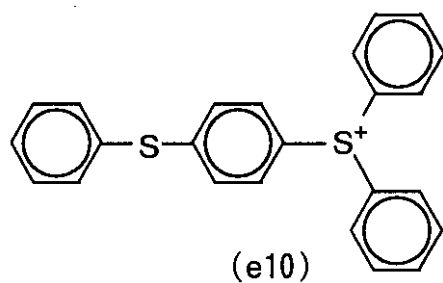
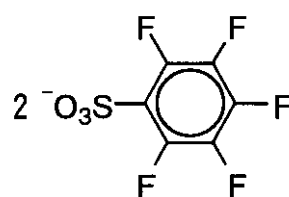
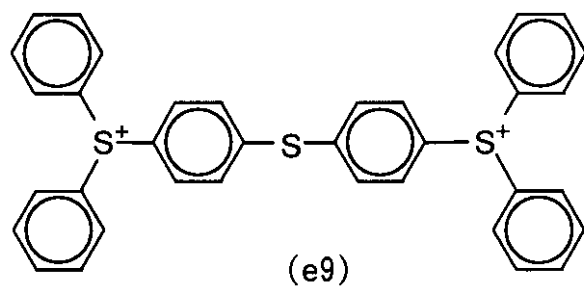
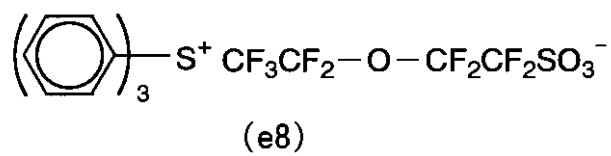
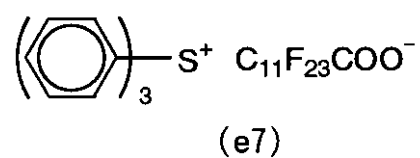
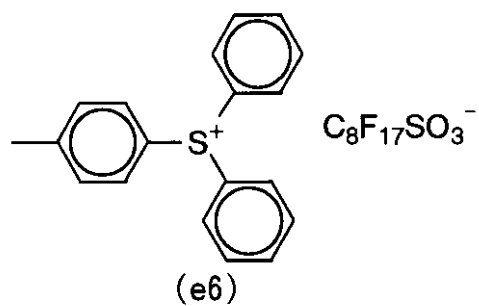
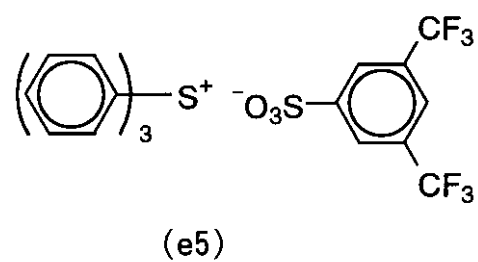
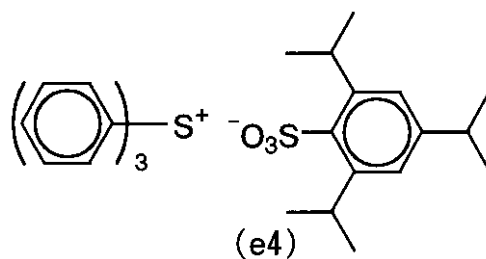
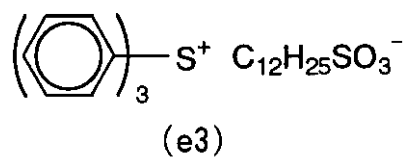
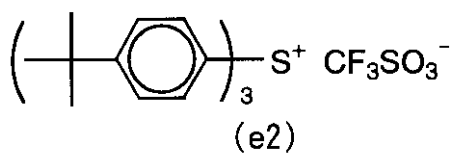
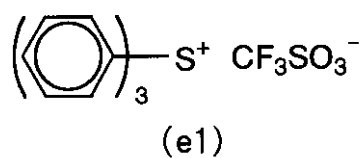
30

【 0 0 8 1 】

本発明における、特に好ましい併用酸発生剤としては、次のものを挙げることができる。

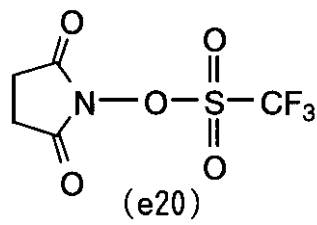
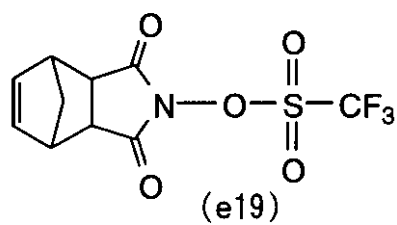
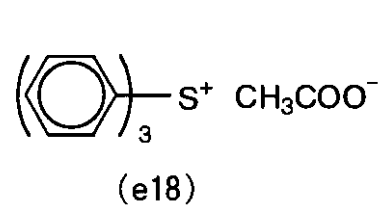
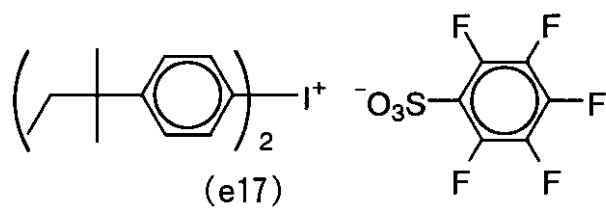
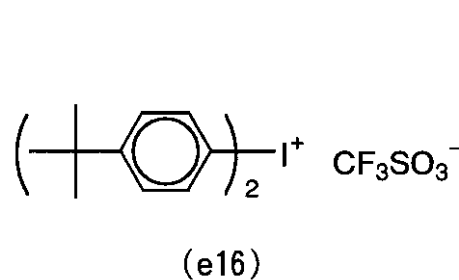
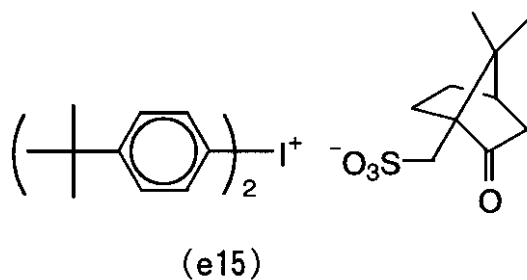
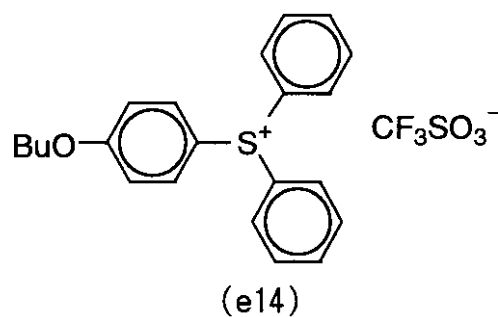
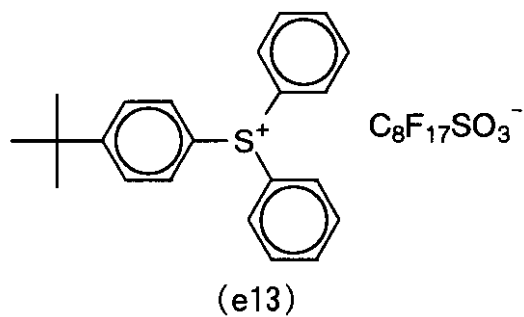
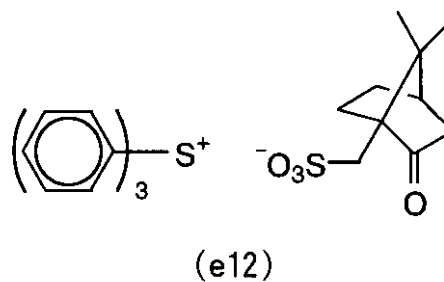
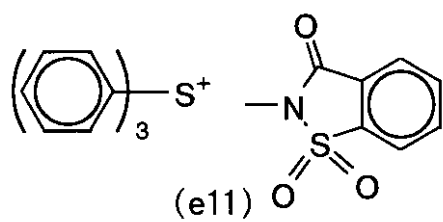
【 0 0 8 2 】

【 化 3 4 】



【 0 0 8 3 】

【 化 3 5 】



【 0 0 8 4 】

【 化 3 6 】

10

20

30

40

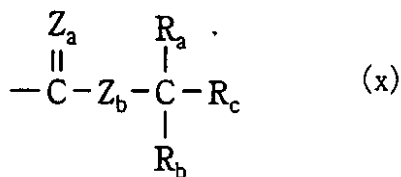


( B ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

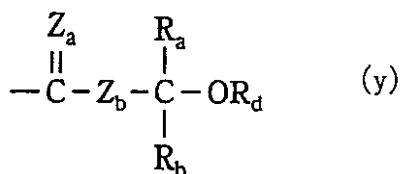
酸の作用により分解する基（以下「酸分解性基」ともいう）とは、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、さらには酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式（x）、（y）で表される基、ラクトン構造を含む酸分解性基、脂環式構造を含む酸分解性基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

【 0 0 8 6 】

【 化 3 7 】



10



【 0 0 8 7 】

ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し、式(x)の $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ のうち、少なくとも1つは水素原子以外の基である。 $R_d$ 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(x)の $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ のうちの2つの基、又は式(y)の $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_d$ のうちの2つの基が結合して3～8個の炭素原子からなる環構造を形成してもよいし、さらにはこれらにヘテロ原子を含んでな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-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

20

$Z_a$ 、 $Z_b$ は、各々独立に、酸素原子又はイオウ原子を表す。

$R_a \sim R_d$ 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。

30

【 0 0 8 8 】

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、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、オクチル基等のアルキル基、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。

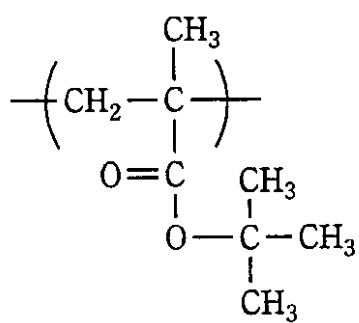
40

【 0 0 8 9 】

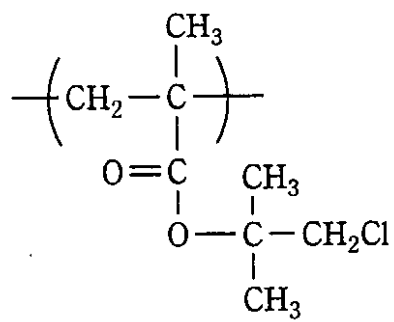
以下酸分解性基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 9 0 】

【 化 3 8 】

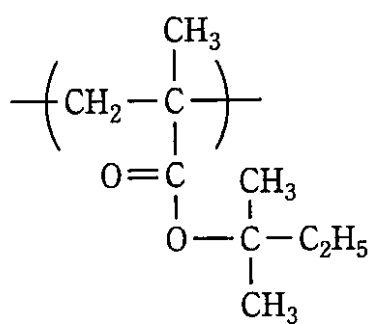


(c1)

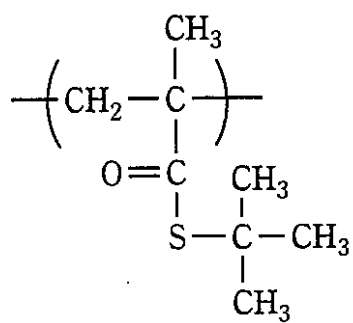


(c2)

10

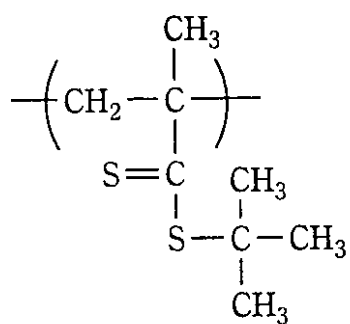


(c3)

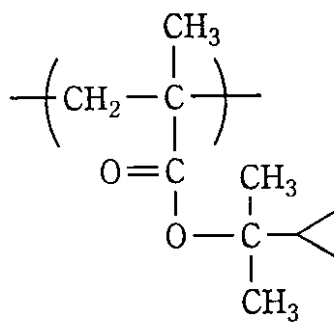


(c4)

20



(c5)

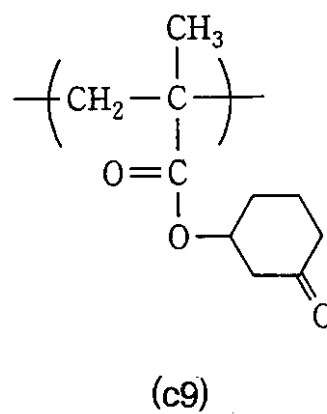
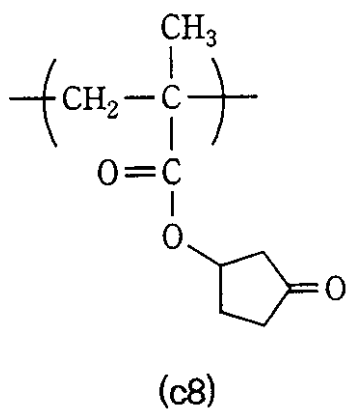
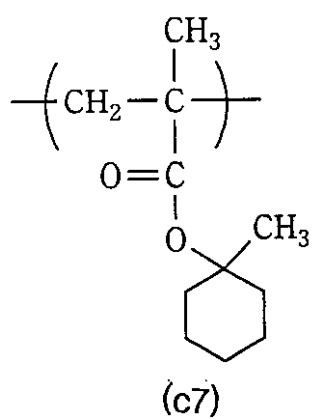


(c6)

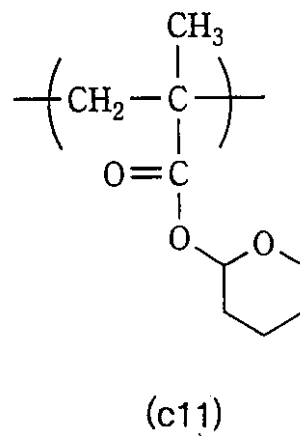
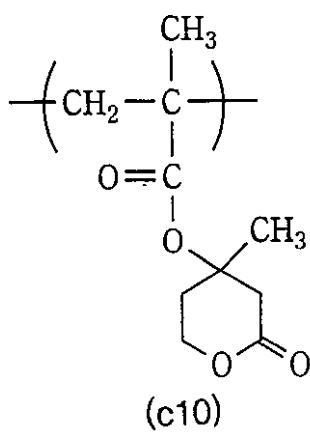
30

【 0 0 9 1 】

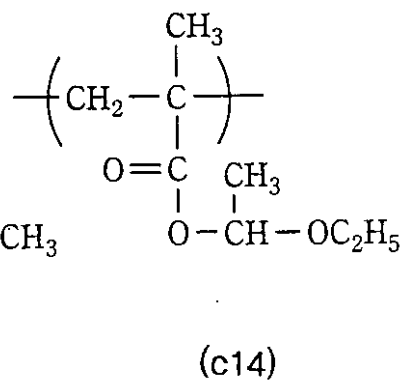
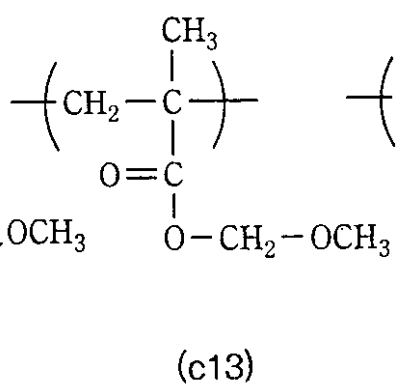
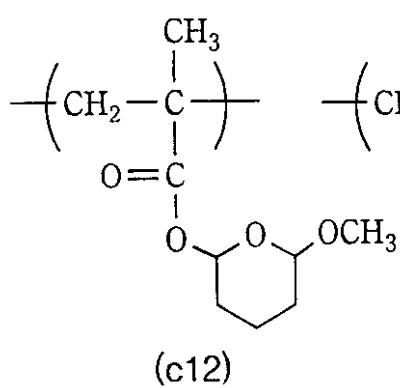
【 化 3 9 】



10



20

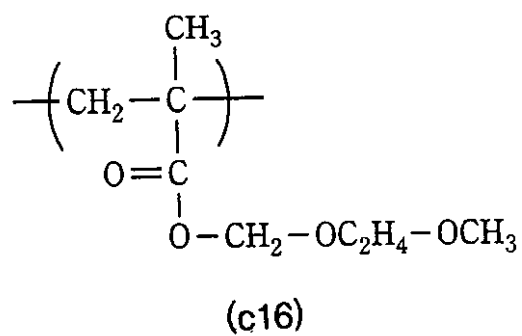
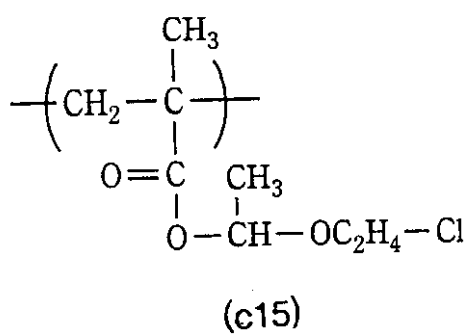


30

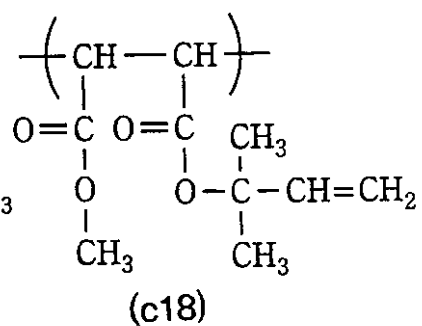
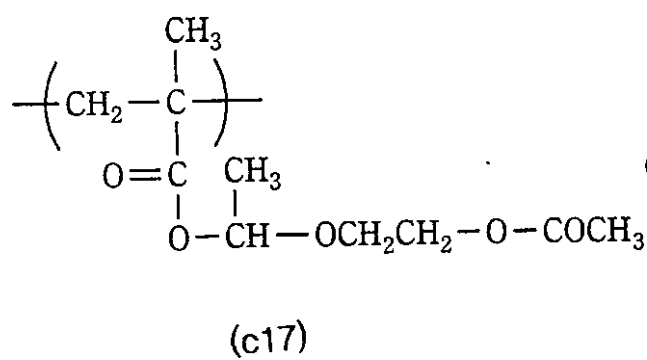
【 0 0 9 2 】

【 化 4 0 】

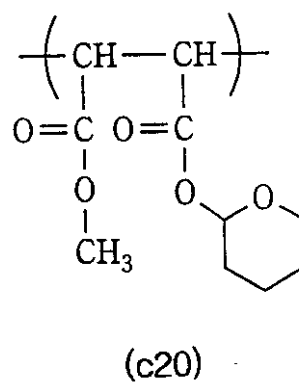
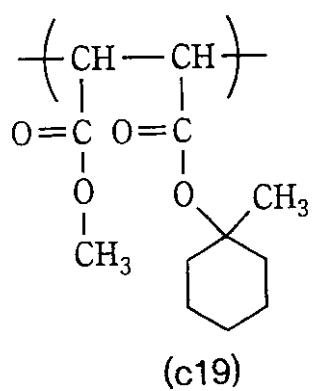
40



10



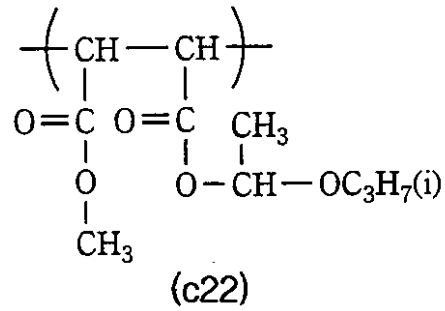
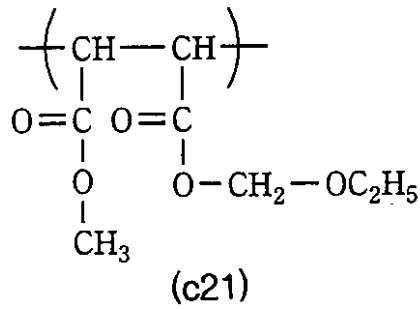
20



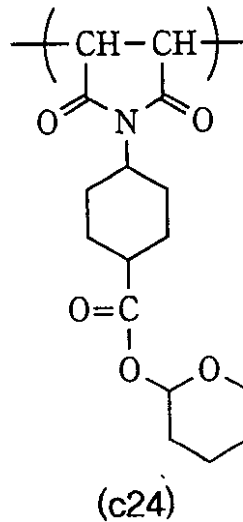
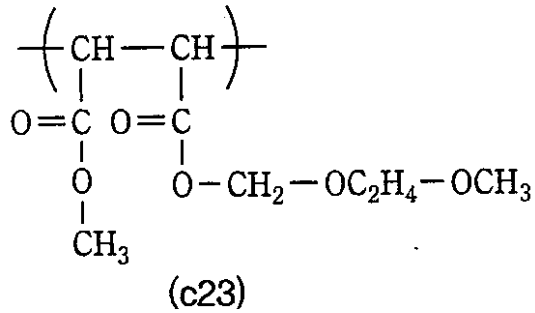
30

【 0 0 9 3 】

【 化 4 1 】



10



20

## 【 0 0 9 4 】

上記の中でも、(c1)、(c7)、(c11)は、酸分解性に特に優れている。

本発明において、酸分解性樹脂にはラクトン構造を含有することが好ましい。

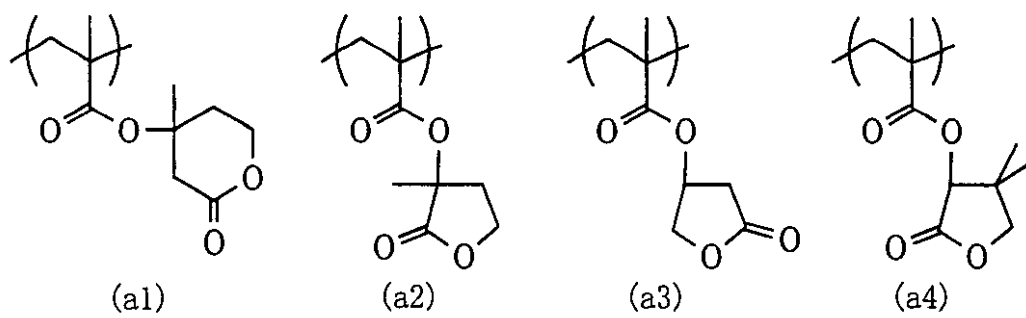
ここでラクトン構造としては、樹脂の側鎖に有するものが好ましく、具体的には、下記に示した側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位(a1)から(a20)を例示することができる。

30

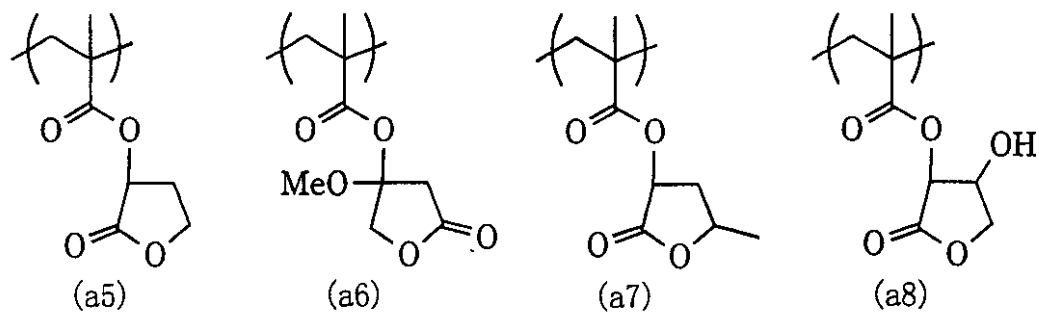
上記の如く、脂環炭化水素構造、ラクトン構造は、いずれも酸分解性を具備していてもよく、必ずしも具備していなくてもよい。

## 【 0 0 9 5 】

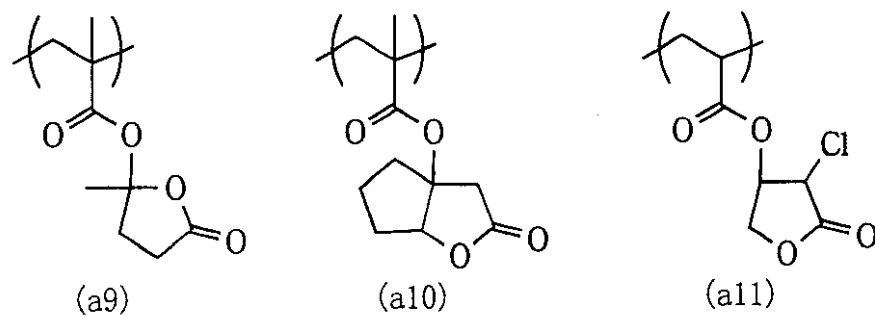
## 【 化 4 2 】



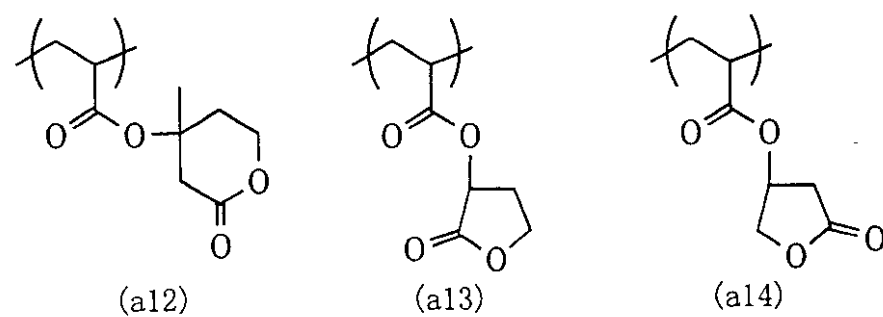
10



20



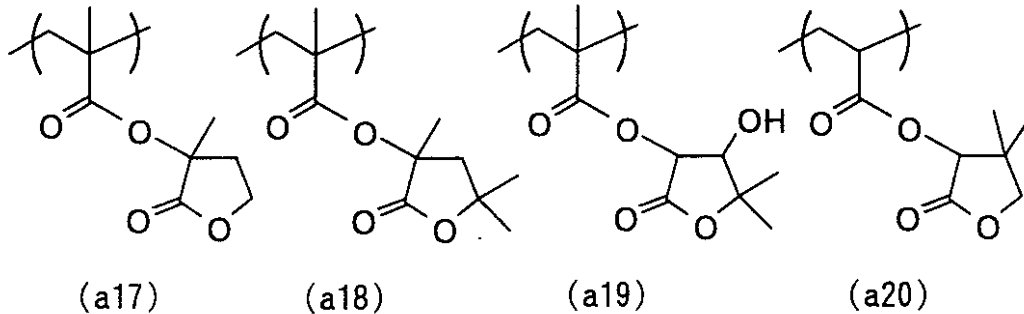
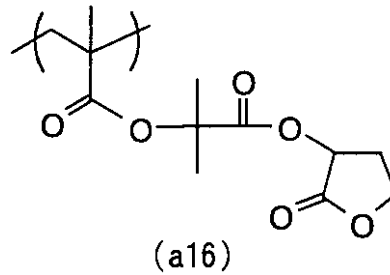
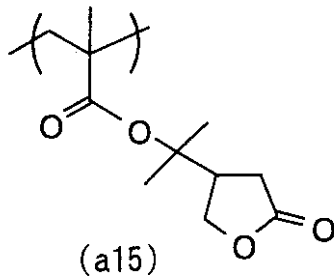
30



40

【 0 0 9 6 】

【 化 4 3 】



## 【 0 0 9 7 】

上記の ( a 1 ) から ( a 2 0 ) の内、例えば ( a 1 ) 、 ( a 1 2 ) 、 ( a 1 5 ) などとは通常、酸分解性が認められて好ましい。

酸分解性樹脂に含有される単環又は多環の脂環式炭化水素構造としては、単環型としては、炭素数 3 以上、好ましくは炭素数 3 ~ 8 の単環型の脂環式骨格を有する基を挙げることができ、たとえばシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状炭化水素骨格を挙げることができる。多環型としては、炭素数 5 個以上、好ましくは炭素数 7 ~ 2 5 個の脂環式骨格を有するものを挙げることができる。たとえばビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式の環状炭化水素骨格を挙げることができる。より具体的には、後述の構造で挙げたものが挙げられる。

## 【 0 0 9 8 】

一方、脂環式炭化水素基が含んでいてもよい酸分解性基としては、酸分解構造で連結され、酸の作用により分解し脂環式炭化水素基が脱離してもよいし、あるいは脂環式炭化水素基に前記式 ( x ) あるいは ( y ) で示される基が直接あるいは連結基を介して結合していてもよい。

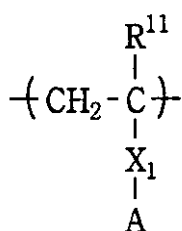
単環又は多環の脂環式炭化水素基を樹脂の側鎖に有する場合、樹脂主鎖と脂環式炭化水素基が 3 級エステル基で連結されていることが好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

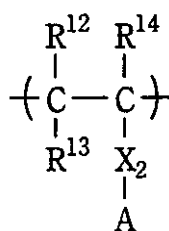
このような単環又は多環の脂環式炭化水素構造を有する繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式 ( I I d ) ~ ( V d ) で表される構造単位である。

## 【 0 1 0 0 】

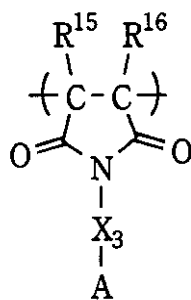
## 【 化 4 4 】



(IIId)



(IIId)

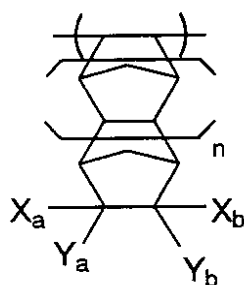


(IVd)

10

【 0 1 0 1 】

【 化 4 5 】



(Vd)

20

【 0 1 0 2 】

式 (II d) ~ (IV d) について説明し、続いて式 (V d) について説明する。

式 (II d) ~ (IV d) 中、繰り返し単位の主鎖に結合している置換基、すなわち  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$  は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$  が示す上記アルキル基としては、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 個の炭化水素基を挙げることができる。

上記ハロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基の一部又は全部をハロゲン原子が置換している基を挙げることができる。ここで、ハロゲン原子として、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を挙げることができる。ハロアルキル基の具体例としては、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。

これらのアルキル基、ハロアルキル基は、ハロゲン原子以外の置換基をさらに有していてもよい。

【 0 1 0 3 】

置換基  $\text{R}^{13}$  は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}^{23}$  又は  $-\text{CO}-\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$  を表す。

ここで、 $\text{R}^{23}$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸分解性基を表す。酸分解性基は、上記と同様の基を例示することができる。例えば上記と同様の繰り返し構造単位を有する化合物が好ましい。 $\text{R}^{23}$  の内、アルキル基、シクロアルキル基及びアルケニル基は、置換基をさらに有していてもよい。

【 0 1 0 4 】

また、上記  $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$  は、水素原子又は、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。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$  は、互いに同一でもよく、異なってもよい。互いに結合して、窒素原子とともに環を形成してもよい。その場合の環構造としては、5 ~ 8 員環が好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン骨格等が挙げられる。

$\text{R}^{23} \sim \text{R}^{25}$  で表すアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2

30

40

50

- エチルヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基が好ましく、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。

#### 【0105】

式 (II d) ~ (IV d) において、 $X_1 - A$ 、 $X_2 - A$  又は  $X_3 - A$  の形で構成された置換基中、 $X_1 \sim X_3$  は、単結合又は 2 価の基を表す。2 価の基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R^{26}-$ 、 $-CO-O-R^{27}-$ 、及び  $-CO-NR^{28}-R^{29}-$  などを挙げることができる。 $X_1 \sim X_3$  は、互いに同一でもよく、異なってもよい。

10

#### 【0106】

$X_1 \sim X_3$  の内、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14} \sim R^{16}$  が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基と炭素骨格が同一の二価の基をそれぞれ挙げることができる。

$X_1 \sim X_3$  の上記  $-O-CO-R^{26}-$ 、 $-CO-O-R^{27}-$  及び  $-CO-NR^{28}-R^{29}-$  における  $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{29}$  は、それぞれ単結合又は 2 価の基を表す。2 価の基のとしては、例えばアルキレン基、アルケニレン基、及びシクロアルキレン基を挙げることができる。この場合のアルキレン基、アルケニレン基及びシクロアルキレン基についても、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14} \sim R^{16}$  が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基と炭素骨格が同一の二価の基を挙げることができる。これらの基にはさらに、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などと結合して全体で 2 価の基を形成していてもよい。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{29}$  の三者は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

20

$X_1 \sim X_3$  の内の  $-CO-NR^{28}-R^{29}-$  の置換基  $R^{28}$  は、上記の  $R^{23} \sim R^{25}$  と同様に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。これらアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。 $R^{28}$  は、 $R^{24}$  及び  $R^{25}$  のいずれかと同一でもよく、異なってもよい。

$R^{28}$  で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の具体例などは、各々  $R^{23} \sim R^{25}$  で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の場合と同様である。

30

#### 【0107】

$X_1$  等を介して繰り返し単位の主鎖に間接的に結合している置換基 A は、単環又は多環の環状炭化水素基を表す。

A で示される単環型の環状炭化水素基としては、炭素数 3 以上、好ましくは炭素数 3 ~ 8 の脂環式骨格を有する基を挙げることができる。たとえばシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状炭化水素骨格を挙げることができる。

多環型の環状炭化水素基としては、炭素数 5 以上好ましくは炭素数 7 ~ 25 の脂環式骨格を有する基を挙げることができる。たとえばビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式の環状炭化水素骨格を挙げることができる。これらの単環型あるいは多環型の環状炭化水素骨格基は、さらに置換基を有して炭素数を増加させていてもよい。

40

#### 【0108】

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、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記  $R^{23}$  のところで記載したアルキル基をそのまま挙げることができる。

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。置換基として、さらにアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。アルコキシ基としては、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 個のアルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のア

50

ルコキシカルボニル基を挙げることができる。

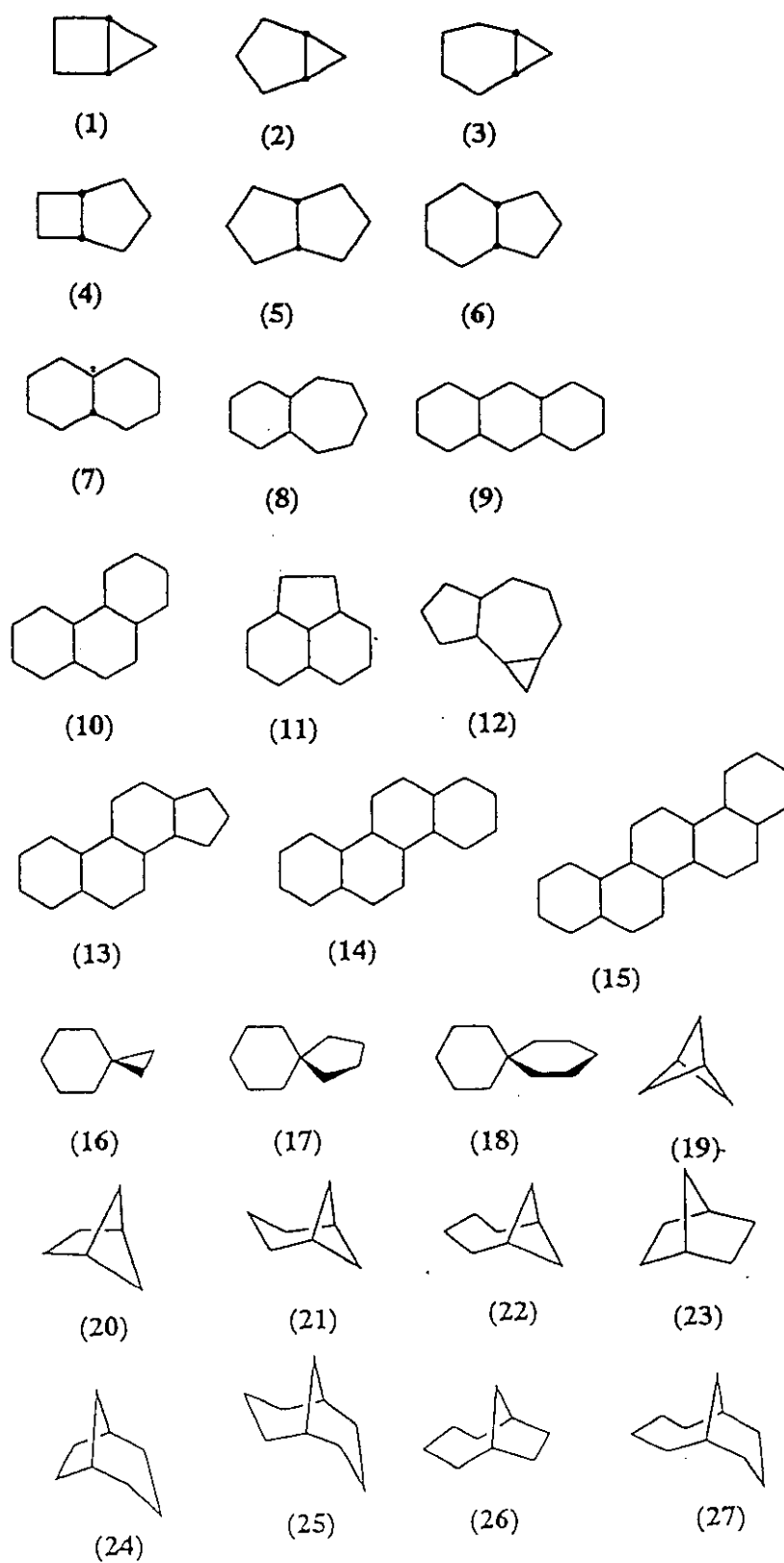
アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等を挙げることができる。

【 0 1 0 9 】

上記多環又は単環型の環状炭化水素基のうちの多環又は単環型脂環式部分すなわち A で表される代表的な構造例としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

【 化 4 6 】



10

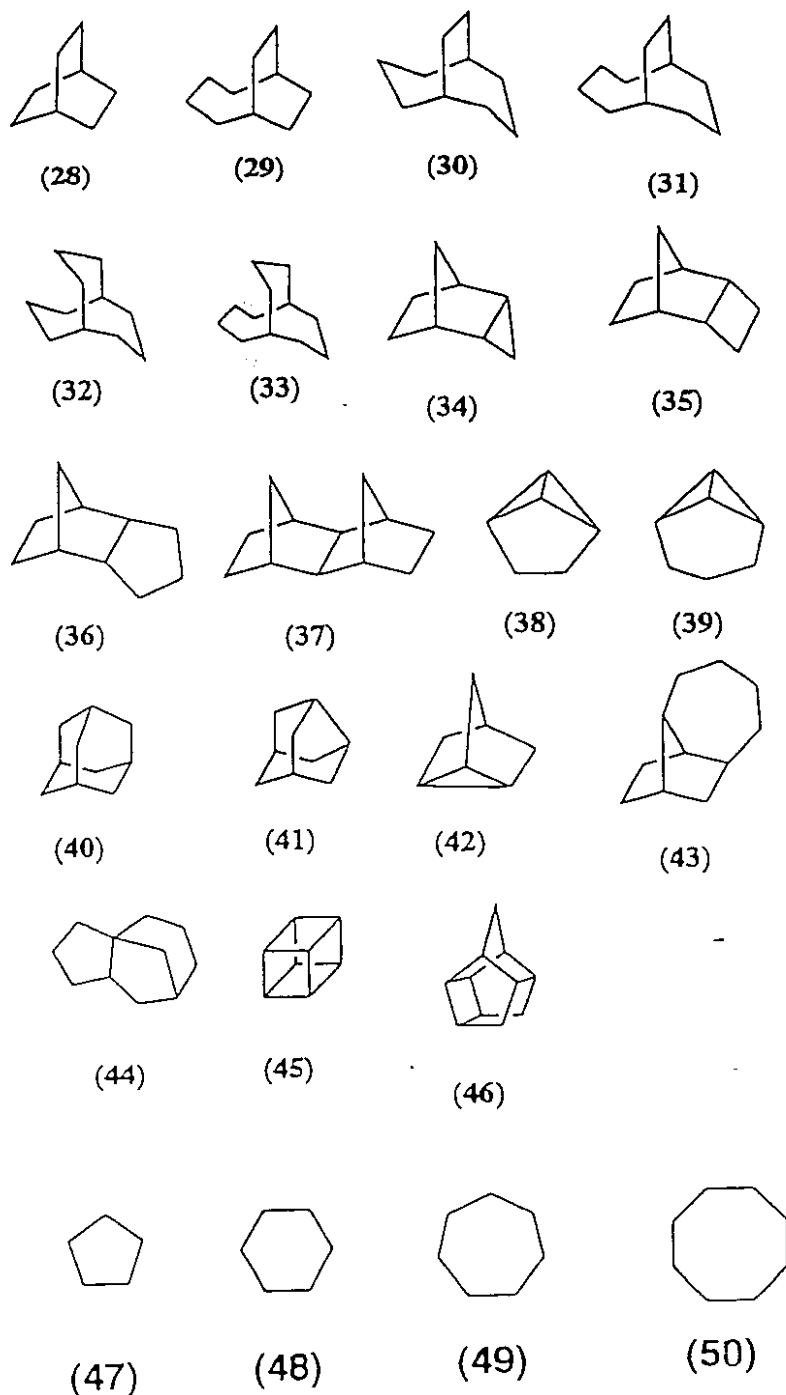
20

30

40

【 0 1 1 1 】

【 化 4 7 】



## 【 0 1 1 2 】

次に、上記一般式 ( V d ) について説明する。

上記した一般式 ( V d ) 中、 $n$  は 0 又は 1 である。

$X a$  ,  $X b$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

$Y a$  ,  $Y b$  は、水素原子、水酸基、又は  $-C O O X c$  で示される基を表す。ここで、 $X c$  は、一つの態様として、水素原子又はアルキル基を表す。

このアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げることができ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、水酸基、ハロゲン基又はシアノ基が、水素原子の一部又は全部を置換していてもよい。

$X c$  の別の態様では、 $-C O O X c$  全体で酸分解性基を構成するような基を表す。具体的には、上記した式 (  $x$  )、(  $y$  ) で表される基を挙げることができる。そのほかにも、酸

10

20

30

40

50

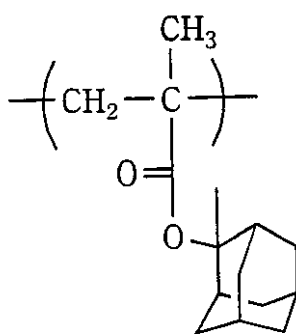
分解性のあるラクトン構造を含む基、酸分解性のある脂環式構造を含む基も挙げることができる。

【 0 1 1 3 】

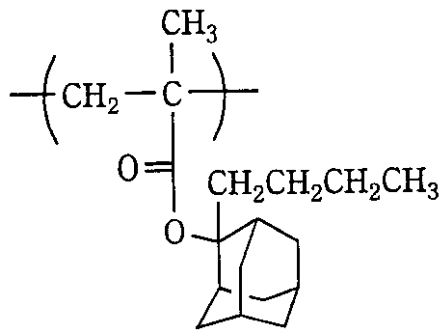
以下に一般式 (II d) ~ (V d) で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 1 1 4 】

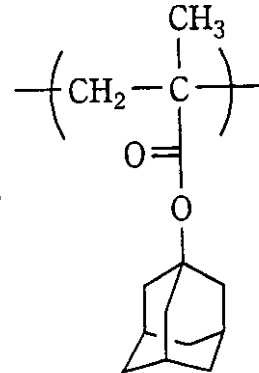
【 化 4 8 】



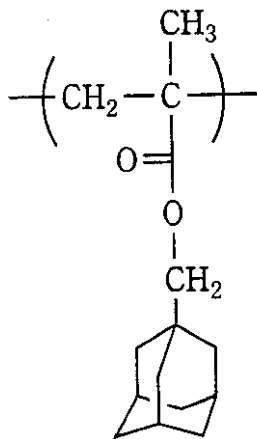
(b1)



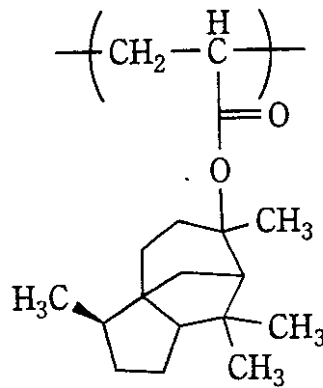
(b2)



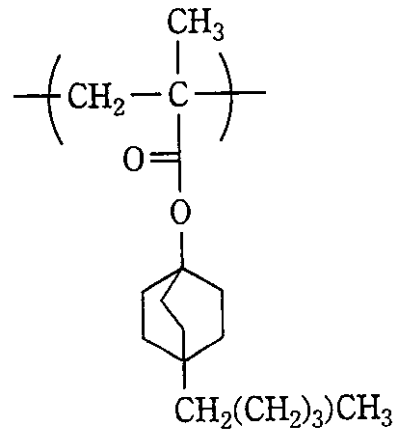
(b3)



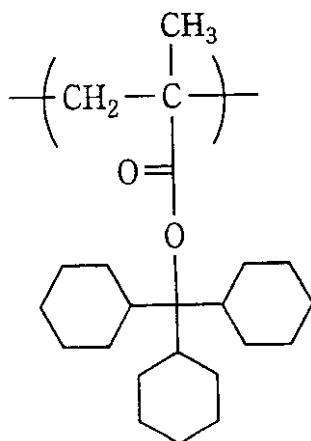
(b4)



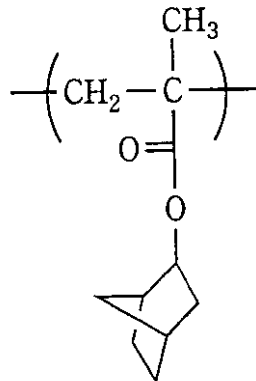
(b5)



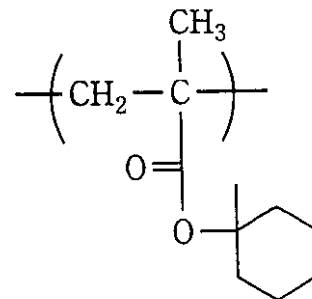
(b6)



(b7)



(b8)



(b9)

【 0 1 1 5 】

【 化 4 9 】

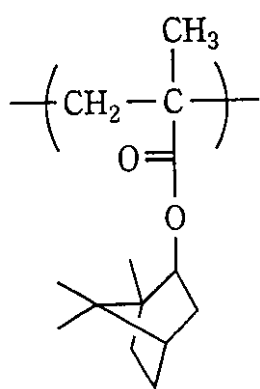
10

20

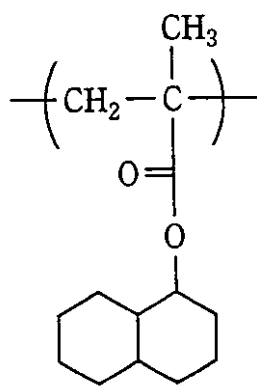
30

40

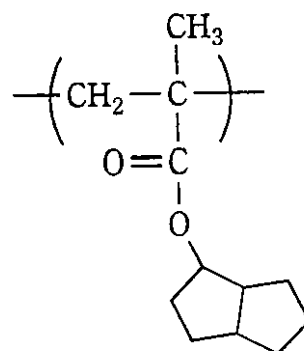
50



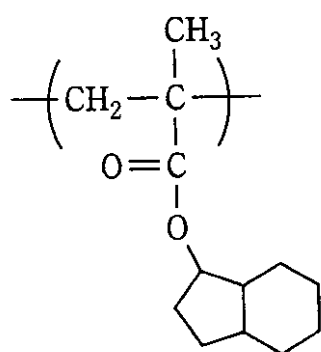
(b10)



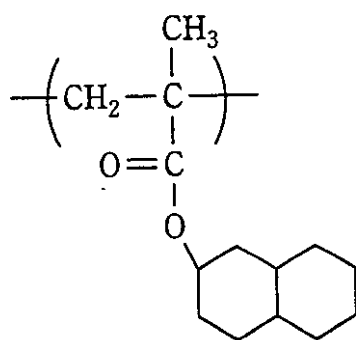
(b11)



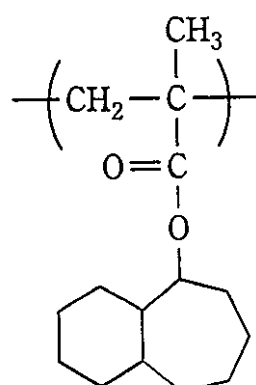
(b12)



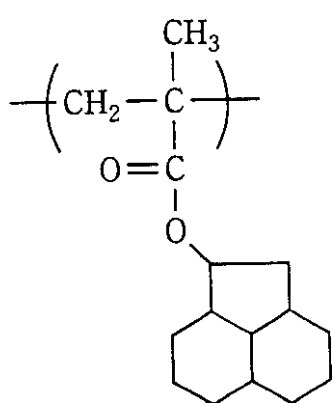
(b13)



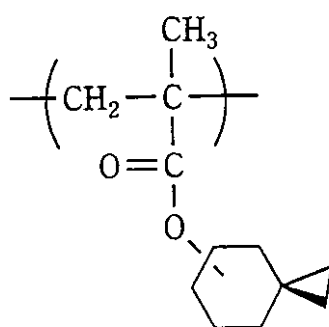
(b14)



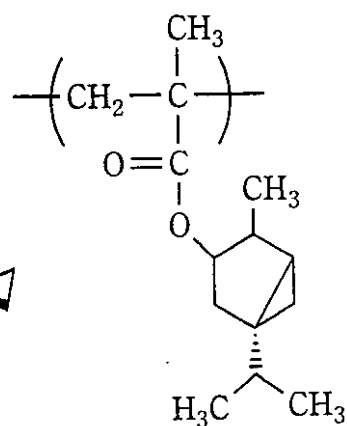
(b15)



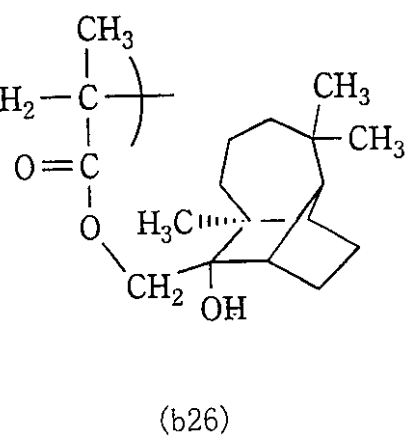
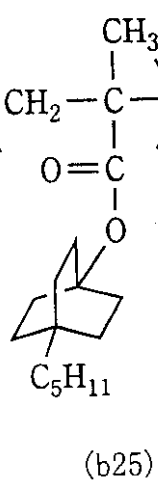
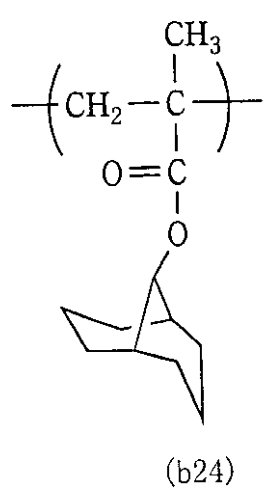
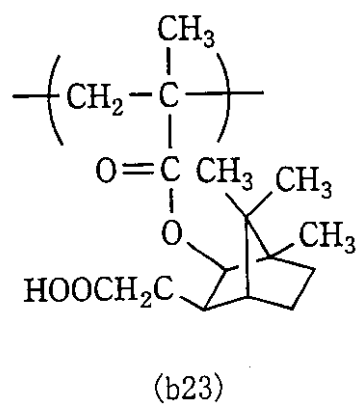
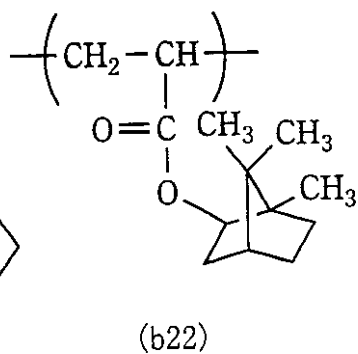
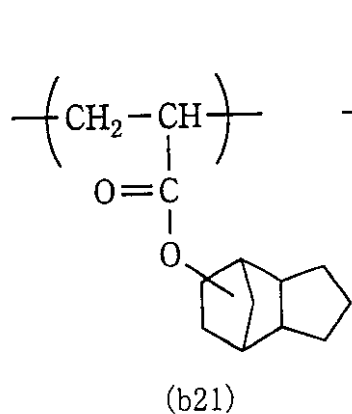
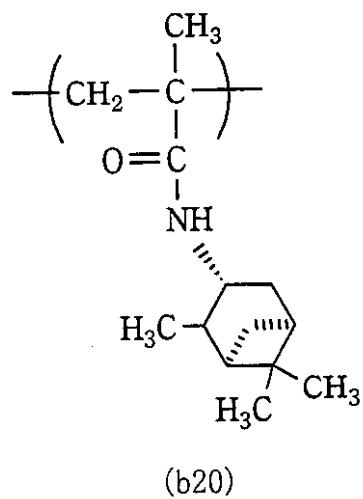
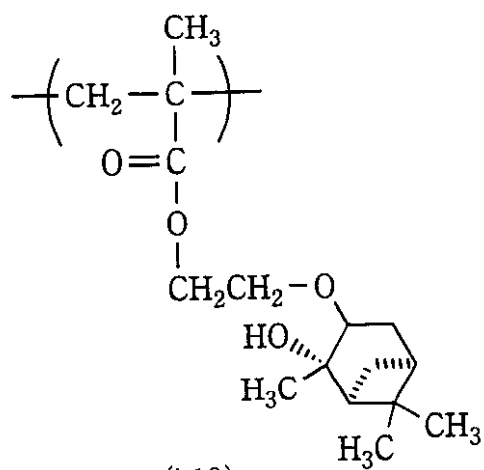
(b16)



(b17)



(b18)



【 0 1 1 7 】

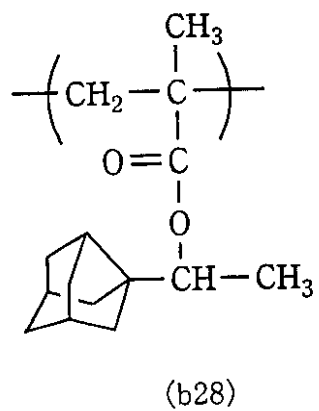
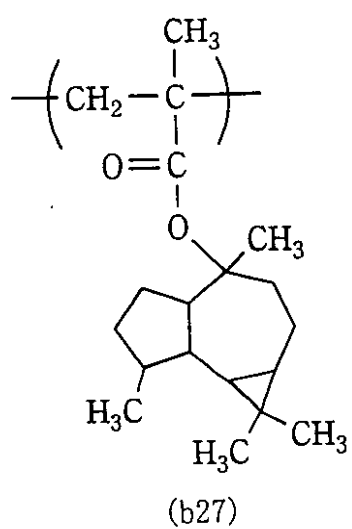
【 化 5 1 】

10

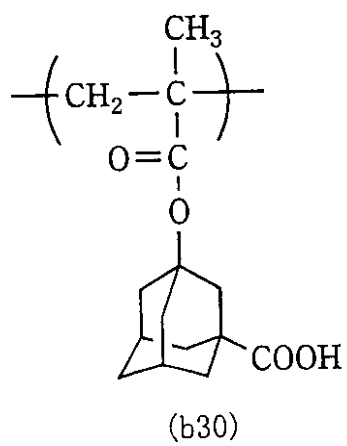
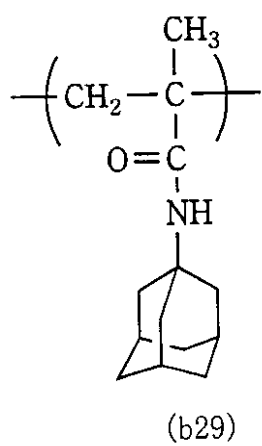
20

30

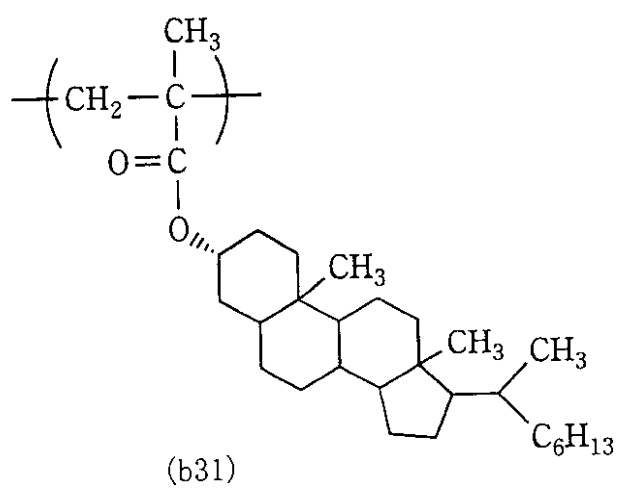
40



10



20

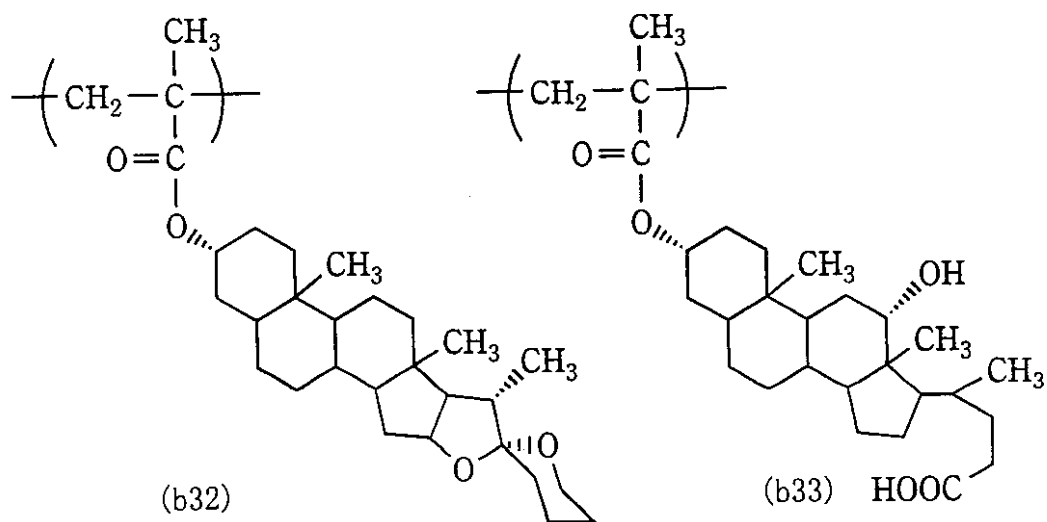


30

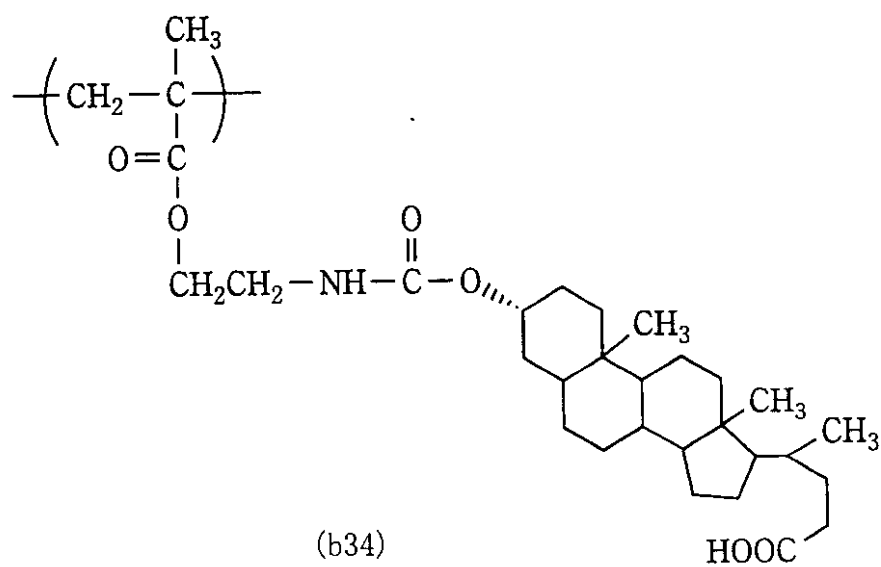
40

【 0 1 1 8 】

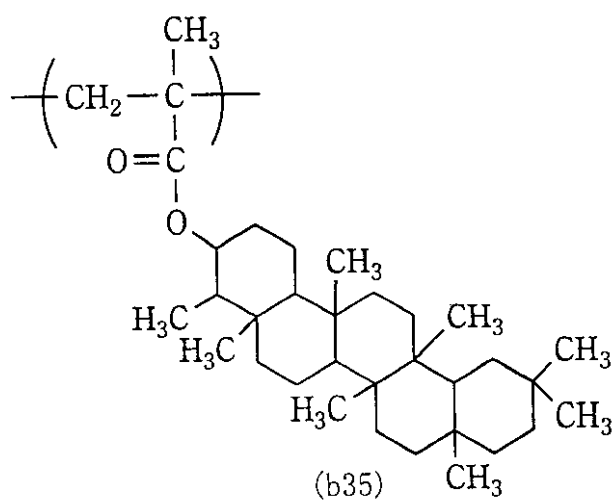
【 化 5 2 】



10



20

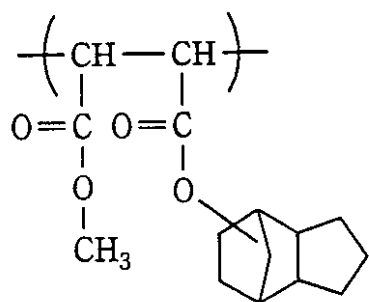


30

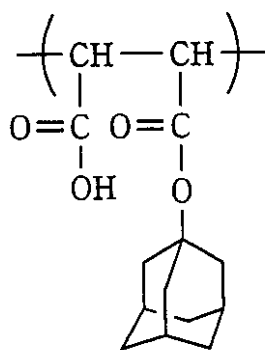
40

【 0 1 1 9 】

【 化 5 3 】

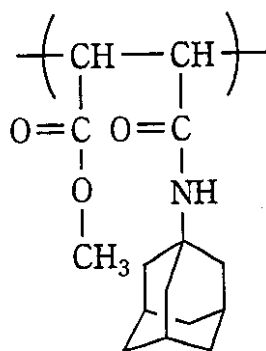


(b36)

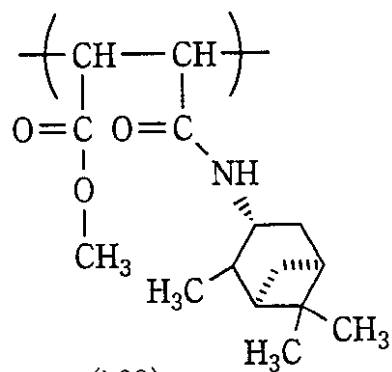


(b37)

10

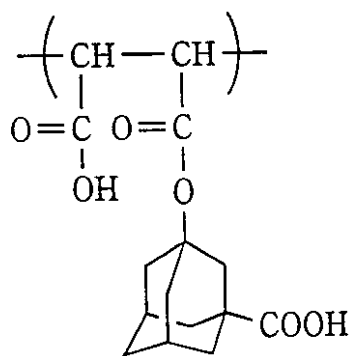


(b38)

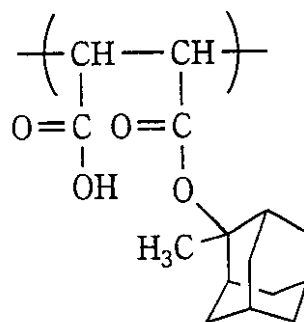


(b39)

20



(b40)

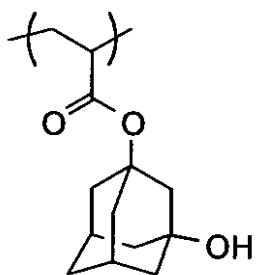


(b41)

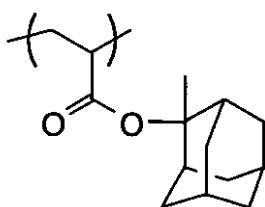
30

【 0 1 2 0 】

【 化 5 4 】

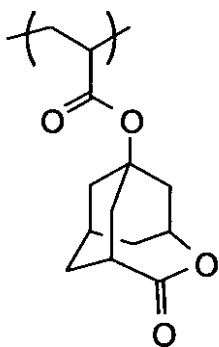


(b42)

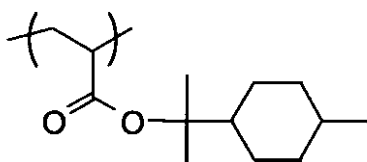


(b43)

10

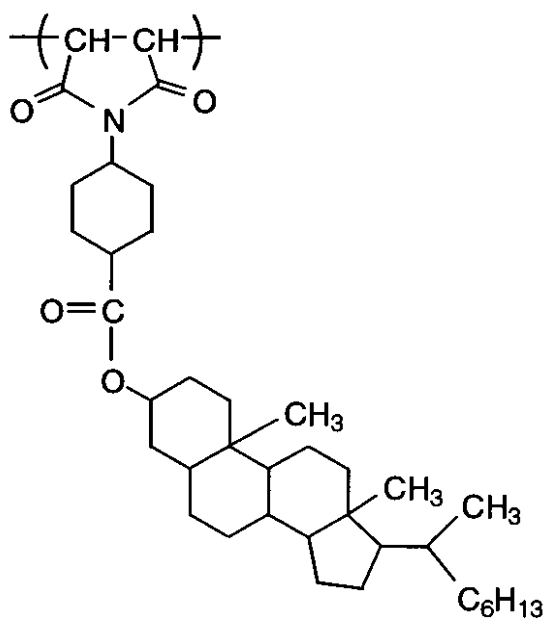


(b44)



(b45)

20



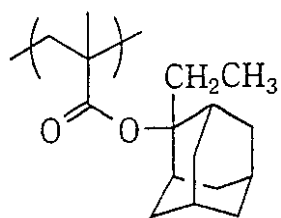
(b46)

30

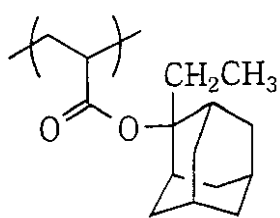
【 0 1 2 1 】

【 化 5 5 】

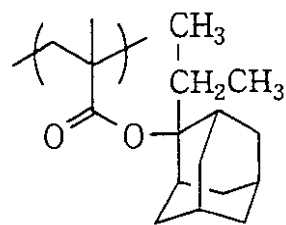
40



(b-47)



(b-48)

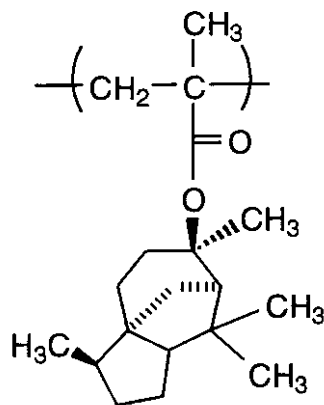


(b-49)

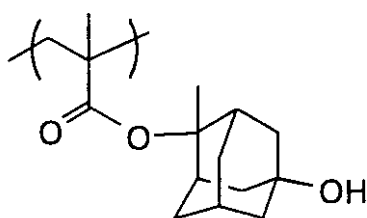
【 0 1 2 2 】

10

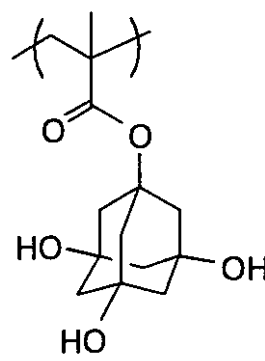
【 化 5 6 】



(b50)

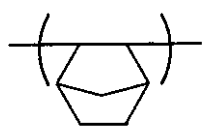


(b51)

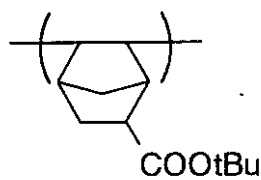


(b52)

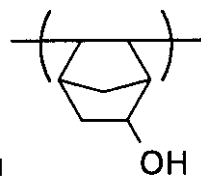
20



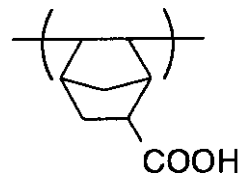
(b53)



(b54)

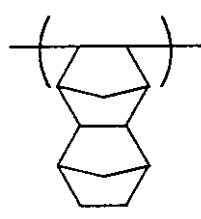


(b55)

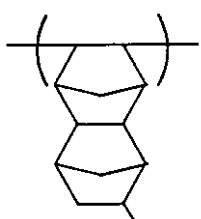


(b56)

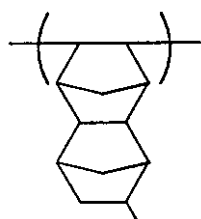
30



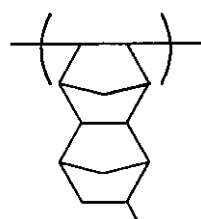
(b57)



(b58)

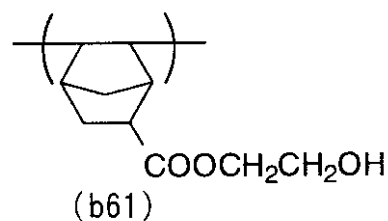


(b59)

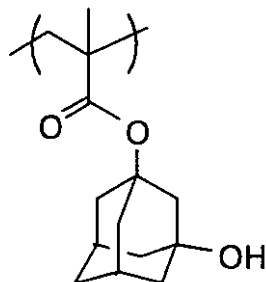


(b60)

40



(b61)

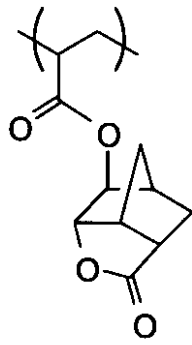


(b62)

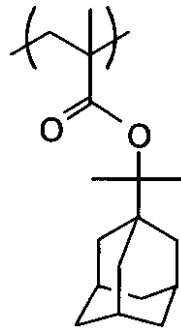
50

【 0 1 2 3 】

【 化 5 7 】



(b63)



(b64)

10

【 0 1 2 4 】

これら具体例の中でも、例えば (b 1)、(b 2)、(b 5)、(b 9)、(b 47)、(b 48)、(b 49)、(b 50)、(b 54)、(b 58)、(b 60)などは、通常、酸分解性が認められて好ましい。とりわけ、アダマンチル基が樹脂主鎖と酸分解性構造で連結された (b 1)、(b 47)、(b 48)、(b 49)が好ましい。これらを用

20

【 0 1 2 5 】

上記のような酸分解性樹脂には、さら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、上記各繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、これらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。さらにこれらの構造単位のうち複数の位置に含まれてもよい。

【 0 1 2 6 】

本発明のポジ型感光性組成物に含有される酸分解性樹脂における上記カルボキシル基を有する全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、さらには感度等の性能により調整されるが、酸分解性樹脂の全繰り返し構造単位に対して好ましくは 0 ~ 60

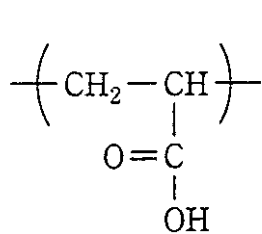
30

モル%、より好ましくは 0 ~ 40 モル%、またさらに好ましくは 0 ~ 20 モル%の範囲である。

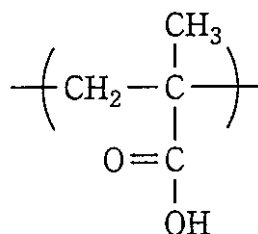
以下にカルボキシル基を有する繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 1 2 7 】

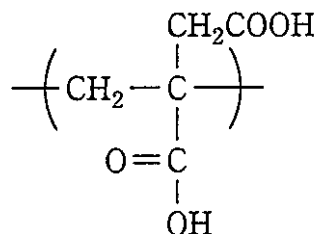
【 化 5 8 】



(d1)

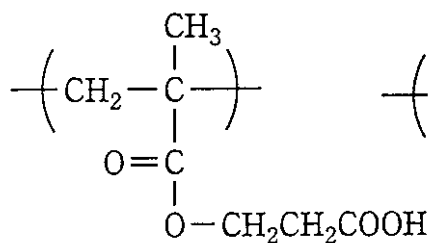


(d2)

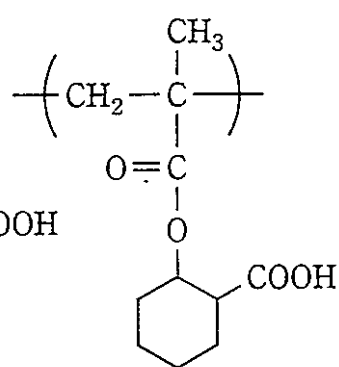


(d3)

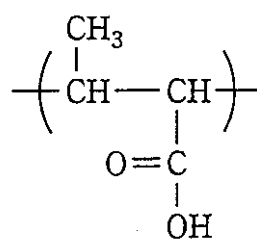
10



(d4)

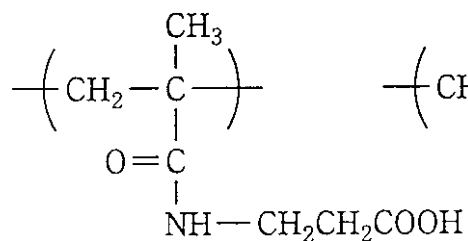


(d5)

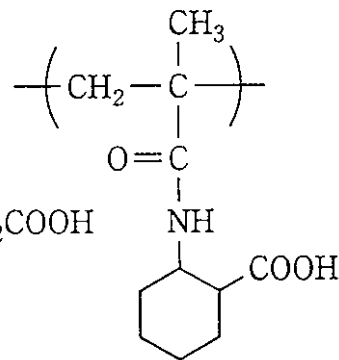


(d6)

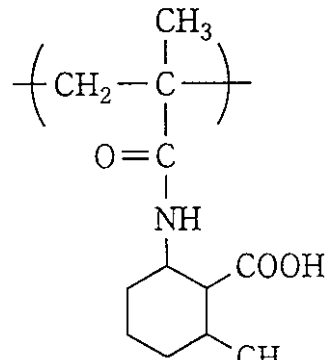
20



(d7)



(d8)

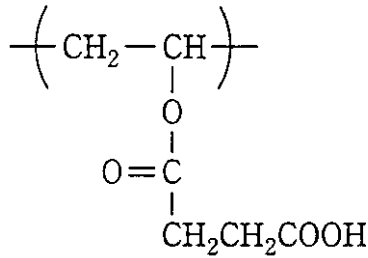


(d9)

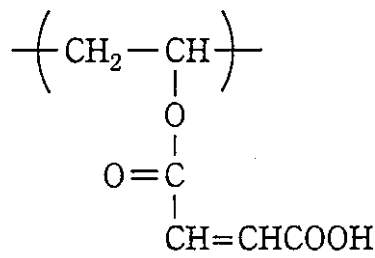
30

【 0 1 2 8 】

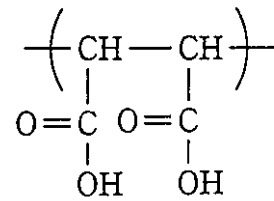
【 化 5 9 】



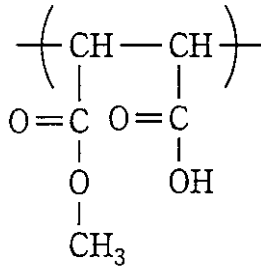
(d10)



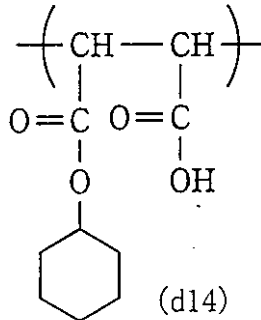
(d11)



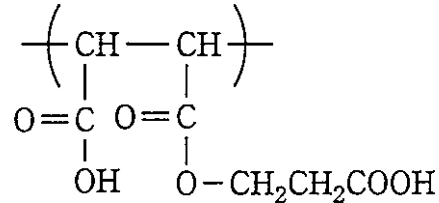
(d12)



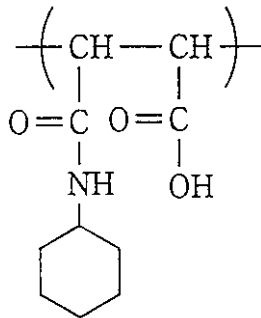
(d13)



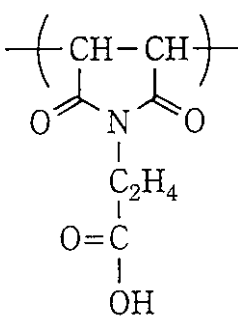
(d14)



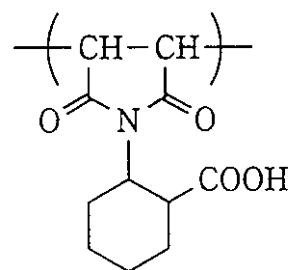
(d15)



(d16)



(d17)



(d18)

## 【 0 1 2 9 】

酸分解性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、さらに他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

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等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

## 【 0 1 3 0 】

具体的には：

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

10

20

30

40

50

、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等)、アリアルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレート；

【0131】

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、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等)、アリアルメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート等)、メトキシエトキシエチルメタクリレート；

【0132】

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、炭素数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基等)、*N*-アリアルアクリルアミド、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)、*N,N*-アリアルアクリルアミド、*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等；

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等が)、*N*-アリアルメタクリルアミド、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*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等；

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

【0133】

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等)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；

マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレート等)、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挙げられる。

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。

【0134】

この中でも、メトキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートが特に好ましい。

(B)酸分解性樹脂中の他の重合性モノマーに由来する繰返し構造単位の含有量としては、全繰返し構造単位に対して、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。

【0135】

本発明における酸分解性樹脂は、前記一般式(I)又は(II)で表される構造単位を含

10

20

30

40

50

有することが好ましい。

一般式 (I) 又は (II) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、各々独立に水素原子、カルボキシ基、水酸基、置換されていてもよいアルキル基、アルコシカルボニル基又は前記酸分解性基を含有する基を表す。 $n$  は 0 又は 1 を表す。

アルキル基及びアルコシカルボニル基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 7 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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基等を挙げることができる。

アルキル基、アルコシカルボニル基等の置換基としては、例えば、水酸基、アルコシカルボニル基等を挙げることができる。

10

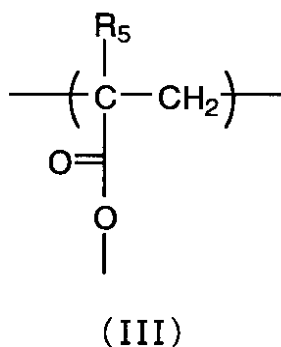
一般式 (I) で表される構造単位的具体例としては、例えば、前記 (b 5 3) ~ (b 6 1) の構造単位を挙げることができる。

【0136】

本発明における酸分解性樹脂は、下記一般式 (III) で表される (メタ) アクリレート構造単位を含有することが好ましい。

【0137】

【化 6 0】



20

【0138】

一般式 (III) 中、 $R_5$  は、水素原子又はメチル基を表す。

30

また、(メタ) アクリレート構造単位は、その構造中に、さらに脂環炭化水素構造、ラクトン構造、或いはカルボキシ基を有することが好ましい。

脂環炭化水素構造を有する (メタ) アクリレート構造単位的具体例としては、例えば、前記 (b 1) ~ (b 1 9)、(b 2 1) ~ (b 2 8)、(b 3 0) ~ (b 3 7)、(b 4 0) ~ (b 4 5)、(b 4 7) ~ (b 5 2)、(b 6 2) ~ (b 6 4) の構造単位を挙げることができる。

ラクトン構造を有する (メタ) アクリレート構造単位的具体例としては、例えば、前記 (a 1) ~ (a 2 0)、(b 4 4)、(b 6 3) の構造単位を挙げることができる。

カルボキシ基を有する (メタ) アクリレート構造単位的具体例としては、例えば、前記 (d 1) ~ (d 6) 及び (d 1 0) ~ (d 1 6) の構造単位を挙げることができる。

40

本発明における酸分解性樹脂としては、脂環炭化水素構造とラクトン構造の両方の構造を有する (b 4 4)、(b 6 3) の構造単位は、ドライエッチング耐性が向上し、好ましい。

【0139】

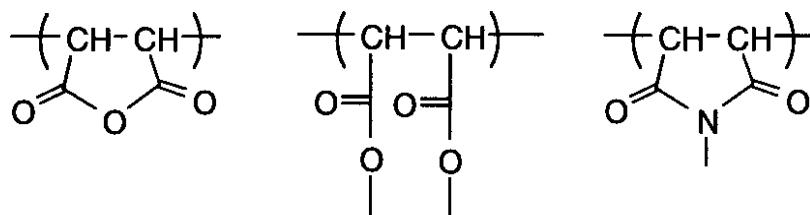
本発明における酸分解性樹脂としては、一般式 (I) 又は (II) で表される構造単位及び下記無水マレイン酸若しくは無水マレイン酸誘導体構造単位を含有する樹脂が好ましい。

無水マレイン酸誘導体構造単位的具体例としては、例えば、前記 (d 1 7)、(d 1 8) の構造単位を挙げることができる。

【0140】

50

## 【化 6 1】



## 【 0 1 4 1 】

10

本発明における酸分解性樹脂としては、一般式（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）で表される構造単位、無水マレイン酸若しくは無水マレイン酸誘導体構造単位及び（メタ）アクリレート構造単位を含有する樹脂も好ましい。

また、本発明における酸分解性樹脂としては、一般式（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）で表される構造単位及び無水マレイン酸若しくは無水マレイン酸誘導体構造単位を含有する樹脂と、（メタ）アクリレート構造単位を含有する樹脂との混合物も好ましい。

本発明における酸分解性樹脂としては、全ての繰返し単位に単環又は多環の脂環炭化水素構造を含有していることがドライエッチング耐性の観点から好ましい。

本発明における酸分解性樹脂としては、アダマンチル基を有する繰返し単位及びヒドロキシアダマンチル基を有する繰返し単位及びラクトン構造を有する繰返し単位の全てを含有する樹脂が、親水性、ドライエッチング耐性のバランスの観点から特に好ましい。

20

## 【 0 1 4 2 】

活性光線又は放射線に対する透明性確保の点から、（Ｂ）酸分解性樹脂中には芳香環を含まないことが好ましい。芳香環の導入により照射線に対する透明性が低下すると、レジスト膜底部に露光光が届きにくくなり、テーパーと呼ばれるパターンプロファイルになってしまうからである。

## 【 0 1 4 3 】

（Ｂ）酸分解性樹脂において、酸分解性基を有す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、全繰返し単位に対して１０モル％以上含有することが好ましく、より好ましくは１５モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上である。

30

上記環状炭化水素基を有する構造単位（好ましくは一般式（Ⅱ）～（Ⅳ）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％、さらに好ましくは３５～７０モル％、またさらに好ましくは４０～６０モル％の範囲である。

また、（Ｂ）酸分解性樹脂においてラクトン構造を有する繰返し構造単位の含有量としては、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５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１０モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上である。

40

本発明では、溶剤を除く全組成物中あるいは固形分に対して、（Ｂ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂の含有割合は、２０～９９．８重量％、好ましくは５０～９９．５重量％がよい。

## 【 0 1 4 4 】

（Ｂ）酸分解性樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ法で測定したポリスチレン換算値として、１０００～１０００００の範囲にあることが好ましく、より好ましくは２０００～５００００、更に好ましくは３０００～３００００の範囲である。また、分散度は１．０～５．０が好ましく、より好ましくは１．０～３．０である。

## 【 0 1 4 5 】

50

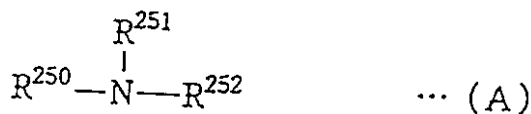
## (C) 塩基性化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(C) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

【0146】

【化62】



10

【0147】

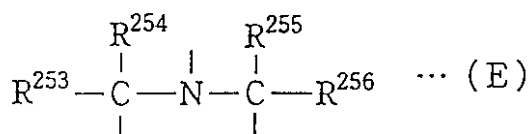
ここで $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ 及び $\text{R}^{252}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6アミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{250}$ と $\text{R}^{251}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0148】

【化63】



20



30

【0149】

(式中、 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ 及び $\text{R}^{256}$ は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

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、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。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。イミダゾール誘導体、ジアザピシクロウンデセン、ジアザピシクロノネン、アミノピリジン誘導体等環境の異なる窒素原子を2種以上有する塩基性化合物も好ましい。トリエタノールアミン等の水酸基を有するアルキルアミン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

40

50

等炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が結合したテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム等のオニウムカルボキシレートも好ましい。

#### 【 0 1 5 0 】

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、トリ(n - ブチル)アミン、トリ(n - オクチル)アミン、N - フェニルジエタノールアミン、N - ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N - シクロヘキシル - N' - モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### 【 0 1 5 1 】

更に好ましい化合物として、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ロリジン、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ホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができる。更に、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造を有する化合物、アニリン化合物を挙げることができる。

#### 【 0 1 5 2 】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1, 4 - ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、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 - エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t - ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t - ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としてはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどの無置換アルキルアミン、トリエタノールアミン、N - ヒドロキシエチルピペリジンなど水酸基の置換したアルキルアミンを挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン等を挙げることができる。いずれも例示の具体例に限定されるものではない。

#### 【 0 1 5 3 】

これらの(C)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。

(C) 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0.001～5重量%である。0.001重量%未満では上記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。

#### 【0154】

(D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

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

本発明のポジ型感光性組成物が上記(D)界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの(D)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、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451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)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0155】

界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001～2重量%、より好ましくは0.001～1重量%である。

#### 【0156】

(E) 有機溶剤

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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を挙げることができる。

#### 【0157】

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

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でエチレングリコールモノアルキルエーテル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シク

ロヘキサノン、酢酸ブチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、ケトン基又はエステル基（鎖状、環状）を含有する溶剤が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノンがより好ましい。

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

10

#### 【0158】

##### （F）酸分解性溶解阻止化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、（F）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し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物（以下、「（F）酸分解性溶解阻止化合物」ともいう）を含有することが好ましい。

特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が（F）酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

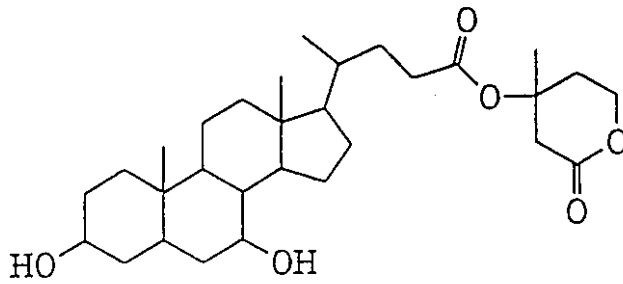
（F）酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3 ~ 50重量%であり、より好ましくは5 ~ 40重量%である。

20

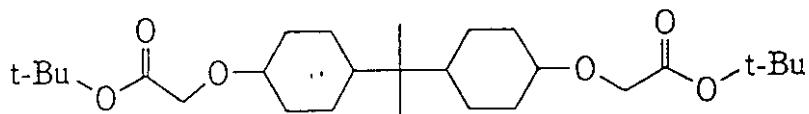
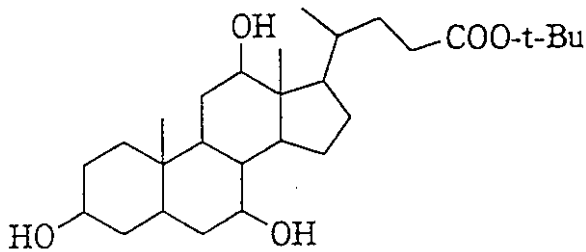
以下に（F）酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

#### 【0159】

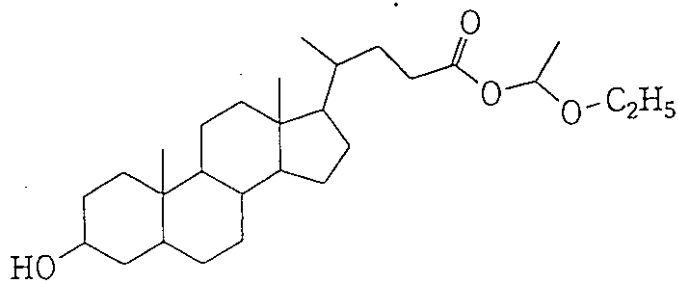
##### 【化64】



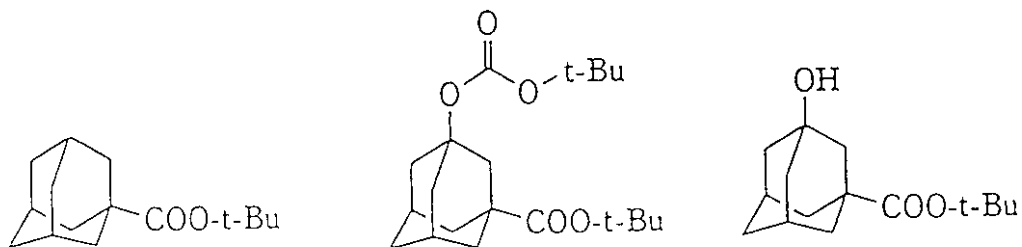
10



20



30



40

## 【 0 1 6 0 】

## ( G ) アルカリ可溶性樹脂

本発明のポジ型フォトリソ組成物は、酸分解性基を含有していない、( D ) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 程度のノボラック樹脂類、分子量 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 程度のポリヒドロキシシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは 2 5 0 nm 以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の 3 0 重量 % 以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カ

50

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

#### 【0161】

##### その他の添加剤

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(D)成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カル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、(B)酸的作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂に対して2~50重量%であり、さらに好ましくは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。

#### 【0162】

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、当業者において容易に合成することができる。

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

#### 【0163】

本発明においては、上記(D)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、ソルビタントリスト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トアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

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

#### 【0164】

##### 使用方法

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

すなわち、上記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する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm

10

20

30

40

50

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。

【0165】

現像工程では、現像液を次のように用いる。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。

10

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

【0166】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

【0167】

<樹脂の合成例>

20

〔樹脂(P1)の合成(a1)/(b1)=50/50〕

窒素気流下60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド7.0gに2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート5.0g、メバロニックラクトンメタクリレート4.23g、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)0.534gをN,N-ジメチルアセトアミド30.0gに溶解させた溶液を4時間かけて滴下した。さらに60℃で2時間反応させた後、V-65を0.267g加え、さらに2時間反応させた。反応液をイオン交換水1000mlに注ぎ、析出した粉体をろ取した。これをTHFに溶解させて、ヘキサン1500mlに注ぎ、得られた粉体を乾燥して樹脂(P1)を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量は5500、分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は1.9であった。なお、重量平均分子量及び分散度は、DSC法で測定したポリスチレン換算値である

30

【0168】

〔樹脂(P2)～樹脂(P19)の合成〕

ほぼ同様の手法で、下記表1に示される樹脂(P2)～樹脂(P19)を順に合成した。これら樹脂の分子量及び分散度を表1に示す。

【0169】

【表1】

表 1

樹脂	使用モノマー (比率)	分子量 (分散度)
(P1)	a1/b1(50/50)	5500(1.9)
(P2)	a1/b1/メタクリル酸(45/45/10)	9000(1.9)
(P3)	a4/b47(55/45)	16700(1.8)
(P4)	a4/b5(60/40)	4600(2.2)
(P5)	a5/b47/メタクリル酸(45/45/10)	8700(2.1)
(P6)	a5/b1(50/50)	5600(1.7)
(P7)	a18/b1(50/50)	23000(2.3)
(P8)	a16/b1(50/50)	12300(2.2)
(P9)	a16/b1/メタクリル酸(45/45/10)	14100(1.9)
(P10)	b54/無水マレイン酸(50/50)	3600(2.0)
(P11)	b54/b55/b56/無水マレイン酸(15/25/10/50)	5400(1.9)
(P12)	a1/b1/ジエチレングリコールモノメチルエーテル メタクリレート(47.5/47.5/5)	10100(2.4)
(P13)	b53/無水マレイン酸/ト-ブチルアクリレート (40/40/20)	11000(1.8)
(P14)	b53/無水マレイン酸/ト-ブチルアクリレート/a20 (36/36/18/10)	13000(1.9)
(P15)	b1/b62/a5(40/30/30)	11000(1.8)
(P16)	b53/無水マレイン酸/b43/b42(30/30/30/10)	11000(1.9)
(P17)	b54/無水マレイン酸/b48/b44(30/30/10/20)	13000(2.1)
(P18)	b53/無水マレイン酸/b45(35/35/30)	8500(1.7)
(P19)	b63/b64/b52(25/50/25)	10500(1.8)

【 0 1 7 0 】

&lt;レジスト調製&gt;

〔実施例 7 ~ 9、1 2、1 3、1 6 ~ 2 1、2 3 及び 2 4、参考例 1 ~ 6、1 0、1 1、1 4、1 5 及び 2 2、及び比較例 1 ~ 2〕

表 2 に示す素材を溶解させ固形分濃度 1 5 重量%の溶液を調製し、これを 0 . 1 μ m の

10

20

30

40

50

テフロン（登録商標）フィルターでろ過して感光性組成物を調製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表3に示した。

【0171】

【表2】

表2

	樹脂 (g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物(g)	界面 活性剤(0.02g)	その他 (g)	溶剤 (重量比率)
参考例1	P1(4) P10(6)	I-4(0.2)	DBN(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(8/2)
参考例2	P2(10)	I-7(0.3)	TPI(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(95/5)
参考例3	P3(10)	I-17(0.2)	DIA(0.01)	W-1	-	PGMEA/PGME(5/5)
参考例4	P4(4.5) P13(4.5)	I-13(0.3)	TPI(0.02)	W-1	γ-ブチロ酸 t-Bu(1)	GBL/PGME(8/2)
参考例5	P5(10)	I-21(0.5)	TPI(0.02)	W-2	-	HP/EL(9/1)
参考例6	P6(10)	I-20(1)	DBN(0.02)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例7	P7(10)	I-17(0.1) e1(0.1)	TEA(0.01)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例8	P8(10)	I-2(0.2) e23(0.6)	TBAH(0.01)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例9	P9(10)	III-3(0.1) I-4(0.2)	DBN(0.02)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
参考例10	P10(10)	V-2(0.4)	TPI(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
参考例11	P11(10)	VI-2(0.3)	TPI(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例12	P12(10)	I-14(0.1) II-1(0.1)	DBN(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例13	P13(10)	I-17(0.2) e18(0.05)	TEA(0.01)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
参考例14	P14(10)	I-10(0.2)	TPI(0.02)	W-3	-	GBL/PGME(8/2)
参考例15	P15(10)	I-11(0.15)	TBAH(0.01)	W-4	-	HP/EL(9/1)
実施例16	P16(10)	I-4(0.2) e29(0.2)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例17	P17(10)	I-4(0.1) I-21(0.2) e18(0.1)	TPI(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例18	P17(10)	I-21(0.3) e13(0.1)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例19	P18(10)	I-21(0.4) e1(0.2)	TEA(0.01)	W-4	-	EL/EEP(8/2)
実施例20	P19(10)	I-4(0.1) I-3(0.1)	TPI(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例21	P15(5) P16(5)	I-4(0.1) I-20(0.8)	TPI(0.02)	W-4	-	EL/EEP(8/2)
参考例22	P15(10)	I-1(0.2)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例23	P16(10)	I-4(0.2) e19(0.4)	TBAH(0.03)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
実施例24	P15(5) P16(5)	I-17(0.15) I-20(0.2) e11(0.05)	DBN(0.01) TPI(0.01)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
比較例1	P1(4) P10(6)	PAG-A(0.2)	DBN(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(8/2)
比較例2	P2(10)	I-7(0.3)	TPI(0.02)	-	-	PGMEA/PGME(95/5)

【0172】

(表2の説明)

DBN; 1, 5 - ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノネン

DIA; 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

T P I ; T P I : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

T E A ; トリエタノールアミン

T B A H ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

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 ) ( フッ素及びシリコン系 )

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 )

W 4 ; トロイゾル S - 3 6 6 ( トロイケミカル ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

【 0 1 7 3 】

P G M E A ; 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 ; プロピレングリコールモノメチルエーテル

E L ; 乳酸エチル

E E P ; エチルエトキシプロピオネート

G B L ; - ブチロラクトン

H P ; 2 - ヘプタノン

【 0 1 7 4 】

P A G - A ; トリス ( t - ブチルフェニル ) スルホニウムパーフロロオクタンスルホネート

【 0 1 7 5 】

< 画像評価法 >

( 1 ) D O F ( デフォーカスラチチュード ) 評価

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ブリュワーサイエンス社製反射防止膜 D U V - 4 2 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、 1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、 1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンコーターで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 5 0  $\mu$  m のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通して A r F エキシマレーザーステッパー ( I S I 社製 N A = 0 . 6 ( = 0 . 7 5 、 2 / 3 輪帯照明 ) ) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、 3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。 0 . 1 3  $\mu$  m のラインアンドスペース ( 1 / 1 ) を再現する露光量における 0 . 1 3  $\mu$  m のデフォーカスラチチュードを観察した。

【 0 1 7 6 】

( 2 ) サイドローブマージン評価

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ブリュワーサイエンス社製反射防止膜 D U V - 4 2 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、 1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、 1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンコーターで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 5 0  $\mu$  m のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、透過率 6 % のハーフトーン位相シフトマスクを用いて A r F エキシマレーザーステッパー ( I S I 社製 N A = 0 . 6 ) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、 3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、コンタクトホールパターンを得た。

D u t y 比 1 : 2 のマスクサイズ 0 . 2 0  $\mu$  m の寸法が 0 . 1 8  $\mu$  m のコンタクトホールを開口する露光量を最適露光量 E o p とし、最適露光量よりオーバー露光した際にサイドローブが発生する露光量 E s との関係を用いた以下の式で算出し、サイソローブマージンとした。値が大きいほどサイドローブ耐性が高いことを示す。

サイドローブマージン ( % ) = [ ( E s - E o p ) / E o p ]  $\times$  1 0 0

【 0 1 7 7 】

( 3 ) パーティクル評価

調製した感光性組成物を 4 で 1 週間放置した後、リオン社製パーティクルカウンターに

10

20

30

40

50

てその溶液中に存在する粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以上のパーティクル数をカウントした。

【0178】

【表3】

表3

	DOF ( $\mu\text{m}$ )	サイドローブ マージン (%)	パーティクル
参考例1	0.8	27	<5
参考例2	0.7	23	<5
参考例3	0.7	24	<5
参考例4	0.9	29	<5
参考例5	0.7	25	<5
参考例6	0.7	21	<5
実施例7	0.7	22	<5
実施例8	0.7	22	<5
実施例9	0.7	24	<5
参考例10	0.9	30	<5
参考例11	0.8	27	<5
実施例12	0.7	20	<5
実施例13	0.8	25	<5
参考例14	0.8	26	<5
参考例15	0.7	23	<5
実施例16	0.8	28	<5
実施例17	0.9	30	<5
実施例18	0.8	28	<5
実施例19	0.8	27	<5
実施例20	0.9	30	<5
実施例21	0.9	30	<5
参考例22	0.7	22	<5
実施例23	0.8	26	<5
実施例24	0.8	27	<5
比較例1	0.5	16	<5
比較例2	0.7	12	68

【0179】

表3に示される結果より以下のことが明らかである。

実施例1～24の組成物は、デフォーカスラチチュードが広く、サイドローブ耐性に優れ、パーティクルも発生し難い。

一方、比較例1～2の組成物の場合は、デフォーカスラチチュード、サイドローブ耐性、パーティクルの発生において、実施例の組成物と比較して劣る。

【0180】

【発明の効果】

本発明に係わるポジ型感光性組成物は、輪帯照明を用いた際に高解像力であり、デフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドローブが発生し難く、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難い。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-010287(JP,A)  
特開2000-292926(JP,A)  
特開2000-338679(JP,A)  
特開2001-022070(JP,A)  
特開2000-347409(JP,A)  
特開2001-022072(JP,A)  
特開2001-083695(JP,A)  
特開2001-296659(JP,A)  
特開2001-337448(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18