

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399192号
(P4399192)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/004 503A
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/039 601

請求項の数 3 (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2003-158303 (P2003-158303)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成15年6月3日(2003.6.3)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(65) 公開番号	特開2004-361577 (P2004-361577A)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(43) 公開日	平成16年12月24日(2004.12.24)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
審査請求日	平成18年4月20日(2006.4.20)	(72) 発明者	児玉 邦彦 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 健一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

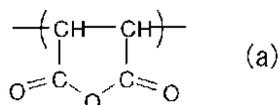
(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び(B) 酸分解性のアセタール基及び3級エステル基の少なくとも1種を有する酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有し、該樹脂(B)が、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造、シリコン原子又はフッ素原子を有し、繰り返し単位(a)を有する樹脂、または、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造又はフッ素原子を有し、ラクトン構造を有する樹脂であることを特徴とする感光性組成物。

【化1】



【請求項2】

化合物(A)がスルホニウム塩化合物であることを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の感光性組成物により感光性膜を形成し、当該感光性膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程等に使用される感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

上記感光性組成物は、活性光線又は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として使用される。

10

このような感光性組成物に於いて、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する種々の酸発生剤が提案されている。

【0003】

特許文献1(WO02/1296)は、保護基を有する樹脂と水溶性置換基を有するスルホニウム塩を用いた化学増幅レジスト組成物が記載されている。

【0004】

しかしながら、未だ不十分な点が多く、種々の改善が望まれている。例えば、口径が大きいウエハを使用する場合、露光後のホットプレートなどによる加熱(PEB)における温度のばらつきが、得られるパターンに影響を及ぼすことがわかってきており、良好なプロファイルとともに、このようなPEB温度依存性を改善することが望まれている。

20

【0005】

【特許文献1】

国際特許公開02/1296号パンフレット

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、250nm以下、特にArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)の露光波長においてPEB温度依存性が小さく良好な感光性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

30

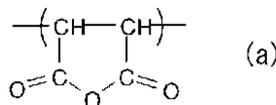
本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

(1) (A)カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物及び(B)酸分解性のアセタール基及び3級エステル基の少なくとも1種を有する酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有し、該樹脂(B)が、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造、シリコン原子又はフッ素原子を有し、繰り返し単位(a)を有する樹脂、または、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造又はフッ素原子を有し、ラクトン構造を有する樹脂であることを特徴とする感光性組成物。

【化2】

40



【0009】

(2) 化合物(A)がスルホニウム塩化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の感光性組成物。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の感光性組成物により感光性膜を形成し、当該感光性膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【0010】

50

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

【0014】

(4) 更に、(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型感光性組成物。

【0015】

(5) 更に、(F)塩基性化合物及び/又は(G)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上記(1)、(2)及び(4)のいずれかに記載の感光性組成物。

【0016】

(6) (F)塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザピシクロ構造、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、アニリン構造及びピリジン構造から選ばれる構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体又は水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体であることを特徴とする上記(5)に記載の感光性組成物。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書における基(原子団)の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

本発明は、上記(1)~(3)に係る発明であるが、それ以外の事項についても記載している。

【0018】

本発明の感光性組成物としては、ポジ型感光性組成物、好ましくはポジ型レジスト組成物が挙げられる。

ポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(A)及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂(B)を含有し、必要に応じて更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(C)を含有する。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0019】

(1) (A)カルボキシル基を有する、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明において使用する、カルボキシル基を有する活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(A)は、パターン形成のための露光に使用される赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光(好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、EUV(13nm)、X線、電子線等の活性光線又は放射線により酸を発生する化合物である。

【0020】

本発明において使用される化合物(A)としては、例えば、少なくとも1つのカルボキシル基を有する、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ニトロベンジルスルホネート化合物があげられる。特に好ましくはスルホニウム塩である。

化合物(A)がアニオン部とカチオン部からなるとき、カチオン部がカルボキシル基を有することが好ましい。

化合物(A)が有する一分子当たりのカルボキシル基の数は、1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

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

【 0 0 2 2 】

化合物 (A) の本発明の組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0 . 1 ~ 2 0 質量%が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量%、更に好ましくは 1 . 0 ~ 1 0 質量%である。

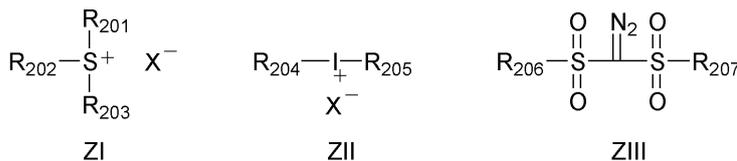
【 0 0 2 3 】

化合物 (A) としては、下記一般式 (Z I) ~ (Z V I) で表される化合物の任意の置換位置にカルボキシル基を含有する基を有する化合物が好ましい。より好ましくは下記一般式 (I) で表される化合物であり、更に好ましくは下記化合物 (Z 1 - 1) ~ (Z 1 - 3) の任意の置換位置にカルボキシル基を含有する基を有する化合物である。

10

【 0 0 2 4 】

【 化 1 】



【 0 0 2 5 】

上記一般式 (Z I) において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表し、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

20

30

【 0 0 2 6 】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 7 】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 5)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 1 4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基(好ましくは炭素数 2 ~ 1 2)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)等を挙げることができる。尚、アリール基、置換基が有するアリール部位及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 1 2)を挙げることがで

50

きる。

【 0 0 2 8 】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げるができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げるができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げるができる。

【 0 0 2 9 】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げるができる。

【 0 0 3 0 】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げるができる。

【 0 0 3 1 】

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げるができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【 0 0 3 2 】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げるができる。

【 0 0 3 3 】

X⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の位がフッ素原子で置換されたアルカン
スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換されたアリールスルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数 4 ~ 8 のパーフロロアルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

【 0 0 3 4 】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

また、R₂₀₁ ~ R₂₀₃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。

R₂₀₁ ~ R₂₀₃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)を挙げるができる。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の具体例としては、後述する化合物(Z 1 - 1)、(Z 1 - 2)、(Z 1 - 3)における対応する基を挙げるができる。

【 0 0 3 5 】

尚、一般式(Z I)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(Z I)で表される化合物のR₂₀₁ ~ R₂₀₃の少なくともひとつが、一般式(Z I)で表され

10

20

30

40

50

るもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0036】

一般式 (ZII) 及び (ZIII) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリアル基又はアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリアル基は、置換基を有していてもよく、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

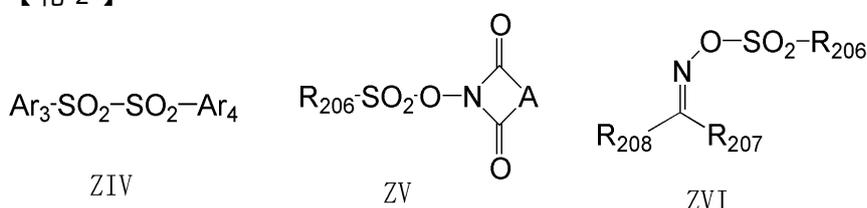
$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、置換基を有していてもよい。好ましいアルキル基として、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アリアル基 (例えば炭素数 6 ~ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。尚、アリアル基については、置換基として更にアルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15) を挙げることができる。

一般式 (ZII) における X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (ZI) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0037】

【化2】



【0038】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリアル基を表す。

R_{206} は、アルキル基又はアリアル基を表す。

R_{207} 及び R_{208} は、各々独立に、アルキル基、アリアル基、シアノ基又はハロアルキル基を表す。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3 、 Ar_4 、 R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} としてのアリアル基は、置換基を有していてもよく、 $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアリアル基と同様のものが挙げられる。

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、 $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基と同様のものが挙げられる。

R_{207} 及び R_{208} としてのハロアルキル基は、上記アルキル基にハロゲン原子が置換したものを挙げることができる。

A としてのアルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

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

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

置換基としては、 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0039】

化合物 (A) として、より好ましくは下記一般式で表される化合物である。

【0040】

【化3】

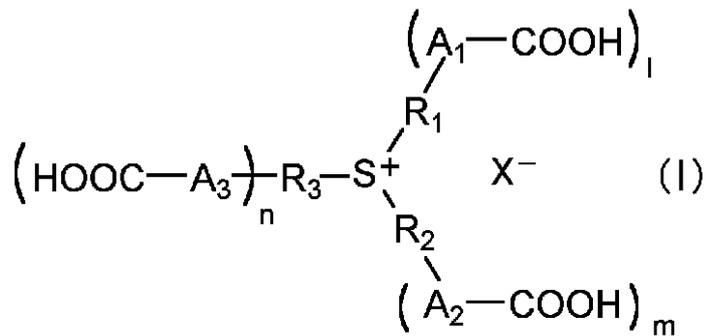
10

20

30

40

50



【0041】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 の内の二つが結合して環形成してもよい。

A_1 、 A_2 及び A_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

l 、 m 及び n は、各々独立に、0～3の整数を表す。但し、 $l + m + n$ は1以上である。

X^- はアニオンを表す。

【0042】

尚、一般式(I)において、例えば、 $-R_1-(A_1-COOH)_1$ は、 R_1 としての一価の基に、1個の $-(A_1-COOH)$ 基が置換していることを意味する。

【0043】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、好ましくは、アリアル基、オキソアルキル基又はアリアルカルボニルメチル基、更に好ましくはフェニル基である。

R_1 、 R_2 及び R_3 としてのアルキル基、アリアル基又はアラルキル基が有してもよい好ましい置換基としては、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を挙げられる。

A_1 、 A_2 及び A_3 は、好ましくは、アリーレン基、鎖中にヘテロ原子を有してもよいアルキレン基、またはこれらの複数が単結合、エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、スルホキシド結合、アミド結合、ウレア結合で連結された基である。

【0044】

R_1 、 R_2 及び R_3 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、また直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、また、アルキレン鎖中にオキソ基を有していてもよい。例えば、炭素数1～20のアルキル基、好ましくは、炭素数1～12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。

アリアル基は、置換基を有していてもよく、炭素数6～14のアリアル基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができ、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

アラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0045】

R_1 、 R_2 及び R_3 としての各基が有してもよい好ましい置換基としては、水酸基、アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20)、ニトロ基、シアノ基、アシル基(好ましくは炭素数2～12)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～12)又はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)を挙げられる。

【0046】

A_1 、 A_2 及び A_3 は、好ましくは、アリーレン基、鎖中にヘテロ原子を有してもよいアルキレン基、またはこれらの複数が単結合、エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、スルホキシド結合、アミド結合、ウレア結合で連結された基である。

10

20

30

40

50

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

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

A_1 、 A_2 及び A_3 としての連結基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 10 である。

【0047】

$l + m + n$ の合計は 1 ~ 3 であり、1 又は 2 が好ましい。

【0048】

X^- としてのアニオンは、例えば、上記一般式 (Z I) 及び (Z I I) における X^- としての非求核性アニオンを挙げることができる。

10

【0049】

一般式 (I) における R_1 、 R_2 及び R_3 の好ましい組み合わせを以下に挙げる。

a) $R_1 \sim R_3$ がすべてアリール基。

b) $R_1 \sim R_3$ の 1 つ又は 2 つがアリール基で、他がアルキル基。

c) R_1 が 2 - アリール - 2 - オキソアルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基。

d) R_1 が 2 - (直鎖、分岐、環状又は多環環状) アルキル - 2 - オキソアルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基。

e) R_1 が 2 - オキソ (単環又は多環) 環状アルキル基であり、 R_2 及び R_3 がアルキル基又はアリール基である。

20

また、a) ~ e) において、 $R_1 \sim R_3$ のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。

【0050】

特に好ましい化合物 (A) として、特に好ましくは下記化合物 (Z 1 - 1)、(Z 1 - 2)、及び (Z 1 - 3) が任意の置換位置にカルボキシル基を有する化合物を挙げることができる。

【0051】

化合物 (Z 1 - 1) は、上記一般式 (Z I) の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

30

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が 2 つ以上のアリール基を有する場合に、2 つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖、分岐又は環状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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

40

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 - から 14)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状アルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の *p*-位に置換していることが好ましい。

50

【0052】

化合物(Z1-2)は、式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

10

【0053】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

20

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

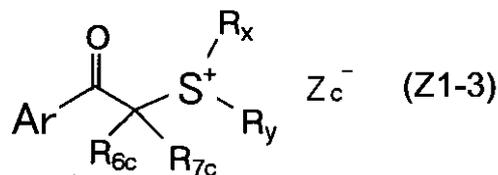
$R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

【0054】

化合物(Z1-3)は、以下の一般式(Z1-3)で表される化合物である。

【0055】

【化4】



30

【0056】

Arは、アリール基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

40

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子又はアルキル基を表す。

Arと R_{6c} とが結合して環形成をしてもよい。

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。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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よく、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。

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

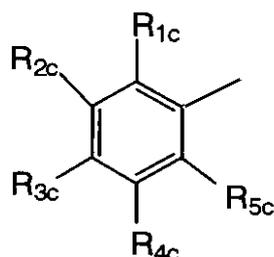
50

【 0 0 5 7 】

Arは、好ましくはフェニル基又はナフチル基であり、特に下記一般式で表される基が好ましい。

【 0 0 5 8 】

【化5】



10

【 0 0 5 9 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個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個の環状アルキル基（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。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

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。

Arとしてのナフチル基が有してもよい置換基としても、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ で表される置換基が好ましい。

【 0 0 6 0 】

30

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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_x 及び R_y 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。

【 0 0 6 1 】

R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

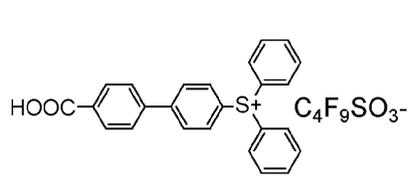
40

【 0 0 6 2 】

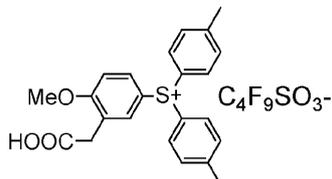
以下に、化合物(A)の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 3 】

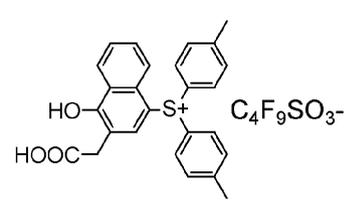
【化6】



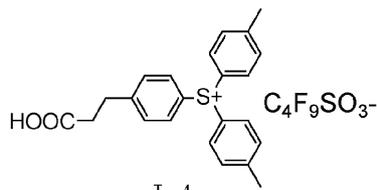
I-1



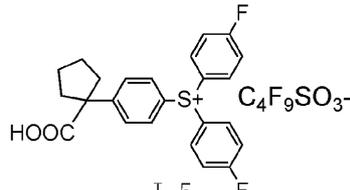
I-2



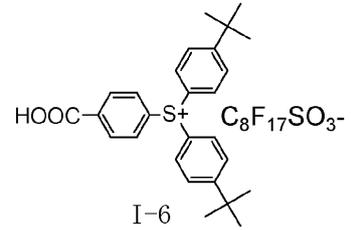
I-3



I-4

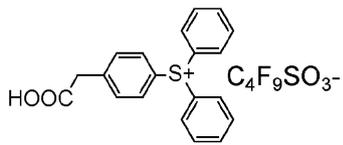


I-5

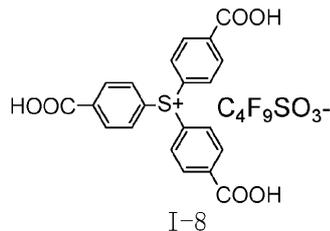


I-6

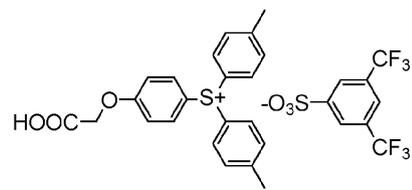
10



I-7

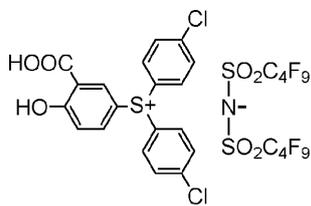


I-8

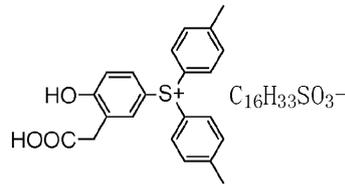


I-9

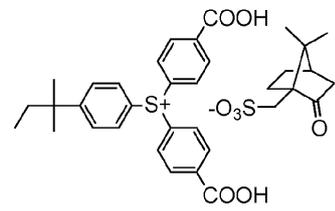
20



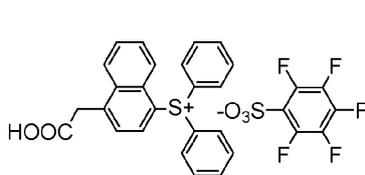
I-10



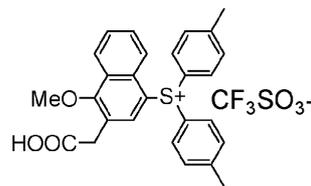
I-11



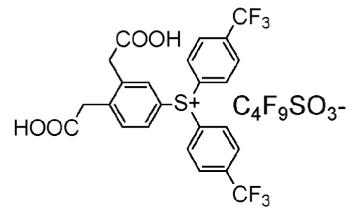
I-12



I-13

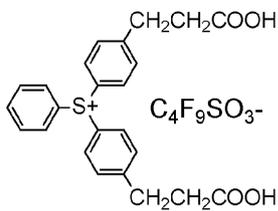


I-14

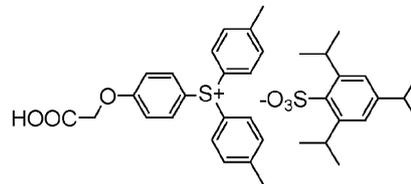


I-15

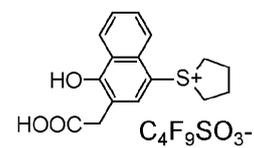
30



I-16



I-17

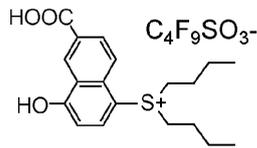


I-18

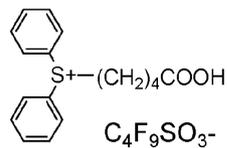
40

【 0 0 6 4 】

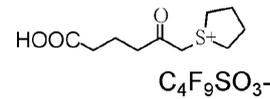
【 化 7 】



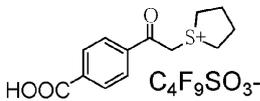
I-19



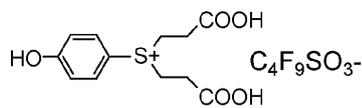
I-20



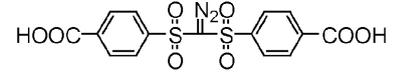
I-21



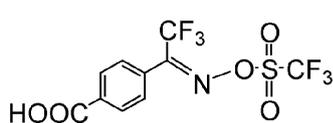
I-22



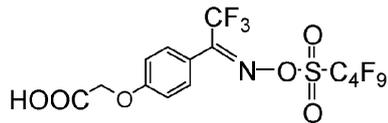
I-23



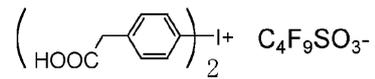
I-24



I-25



I-26



I-27

【 0 0 6 5 】

(併用酸発生剤)

本発明においては、化合物(A)とともに、他の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(光酸発生剤)を併用してもよい。

併用する光酸発生剤の使用量は、モル比(化合物(A)/他の光酸発生剤)で、通常100/0~1/99、好ましくは100/0~5/95、更に好ましくは100/0~20/100である。

併用する他の光酸発生剤は、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。

【 0 0 6 6 】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

また、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。

【 0 0 6 8 】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 0 6 9 】

併用してもよい他の光酸発生剤として、好ましくはカルボキシル基を有さない上記一般式(ZI)~(ZVI)で表される化合物、より好ましくはカルボキシル基を有さない上記化合物(Z1~1)~(Z1-3)である。

【 0 0 7 0 】

併用してもよい他の光酸発生剤として、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【 0 0 7 1 】

10

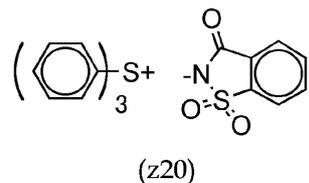
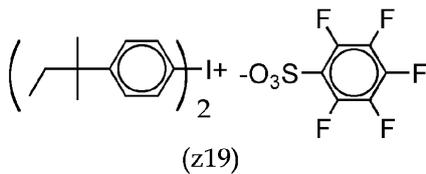
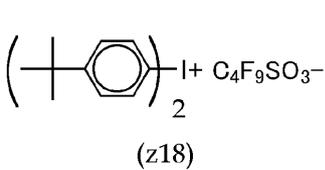
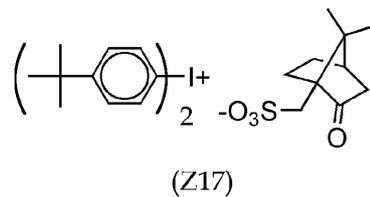
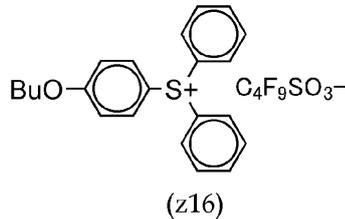
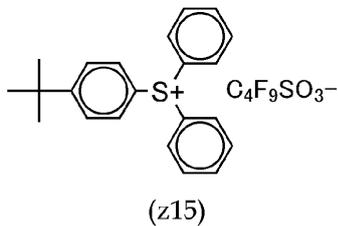
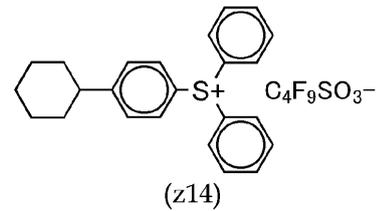
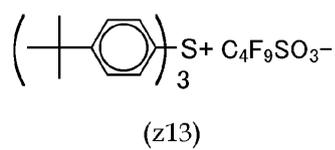
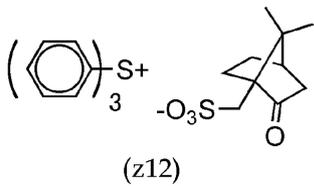
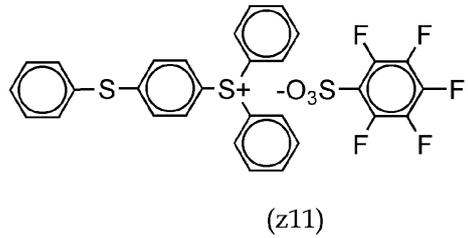
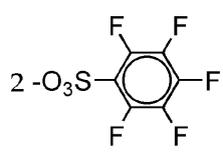
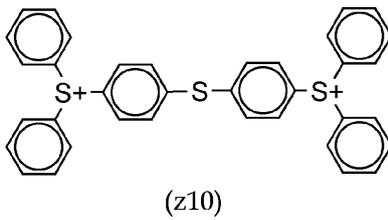
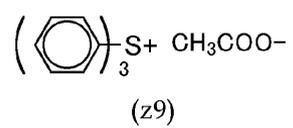
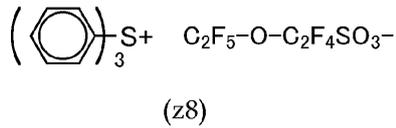
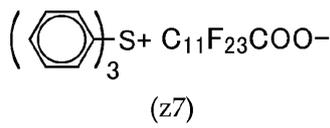
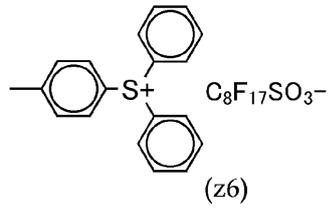
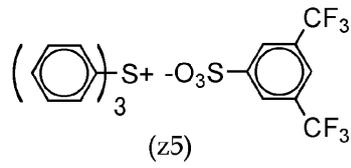
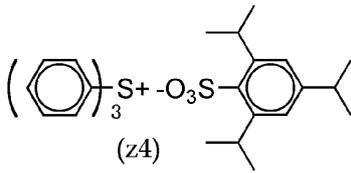
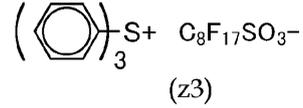
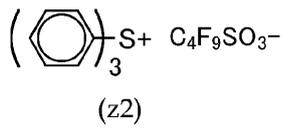
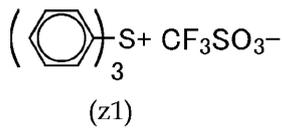
20

30

40

50

【化 8】



【 0 0 7 2 】

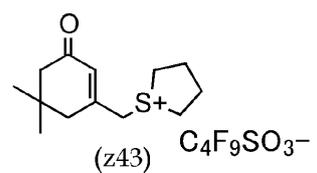
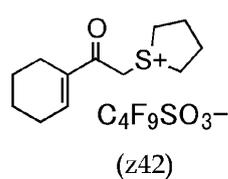
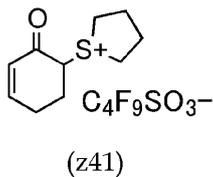
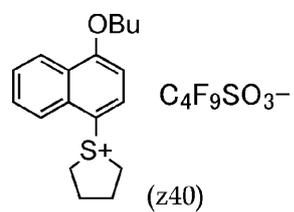
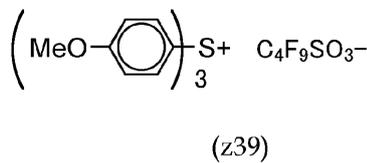
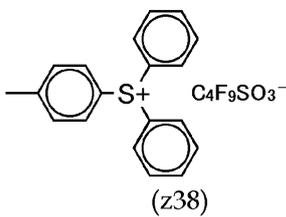
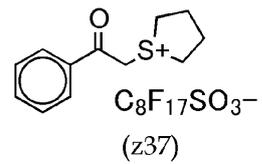
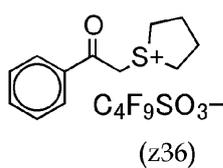
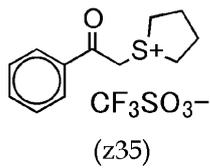
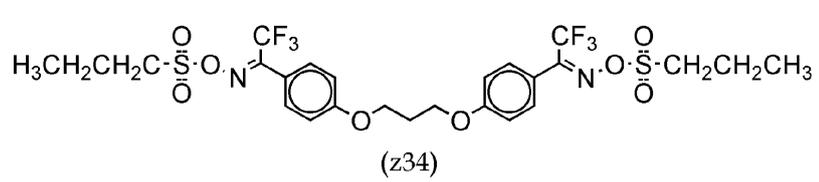
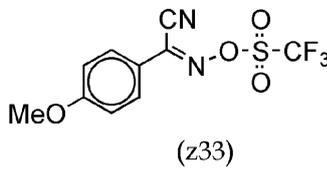
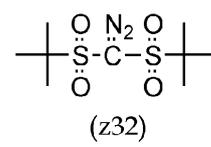
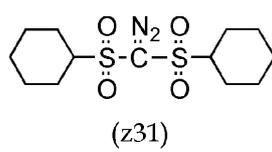
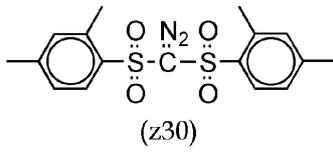
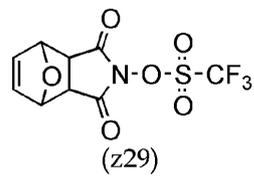
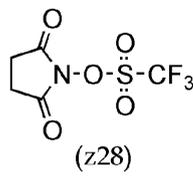
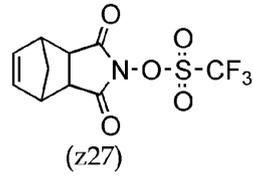
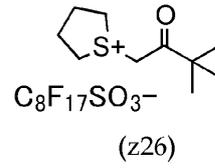
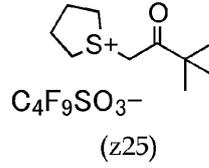
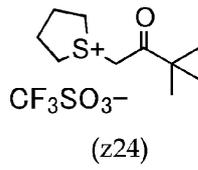
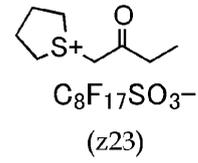
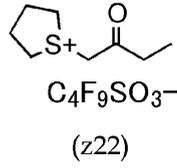
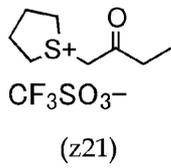
【化 9】

10

20

30

40



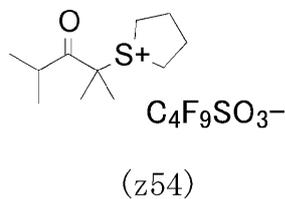
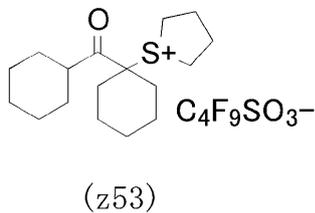
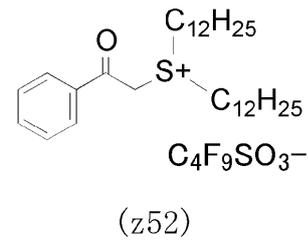
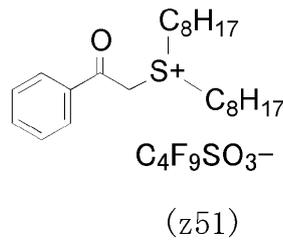
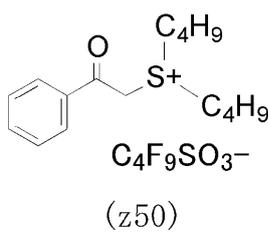
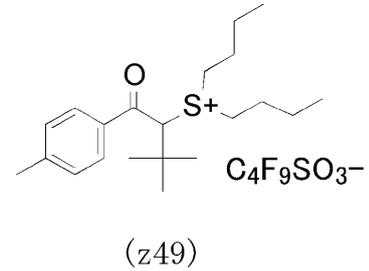
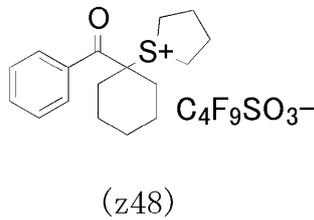
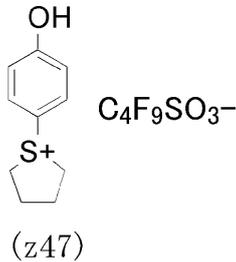
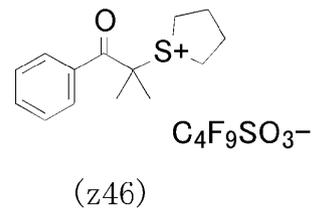
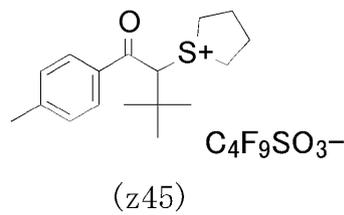
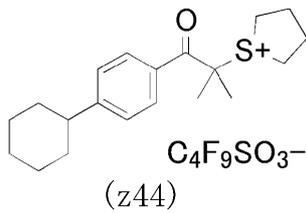
【 0 0 7 3 】
【 化 1 0 】

10

20

30

40



【 0 0 7 4 】

〔 2 〕 (B) 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 (以下、「 (B) 成分」ともいう)

本発明のポジ型感光性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【 0 0 7 5 】

酸で分解し得る基として好ましい基は、 - C O O H 基、 - O H 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は 3 級エステル基である。

【 0 0 7 6 】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に - O H もしくは - C O O H 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 0 . 2 6 1 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) で測定 (2 3) して 1 7 0 A / 秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 3 3 0 A / 秒以上のものである (A はオングストローム) 。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o - , m - , p - ポリ (ヒドロキシスチレン) 及びこれらの共重合体、水素化ポリ (ヒドロキシスチレン) 、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ (ヒドロキシスチレン) 、ポリ (ヒドロキシスチレン) の一部

10

20

30

40

50

、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、
-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシ
スチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0078】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0079】

本発明に用いられる(B)成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0080】

本発明に使用される(B)成分の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0081】

p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、
p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、
m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、
o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、
4-t-ブトキシカルボニルメチルメタクリレート/マレイン酸ジメチル共重合体、
ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0082】

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、
p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、
t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、
スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、
スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、
p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、
t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、

10

20

30

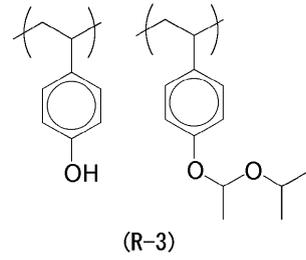
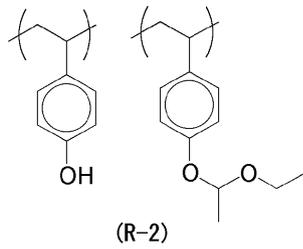
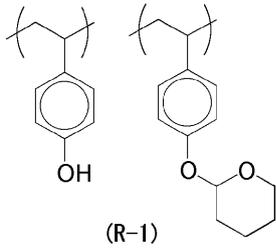
40

50

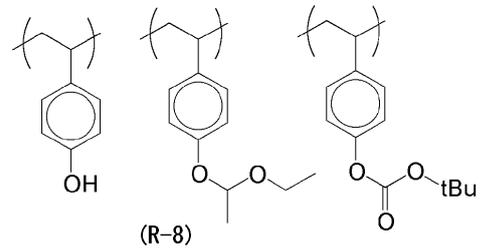
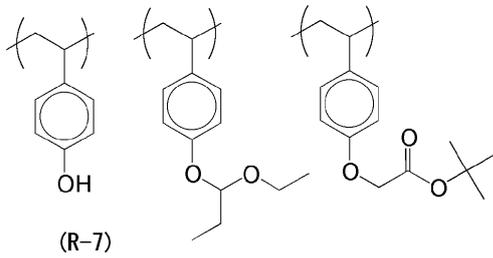
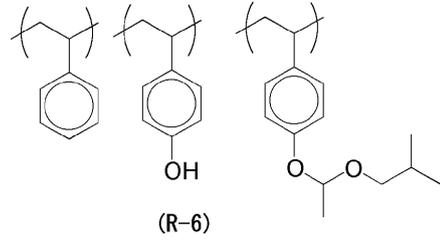
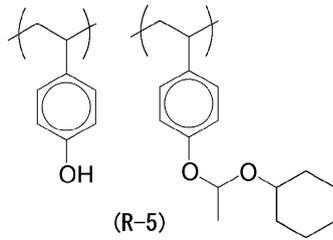
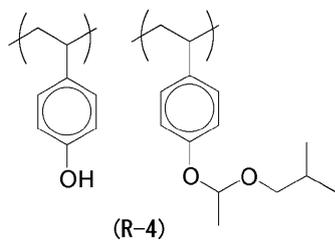
p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン共重合体、

【 0 0 8 3 】

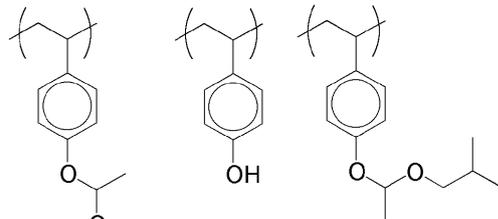
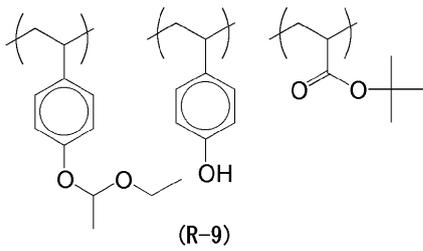
【 化 1 1 】



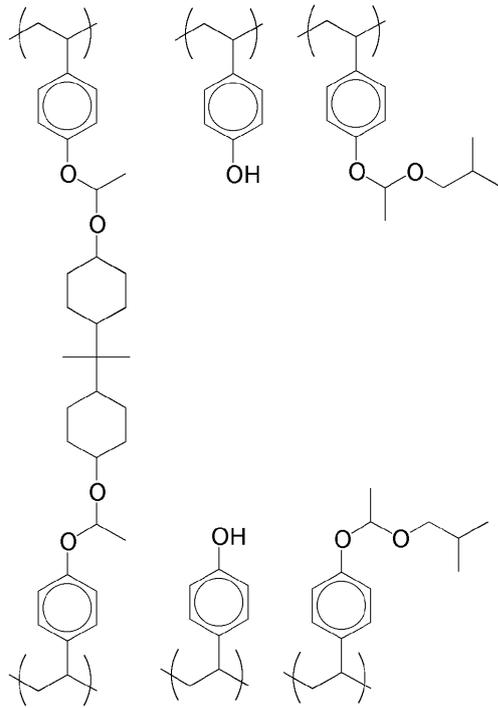
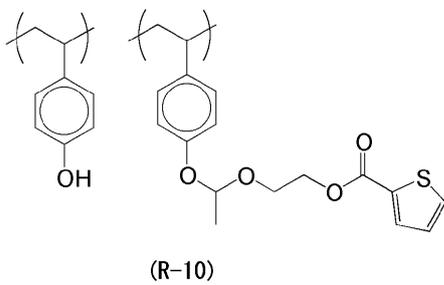
10



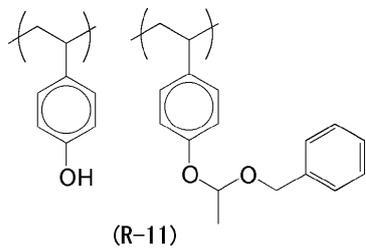
20



30



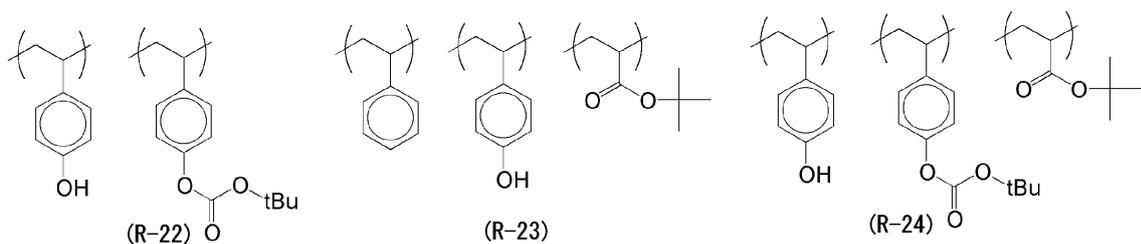
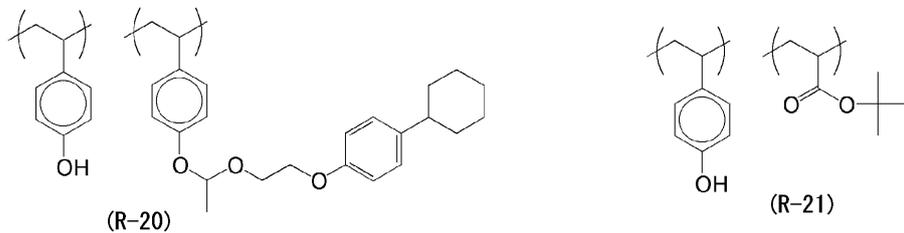
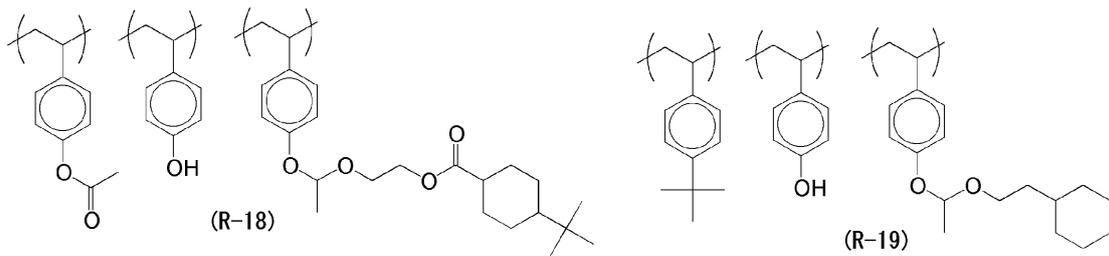
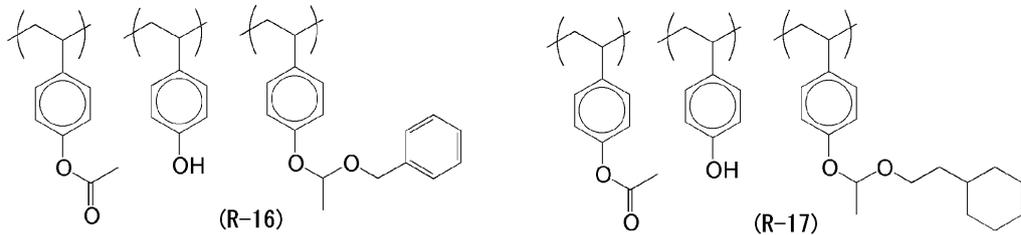
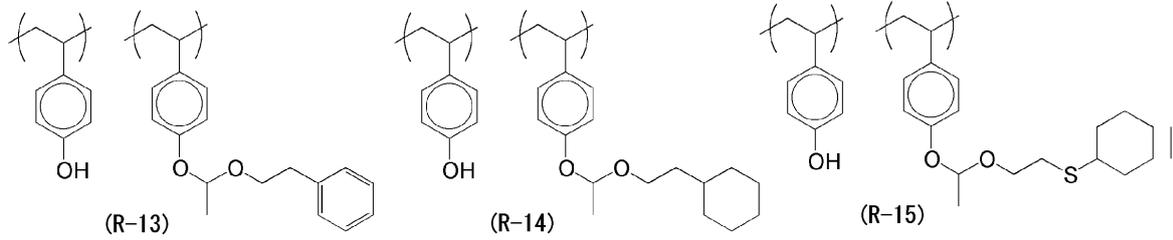
40



【 0 0 8 4 】

【 化 1 2 】

50



【 0 0 8 5 】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

【 0 0 8 6 】

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

【 0 0 8 7 】

本発明のポジ型感光性組成物にArFエキシマレーザー光を照射する場合には、(B)成分の樹脂は、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、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

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、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう)としては、

10

20

30

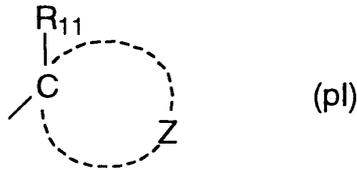
40

50

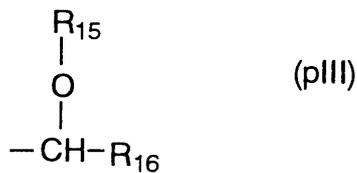
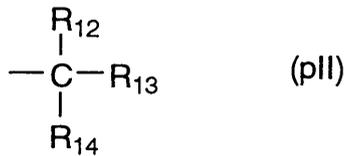
下記一般式 (p I) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

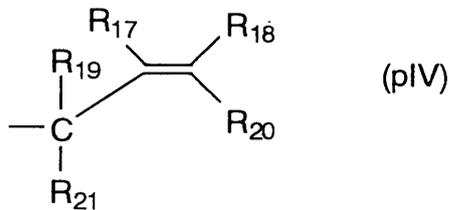
【 化 1 3 】



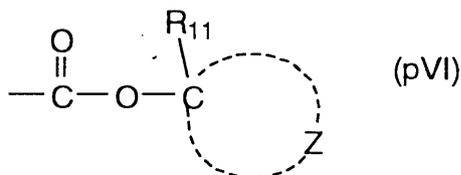
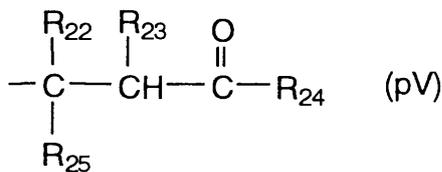
10



20



30



40

【 0 0 9 0 】

(式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル

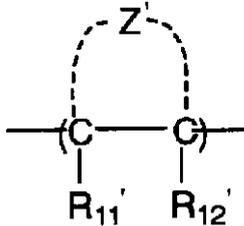
50

基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。))

【0091】

【化14】



(II-AB)

10

【0092】

式(II-AB)中:

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

20

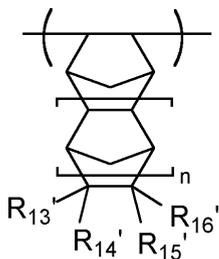
Z' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0093】

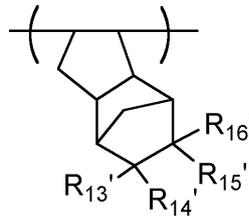
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0094】

【化15】



(II-A)



(II-B)

30

【0095】

式(II-A)、(II-B)中:

40

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

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

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

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

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコ

50

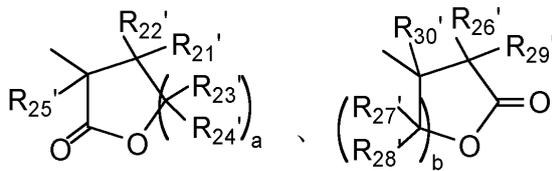
キシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$-Y$ 基；

【0096】

【化16】



10

【0097】

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

【0098】

一般式(pI)~(pVI)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等

20

が挙げられる。
また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0099】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

30

【0100】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0101】

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

40

【0102】

上記樹脂における一般式(pI)~(pVI)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種

50

々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

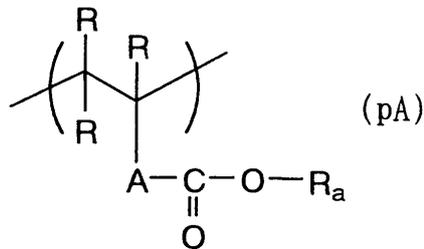
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシル基の水素原子が一般式 (p I) ~ (P V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

【0103】

一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【0104】

【化17】



10

【0105】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

Raは、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0106】

一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位である。

【0107】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

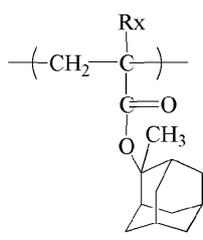
【0108】

【化18】

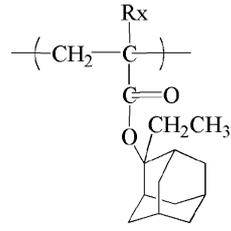
20

30

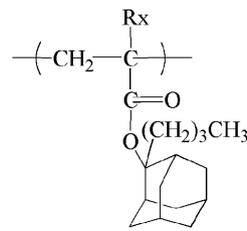
(式中R_xはH、C₂H₅又はCF₃)



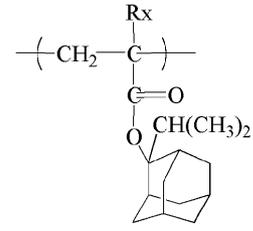
1



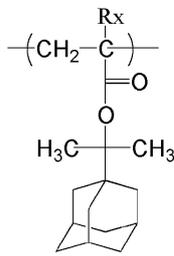
2



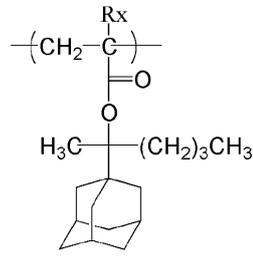
3



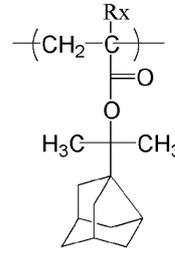
4



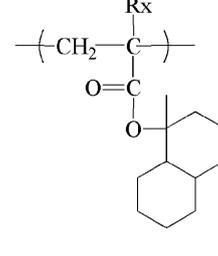
5



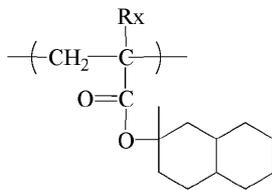
6



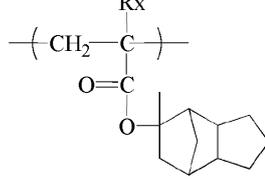
7



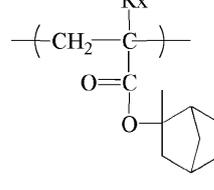
8



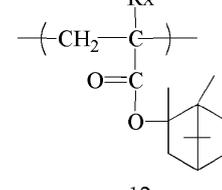
9



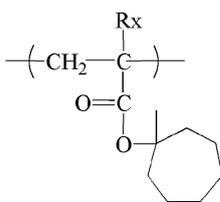
10



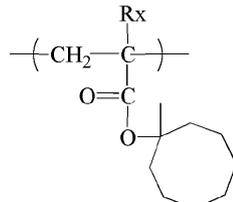
11



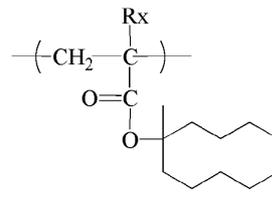
12



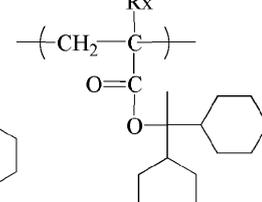
13



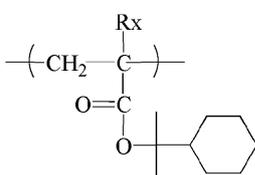
14



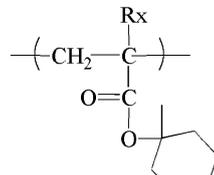
15



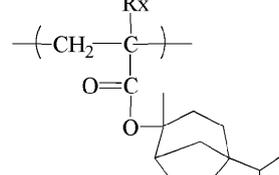
16



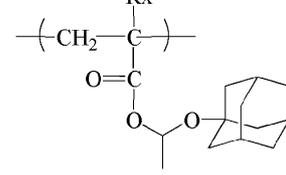
17



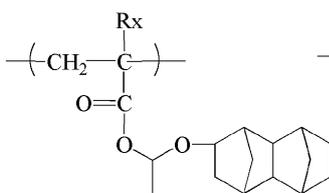
18



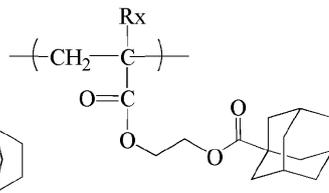
19



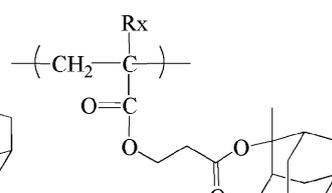
20



21



22



23

【0109】

上記一般式(II-AB)において、R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構

10

20

30

40

50

造を形成するための原子団を表す。

【0110】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0111】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

10

【0112】

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

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (pI) ~ (pVI) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

20

【0113】

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

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

【0114】

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

30

酸分解性基の構造としては、-C(=O)- X_1 - R_0 で表される。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【0115】

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

40

【0116】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0117】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロ

50

ニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

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

【0118】

上記 R_{17}' におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0119】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0120】

上記 A' の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0121】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0122】

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

【0123】

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

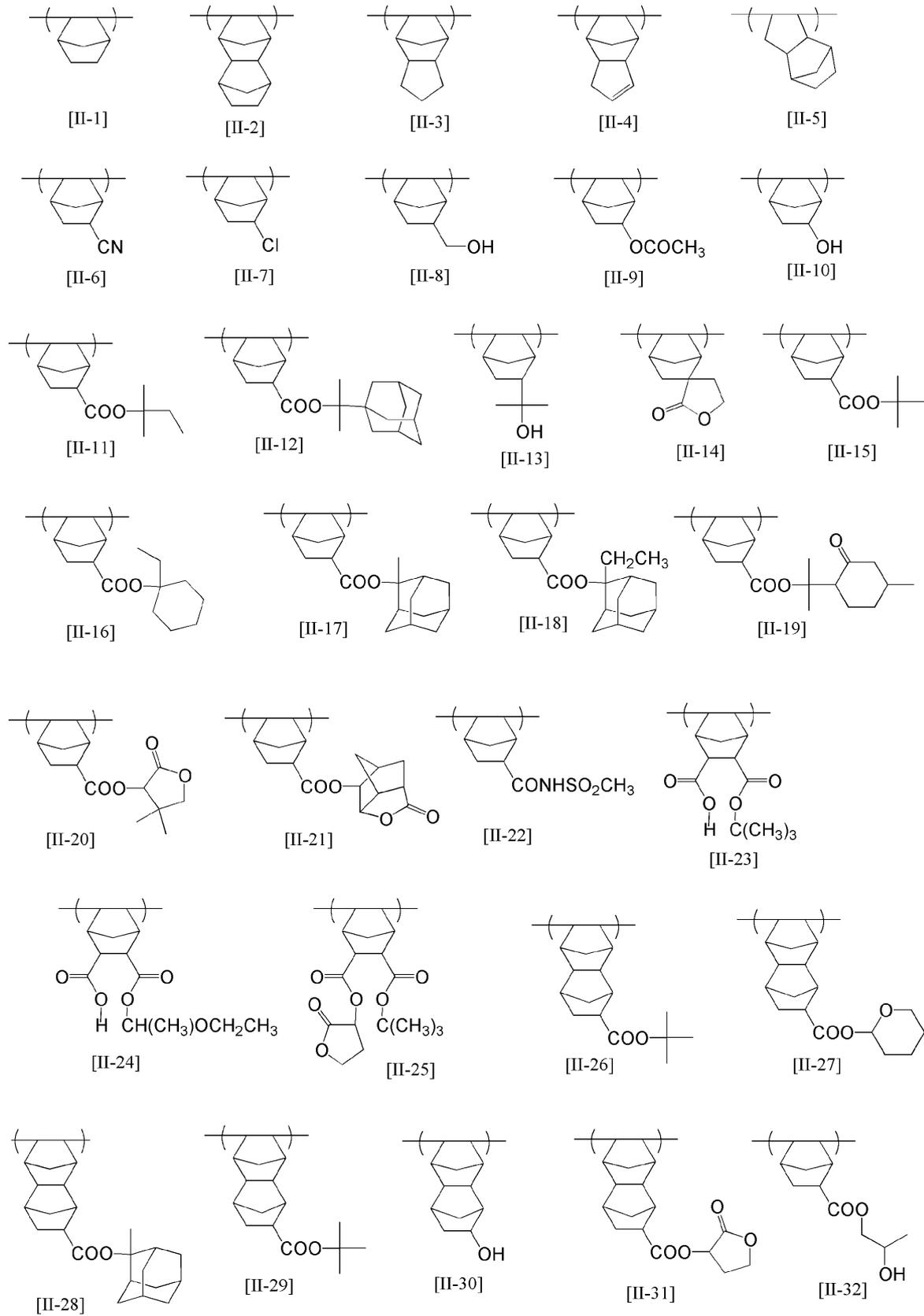
【0124】

【化19】

10

20

30



10

20

30

40

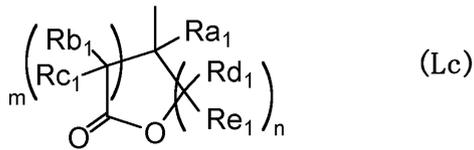
【 0 1 2 5 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、より好ましくは下記一般式(Lc)又は下記一般式(V-1)~(V-5)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

【 0 1 2 6 】

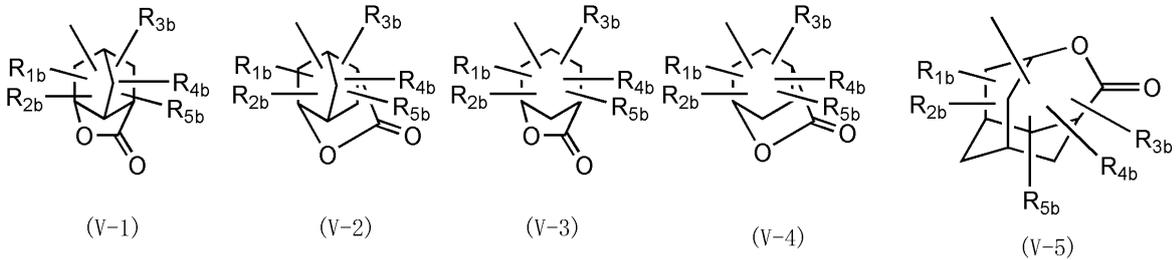
【 化 2 0 】

50



【 0 1 2 7 】

【 化 2 1 】



10

【 0 1 2 8 】

一般式 (L c) 中、 R a ₁ , R b ₁ , R c ₁ , R d ₁ , R e ₁ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 m , n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 m + n は、 2 以上 6 以下である。

【 0 1 2 9 】

一般式 (V - 1) ~ (V - 5) において、 R _{1b} ~ R _{5b} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R _{1b} ~ R _{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

20

【 0 1 3 0 】

一般式 (L c) に於ける R a ₁ ~ R e ₁ のアルキル基及び一般式 (V - 1) ~ (V - 5) に於ける R _{1b} ~ R _{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

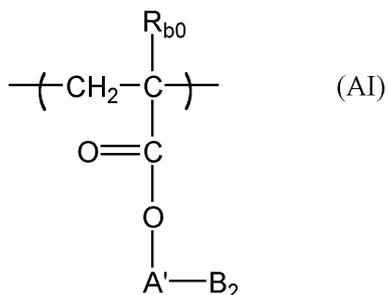
【 0 1 3 1 】

一般式 (L c) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II - A) 又は (II - B) 中の R ₁₃' ~ R ₁₆' のうち少なくとも 1 つが一般式 (L c) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) で表される基を有するもの (例えば - C O O R ₅ の R ₅ が一般式 (L c) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

30

【 0 1 3 2 】

【 化 2 2 】



40

【 0 1 3 3 】

50

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V - 1) ~ (V - 5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

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

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

B_2 は、一般式 (L c) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) のうちのいずれかで示される基を表す。

10

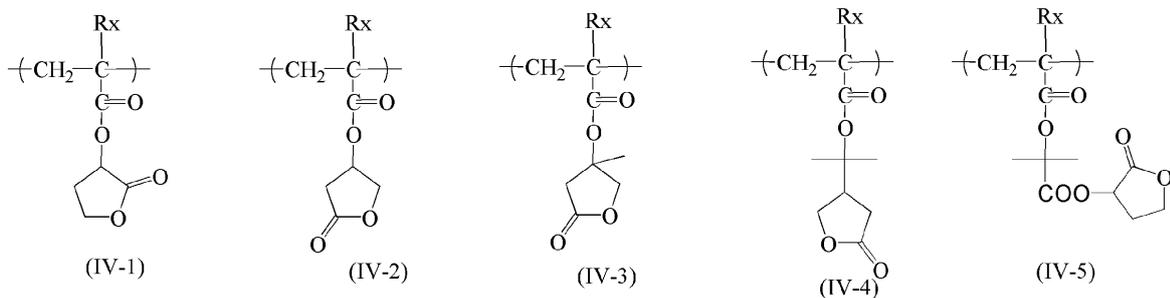
【0134】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

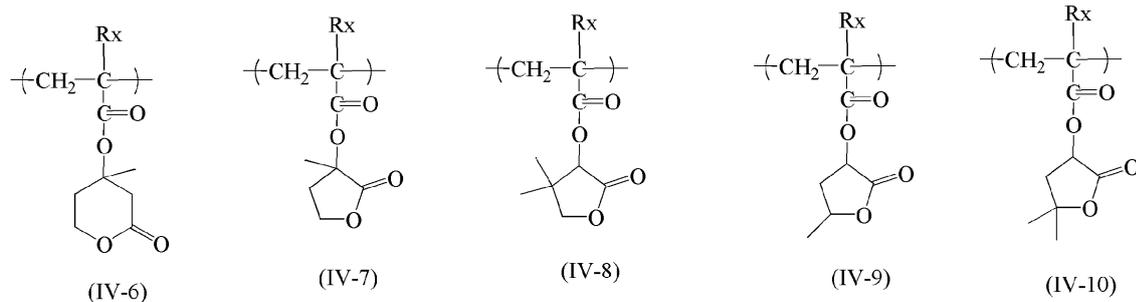
【0135】

【化23】

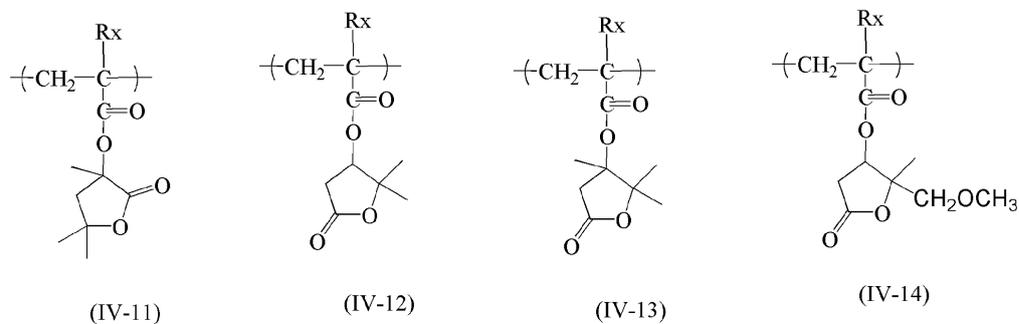
(式中 R_x は H、 CH_3 又は CF_3)



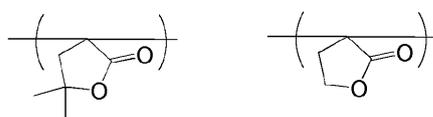
20



30



40

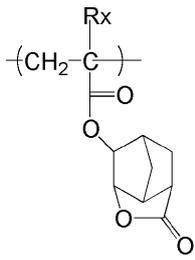


【0136】

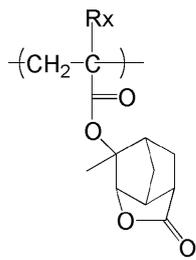
【化24】

50

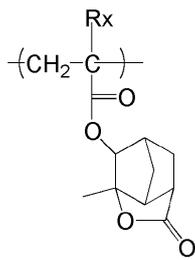
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)



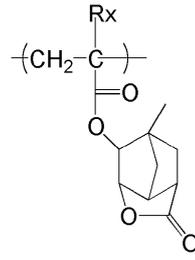
(Ib-1)



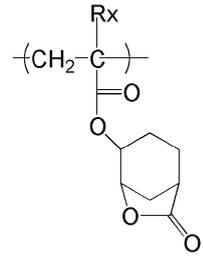
(Ib-2)



(Ib-3)

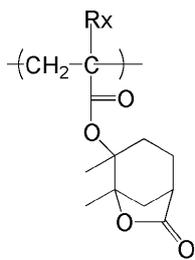


(Ib-4)

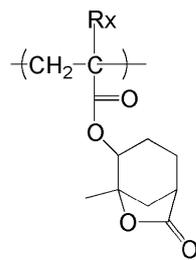


(Ib-5)

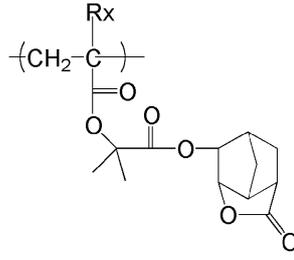
10



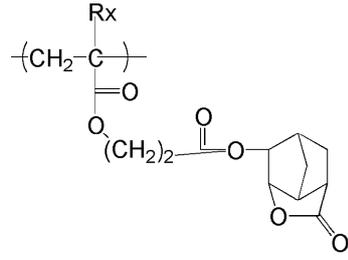
(Ib-6)



(Ib-7)

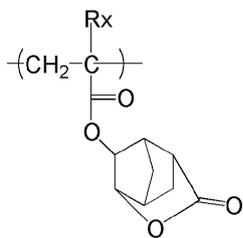


(Ib-8)

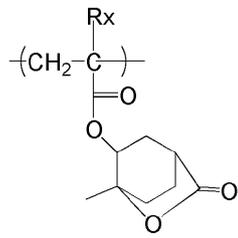


(Ib-9)

20



(Ib-10)



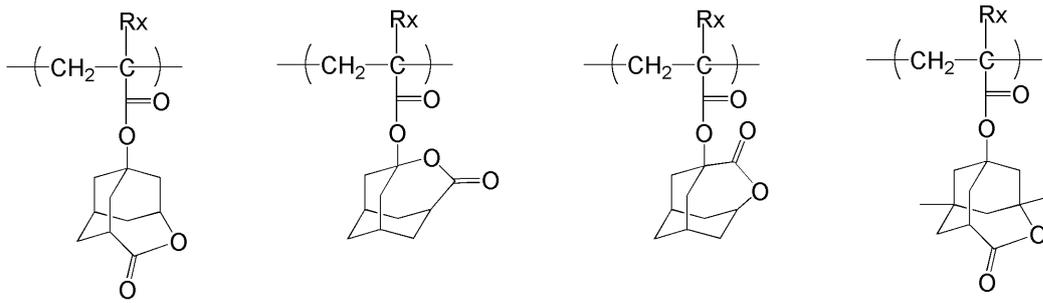
(Ib-11)

30

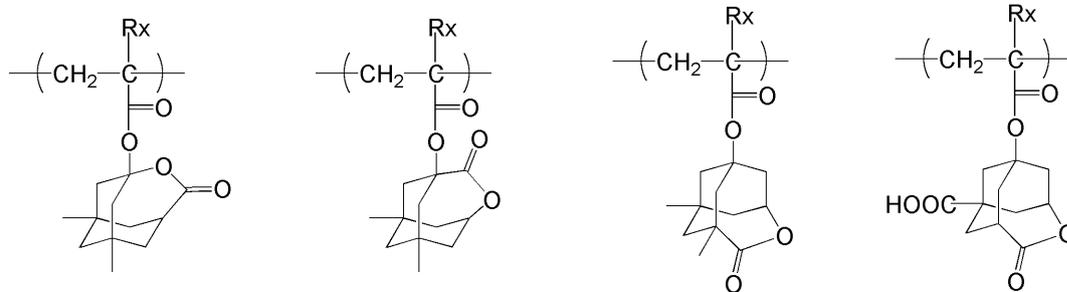
【 0 1 3 7 】

【 化 2 5 】

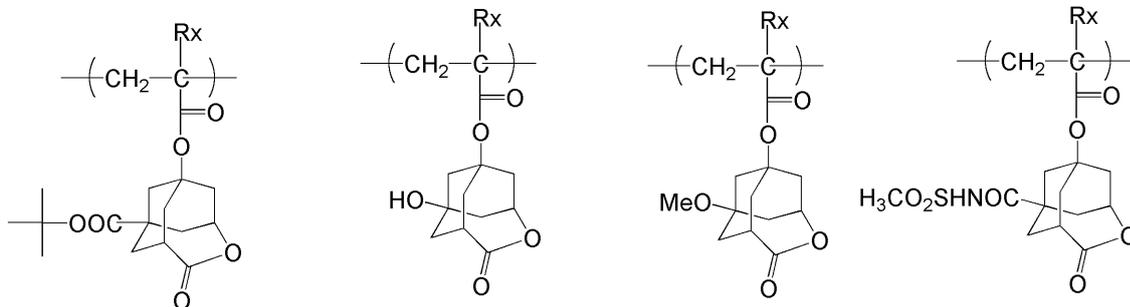
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)



10



20



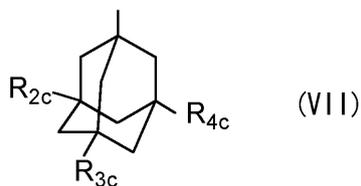
【0138】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

30

【0139】

【化26】



40

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

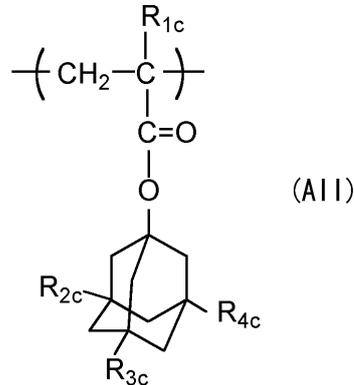
一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は

50

(II - B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (VII) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0143】

【化27】



10

【0144】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

20

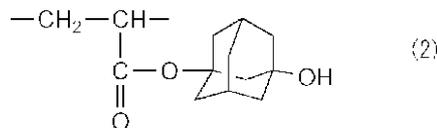
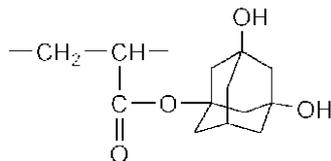
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0145】

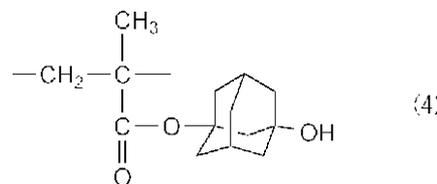
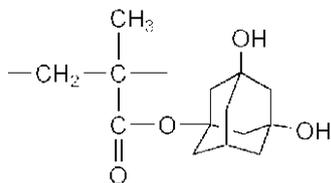
以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0146】

【化28】



30



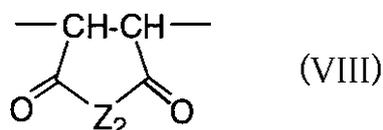
40

【0147】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0148】

【化29】



50

【 0 1 4 9 】

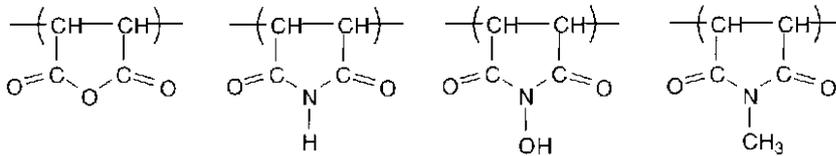
上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【 0 1 5 0 】

上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 5 1 】

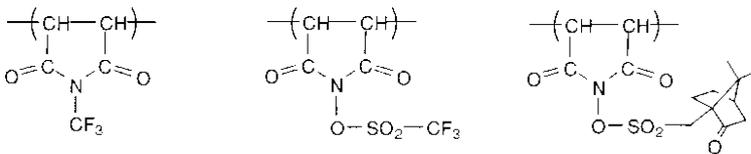
【化 3 0】



10

【 0 1 5 2 】

【化 3 1】



20

【 0 1 5 3 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【 0 1 5 4 】

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

30

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性 (ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり (親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができる。

40

【 0 1 5 5 】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 1 5 6 】

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

50

【0157】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

- (1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)
- (2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型) 但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。
- (3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び (メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

【0158】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 50 モル%、更に好ましくは 25 ~ 40 モル% である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

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

【0159】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0160】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量% 以上であり、好ましくは 30 質量% 以上、さらに好ましくは 40 質量% 以上である。反応温度は 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。

【0161】

本発明の組成物を多層レジストの上層レジストに使用する場合に、(B) 成分の樹脂は、シリコン原子を有することが好ましい。

シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂のいずれも用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する (メタ) アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

【 0 1 6 2 】

本発明のポジ型感光性組成物に F₂ エキシマレーザ光を照射する場合に、(B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、さらに好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ - 2 - プロパノール構造またはヘキサフロロ - 2 - プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に F₂ (1 5 7 n m) 光に対する透明性を向上させることができる。

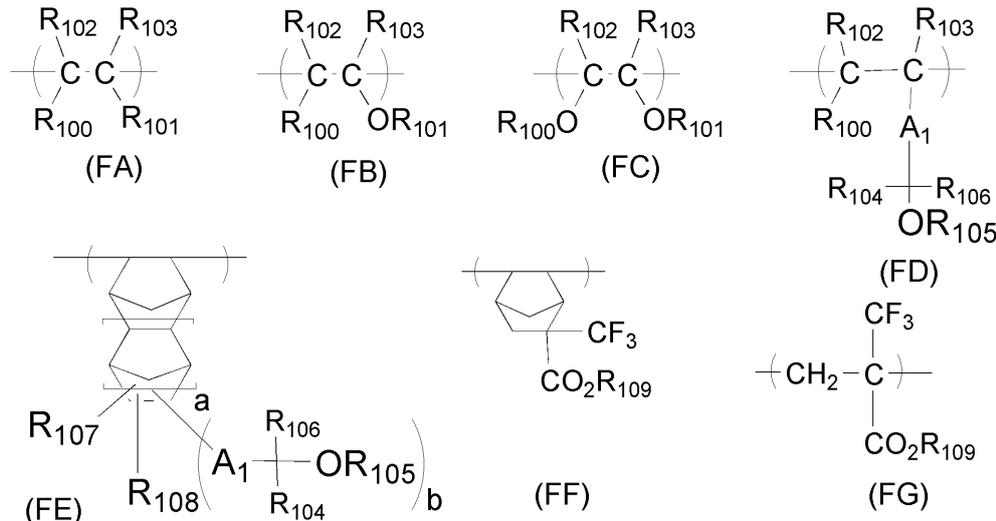
10

【 0 1 6 3 】

(B) 酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式 (FA) ~ (FG) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げるができる。

【 0 1 6 4 】

【 化 3 2 】



20

30

【 0 1 6 5 】

前記一般式中、

R₁₀₀ - R₁₀₃ はそれぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基、フロロアルキル基またはアリール基を表す。

R₁₀₄ および R₁₀₆ はそれぞれ水素原子、フッ素原子またはフロロアルキル基であり、R₁₀₄ および R₁₀₆ の少なくとも一方がフッ素原子またはフロロアルキル基である。R₁₀₄ および R₁₀₆ は好ましくは両方トリフロロメチル基である。

R₁₀₅ は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A₁ は単結合、2 価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-OCO-、-COO-、または -CON(R₂₄)-、およびこれらのうちの複数を含む連結基である。R₂₄ は水素原子またはアルキル基である。

40

R₁₀₇, R₁₀₈ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R₁₀₉ は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、酸の作用により分解する基である。

b は、0、1 又は 2 である。

一般式 (FA) ~ (FG) で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも一つ、好ましくは 3 つ以上のフッ素原子を含む。

【 0 1 6 6 】

上記一般式 (FA) ~ (FG) において、アルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個の

50

アルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3~8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6~20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、*trans*-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されて

10

【0167】

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

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

【0168】

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

20

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

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

【0169】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1~8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペン

30

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

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

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

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

40

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

【0170】

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

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

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基

50

、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

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

【0171】

またこれらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコ

10

キシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

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

【0172】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

20

$R_{36} \sim R_{39}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0173】

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

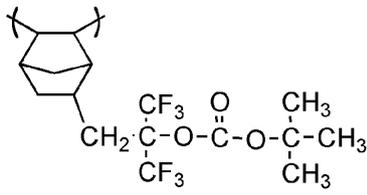
30

【0174】

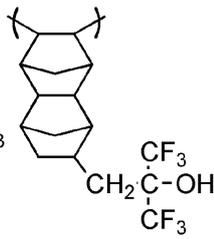
以下に一般式(F A)～(F G)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0175】

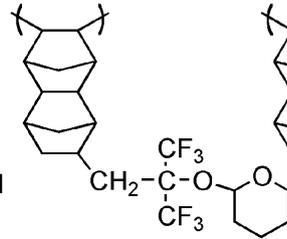
【化33】



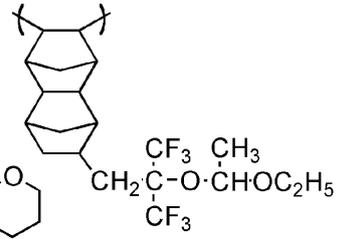
(F-23)



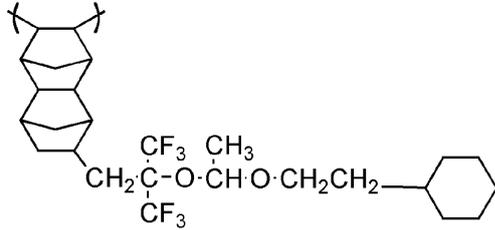
(F-24)



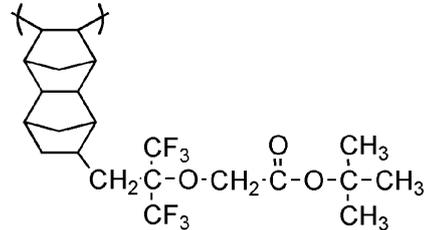
(F-25)



(F-26)

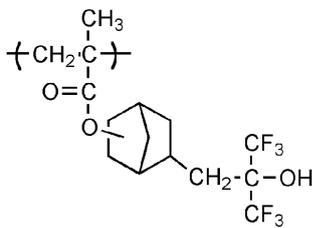


(F-27)

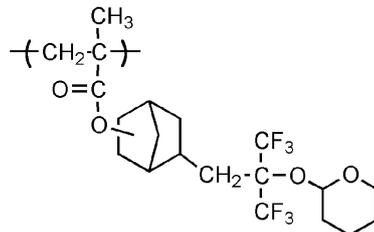


(F-28)

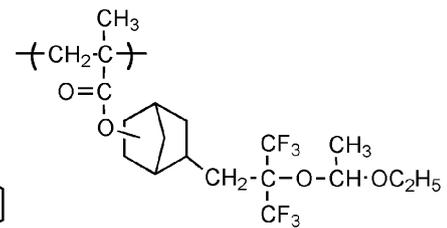
10



(F-29)

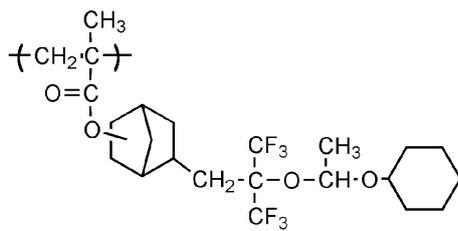


(F-30)

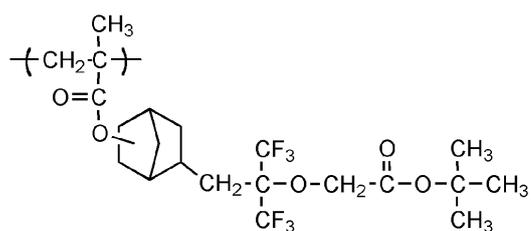


(F-31)

20

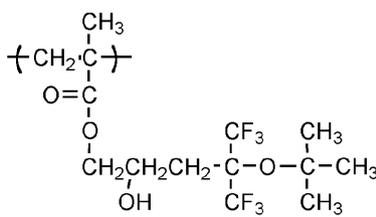


(F-32)

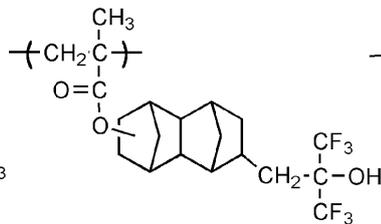


(F-33)

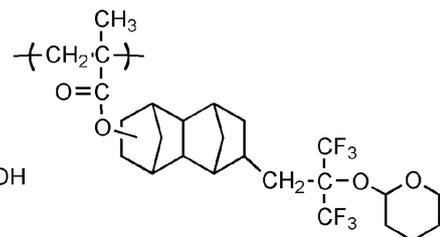
30



(F-34)



(F-35)

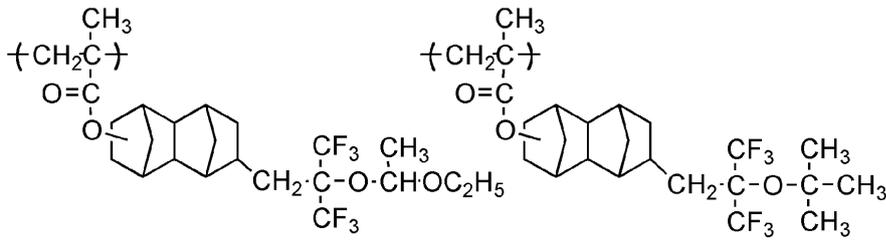


(F-36)

40

【 0 1 7 7 】

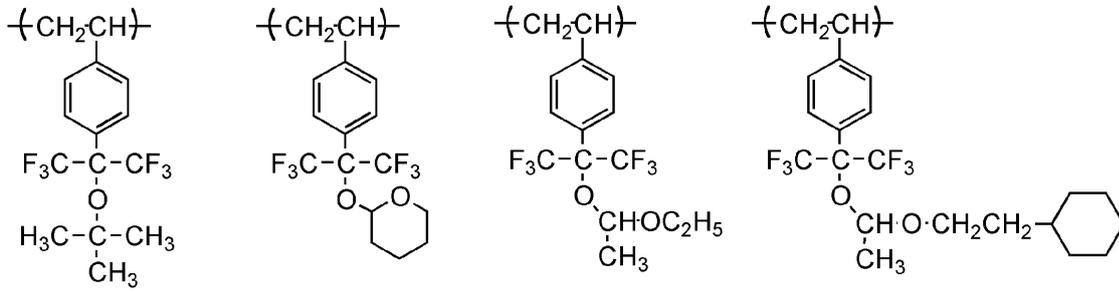
【 化 3 5 】



(F-37)

(F-38)

(F-39)

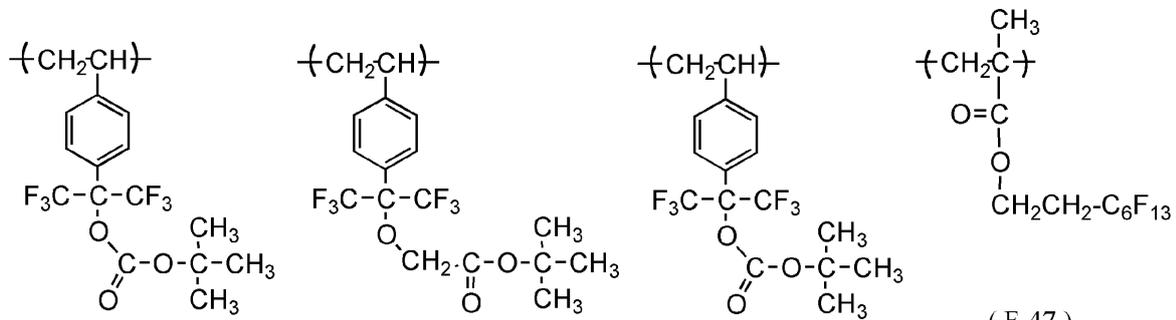


(F-40)

(F-41)

(F-42)

(F-43)

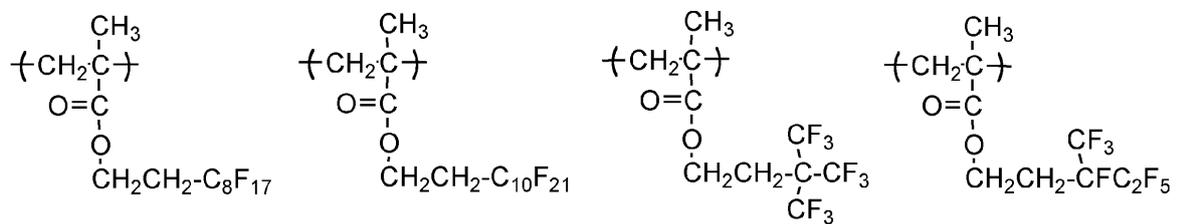


(F-44)

(F-45)

(F-46)

(F-47)



(F-48)

(F-49)

(F-50)

(F-51)

【 0 1 7 8 】

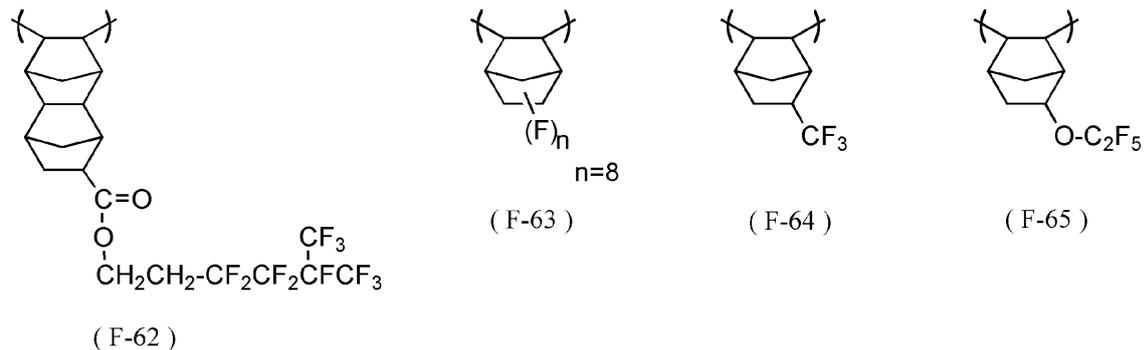
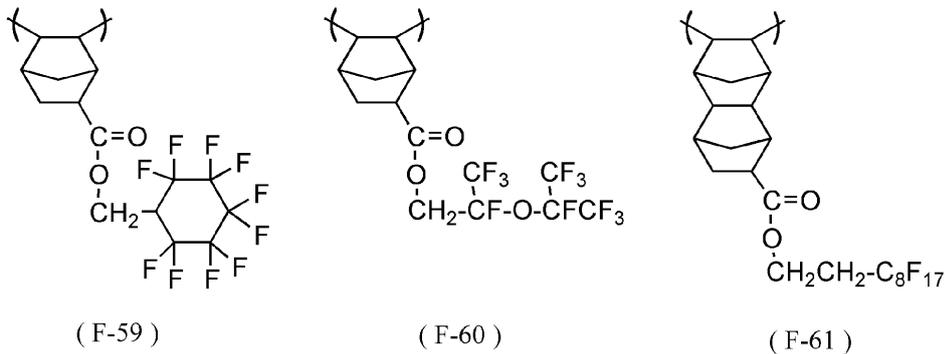
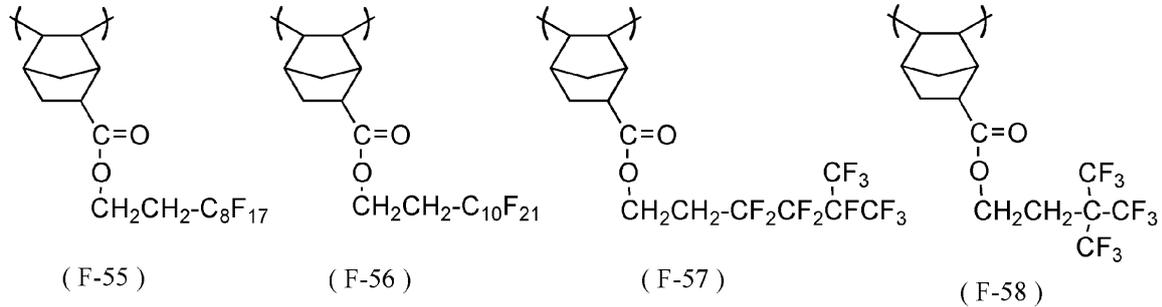
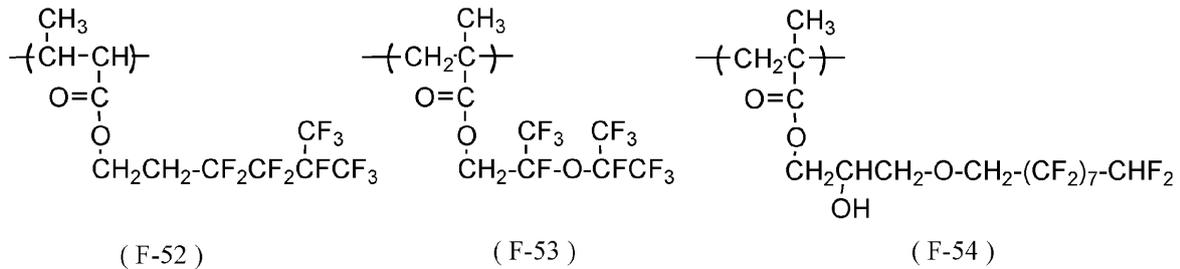
【 化 3 6 】

10

20

30

40



【 0 1 7 9 】

一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰り返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 10 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、更に好ましくは 35 ~ 65 モル% の範囲で使用される。

【 0 1 8 0 】

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

【 0 1 8 1 】

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

【 0 1 8 2 】

10

20

30

40

50

このようなフッ素含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰り返し単位の他に共重合成分として他の繰り返し単位を含有することが好ましい。他の繰り返し単位として好ましいものとしては：

1) 前記一般式 (p I) ~ (p V I) 及び (I I - A B) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [I I - 1] ~ [I I - 32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R_x が C F₃ のものである。

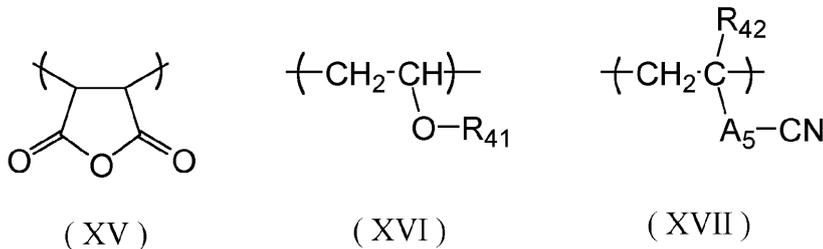
2) 前記一般式 (L c) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 (I V - 1) ~ (I V - 16) の繰り返し単位および (I b - 1) ~ (I b - 11) の繰り返し単位。

3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (X V) (X V I) (X V I I)、具体的には (C - 1) ~ (C - 15) に挙げられる繰り返し単位

が挙げられる。これら他の繰り返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【0183】

【化37】



【0184】

式中、R₄₁はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリアル基を表す。

R₄₂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。

A₅は単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は -O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅- を表す。

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

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

nは0又は1を表し、x、y、zは0~4の整数を表す。

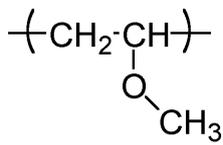
ここで、各置換基の例は、前記一般式 (F A) ~ (F G) の置換基と同様のものがあげられる。

【0185】

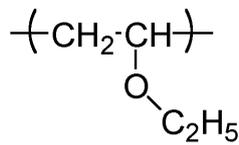
また一般式 (XVI) ~ (XVII) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0186】

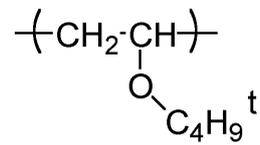
【化38】



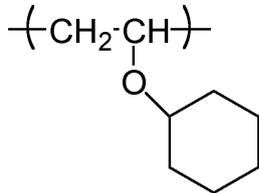
(C-1)



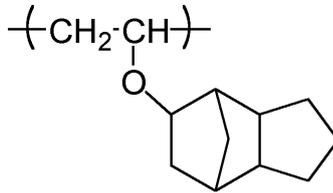
(C-2)



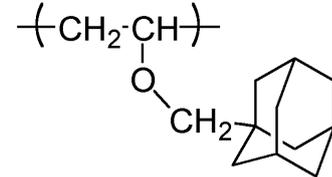
(C-3)



(C-4)

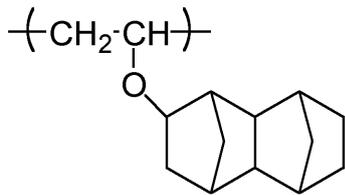


(C-5)

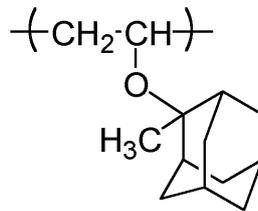


(C-6)

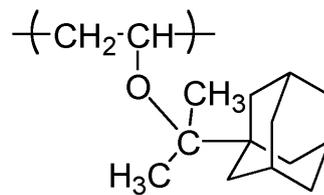
10



(C-7)

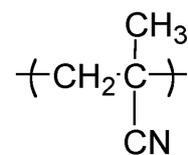


(C-8)

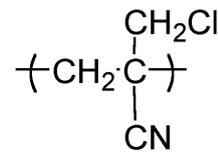


(C-9)

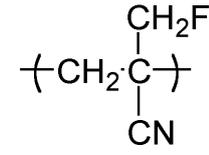
20



(C-10)

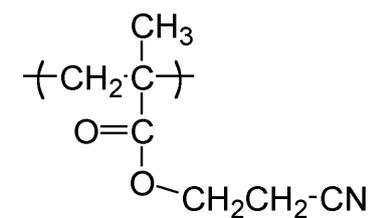


(C-11)

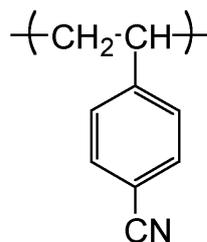


(C-12)

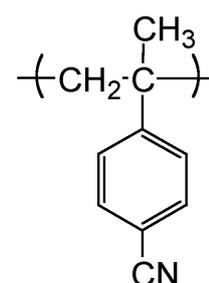
30



(C-13)



(C-14)



(C-15)

40

【 0 1 8 7 】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位等その他繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~ 60 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% の範囲で使用される。

50

【0188】

(B) 酸分解性樹脂としてのフッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

【0189】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0190】

本発明に係る(B)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0191】

本発明の感光性組成物において、本発明に係わる(B)成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0192】

(3)(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(C)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)

(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物としては、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好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系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。

本発明の感光性組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【0193】

溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【0194】

以下に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。

【0195】

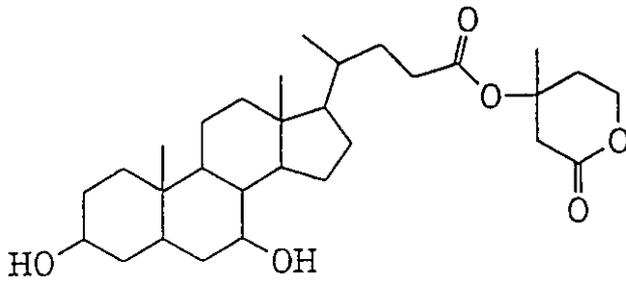
【化39】

10

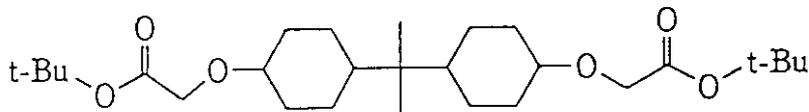
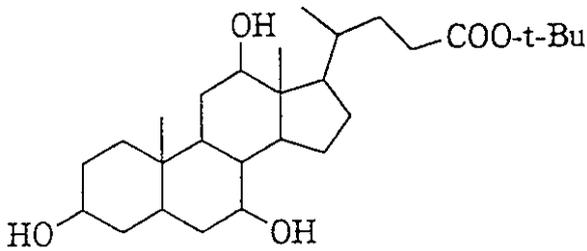
20

30

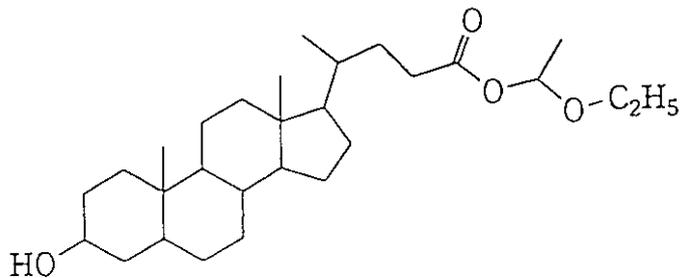
40



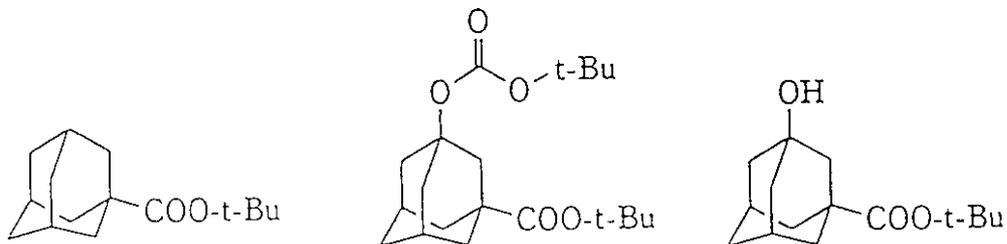
10



20



30



【0196】

40

〔4〕(D) アルカリ現像液に可溶性樹脂(以下、「(D)成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう)

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で測定(23)して20 /秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 /秒以上のものである(はオングストローム)。

【0197】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミ

50

ド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*-アルキル化物（例えば、5～30モル%の*O*-メチル化物、*O*-（1-メトキシ）エチル化物、*O*-（1-エトキシ）エチル化物、*O*-2-テトラヒドロピラニル化物、*O*-（*t*-ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくは*O*-アシル化物（例えば、5～30モル%の*o*-アセチル化物、*O*-（*t*-ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、*o*-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体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。

【0198】

10

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*-アルキル化、もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、*o*-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0199】

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは5000～10000である。

20

【0200】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明におけるこれらの（D）アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全組成物の固形分に対し、40～97質量%、好ましくは60～90質量%である。

【0201】

〔5〕（E）酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤（以下「（E）成分」或いは「架橋剤」ともいう）

30

本発明のネガ型感光性組成物には、架橋剤が使用される。

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶性樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の（1）～（3）が好ましい。

（1）フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

（2）*N*-ヒドロキシメチル基、*N*-アルコキシメチル基、*N*-アシルオキシメチル基を有する化合物。

（3）エポキシ基を有する化合物。

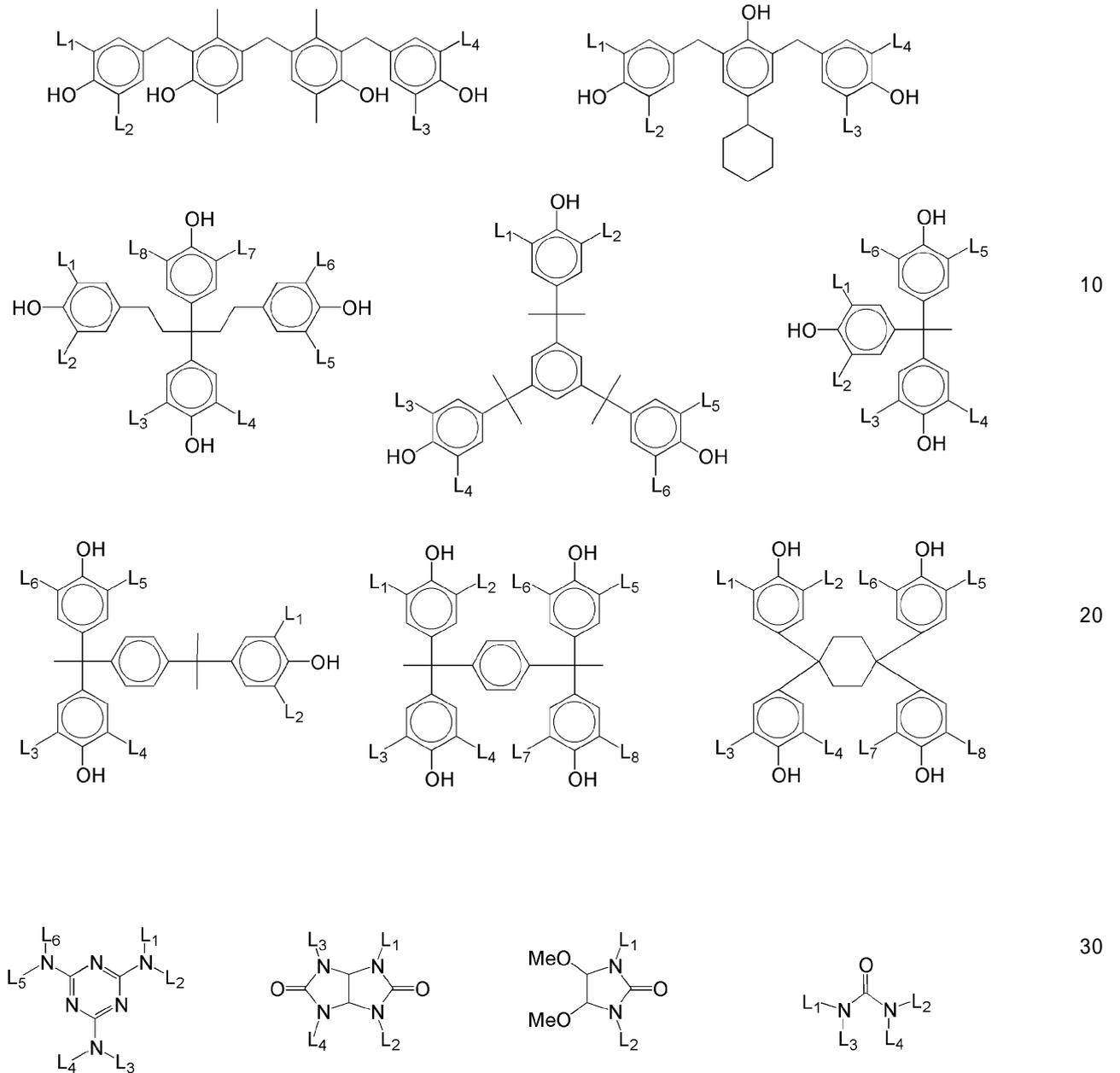
アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

40

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0202】

【化40】



【0203】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6個のアルキル基を示す。)

【0204】

架橋剤は、感光性組成物の固形分中、通常3～70質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。

【0205】

<その他の成分>

〔6〕(F)塩基性化合物

本発明の感光性組成物は、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、(F)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。

【0206】

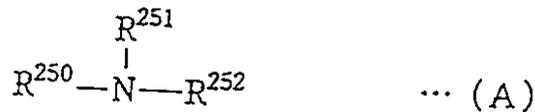
【化41】

10

20

30

40



【0207】

ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20アミノアルキル基、炭素数1～20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 R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

10

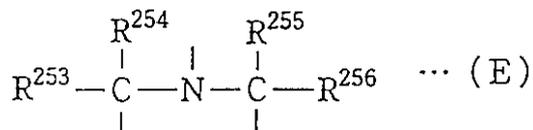
また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0208】

【化42】



20



【0209】

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

30

【0210】

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、更に好ましい化合物として、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、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

40

【0211】

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]ウンデカー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-

50

ドニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェ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(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等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。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

10

【0212】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5質量%である。即ち、添加効果を十分得る上で、0.001質量%以上が好ましく、感度、非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0213】

〔7〕(G)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

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

20

本発明の感光性組成物がフッ素及び/又はシリコン系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。

これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

40

【0214】

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

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合してい

50

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

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0215】

フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の使用量は、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質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0216】

〔8〕(H)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、 γ -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。

【0217】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、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、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

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

10

20

30

40

50

ラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0218】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%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。

【0219】

<その他の添加剤>

本発明の感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(G)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。

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は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)成分の樹脂又は(D)成分の樹脂に対して2~50質量%であり、さらに好ましくは5~30質量%である。現像残渣、現像時にパターン変形の点で、50質量%以下が好ましい。

【0220】

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。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサノカルボン酸、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。

【0221】

本発明においては、上記(G)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アルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル類、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、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤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。

【0222】

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。

例えば、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活性光線、放射線を照射し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なパターンを得ることができる。活性光線、放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーが最も好ましい。

【0223】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液と

10

20

30

40

50

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。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量% である。

10

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

【0224】

【実施例】

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

【0225】

<化合物(A)の合成例>

化合物(I-1)の合成

五酸化ニリン 28.4 g をメタンスルホン酸 28.4 g に溶解させこれにジフェニルスルホキシド 40.5 g、4-フェニル安息香酸 43.6 g を加え 50 °C で 12 時間反応させた。放冷後、反応液を氷 3 L に注ぎ析出した粉体を取り除いた後、水相を酢酸エチル 1 L で 2 回洗浄した。水相にヨウ化カリウム 33.2 g の水溶液を添加すると、油状物質が沈殿した。上層の水をデカンテーションで除き、得られた油状物質をアセトン 500 mL に溶解させた。これを酢酸エチル 4 L に加えると粉体が析出してきた。これをろ取、乾燥すると化合物(I-1)のカチオンのヨウ化物が 17.5 g 得られた。このヨウ化物 15.3 g をメタノール 250 mL に溶解させ、これに酸化銀 7.3 g を加えて 3 時間攪拌した。銀化合物をろ過で除いた後、ろ液に塩酸 10 mL およびノナフロブタンスルホン酸カリウム 10.7 g を加えた。反応液に酢酸エチルを加え、不溶物をろ過で除き、酢酸エチル溶液を水洗した。有機相を濃縮すると化合物(I-1)が 15.4 g 得られた。

20

【0226】

化合物(I-2)の合成

五酸化ニリン 8.5 g をメタンスルホン酸 8.5 g に溶解させこれに *p*-トリルスルホキシド 13.8 g、2-メトキシフェニル酢酸 1.1 g を加え 50 °C で 5 時間反応させた。放冷後、反応液を氷 500 mL に注ぎ、水相を酢酸エチル 500 mL で 2 回洗浄した。水相にヨウ化カリウム 100 g の水溶液を添加した。これをクロロホルムで抽出し、有機相を濃縮した得られた粗生成物をアセトンに溶解させこれを酢酸エチル/ヘキサン(1/1) 2.5 L に加えると粉体が析出してきた。これをろ取、乾燥すると化合物(I-2)のカチオンのヨウ化物 7.5 g 得られた。このヨウ化物 5.0 g をアセトニトリル/水(2/1) 100 mL に溶解させ、これに酢酸銀 1.8 g を加えて 30 分攪拌した。銀化合物をろ過で除いた後、ノナフロブタンスルホン酸カリウム 3.6 g をアセトニトリル/水(2/1) 100 mL に溶解させたものを加えた。反応液を濃縮した後これに酢酸エチルを加えて溶解させ、酢酸エチル溶液を水で 3 回洗浄した。有機相を濃縮すると化合物(I-2)が 5.3 g 得られた。

30

40

【0227】

<樹脂(B)の合成>

合成例 1 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを 55/45 の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン = 5/5 に溶解し、固形分濃度 20% の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬製 V-65 を 2 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 60 °C に加熱したメチルエチルケトン 10 mL に

50

滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

C^{13} NMRから求めたポリマー組成比は46/54であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は10700であった。

【0228】

上記合成例1と同様に樹脂(2)~(12)及び(26)~(31)を合成した。

【0229】

合成例2 樹脂(13)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60質量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂(13)を得た。

得られた樹脂(13)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8300(質量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸tブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル/無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は42/8/50であることを確認した。

【0230】

合成例2と同様に樹脂(14)~(19)を合成した。

【0231】

合成例3 樹脂(20)の合成(ハイブリッド型)

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

得られた樹脂(20)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(質量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/tブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0232】

合成例3と同様に樹脂(21)~(25)を合成した。

【0233】

以下、樹脂(1)~(31)の構造及び分子量を示す。

【0234】

【化43】

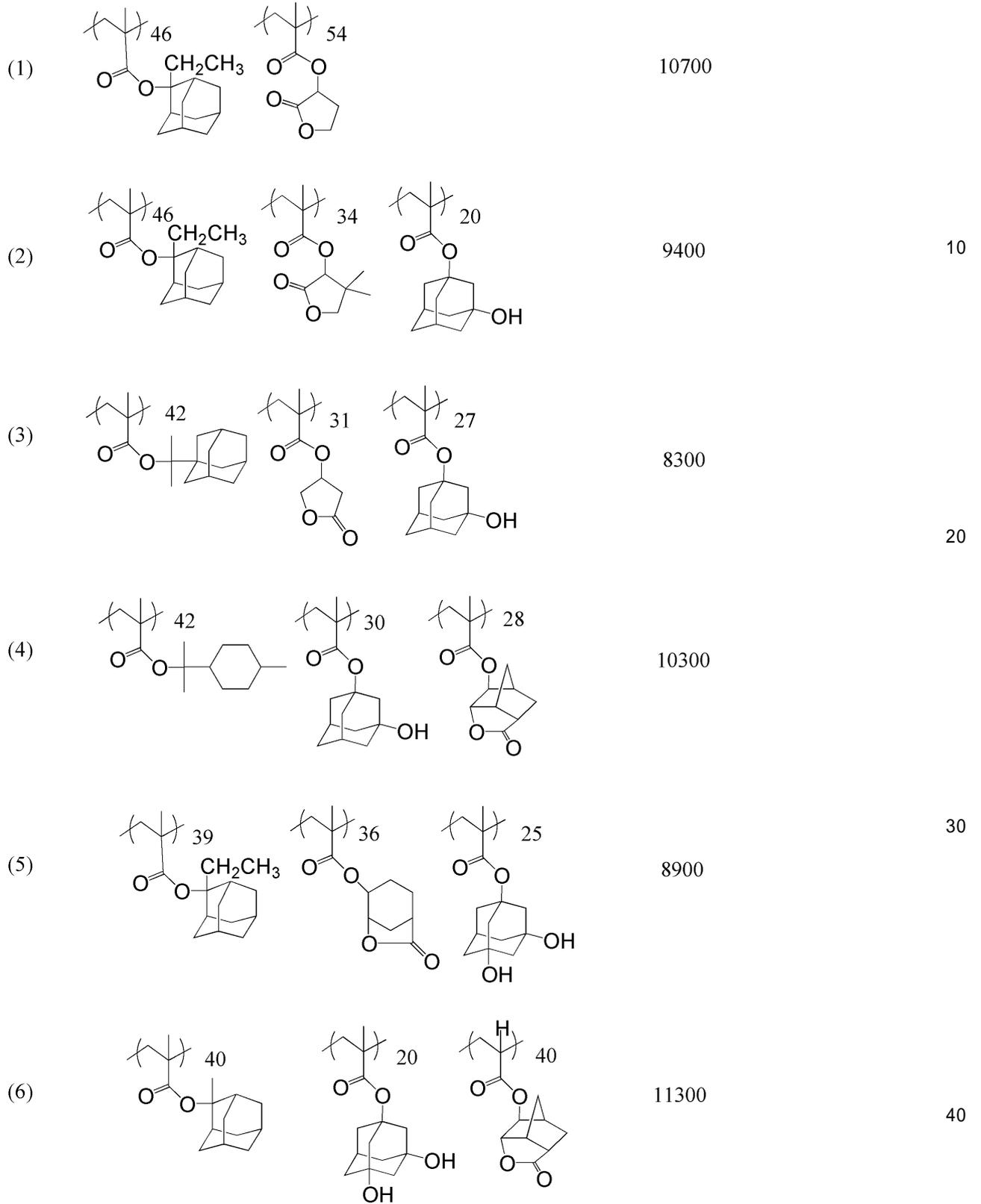
10

20

30

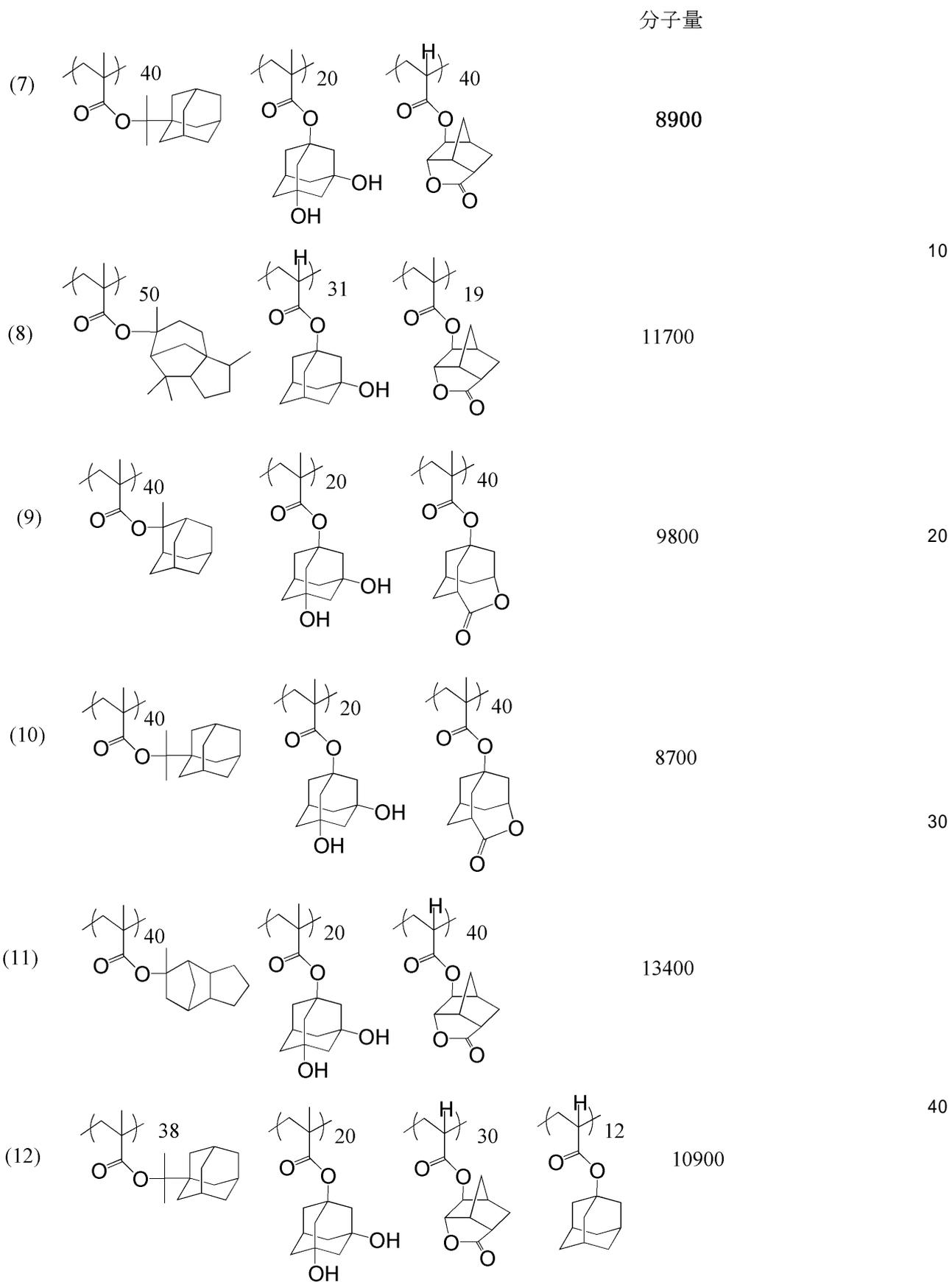
40

分子量



【 0 2 3 5 】

【 化 4 4 】



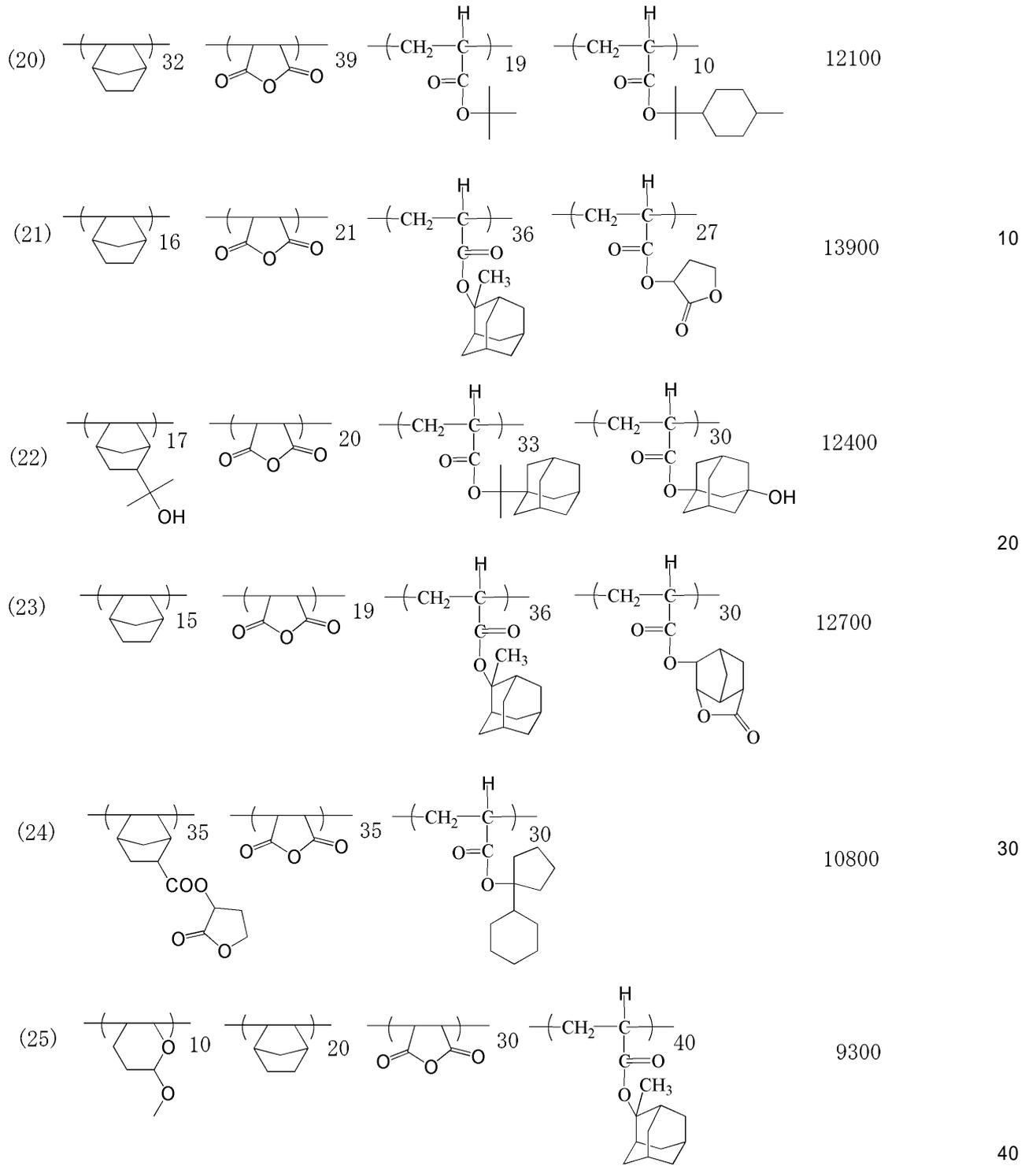
【 0 2 3 6 】
【 化 4 5 】



【 0 2 3 7 】

【 化 4 6 】

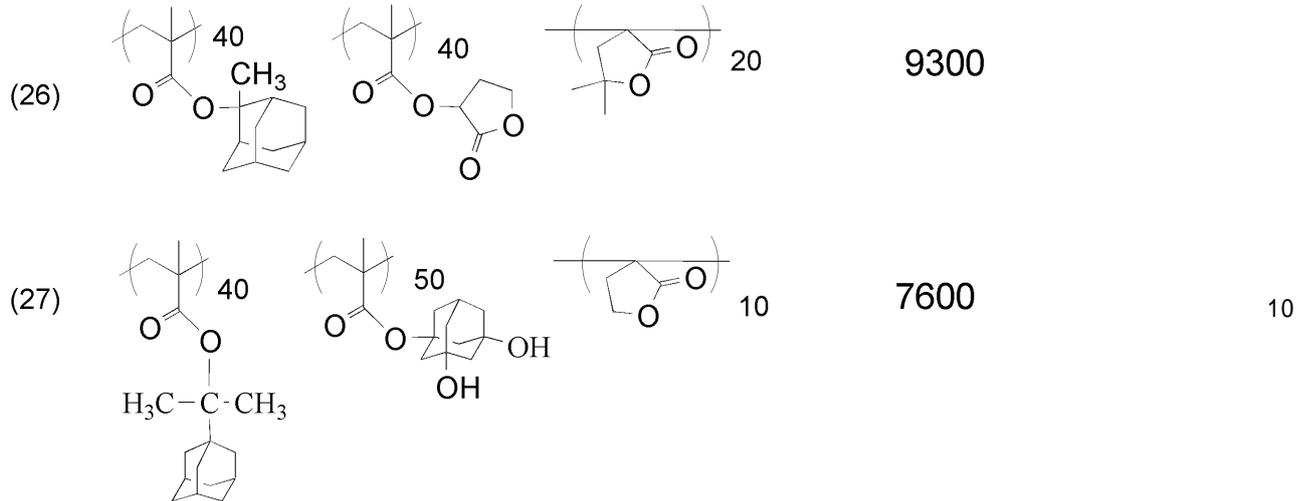
分子量



【 0 2 3 8 】

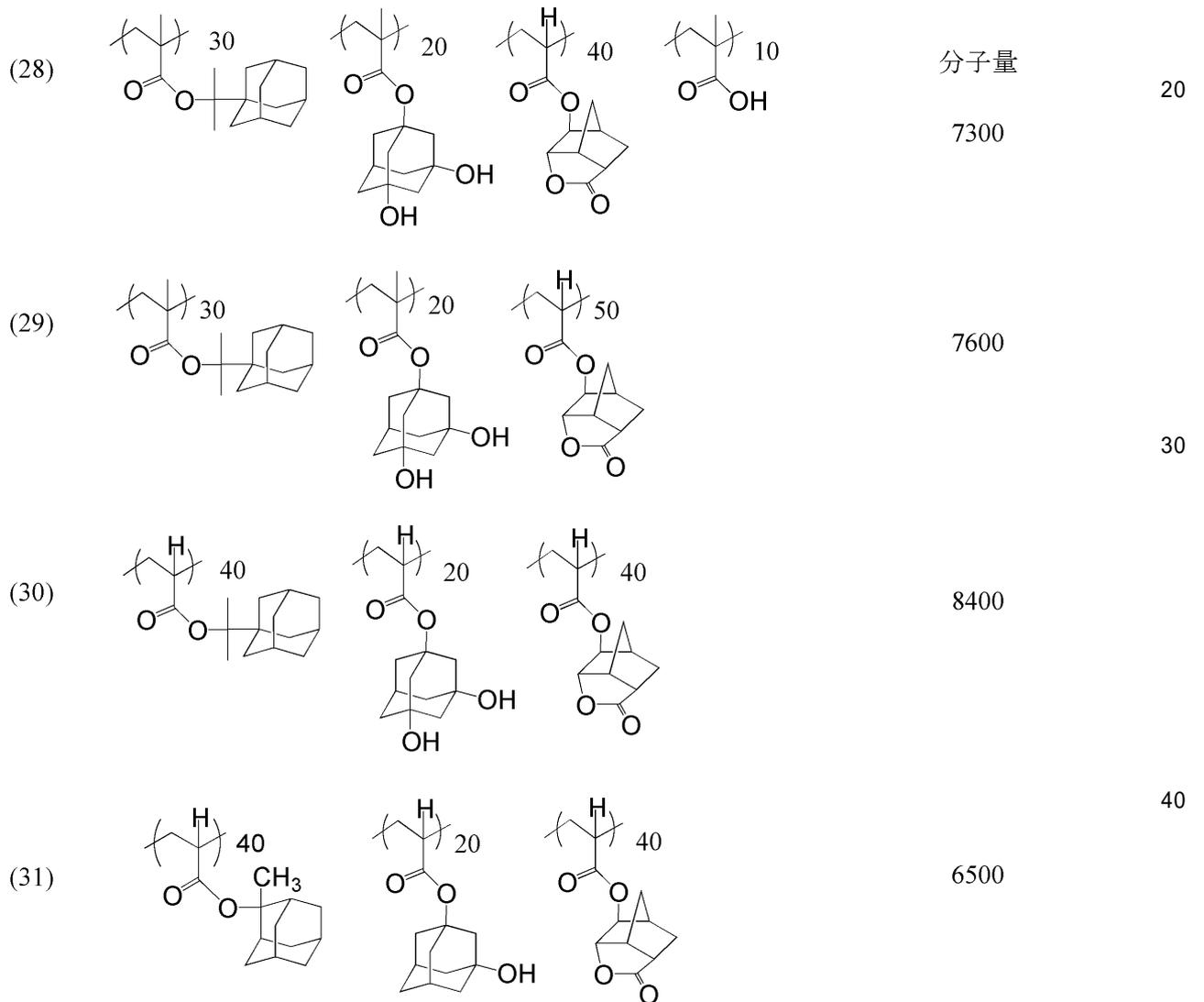
【 化 4 7 】

分子量



【 0 2 3 9 】

【 化 4 8 】



【 0 2 4 0 】

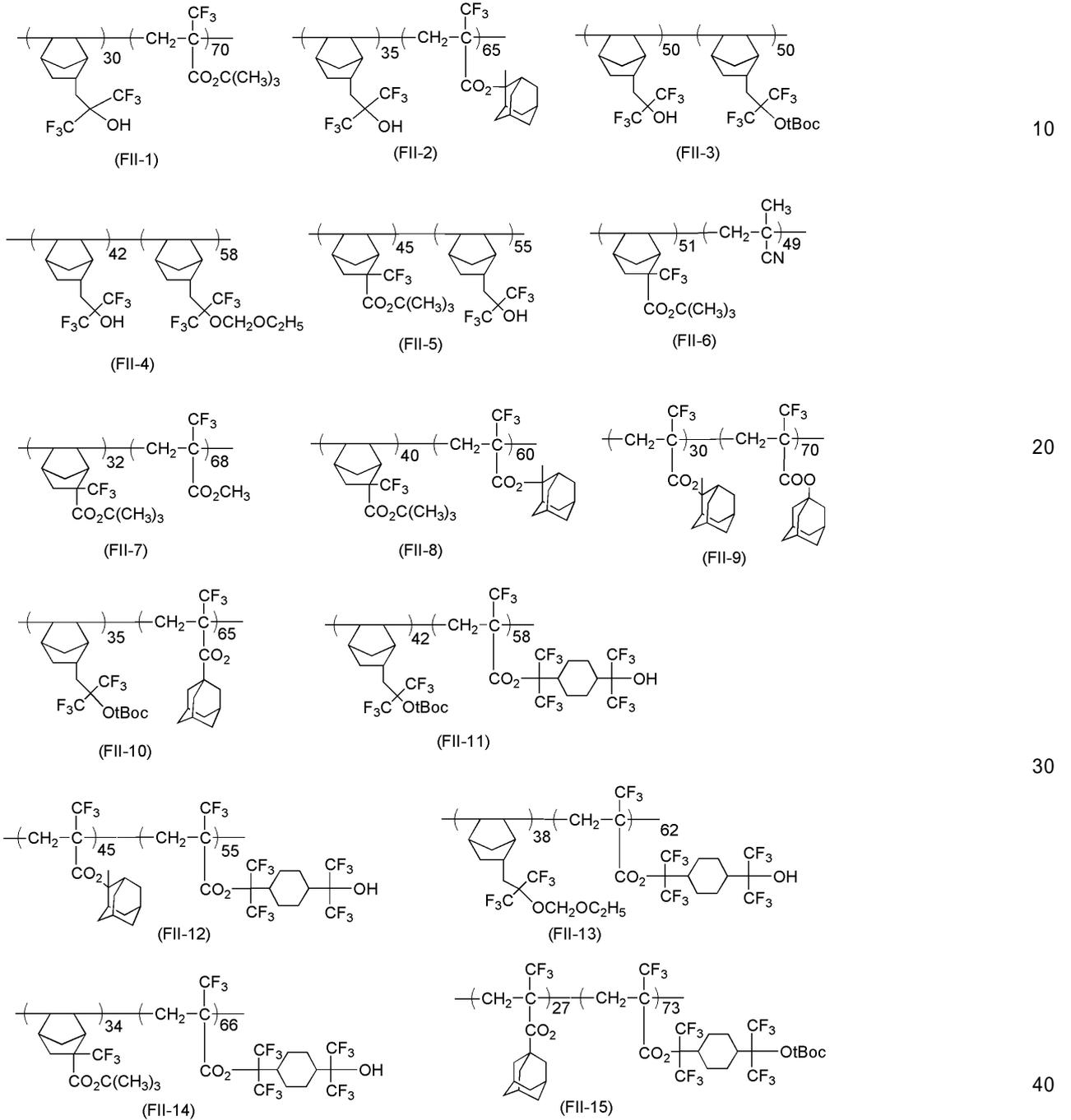
< フッ素基含有樹脂 >

以下、実施例で使用するフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の構造を示す。

また、下記表 1 ~ 2 にフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の重量平均分子
 子量等を示す。

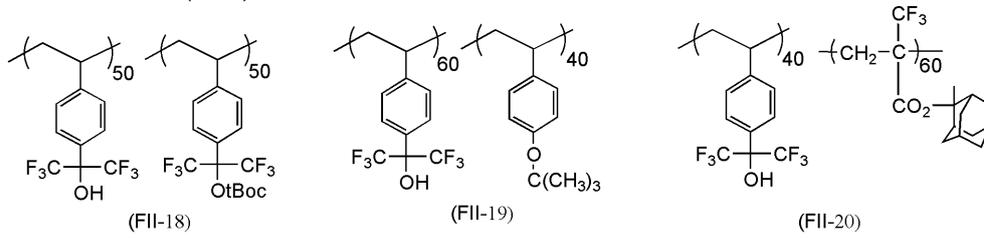
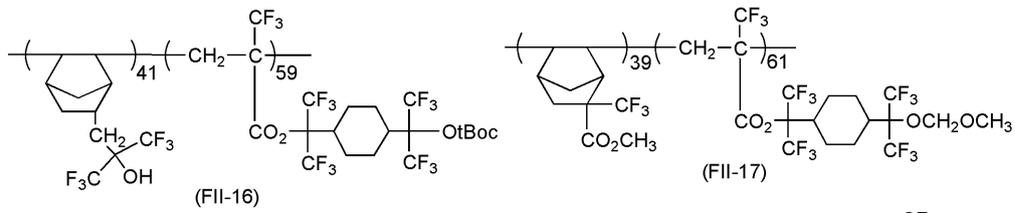
【 0 2 4 1 】

【 化 4 9 】

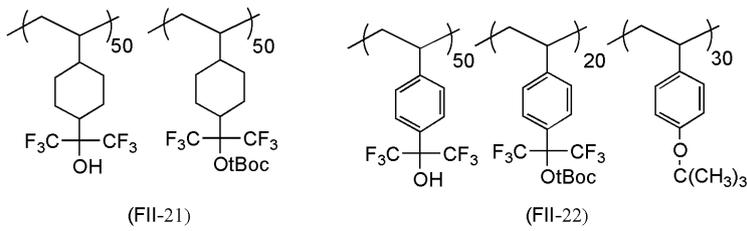


【 0 2 4 2 】

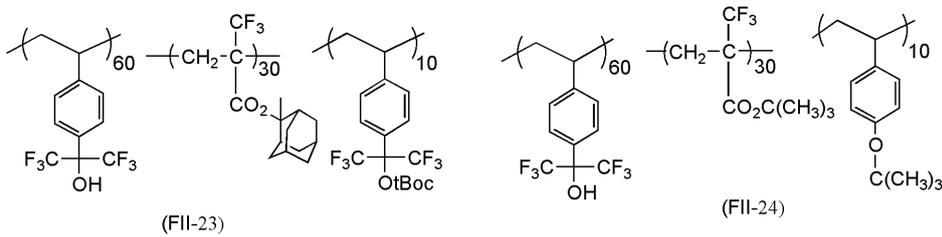
【 化 5 0 】



10



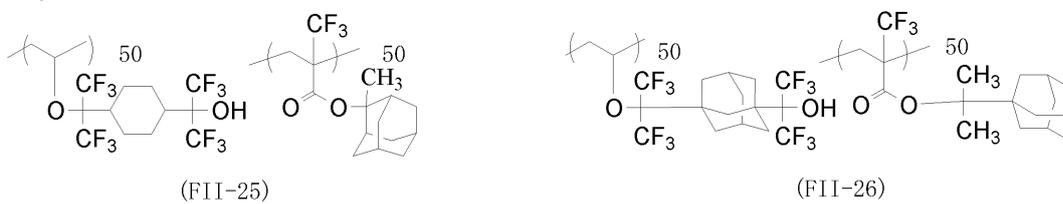
20



【 0 2 4 3 】

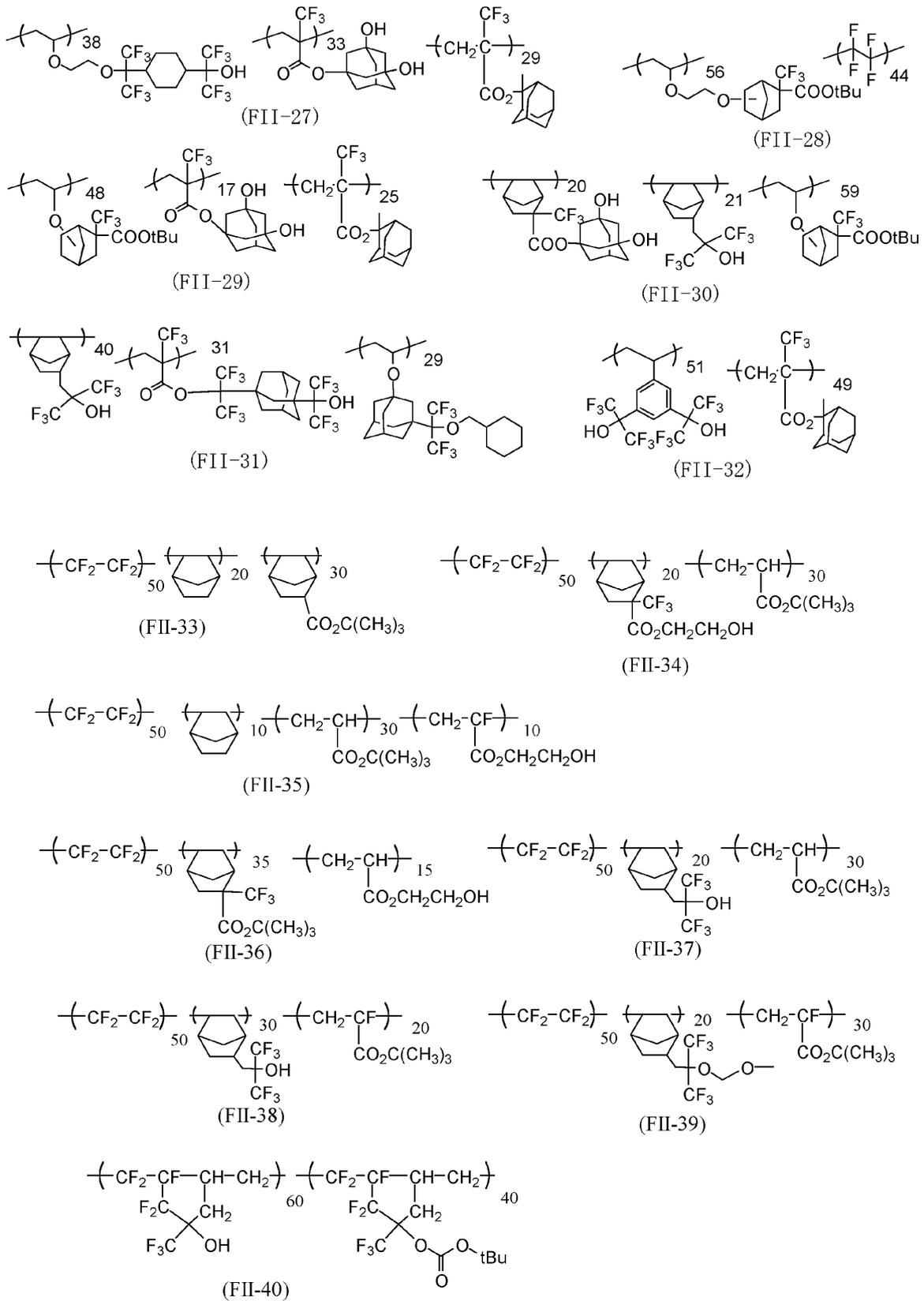
30

【 化 5 1 】



【 0 2 4 4 】

【 化 5 2 】



10

20

30

40

【 0 2 4 5 】

【 表 1 】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の ポリマー含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

10

20

30

【 0 2 4 6 】

【 表 2 】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度
(F I I - 2 7)	8300	1.55
(F I I - 2 8)	8300	1.62
(F I I - 2 9)	8000	1.52
(F I I - 3 0)	9200	1.71
(F I I - 3 1)	10200	1.47
(F I I - 3 2)	7900	1.35
(F I I - 3 3)	6800	1.60
(F I I - 3 4)	7400	1.59
(F I I - 3 5)	8300	1.70
(F I I - 3 6)	4800	1.55
(F I I - 3 7)	4700	1.51
(F I I - 3 8)	6400	1.69
(F I I - 3 9)	9600	1.70
(F I I - 4 0)	4600	1.68

10

20

【 0 2 4 7 】

〔実施例 1 ~ 2 5 及び比較例 1 〕

<レジスト調製>

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 1 2 質量% の溶液を調整し、これを 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 3 に示した。

30

【 0 2 4 8 】

以下、各表における略号は次の通りである。下記以外の樹脂、酸発生剤は先に例示したものである。また、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【 0 2 4 9 】

〔酸発生剤〕

T P S N ; トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート

【 0 2 5 0 】

〔塩基性化合物〕

D B N ; 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン

T P I ; 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

T P S A ; トリフェニルスルホニウムアセテート

H E P ; N - ヒドロキシエチルピペリジン

D I A ; 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

D C M A ; ジシクロヘキシルメチルアミン

T P A ; トリペンチルアミン

T O A ; トリ - n - オクチルアミン

H A P ; ヒドロキシアンチピリン

T B A H ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

T M E A ; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

40

50

PEA ; N - フェニルジエタノールアミン

【 0 2 5 1 】

〔 界面活性剤 〕

W - 1 ; メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W - 2 ; メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (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)

【 0 2 5 2 】

〔 溶剤 〕

A 1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 ; 2 - ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

A 4 ; - ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサノン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

【 0 2 5 3 】

〔 溶解阻止剤 〕

L C B ; リトコール酸 t - ブチル

【 0 2 5 4 】

< レジスト評価 >

〔 P E B 温度依存性 〕

初めに Brewer Science 社製 ARC - 2 9 A - 8 をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 7 8 n m 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型感光性組成物を塗布し、1 2 0 ° C で 9 0 秒間乾燥、2 0 0 n m のポジ型レジスト膜を作製し、それに Ar F エキシマレーザー (波長 1 9 3 n m 、 N A = 0 . 6 の I S I 社製 Ar F ステッパー) で露光し、露光後すぐに 1 2 0 ° C で 9 0 秒加熱を行い、2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを S E M で観察し、レジストを下記のように評価した。

マスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホールを 1 3 0 n m に再現する露光量にて、マスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、後加熱温度 1 2 0 ° C においてマスクサイズ 1 8 0 n m の孤立コンタクトホール 1 3 0 n m に再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+ 2 ° C 及び - 2 ° C (1 2 2 ° C 、 1 1 8 ° C) の 2 つの温度で後加熱を行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径 L_1 及び L_2 を求めた。P E B 温度依存性を P E B 温度変化 1 ° C あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

P E B 温度依存性 (n m / ° C) = | $L_1 - L_2$ | / 4

【 0 2 5 5 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表3

実施例	組成							評価	
	酸発生剤 (g)	併用 酸発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C)成分 (g)	PEB 温度依存性	アロ ファイル
1	I-1 (0.03)		(1)	DBN (0.02)	W-1	A1=100	—	2.9	矩形
2	I-2 (0.02)	z40 (0.03)	(2)	TMEA (0.02)	W-1	A1=100	—	2.8	矩形
3	I-8 (0.01)	z38 (0.04)	(3)	TPSA (0.02)	W-2	A1=100	—	2.4	矩形
4	I-6 (0.02)		(4)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 80/20	—	3.8	矩形
5	I-10 (0.02)		(5)	TOA (0.03)	W-3	A2/B1 90/10	—	3.2	矩形
6	I-1 (0.01)	z 5 (0.02) z44 (0.02)	(6)	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 90/10	LCB (1)	2.5	矩形
7	I-2 (0.02)	z14 (0.02)	(7)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 50/50	—	2.3	矩形
8	I-7 (0.01)	z38 (0.02)	(8)	DBN (0.02)	W-4	A1/B1 90/10	—	2.9	矩形
9	I-14 (0.01)		(9)	TPI (0.03)	W-1	A5/B2 90/10	—	3.4	矩形
10	I-18 (0.03)	z27 (0.02) z49 (0.03)	(10)5g (13)5g	TPI (0.02)	W-1	A1/B1 95/5	—	2.6	矩形
11	I-19 (0.02)	z15 (0.02) z31 (0.005)	(11)5g (14)5g	DLA (0.02)	W-2	A1/B1 90/10	—	3.4	矩形
12	I-20 (0.02)	z38 (0.02)	(12)6g (15)4g	DIA (0.01) HAP (0.01)	W-2	A1/B1 95/5	—	2.8	矩形
13	I-21 (0.05)		(16)	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 95/5	—	3.6	矩形
14	I-22 (0.03)		(17)	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 95/5	—	3.8	矩形
15	I-23 (0.03)	z16 (0.01) z34 (0.01)	(18)3g (31)7g	DIA (0.02)	W-4	A1/B1 80/20	—	2.4	矩形
16	I-25 (0.02)	z13 (0.01) z24 (0.04)	(19)	TPA (0.01)	W-4	A1=100	—	2.8	矩形
17	I-24 (0.01)	z38 (0.02)	(20)	TPA (0.03)	W-4	A1=100	—	2.2	矩形
18	I-15 (0.015)		(21)	DCMA (0.01)	W-4	A1=100	—	3.7	矩形
19	I-9 (0.01)		(22)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 95/5	—	3.6	矩形
20	I-13 (0.005)	z38 (0.015) z41 (0.03)	(26) (23)	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 95/5	—	2.6	矩形
21	I-27 (0.02)	z 5 (0.02) z 4 (0.005)	(27) (24)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 95/5	—	2.8	矩形
22	I-1 (0.01) I-26 (0.01)	z44 (0.02) z14 (0.01)	(28) (25)	DIA (0.01) HAP (0.01)	W-1	A1/B1 80/20	—	2.6	矩形
23	I-2 (0.01)	z38 (0.015) z50 (0.02)	(29)	TPSA (0.02)	W-2	A1/B1 90/10	—	2.6	矩形
24	I-7		(30)	HEP (0.01)	W-2	A3/B2 80/20	—	3.3	矩形
25	I-9		(31)	DIA (0.02)	W-3	A2/B1 90/10	—	3.3	矩形
比較 例1	TPSN		(1)	DBN (0.02)	W-1	A1=100	—	8.2	やや テーパ-

10

20

30

【 0 2 5 6 】

〔 実施例 2 6 ~ 2 8 及び比較例 2 〕

(1) 下層レジスト層の形成

6インチシリコンウエハにFHi-028DDレジスト(富士フィルムオーリン社製i線用レジスト)を東京エレクトロン社製スピコートマーク8を用い塗布し、90、90秒間バークし、膜厚0.55μmの均一膜を得た。

これを更に200、3分間加熱し、膜厚0.40μmの下層レジスト層を形成させた。

【 0 2 5 7 】

(2) 上層レジスト層の形成

下記表4に示す成分を溶剤に溶解させ、固形分濃度11質量%の溶液を調製し、口径0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過して上層レジスト組成物を調製した。

下層レジスト層の上に上層レジスト組成物を同様に塗布し、130、90秒間加熱して

40

50

、膜厚 0.20 μm の上層レジスト層を形成させた。

【0258】

(3) レジスト評価

こうして得られたウエハに、I S I 社製 A r F エキシマステッパー 9300 に解像カマスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

次いで、120、90秒間加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38質量%)で60秒間現像し、蒸留水でリンスし、乾燥して上層パターンを得た。

このようにして得られたシリコンウエハのレジストパターンをSEMで観察し、レジストを下記のように評価した。

10

マスクサイズ180nmの孤立コンタクトホールを130nmに再現する露光量にて、マスクサイズ180nmの孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、後加熱温度120においてマスクサイズ180nmの孤立コンタクトホール130nmに再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+2及び-2(122、118)の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径L₁及びL₂を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

PEB温度依存性(nm/) = |L₁ - L₂| / 4

結果を表4に示した。

20

【0259】

【表4】

表4

実施例	組成							評価	
	酸発生剤(g)	併用酸発生剤(g)	樹脂(10g)	塩基性化合物(g)	界面活性剤(0.03g)	溶剤(質量比)	(C)成分(g)	PEB温度依存性	プロファイル
26	I-1 (0.01)	z5 (0.02) z44 (0.02)	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	-	2.1	矩形
27	I-2 (0.02)	z14 (0.02)	SI-2	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	-	3.4	矩形
28	I-7 (0.01)	z38 (0.02)	SI-3	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	-	2.8	矩形
比較例2	TPSN	z5 (0.02) z44 (0.02)	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	-	10.3	矩形

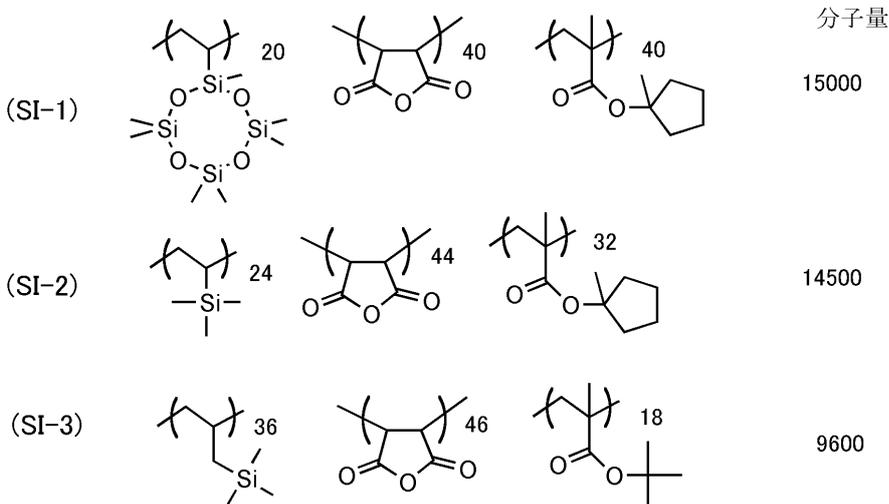
30

【0260】

表4に於ける樹脂(SI-1)~(SI-3)は、下記の通りである。

【0261】

【化53】



40

【0262】

50

以下、実施例 29 ~ 48 は参考例である。

〔実施例 29 ~ 48 及び比較例 3〕

<レジスト調製>

下記表 5 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。

【0263】

<レジスト評価>

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120 で 90 秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚 100 nm のレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157 nm のレーザー露光・溶解挙動解析装置 VUVES - 4500 (リソテックジャパン社製) を用いて露光し、露光後直ぐに 120 で 90 秒間ホットプレートで加熱した。2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウエハーを得た。これらについて大パターンが解像する露光量(感度) D1 を求めた。また、露光後直ぐに 125 で 90 秒間加熱した以外は同様の操作を行って大パターンが解像する露光量(感度) D2 を求めた。以下の式により後加熱温度(PEB 温度) 変化による感度変動率を求めた。絶対値が小さいほど後加熱温度変化による性能変化が小さい。

$$\text{感度変動率} = \frac{(D1 - D2)}{D1} \times 100$$

結果を表 5 に示した。

【0264】

【表 5】

10

20

表5

実施例	組成						評価 PEB 温度依存性
	酸発生剤 (g)	併用 酸発生剤(g)	樹脂 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性剤 (0.03g)	(C)成分 (g)	
29	I-10 (0.03)		FII- 1 (10)	DIA (0.05)	W-1	A1 (130)	5.1
30	I- 2 (0.02)	z40 (0.03)	FII- 2 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1 (80) B2 (40)	6.0
31	I- 8 (0.01)	z38 (0.04)	FII- 8 (8) FII-33 (2)	TOA (0.04)	W-2	A1 (125) B3 (5)	5.9
32	I- 6 (0.02)		FII-11 (4) FII-34 (6)	HEP (0.06)	W-2	A1 (100) B3 (40)	6.7
33	I-10 (0.02)		FII-12 (3) FII-3 5(7)	DBN (0.05)	W-3	A1 (110) B2 (40)	5.6
34	I- 1 (0.01)	z5 (0.02) z44 (0.02)	FII-13 (10)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1 (80) B1 (70)	5.2
35	I- 2 (0.02)	z14 (0.02)	FII-14 (9) FII-39 (1)	TPA (0.04)	W-2	A1 (90) B2 (60)	5.3
36	I- 7 (0.01)	z38 (0.02)	FII-16 (10)	TPSA (0.1)	W-4	A1 (70) B2 (40)	5.2
37	I-14 (0.01)		FII-18 (5) FII- 1 (5)	TBAH (0.03)	W-1	A1 (80) B2 (30)	6.6
38	I-18 (0.03)	z27 (0.02) z49 (0.03)	FII-20 (5) FII- 5 (5)	TMEA (0.05)	W-4	A1 (80) B1 (70)	5.5
39	I-19 (0.02)	z15 (0.02) z3 1(0.005)	FII-27 (5) FII-32 (5)	HAP (0.05)	W-1	A1 (150)	5.3
40	I-20 (0.02)	z38 (0.02)	FII-28 (5) FII-27 (5)	DBN (0.04)	W-2	A2 (70) B4 (80)	5.1
41	I-21 (0.05)		FII-29 (8) FII- 3 (2)	DIA (0.01) PEA (0.01)	W-1	A1 (100) B2 (60)	5.7
42	I-22 (0.03)		FII-30 (2) FII-31 (5)	PEA (0.05)	W-1	A1 (110) B1 (70)	6.5
43	I-23 (0.03)	z16 (0.01) z34 (0.01)	FII-38 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1 (80) B2 (40)	5.3
44	I-25 (0.02)	z13 (0.01) z24 (0.04)	FII-40 FII- 1 (5)	TOA (0.04)	W-2	A1 (125) A3 (5)	5.1
45	I-24 (0.01)	z38 (0.02)	FII-19 (3) FII-28 (7)	HEP (0.06)	W-2	A1 (100) B3 (40)	5.1
46	I-15 (0.015)		FII-11 (5) FII- 3 (5)	DBN (0.03)	W-3	A1 (110) B2 (40)	6.4
47	I-9 (0.01)		FII-32 (4) FII-30 (6)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1 (80) B1 (70)	7.4
48	I-13 (0.005)	z38 (0.015) z41 (0.03)	FII- 5 (7) FII-28 (3)	TPA (0.04)	W-2	A1 (90) B2 (60)	5.7
比較 例3	TPSN		FII- 1 (10)	DIA (0.05)	W-1	A1 (130)	13.6

10

20

30

【 0 2 6 5 】

表 3 ~ 5 より、本発明のポジ型レジスト組成物は、PEB 温度依存性が小さく、パターンプロファイルが良好であることがわかる。

【 0 2 6 6 】

尚、上記実施例では、活性光線として、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光を使用しているが、KrFエキシマレーザー光、電子線による露光の場合も同様の結果が得られた。

40

また、本発明の感光性組成物は、EUV光についても同様の効果を発揮するものと考えられる。

【 0 2 6 7 】

【発明の効果】

本発明により、PEB 温度依存性が小さく、パターンプロファイルが良好な感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-149800(JP,A)
特開平10-221852(JP,A)
特開平09-325497(JP,A)
特表2006-512600(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY(STN)