

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3907167号

(P3907167)

(45) 発行日 平成19年4月18日(2007.4.18)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.		F I			
G O 3 F	7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039	6 O 1
G O 3 F	7/004	(2006.01)	G O 3 F	7/004	5 O 1
H O 1 L	21/027	(2006.01)	H O 1 L	21/30	5 O 2 R

請求項の数 5 (全 136 頁)

(21) 出願番号	特願2001-353163 (P2001-353163)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成13年11月19日(2001.11.19)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-156845 (P2003-156845A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成15年5月30日(2003.5.30)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年4月19日(2004.4.19)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

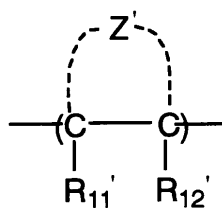
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であって、下記一般式(p I) ~ 一般式(p VI) のいずれか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) 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、

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。)

【化2】



(II)

10

式(II)中：

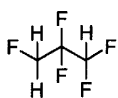
R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

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

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) 下記構造式(C - 1) ~ (C - 51)のいずれかで表される化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

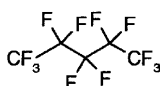
【化 9 9】



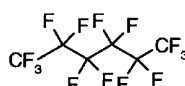
C-1



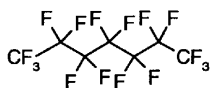
C-2



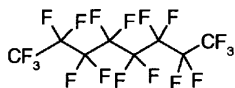
C-3



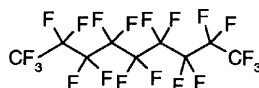
C-4



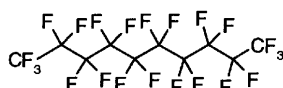
C-5



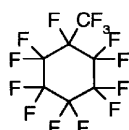
C-6



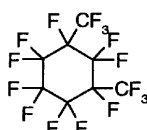
C-7



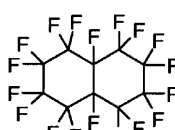
C-8



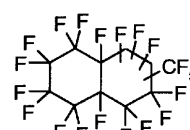
C-9



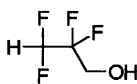
C-10



C-11



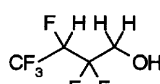
C-12



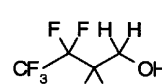
C-13



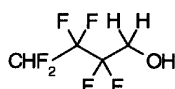
C-14



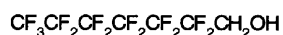
C-15



C-16



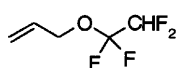
C-17



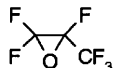
C-18



C-19



C-20



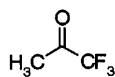
C-21

10

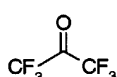
20

30

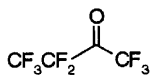
【化 1 0 0】



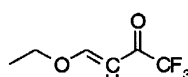
C-22



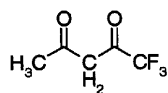
C-23



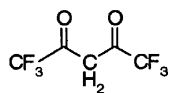
C-24



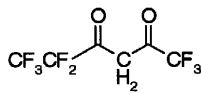
C-25



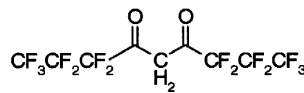
C-26



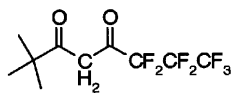
C-27



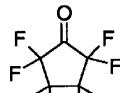
C-28



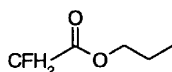
C-29



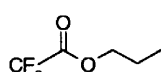
C-30



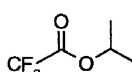
C-31



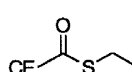
C-32



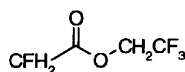
C-33



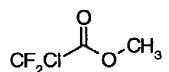
C-34



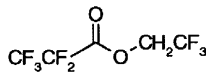
C-35



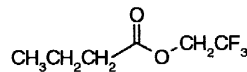
C-36



C-37



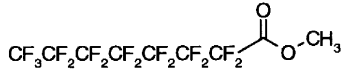
C-38



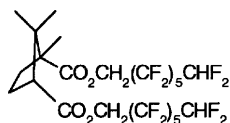
C-39



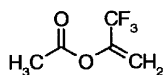
C-40



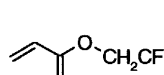
C-41



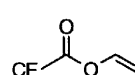
C-42



C-43



C-44



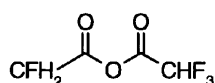
C-45

10

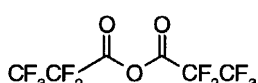
20

30

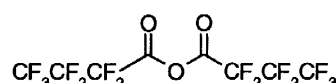
【化 1 0 1】



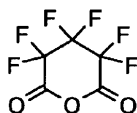
C-46



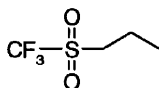
C-47



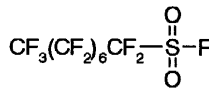
C-48



C-49



C-50



C-51

10

【請求項 2】

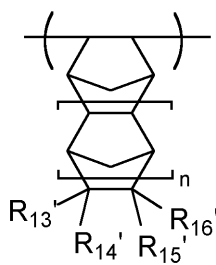
前記一般式 (II) における Z' が、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

20

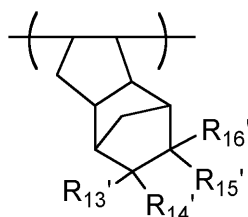
【請求項 3】

前記一般式 (II) が、下記一般式 (II - A) 又は一般式 (II - B) であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】



(II-A)



(II-B)

30

式 (II - A)、(II - B) 中：

R₁₃' ~ R₁₆' は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₅、酸的作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R₁₇'、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。

40

ここで、R₅ 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-、-NH₂SO₂- 又は -NH₂SO₂NH- を表す。

A' は単結合又は 2 価の連結基を表す。

また、R₁₃' ~ R₁₆' 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。

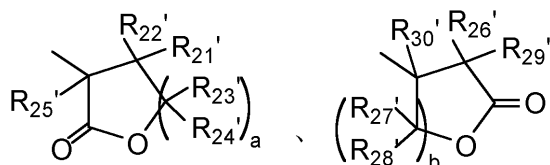
R₁₇' は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆ 又は下記の -Y 基を表す。

R₆ 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；

50

【化 4】



(- 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。)

【請求項 4】

220 nm 以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該ポジ型レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。

特に本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外線（エキシマレーザ等を含む）、電子線、X 線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用し、半導体集積回路の製作に好適に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、IC や LSI などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行なわれている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになっている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、さらに KrF エキシマレーザ光に、というように短波長化の傾向が見られる。現在では、エキシマレーザ光を用いるリソグラフィがこの分野における重要な加工技術となっており、かかるエキシマレーザリソグラフィプロセスに適したレジストとして化学増幅型レジストが採用されている。

【0003】

化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させることにより基板上にパターンを形成させる材料である。化学増幅型レジストは、高い感度と解像性を有し、少量の放射線放射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」という）で像形成できるという利点を有している。

【0004】

上記ポジ型化学増幅レジストは、1 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る 3 成分系と、2 酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる 2 成分系、さらに 3 酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリッド系に大別できる。これら 2 成分系、3 成分系、ハイブリッド系のポジ型化学増幅レジストにおいては、いずれも露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

10

20

30

40

50

【0005】

化学増幅型レジストを用いたリソグラフィにおいては、一般的に、感度、解像力、プロファイル、塗布性、耐熱性、ドライエッチング耐性、密着性、基板依存性、耐環境安定性（例えば、引き置き時間変動によるレジスト寸法安定性）、及び焦点深度（例えば、放射線照射時の焦点ずれに対するパターン形成性）等の諸特性に優れたフォトレジストが求められ、添加剤による性能改良のための工夫がこれまでに多く開示されている。

【0006】

化学増幅型ポジレジストは、その特有の反応機構から、酸補足剤を添加することにより、発生した酸の拡散性を防止してレジスト特性、特に環境安定性を向上させる試みがなされている。例えば特開平5-127369号、同5-232706号、同5-249662号、同5-289322号、同6-317902号、同7-92678号、同7-120929号等が開示されている様に有機アミンを添加したものが提案されている。しかしながらアミンを添加すると解像力は向上するものの感度が低下するという問題がある。

10

【0007】

他方、感度向上、レジストパターン形状の改善などを目的とし、化学増幅レジスト組成物に各種の化合物を添加することが試みられている。例えば、特開平5-181279号、同7-92679号、同9-6001号、同6-6002号、同9-6003号、米国特許5955240号、同5948589号、欧州特許679951号等にはカルボン酸を添加することが開示されており、また、特開平4-134345号、同4-217251号、同7-181680号、同8-211597号、米国特許5688628号、同5972559号等には芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加することが開示されており、特開平5-181263号、同7-92680号にはスルホンアミド化合物を添加することが開示されている。

20

【0008】

さらに、解像力、露光ラチチュード、密着性、基板依存性などのレジスト特性を改良するための工夫も開示されている。例えば特開平9-5987号、米国特許5770343号、欧州特許749044号にはホルムアミドやアセトアミド化合物の添加によりパターン倒れを防止する方法が開示されており、特開平11-44950号にはコハク酸イミドやフタルイミドなどの含窒素化合物を添加することにより基板依存性を改良することが開示されている。特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号には露光により塩基性が低下する化合物（フォトベース）を添加することにより耐環境安定性（例えば、引き置き時間変動によるレジスト寸法安定性）、解像力、焦点深度などを改良する方法が開示されている。

30

さらに、特開平9-297396号では2成分系化学増幅レジストに特定の低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加し解像度、焦点深度を改良する工夫が開示されている。

【0009】

ところが以上のような技術でも、遠紫外線露光用フォトレジスト組成物においては、レジストパターンプロファイル（以下単にプロファイルと呼ぶことがある）の性能に関して不十分な点が多く、改善が必要とされている。ここで、プロファイルとは、特にパターン断面形状のことを示し、矩形であることが望まれている。しかしながら、レジストの特性に起因して矩形にならない場合がある。このプロファイルが悪いと、基板へのパターン転写が精密に実施できない、という問題が生じるものである。

40

更には、現像欠陥についても問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、安定なパターンが得られず、また現像欠陥の問題が見られるため、更なる改良が望まれていた。

従って、本発明の目的は、現像欠陥の問題が改善された、優れたレジストパターンプロファイルが得られるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

50

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂及び特定のフッ素原子含有化合物を組み合わせることによって上記目的が達成されることを知り本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

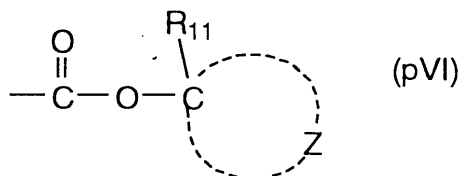
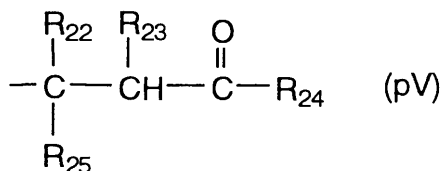
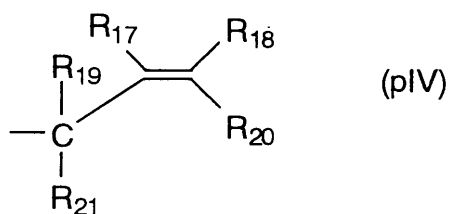
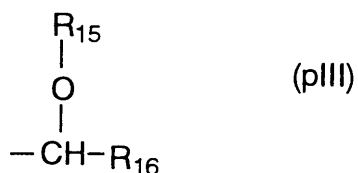
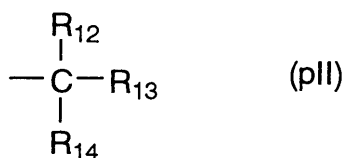
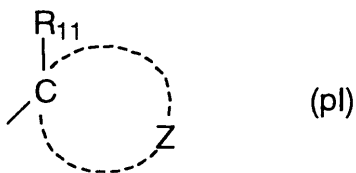
【 0 0 1 2 】

(1) (A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であって、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II) 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

10

【 0 0 1 3 】

【 化 5 】



20

30

40

50

【0014】

(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基を形成するのに必要な原子団を表す。

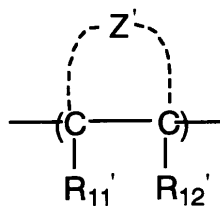
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ 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、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。)

【0015】

【化6】



(II)

【0016】

式(II)中：

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

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

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) 少なくとも一つのフッ素原子を有し、かつカルボキシル基を有さない化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0017】

(2) 前記一般式(II)における Z' が、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有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

(3) 前記一般式(II)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを

【0019】

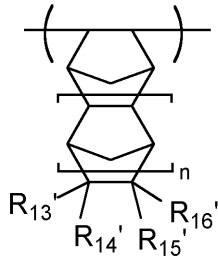
【化7】

10

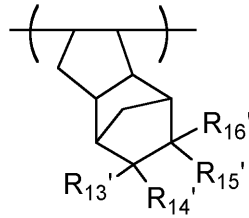
20

30

40



(II-A)



(II-B)

10

【0020】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-R_{17}'$ 、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 $-\text{Y}$ 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。

20

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。

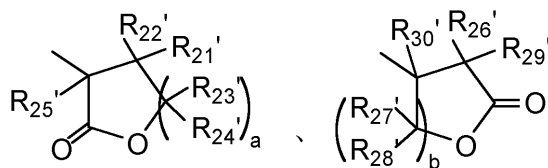
R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。

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。

$-\text{Y}$ 基；

【0021】

【化8】



30

【0022】

($-\text{Y}$ 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。)

40

【0023】

(4) 前記(C)の化合物が、少なくとも一つのフッ素原子を有し、カルボキシル基を有さない、光による反応に不活性である化合物であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

(5) 220nm以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

以下に好ましい態様を記載する。

(6) (D)含窒素塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする前記(

50

1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。
(7) (E) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤をさらに含有すること
を特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物

。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

【0027】

本発明の(A)酸分解性樹脂は、脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であって、上記一般式(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及び上記一般式(II)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。

【0028】

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。

【0029】

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

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

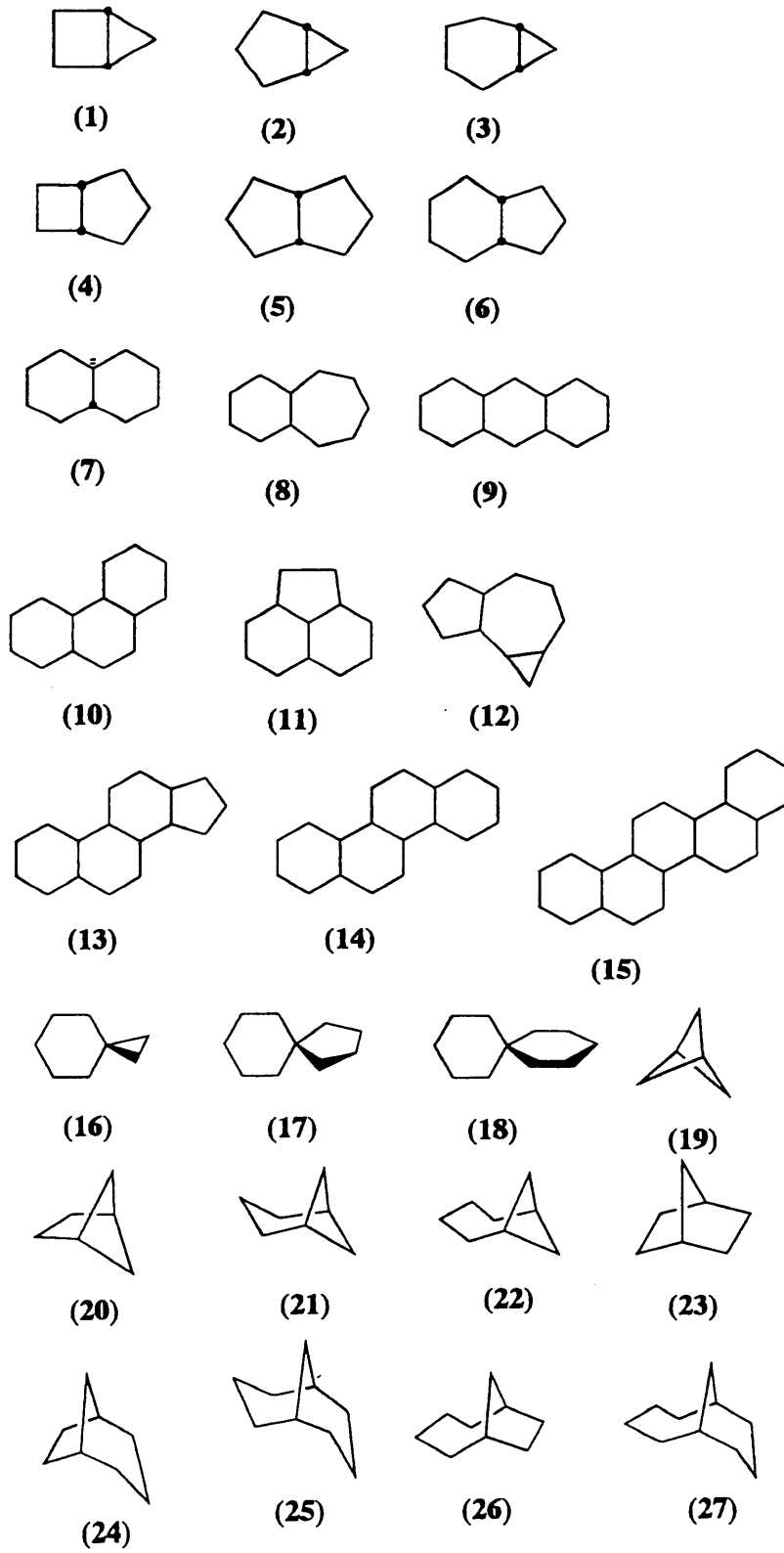
【0030】

【化9】

10

20

30



10

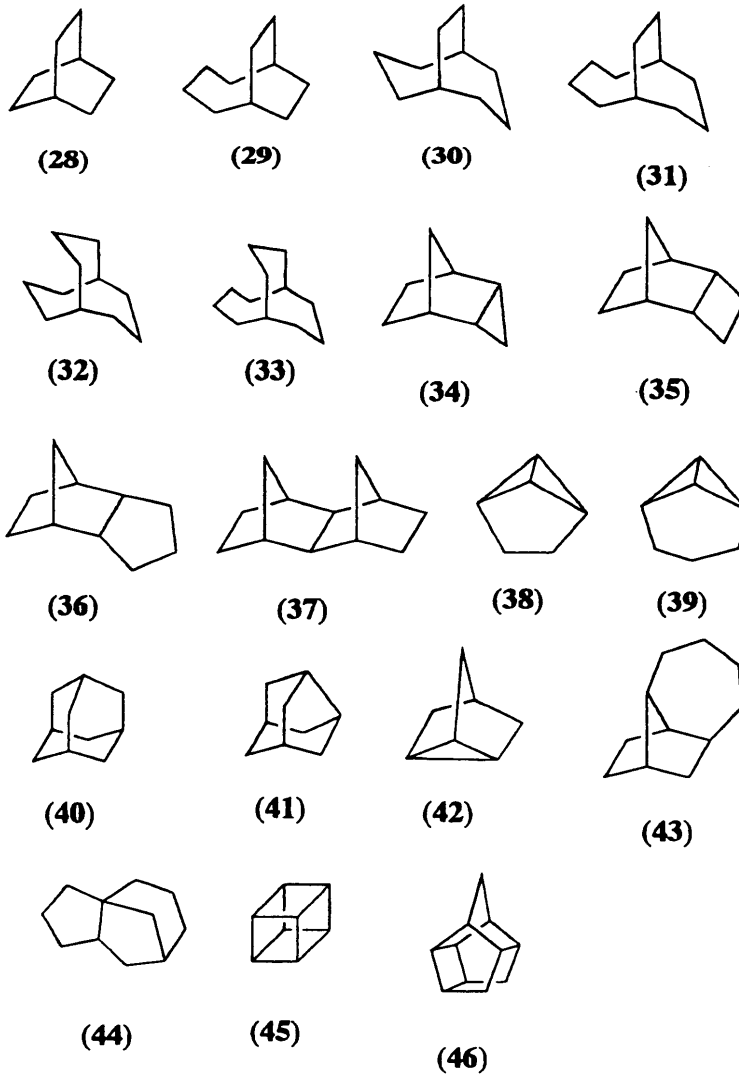
20

30

40

【 0 0 3 1 】

【 化 1 0 】



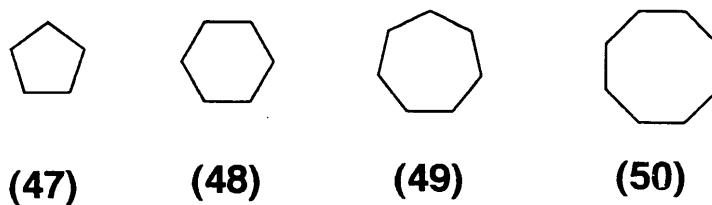
10

20

【 0 0 3 2 】

【 化 1 1 】

30



【 0 0 3 3 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、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。

40

【 0 0 3 4 】

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、カルボキシル基、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

50

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。

【 0 0 3 5 】

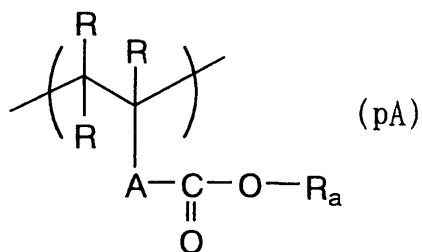
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

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

上記樹脂における一般式 (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、好ましくは下記一般式 (p V I I) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】



【0039】

10

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。

R_aは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

【0040】

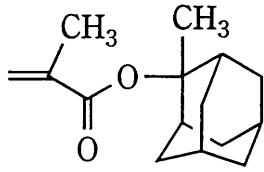
以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0041】

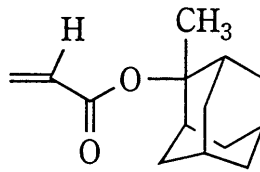
20

【化14】

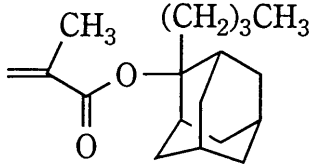
1



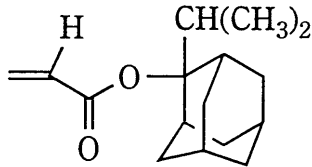
2



3

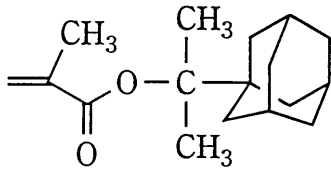


4

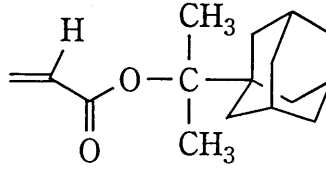


10

5

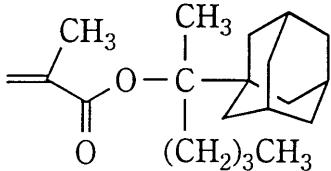


6

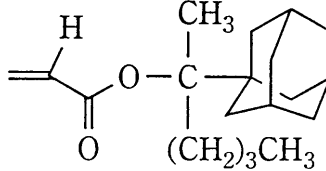


20

7



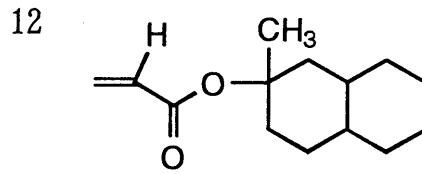
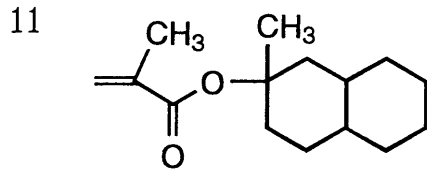
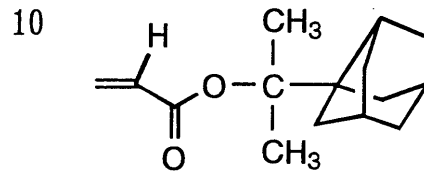
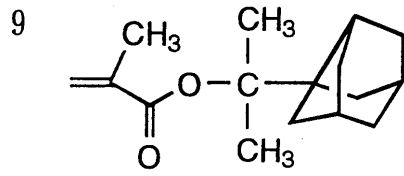
8



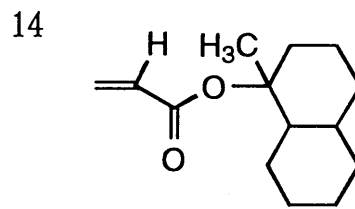
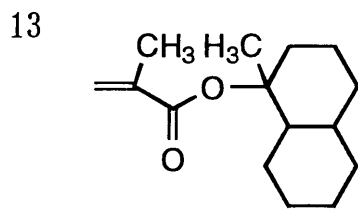
30

【 0 0 4 2 】

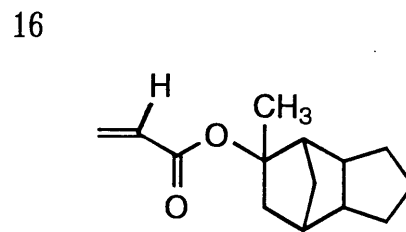
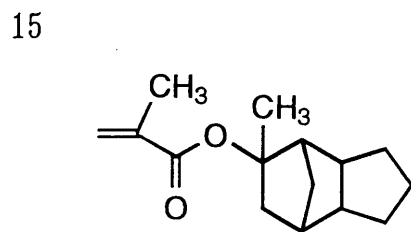
【 化 1 5 】



10



20

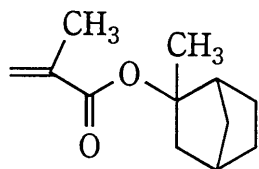


30

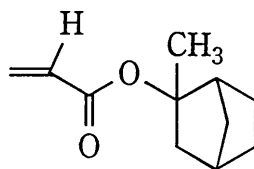
【 0 0 4 3 】

【 化 1 6 】

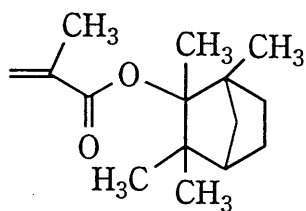
17



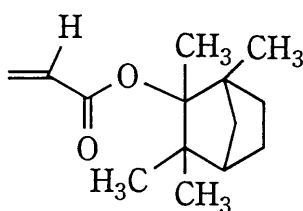
18



19

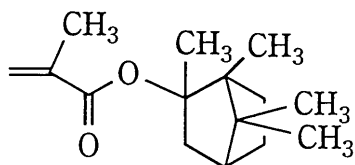


20

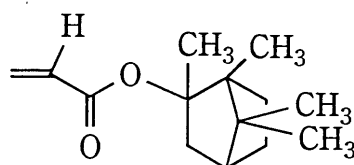


10

21

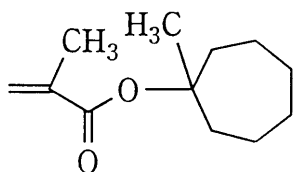


22

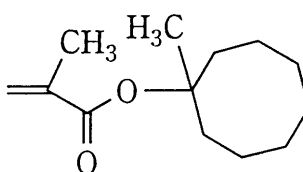


20

23



24

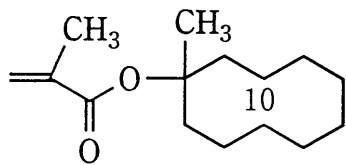


30

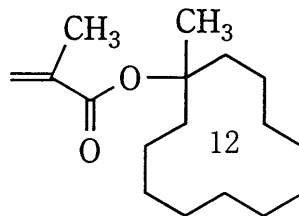
【 0 0 4 4 】

【 化 1 7 】

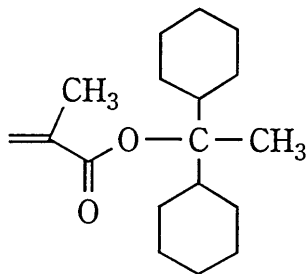
25



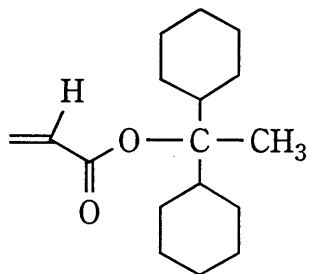
26



27

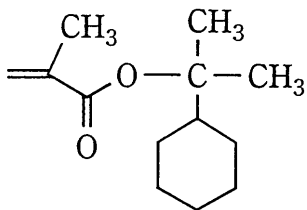


28

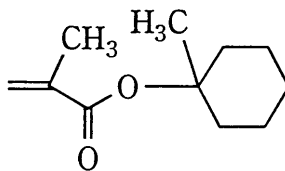


10

29



30

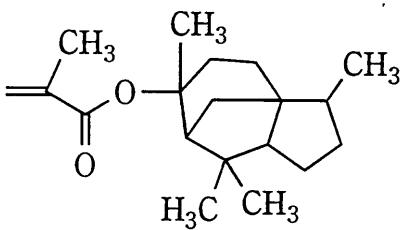


20

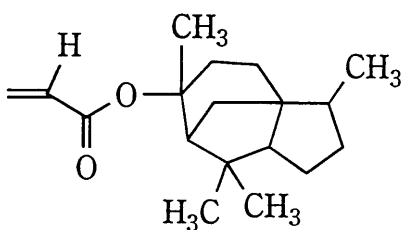
【 0 0 4 5 】
【 化 1 8 】

【 0 0 4 6 】

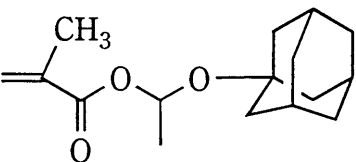
31



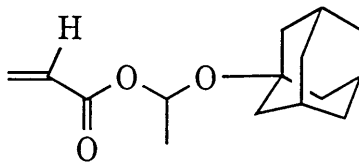
32



33

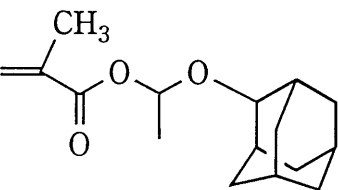


34

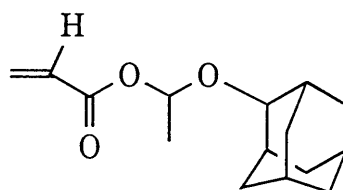


10

35



36

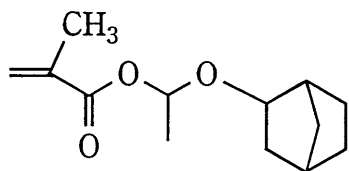


20

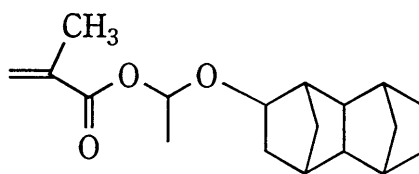
【 0 0 4 6 】

【 化 1 9 】

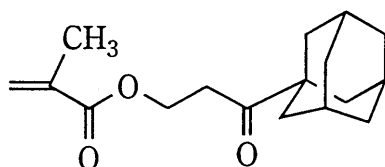
37



38

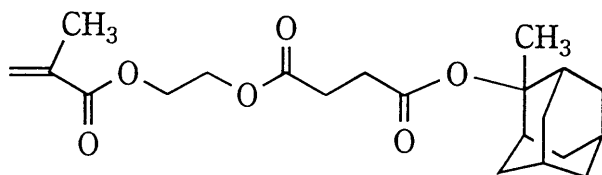


39



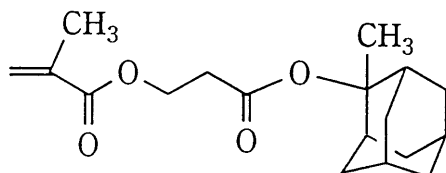
10

40



20

41



30

【0047】

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

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

【0048】

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。

40

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。

【0049】

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

50

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。

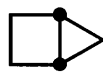
【 0 0 5 0 】

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。

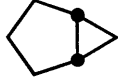
形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

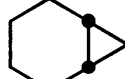
【 化 2 0 】



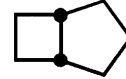
(1)



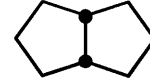
(2)



(3)

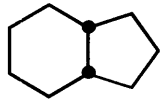


(4)

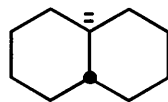


(5)

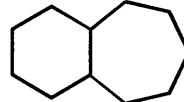
10



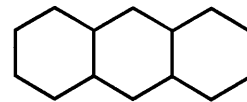
(6)



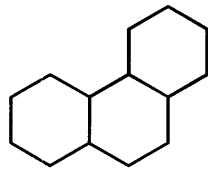
(7)



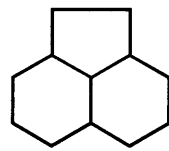
(8)



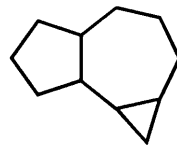
(9)



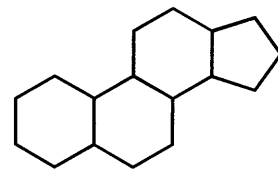
(10)



(11)

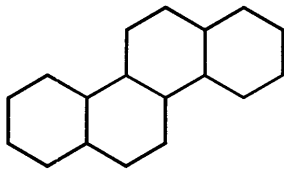


(12)

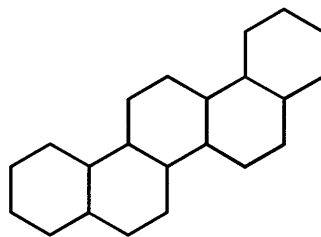


(13)

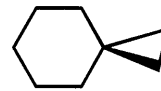
20



(14)



(15)



(16)



(17)

30



(18)



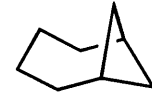
(19)



(20)



(21)



(22)

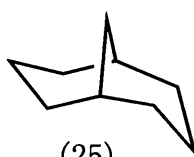
40



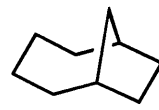
(23)



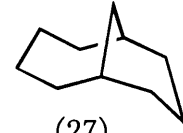
(24)



(25)



(26)



(27)

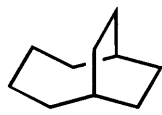
【 0 0 5 2 】

【 化 2 1 】

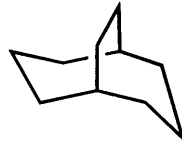
50



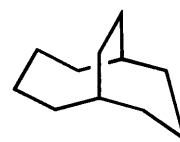
(28)



(29)



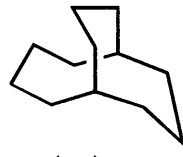
(30)



(31)



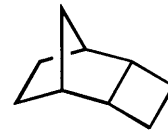
(32)



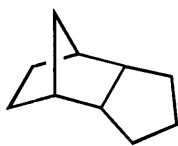
(33)



(34)



(35)



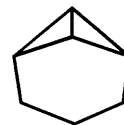
(36)



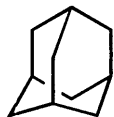
(37)



(38)



(39)



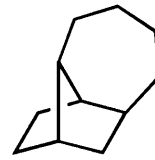
(40)



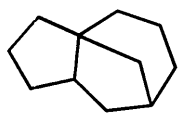
(41)



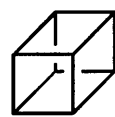
(42)



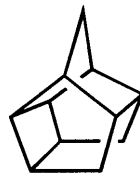
(43)



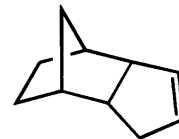
(44)



(45)



(46)



(47)

【 0 0 5 3 】

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

10

20

30

40

50

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

X は、酸素原子、硫黄原子、- NH -、- NH SO₂ - 又は - NH SO₂ NH - を表す。

A' は、単結合または 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、- COOR₅、- CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、- CO - NH - R₆、- CO - NH - SO₂ - R₆ 又は上記の - Y 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

前記 - Y 基において、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ 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し、a、b は 1 又は 2 を表す。 10

【 0 0 5 6 】

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ができる。

【 0 0 5 7 】

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。

【 0 0 5 8 】

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。

【 0 0 5 9 】

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 個のものを挙げるができる。

【 0 0 6 0 】

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る。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。

【 0 0 6 1 】

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。

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

【 0 0 6 2 】

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

20

30

40

50

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

【0063】

本発明に係わる樹脂が、酸の作用によりアルカリ現像液に対して溶解度が増加するためには、通常酸分解性基を樹脂中に含有する。酸分解性基としては、前記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II) 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。

また、酸分解性基の構造としては、限定されるものではないが、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される構造が挙げられる。

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。

【0064】

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) 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。

【0065】

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 [II - 1] ~ [II - 175] 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。

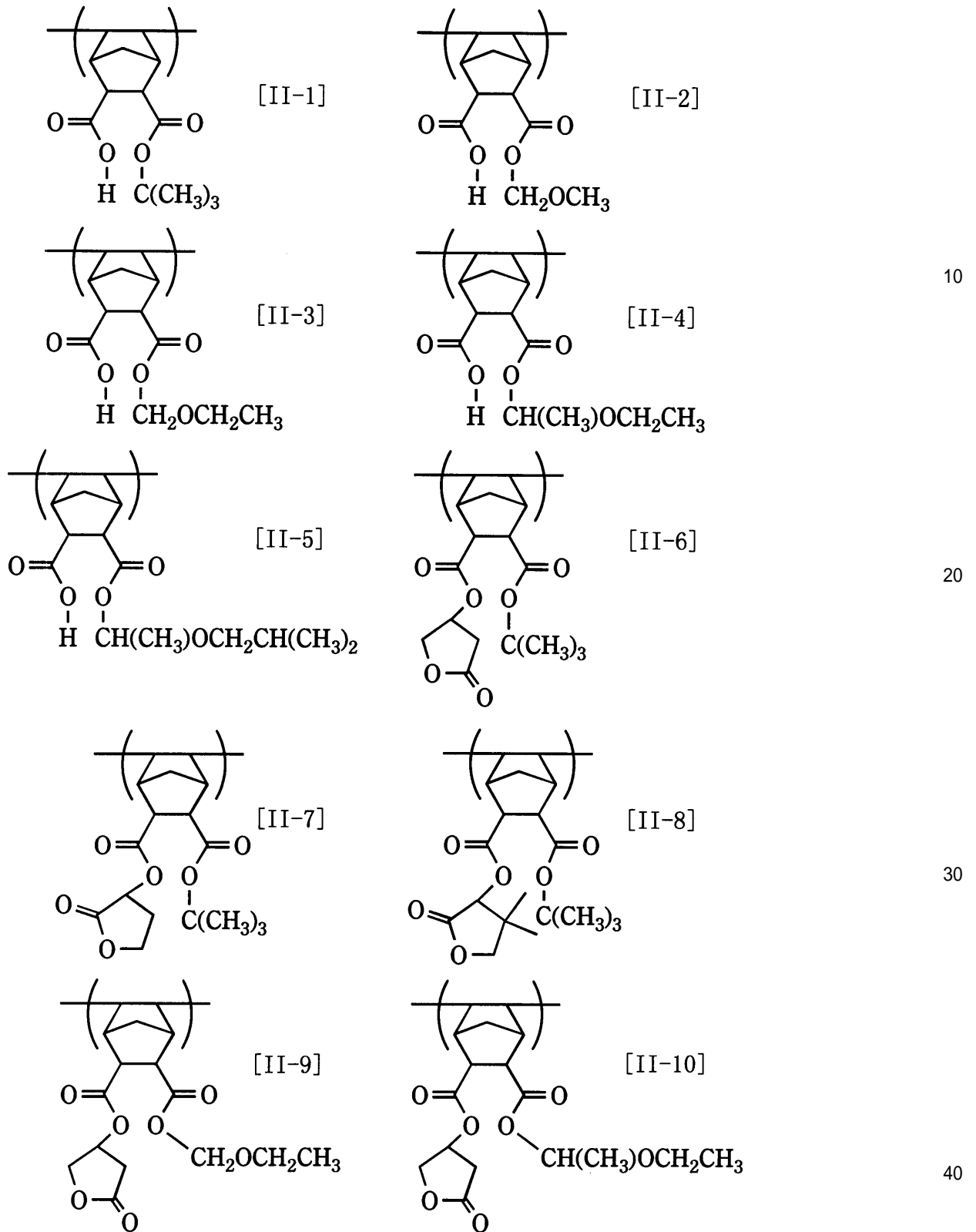
【0066】

【化 2 2】

10

20

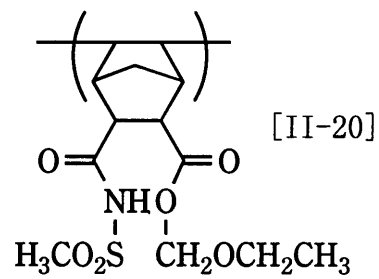
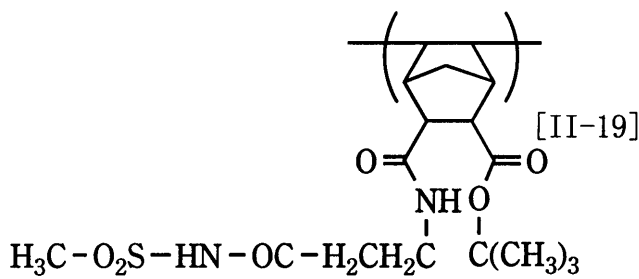
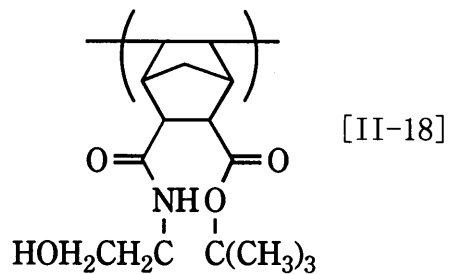
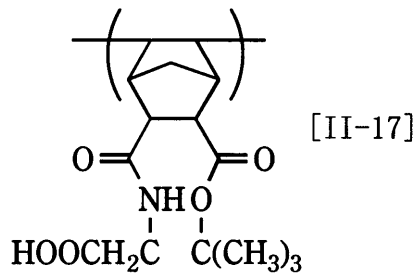
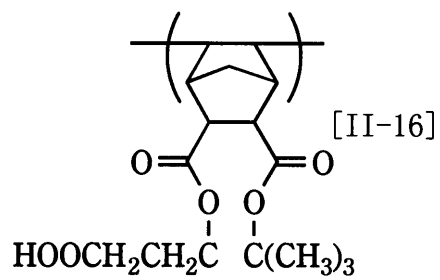
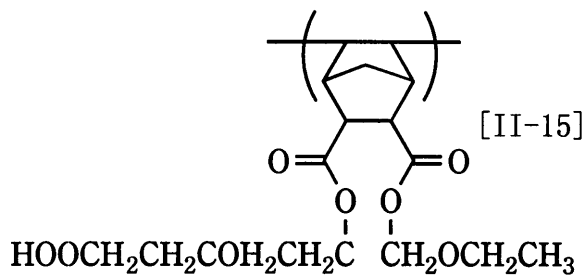
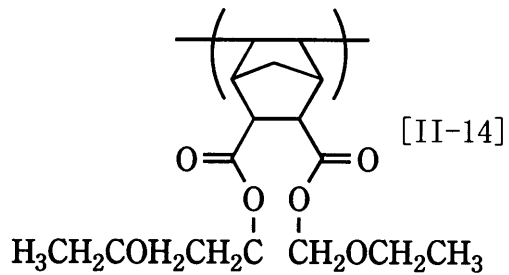
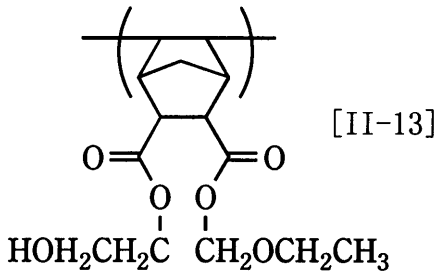
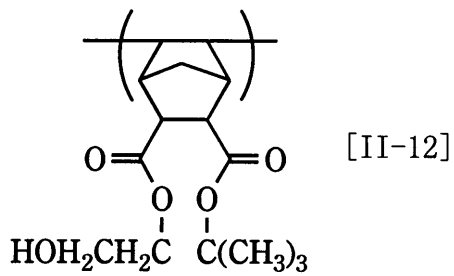
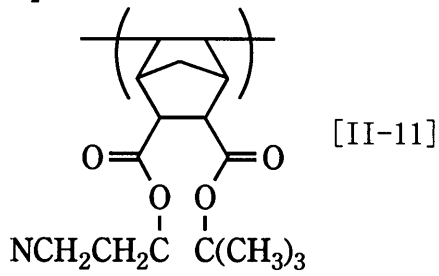
30



【 0 0 6 7 】

【 化 2 3 】

【化 24】



【 0 0 6 8 】

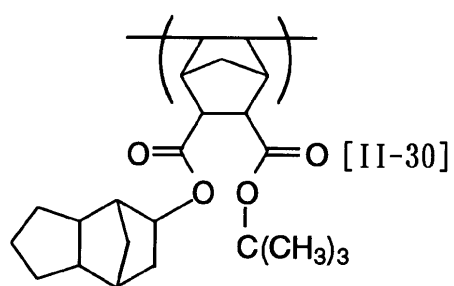
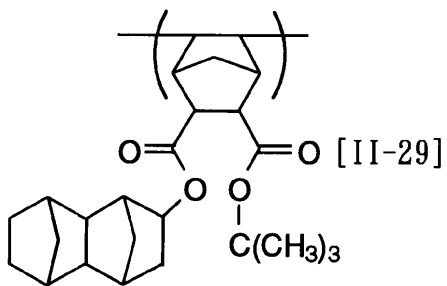
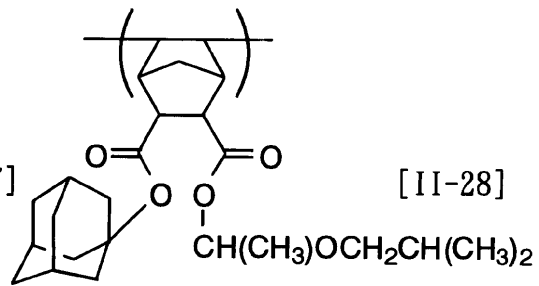
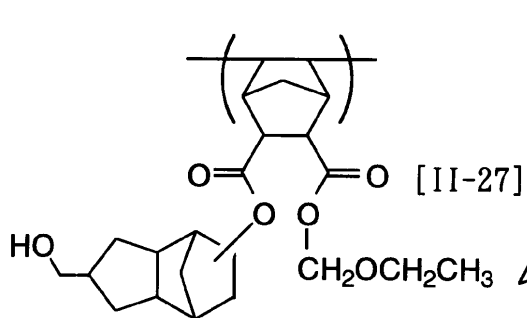
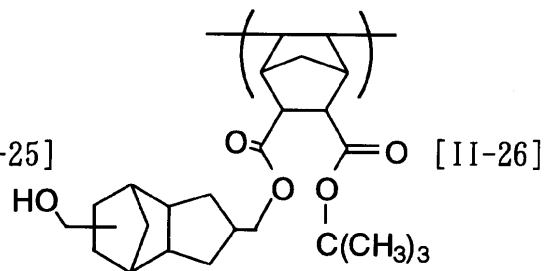
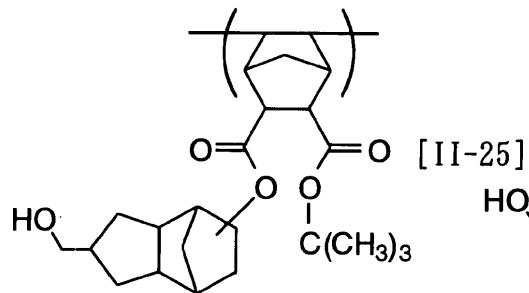
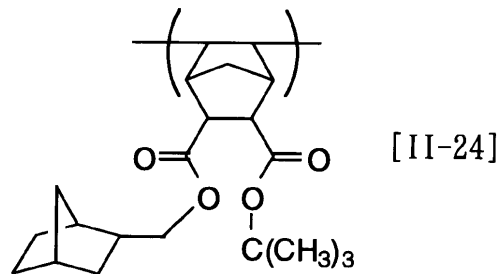
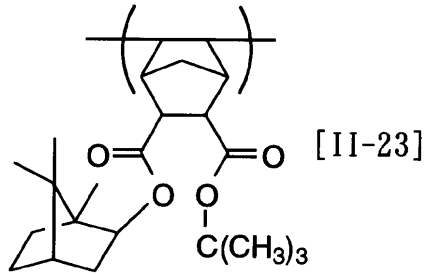
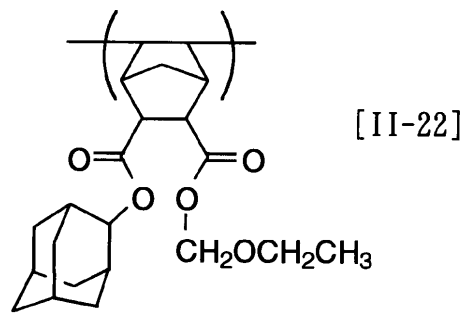
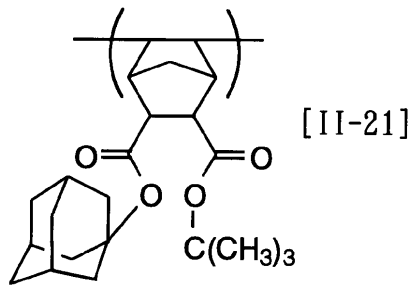
【 化 2 4 】

10

20

30

40



10

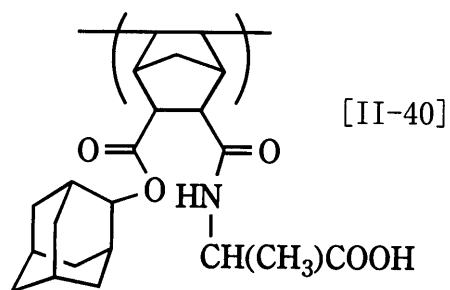
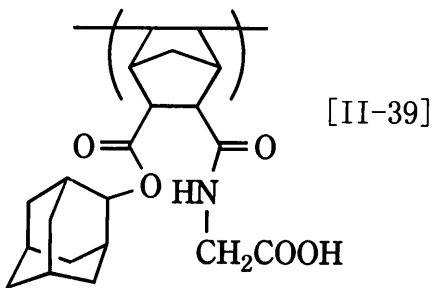
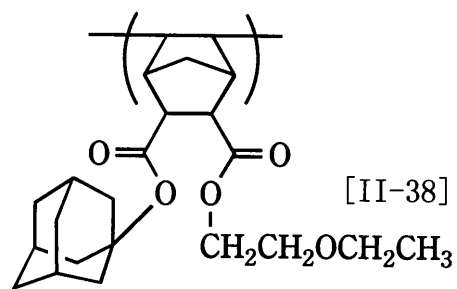
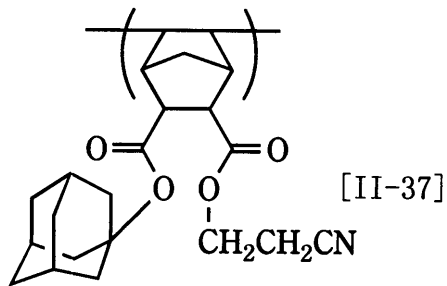
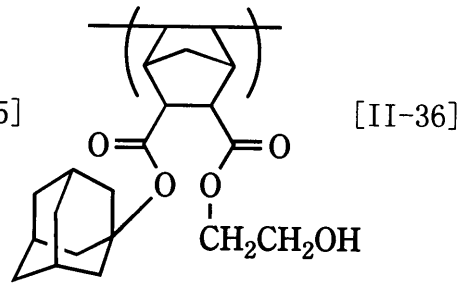
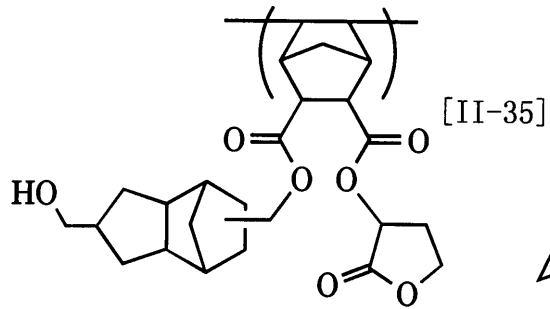
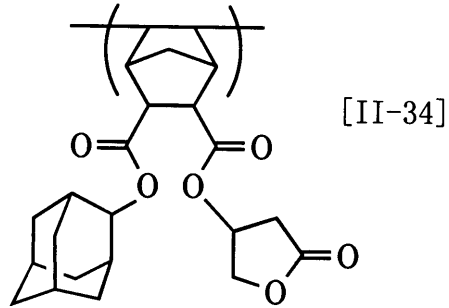
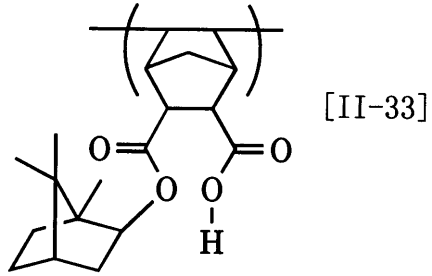
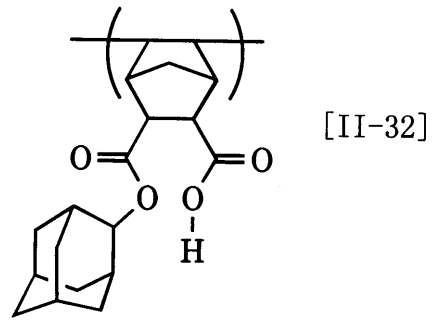
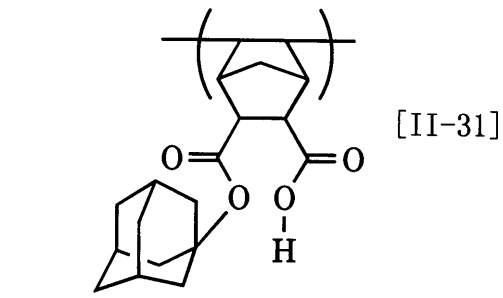
20

30

40

【 0 0 6 9 】

【 化 2 5 】



【 0 0 7 0 】

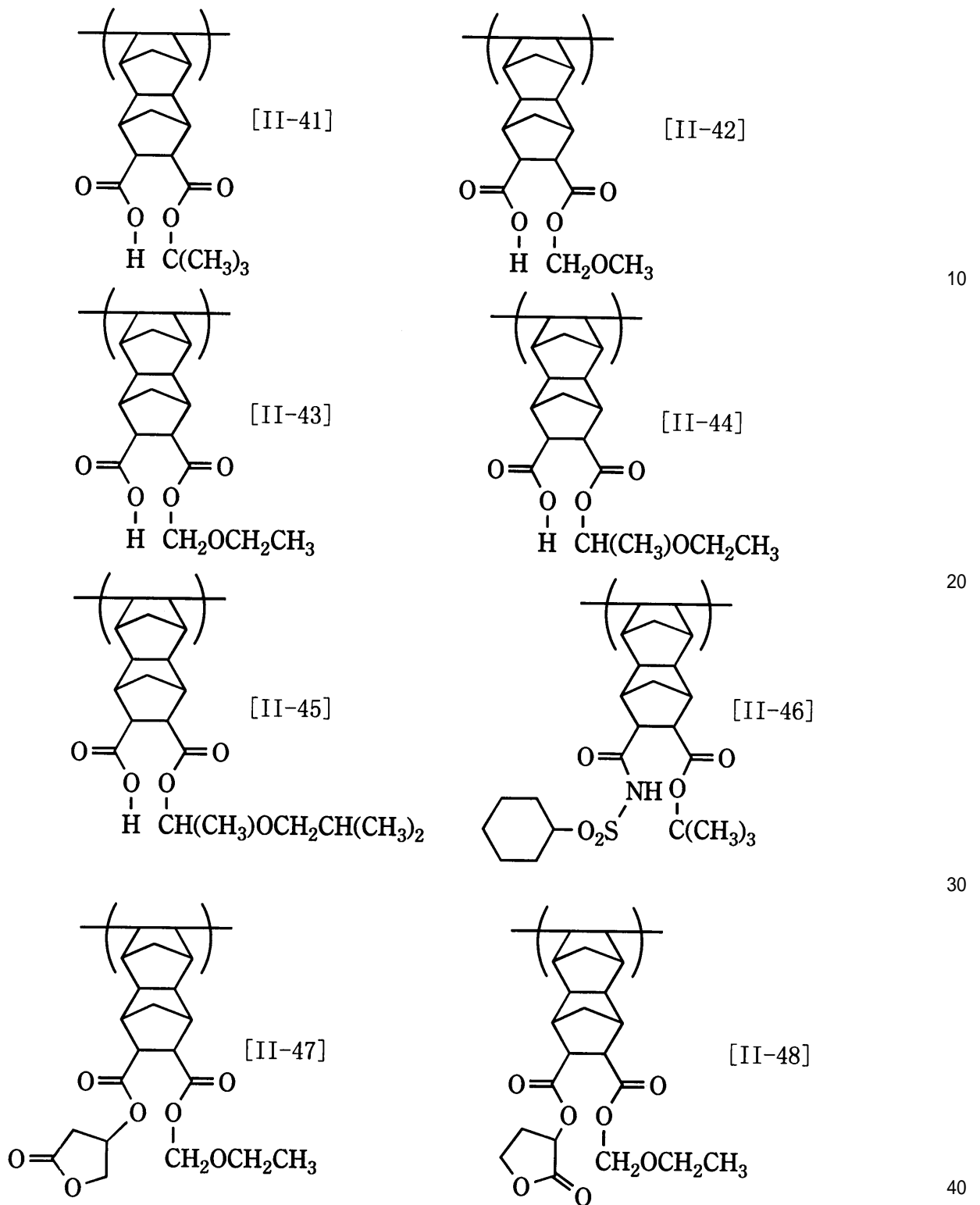
【 化 2 6 】

10

20

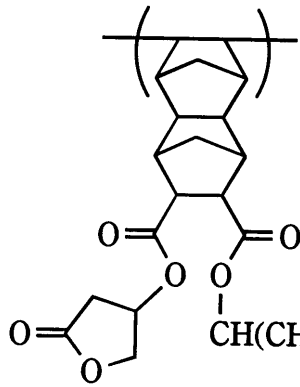
30

40

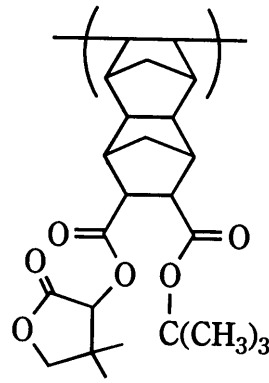


【 0 0 7 1 】

【 化 2 7 】

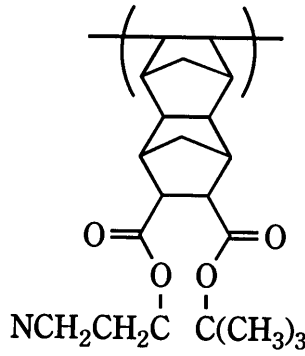


[II-49]

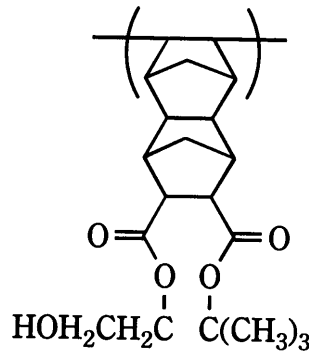


[II-50]

10

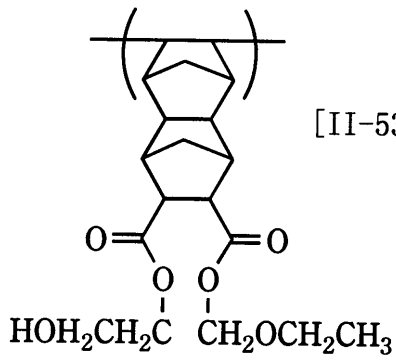


[II-51]

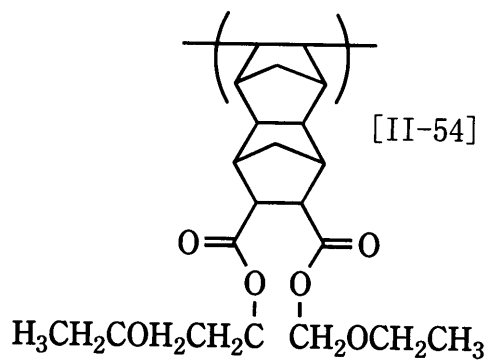


[II-52]

20

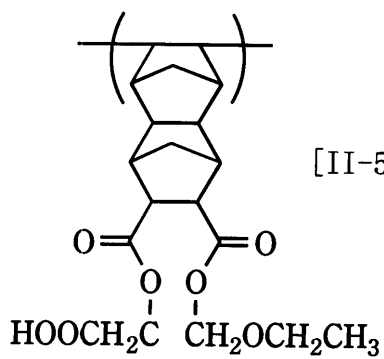


[II-53]

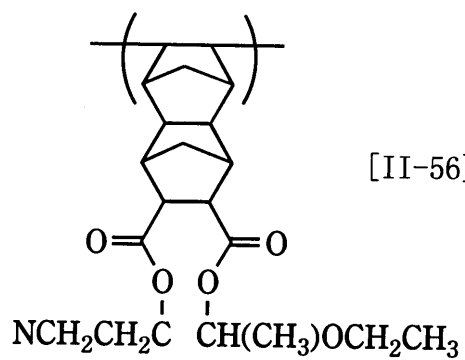


[II-54]

30



[II-55]

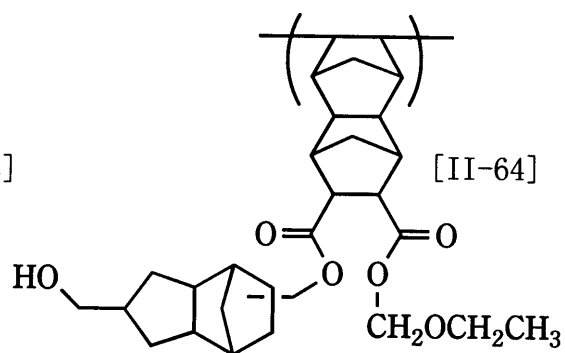
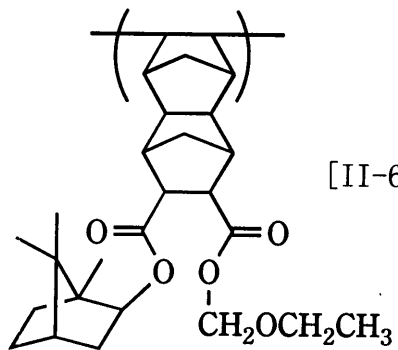
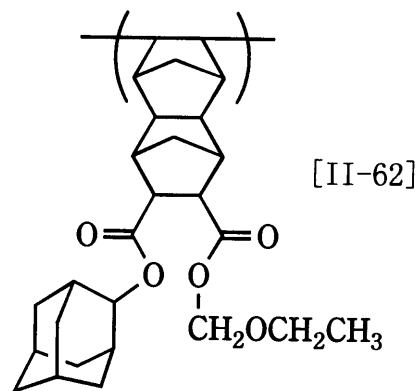
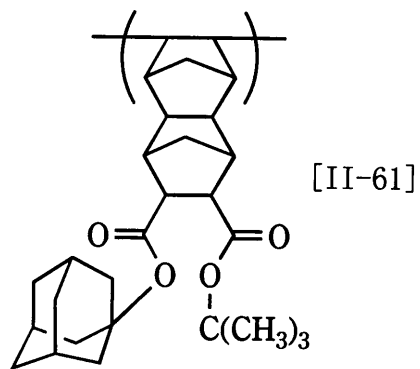
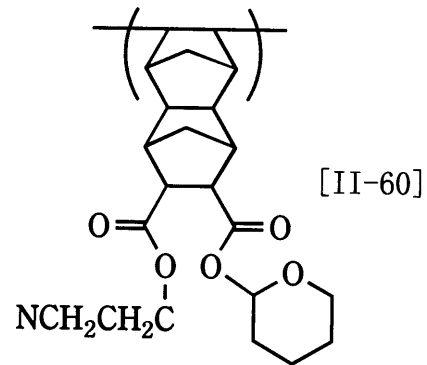
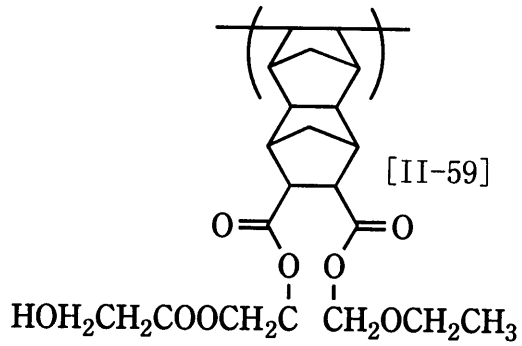
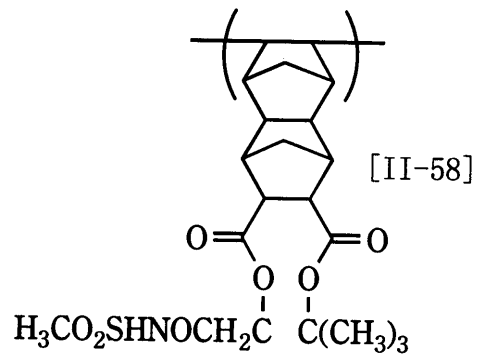
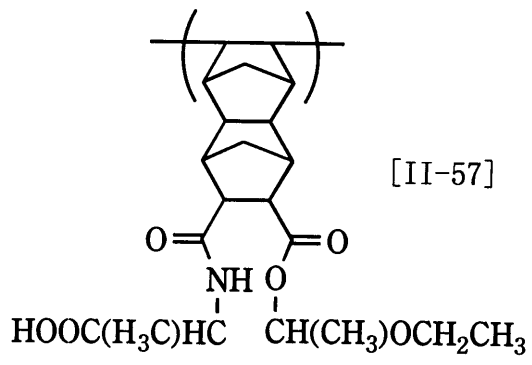


[II-56]

40

【 0 0 7 2 】

【 化 2 8 】



【 0 0 7 3 】

【 化 2 9 】

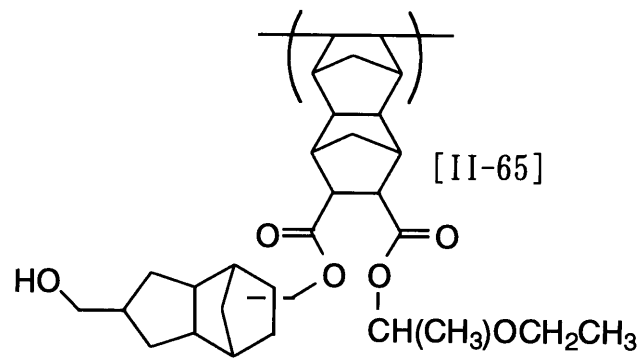
10

20

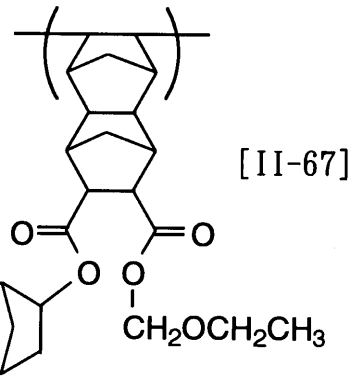
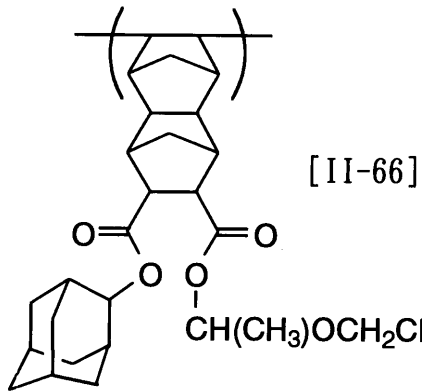
30

40

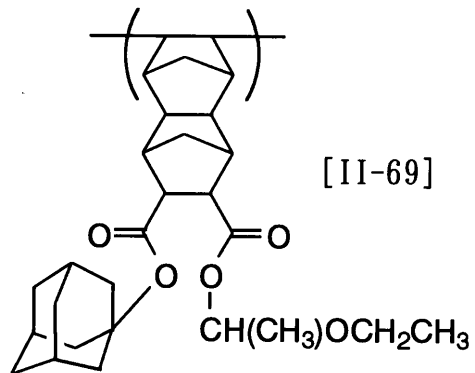
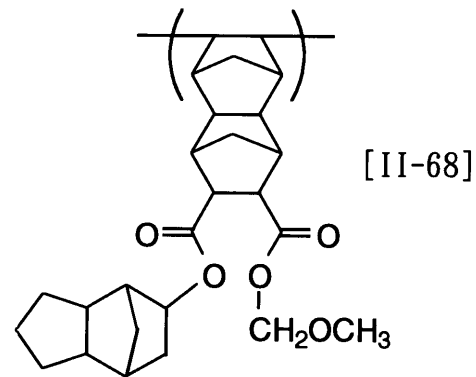
【 0 0 7 4 】



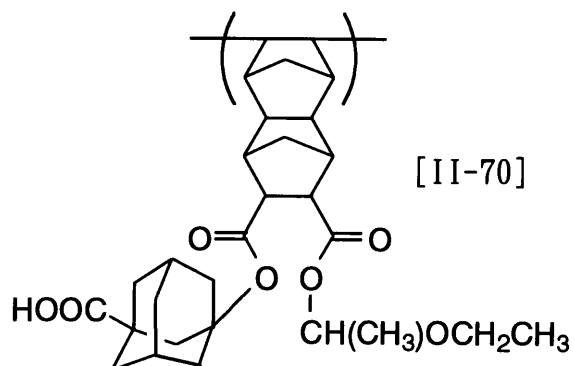
10



20



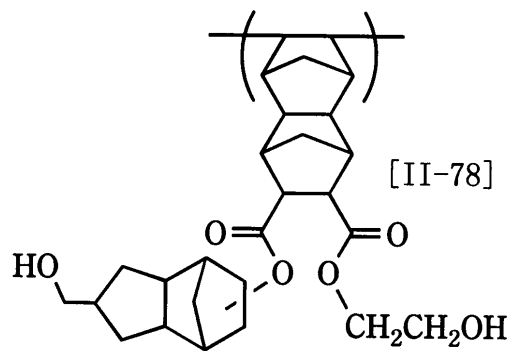
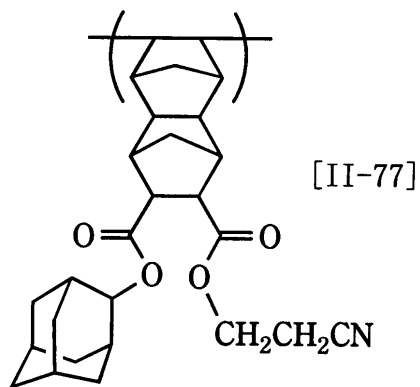
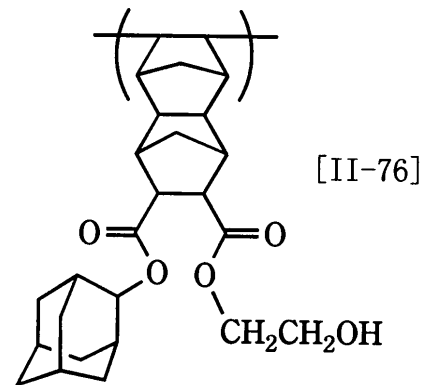
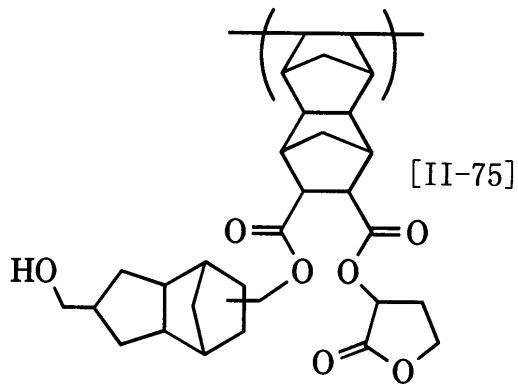
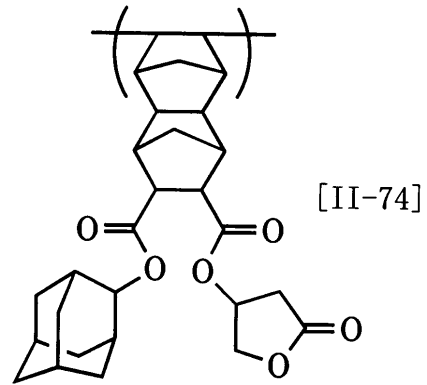
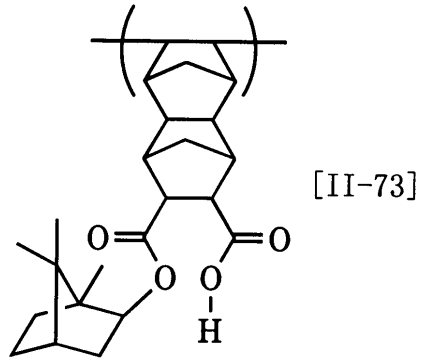
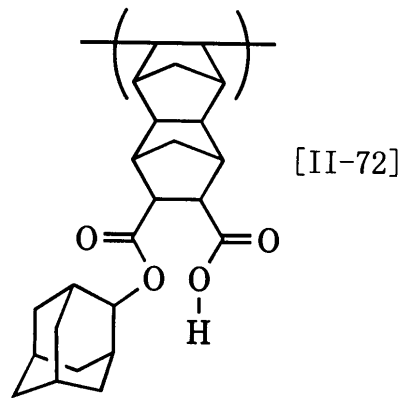
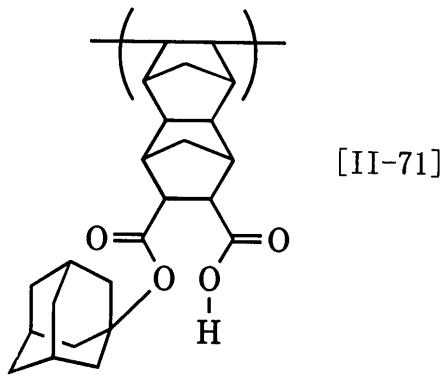
30



40

【 0 0 7 4 】

【 化 3 0 】



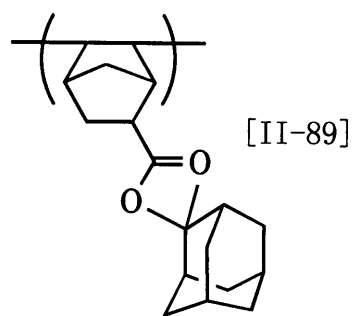
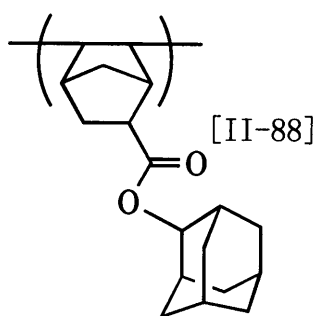
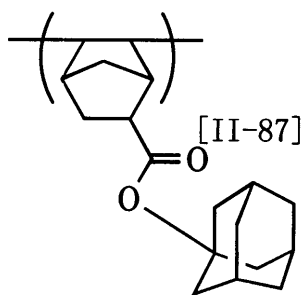
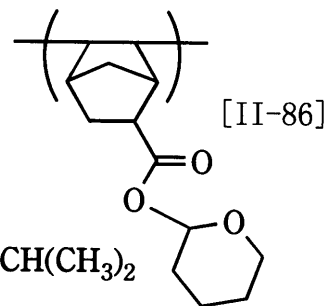
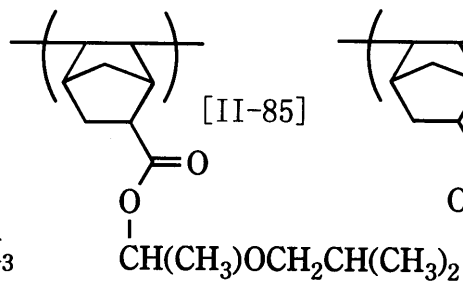
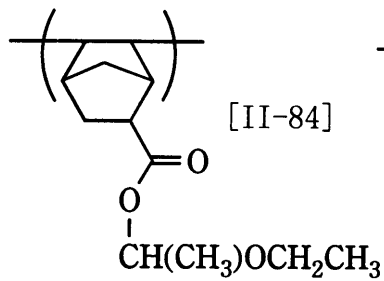
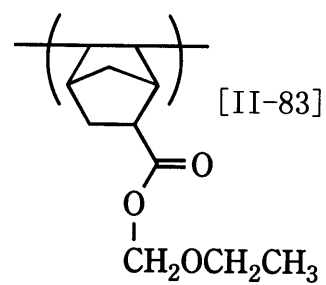
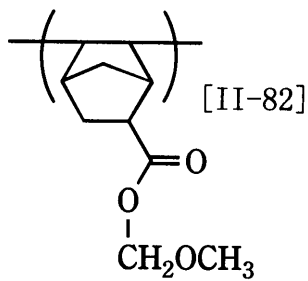
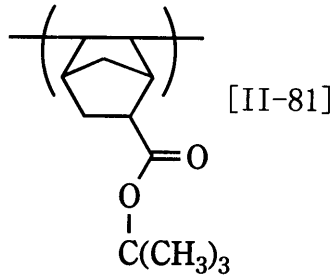
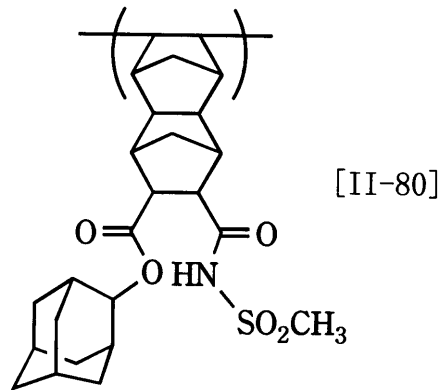
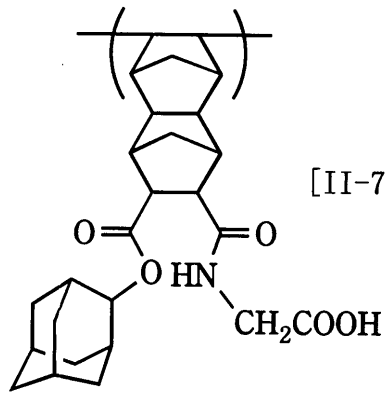
【 0 0 7 5 】
【 化 3 1 】

10

20

30

40



【 0 0 7 6 】

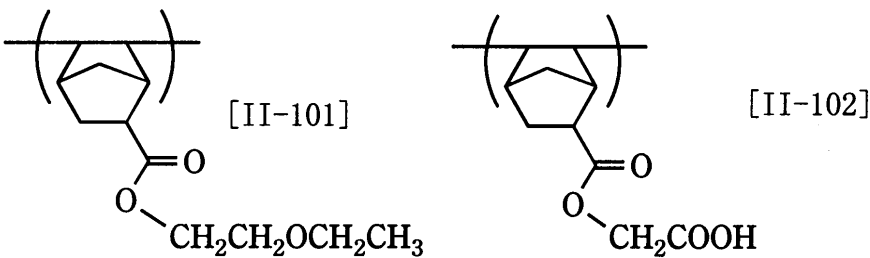
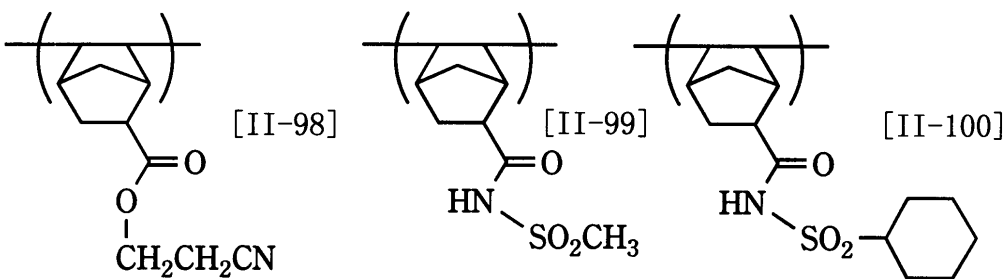
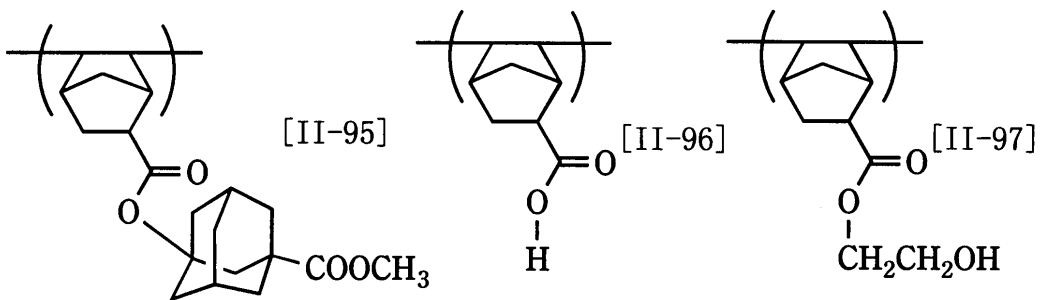
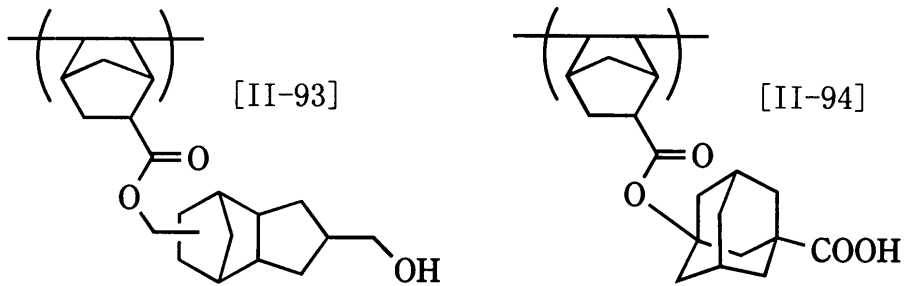
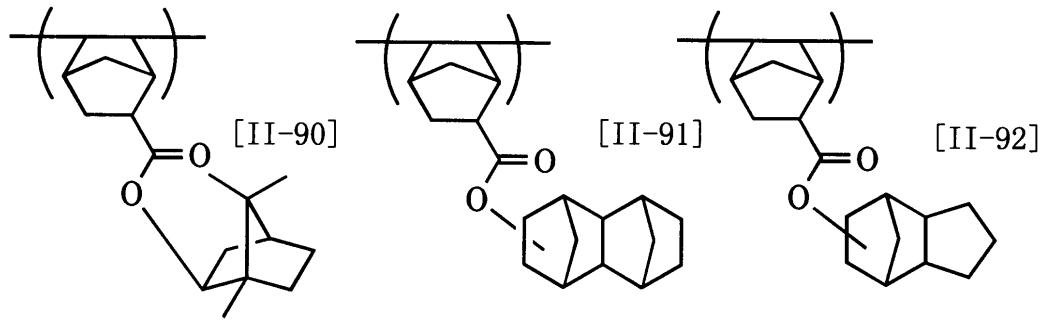
【 化 3 2 】

10

20

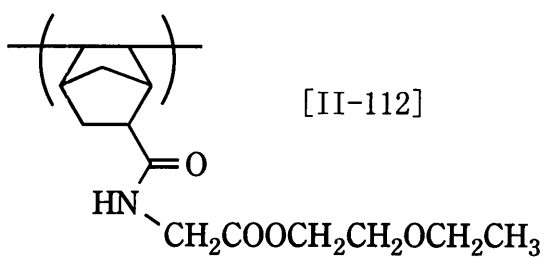
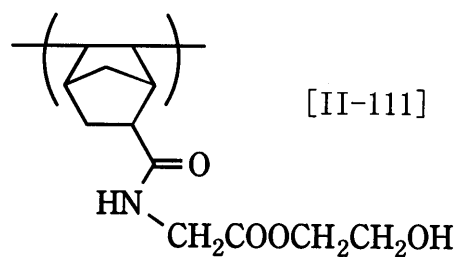
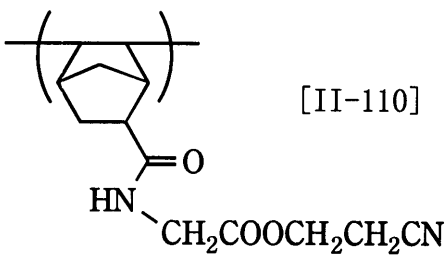
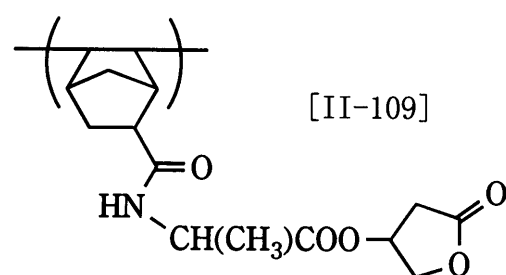
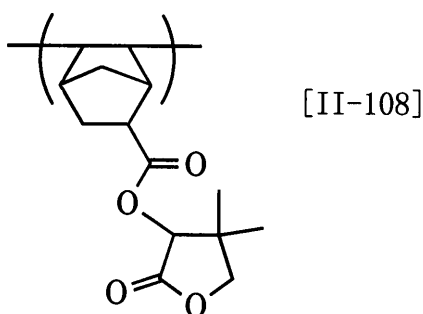
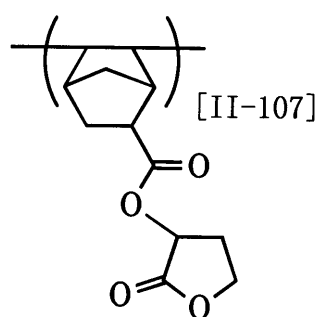
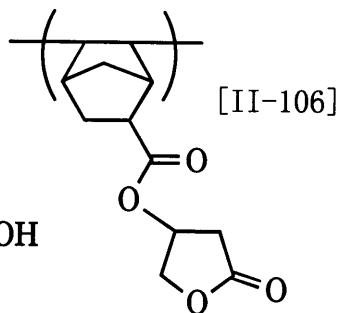
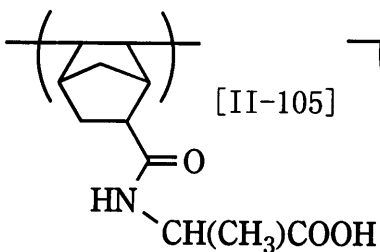
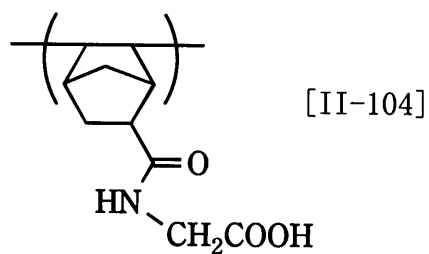
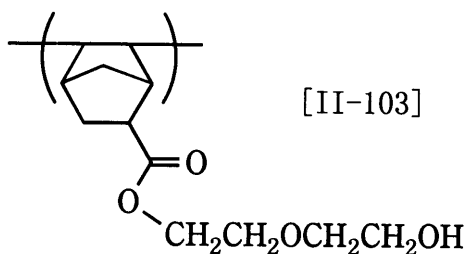
30

40



【 0 0 7 7 】

【 化 3 3 】



10

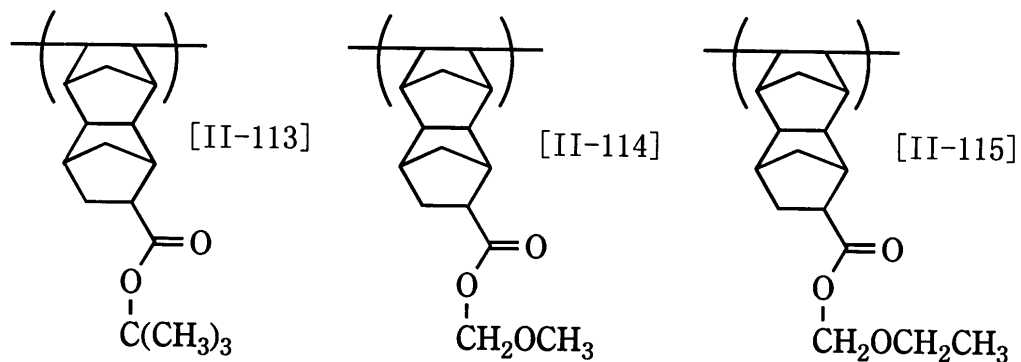
20

30

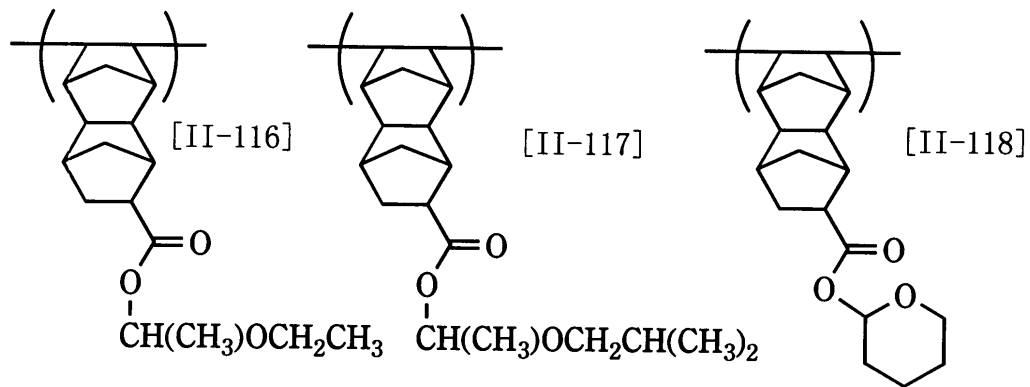
40

【 0 0 7 8 】

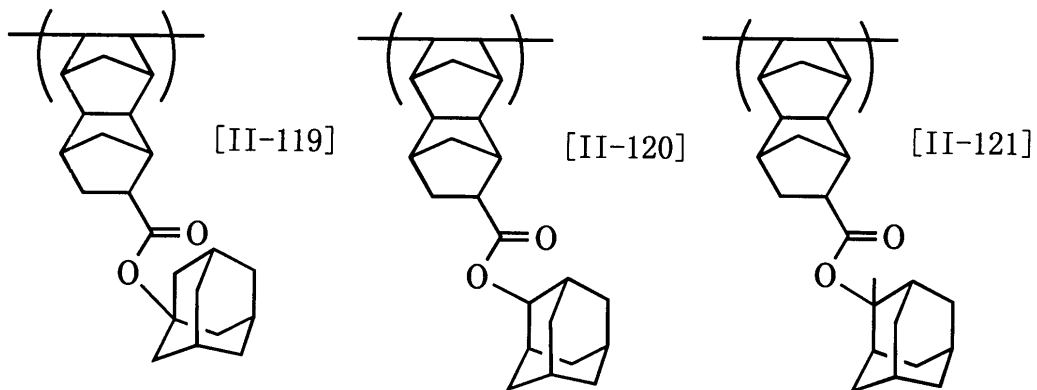
【 化 3 4 】



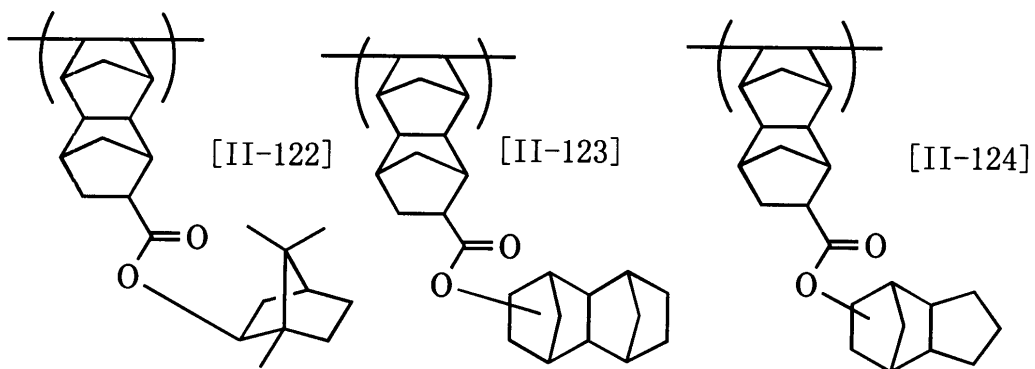
10



20

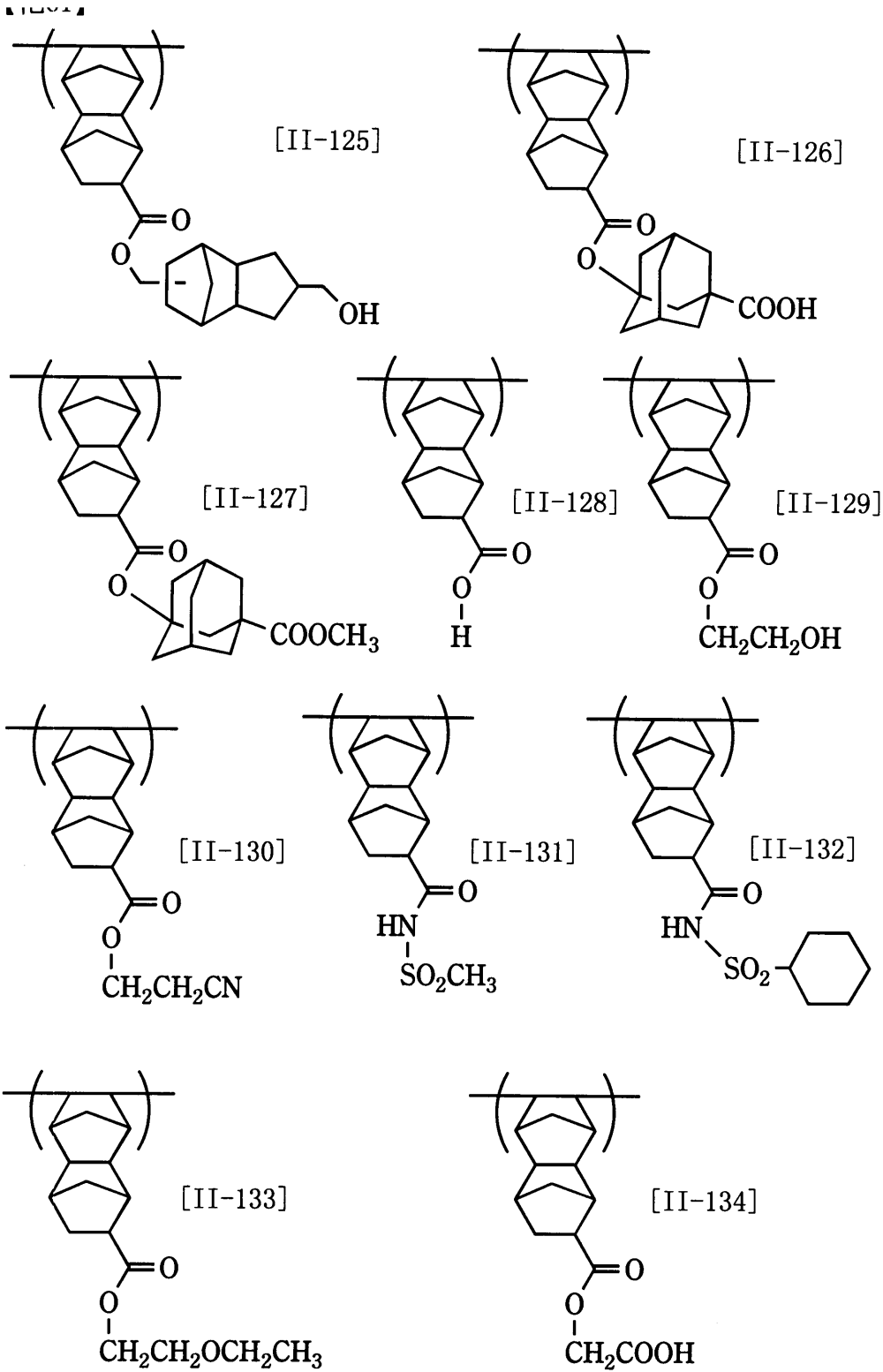


30



40

【 0 0 7 9 】
【 化 3 5 】



10

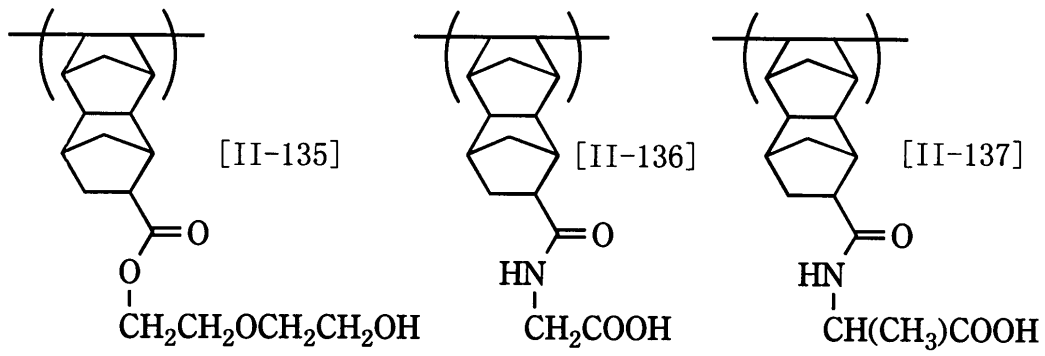
20

30

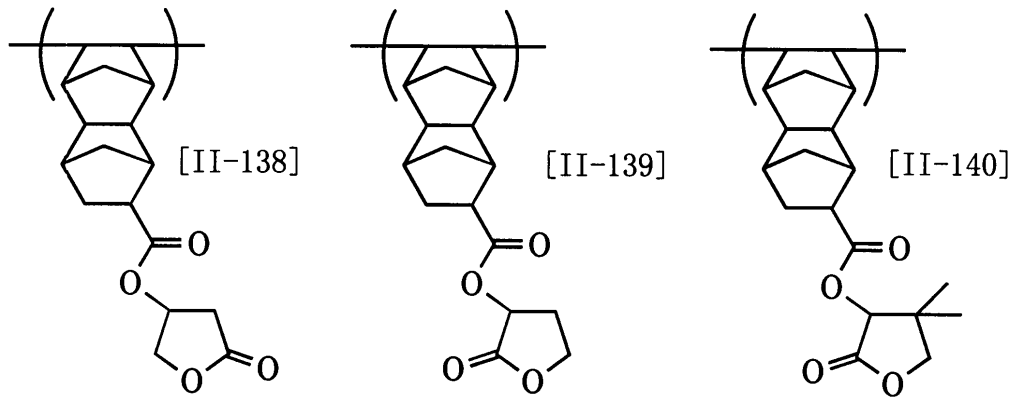
40

【 0 0 8 0 】

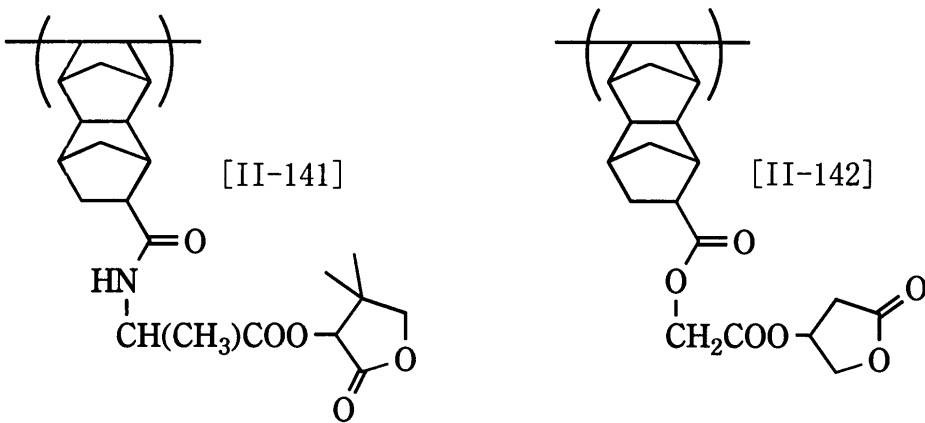
【 化 3 6 】



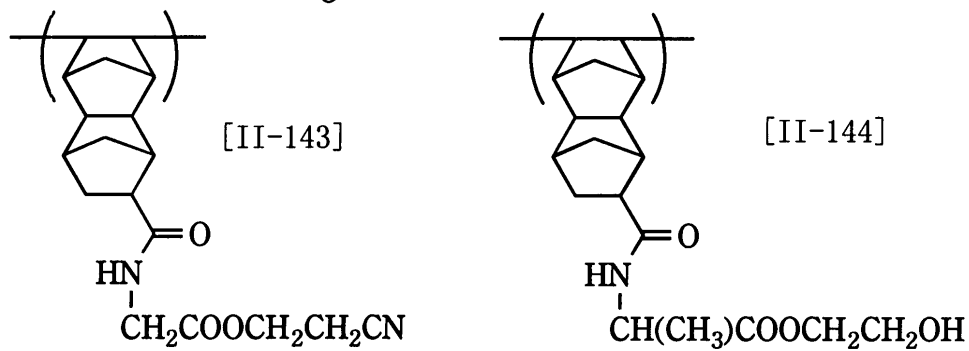
10



20



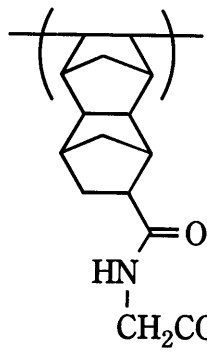
30



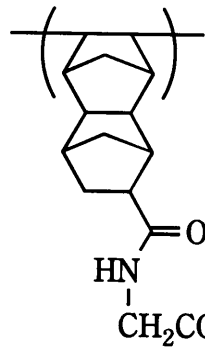
40

【 0 0 8 1 】

【 化 3 7 】

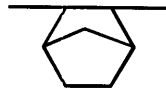


[II-145]

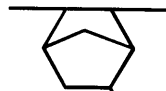


[II-146]

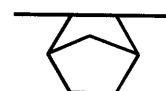
10



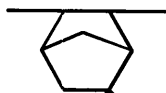
[II-147]



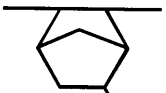
[II-148]



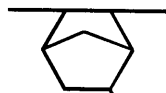
[II-149]



[II-149]

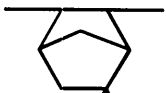


[II-150]

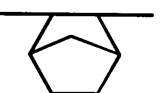


[II-151]

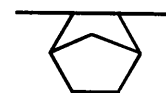
20



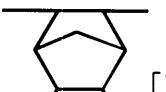
[II-152]



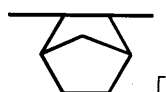
[II-153]



[II-154]



[II-155]

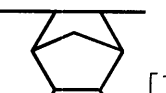


[II-156]

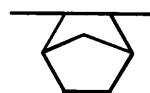


[II-157]

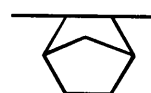
30



[II-158]



[II-159]

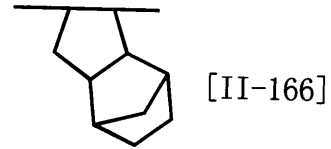
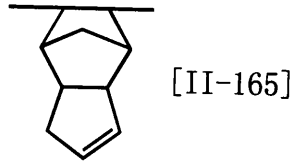
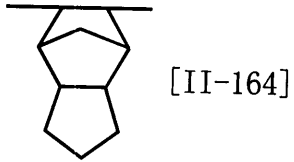
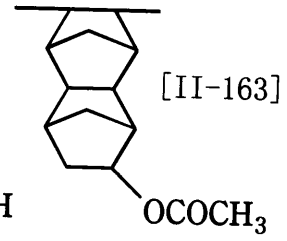
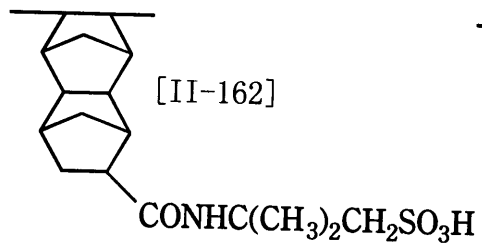
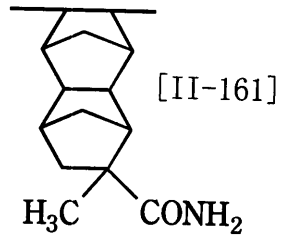


[II-160]

40

【 0 0 8 2 】

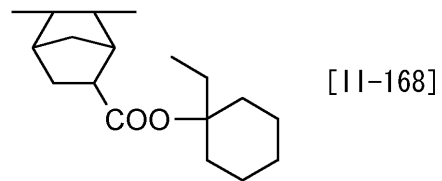
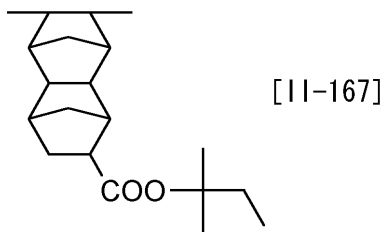
【 化 3 8 】



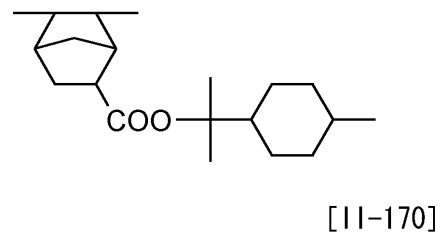
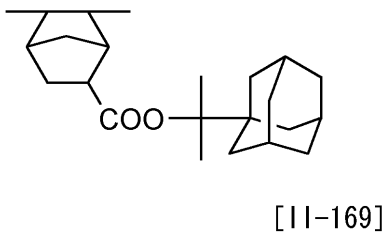
10

【 0 0 8 3 】

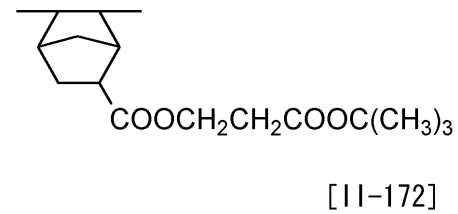
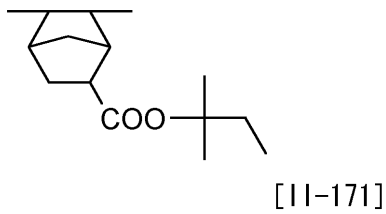
【 化 3 9 】



20



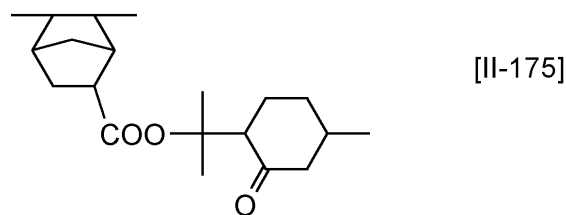
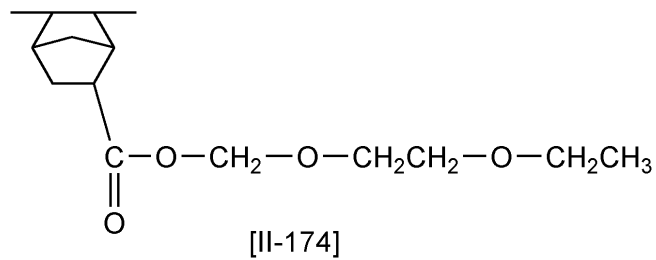
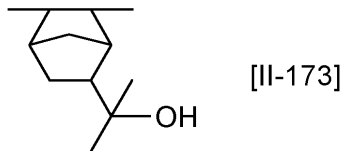
30



40

【 0 0 8 4 】

【 化 4 0 】

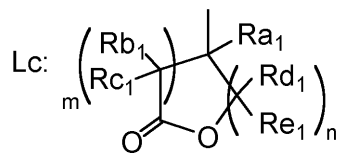
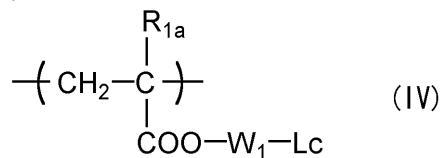


【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

【化41】



【 0 0 8 7 】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

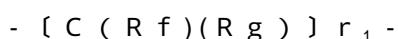
$\text{Ra}_1, \text{Rb}_1, \text{Rc}_1, \text{Rd}_1, \text{Re}_1$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m, n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【 0 0 8 8 】

$\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【 0 0 8 9 】

一般式(IV)において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



10

20

30

40

50

上記式中、R_f、R_gは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1~10の整数である。

【0090】

上記アルキル基は置換されていてもよく、その置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

10

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

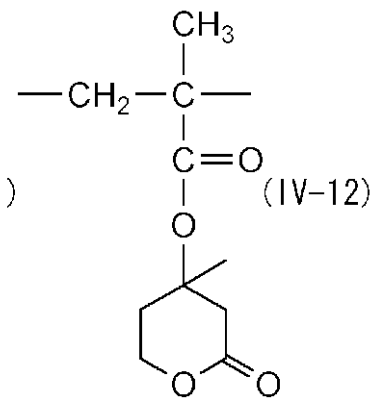
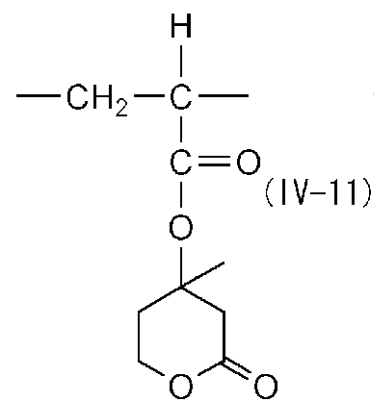
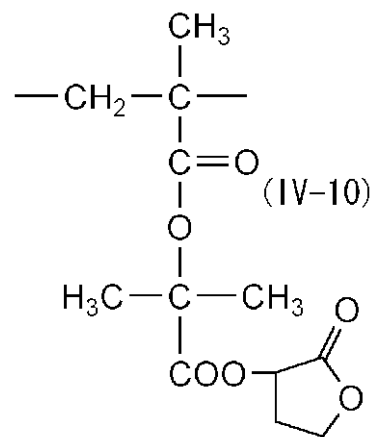
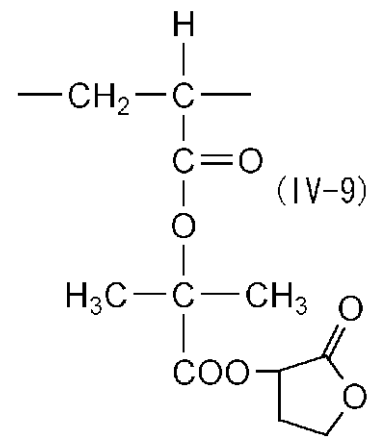
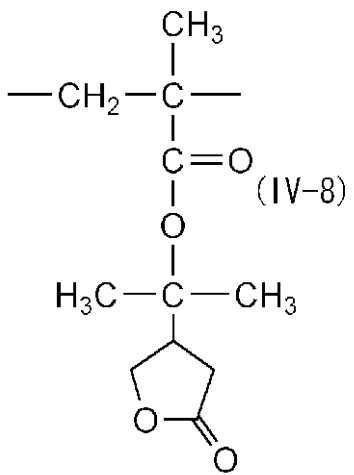
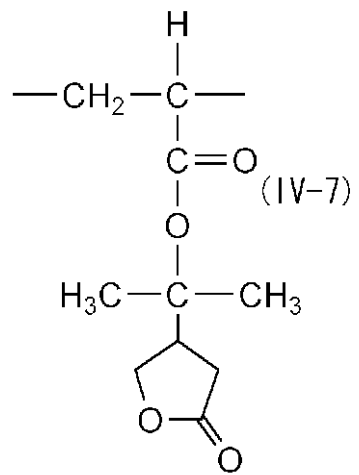
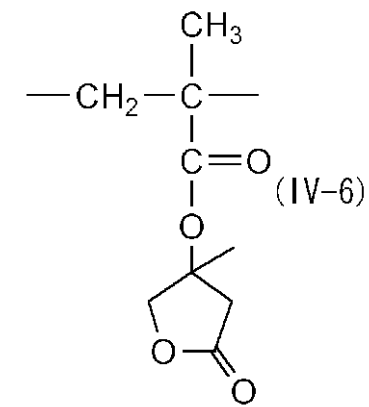
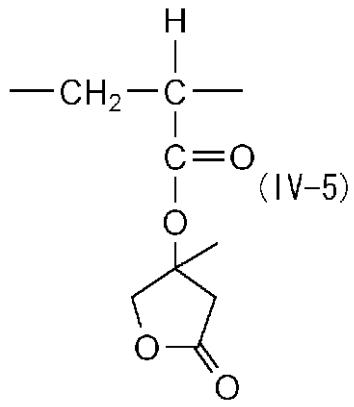
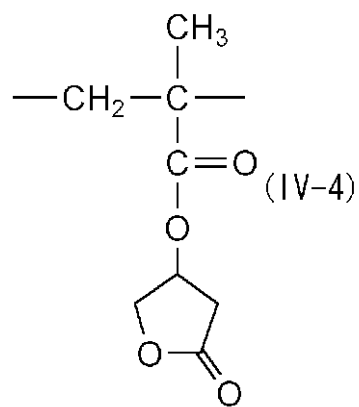
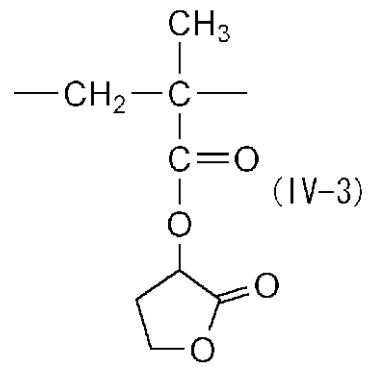
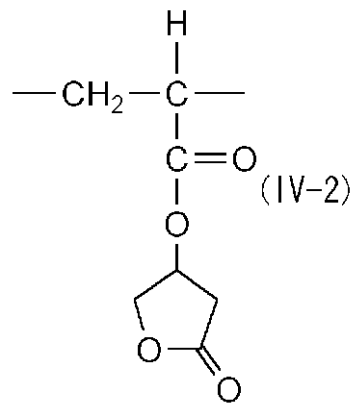
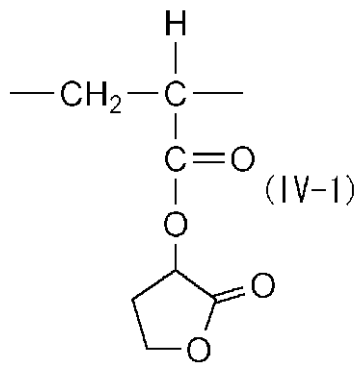
20

【0091】

以下、一般式(IV)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0092】

【化42】

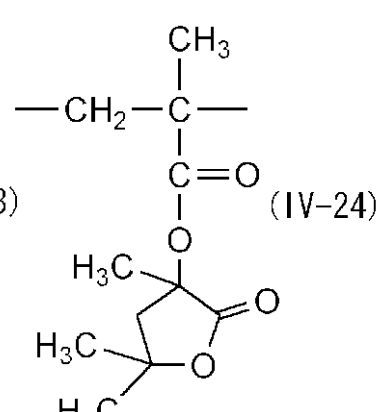
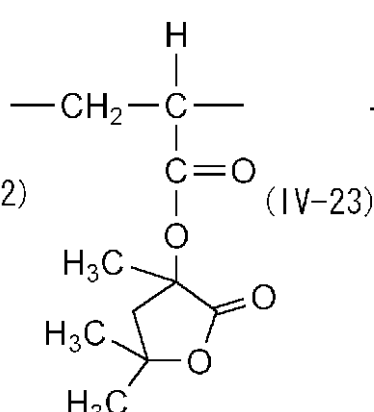
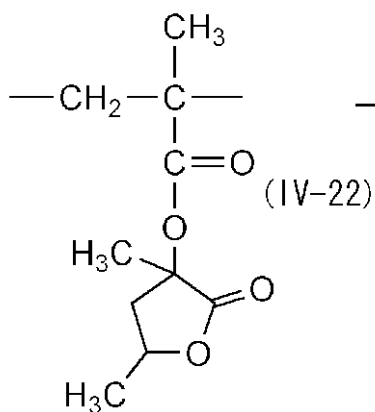
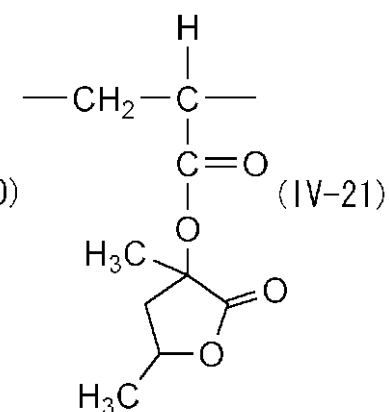
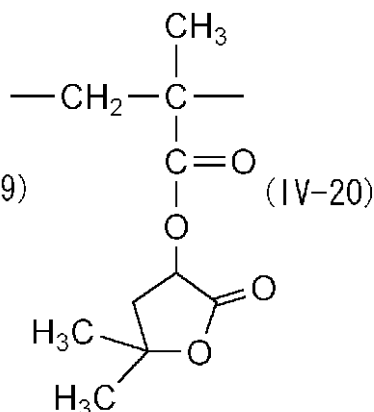
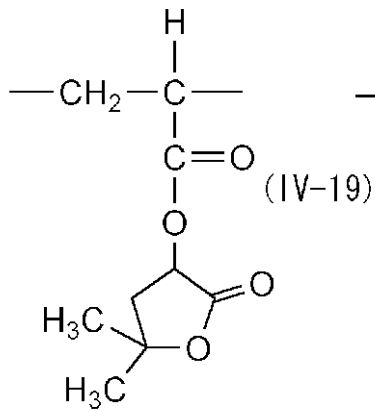
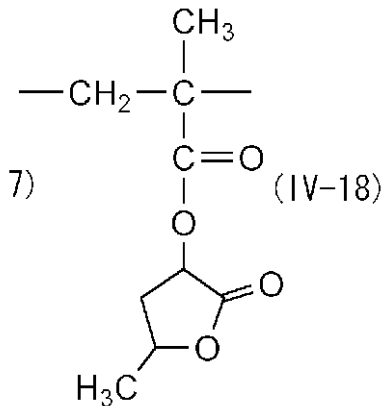
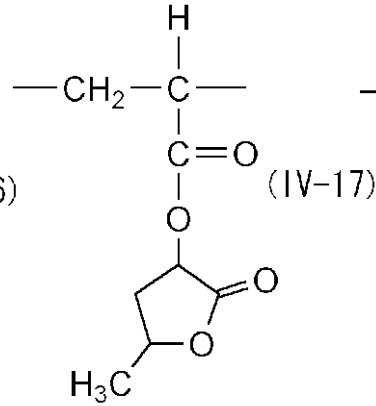
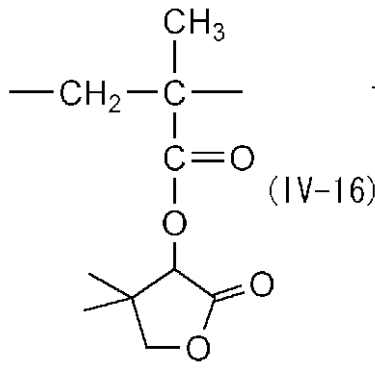
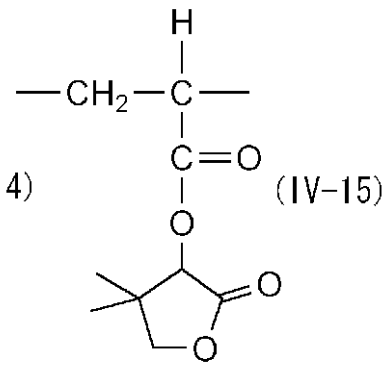
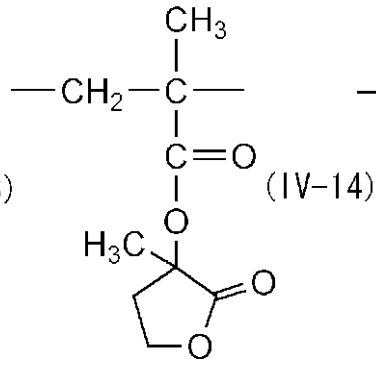
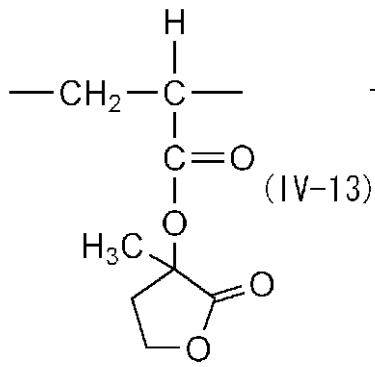


10

20

30

40



【 0 0 9 4 】

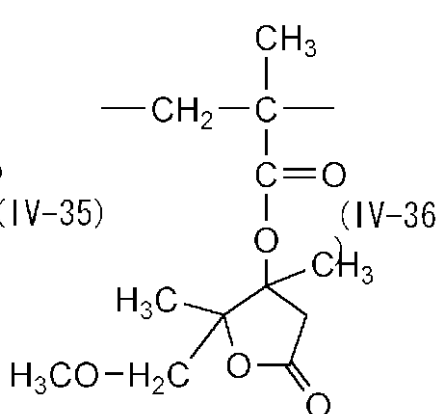
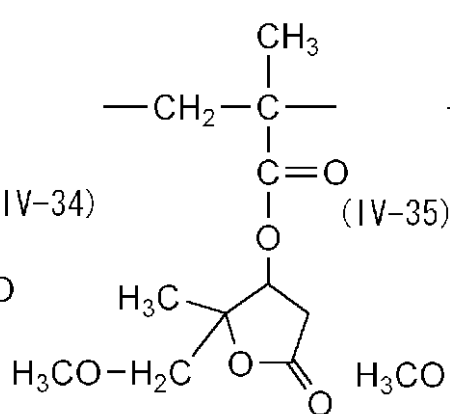
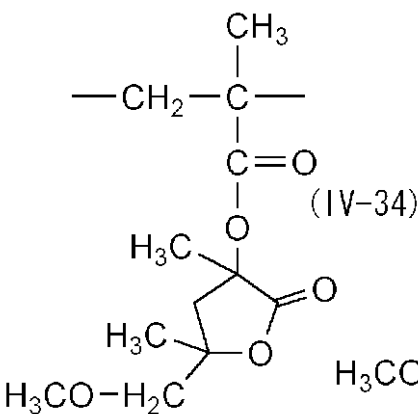
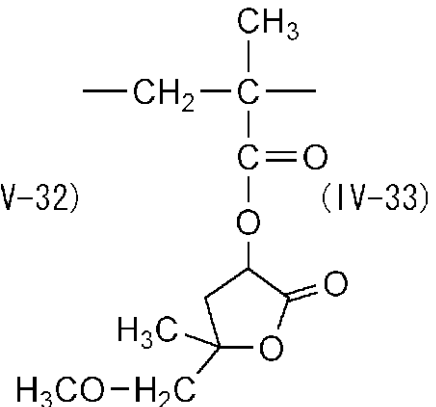
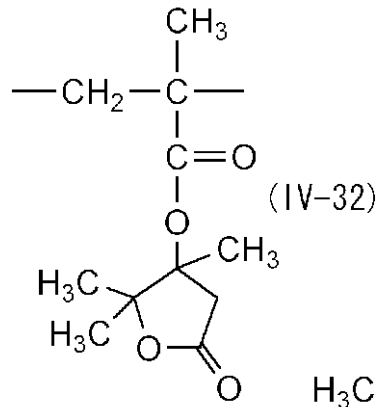
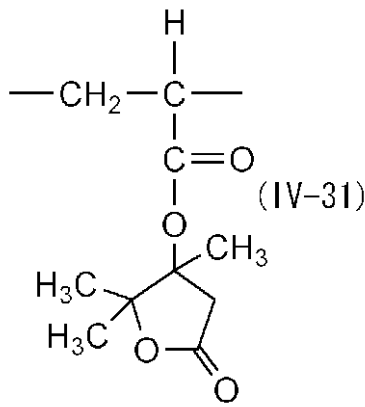
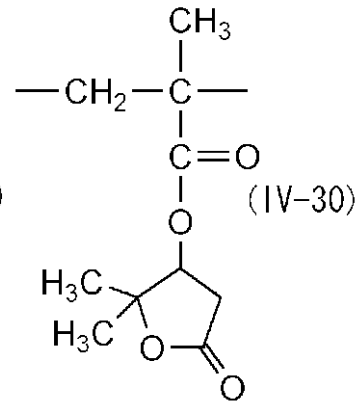
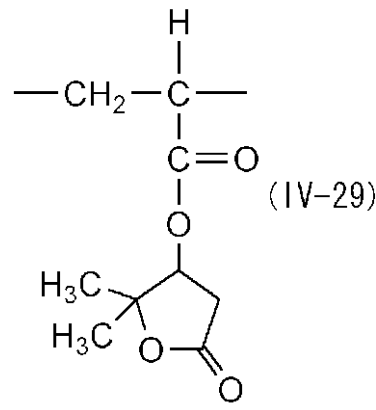
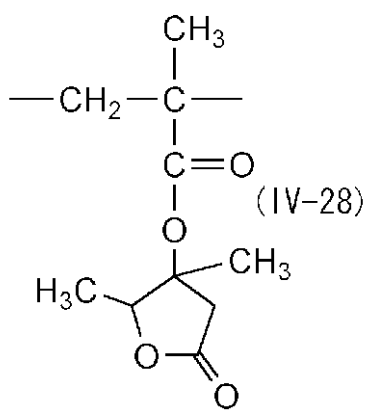
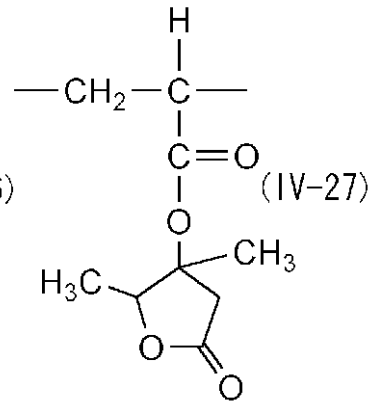
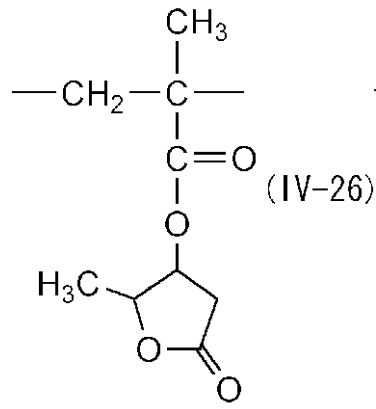
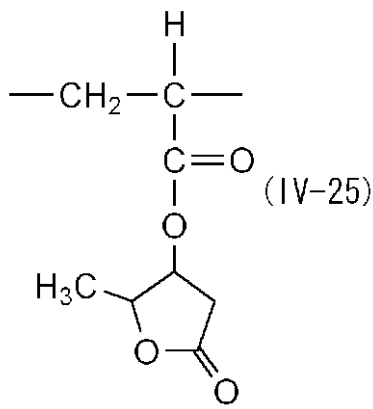
【 化 4 4 】

10

20

30

40



【 0 0 9 5 】

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)~(IV-36)が好ましい。

更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレー

10

20

30

40

50

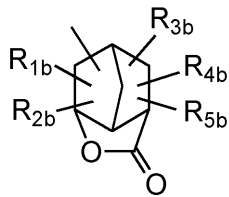
ト構造を有するものが好ましい。

【0096】

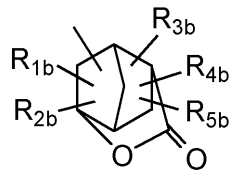
また、下記一般式(V-1)~(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0097】

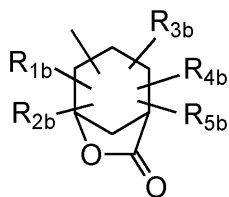
【化45】



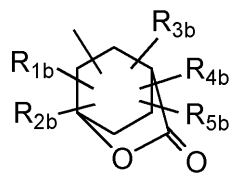
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

10

20

【0098】

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

【0099】

一般式(V-1)~(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

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

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

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

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

【0100】

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

30

40

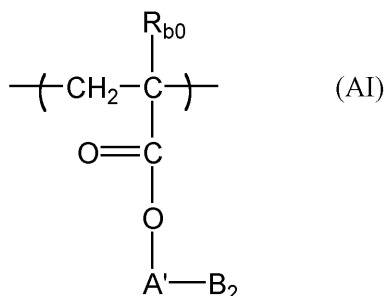
50

【 0 1 0 1 】

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

【 0 1 0 2 】

【 化 4 6 】



10

【 0 1 0 3 】

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 - 4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

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

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

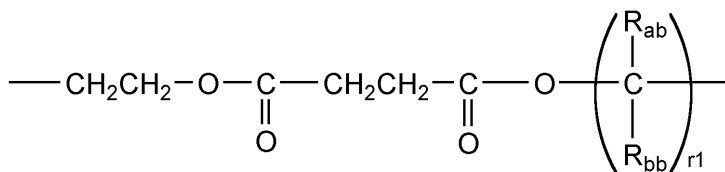
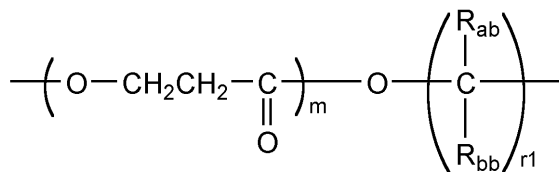
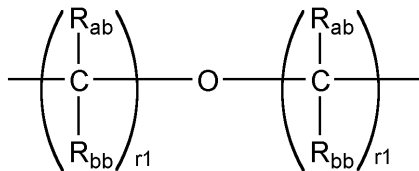
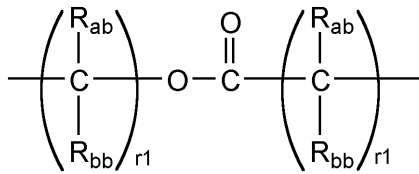
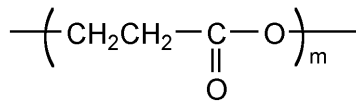
B_2 は、一般式 (V - 1) ~ (V - 4) のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のもの挙げられる。

【 0 1 0 4 】

【 化 4 7 】

20

30



10

20

【0105】

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

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

30

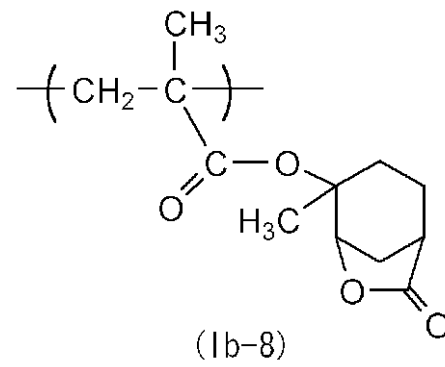
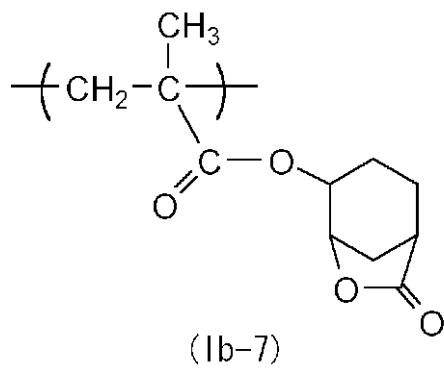
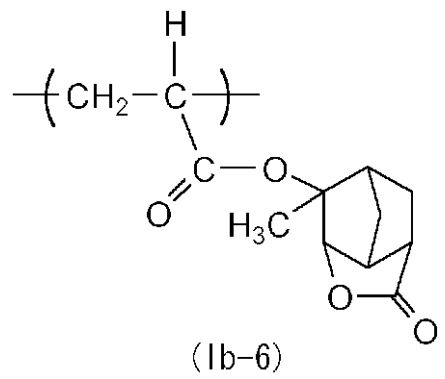
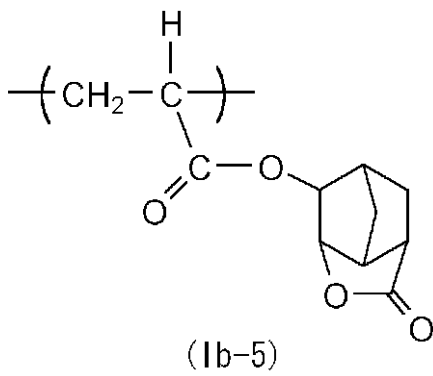
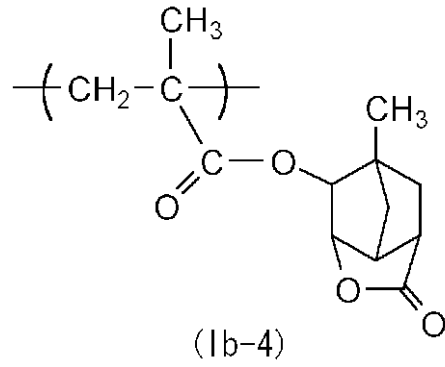
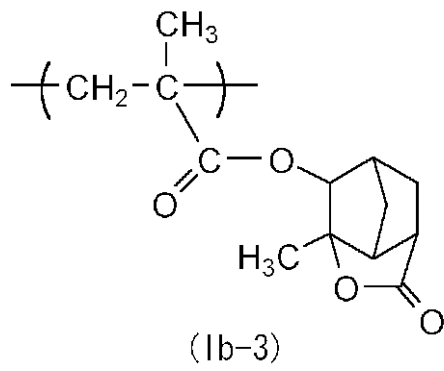
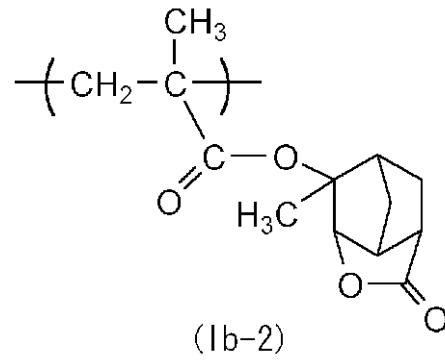
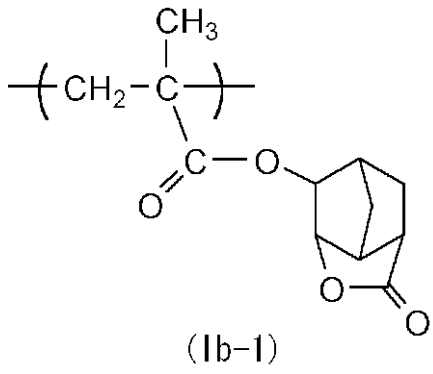
【0106】

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

40

【0107】

【化48】



【 0 1 0 8 】

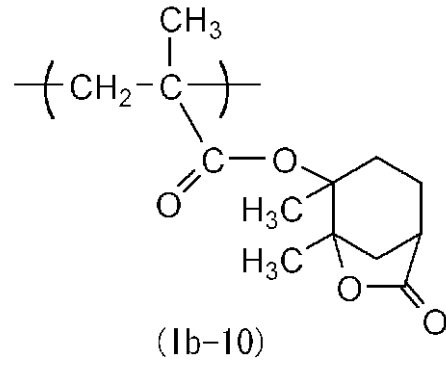
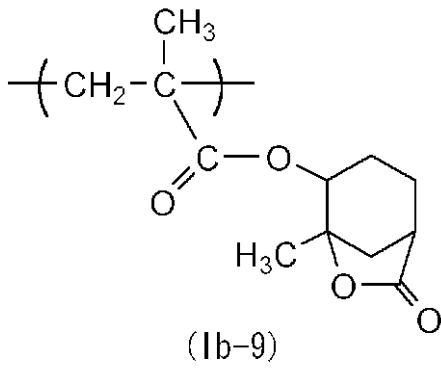
【 化 4 9 】

10

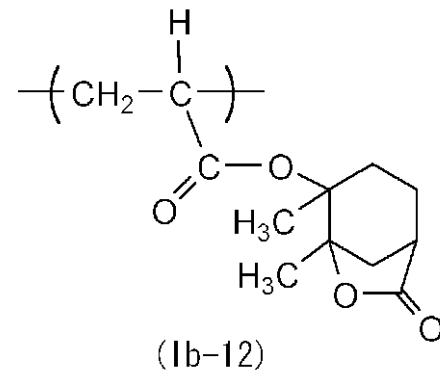
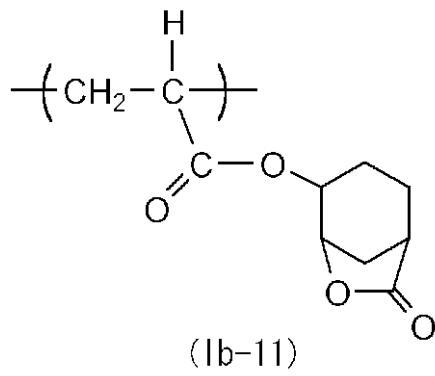
20

30

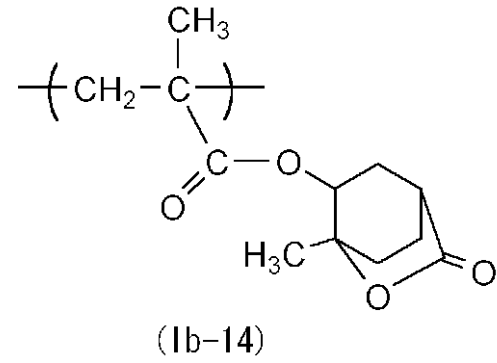
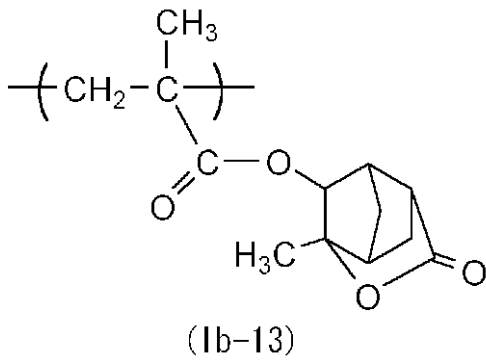
40



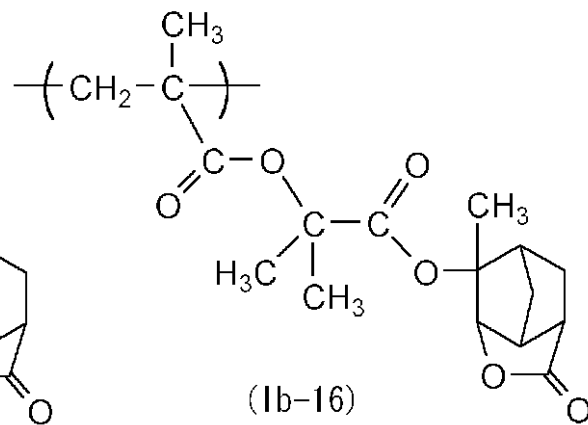
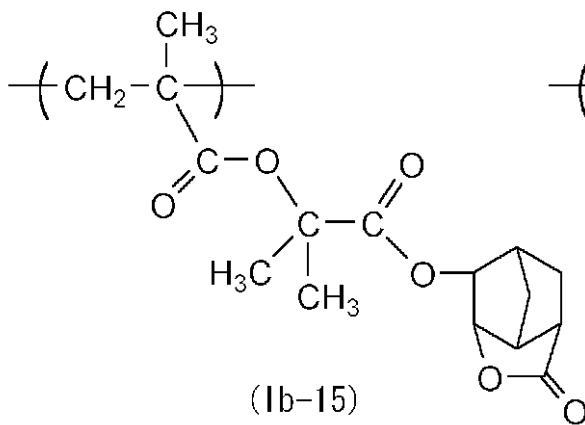
10



20



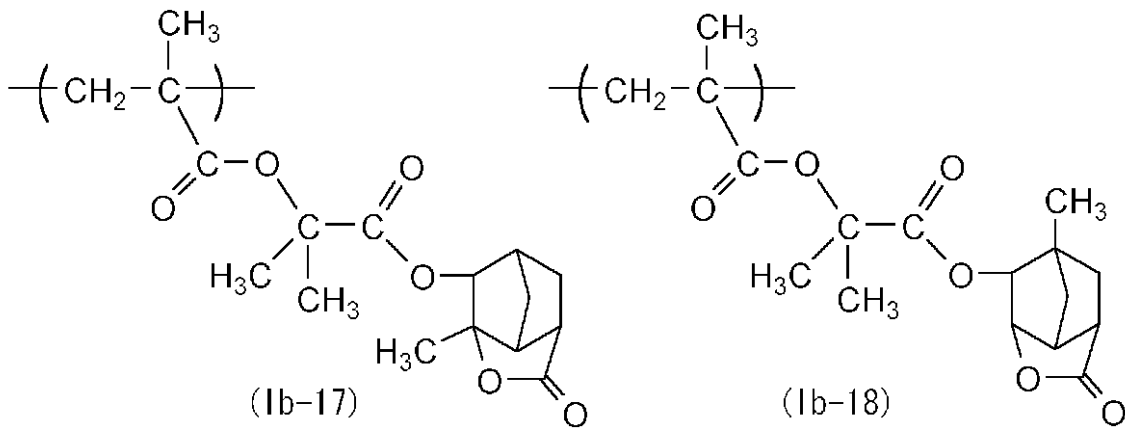
30



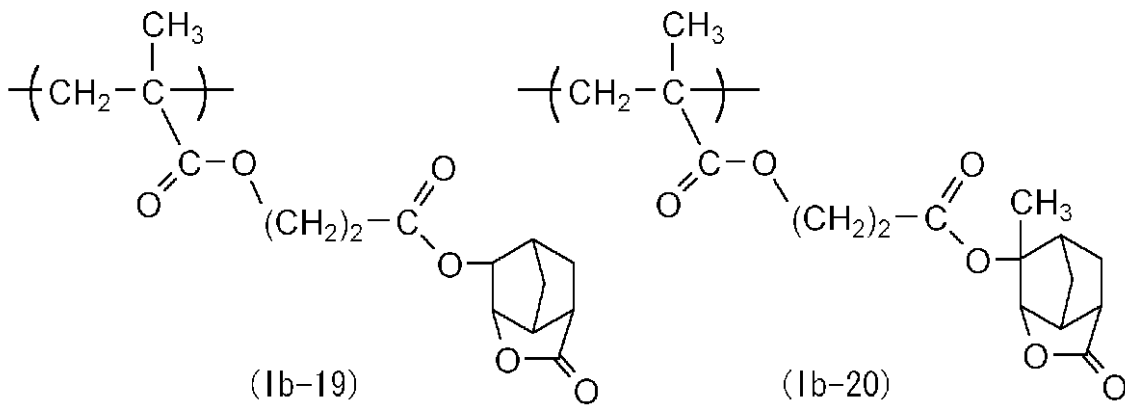
40

【 0 1 0 9 】

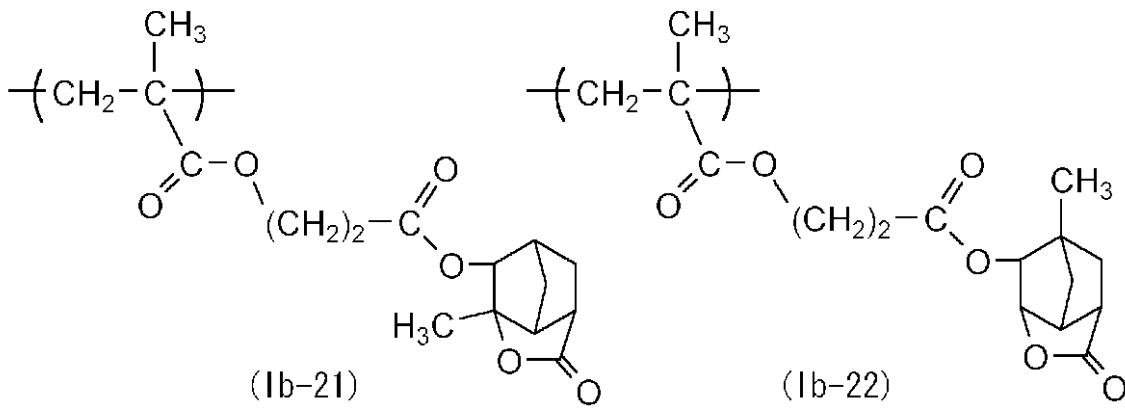
【 化 5 0 】



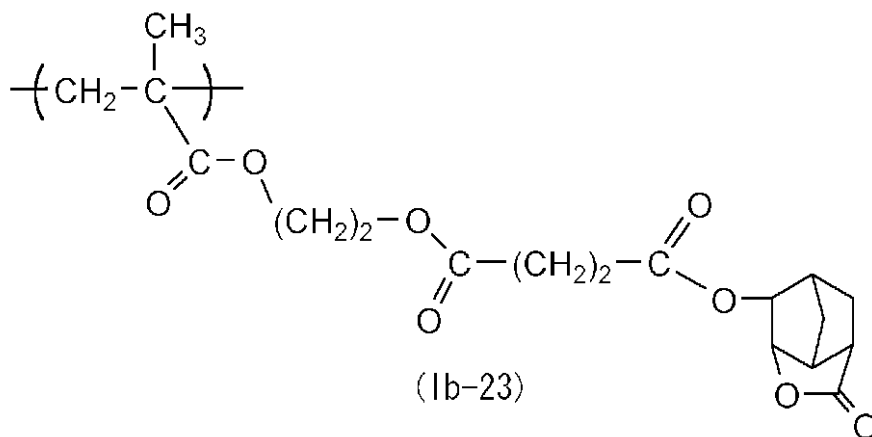
10



20



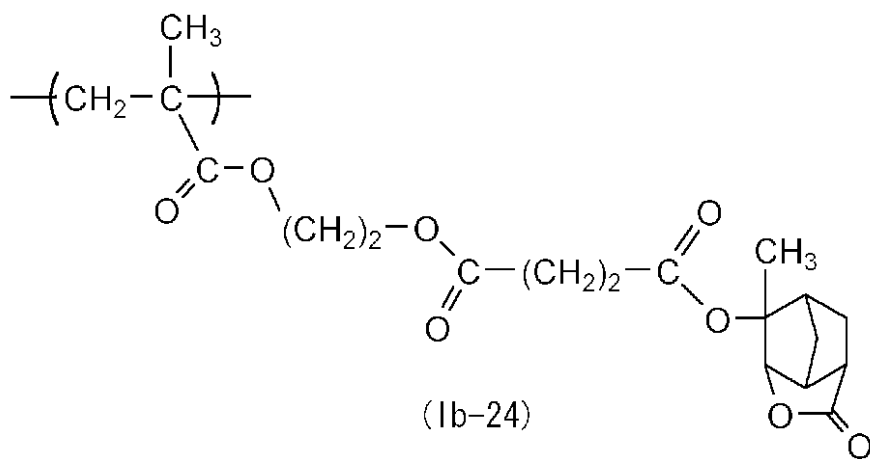
30



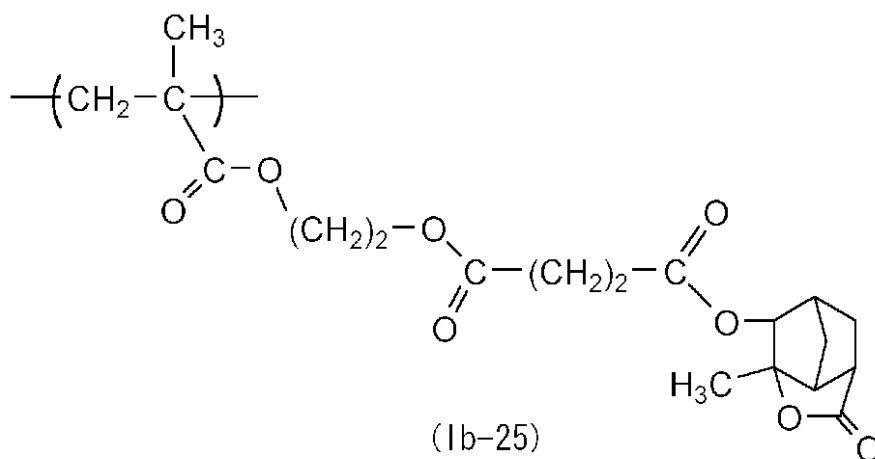
40

【 0 1 1 0 】

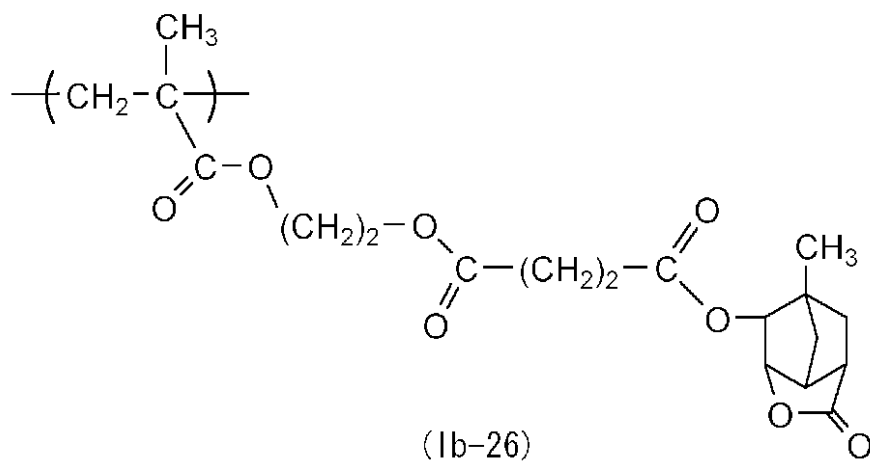
【 化 5 1 】



10



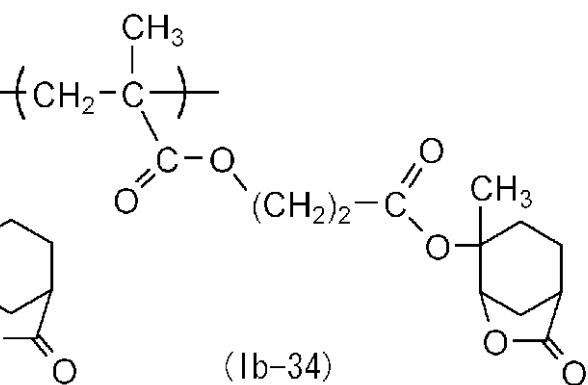
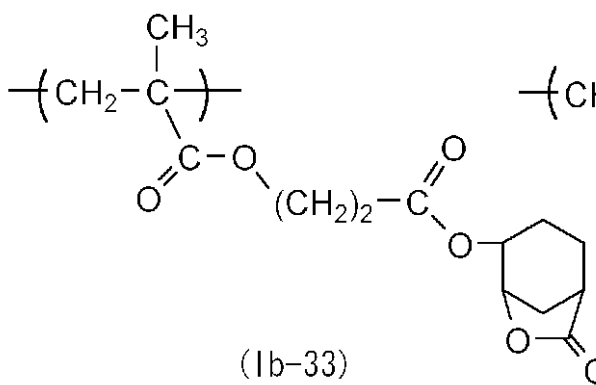
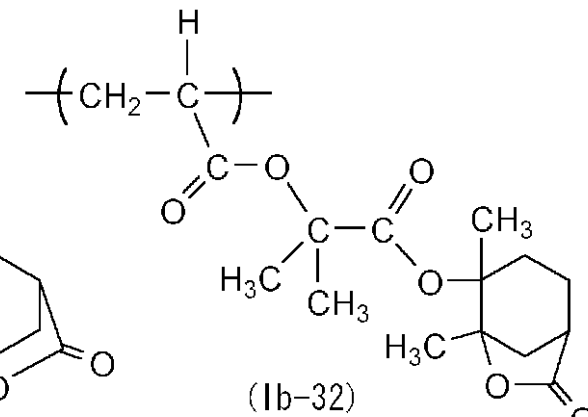
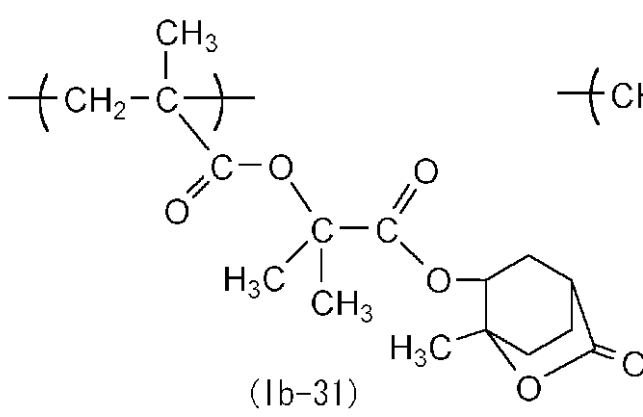
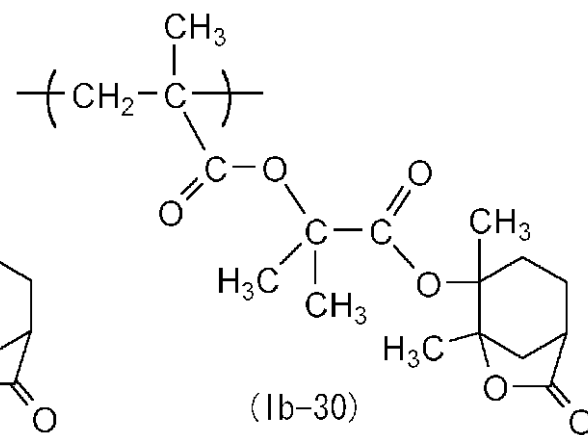
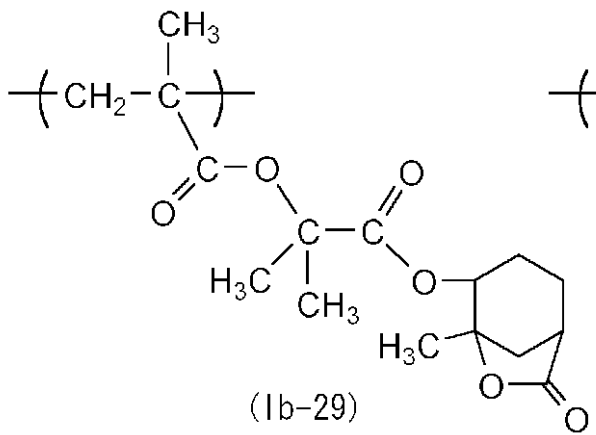
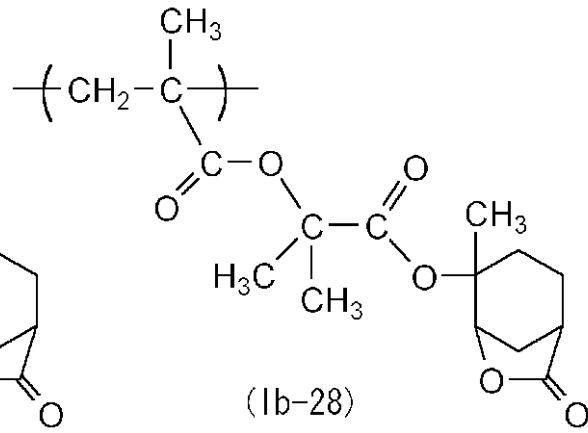
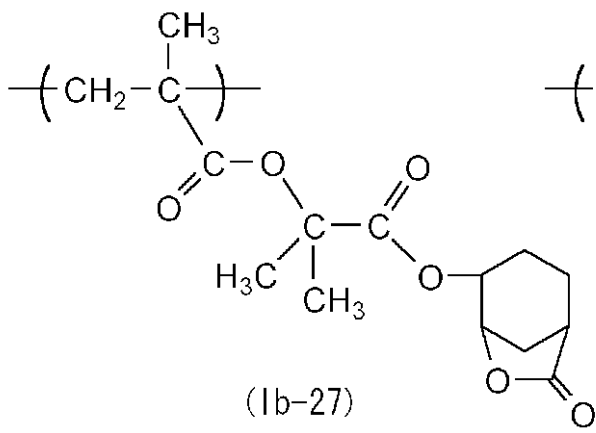
20

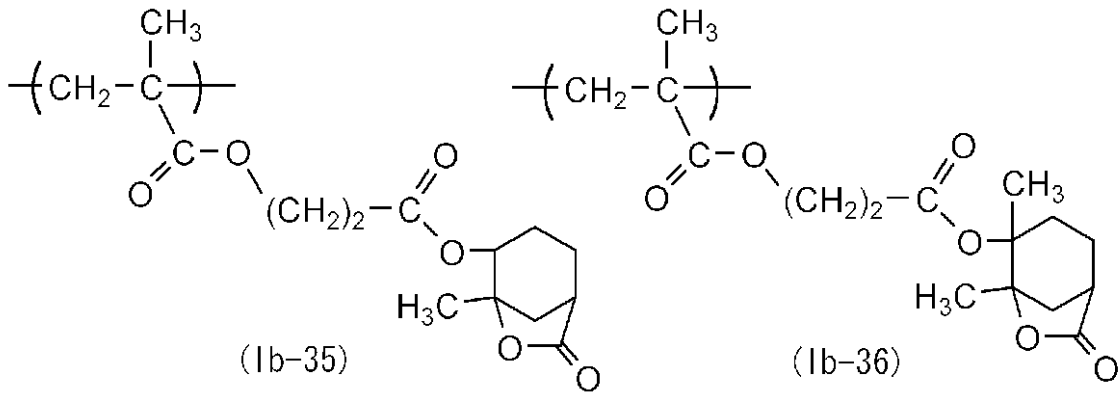


30

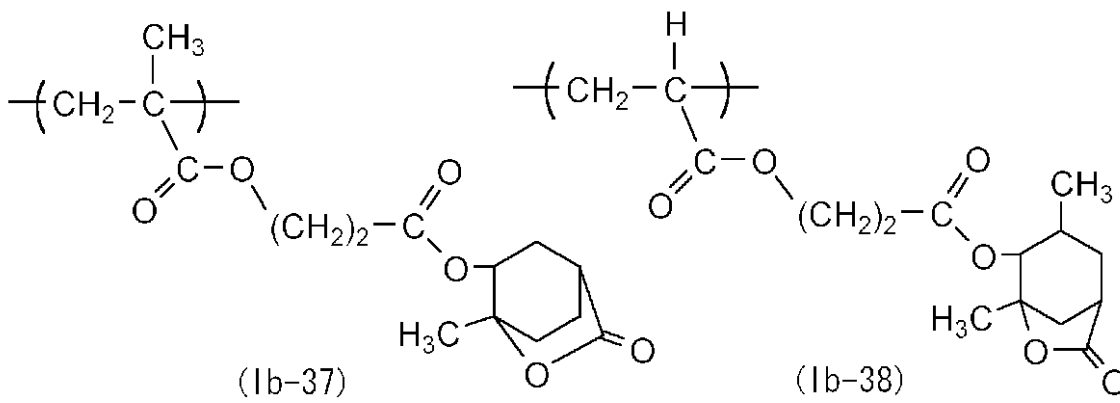
【 0 1 1 1 】
【 化 5 2 】

40

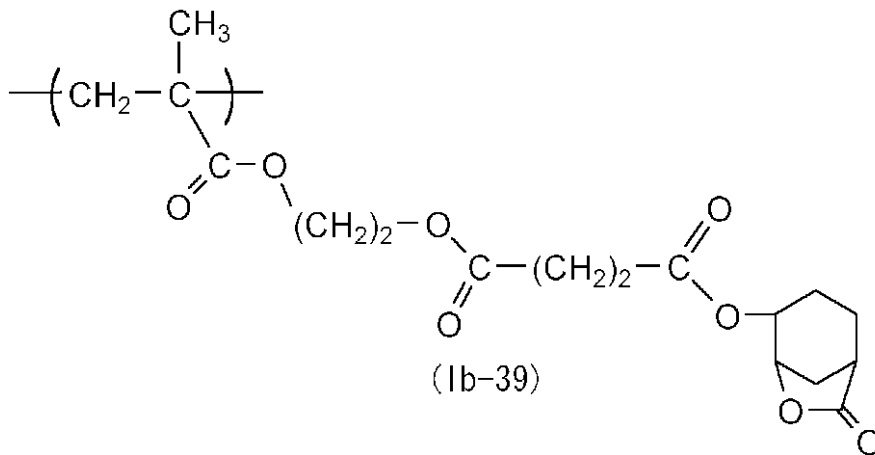




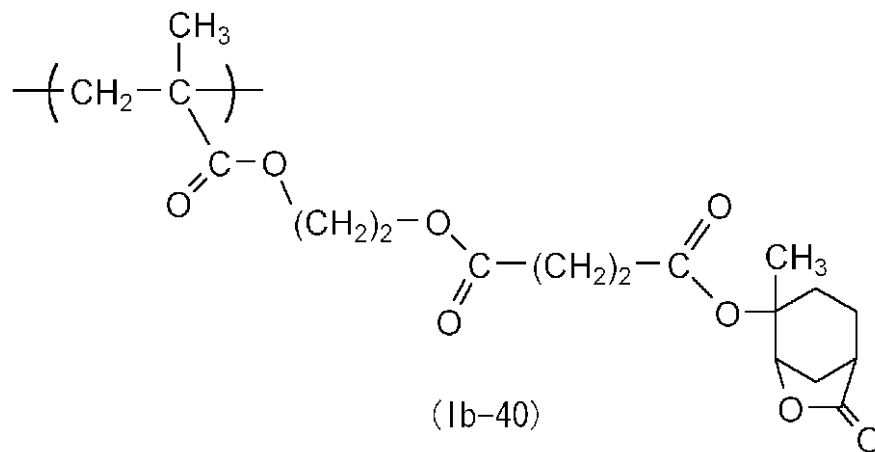
10



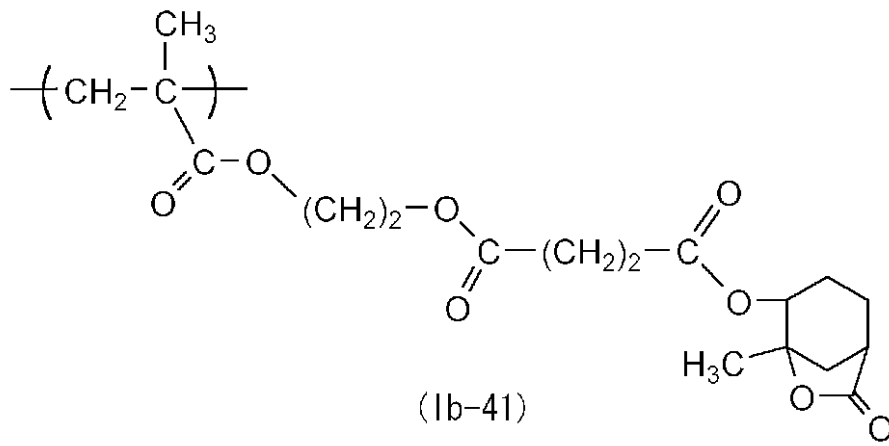
20



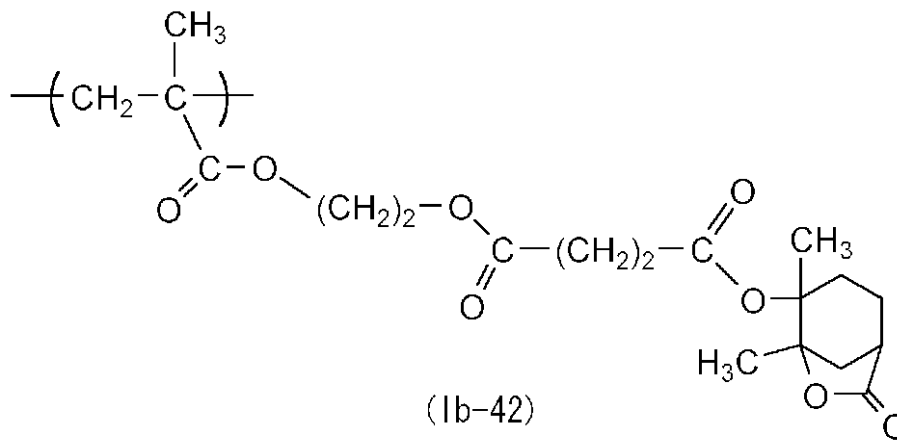
30



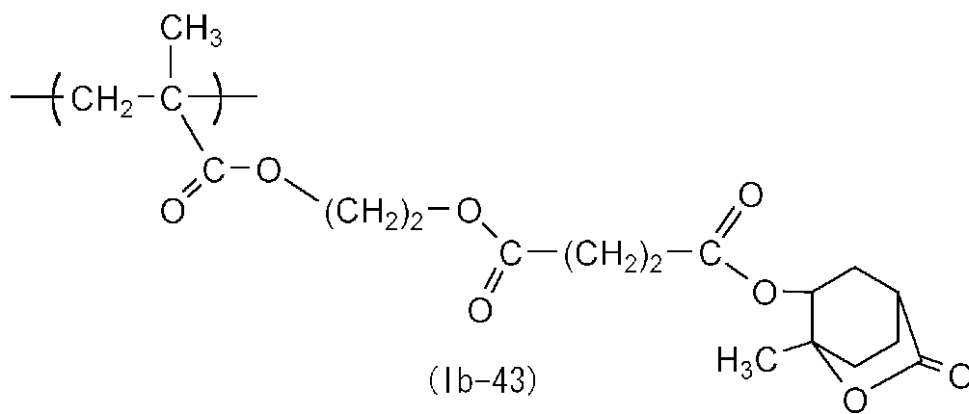
40



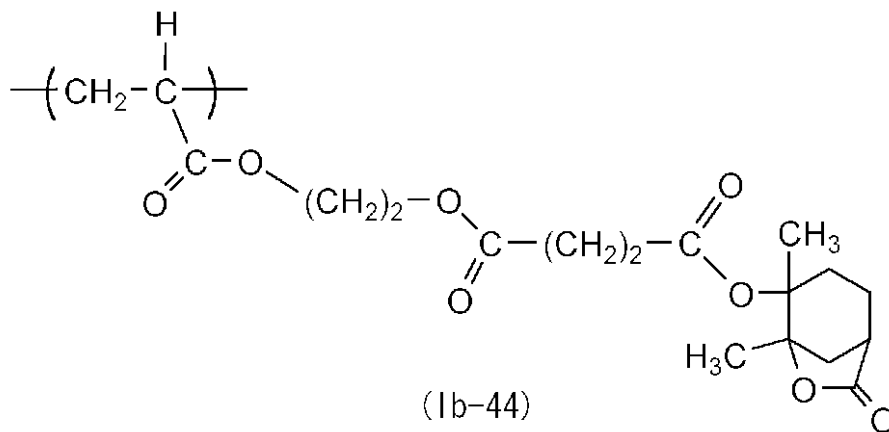
10



20



30



40

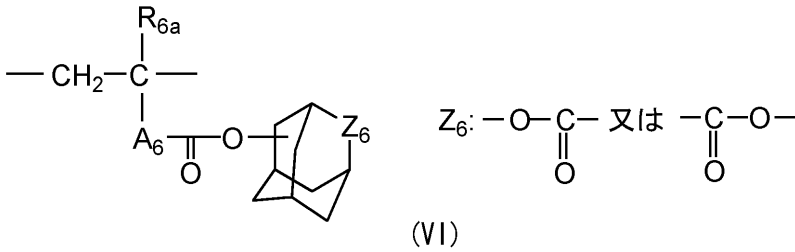
【 0 1 1 4 】

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

50

【 0 1 1 5 】

【 化 5 5 】



10

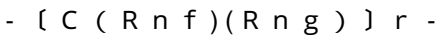
【 0 1 1 6 】

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

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

【 0 1 1 7 】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



20

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

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

30

【 0 1 1 8 】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5)、アシル基 (例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基 (例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 (-C(=O)NH₂SO₂CH₃等) が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) 等で置換されていてもよい。

【 0 1 1 9 】

40

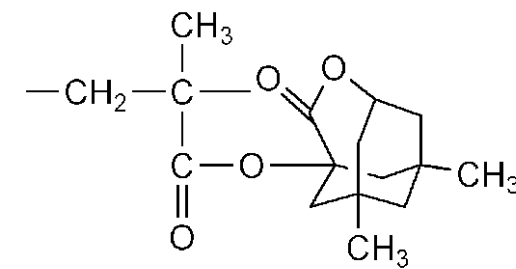
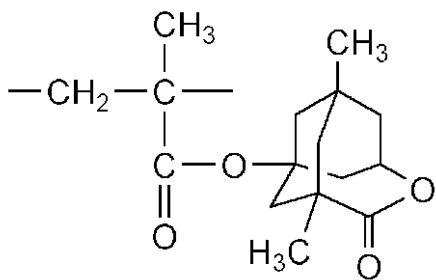
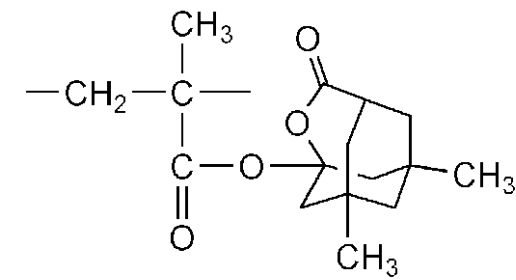
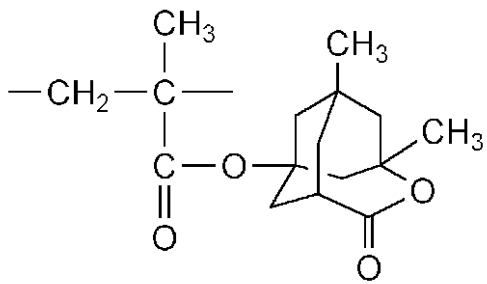
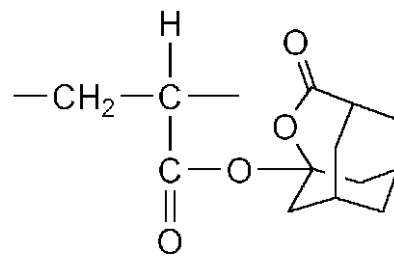
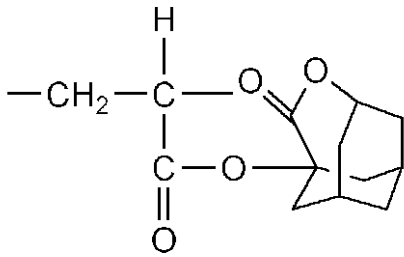
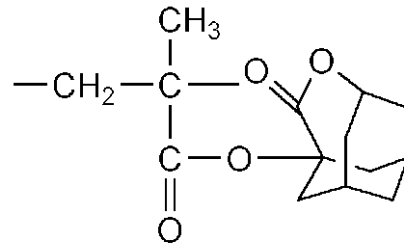
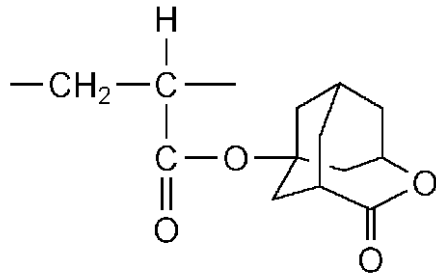
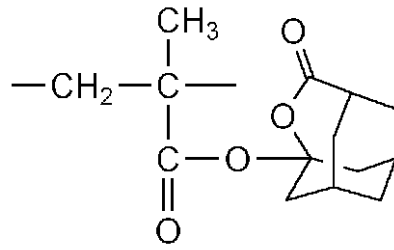
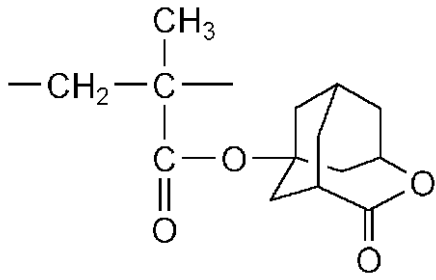
一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【 0 1 2 0 】

以下に、一般式 (VI) で表され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。

【 0 1 2 1 】

【 化 5 6 】



10

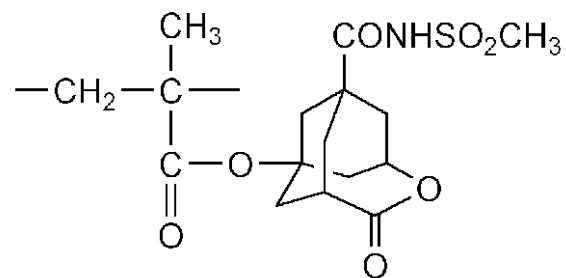
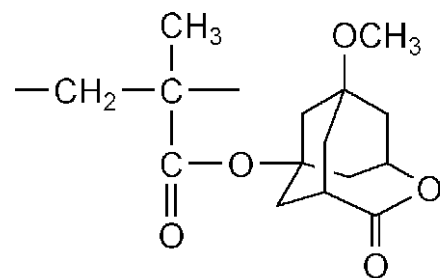
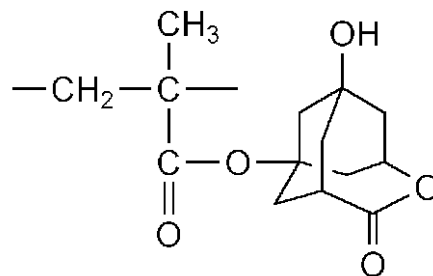
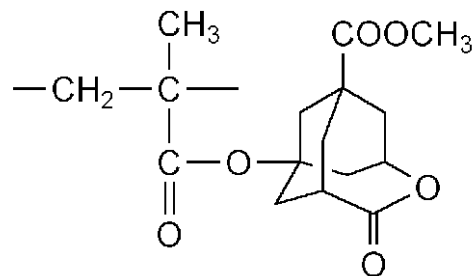
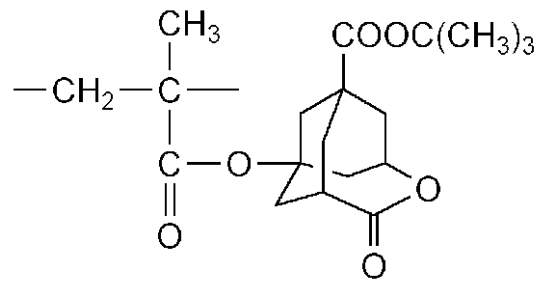
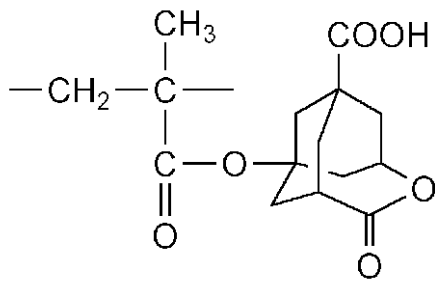
20

30

40

【 0 1 2 2 】

【 化 5 7 】

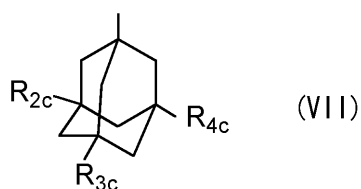


【 0 1 2 3 】

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

【 0 1 2 4 】

【 化 5 8 】



【 0 1 2 5 】

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。

【 0 1 2 6 】

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。

【 0 1 2 7 】

一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II - A) 又は (II - B) 中の R_{13'}~R_{16'}のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅のR₅が一般式 (V - 1)~(V - 4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

10

20

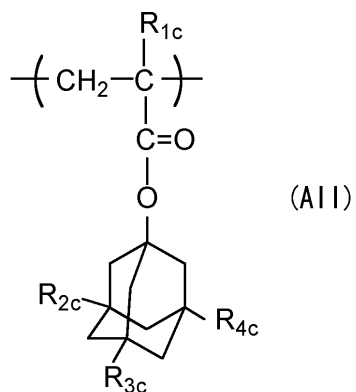
30

40

50

【 0 1 2 8 】

【 化 5 9 】



10

【 0 1 2 9 】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

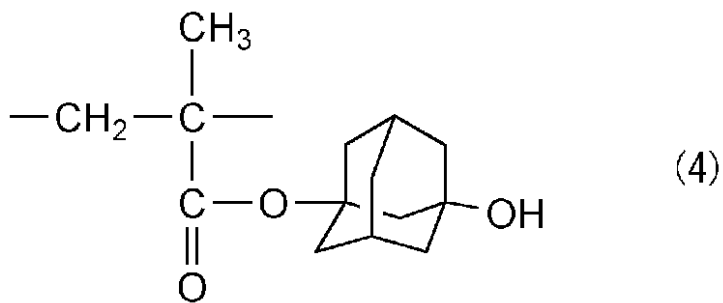
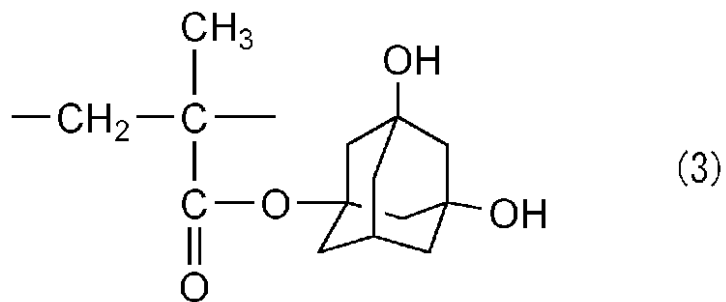
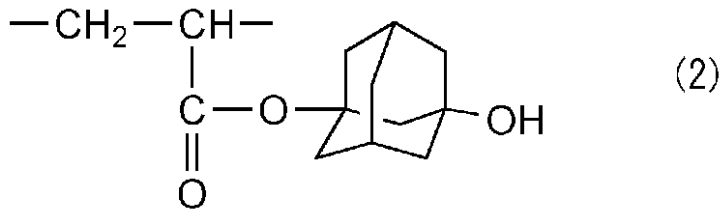
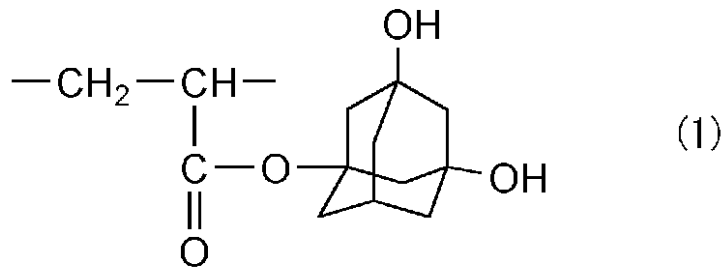
【 0 1 3 0 】

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。

20

【 0 1 3 1 】

【 化 6 0 】

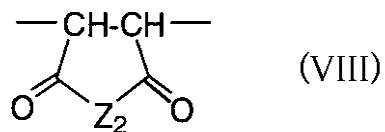


【0132】

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

【0133】

【化61】



【0134】

一般式(VIII)中：

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

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

上記 R_{41} 及び R_{42} 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。

上記 R_{41} 及び R_{42} におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_{42} におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【 0 1 3 6 】

R_{41} 及び R_{42} としてのアルキル基及びハロアルキル基、 R_{42} としてのシクロアルキル基又は樟腦残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14、例えばフェニル基）等を挙げることができる。

【 0 1 3 7 】

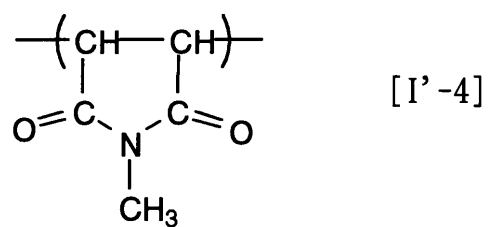
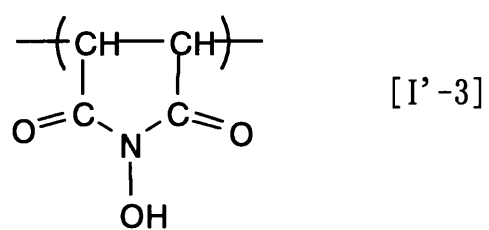
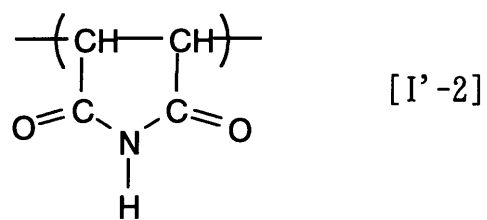
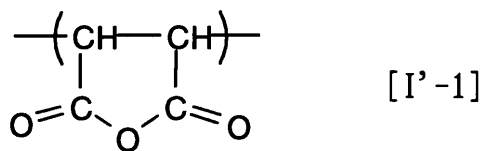
上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位的具体例として次の [I' - 1] ~ [I' - 7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 1 3 8 】

【 化 6 2 】

10

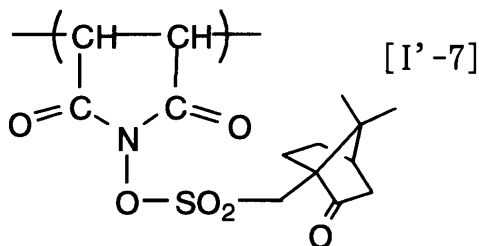
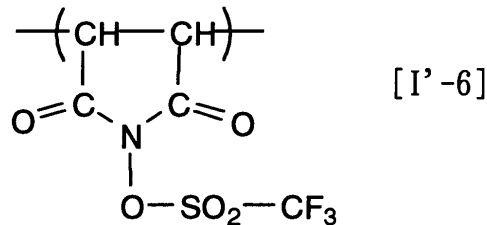
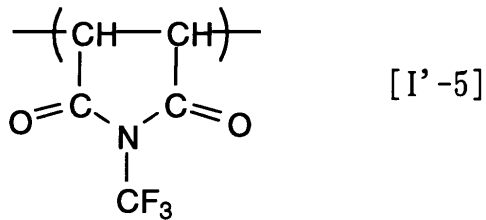
20



【 0 1 3 9 】

【 化 6 3 】

30



【 0 1 4 0 】

(A)成分である酸分解性樹脂は、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 4 1 】

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。

これにより、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。

【 0 1 4 2 】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート)：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメ

10

20

30

40

50

チロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0143】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

10

【0144】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

20

【0145】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

30

【0146】

アリル化合物：

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

【0147】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

40

【0148】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルプトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- -フェニルブチレート、ビニルシクロヘ

50

キシルカルボキシレート等。

【0149】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0150】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0151】

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。

【0152】

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。

【0153】

本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、上記した上記一般式 (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 (側鎖型) と、一般式 (II) で表される繰り返し単位 (主鎖型) に加えて、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) が挙げられる。

【0154】

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。

酸分解性樹脂中、一般式 (II) 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。

【0155】

酸分解性樹脂中、一般式 (IV) で表される繰り返し単位を含有する場合の含有量は、全繰り返し構造単位中 1 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 モル%、更に好ましくは 10 ~ 40 モル% である。

酸分解性樹脂中、一般式 (V - 1) ~ (V - 1) のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有する場合の含有量は、全繰り返し構造単位中 1 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 モル%、更に好ましくは 10 ~ 40 モル% である。

【0156】

酸分解性樹脂中、一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有する場合の含有量は、全繰り返し構造単位中 1 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 モル%、更に好ましくは 10 ~ 40 モル% である。

酸分解性樹脂中、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する場合の含有量は、全繰り返し構造単位中 5 ~ 40 モル% が好ましく、より好ましくは 10 ~ 35 モル% である。

酸分解性樹脂中、一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を含有する場合の含有量は、全繰り返し構造単位中 15 ~ 55 モル% が好ましく、より好ましくは 19 ~ 51 モル% である。

【0157】

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に含有する場合の含有量も、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) 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

10

20

30

40

50

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。

【0158】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、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重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%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。

10

【0159】

本発明に係る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。

20

【0160】

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

【0161】

(2)(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下光酸発生剤と呼ぶことがある。)

本発明の組成物には、成分(B)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。

30

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0162】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

40

【0163】

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

【0164】

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

50

酸を発生する化合物も使用することができる。

【0165】

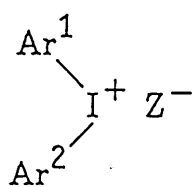
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0166】

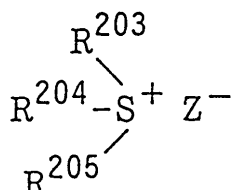
(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0167】

【化64】



(PAG1)



(PAG2)

10

【0168】

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

【0169】

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

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0170】

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

【0171】

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

【0172】

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

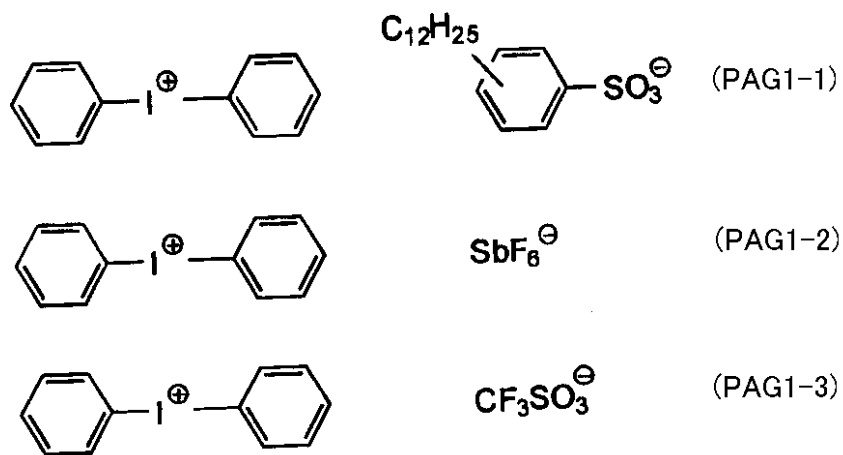
【0173】

【化65】

20

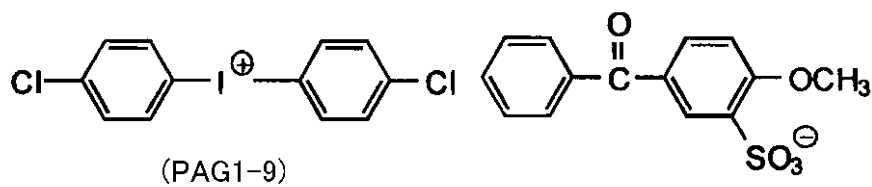
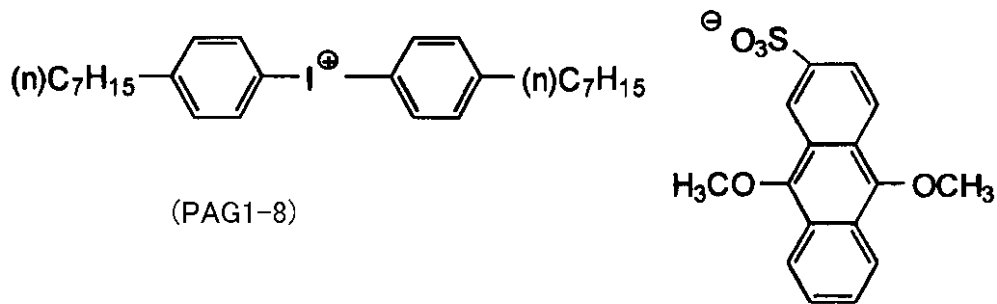
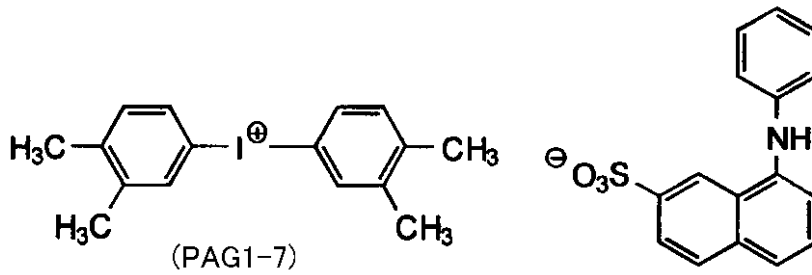
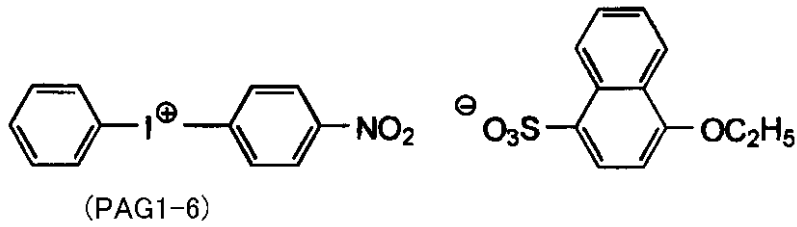
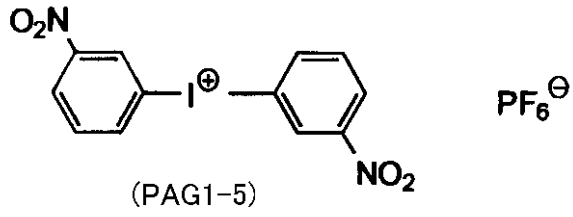
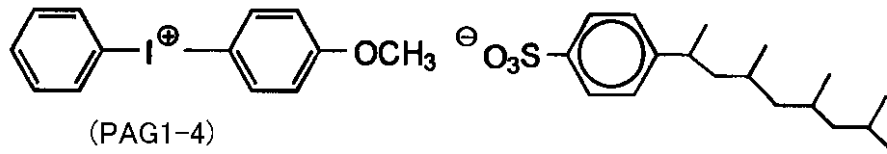
30

40



【 0 1 7 4 】

【 化 6 6 】



10

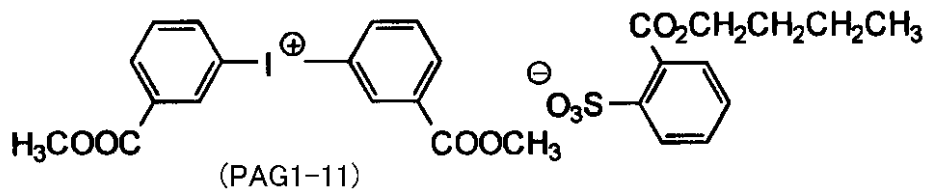
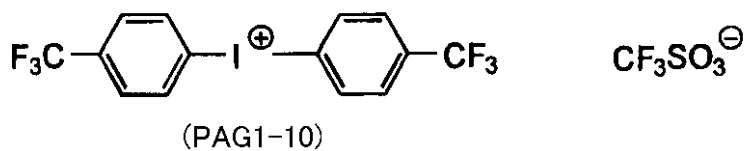
20

30

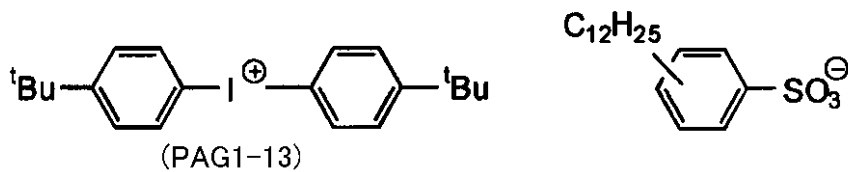
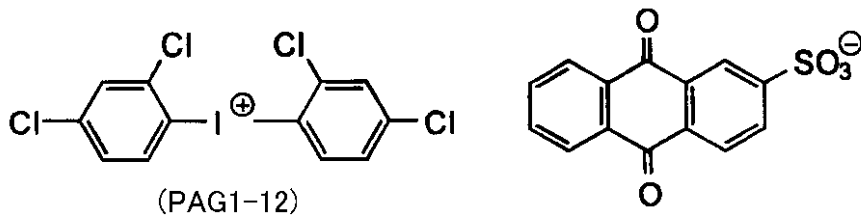
40

【 0 1 7 5 】

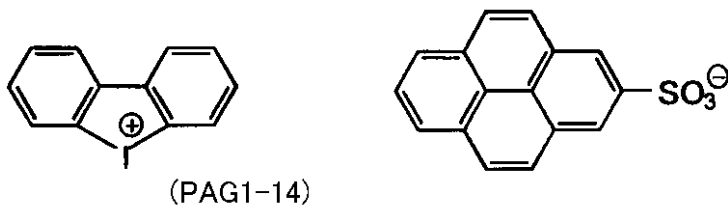
【 化 6 7 】



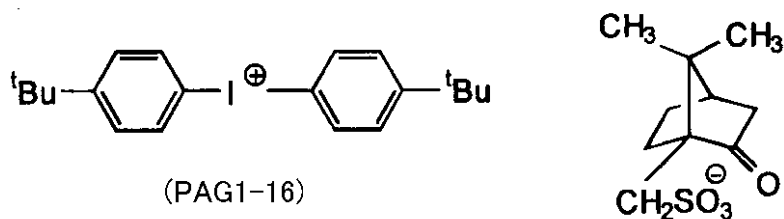
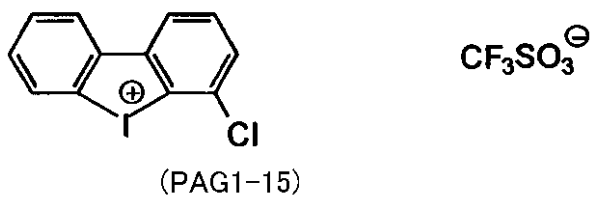
10



20

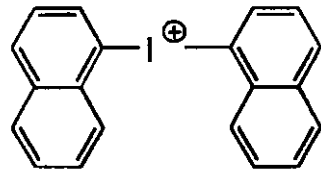
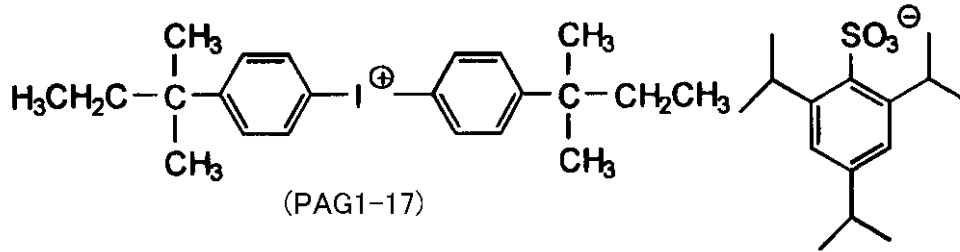


30



40

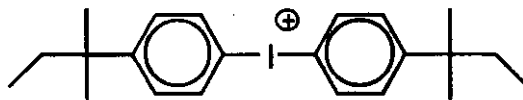
【 0 1 7 6 】
【 化 6 8 】



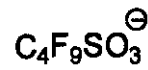
(PAG1-18)



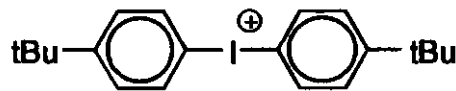
10



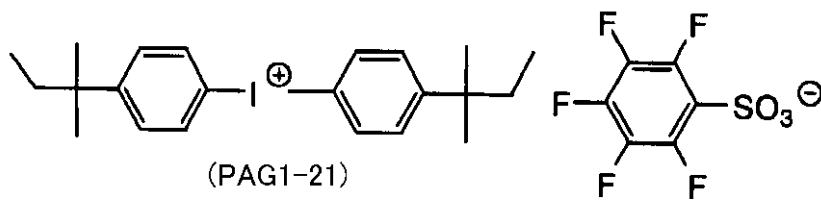
(PAG1-19)



20



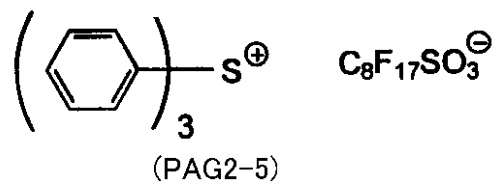
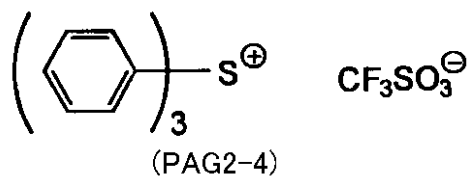
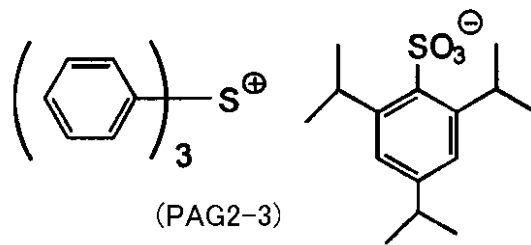
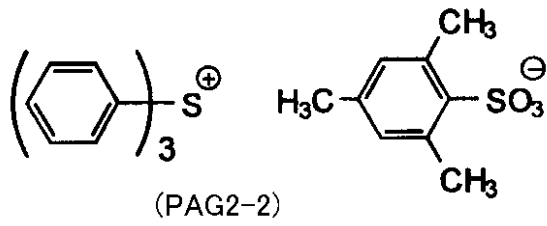
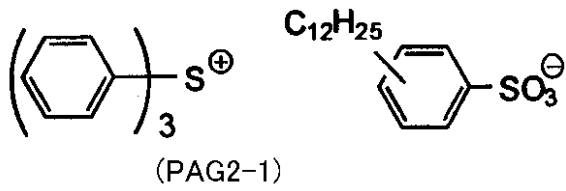
(PAG1-20)



30

【 0 1 7 7 】

【 化 6 9 】



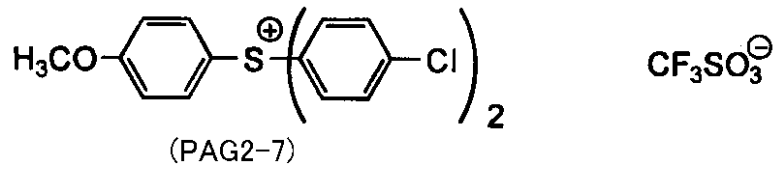
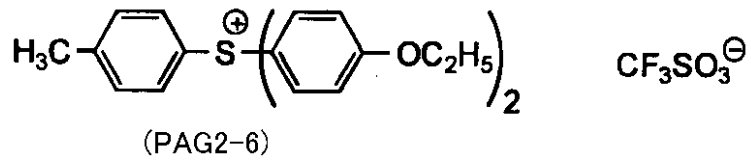
10

20

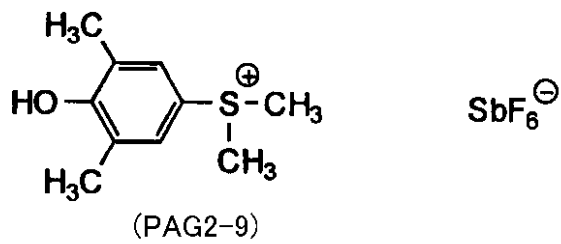
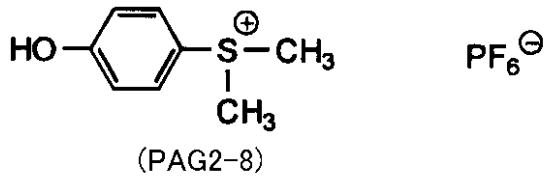
30

【 0 1 7 8 】

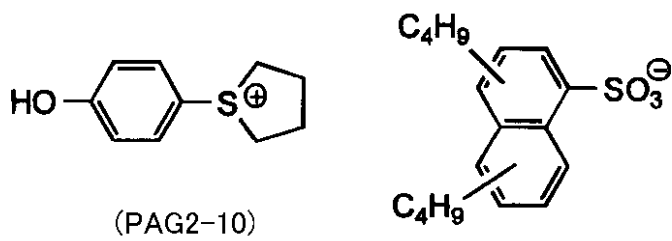
【 化 7 0 】



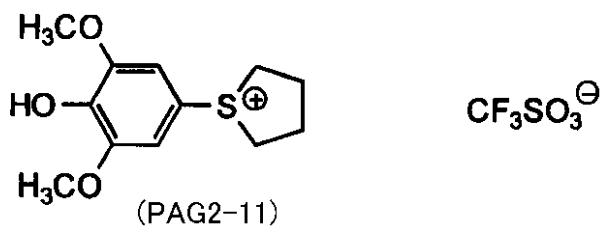
10



20



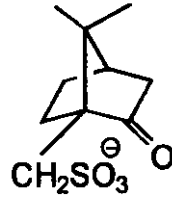
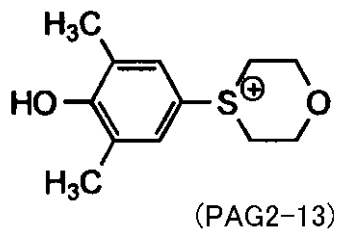
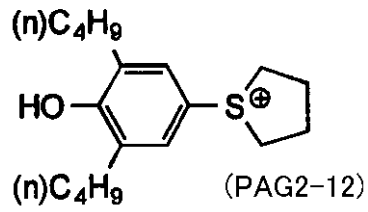
30



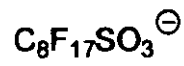
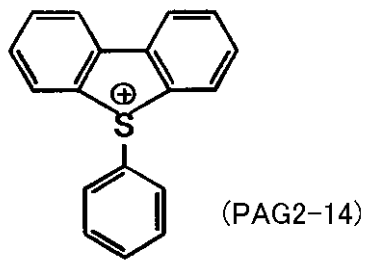
【 0 1 7 9 】

【 化 7 1 】

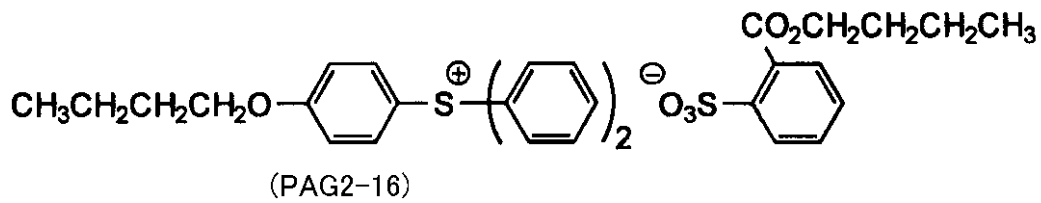
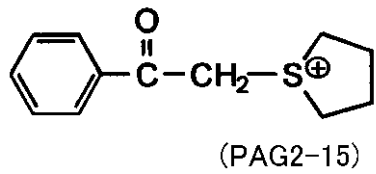
40



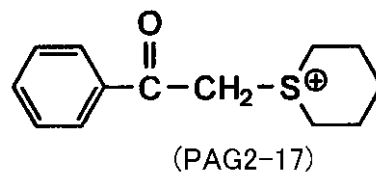
10



20



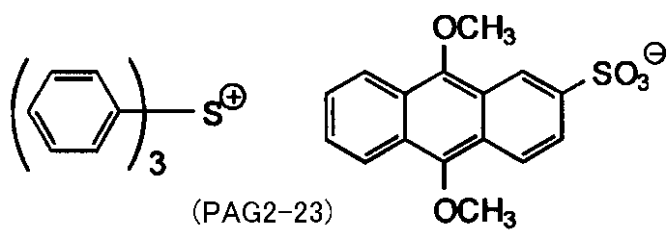
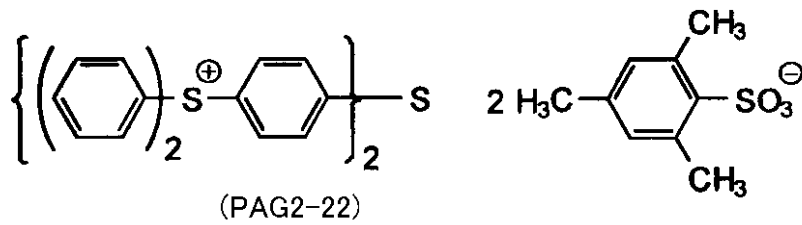
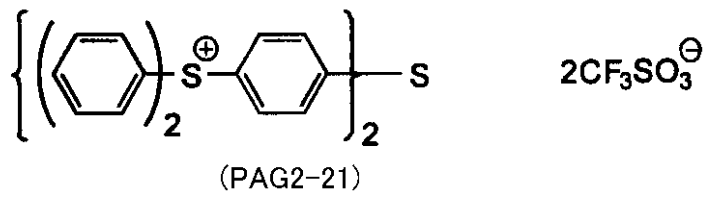
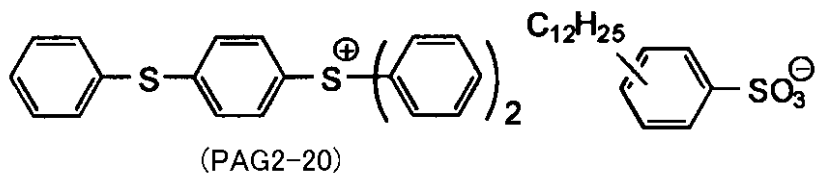
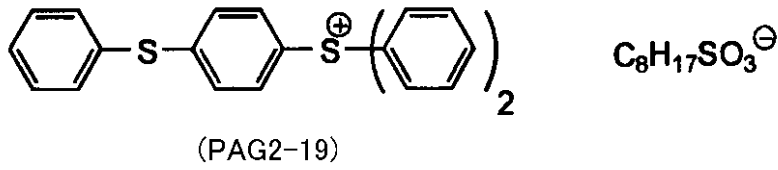
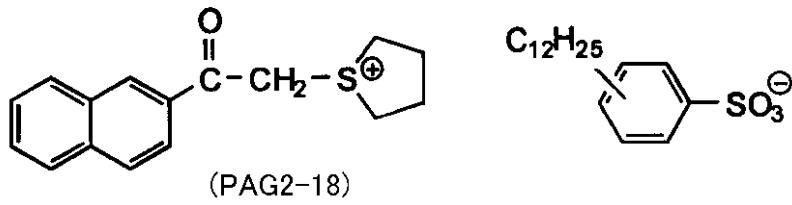
30



40

【 0 1 8 0 】

【 化 7 2 】



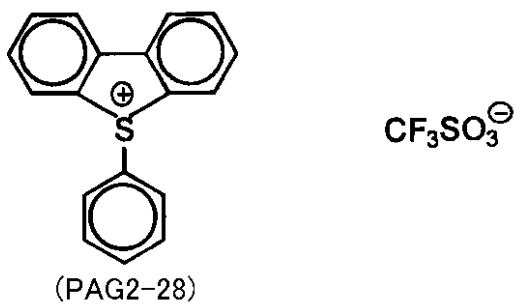
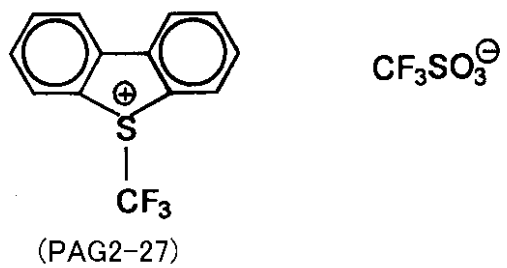
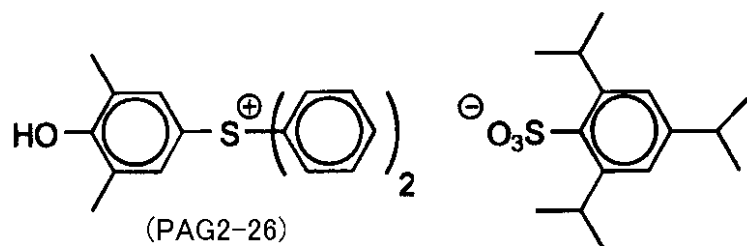
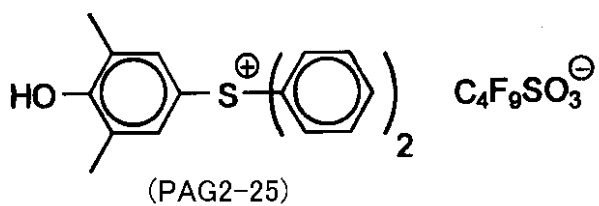
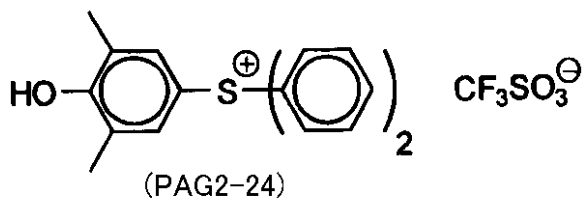
10

20

30

【 0 1 8 1 】

【 化 7 3 】

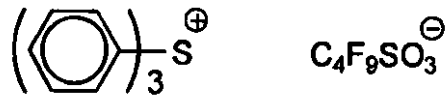


10

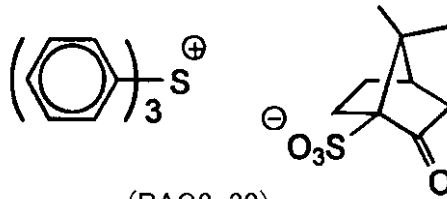
20

30

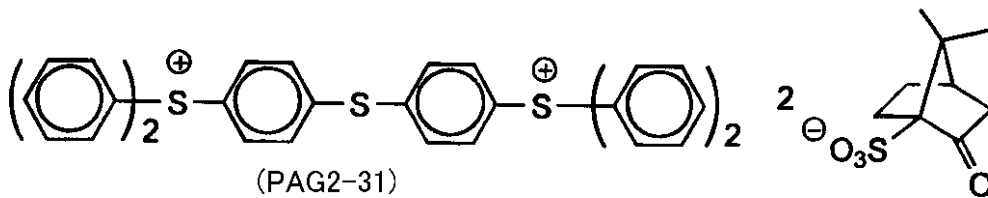
【 0 1 8 2 】
【 化 7 4 】



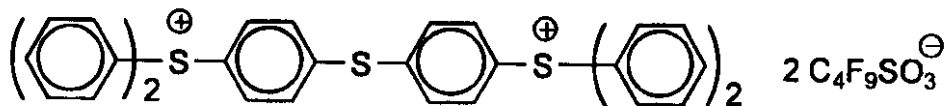
(PAG2-29)



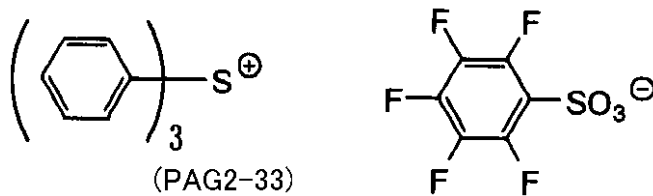
(PAG2-30)



(PAG2-31)



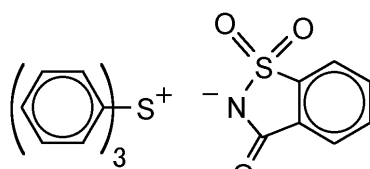
(PAG2-32)



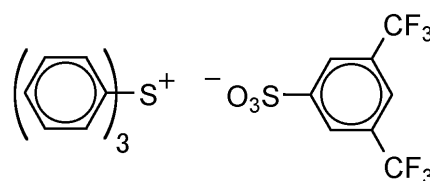
(PAG2-33)

【 0 1 8 3 】

【 化 7 5 】



(PAG2-34)



(PAG2-35)

【 0 1 8 4 】

一般式 (P A G 1)、(P A G 2) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第 2,807,648 号及び同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 1 8 5 】

(2) 下記一般式 (P A G 3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (P A G 4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

10

20

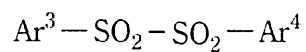
30

40

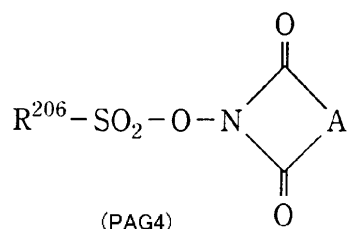
50

【 0 1 8 6 】

【 化 7 6 】



(PAG3)



(PAG4)

10

【 0 1 8 7 】

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

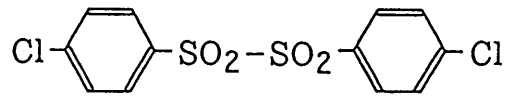
R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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

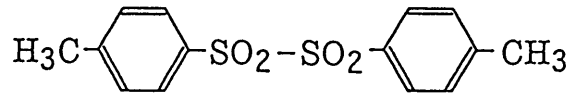
【 0 1 8 8 】

【 化 7 7 】

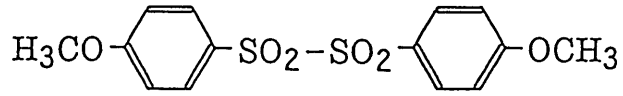
20



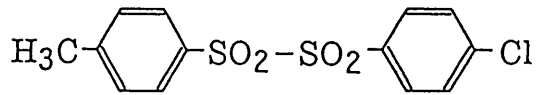
(PAG3-1)



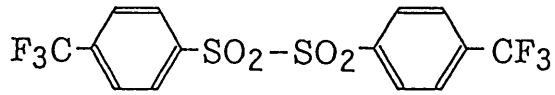
(PAG3-2)



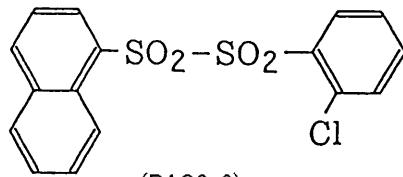
(PAG3-3)



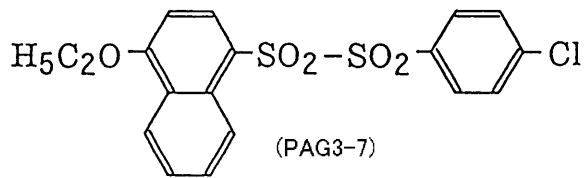
(PAG3-4)



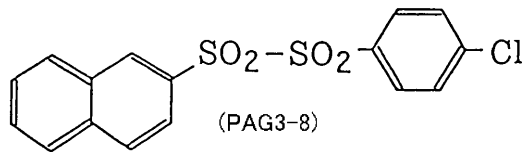
(PAG3-5)



(PAG3-6)



(PAG3-7)



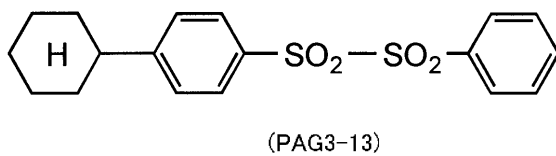
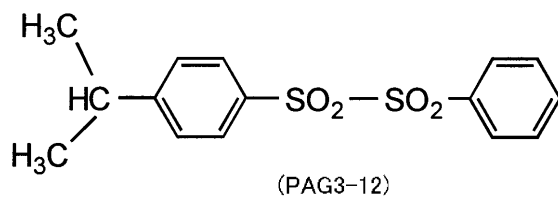
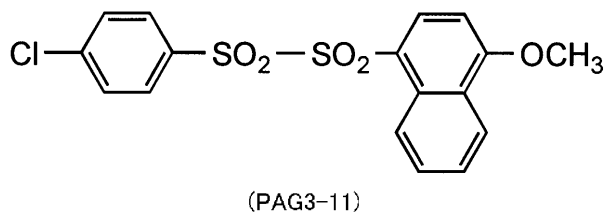
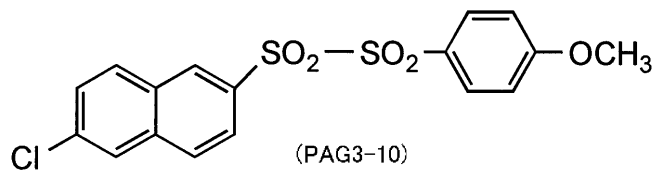
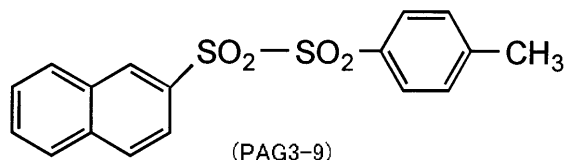
(PAG3-8)

10

20

30

40



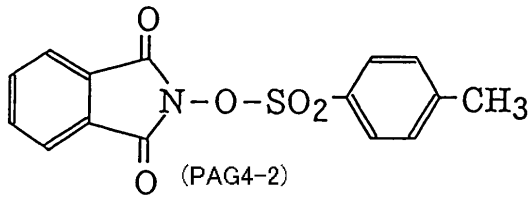
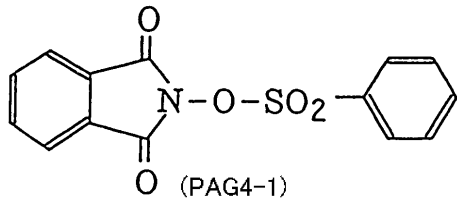
10

20

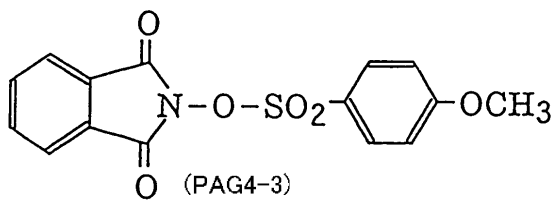
30

【 0 1 9 0 】

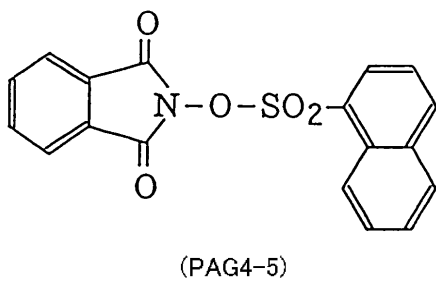
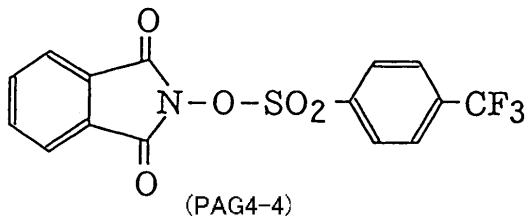
【 化 7 9 】



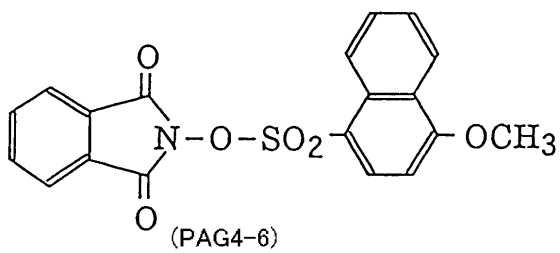
10



20



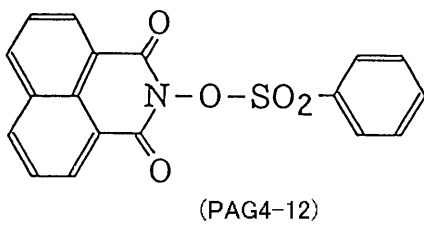
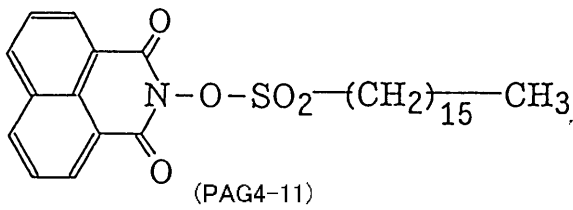
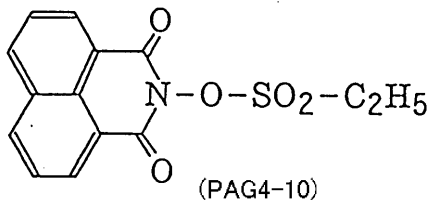
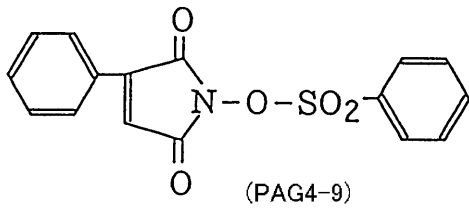
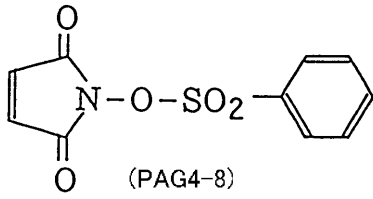
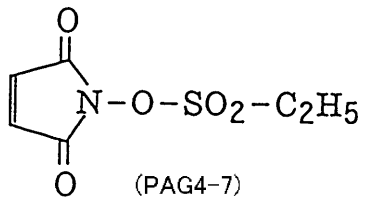
30



40

【 0 1 9 1 】

【 化 8 0 】



10

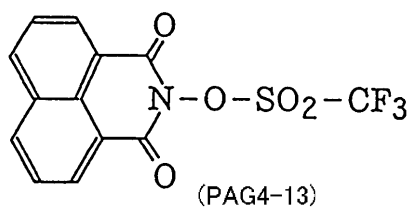
20

30

40

【 0 1 9 2 】

【 化 8 1 】



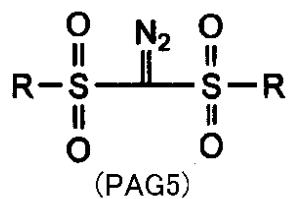
10

【 0 1 9 3 】

(3) 下記一般式 (P A G 5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 9 4 】

【 化 8 2 】



20

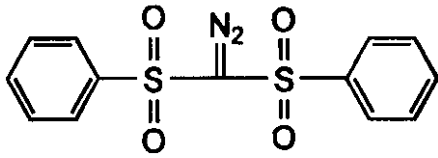
【 0 1 9 5 】

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

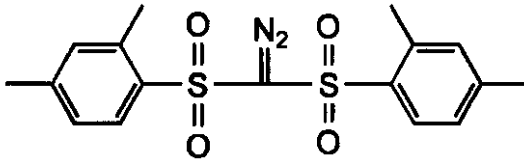
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 9 6 】

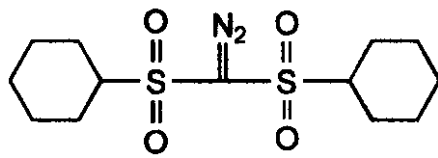
【 化 8 3 】



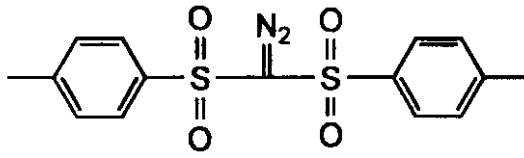
(PAG5-1)



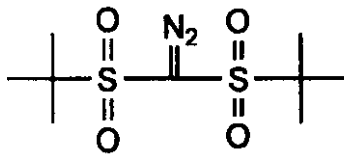
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)



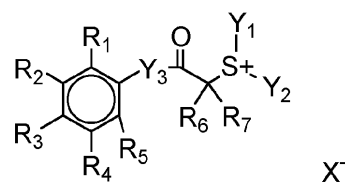
(PAG5-5)

【 0 1 9 7 】

また、上記化合物の他に、下記一般式 (I) で表される化合物も本発明の成分 (B) の酸発生剤として有効に用いられる。

【 0 1 9 8 】

【 化 8 4 】



(I)

式 (I) 中、

10

20

30

40

50

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

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

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

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。

10

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

【0199】

$R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、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*-ブチル基等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

20

$R_1 \sim R_7$ 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、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。

$R_1 \sim R_5$ の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。

【0200】

Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、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*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

30

【0201】

Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0202】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6~14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

40

【0203】

Y_1 と Y_2 とは結合して、式(I)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4~10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(I)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0204】

50

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、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）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0205】

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （Rは、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

10

【0206】

X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸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

【0207】

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1～30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6～14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。

30

【0208】

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、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ことができる。

【0209】

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

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15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、エイコシル基等を挙げることができる。

40

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、

50

ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0210】

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ことができる。

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ことができる。

10

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ことができる。

【0211】

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ことができる。

【0212】

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ことができる。

20

【0213】

尚、本発明の式(I)において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(I)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

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

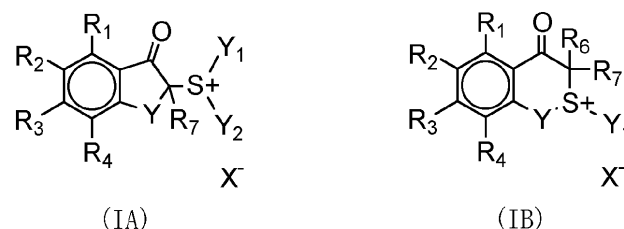
【0214】

さらに式(I)の化合物は、下記一般式(IA)又は(IB)であるのが好ましい。

30

【0215】

【化85】



40

【0216】

式(IA)中、 R_1 ~ R_4 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

式(IB)中、 R_1 ~ R_4 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0217】

Y は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は、水素、ア

50

ルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

式(I A)中、Yとしてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面とC-S+シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0218】

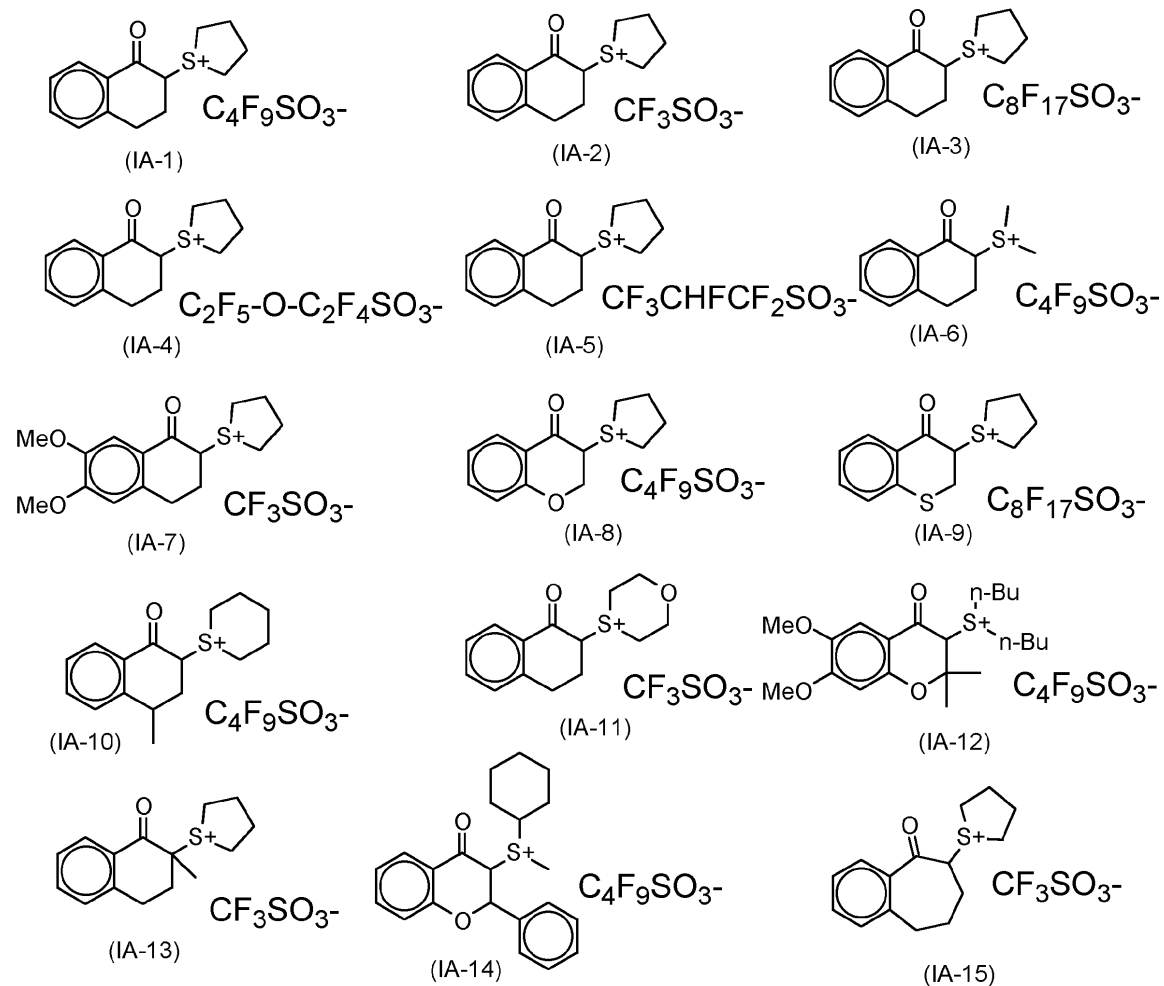
式(I A)に示す化合物は、対応する 8-ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンにシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(I B)に示す化合物は、アリールアルキルスルフィドに 8-ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0219】

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

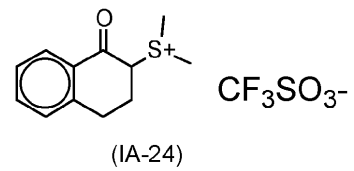
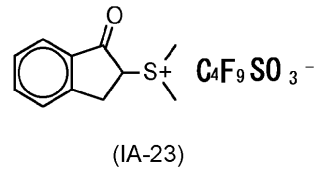
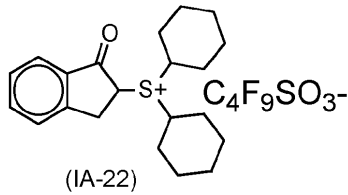
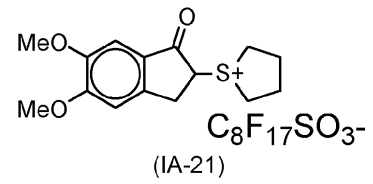
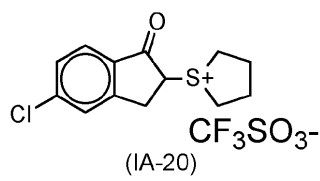
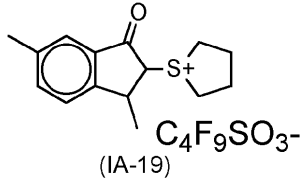
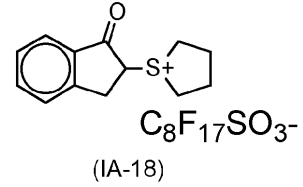
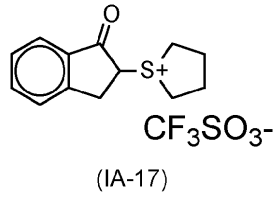
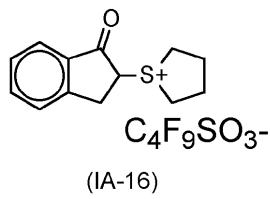
【0220】

【化86】



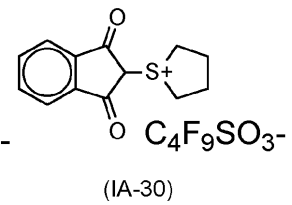
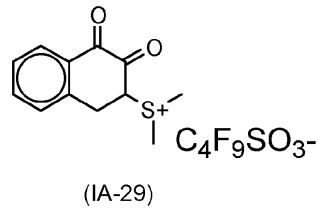
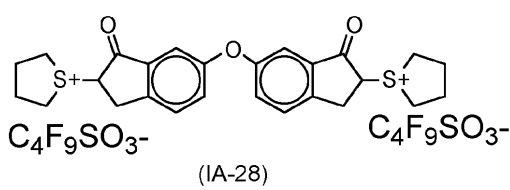
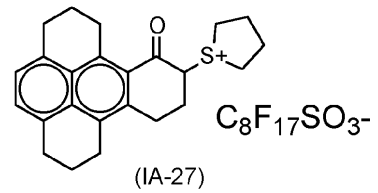
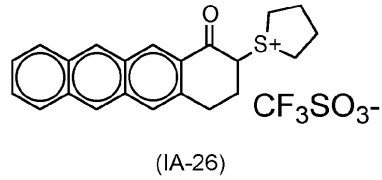
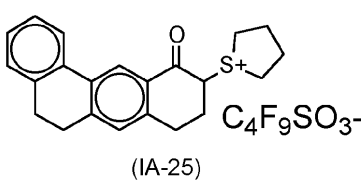
【0221】

【化87】



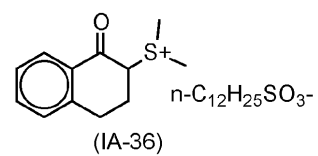
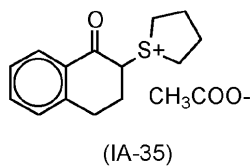
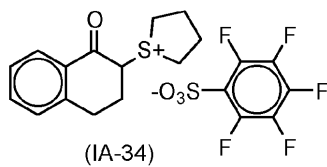
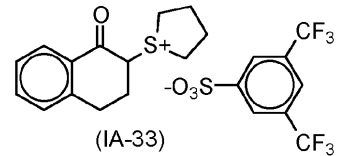
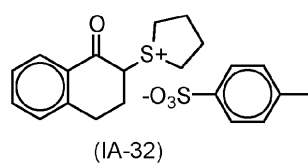
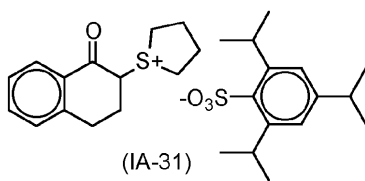
【 0 2 2 2 】

【 化 8 8 】



【 0 2 2 3 】

【 化 8 9 】



【 0 2 2 4 】

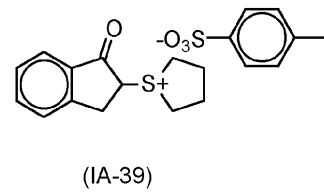
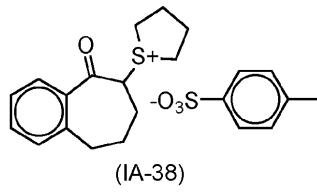
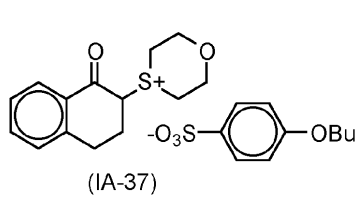
【 化 9 0 】

10

20

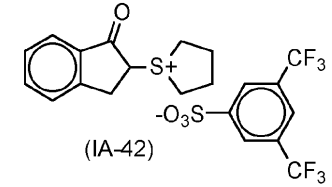
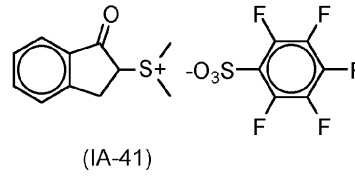
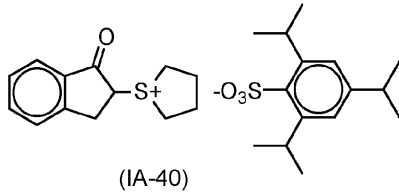
30

40

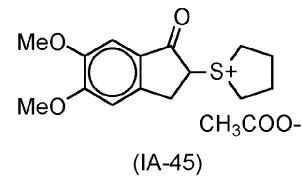
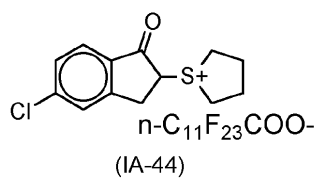
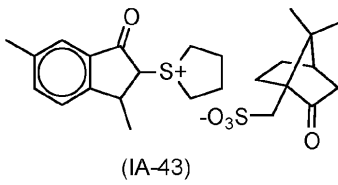


【 0 2 2 5 】

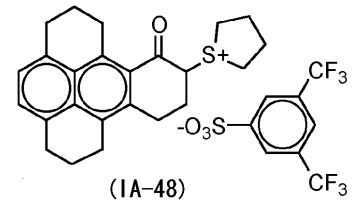
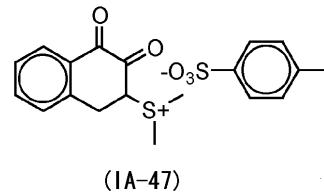
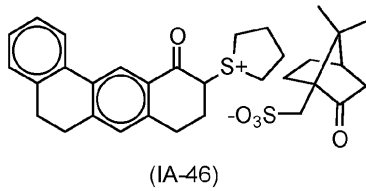
【 化 9 1 】



10

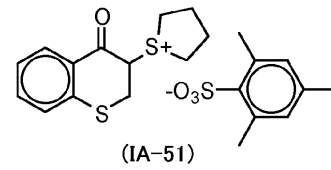
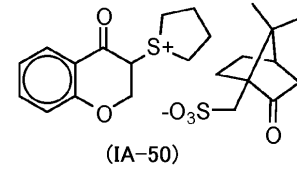
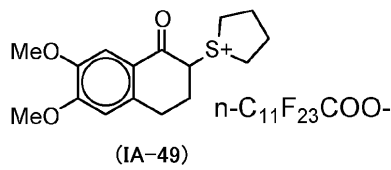


20

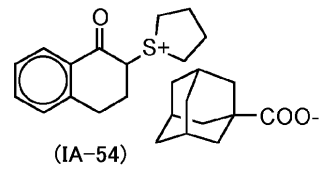
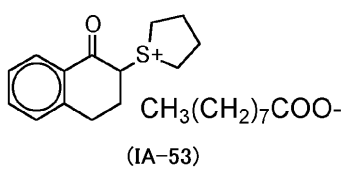
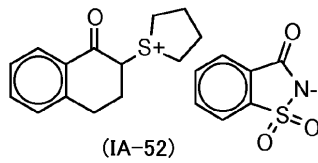


【 0 2 2 6 】

【 化 9 2 】



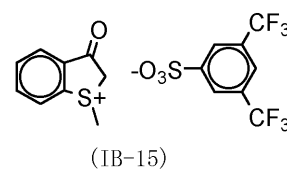
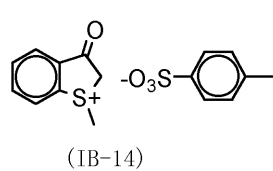
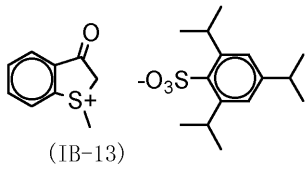
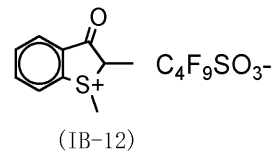
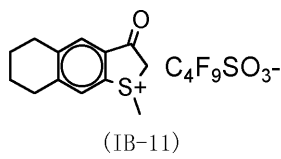
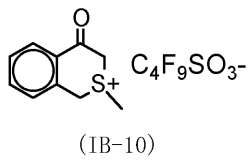
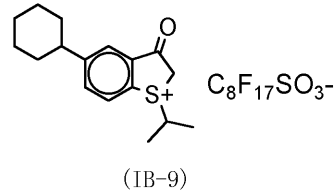
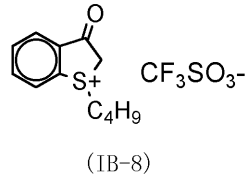
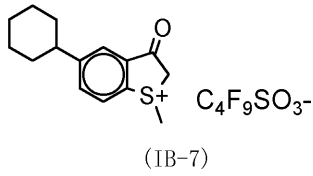
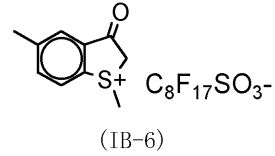
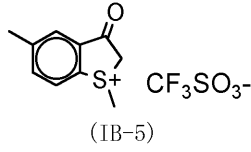
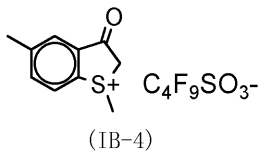
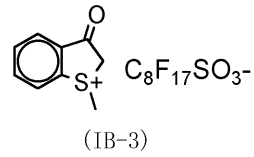
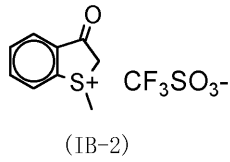
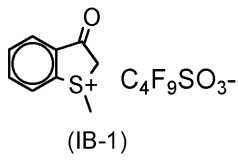
30



【 0 2 2 7 】

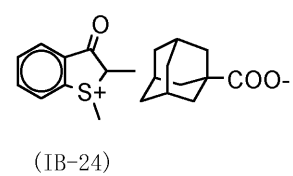
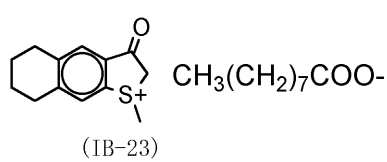
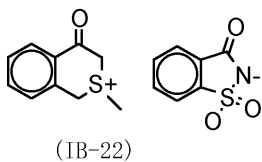
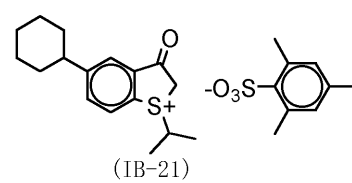
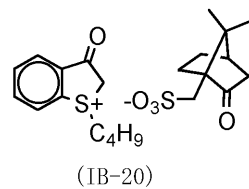
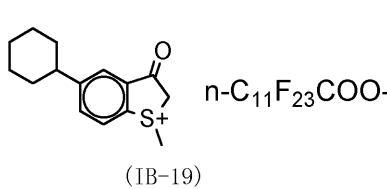
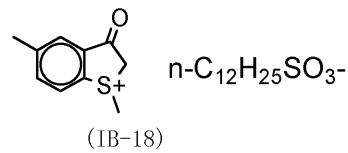
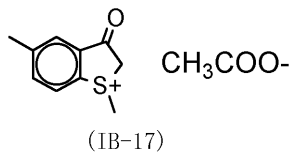
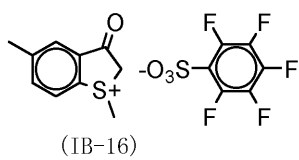
【 化 9 3 】

40



【 0 2 2 8 】

【 化 9 4 】



【 0 2 2 9 】

上記一般式 (I) で表される酸発生剤の具体例において、(I A - 1) ~ (I A - 3 0)
及び (I B - 1) ~ (I B - 1 2) がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 0 】

上記式 (I) の化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

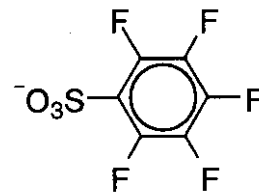
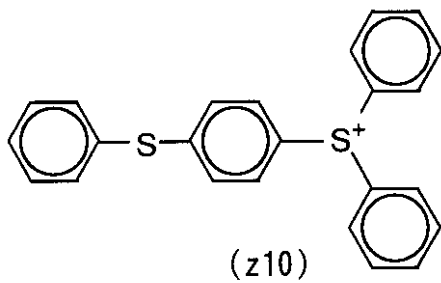
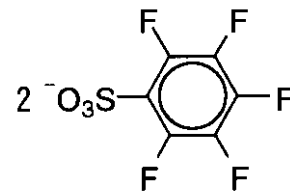
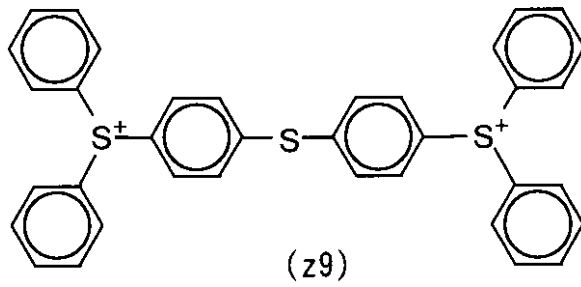
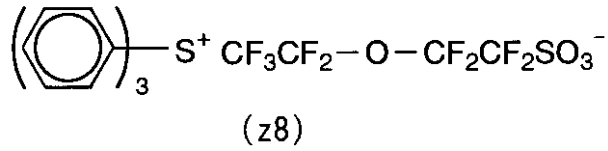
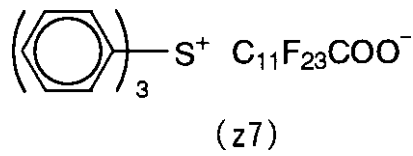
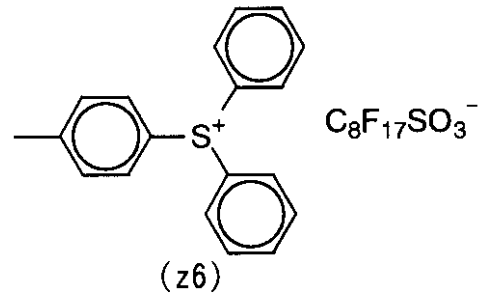
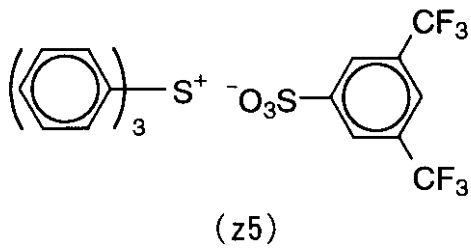
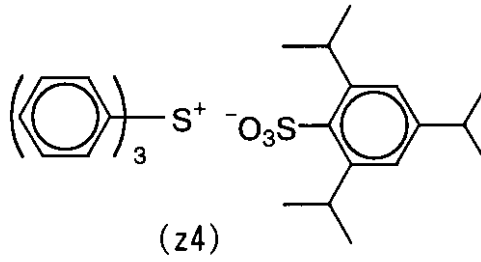
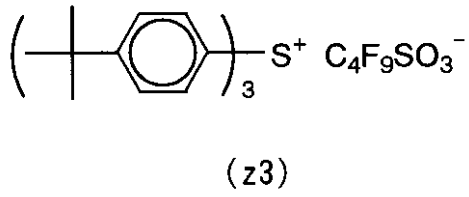
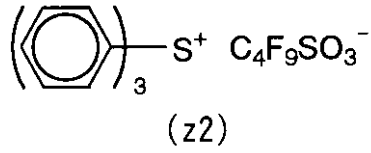
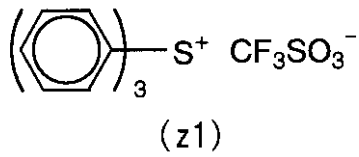
【 0 2 3 1 】

(B) 成分の化合物の本発明のポジ型感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0 . 1 ~ 2 0 重量%が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量%、更に好ましくは 1 ~ 7 重量%である。

【 0 2 3 2 】

本発明に使用される (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【 0 2 3 3 】**【 化 9 5 】**



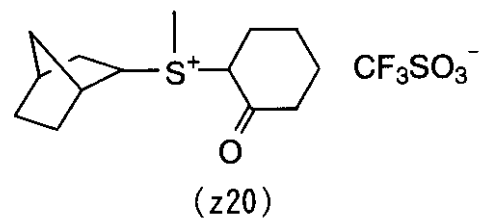
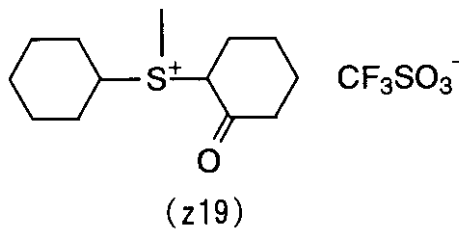
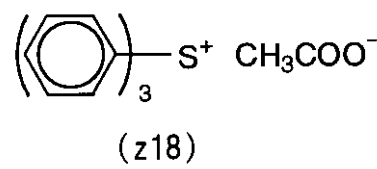
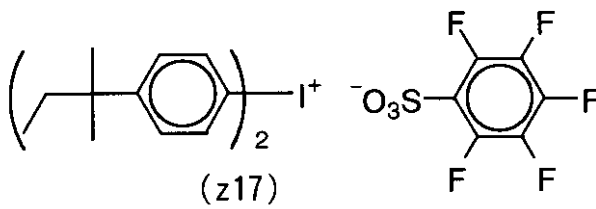
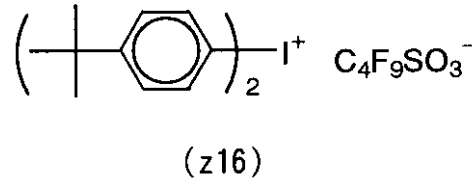
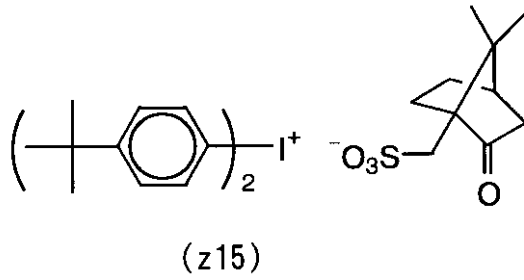
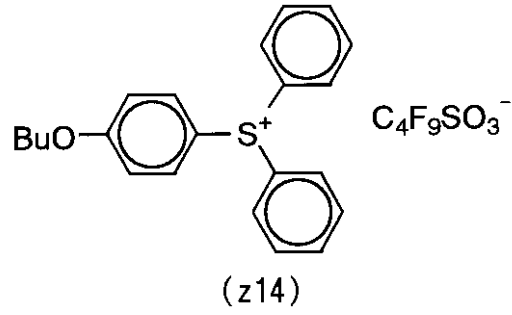
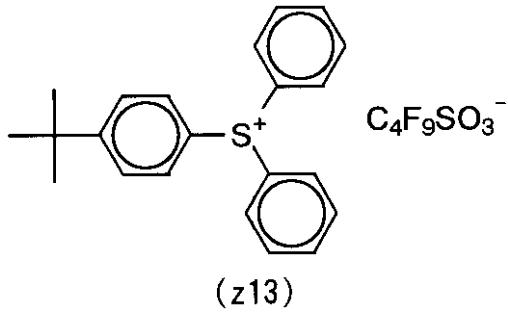
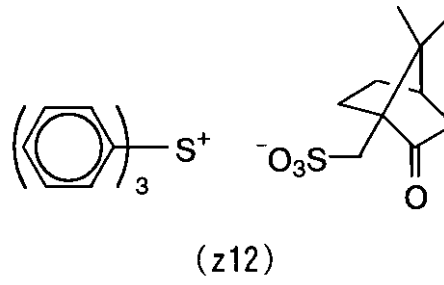
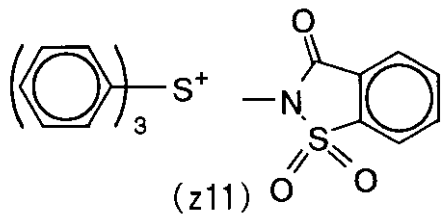
【 0 2 3 4 】
【 化 9 6 】

10

20

30

40



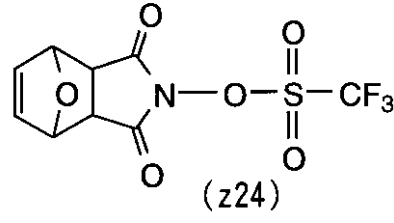
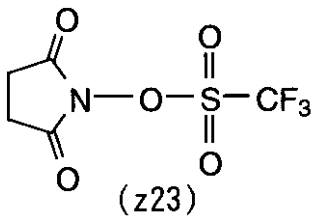
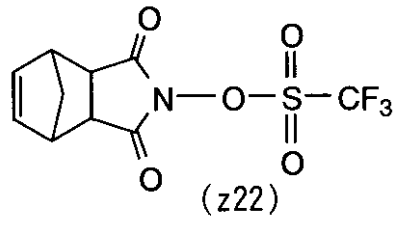
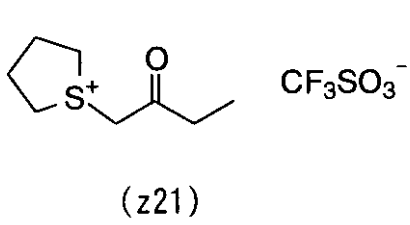
【 0 2 3 5 】
【 化 9 7 】

10

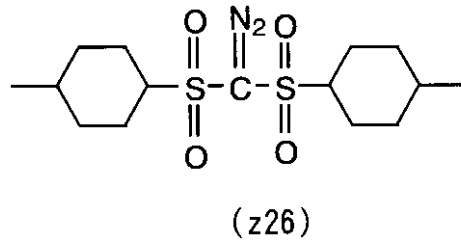
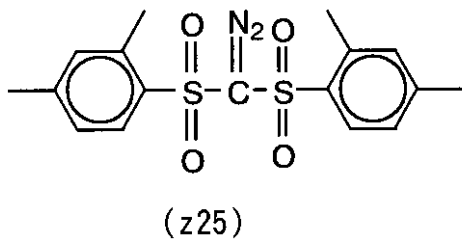
20

30

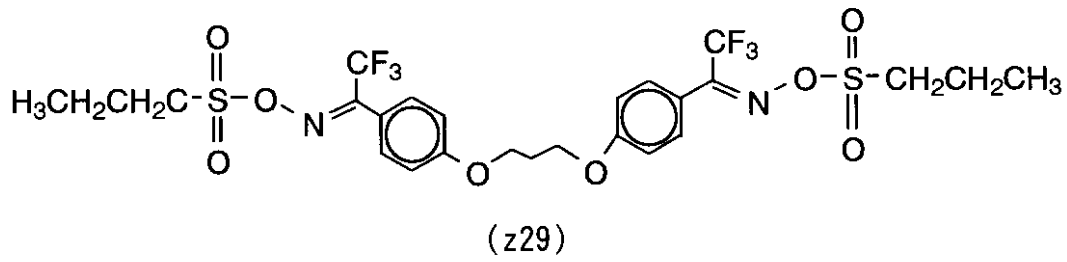
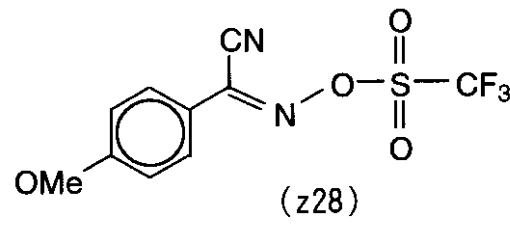
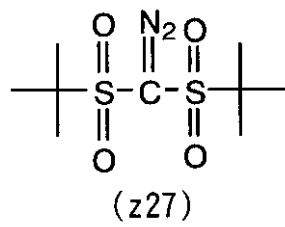
40



10



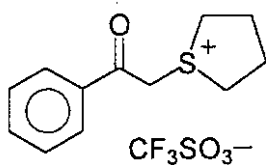
20



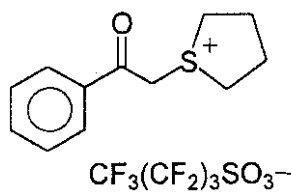
30

【 0 2 3 6 】

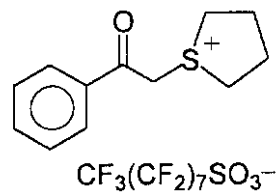
【 化 9 8 】



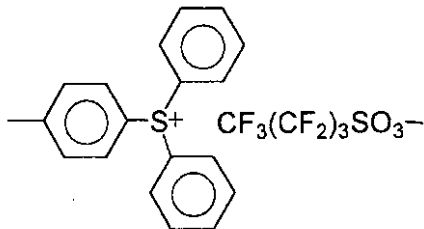
(z 30)



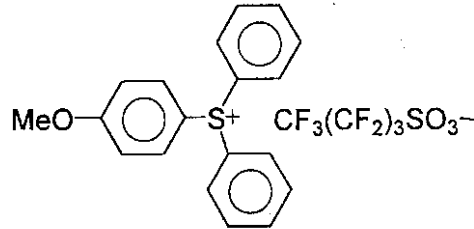
(z 31)



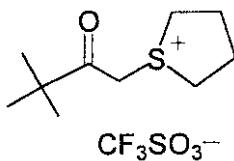
(z 32)



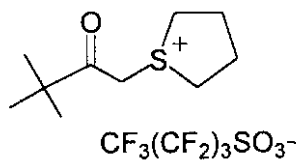
(z 33)



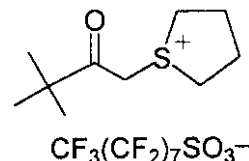
(z 34)



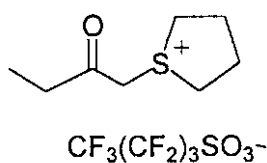
(z 35)



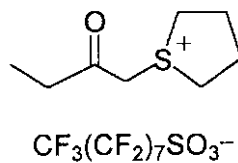
(z 36)



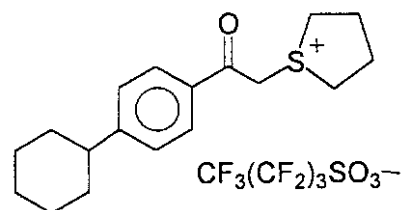
(z 37)



(z 38)



(z 39)



(z 40)

【 0 2 3 7 】

〔 3 〕 (C) 少なくとも一つのフッ素原子を有し、かつカルボキシル基を有さない化合物（以下、フッ素原子含有化合物と呼ぶことがある）

本発明で用いられる（ C ）の化合物は、少なくとも 1 つ、好ましくは 3 つ以上、さらに好ましくは 3 ~ 15 個のフッ素原子を有し、かつカルボキシル基を有さない化合物であれば、如何なる化合物をも使用可能である。

また、本発明で用いられる（ C ）の化合物は、光照射によって酸を発生しない化合物であり、即ち光による反応に不活性な化合物である。

【 0 2 3 8 】

化合物（ C ）は、分子内のいずれかの位置に少なくとも一つのフッ素原子を含有していれば、限定されるものではなく、フッ素原子の位置は、主骨格に直接結合していてもよいし、側鎖に結合していてもよい。

また、主骨格としては、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素、並びに、芳香族炭化水素のいずれであってもよいが、特に主骨格が飽和の脂肪族炭化水素であるのが好ましい。

また、これらの化合物は、フッ素原子以外の置換基で置換されていてもよい。置換基としては、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリル基、ヘテロ環基などで置換されていてもよく、また、ヘテロ原子を介して置換してもよい。ヘテロ原子としては、酸素、硫黄、窒素などが挙げられるがこれに限定されない。

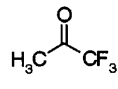
10

20

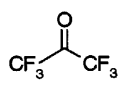
30

40

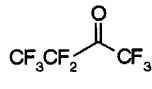
50



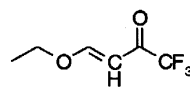
C-22



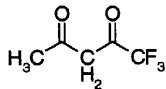
C-23



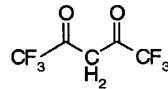
C-24



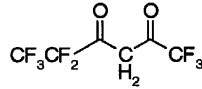
C-25



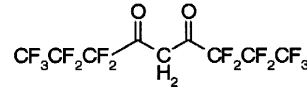
C-26



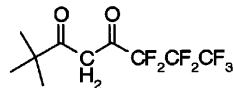
C-27



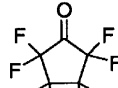
C-28



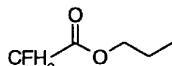
C-29



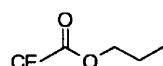
C-30



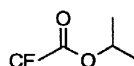
C-31



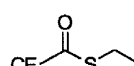
C-32



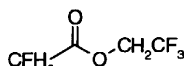
C-33



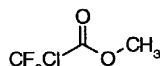
C-34



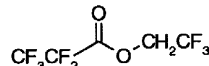
C-35



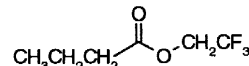
C-36



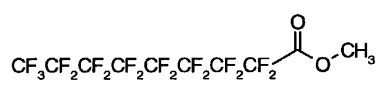
C-37



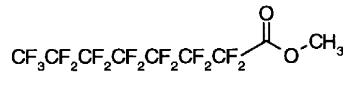
C-38



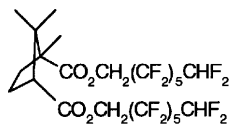
C-39



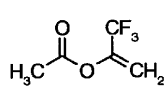
C-40



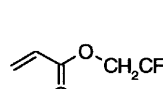
C-41



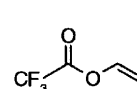
C-42



C-43



C-44



C-45

【 0 2 4 1 】

【 化 1 0 1 】

10

20

30

これらの中でも、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0245】

(D)含窒素塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物(固形分)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.001~0.5重量部である。

0.001重量部未満では(D)成分の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。(D)塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0246】

〔5〕(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

次に本発明のポジ型レジスト組成物に好ましく使用することができる(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明のレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子とケイ素原子含有界面活性剤のいずれか、あるいはこれらを二種以上を含有することができる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

20

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系及び/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。

30

【0247】

(E)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.001重量部~2重量部、好ましくは0.003重量部~0.10重量部である。

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

【0248】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

40

例えばProc.SPIE,2724,355(1996)、特開平8-15865号、米国特許5310619号、米国特許-5372912号、J.Photopolym.Sci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997)に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

50

【0249】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の100重量部(固形分)を基準として、通常0.5~50重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5~40重量部、更に好ましくは0.5~30重量部、特に好ましくは0.5~20.0重量部の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

【0250】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含むことができる。

10

【0251】

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシ基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全重量(固形分)に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0252】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

20

【0253】

本発明のレジスト組成物の塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、ノニオン系界面活性剤を併用することができる。

30

併用できるノニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

【0254】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノン、1,2-ナフトキノ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

40

【0255】

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μ m~0.2 μ m程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。

ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メト

50

キシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 α -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは組み合わせて用いられる。

これらの溶剤のうち、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性などの観点より、特に乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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プロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘ

10

プタノンから選択される少なくとも1種の溶剤を全溶剤中70重量%以上含有することが好ましい。

【0256】

さらに本発明のレジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

尚、本発明のレジスト組成物は、如何なる露光源のための組成物であってもよいが、特に220nm以下の波長の遠紫外光による露光用の組成物であるのが好ましい。

20

【0257】

本発明のレジスト組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して、好ましくは220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。

また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。

30

さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などが挙げられる。

【0258】

基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1~10 μ mの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、約0.1~1.5 μ m厚が推奨される。

基板上に塗布されたレジスト膜は、約60~160 $^{\circ}$ Cの温度で約30~300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、レジスト組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

40

【0259】

プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。

露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60~160 $^{\circ}$ C、好まし

50

くは約90～150である。

【0260】

本発明のレジスト組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、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、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシ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、ペペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

10

【0261】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適量添加しても使用することができる。

これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

20

【0262】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0263】

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。 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重量平均分子量は10700であった。

30

【0264】

上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(18)を合成した。

以下に上記樹脂(2)～(18)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。)

【0265】

【表1】

40

表1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	35	6	16	43	13200
16	50	20	20	10	11500
17	30	50	20		12300
18	40	20	40		11300

【 0 2 6 6 】

また、以下に上記樹脂 (1) ~ (1 8) の構造を示す。

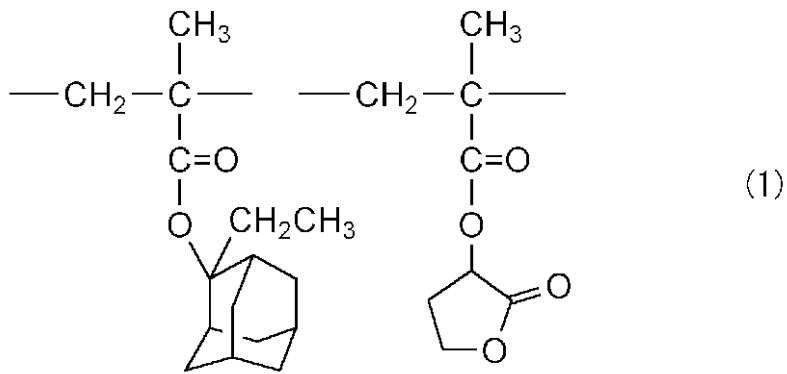
【 0 2 6 7 】

【 化 1 0 2 】

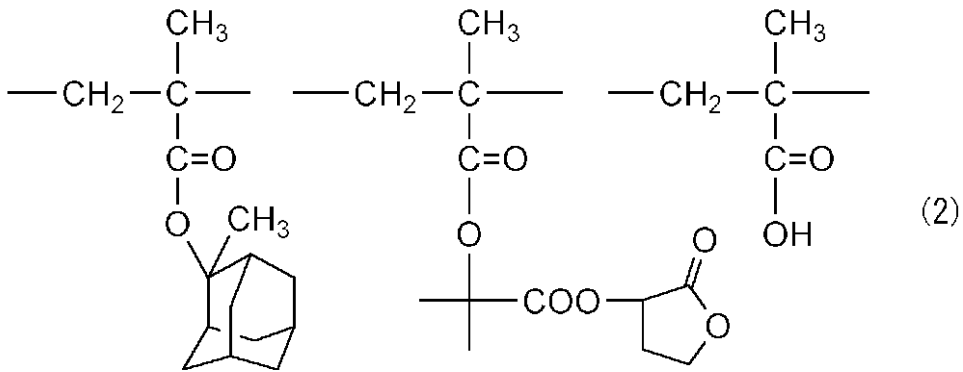
10

20

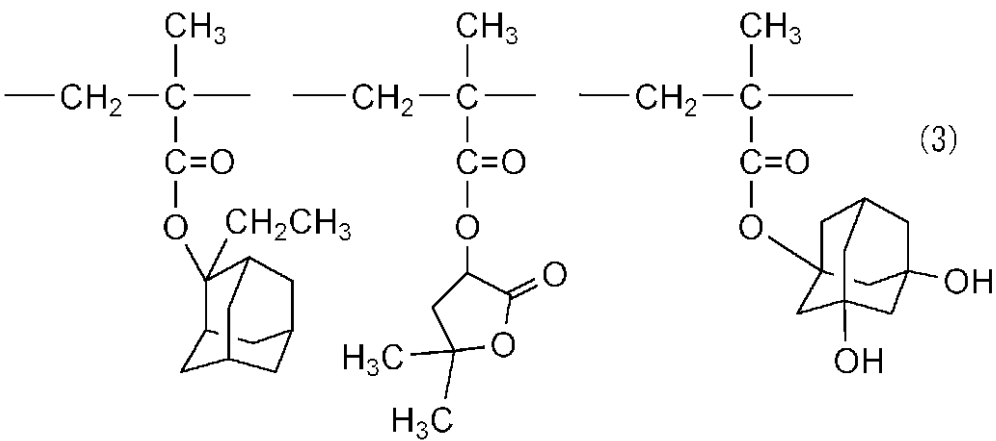
30



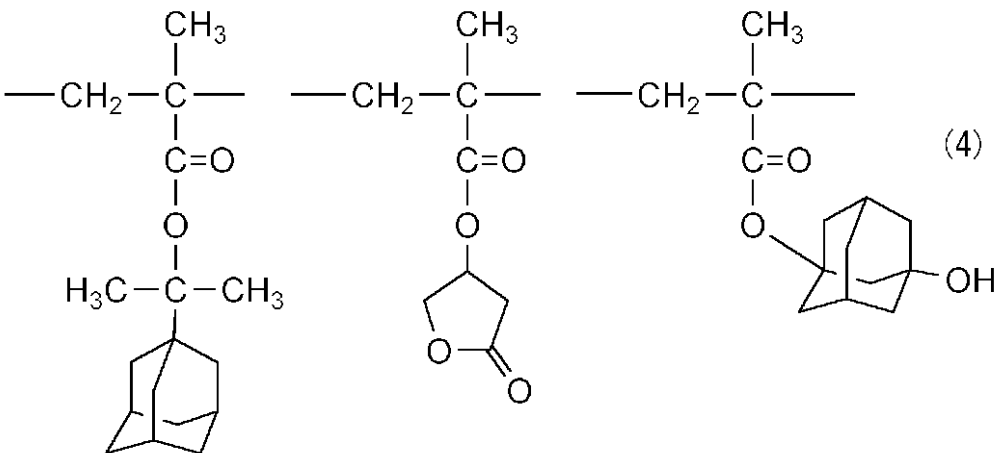
10



20



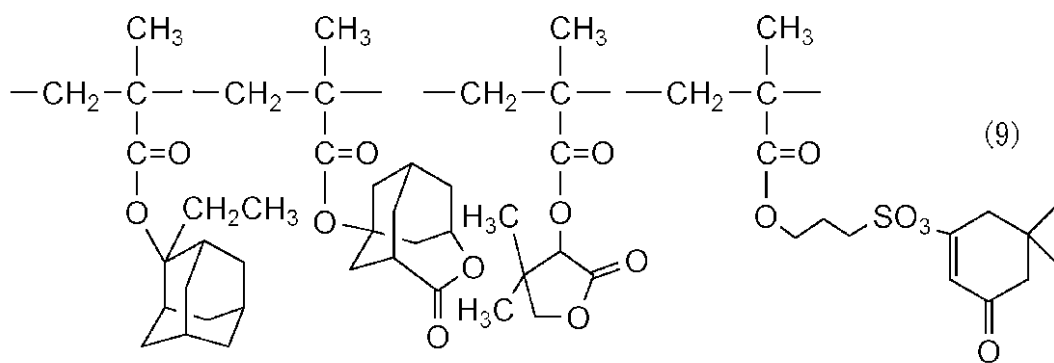
30



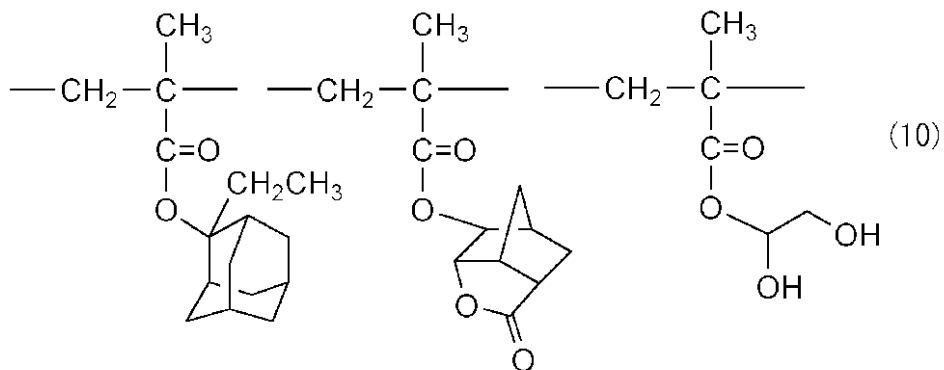
40

【 0 2 6 8 】

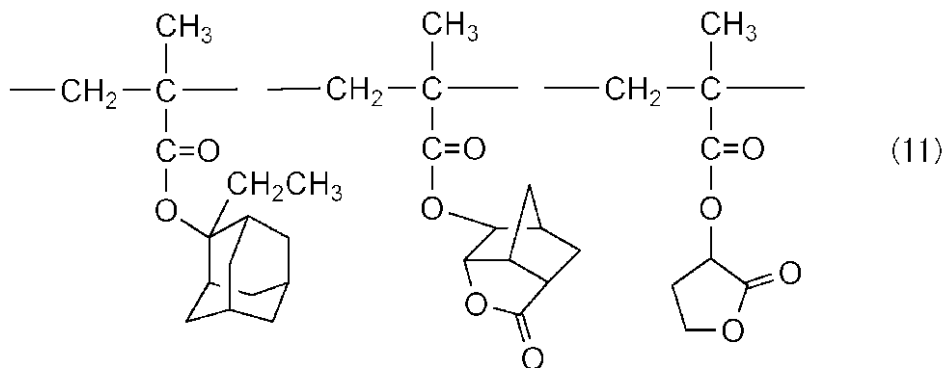
【 化 1 0 3 】



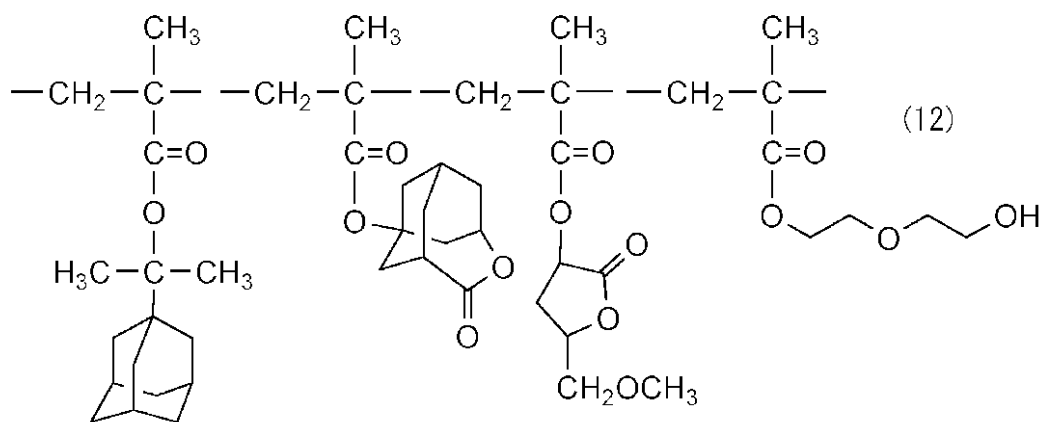
10



20

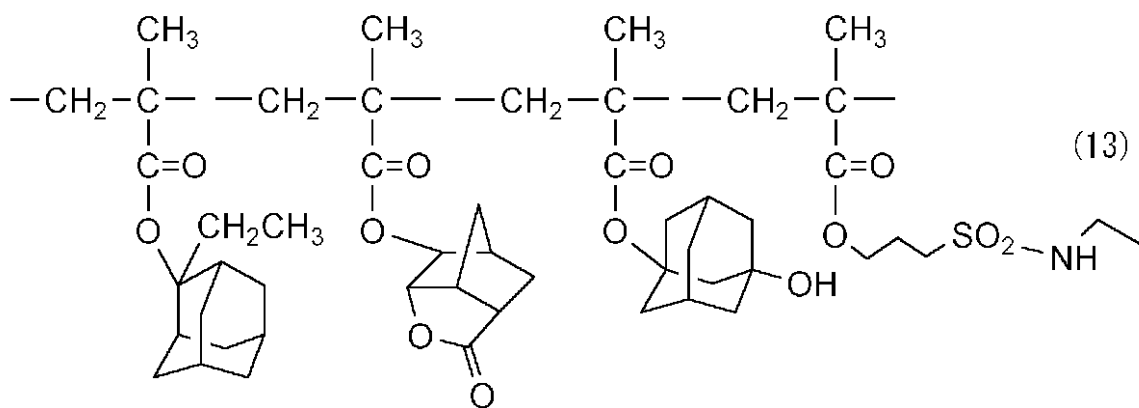


30

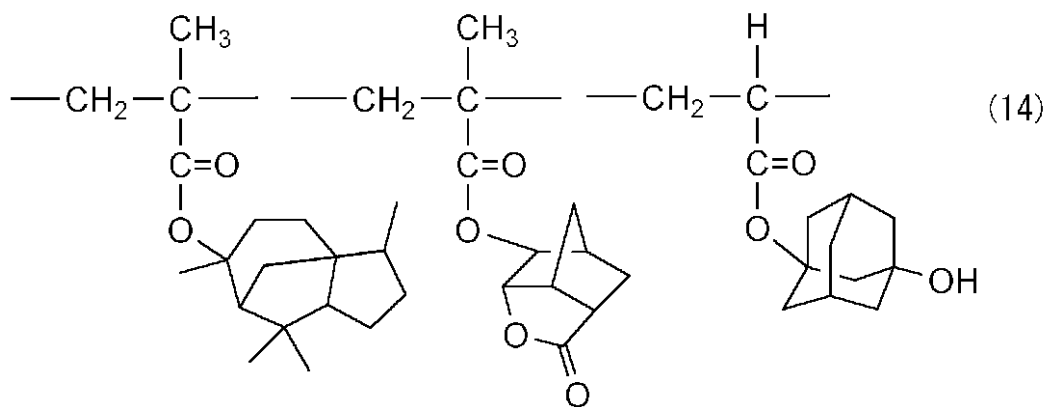


40

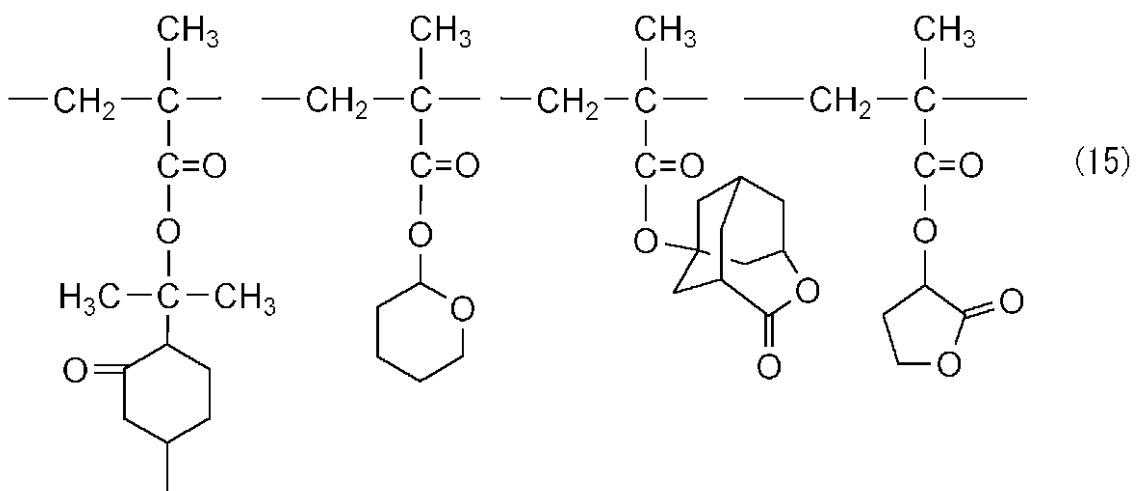
【 0 2 7 0 】
【 化 1 0 5 】



10



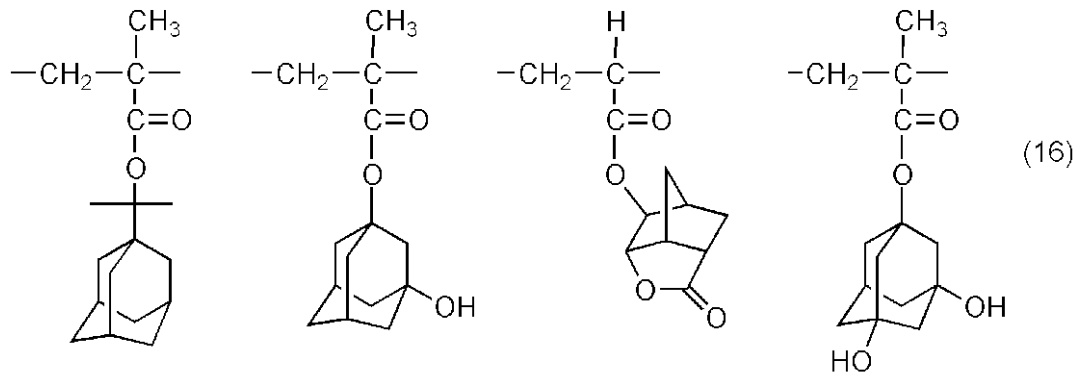
20



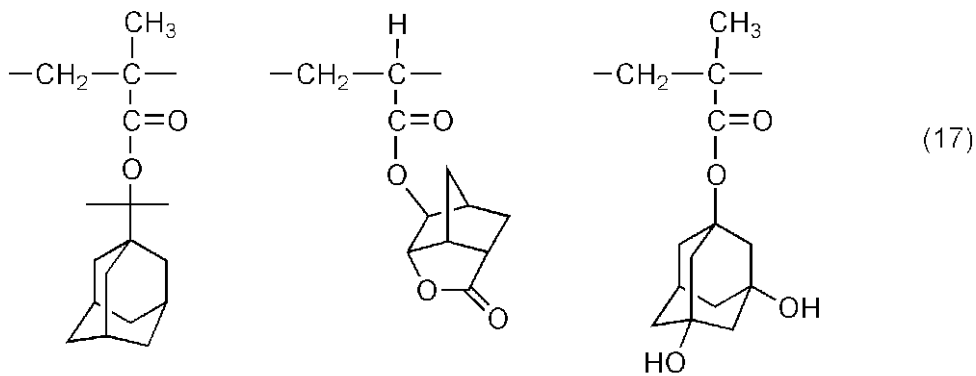
30

【 0 2 7 1 】
【 化 1 0 6 】

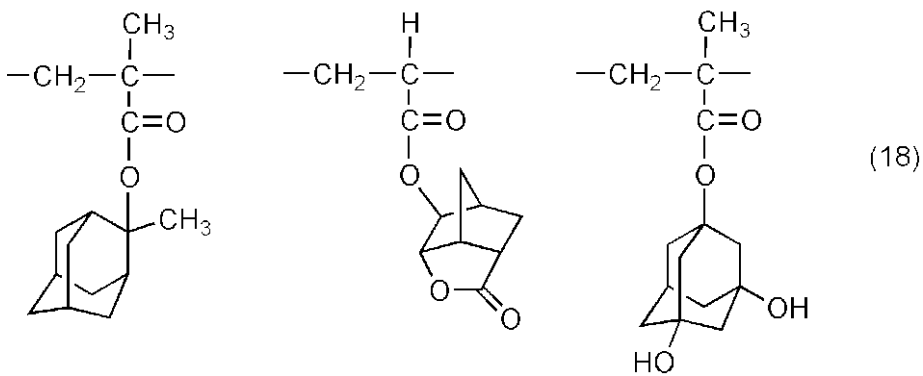
40



10



20



30

【 0 2 7 2 】

40

合成例 (2) 樹脂 (1 9) の合成 (主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸 ϵ -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 4 0 / 1 0 / 5 0) および T H F (固形分 6 0 重量 %) をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 6 0 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 - 6 0 1 を 2 m o l % 加え反応を開始させた。1 2 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 (1 9) を得た。

得られた樹脂 (1 9) の G P C による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 8 3 0 0 (重量平均) であった。また、N M R スペクトルより樹脂 (1) のノルボルネンカ

50

ルボン酸 ϵ 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。

【0273】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(20)~(30)を合成した。

以下に上記樹脂(20)~(30)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0274】

【表2】

表2

樹脂	脂環オレフィン 単位 1(mol%)	脂環オレフィン 単位 2(mol%)	脂環オレフィン 単位 3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
20	35	15		50	8200
21	20	30		50	8600
22	36	14		50	9100
23	31	19		50	7900
24	35	5	10	50	8300
25	33	17		50	8500
26	38	12		50	8900
27	31	6	13	50	8100
28	33	7	10	50	9100
29	40	10		50	9300
30	34	16		50	8800

【0275】

また、以下に上記樹脂(19)~(30)の構造を示す。

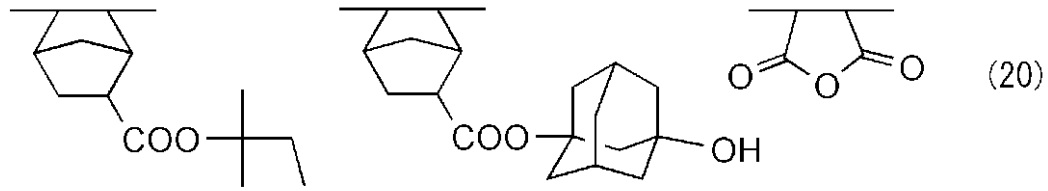
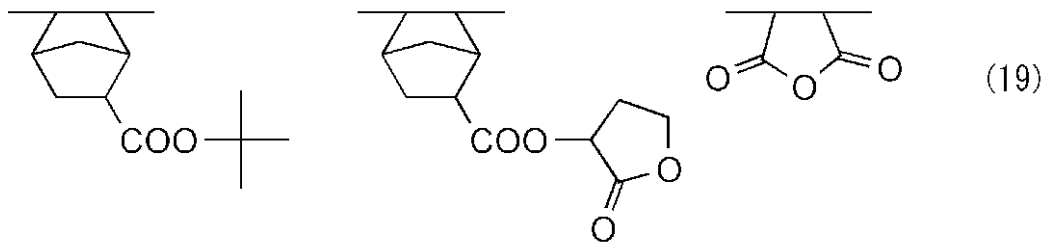
【0276】

【化107】

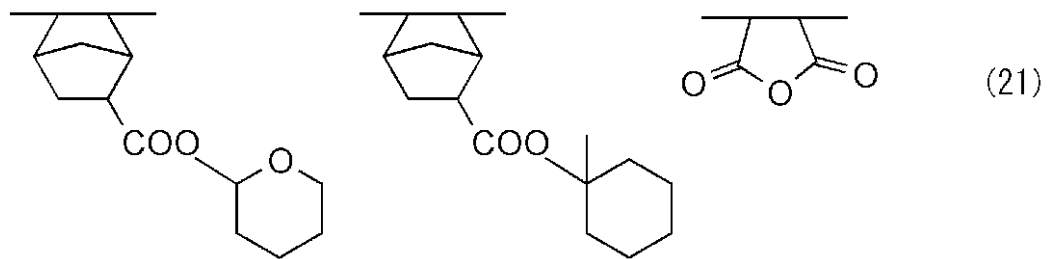
10

20

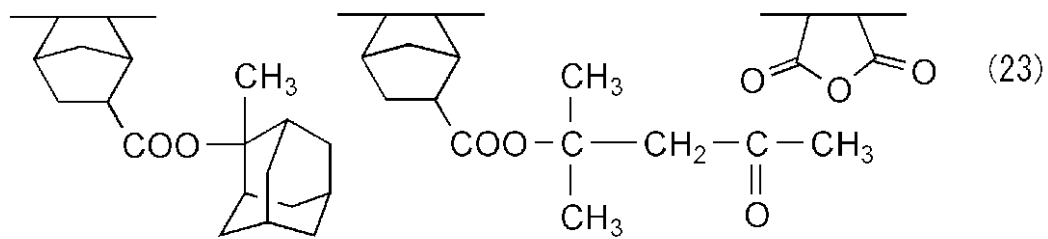
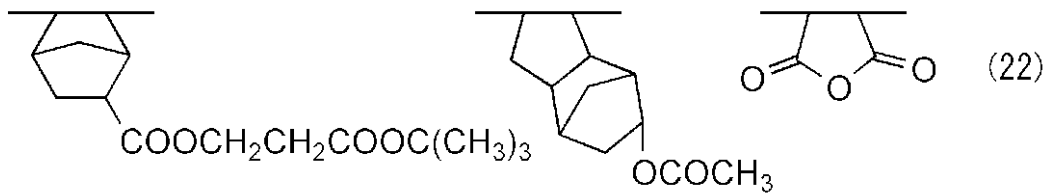
30



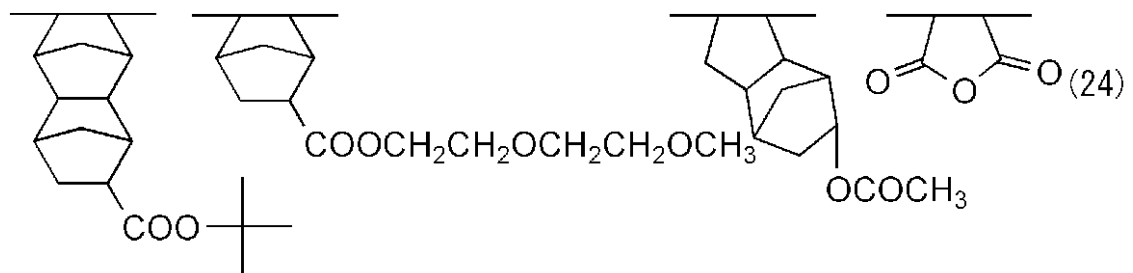
10



20

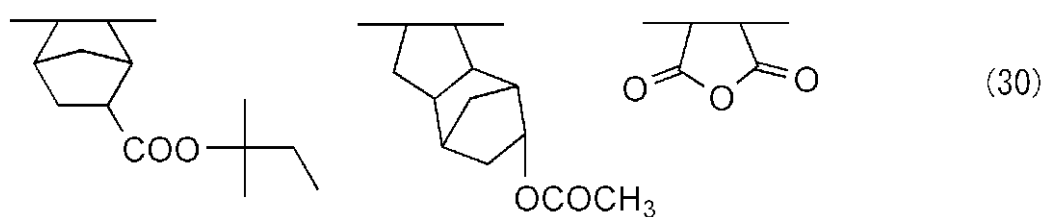
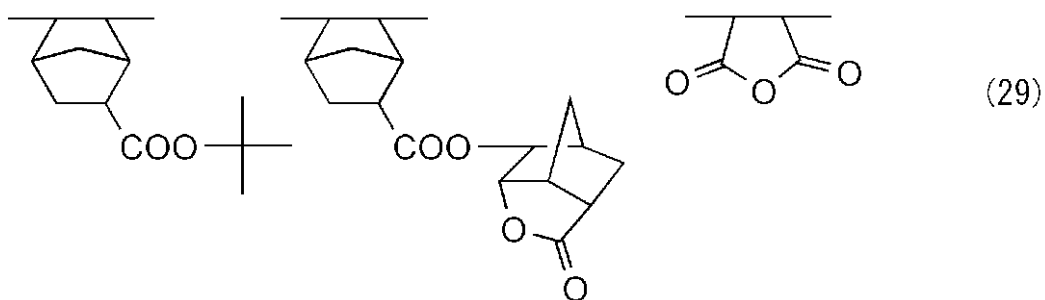
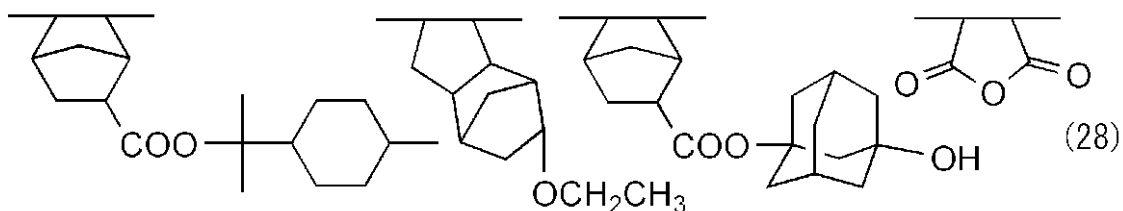
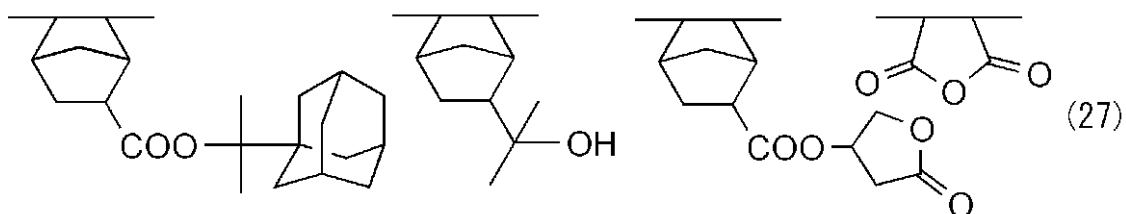
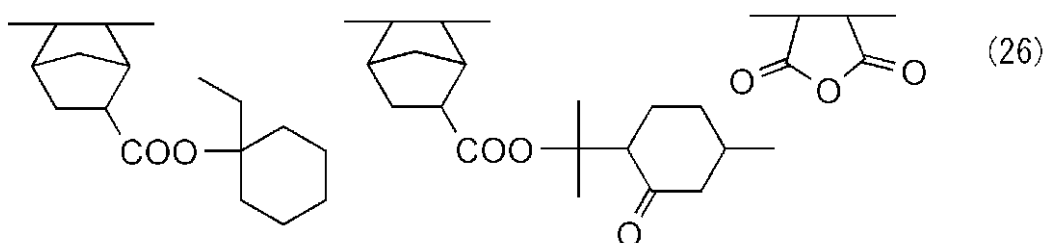
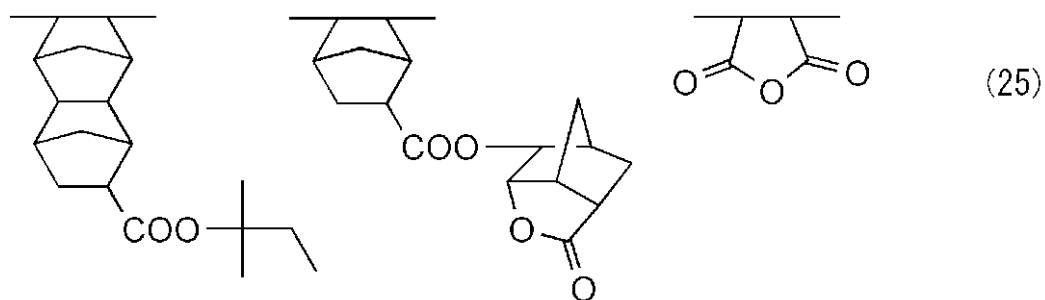


30



40

【 0 2 7 7 】
 【 化 1 0 8 】



【0278】

合成例(3) 樹脂(31)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、 ϵ -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

10

20

30

40

50

した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/t-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(31)を得た。

得られた樹脂(31)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(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。

【0279】

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(32)~(44)を合成した。

以下に上記樹脂(32)~(44)の組成比、分子量を示す。

【0280】

【表3】

樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
32	20/15	40	15/10	11900
33	32	37	20/8/3	10500
34	16	21	36/27	13900
35	15	22	34/29	12300
36	17	20	33/30	12400
37	18	24	32/26	13000
38	15	19	36/30	12700
39	15	20	29/10/26	13100
40	17	21	31/31	12800
41	18	17/3	30/32	13300
42	16	19	31/12/11/11	12600
43	20	22	58	14700
44	23	28	35/14	13300

【0281】

また、以下に上記樹脂(31)~(44)の構造を示す。

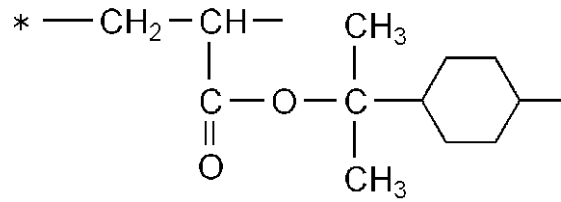
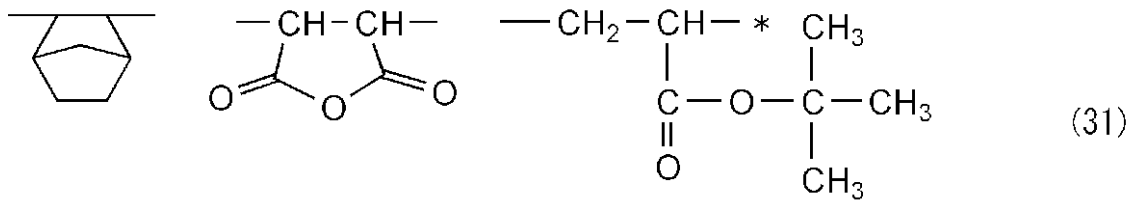
【0282】

【化109】

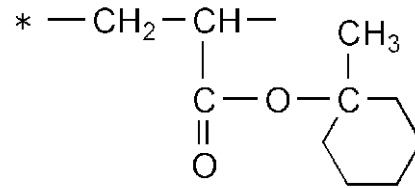
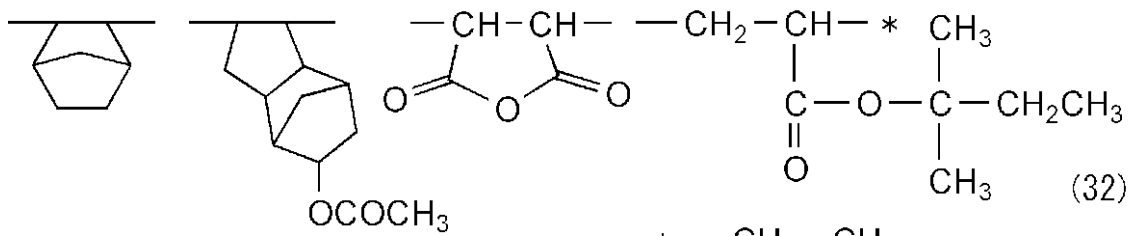
10

20

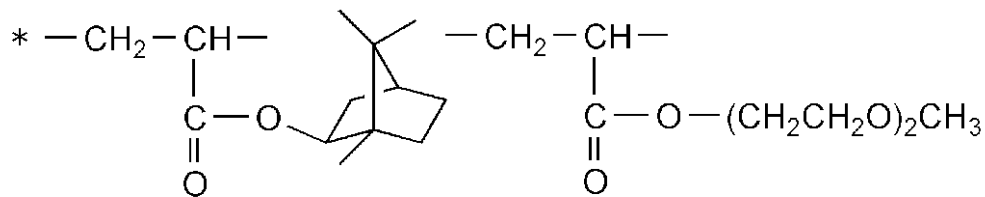
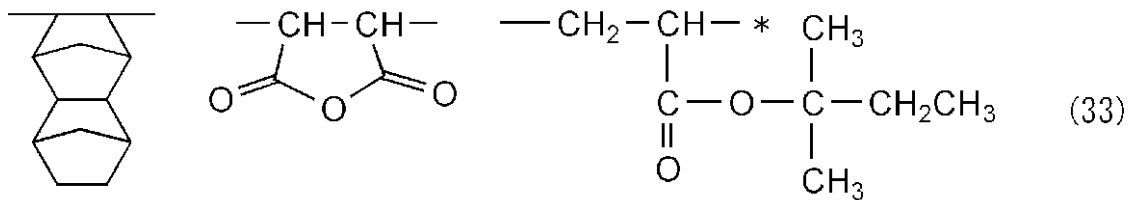
30



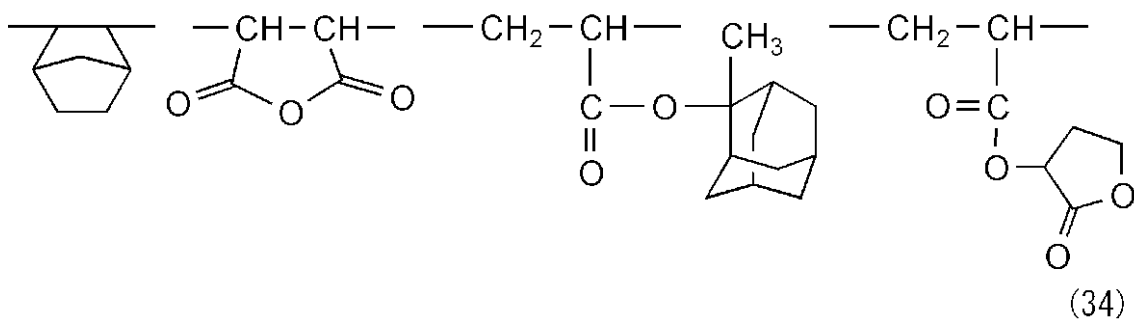
10



20



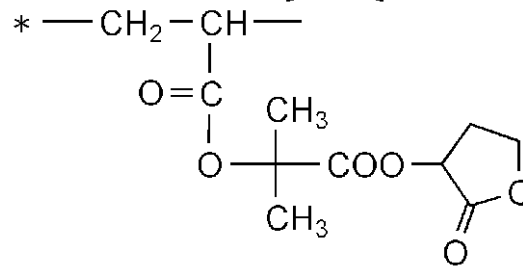
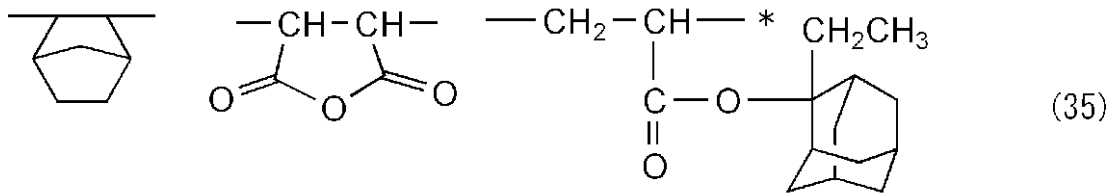
30



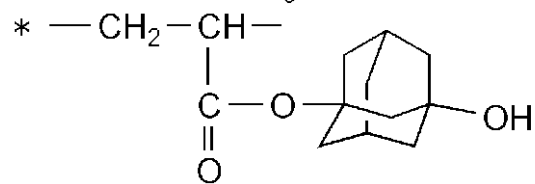
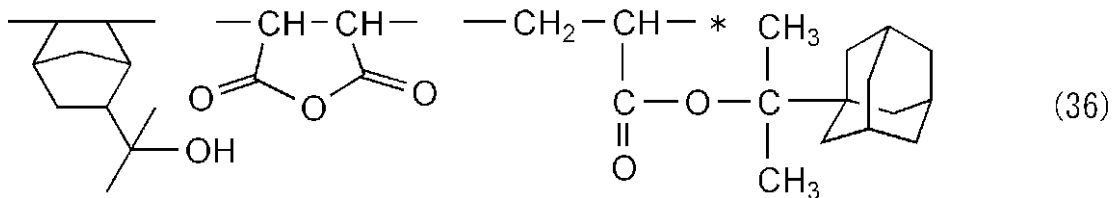
40

【 0 2 8 3 】

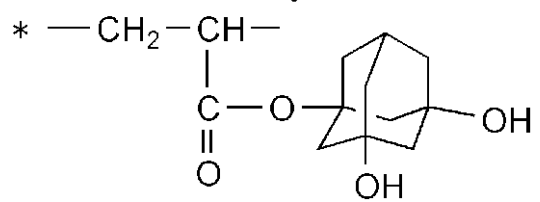
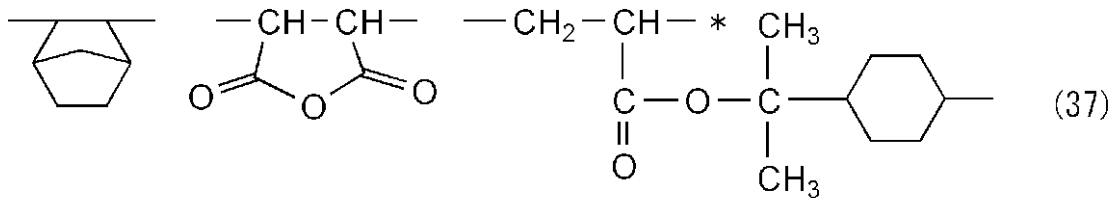
【 化 1 1 0 】



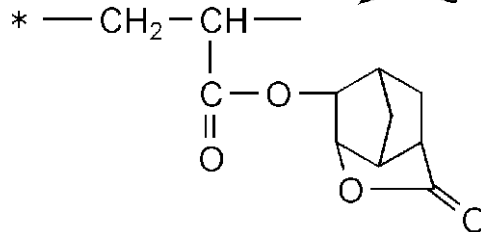
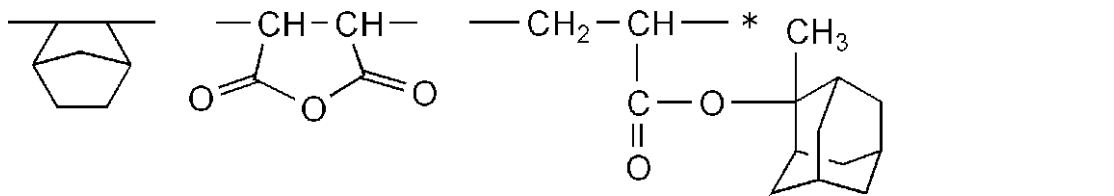
10



20



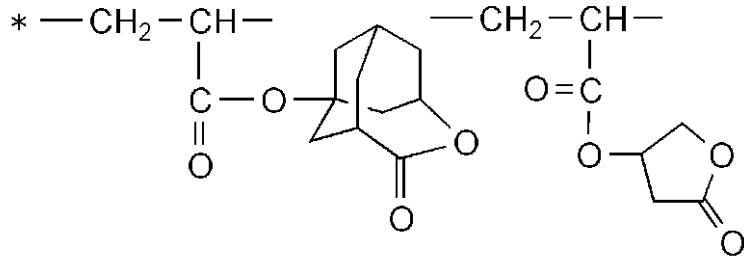
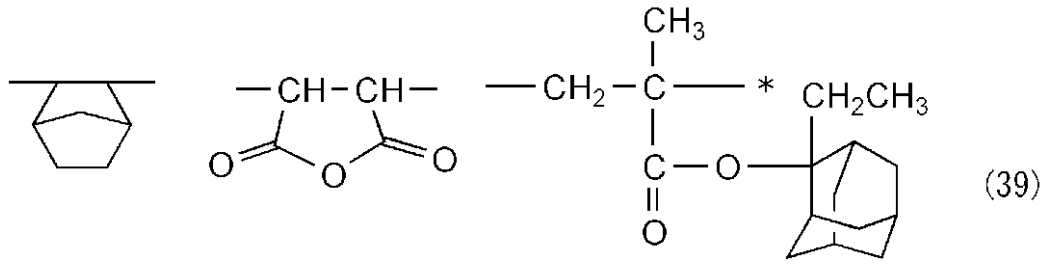
30



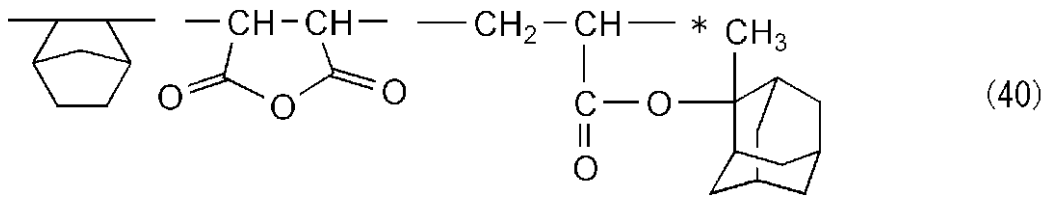
40

【 0 2 8 4 】

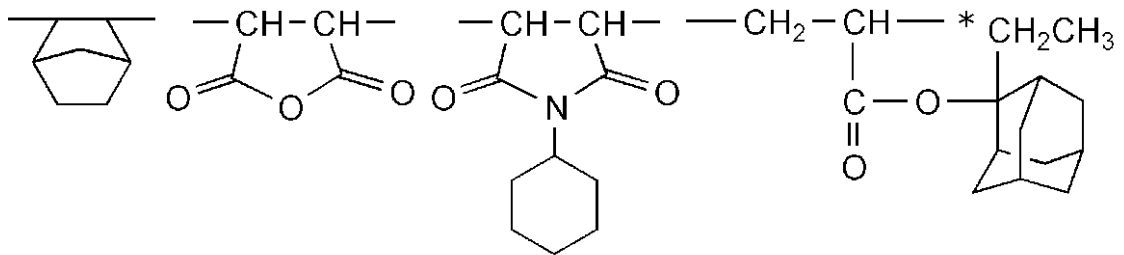
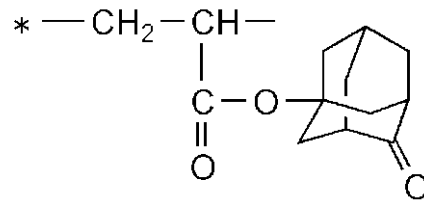
【 化 1 1 1 】



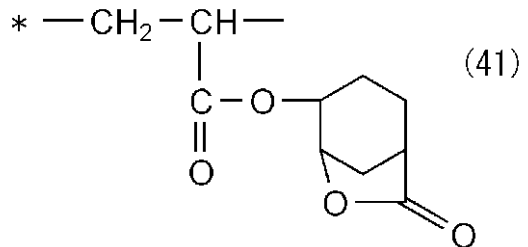
10



20



30



40

【 0 2 8 5 】

【 化 1 1 2 】

。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン/メチルtBuエ-テルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(45)を得た。

得られた樹脂(45)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(45)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

【0287】

合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(46)~(69)を合成した。

以下に上記樹脂(46)~(69)の組成比、分子量を示す。

【0288】

【表4】

表4

樹脂	脂環オレフィン	一般式(III)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	Mw
46	24	29	31/16	12300
47	21	28	32/29	11100
48	22	27	28/23	11300
49	27	31	24/18	10700
50	32	38	20/10	9700
51	31	35	21/13	9200
52	29	35	20/16	8900
53	35	39	23/3	8700
54	28	36	22/14	10600
55	28/8	44	20	9100
56	30/6	42	22	7700
57	46	47/3	4	6300
58	37/6	48	9	6800
59	34/10	51	5	7400
60	41	43	10/6	6700
61	39	42	11/8	8800
62	36	42	10/12	9300
63	39	43	14/4	9800
64	38	42	15/5	9300
65	24	27	25/24	12600
66	19	24	40/17	9500
67	29	32	34/5	10400
68	20	25	26/5/24	13400
69	16	24	32/24/4	12700

10

20

30

40

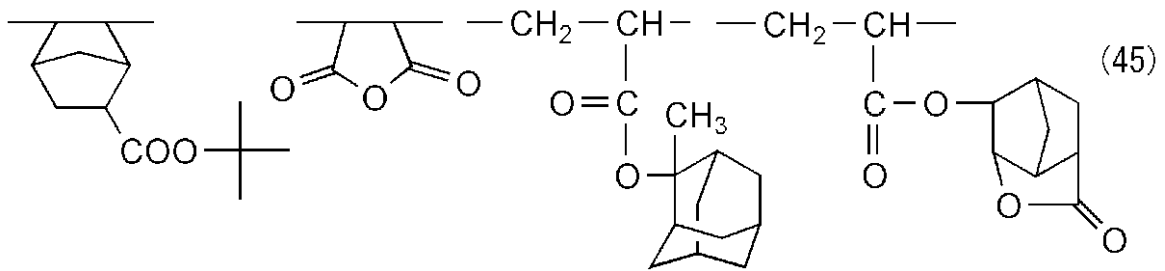
50

【0289】

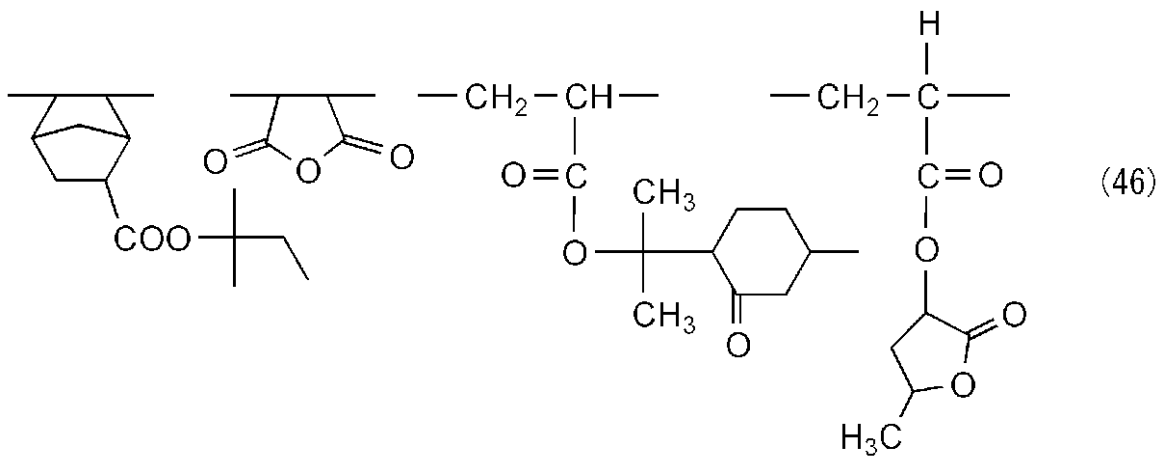
また、以下に上記樹脂(45)～(69)の構造を示す。

【0290】

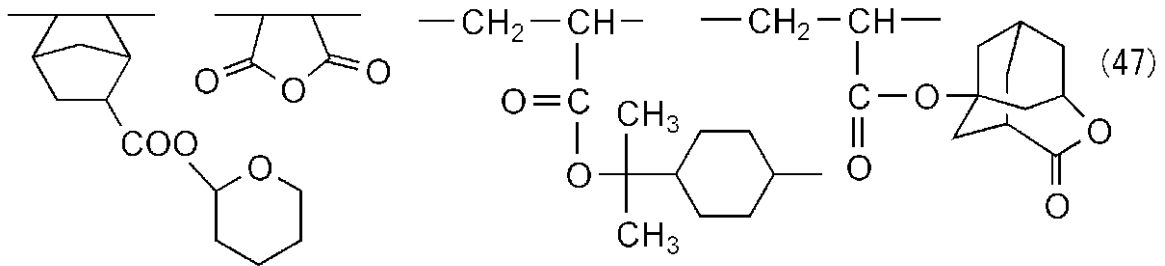
【化113】



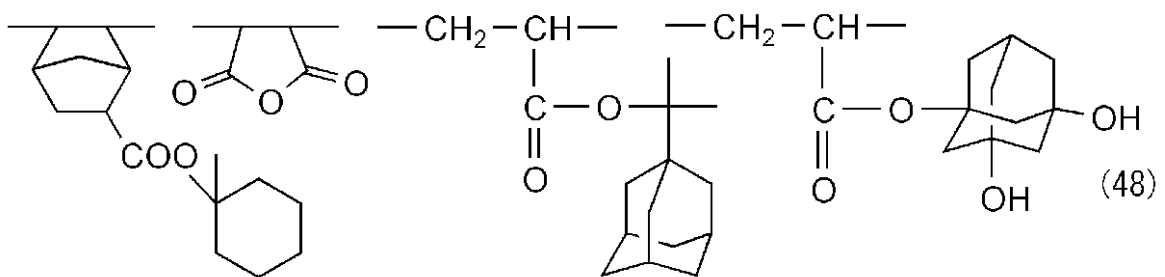
10



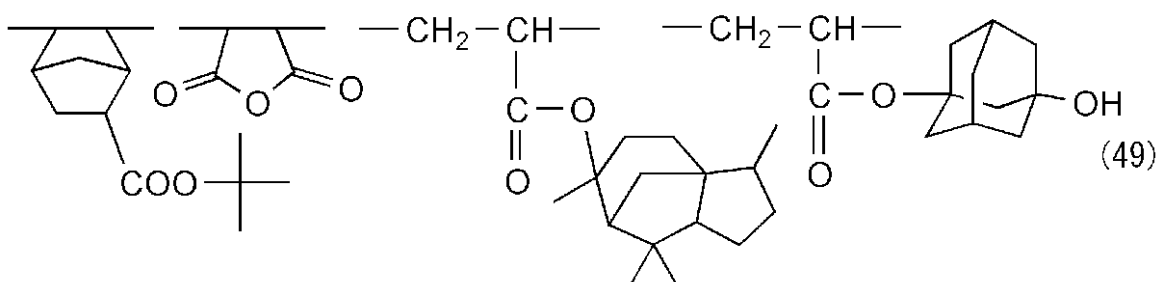
20



30



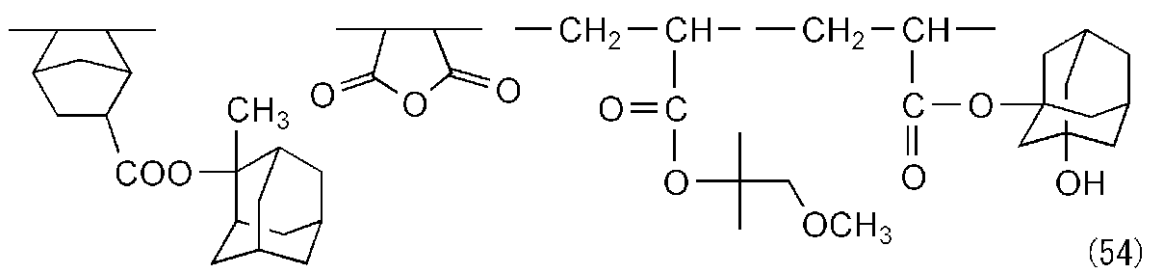
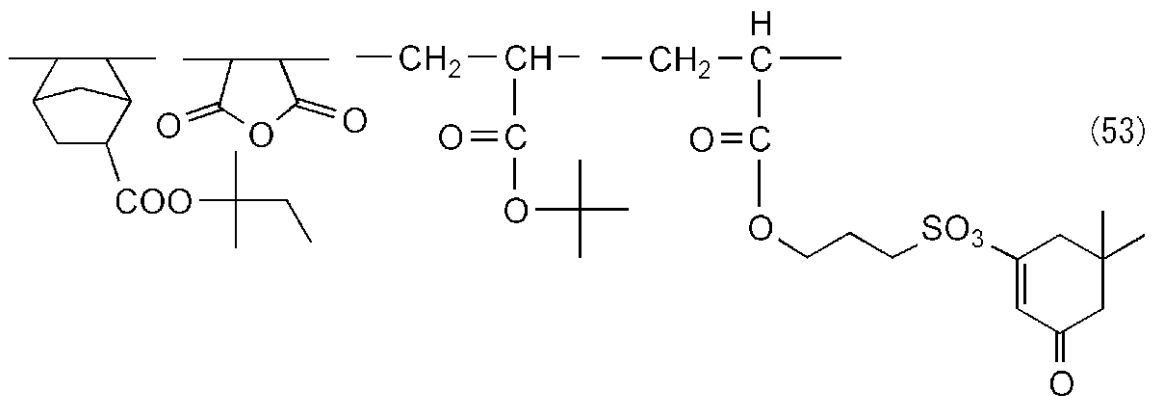
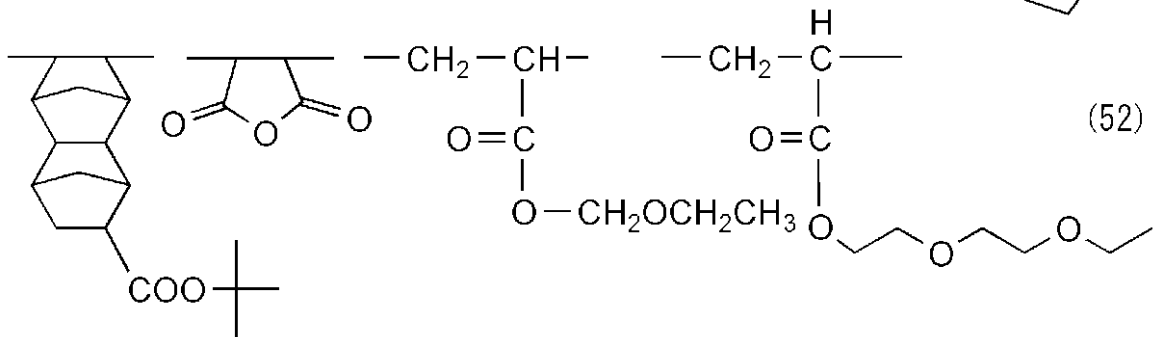
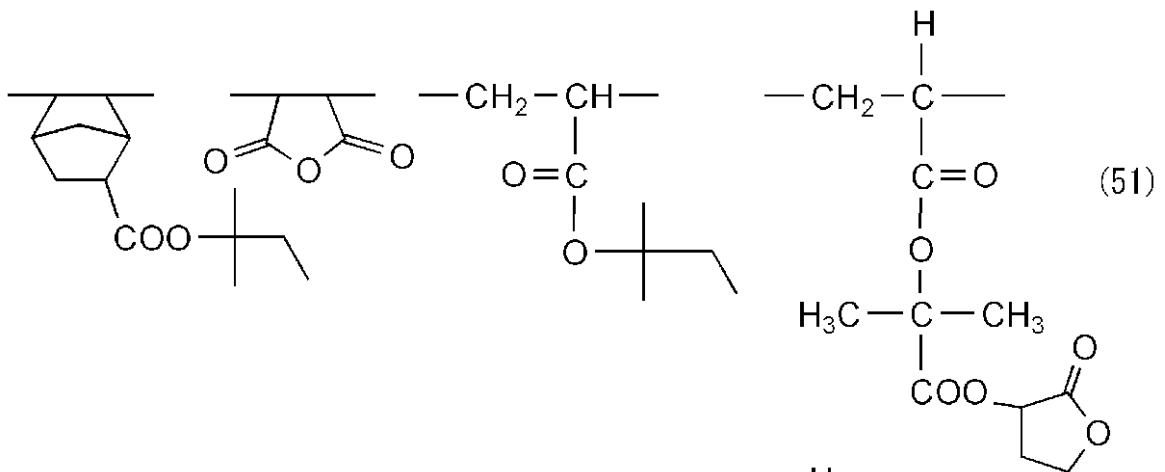
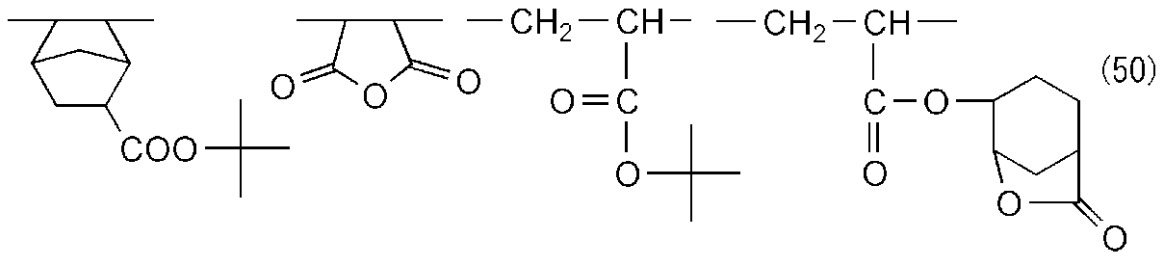
40



【0291】

50

【化 1 1 4】



【 0 2 9 2】

【化 1 1 5】

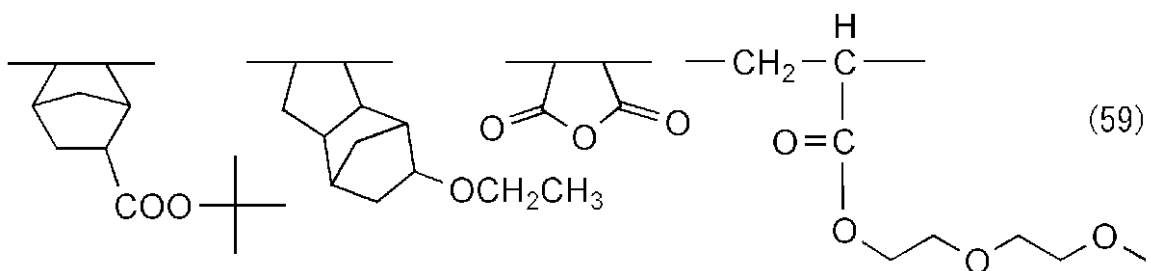
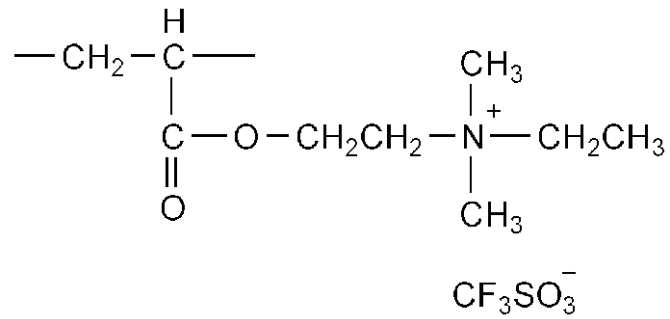
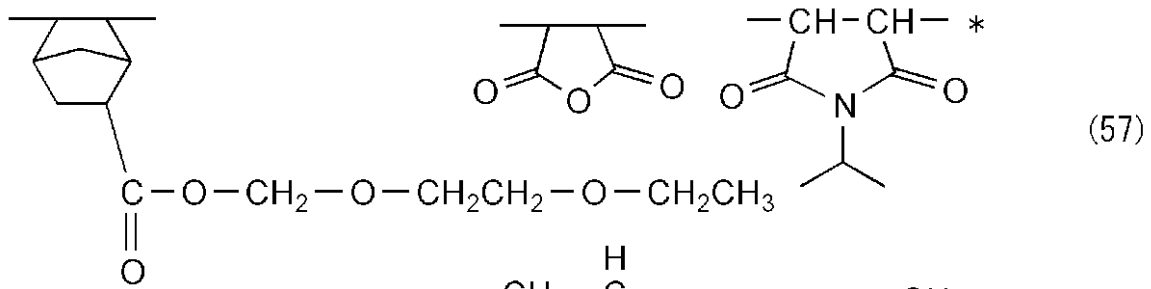
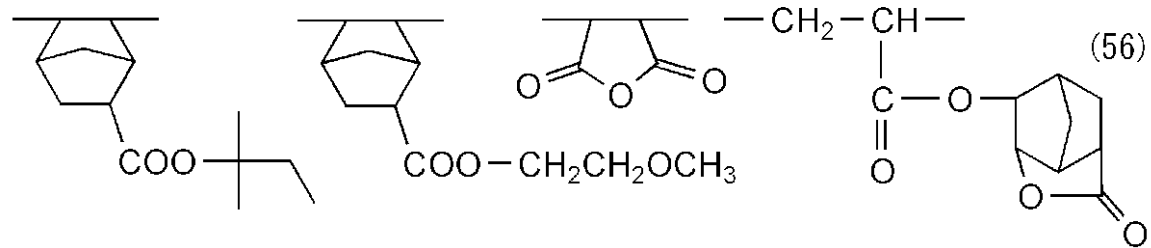
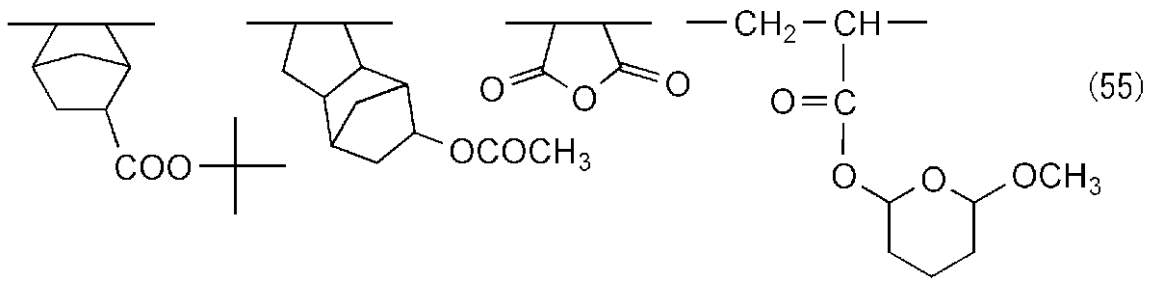
10

20

30

40

50



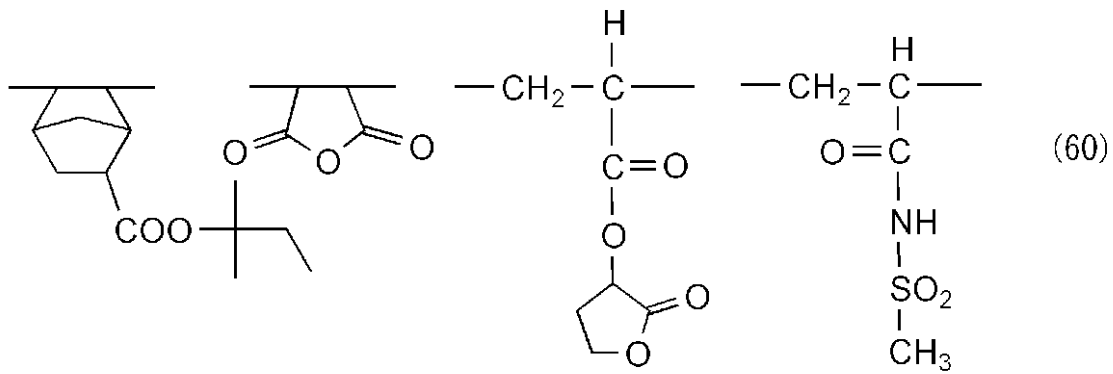
【 0 2 9 3 】
【 化 1 1 6 】

10

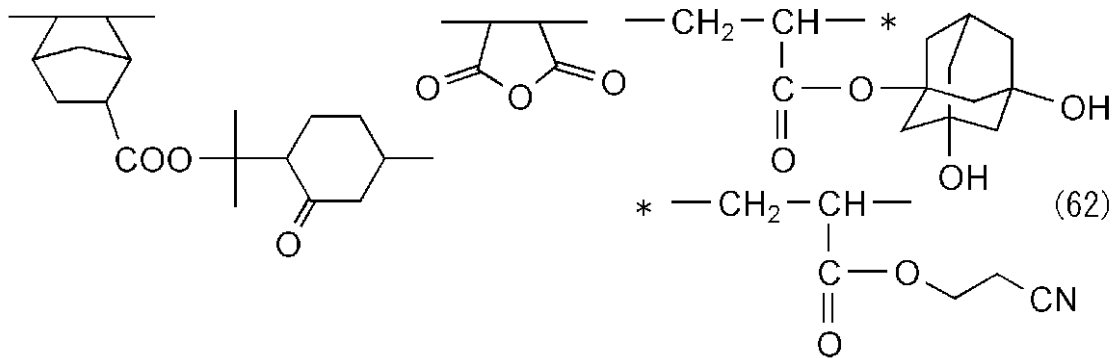
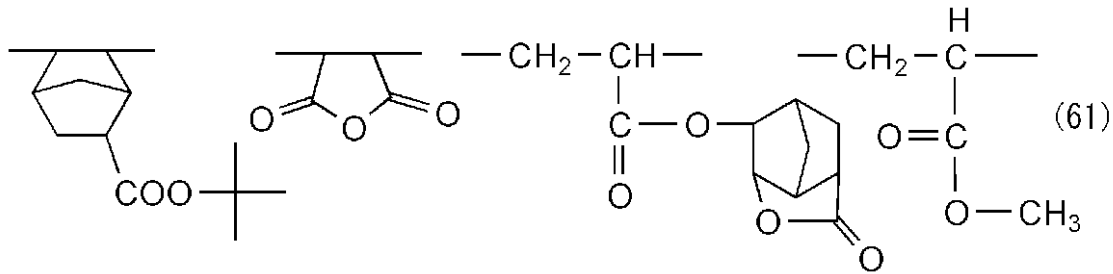
20

30

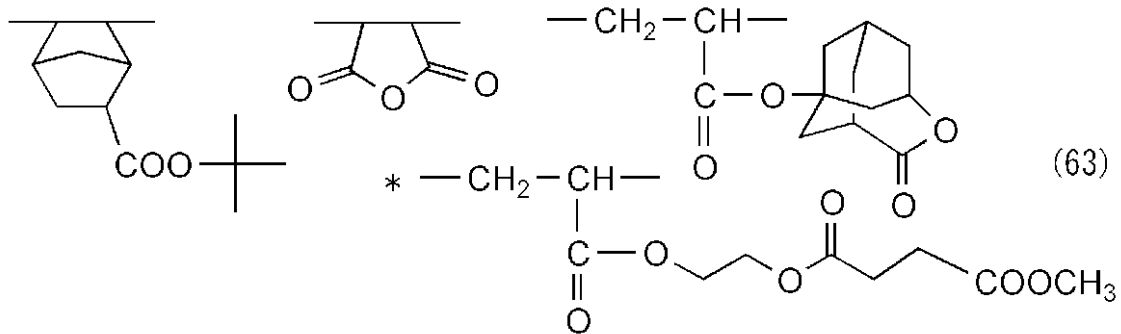
40



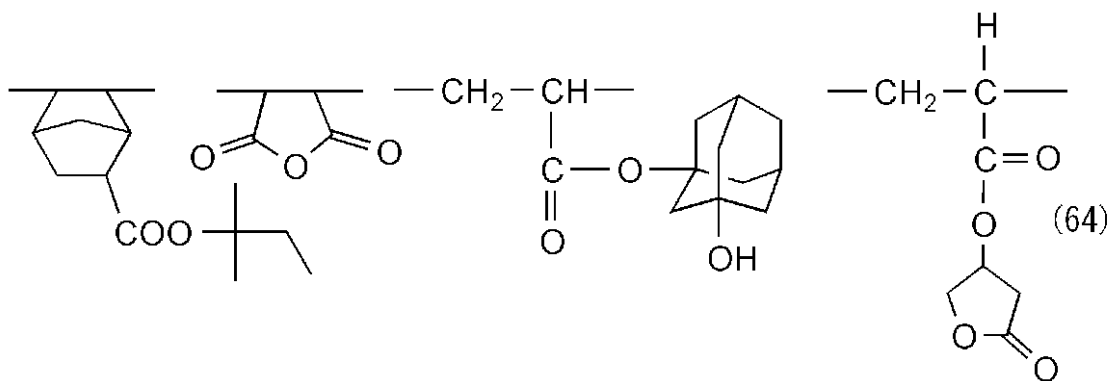
10



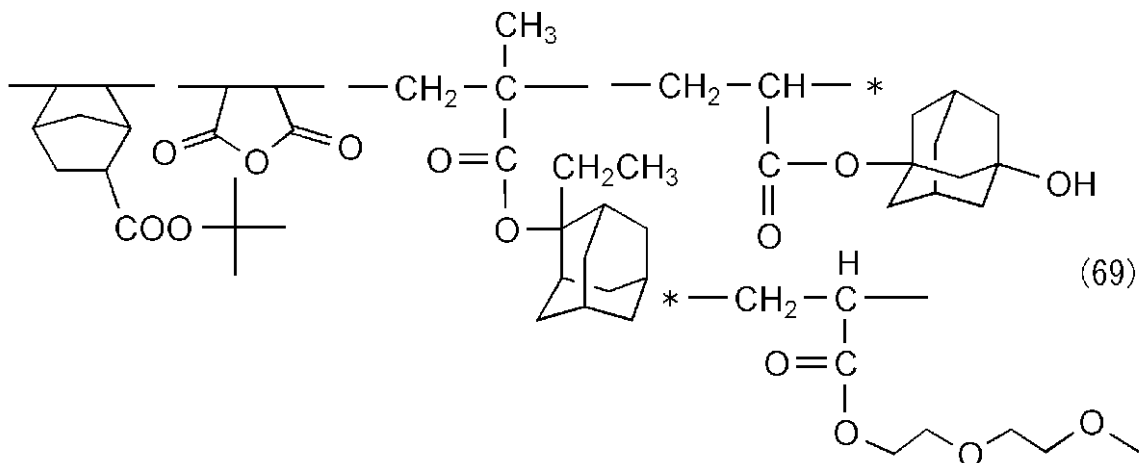
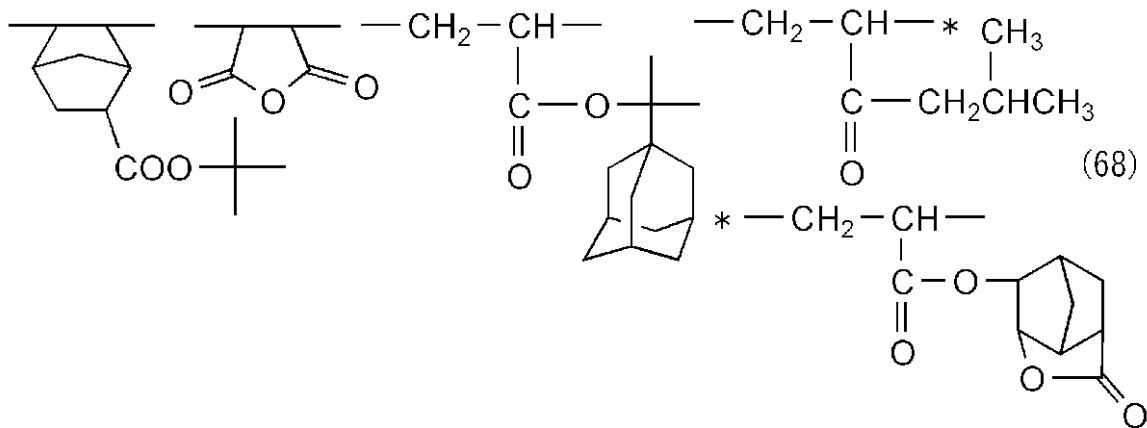
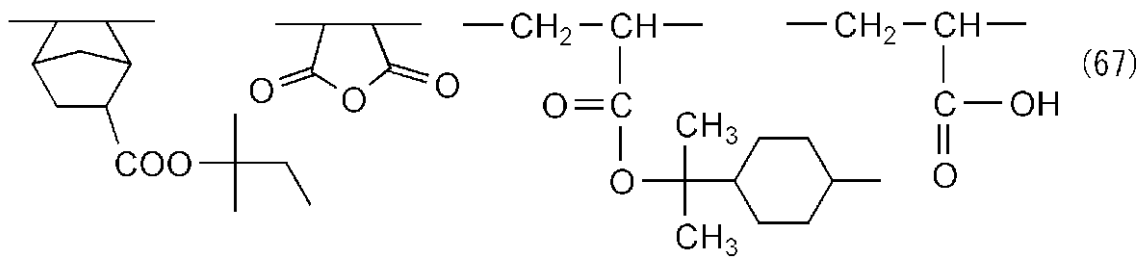
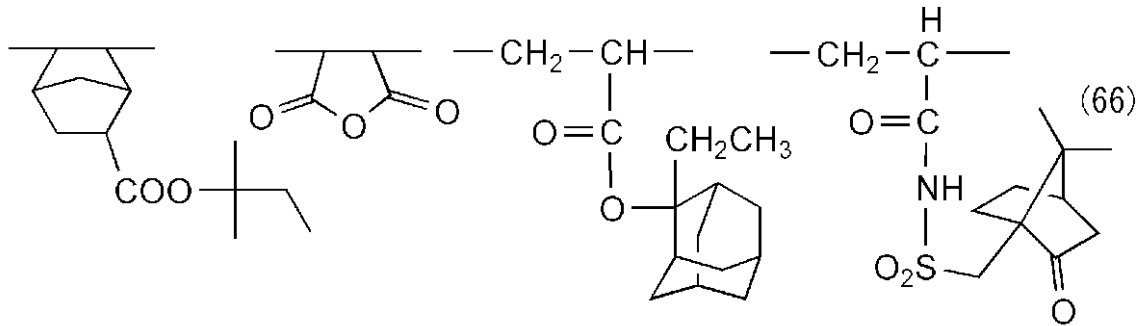
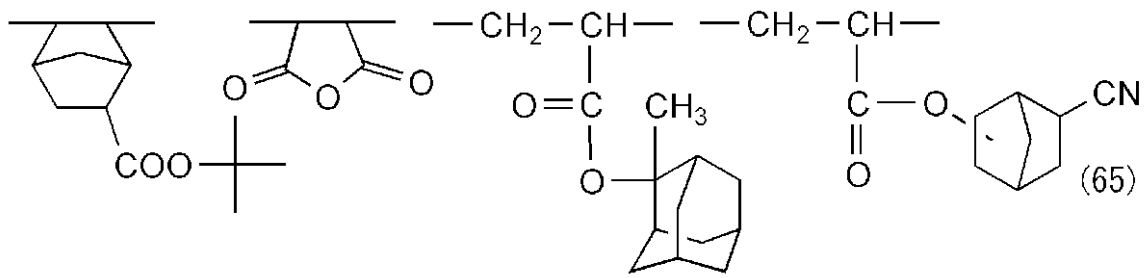
20



30



40



【 0 2 9 5 】

実施例 1 ~ 6 9 及び比較例 1 ~ 4

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

10

20

30

40

50

上記合成例で合成した表5～7に示す樹脂をそれぞれ1.25g(但し、比較例においては1.4g)

光酸発生剤((B)成分) 0.02g、

本発明の(C)含フッ素化合物 0.12g、

必要により有機塩基性化合物(アミン) 3mg、

必要により界面活性剤(10mg)

を表5～7に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合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に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～69と比較例1～4のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0296】

【表5】

表5

実施例	(A)成分 樹脂	(B)成分 光酸発生剤	(C)成分	アミン	界面活性剤
1	1	z1	C-10	1	W1
2	2	z1	C-10	3	W2
3	3	z1	C-11	4	W3
4	4	z1	C-12	5	W3
5	5	z2	C-1	4	W5
6	6	z2	C-3	6	W5
7	7	z2	C-2	2	W5
8	8	z2	C-18	4	W5
9	9	z3	C-19	5	W5
10	10	z3	C-30	4	W4
11	11	z3	C-40	4	W2
12	12	z3	C-42	3	W5
13	13	z2	C-25	1	W5
14	14	z2	C-29	1	W5
15	15	z2	C-19	1/4 (1/1)	W5
16	16	z2	C-30	1	W1
17	17	z2	C-42	3	W3
18	18	z2	C-48	1	W2
19	19	z2	C-49	3	W3
20	20	z5	C-51	4	W2
21	21	z5	C-10	3	W1
22	22	z5	C-23	4	W2
23	23	z5	C-43	4/5 (1/1)	W3
24	24	z14	C-27	1	W5
25	25	z14	C-32	2	W4
26	26	z14	C-36	6	W5
27	27	z13	C-33	6	W5
28	28	z13	C-30	3	W3

10

20

30

40

【 0 2 9 7 】

【 表 6 】

表6

実施例	(A)成分 樹脂	(B)成分 光酸発生剤	(C)成分	アミン	界面活性剤
29	29	z2	C-27	4	W3
30	30	z1	C-29	4	W2
31	31	z14	C-34	5	W1
32	32	z14	C-36	4/5 (1/1)	W2
33	33	z13	C-37	4/5 (2/1)	W3
34	34	z13	C-21	3	W2
35	35	z13	C-29	2	W4
36	36	z2	C-31	1	W5
37	37	z2	C-27	6	W2
38	38	z3	C-25	6	W3
39	39	z3	C-29	5	W3
40	40	z3	C-31	4	W2
41	41	z5	C-33	5	W1
42	42	z5	C-39	4/5 (1/2)	W2
43	43	z5	C-42	4/5 (1/1)	W3
44	44	z5	C-49	1/4 (1/1)	W2
45	45	z14	C-48	1/6 (2/1)	W4
46	46	z14	C-46	4	W1
47	47	z13	C-42	5	W1
48	48	z13	C-40	4	W5
49	49	z1	C-41	5	W5
50	50	z1	C-40	4	W5
51	51	z16	C-37	5	W5
52	52	z17	C-33	3	W2
53	53	z22	C-39	2	W1

10

20

30

40

【 0 2 9 8 】

【 表 7 】

表7

実施例	(A)成分 樹脂	(B)成分 光酸発生剤	(C)成分	アミン	界面活性剤
54	54	z1/z12 (1/1)	C-28	4	W3
55	55	z1/z2 (1/1)	C-29	5	W3
56	56	z5	C-28	6	W2
57	57	z2	C-21	4	W1
58	58	z8	C-33	1	W1
59	59	z1/z8 (1/1)	C-42	2	W2
60	60	z9	C-49	3	W4
61	61	z10	C-47	4	W1
62	62	z2	C-46	5	W5
63	63	z1	C-33	4/5 (1/4)	W5
64	64	z3	C-49	5	W5
65	65	z3	C-51	5	W2
66	66	z2	C-29	4/5 (4/1)	W1
67	67	z2	C-28	4	W1
68	68	z2	C-33	3/4 (1/1)	W5
69	69	z1	C-39	4	W2
比較例1	1	z1	なし	なし	なし
比較例2	16	z1	なし	1	なし
比較例3	28	z1	なし	なし	W1
比較例4	42	z1	なし	3	W5

【0299】

界面活性剤としては、

W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

を表す。

【0300】

アミンとしては、

1は、1,5-ジアザピシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン（DBN）を表し、

2は、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート

3は、トリn-ブチルアミン

4は、トリフェニルイミダゾール

10

20

30

40

50

5 は、アンチピリン

6 は、2,6-ジイソプロピルアニリン

を表す。

尚、光酸発生剤およびアミンを複数種使用した場合の質量比を表中カッコ内に表示した。

【0301】

(評価試験)

初めに Brewer Science 社製 ARC-25 をスピコーターを利用してシリコンウエハー上に 30 nm 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピコーターを利用して塗布し、実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 は 120 、それ以外は 140 で 90 秒間乾燥、約 0.4 μm のポジ型フォトレジスト膜を作成し、10

それに ArF エキシマレーザー (193 nm) で露光した。露光後の加熱処理を実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 は 120 、それ以外は 140 で 90 秒間行い、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、以下のようにプロファイル及び現像欠陥を評価した。これらの評価結果を表 8 ~ 10 に示す。

【0302】

〔プロファイル〕：マスクにおける 0.15 μm のラインパターンを再現する最小露光量により得られた 0.15 μm ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。矩形状のものを とし、テーパ形状のものを x で示した。ややテーパ状のものを 20

【0303】

〔現像欠陥〕：上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テックホール(株)製 KLA-2112 機により現像欠陥数を測定し、得られた 1 次データ値を現像欠陥数とした。

【0304】

【表 8】

表8

実施例	プロファイル	現像欠陥
1	○	3
2	○	1
3	○	2
4	○	2
5	○	2
6	○	1
7	○	1
8	○	2
9	○	1
10	○	2
11	○	4
12	○	2
13	○	1
14	○	5
15	○	2
16	○	4
17	○	1
18	○	3
19	○	2
20	○	1
21	○	1
22	○	2
23	○	1
24	○	2
25	○	1

10

20

30

40

【 0 3 0 5 】

【 表 9 】

表9

実施例	プロフィール	現像欠陥
26	○	1
27	○	1
28	○	1
29	○	2
30	○	2
31	○	1
32	○	2
33	○	1
34	○	2
35	○	1
36	○	1
37	○	1
38	○	2
39	○	1
40	○	3
41	○	1
42	○	4
43	○	2
44	○	1
45	○	4
46	○	1
47	○	3
48	○	1
49	○	2
50	○	4

10

20

30

40

【 0 3 0 6 】

【 表 1 0 】

表10

実施例	プロファイル	現像欠陥
51	○	2
52	○	2
53	○	2
54	○	2
55	○	1
56	○	2
57	○	1
58	○	3
59	○	2
60	○	1
61	○	1
62	○	1
63	○	2
64	○	1
65	○	3
66	○	2
67	○	1
68	○	2
69	○	3
比較例1	×	98
比較例2	×	76
比較例3	×	74
比較例4	×	78

10

20

30

40

【0307】

表8～10の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、プロファイルについて優れた性能を有し、現像欠陥の問題が改善されていることが判る。

【0308】

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光に好適で、プロファイルについて優れた性能を有し、現像欠陥の問題が改善されている。

従って、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適に用いられる。

50

フロントページの続き

(72)発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 浅野 美奈

(56)参考文献 特開2001-302735(JP,A)

特開2001-233917(JP,A)

特開2001-302726(JP,A)

特開2001-337448(JP,A)

特開2001-125271(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027