

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-117876**(P2004-117876A)**(43) 公開日 **平成16年4月15日(2004.4.15)**(51) Int.Cl.⁷**G03F 7/038****H01L 21/027**

F I

G03F 7/038

G01

H01L 21/30

G02R

テーマコード (参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2002-281425 (P2002-281425)

(22) 出願日 平成14年9月26日 (2002.9.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】電子線又はX線の使用に対して孤立性能に優れ、またレジストパターン表面上の異物の少ない優れたネガ型レジスト組成物を提供。

【解決手段】(A)アルカリ可溶性ポリマー、(B)酸の作用により架橋する特定の架橋剤及び(C)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、特定の酸発生剤を含有するネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

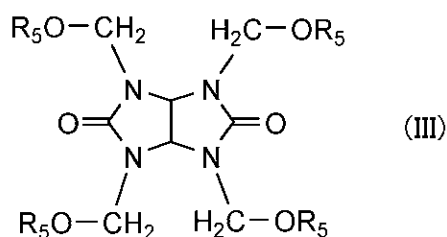
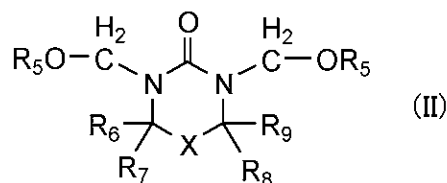
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

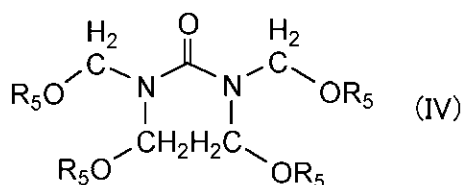
(A) アルカリ可溶性ポリマー、
 (B) 一般式 (I I) ~ (I V) で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つである、酸により架橋する架橋剤、
 及び、
 (C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (I) で表される酸発生剤
 を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 1】

10



20



30

一般式 (I I) 中、

R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

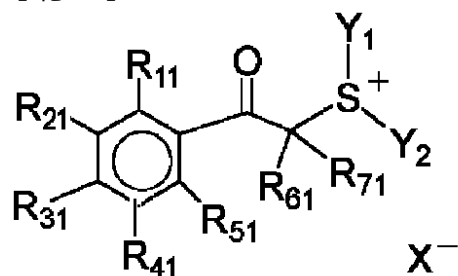
$R_6 \sim R_9$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシル基を表す。

X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

一般式 (I I I) 及び (I V) 中、

R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

【化 2】



40

一般式 (I) 中、

$R_{11} \sim R_{51}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、

50

アルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基若しくはアシルアミノ基を表し、 $R_{11} \sim R_{51}$ のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

R_{61} 及び R_{71} は、同じでも異なってもよく、水素原子、シアノ基、アルキル基若しくはアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なってもよく、アルキル基又はアルケニル基を表す。但し、 Y_1 及び Y_2 は、両方がアルキル基である場合に、 Y_1 及び Y_2 の少なくとも一方のアルキル基が水酸基、エーテル連結基若しくはスルフィド連結基を有しているか、或いは Y_1 及び Y_2 の両方のアルキル基が炭素数2以上である。

Y_1 又は Y_2 は結合して S^+ とともに環を形成してもよい。

10

$R_{11} \sim R_{51}$ 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してもよい。

$R_{11} \sim R_{51}$ の少なくとも1つと R_{61} 又は R_{71} の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{11} \sim R_{71}$ のいずれか又は Y_1 若しくは 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。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項2】

更に(D)含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

20

【請求項3】

更に(E)一般式(I)で表される酸発生剤以外の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のネガ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に、電子線、X線を使用して孤立性能に優れ、またレジストパターン表面上の異物の少ない優れたネガ型レジスト組成物に関するものである。

30

【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、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。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きている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

40

【0003】

特に電子線リソグラフィは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のネガ型レジストが望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ネガ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、解像性の低下やパターン形状の劣化に加えてラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させ

50

る。特に 0.25 μm 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

【0004】

かかる電子線やX線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤、及び酸発生剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0005】

化学増幅型のネガレジストの性能向上に対しては、これまで種々の検討がなされてきたが、特に酸発生剤の観点からは下記に示すような検討がなされてきた。例えば、特許文献1（特公平8-3635号公報）には有機ハロゲン化合物が、特許文献2（特開平2-52348号公報）にはBr、Cl置換の芳香族化合物が、特許文献3及び4（特開平4-367864号公報及び同4-367865号公報）にはBr、Cl置換のアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物が、特許文献5（特開平3-87746号公報）にはハロアルカンスルホネート化合物が、特許文献6（特開平6-199770号公報）にはヨードニウム、スルホニウム化合物が、特許文献7（特許第2968055号公報）にはフェノール性ヒドロキシ基を有するトリフルオロメタンスルホネート化合物が、特許文献8（特開2001-142200号公報）にはフェノール性ヒドロキシ基を有する特定のベンゼンスルホネート化合物等がそれぞれ開示されている。

更に、特許文献9（米国特許第6031014号明細書）にはフェナシルスルホニウム塩化合物及びこれを含むカチオン重合性組成物が、特許文献10（特許第2276204号公報）にはアルキルスルホニウム塩を含む組成物が、また特許文献11（特開平9-311451号公報）にはアルカリ可溶性樹脂、活性化学線の照射によってハロゲン酸を生成する酸前駆体及び特定構造のオニウム塩を含むパターン形成材料が開示されている。しかしながら、これらの化合物の、いずれの組合せにおいても、孤立性能に優れ、またレジストパターン表面上の異物の少ない優れたレジストを提供し得るものではなかった。

【0006】

【特許文献1】

特公平8-3635号公報

【特許文献2】

特開平2-42348号公報

【特許文献3】

特開平4-367864号公報

【特許文献4】

特開平4-367865号公報

【特許文献5】

特開平3-87746号公報

【特許文献6】

特開平6-199770号公報

【特許文献7】

特許第2968055号公報

【特許文献8】

特開2001-142200号公報

【特許文献9】

米国特許第6031014号明細書

【特許文献10】

特許第2276204号公報

【特許文献11】

10

20

30

40

50

特開平 9 - 3 1 1 4 5 1 号公報

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に電子線又は X 線のを用いた半導体素子の微細加工において孤立性能に優れ、またレジストパターン表面上の異物の少ない優れたネガ型レジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記目的が、アルカリ可溶性ポリマー、特定構造の架橋剤及び特定構造のスルホニウム塩型酸発生剤を用いたネガ型レジスト組成物によって達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は下記構成より成る。

【 0 0 0 9 】

(1) (A) アルカリ可溶性ポリマー、
(B) 一般式 (I I) ~ (I V) で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つである、酸により架橋する架橋剤、
及び、
(C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (I) で表される酸発生剤
を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】

10

20



【化 4】



(I)

【 0 0 1 3 】

一般式 (I) 中、

$R_{11} \sim R_{51}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基若しくはアシルアミノ基を表し、 $R_{11} \sim R_{51}$ のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

R_{61} 及び R_{71} は、同じでも異なってもよく、水素原子、シアノ基、アルキル基若しくはアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なってもよく、アルキル基又はアルケニル基を表す。但し、 Y_1 及び Y_2 は、両方がアルキル基である場合に、 Y_1 及び Y_2 の少なくとも一方のアルキル基が水酸基、エーテル連結基若しくはスルフィド連結基を有しているか、或いは Y_1 及び Y_2 の両方のアルキル基が炭素数2以上である。

Y_1 又は Y_2 は結合して S^+ とともに環を形成してもよい。

$R_{11} \sim R_{51}$ 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してもよい。

$R_{11} \sim R_{51}$ の少なくとも1つと R_{61} 又は R_{71} の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{11} \sim R_{71}$ のいずれか又は Y_1 若しくは 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。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

【 0 0 1 4 】

(2) 更に、(D) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする (1) に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 5 】

(3) 更に、(E) 一般式 (I) で表される酸発生剤以外の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする (1) 又は (2) に記載のネガ型レジスト組成物。

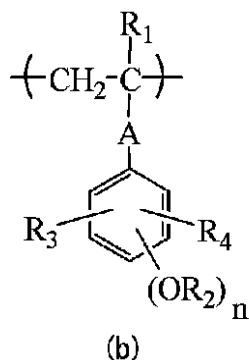
【 0 0 1 6 】

以下、更に、本発明の好ましい態様を挙げる。

(4) (A) 成分のアルカリ可溶性ポリマーが、下記一般式 (b) で表される繰り返し単位を含有するポリマーであることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



【 0 0 1 8 】

一般式 (b) 中、 R_1 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。 R_2 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。 R_3 、 R_4 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリ

10

20

30

40

50

ール基を表す。

A は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基又は - O - 、 - SO₂ - 、 - O - CO - R₅ - 、 - CO - O - R₆ - 若しくは - CO - N(R₇) - R₈ - を表す。

R₅、R₆、R₈ は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。

R₇ は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

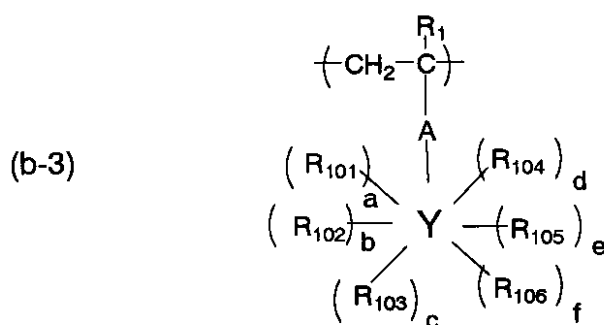
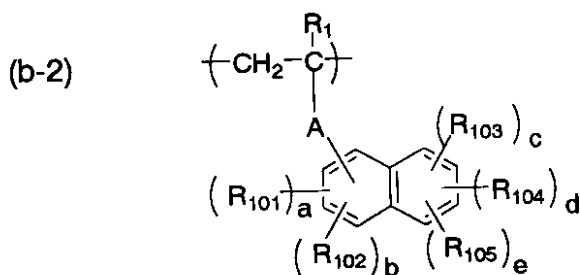
n は、1 ~ 3 の整数を表す。また、複数の R₂ 又は R₂ と R₃ 若しくは R₄ が結合して環を形成しても良い。

【0019】

(5) (A) 成分のアルカリ可溶性ポリマーが、下記一般式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも1種を含有するポリマーであることを特徴とする(1) ~ (3) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0020】

【化6】



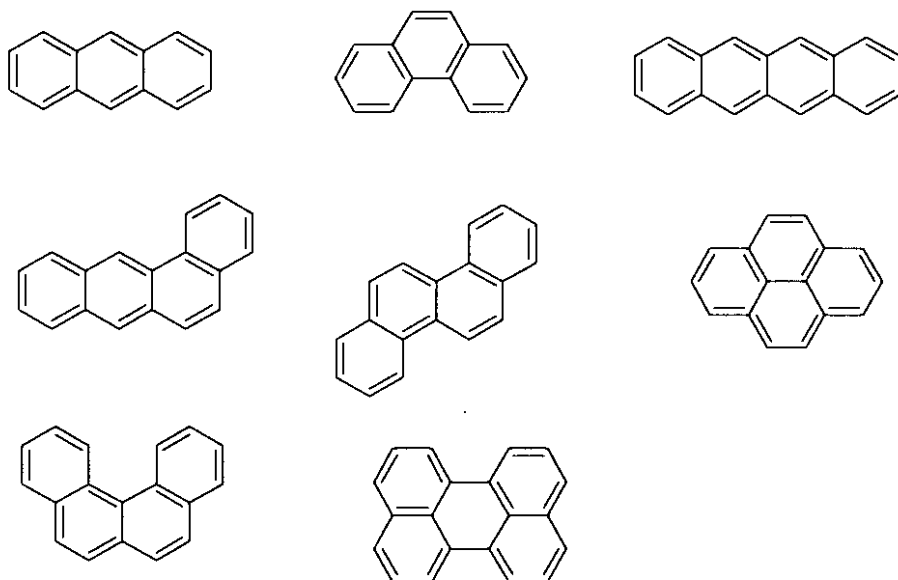
【0021】

一般式 (b-2) 及び (b-3) 中、R₁ 及び A は、一般式 (b) の R₁ 及び A とそれぞれ同義である。R₁₀₁ ~ R₁₀₆ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N - アルキルアミノ基若しくは N - ジアルキルアミノ基を表す。a ~ f は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

Y は、下記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

【0022】

【化7】



10

【 0 0 2 3 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

20

(1) 本発明で使用される (A) 成分のアルカリ可溶性ポリマー

本発明においてアルカリ可溶性ポリマーは、これまでネガ化学増幅型レジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。好ましくは上記一般式 (b) で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール樹脂を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

一般式 (b) 中、 R_1 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

30

R_2 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。

R_3 、 R_4 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。尚、 R_3 及び R_4 が水素原子であるときは、 R_3 及び R_4 が式 (b) のベンゼン環上に置換基を構成しないことを意味する。

A は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 若しくは $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。

【 0 0 2 5 】

40

R_5 、 R_6 、 R_8 は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。

R_7 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

n は、1 ~ 3 の整数を表す。また、複数の R_2 又は R_2 と R_3 若しくは R_4 が結合して環を形成しても良い。

【 0 0 2 6 】

$R_1 \sim R_4$ 、 R_7 のアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、

50

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

$R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

R_3 、 R_4 のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、プテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

10

【0027】

$R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

$R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0028】

R_2 のアシル基としては、例えば炭素数1～8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

20

【0029】

A 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

A 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

【0030】

A 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

30

A 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～12個のものが挙げられる。

【0031】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していてもよい。

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものが好ましい。

40

【0032】

また、複数の R_2 、又は R_2 と R_3 もしくは R_4 が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

50

【 0 0 3 3 】

本発明（Ａ）の樹脂は、一般式（ｂ）で表される繰り返し構造単位のみからなる樹脂であっても良いが、更に本発明のネガ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

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

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

【 0 0 3 6 】

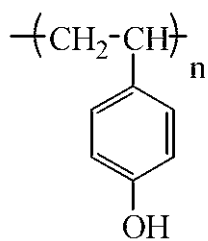
以下に一般式（ｂ）で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

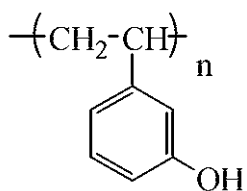
【 化 ８ 】

10

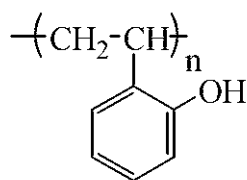
20



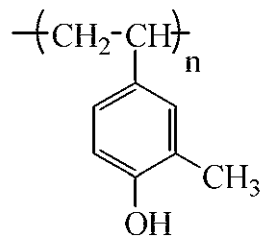
(1)



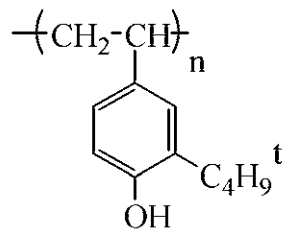
(2)



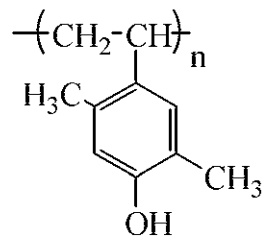
(3)



(4)

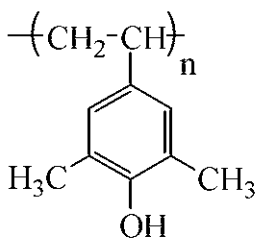


(5)

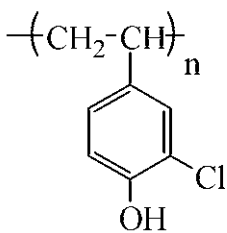


(6)

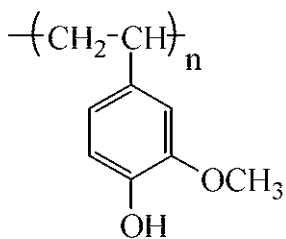
10



(7)

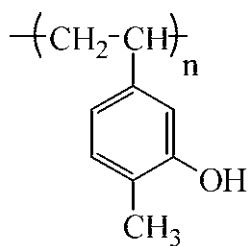


(8)

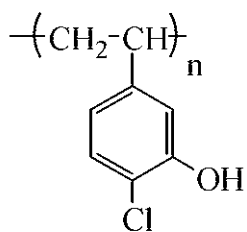


(9)

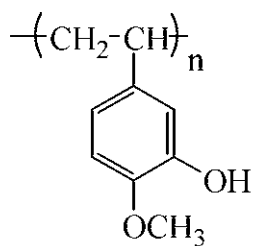
20



(10)

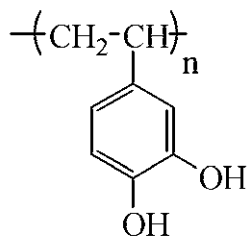


(11)

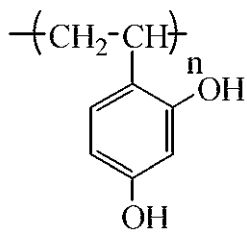


(12)

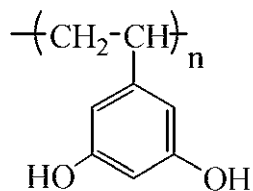
30



(13)



(14)

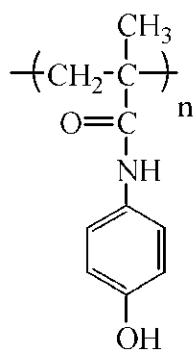


(15)

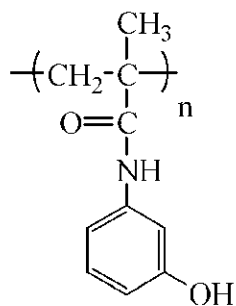
40

【 0 0 3 8 】

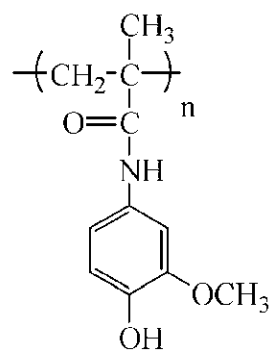
【 化 9 】



(16)

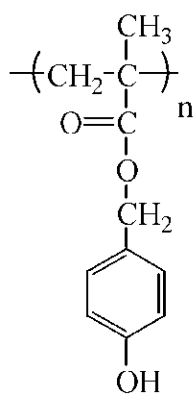


(17)

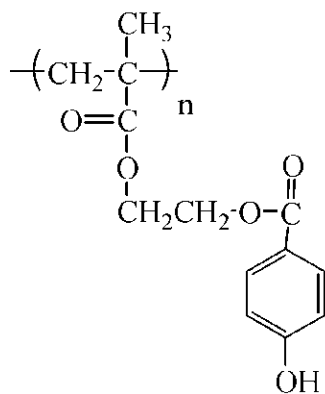


(18)

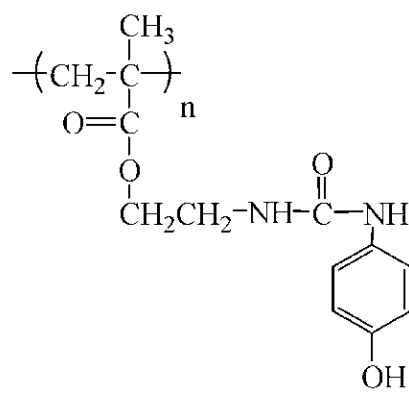
10



(19)

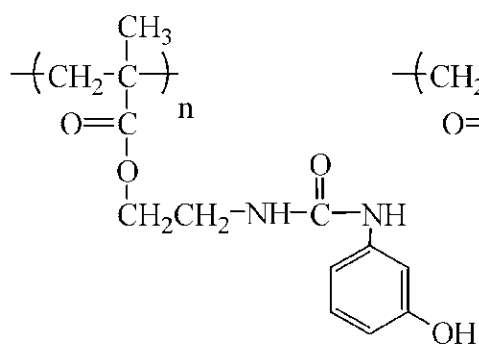


(20)

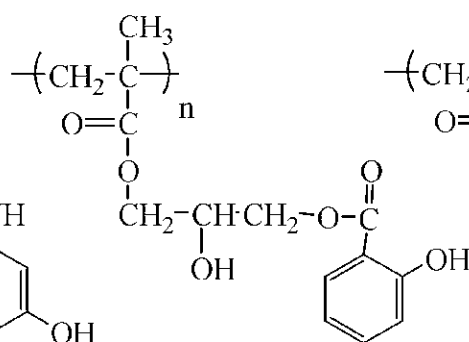


(21)

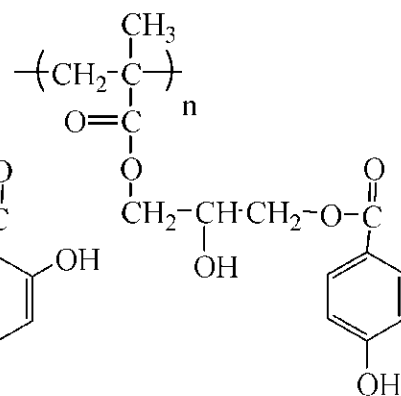
20



(22)



(23)



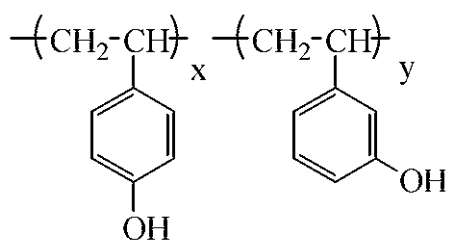
(24)

30

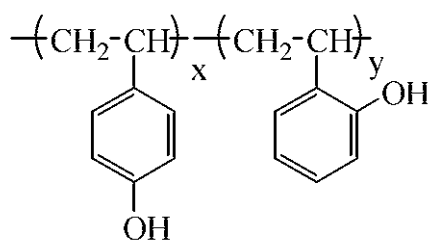
【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】

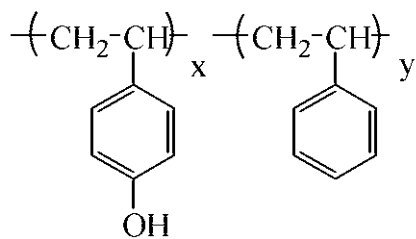
40



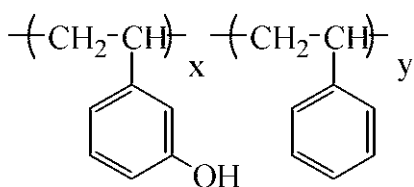
(25)



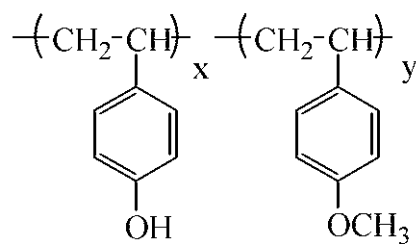
(26)



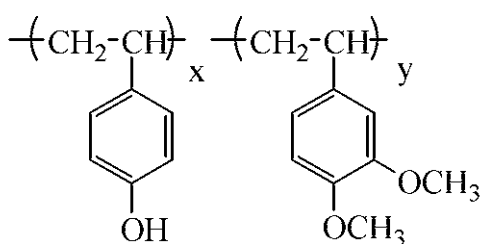
(27)



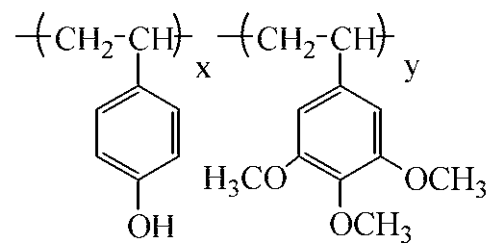
(28)



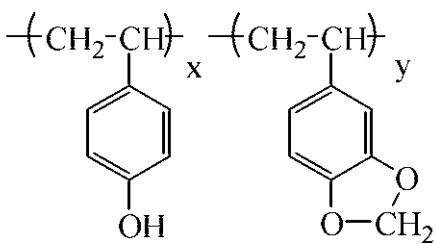
(29)



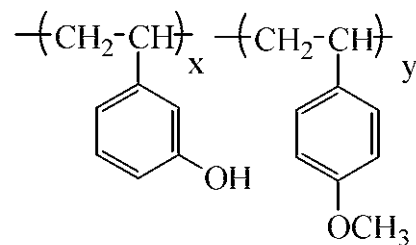
(30)



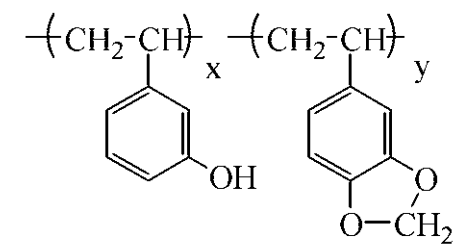
(31)



(32)



(33)



(34)

【 0 0 4 0 】

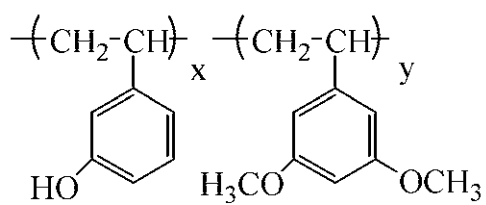
【 化 1 1 】

10

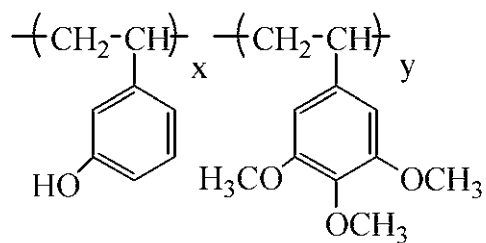
20

30

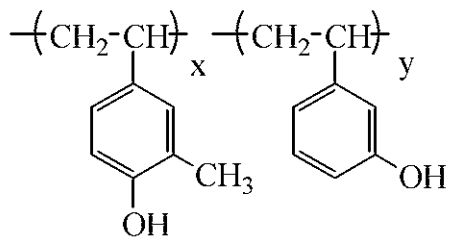
40



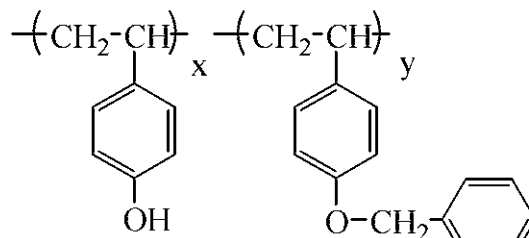
(35)



(36)

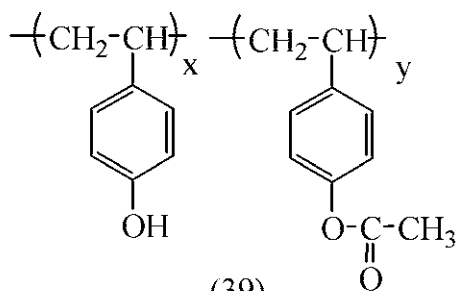


(37)

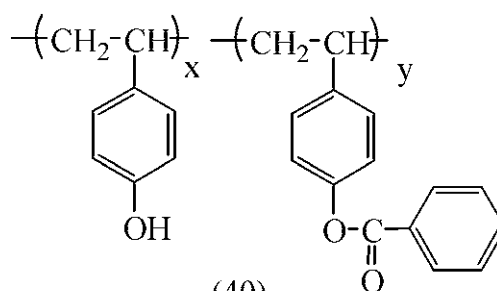


(38)

10

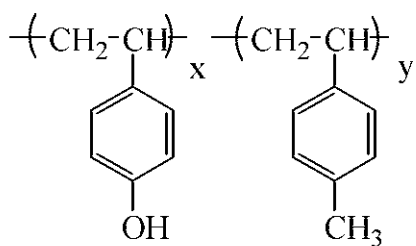


(39)

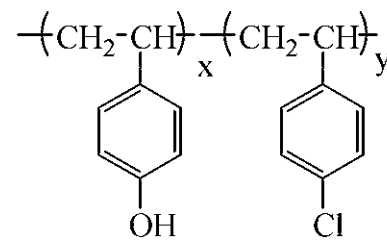


(40)

20

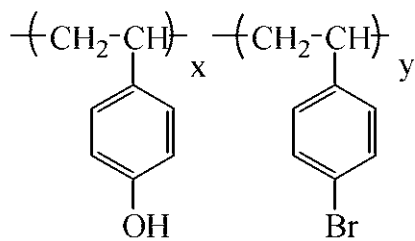


(41)

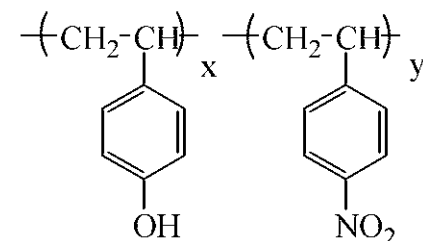


(42)

30



(43)

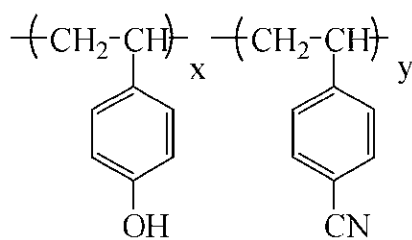


(44)

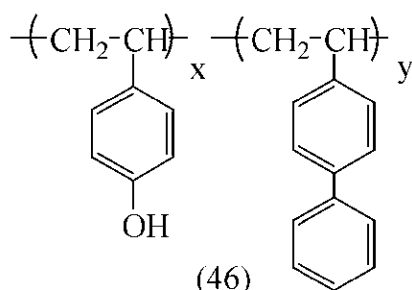
40

【 0 0 4 1 】

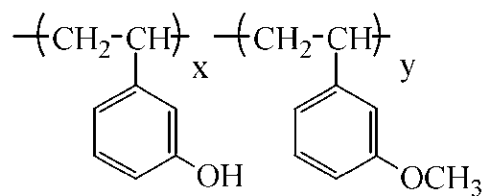
【 化 1 2 】



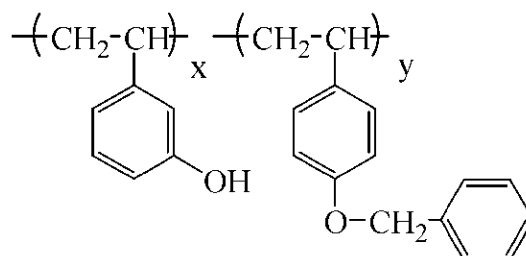
(45)



(46)

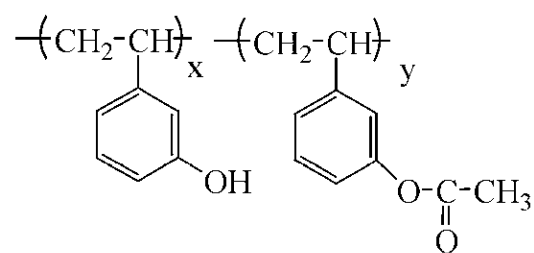


(47)

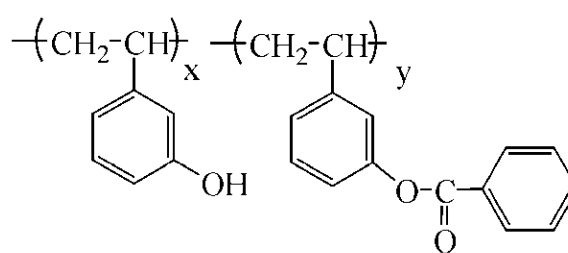


(48)

10

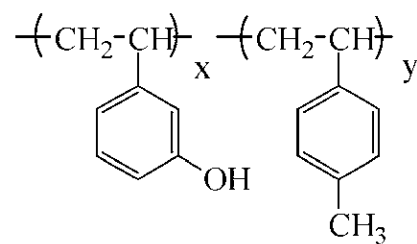


(49)

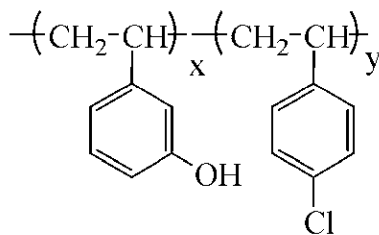


(50)

20

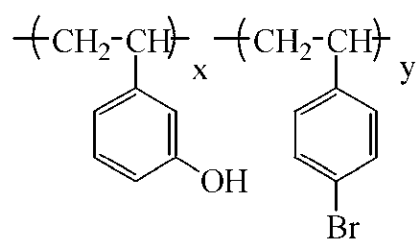


(51)

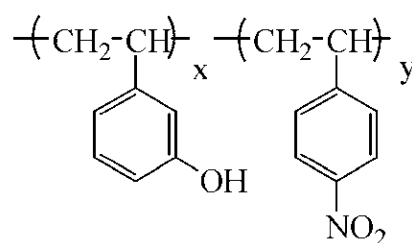


(52)

30



(53)

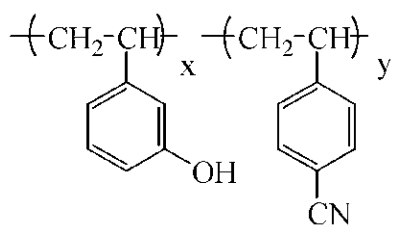


(54)

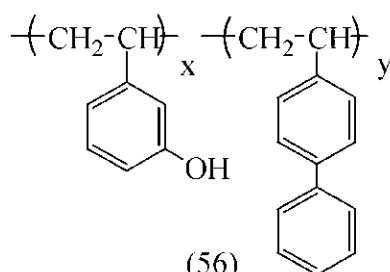
40

【 0 0 4 2 】

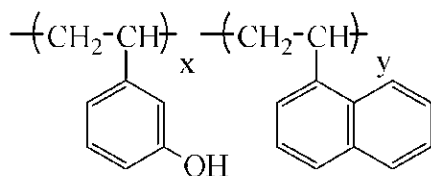
【 化 1 3 】



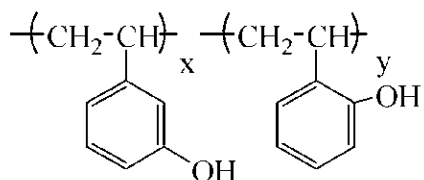
(55)



(56)

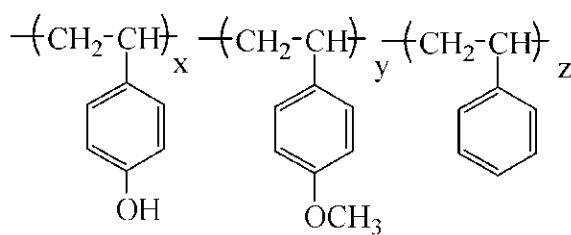


(57)

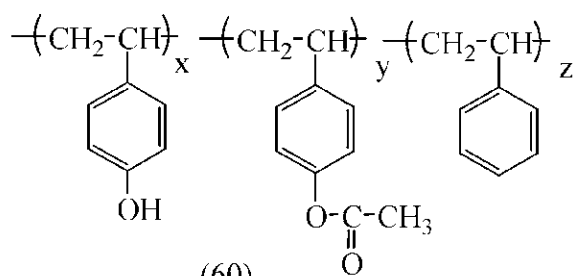


(58)

10

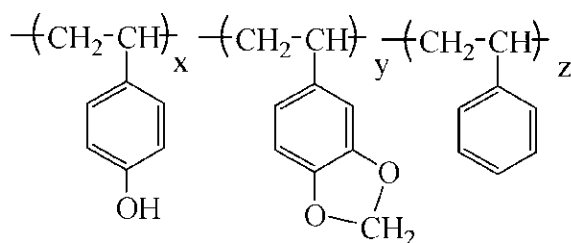


(59)

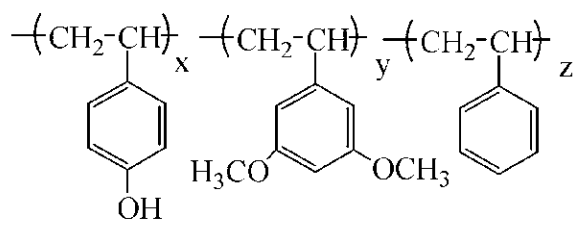


(60)

20

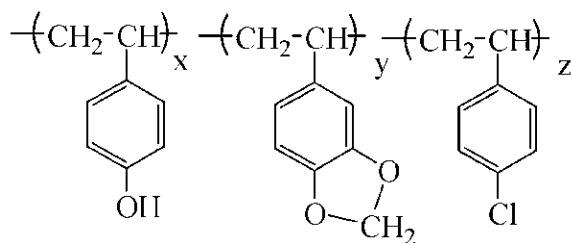


(61)

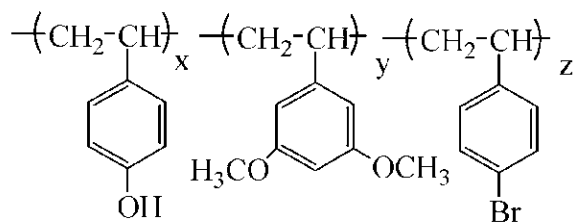


(62)

30



(63)

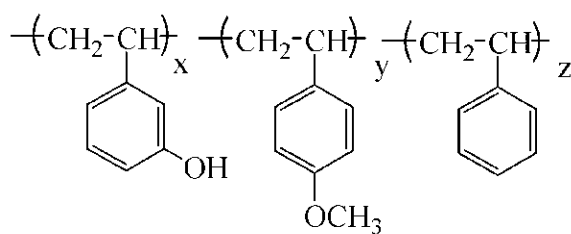


(64)

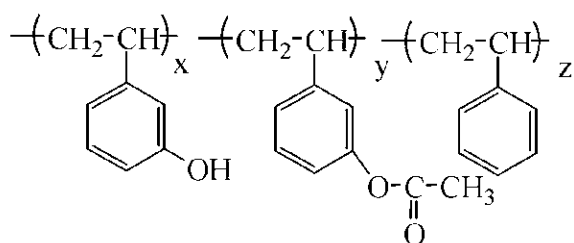
40

【 0 0 4 3 】

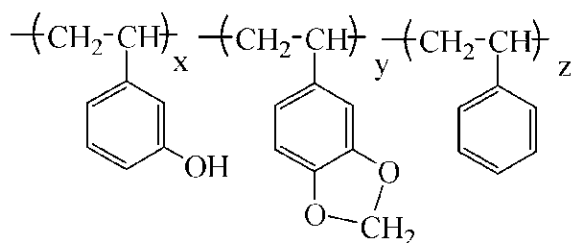
【 化 1 4 】



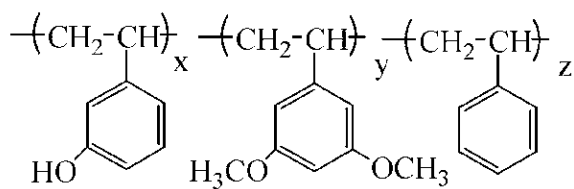
(65)



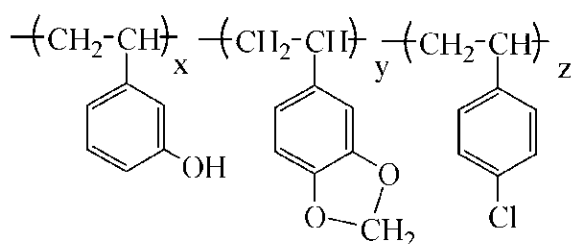
(66)



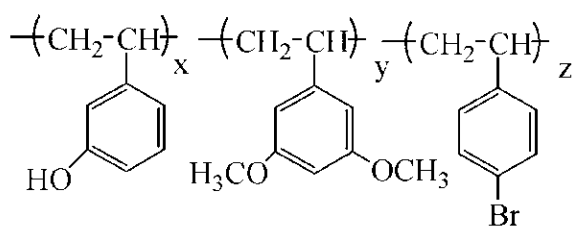
(67)



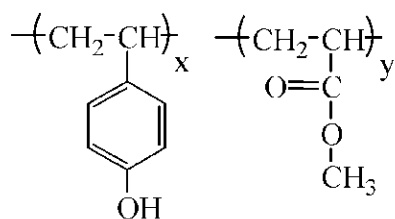
(68)



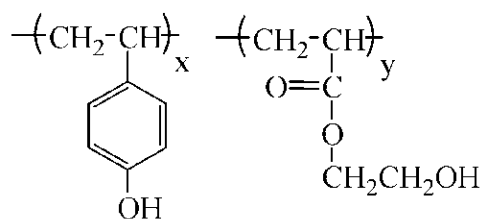
(69)



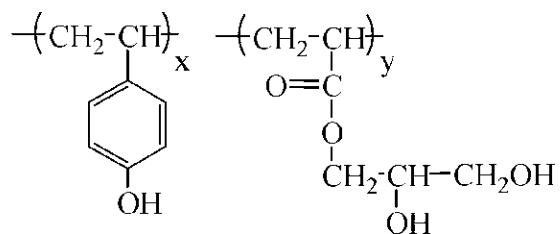
(70)



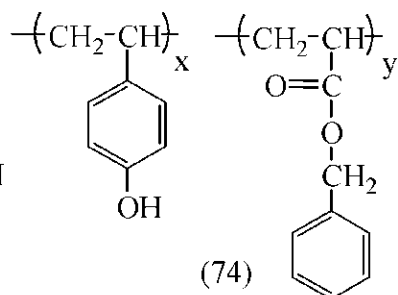
(71)



(72)



(73)



(74)

【 0 0 4 4 】

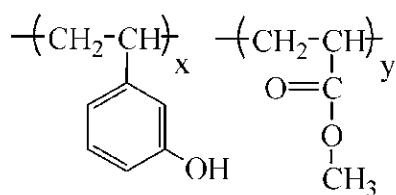
【 化 1 5 】

10

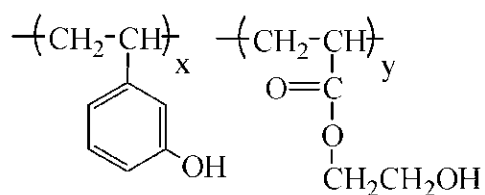
20

30

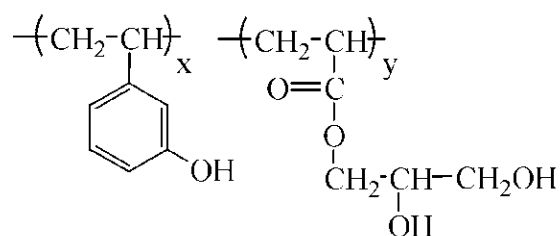
40



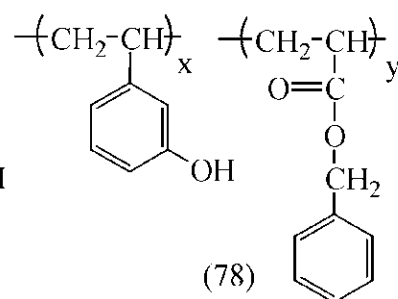
(75)



(76)

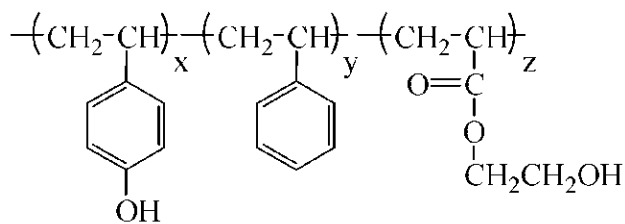


(77)

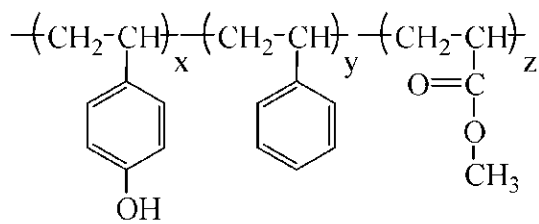


(78)

10

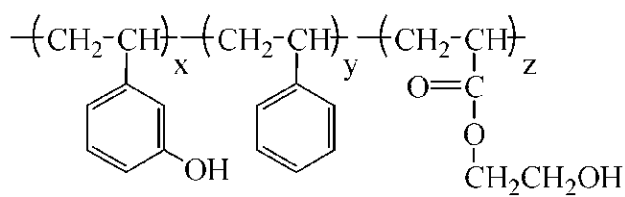


(79)

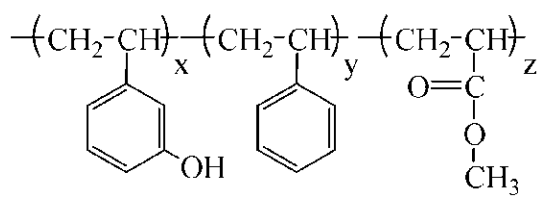


(80)

20



(81)

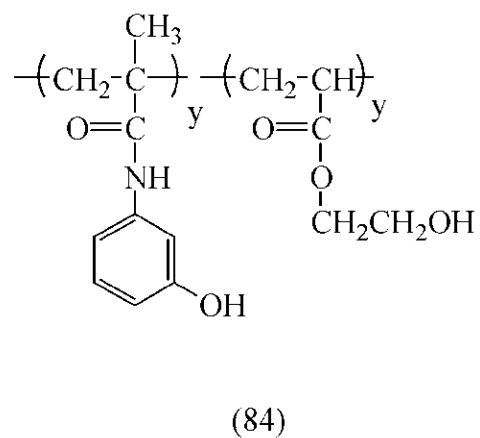
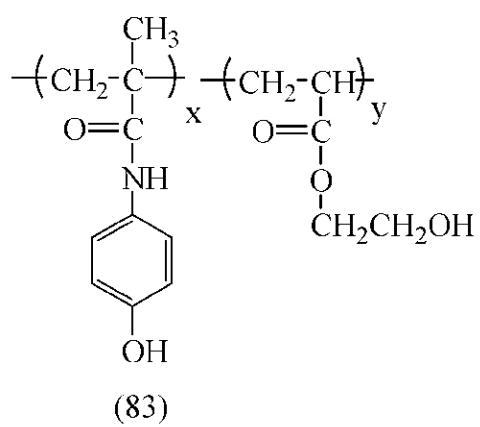


(82)

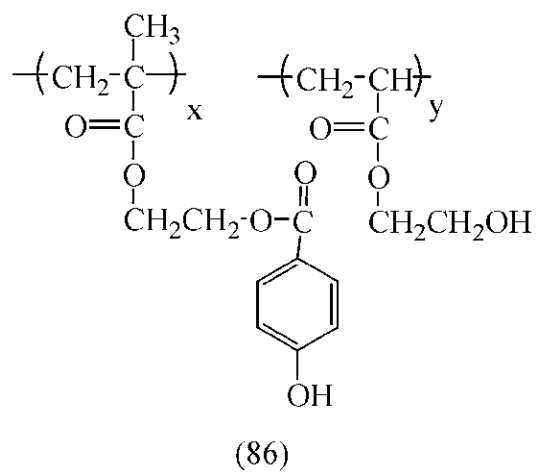
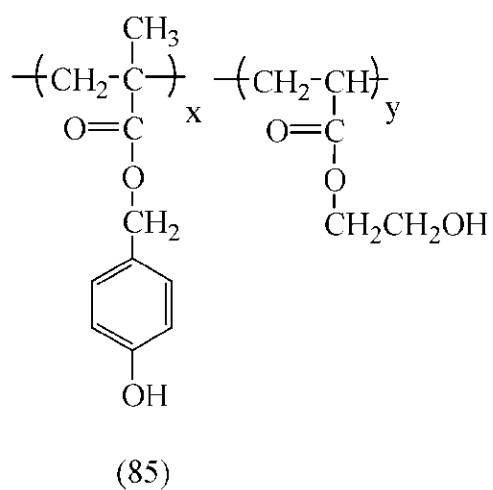
30

【 0 0 4 5 】

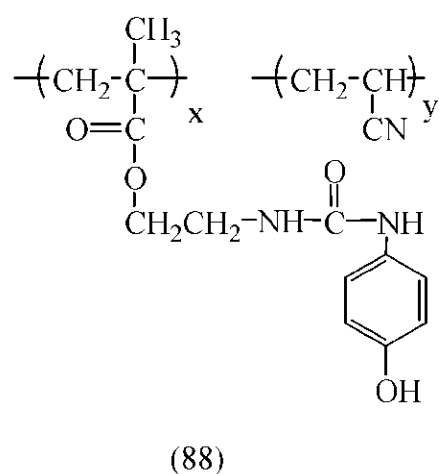
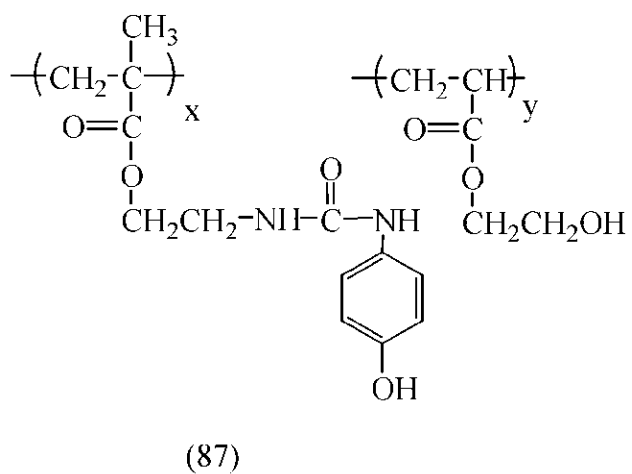
【 化 1 6 】



10



20

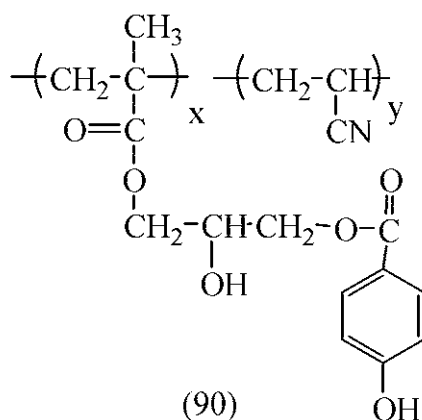
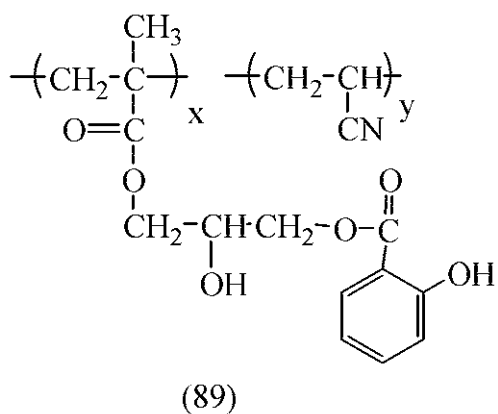


30

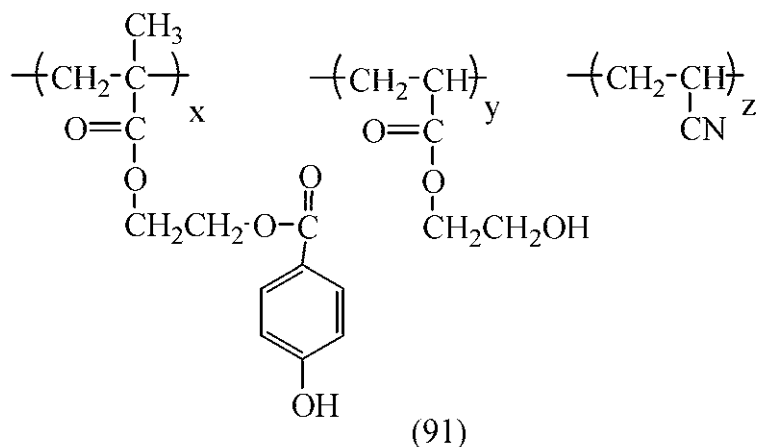
40

【 0 0 4 6 】

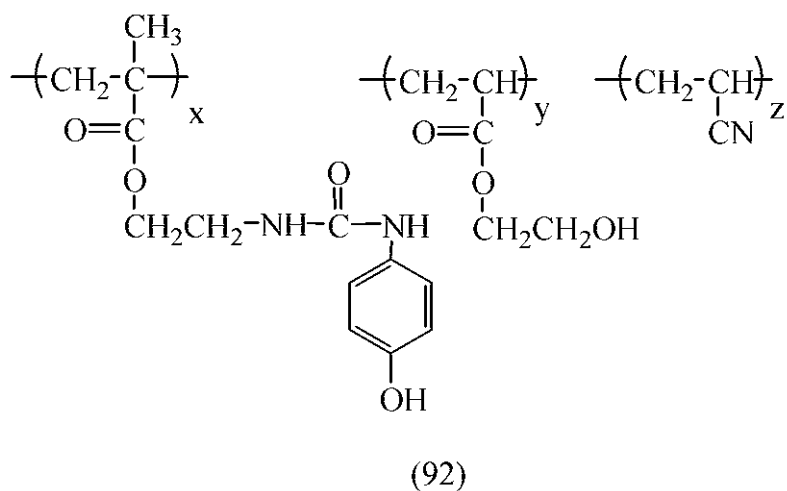
【 化 1 7 】



10



20



30

40

【 0 0 4 7 】

上記具体例中の n は正の整数を表す。 x 、 y 、 z は樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、 $x = 10 \sim 95$ 、 $y = 5 \sim 90$ 、好ましくは $x = 40 \sim 90$ 、 $y = 10 \sim 60$ の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、 $x = 10 \sim 90$ 、 $y = 5 \sim 85$ 、 $z = 5 \sim 85$ 、好ましくは $x = 40 \sim 80$ 、 $y = 10 \sim 50$ 、 $z = 10 \sim 50$ の範囲で使用される。

【 0 0 4 8 】

上記 (A)、好ましくは一般式 (b) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で $1,000 \sim 200,000$ であり、更に好ましくは $3,000 \sim 50,000$ の範囲で使用される。分子量分布は $1 \sim 10$ であり、好ましくは $1 \sim 3$ 、更

50

に好ましくは 1 ~ 1.5 の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

一般式 (b) で表される繰返し構造単位の含有量は、全体の樹脂に対して、5 ~ 100 モル%、好ましくは 10 ~ 90 モル%である。

【0049】

本発明に用いられる一般式 (b) で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性ポリマーは、Macromolecules (1995), 28(11), 3787~3789, Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385~389, 特開平 8-286375 に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性ポリマーを得ることができる。

10

これらの樹脂は 1 種で使用するしても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0050】

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

アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ溶解速度は、0.261 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23) して 20 / 秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 200 / 秒以上のものである。

本発明のアルカリ可溶性ポリマーは、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性ポリマーを併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性ポリマー 100 質量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性ポリマーを最大 100 質量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性ポリマーを例示する。

20

【0051】

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

樹脂 (A) の添加量は組成物の全固形分に対し、30 ~ 95 質量%、好ましくは 40 ~ 90 質量%、更に好ましくは 50 ~ 80 質量% の範囲で使用される。

【0052】

30

本発明で使用される (A) 成分のアルカリ可溶性ポリマーは、前記一般式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰返し単位のいずれかを有するものも好ましい。一般式 (b-2) 及び (b-3) において、 R_1 は、一般式 (b) の R_1 と同義である。

A は、一般式 (b) の A と同義である。

$R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくは N-ジアルキルアミノ基を表すが、好ましくはヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルカルボニルオキシ基、フェニル基であり、より好ましくはヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基 (メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等)、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、フェニル基である。a ~ f は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 0 ~ 2 の整数である。

40

【0053】

アルキル基及びアルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単

50

環型としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

10

【0054】

Yは、前記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

Yで表される縮合多環式芳香族構造において、主鎖に結合する結合手の位置、あるいは置換基に結合する結合手の位置は、縮合多環式芳香族構造上の結合手のいずれの位置でもよい。

【0055】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アラルキル基、アルケニル基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基等は、置換基を有していてもよい。

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

20

【0056】

本発明における樹脂中の一般式（b-2）及び/又は（b-3）で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、3～50モル%とすることが好ましく、5～40モル%とすることがより好ましい。

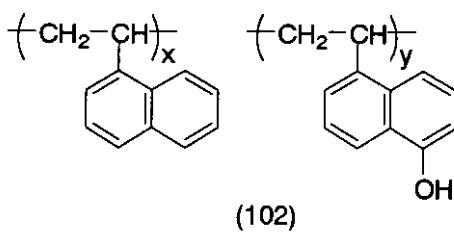
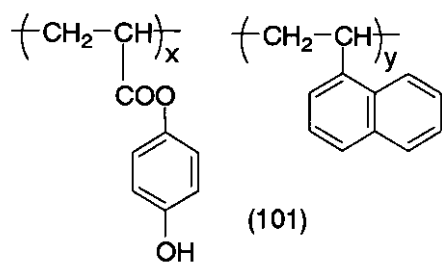
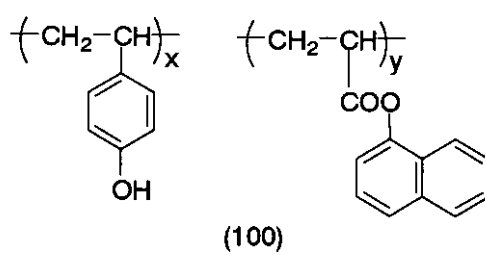
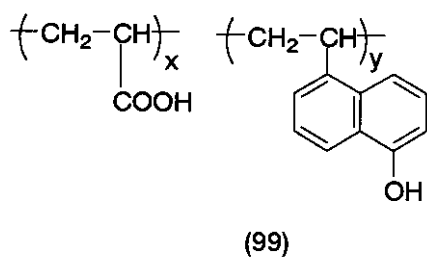
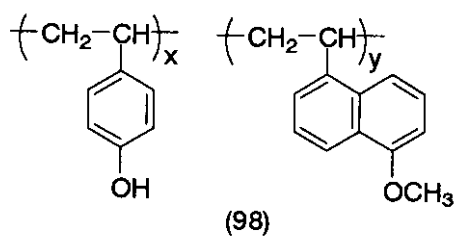
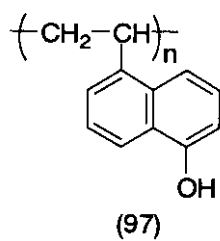
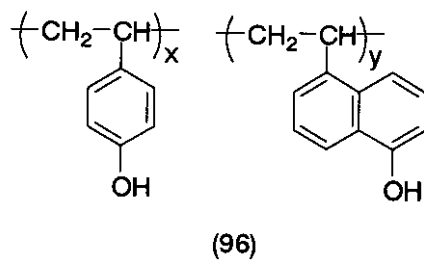
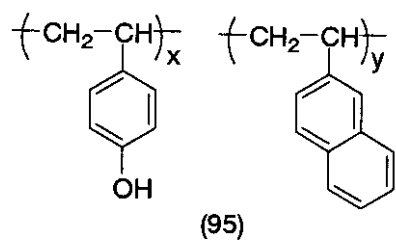
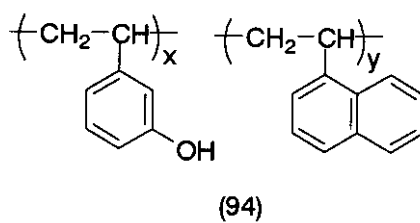
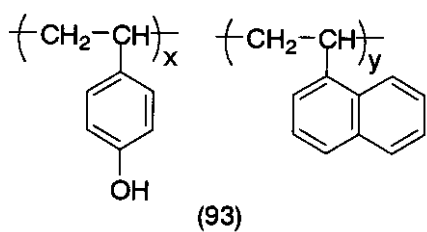
30

【0057】

以下に、本発明で利用される縮合多環式芳香族構造を有するアルカリ可溶性ポリマーの例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0058】

【化18】



10

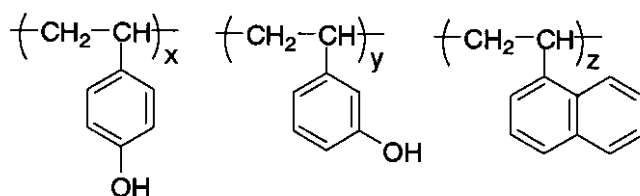
20

30

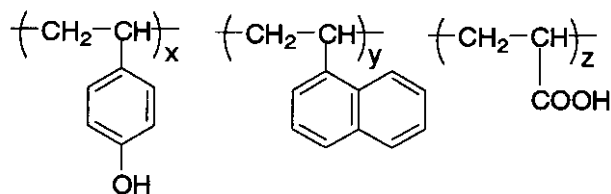
40

【 0 0 5 9 】

【 化 1 9 】

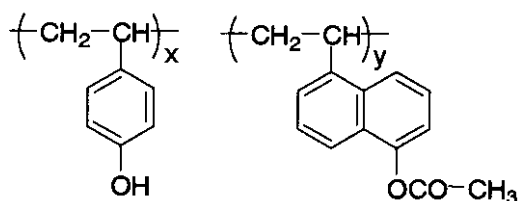


(103)

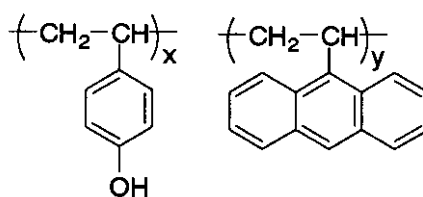


(104)

10

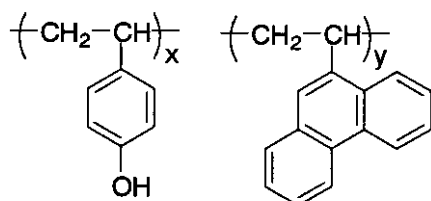


(105)

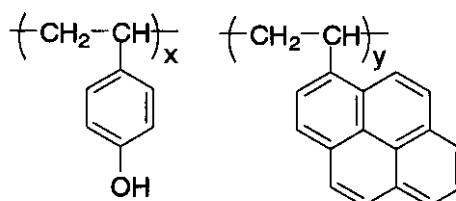


(106)

20



(107)



(108)

30

【 0 0 6 0 】

本発明に於ける（Ａ）アルカリ可溶性ポリマーとしては、単環式芳香族構造を有する繰り返し単位と、多環式芳香族構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

（２）本発明で使用される（Ｂ）成分の架橋剤

40

本発明において使用される酸により架橋する化合物（以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する）は、酸、例えば放射線の照射により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物であり、上記した一般式（ⅠⅠ）～（ⅠⅤ）で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つである。

【 0 0 6 2 】

式（ⅠⅠ）～（ⅠⅤ）における R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基（炭素数 1 ～ 5、更に好ましくは炭素数 1 ～ 3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）又はアシル基（好ましくは炭素数 2 ～ 6、更に好ましくは炭素数 2 ～ 4、例えばアセチル基、プロピオニル基）を表す。

式（ⅠⅠ）における $R_6 \sim R_9$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基（好まし

50

くは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基)又はアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基)を表す。X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。X は単結合又はメチレン基が好ましい。

尚、これらの基は、更にメチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0063】

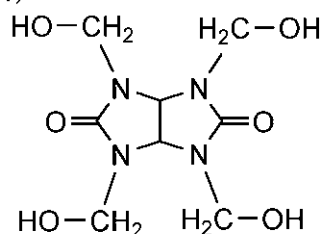
式 (I I) ~ (I V) で表される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0064】

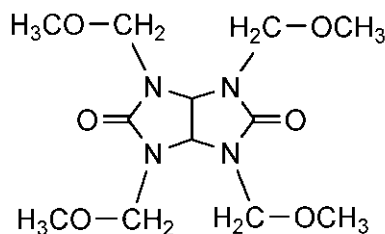
10

【化20】

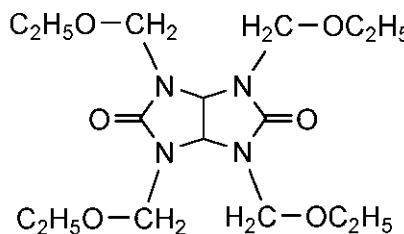
(B-1)



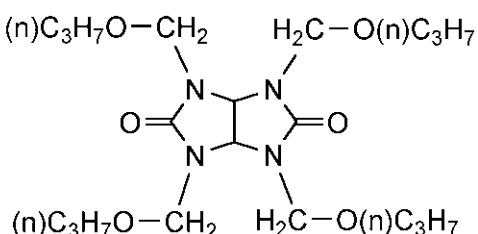
(B-2)



(B-3)

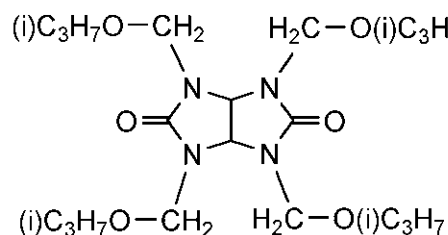


(B-4)

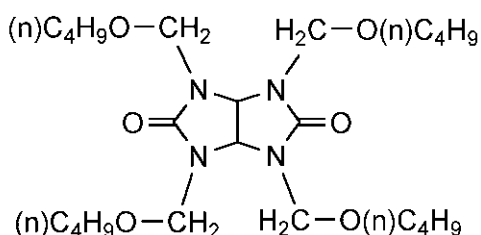


20

(B-5)

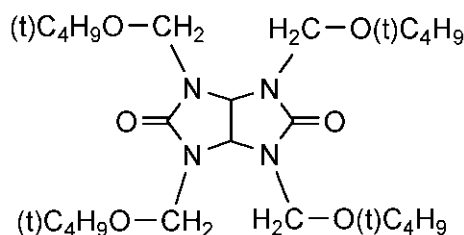


(B-6)

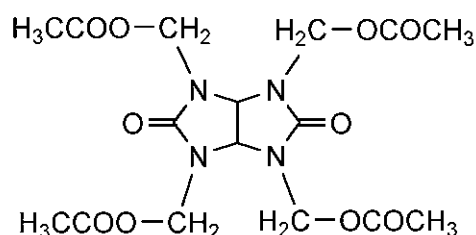


30

(B-7)



(B-8)

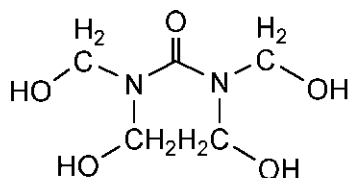


40

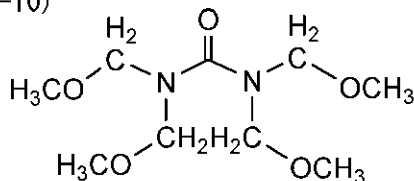
【0065】

【化21】

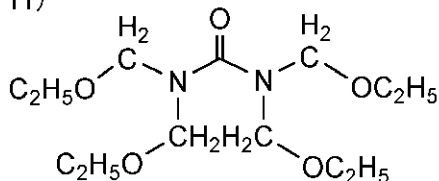
(B-9)



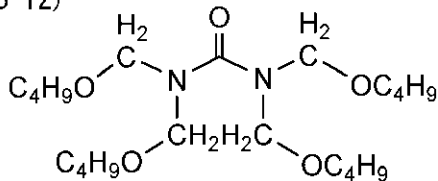
(B-10)



(B-11)

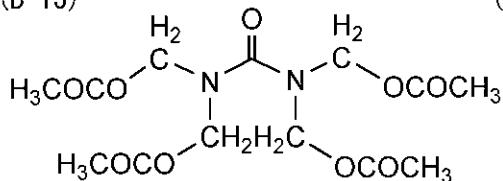


(B-12)

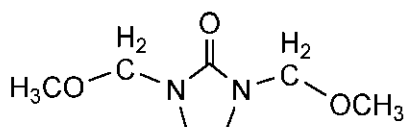


10

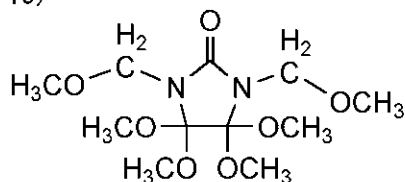
(B-13)



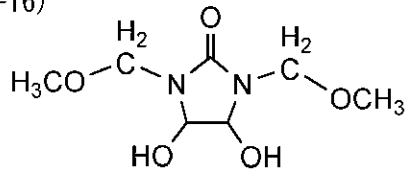
(B-14)



(B-15)

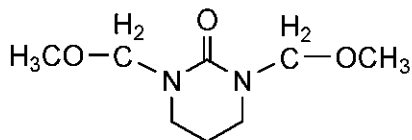


(B-16)

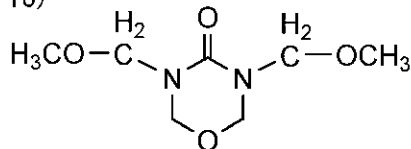


20

(B-17)

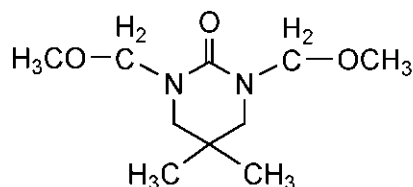


(B-18)

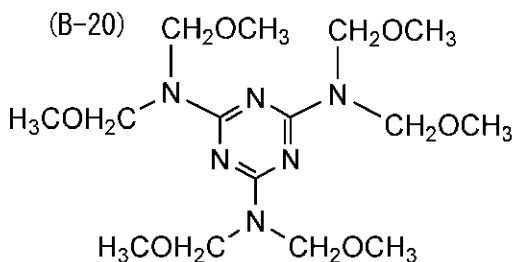


30

(B-19)



(B-20)



【 0 0 6 6 】

前記架橋剤は、例えば尿素化合物やグリコールウリル化合物とホルマリンを縮合反応させてメチロール基を導入した後、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化し、次いで反応液を冷却して析出する化合物またはその樹脂を回収することで得られる。また前記架橋剤は、CYMEL（商品名、三井サイアミッド製）、ニカラッド（三和ケミカル製）のような市販品としても入手することができる。

40

【 0 0 6 7 】

また、本発明においては、更に架橋剤（B2）として、分子内にベンゼン環を1～6個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基および/又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環に結合している化合物を併用することができる。

好ましくは、分子量が1500以下、分子内にベンゼン環を1個から6個有し、さらにヒ

50

ドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を合わせて２個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

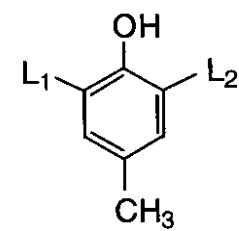
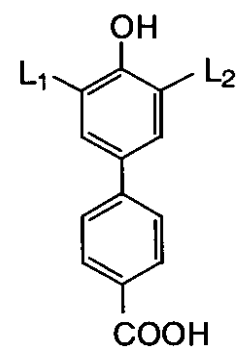
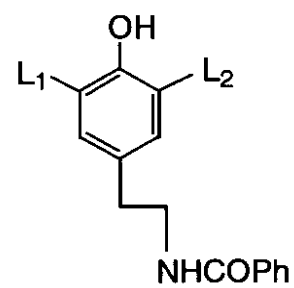
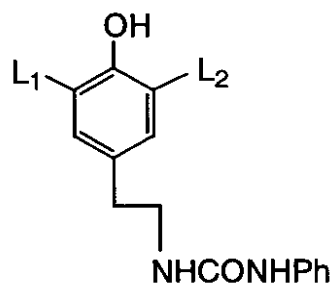
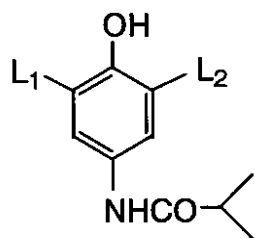
【 0 0 6 8 】

ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数 6 個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n - プロポキシメチル基、i - プロポキシメチル基、n - ブトキシメチル基、i - ブトキシメチル基、sec - ブトキシメチル基、t - ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2 - メトキシエトキシ基及び、2 - メトキシ - 1 - プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

10

【 0 0 6 9 】

【 化 2 2 】



10

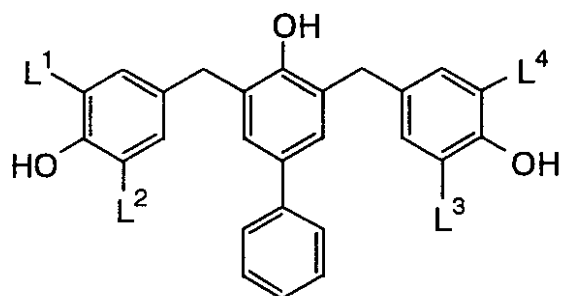
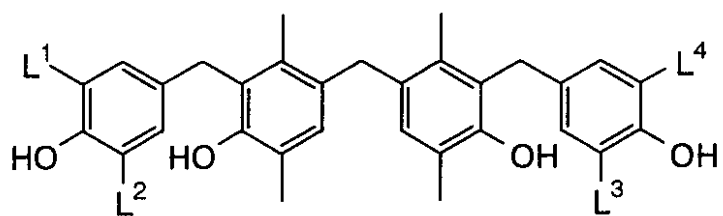
20

30

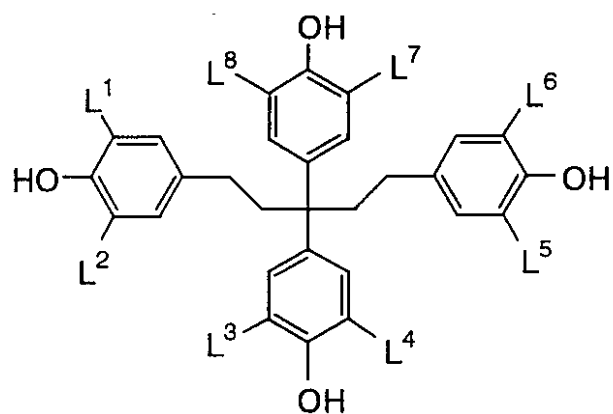
40

【 0 0 7 0 】

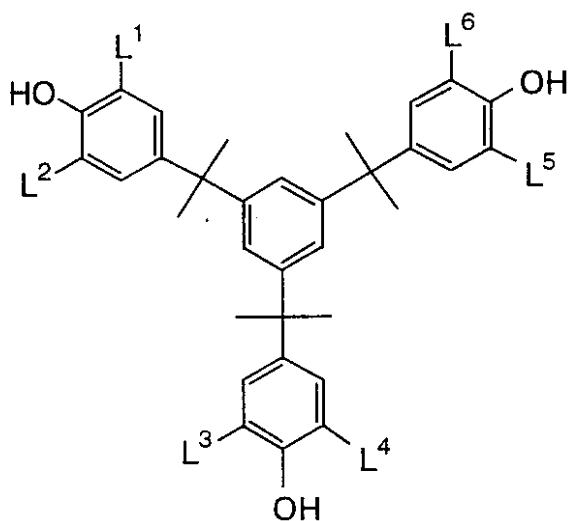
【 化 2 3 】



10



20

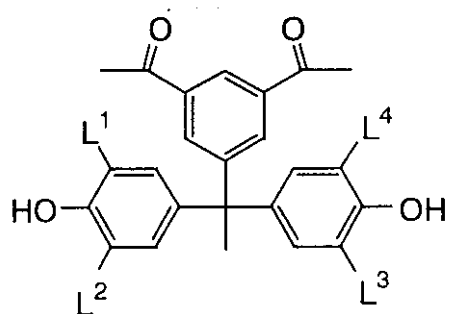
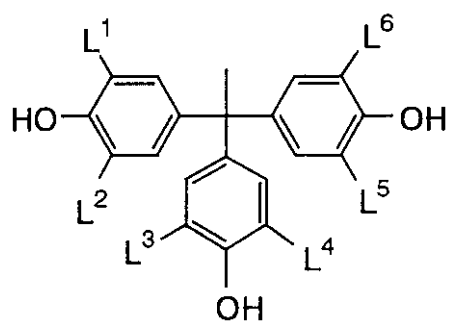
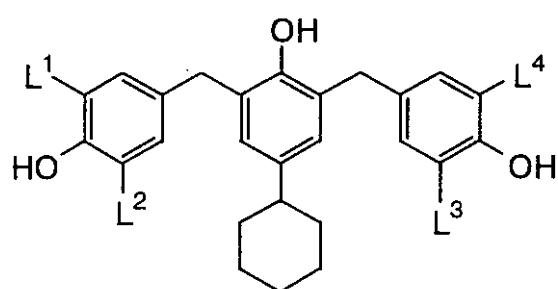
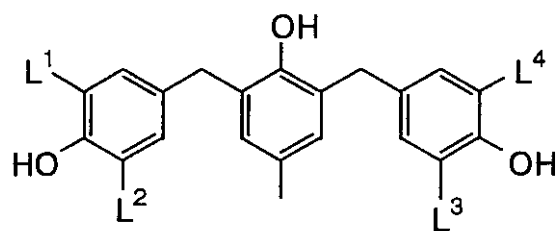
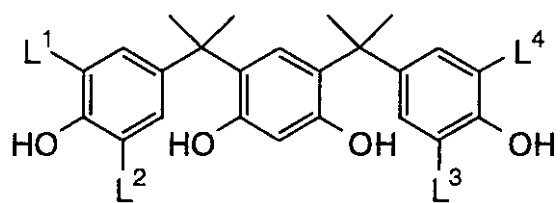


30

40

【 0 0 7 1 】

【 化 2 4 】



10

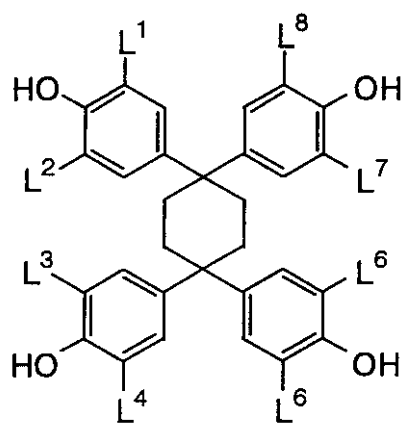
20

30

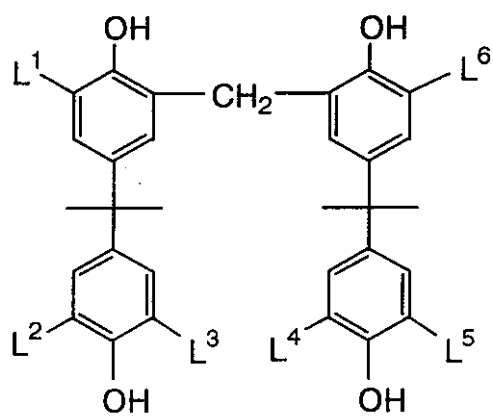
40

【 0 0 7 2 】

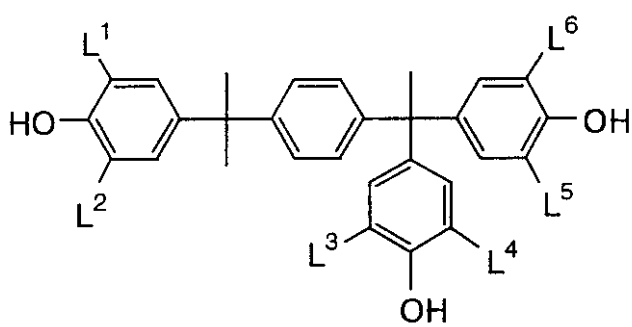
【 化 2 5 】



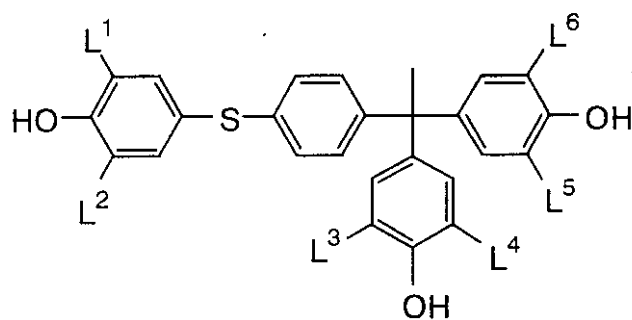
10



20



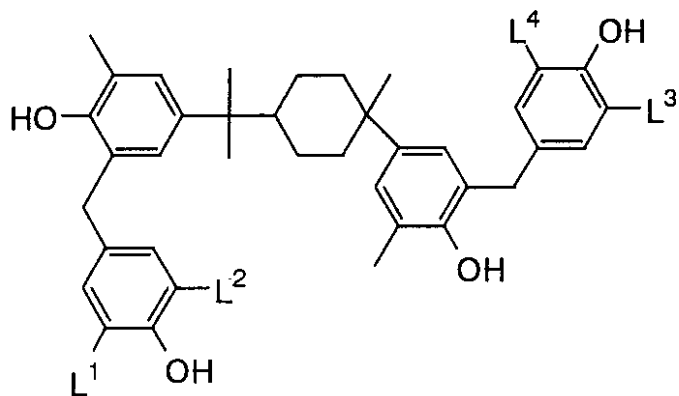
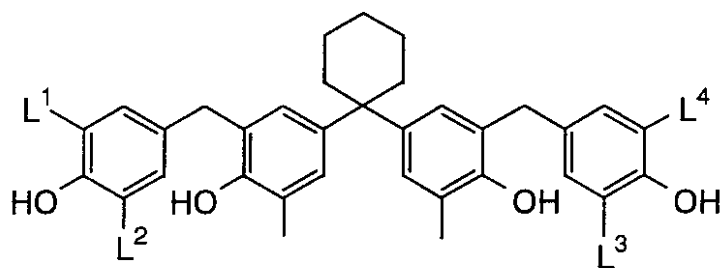
30



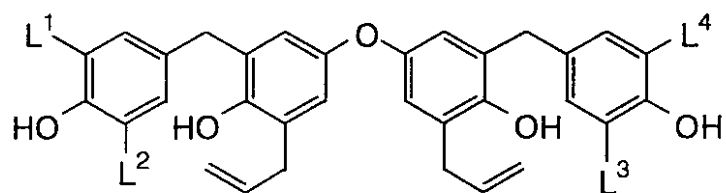
40

【 0 0 7 3 】

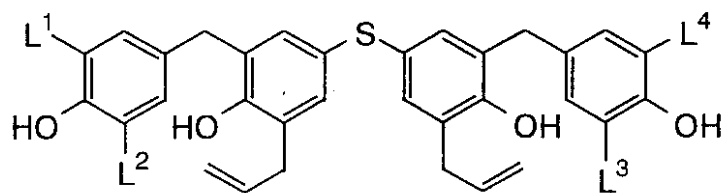
【 化 2 6 】



10



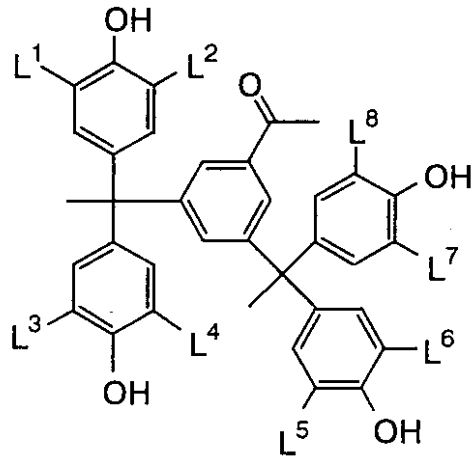
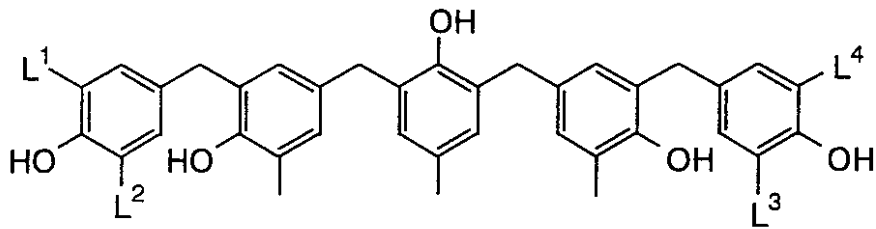
20



30

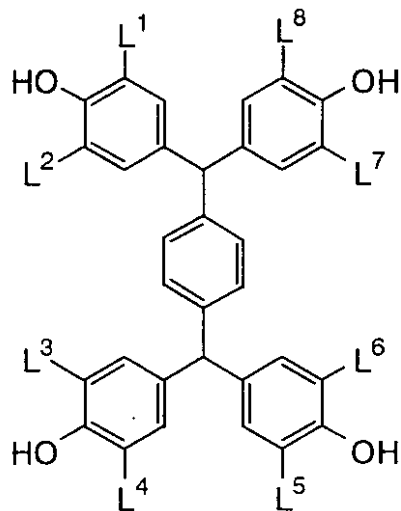
【 0 0 7 4 】

【 化 2 7 】



10

20



30

【 0 0 7 5 】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

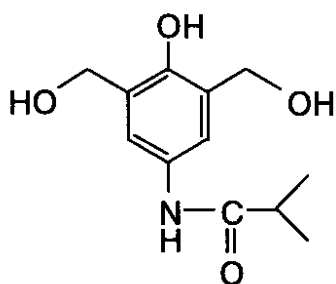
40

【 0 0 7 6 】

上記本発明の架橋剤 (B) と併用できる架橋剤 (B 2) の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

【 化 2 8 】

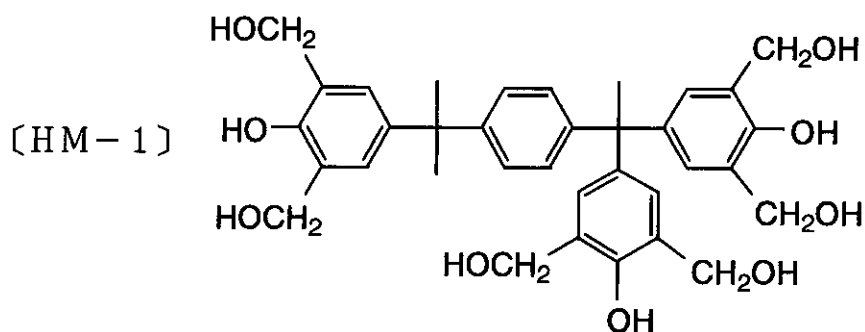


[HM-0]

10

【 0 0 7 8 】

【 化 2 9 】

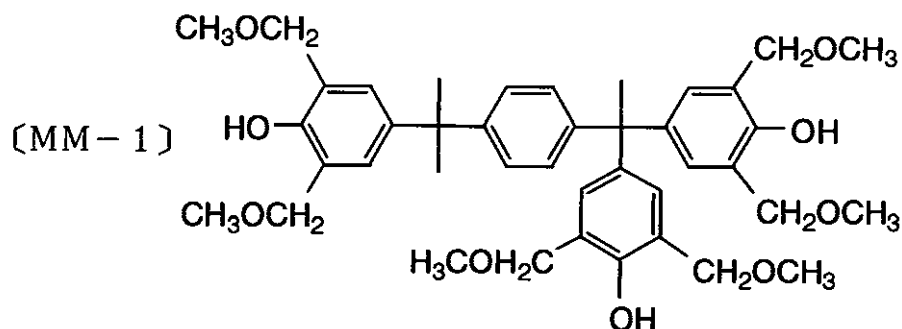


〔HM-1〕

20

【 0 0 7 9 】

【 化 3 0 】



〔MM-1〕

30

【 0 0 8 0 】

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6 - 282067号公報、特開平7 - 64285号公報等に記載されている方法にて合成することができる。

40

【 0 0 8 1 】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP 632003 A 1等に記載されている方法にて合成することができる。

【 0 0 8 2 】

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール

50

ール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0083】

本発明において架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3～70質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3質量%未満であると残膜率が低下し、また、70質量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

10

尚、一般式(I I)～(I V)で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物に加えて他の架橋剤を併用する場合、その比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

【0084】

上記のN-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物と、ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は2種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0085】

(3) 本発明で使用される(C)成分の、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、前記一般式(I)で表される酸発生剤

20

本発明に用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物である。

【0086】

一般式(I)中、

$R_{11} \sim R_{51}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基若しくはアシルアミノ基を表し、 $R_{11} \sim R_{51}$ のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。ここで、アルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基及びアシルアミノ基は、各々、置換基を有するものと置換基を有さないものの両方を含む。

R_{61} 及び R_{71} は、同じでも異なってもよく、水素原子、シアノ基、アルキル基若しくはアリール基を表す。ここで、アルキル基及びアリール基は、各々、置換基を有するものと置換基を有さないものの両方を含む。

30

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なってもよく、アルキル基又はアルケニル基を表す。ここで、アルキル基及びアルケニル基は、各々、置換基を有するものと置換基を有さないものの両方を含む。さらにアルキル基は、アルキル基中にエーテル連結基若しくはスルフィド連結基を有するものと有さないものの両方を含む。

【0087】

但し、 Y_1 及び Y_2 は、両方がアルキル基である場合に、 Y_1 及び Y_2 の少なくとも一方のアルキル基が水酸基、エーテル連結基若しくはスルフィド連結基を有しているか、或いは Y_1 及び Y_2 の両方のアルキル基が炭素数2以上、好ましくは炭素数2～10であり、より好ましくは炭素数2～4である。

40

$R_{11} \sim R_{51}$ 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してもよい。

$R_{11} \sim R_{51}$ の少なくとも1つと R_{61} 又は R_{71} の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{11} \sim R_{71}$ のいずれか又は Y_1 若しくは Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

【0088】

$R_{11} \sim R_{71}$ のアルキル基及びアシルアミノ基におけるアルキル基は、好ましくは炭素

50

数 1 ~ 10 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{51}$ 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、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等を挙げることができる。

$R_{11} \sim R_{71}$ のアリール基は、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、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。 10

$R_1 \sim R_5$ 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。

【0089】

Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 20 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、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、更に好ましくは炭素数 3 ~ 20 のアルキル基、例えば、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、特に好ましくは炭素数 4 ~ 12 のアルキル基、例えば、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられる。 20

【0090】

Y_1 及び Y_2 のアルケニル基は、好ましくは炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等を挙げることができる。

Y_1 又は Y_2 は結合して S^+ とともに環を形成してもよい。形成する環は脂環式構造が好ましく、さらに好ましくは 5 員環又は 6 員環の脂環式構造であり、特に 5 員環の脂環式構造が好ましい。

【0091】

$R_{11} \sim R_{51}$ の内の少なくとも 2 つが結合して環構造を形成してもよい。この場合、 $R_{11} \sim R_{51}$ の内の少なくとも 2 つが結合して形成する基としては、炭素数 4 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、例えばブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げることができる。 30

【0092】

$R_{11} \sim R_{51}$ としてのアルキル基、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、アルケニル基、 R_{61} 及び R_{71} としてのアルキル基、アリール基、 Y_1 及び Y_2 としてのアルキル基、アルケニル基の各々が有してもよい置換基としては、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）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）等を 40

【0093】

Y_1 及び Y_2 は、両方がアルキル基である場合に、 Y_1 及び Y_2 の少なくとも一方のアルキル基が水酸基、エーテル連結基若しくはスルフィド連結基を有しているか、或いは Y_1 及び Y_2 の両方のアルキル基が炭素数 2 以上、好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 である。

【0094】

Y_1 及び Y_2 が環構造を形成せず、両方が置換基又は連結基を有さないアルキル基である場合に、 Y_1 及び Y_2 の両方が炭素数 3 ~ 8 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 8 である 50

ことがより好ましい。

【0095】

また、 Y_1 と Y_2 とが結合して環構造を形成するときには、 Y_1 と Y_2 との両方が炭素数 2 ~ 6 であることが好ましく、炭素数 2 ~ 4 であることがより好ましい。

【0096】

$R_{11} \sim R_{51}$ について、置換基を有する基である場合は、置換基を有するアルキル基が好ましい。

$R_{11} \sim R_{51}$ の合計炭素数は、1 ~ 6 が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。 $R_{11} \sim R_{51}$ の全てが水素原子の場合も特に好ましい。

R_{61} 及び R_{71} について、置換基を有する基である場合は、置換基を有するアルキル基が好ましい。 10

R_{61} 及び R_{71} の合計炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。また、 R_{61} 及び R_{71} がともに水素原子である場合も特に好ましい。

【0097】

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、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。 20

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、アリア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、アリアルカルボン酸アニオン、アラキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0098】

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。 30

アリアルスルホン酸アニオンにおけるアリアル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリアル基、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。

【0099】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリアルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリアル基は、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。

【0100】

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。 40

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。

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。 50

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、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。

【0101】

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。 10

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。

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。

【0102】

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。 20

【0103】

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

【0104】

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。 30

【0105】

X⁻ の非求核性アニオンとしては、1 位がフッ素置換されたスルホン酸が好ましく、更に好ましくはパーフロロアルカンスルホン酸である。

また、X⁻ の非求核性アニオンとしては、フッ素原子又はフッ素原子を有する置換基で置換されたベンゼンスルホン酸も好ましい。

【0106】

一般式 (I) において、R₁₁ ~ R₅₁ の少なくとも 1 つと Y₁ 又は Y₂ の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、或いは、R₁₁ ~ R₅₁ の少なくとも 1 つと R₆₁ 又は R₇₁ の少なくとも 1 つが結合して環を形成してもよい。 40

この場合に、R₁₁ ~ R₅₁ の少なくとも 1 つと Y₁ 又は Y₂ の少なくとも 1 つが結合して形成する基及び R₁₁ ~ R₅₁ の少なくとも 1 つと R₆₁ 又は R₇₁ の少なくとも 1 つが結合して形成する基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げることができる。一般式 (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、R₁₁ ~ R₇₁ のいずれか、若しくは、Y₁ 又は Y₂ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式 (I) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

【0107】

一般式 (I) は、R₁₁ ~ R₇₁ が水素原子又はアルキル基であって、Y₁ 及び Y₂ が各 50

々アルキル基であることが好ましく、 Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、互いに結合して環構造を形成するものと、環構造を形成していないものの両方を含むが、環構造を有するものがより好ましい。

また、 $R_{11} \sim R_{71}$ は、水素原子を 4 ~ 7 個含むことが好ましく、より好ましくは、6 ~ 7 個の水素原子を含むことが好ましい。

具体的には、好ましい態様として以下のものを挙げることができる。

(a) $R_{11} \sim R_{71}$ が各々水素原子であって、 Y_1 及び Y_2 が各々アルキル基であるもの。

(b) $R_{11} \sim R_{51}$ 、 R_{71} が各々水素原子であって、 R_{61} がアルキル基、 Y_1 及び Y_2 が各々アルキル基であるもの。

(c) R_{11} 、 R_{21} 、 R_{41} 及び R_{51} が各々水素原子であって、 R_{31} がアルキル基、 Y_1 及び Y_2 が各々アルキル基であるもの。

(d) $R_{11} \sim R_{51}$ のいずれかひとつがアルキル基、他が水素原子であって、 R_{61} 、 R_{71} が各々水素原子、 Y_1 及び Y_2 が各々アルキル基であるもの。

(e) $R_{11} \sim R_{51}$ が各々水素原子であって、 R_{61} 及び R_{71} が各々アルキル基、 Y_1 及び Y_2 が各々アルキル基であるもの。

上記 (a) ~ (e) において、 Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、互いに結合して環構造を形成するものと、環構造を形成していないものの両方を含むが、環構造を有するものがより好ましい。

10

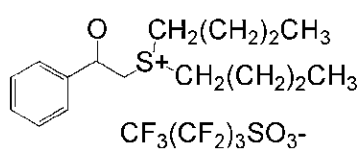
20

【0108】

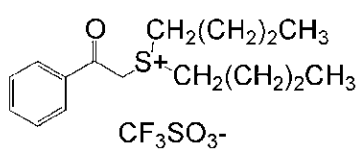
以下に、本発明の上記一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

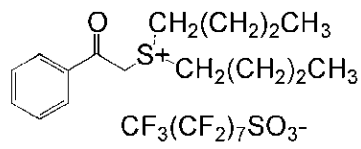
【化31】



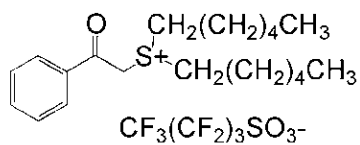
I-1



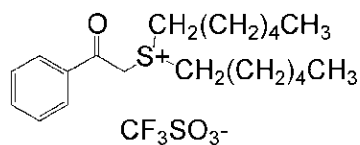
I-2



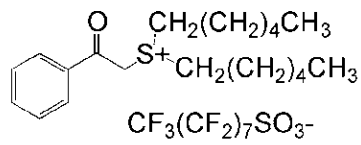
I-3



I-4

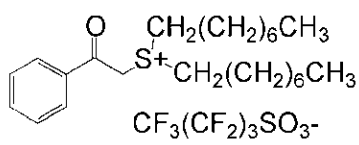


I-5

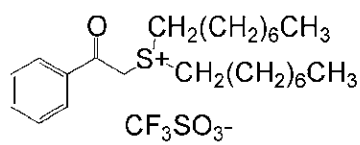


I-6

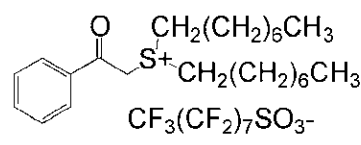
10



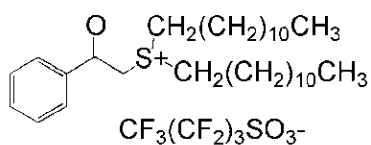
I-7



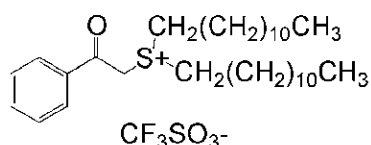
I-8



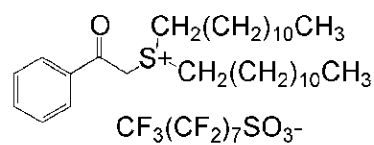
I-9



I-10

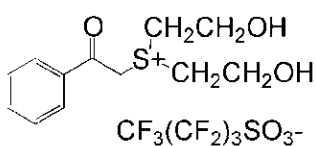


I-11

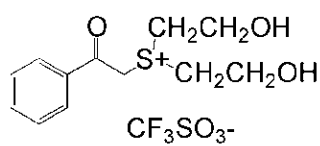


I-12

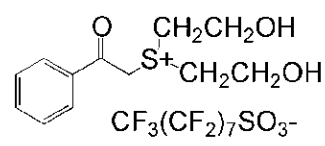
20



I-13

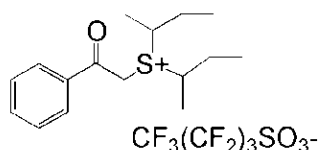


I-14

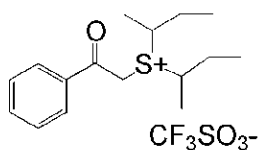


I-15

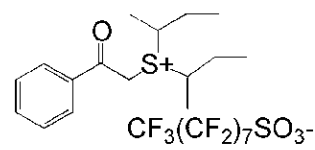
30



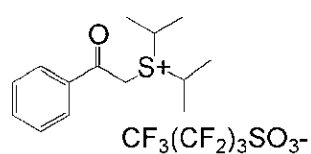
I-16



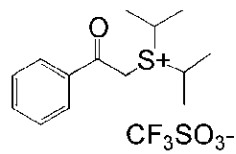
I-17



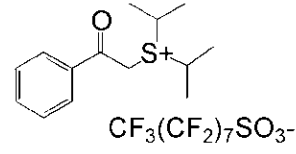
I-18



I-19



I-20

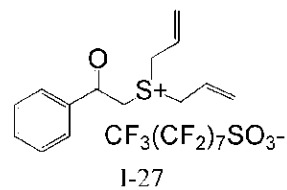
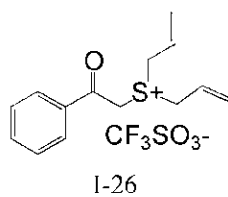
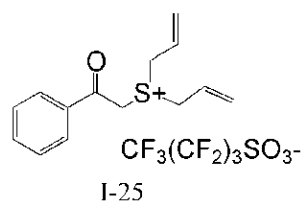
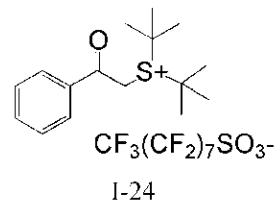
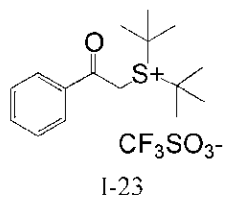
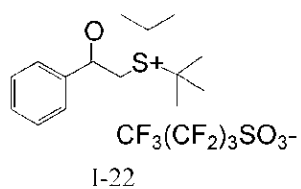


I-21

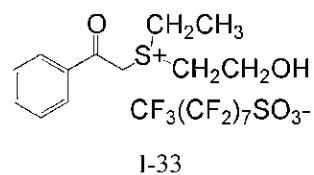
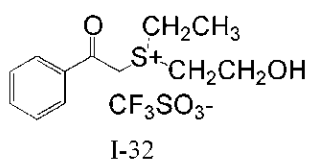
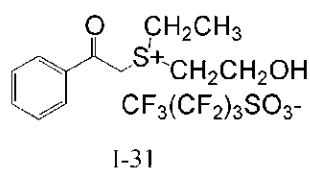
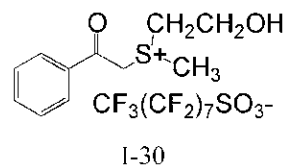
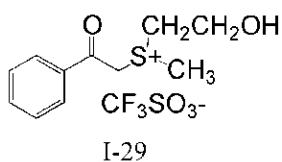
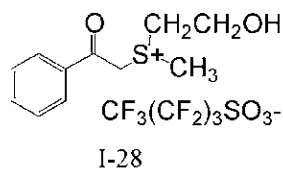
40

【 0 1 1 0 】

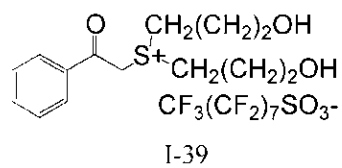
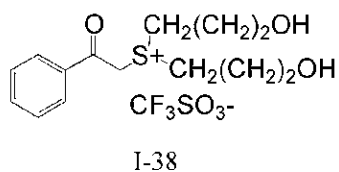
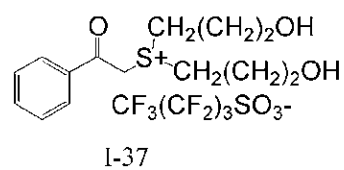
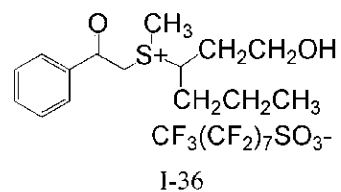
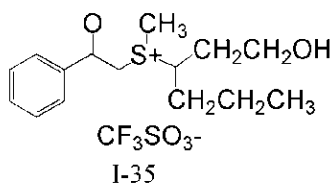
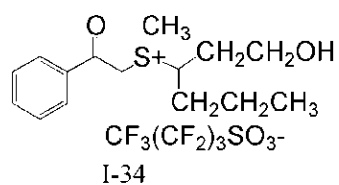
【 化 3 2 】



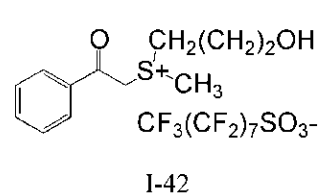
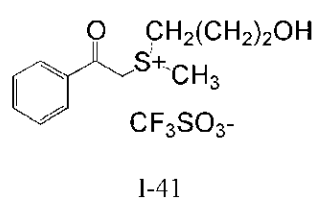
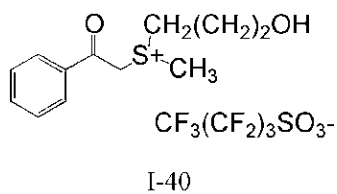
10



20

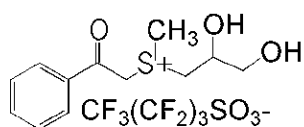


30



40

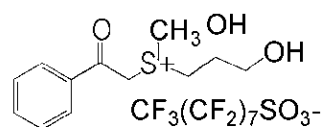
【 0 1 1 1 】
【 化 3 3 】



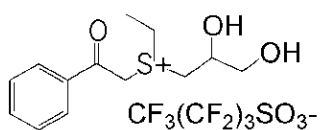
I-43



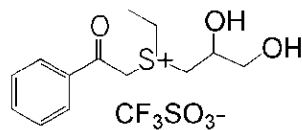
I-44



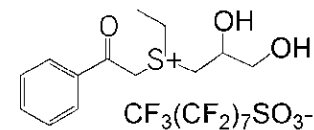
I-45



I-46

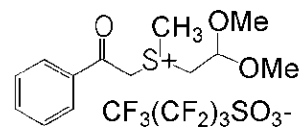


I-47

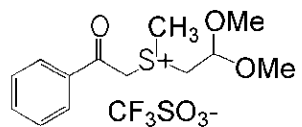


I-48

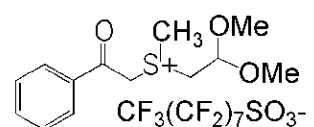
10



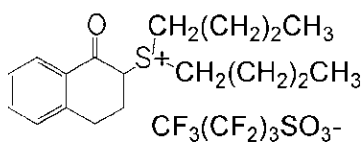
I-49



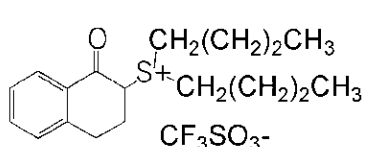
I-50



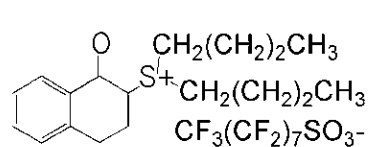
I-51



I-52

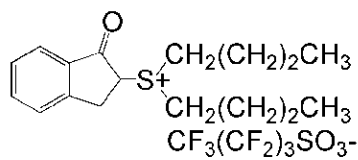


I-53

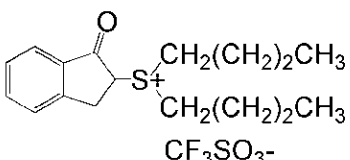


I-54

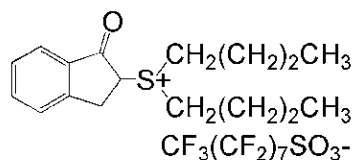
20



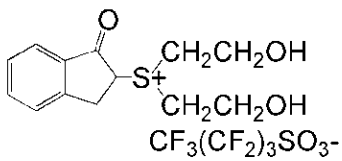
I-55



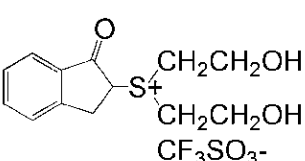
I-56



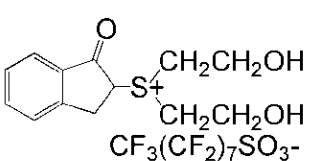
I-57



I-58

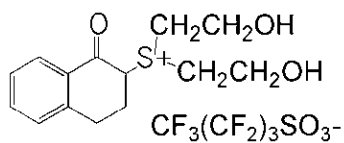


I-59

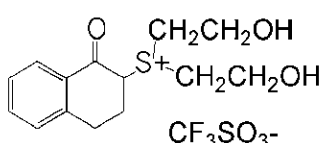


I-60

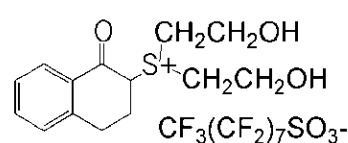
30



I-61

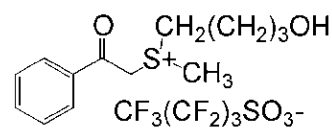


I-62

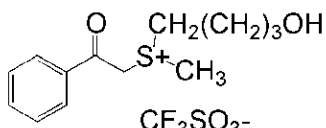


I-63

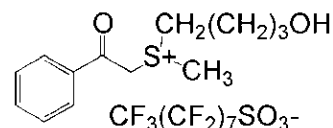
40



I-64



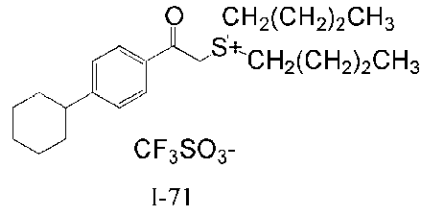
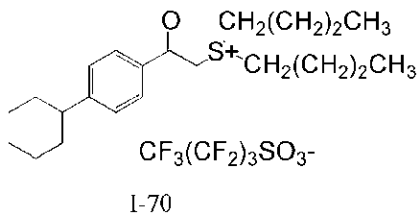
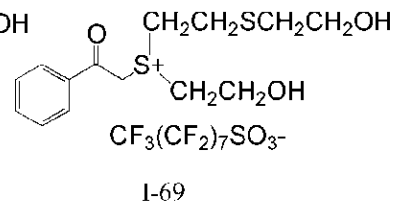
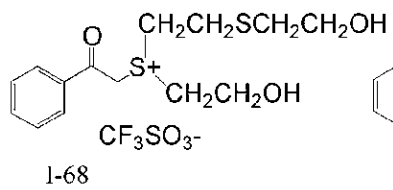
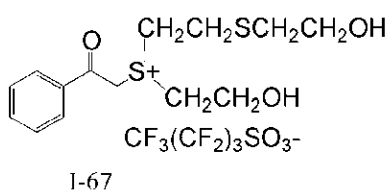
I-65



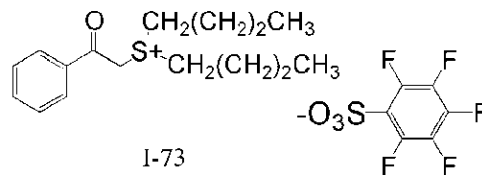
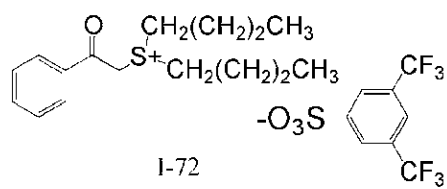
I-66

【 0 1 1 2 】

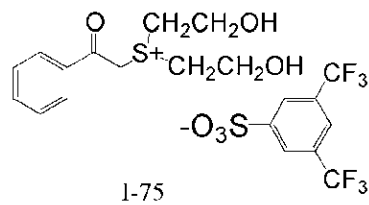
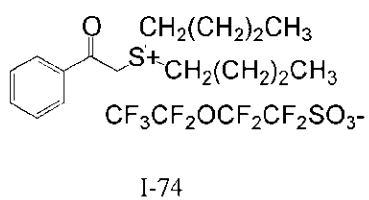
【 化 3 4 】



10

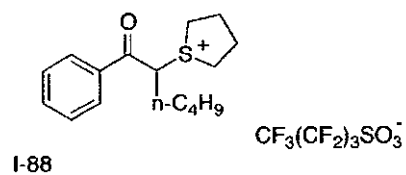
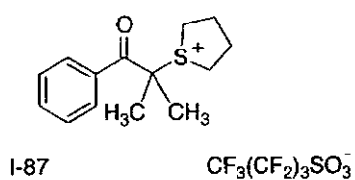
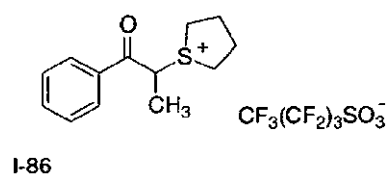
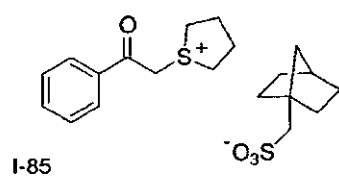
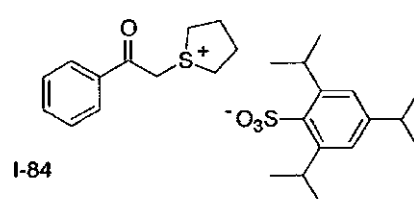
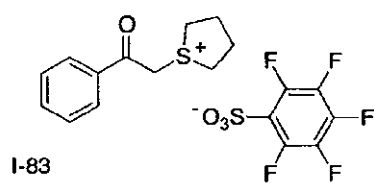
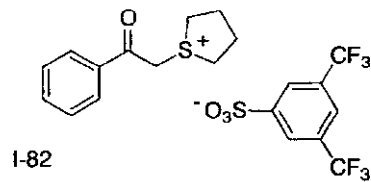
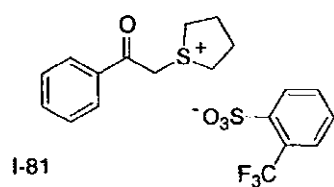
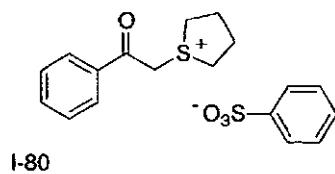
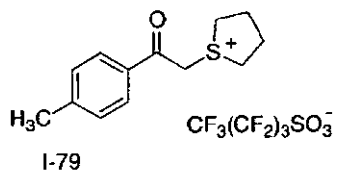
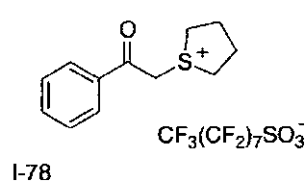
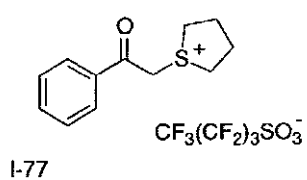
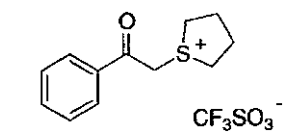


20



【 0 1 1 3 】

【 化 3 5 】



10

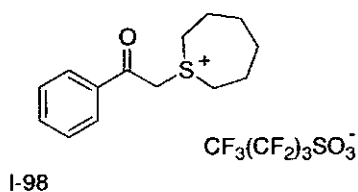
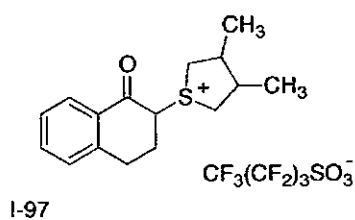
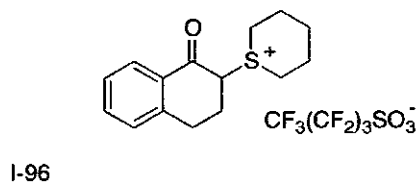
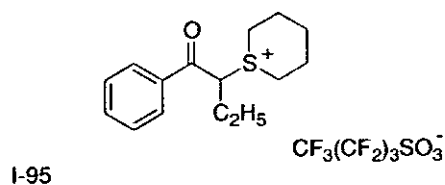
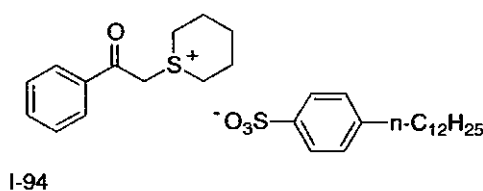
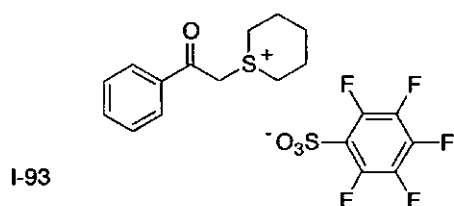
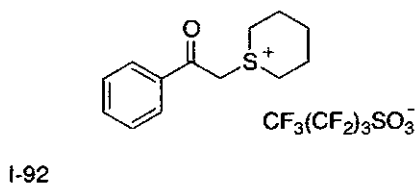
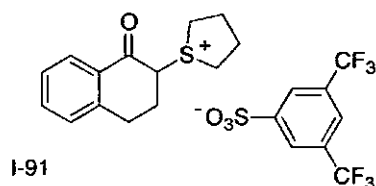
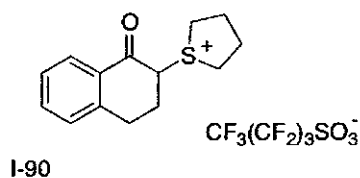
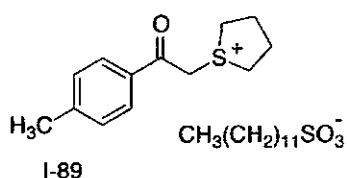
20

30

40

【 0 1 1 4 】

【 化 3 6 】



【 0 1 1 5 】

前記一般式 (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 1 1 6 】

一般式 (I) に示す化合物は、フェナシルブロミド等のフェナシルハロゲン誘導体とスルフィドとを適当な溶剤中無触媒又は銀触媒の存在下で反応させ、フェナシルジアルキルスルホニウム塩を得た後、これに対応するアニオンと塩交換することによって得ることができる。

【 0 1 1 7 】

(C) 成分の化合物の本発明のネガ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0 . 1 ~ 2 0 質量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量 % 、更に好ましくは 1 ~ 7 質量 % である。

【 0 1 1 8 】

(C) 成分以外の併用しうる酸発生化合物 ((E) 成分)

10

20

30

40

50

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

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

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

【0119】

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

10

【0120】

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。

20

【0121】

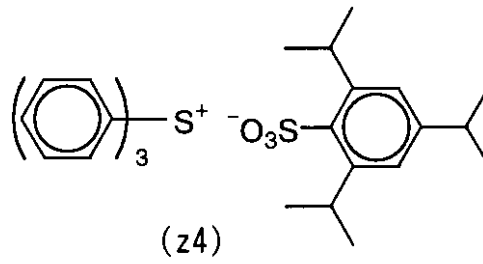
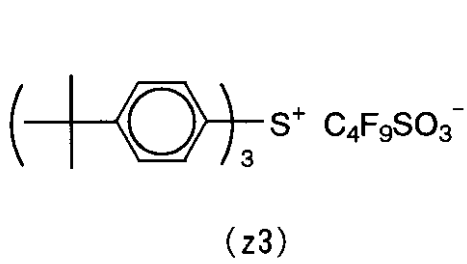
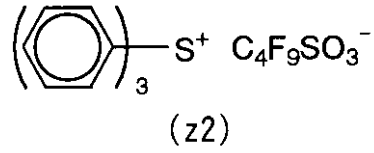
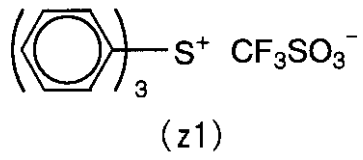
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0122】

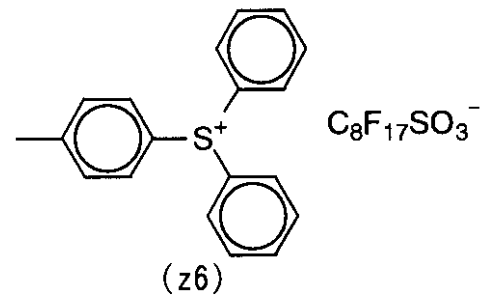
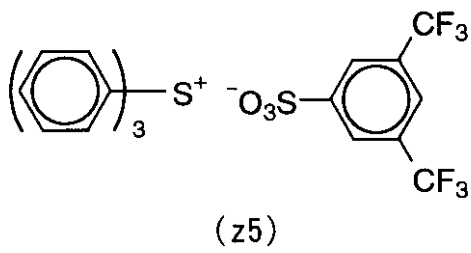
併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0123】

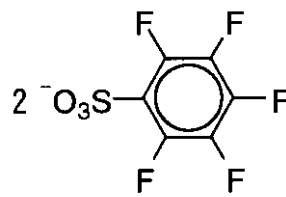
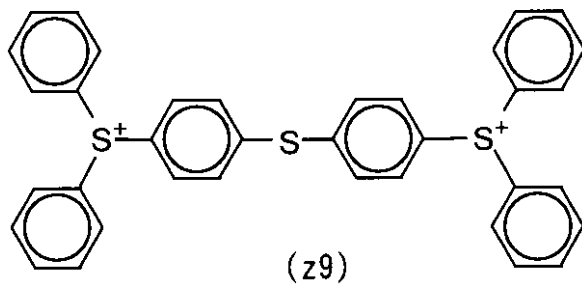
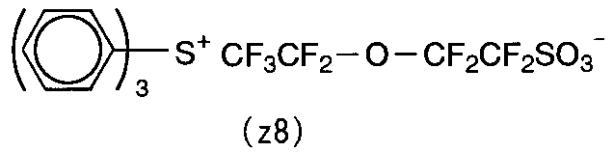
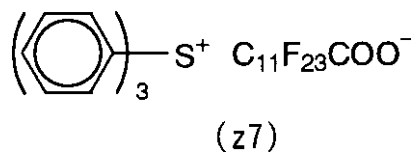
【化37】



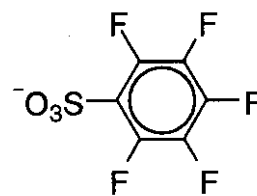
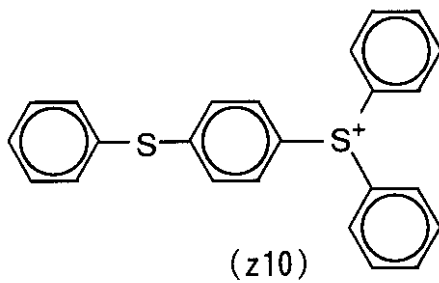
10



20



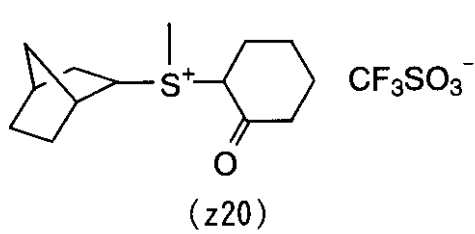
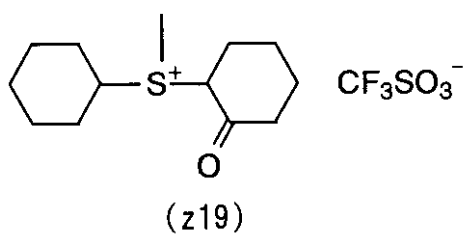
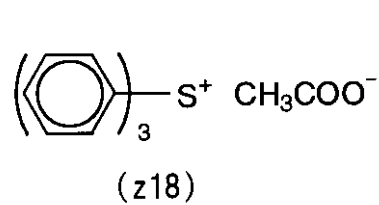
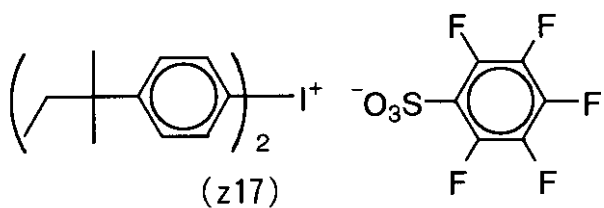
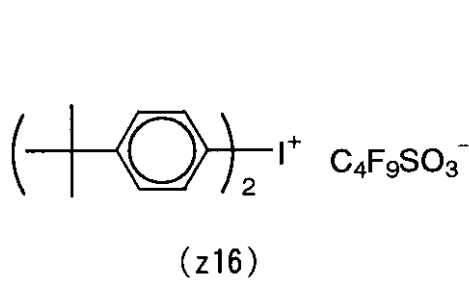
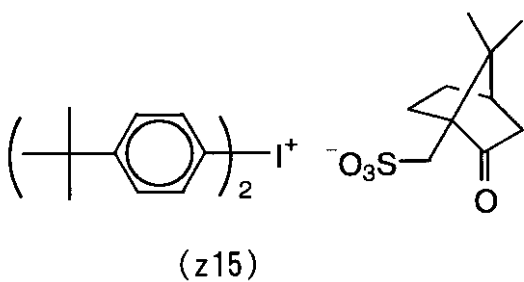
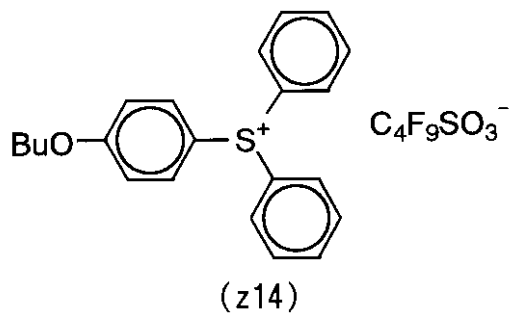
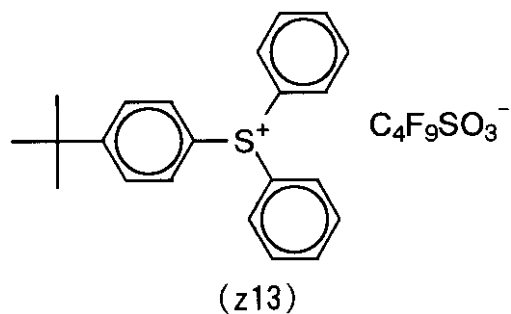
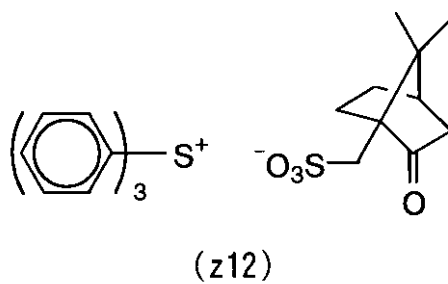
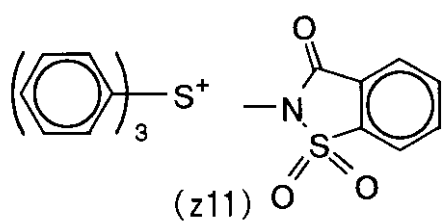
30



40

【 0 1 2 4 】

【 化 3 8 】

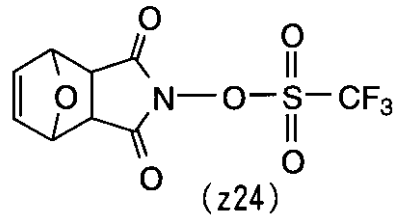
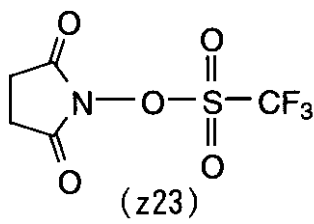
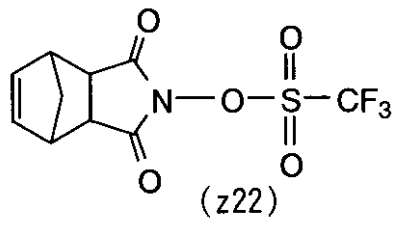
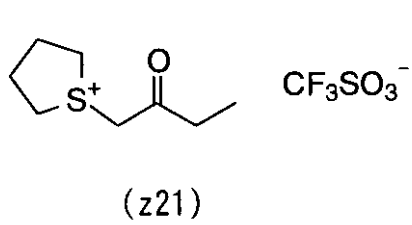


10

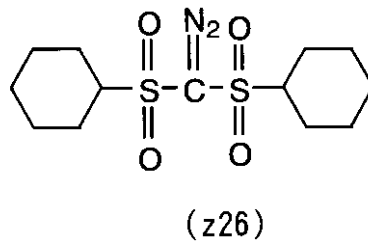
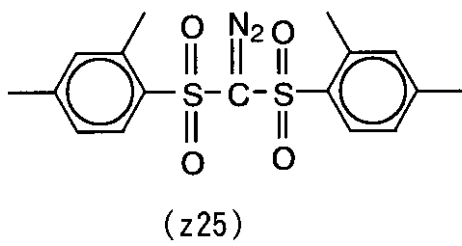
20

30

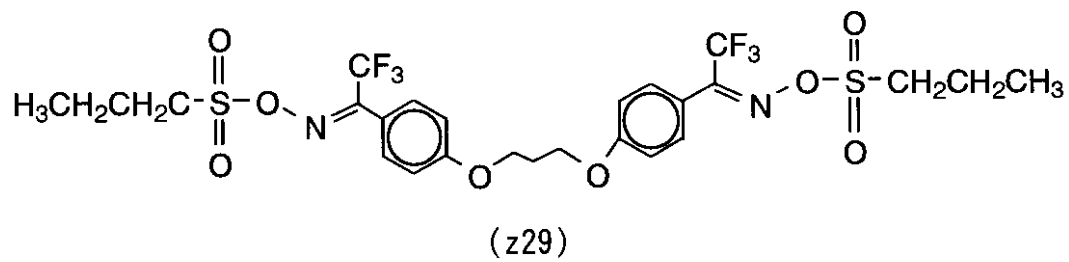
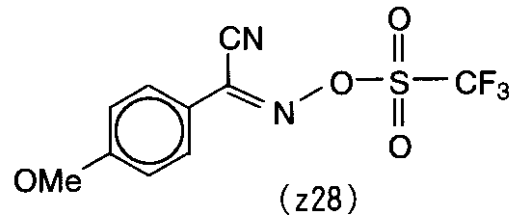
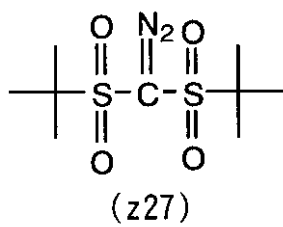
40



10

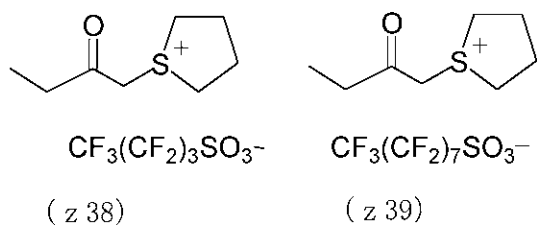
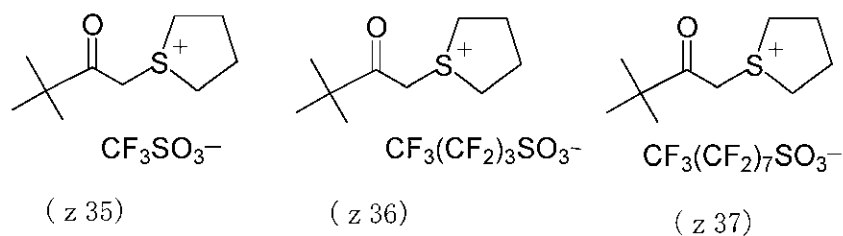
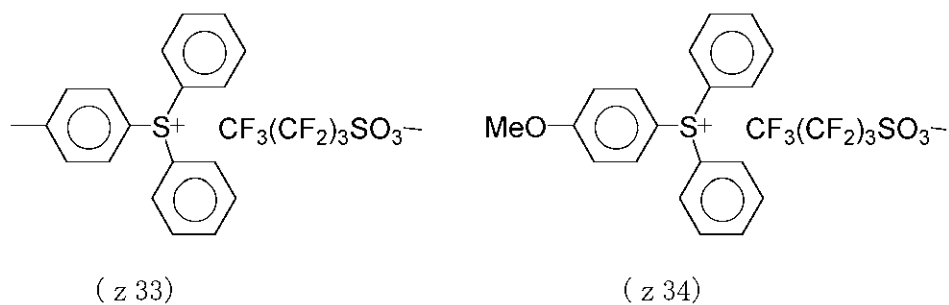


20



30

【 0 1 2 6 】
【 化 4 0 】



10

20

【 0 1 2 7 】

(4) 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに、含窒素塩基性化合物、染料、界面活性剤、可塑剤、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含有させることができる。

【 0 1 2 8 】

(4) - 1 含窒素塩基性化合物 (D 成分)

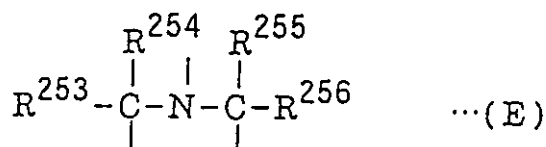
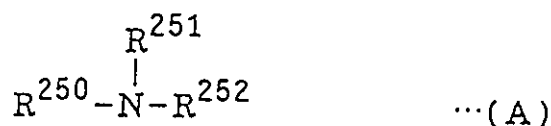
本発明で用いることのできる好ましい含窒素塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。式 (B) ~ (E) は、環構造の一部であってもよい。

【 0 1 2 9 】

【 化 4 1 】

30



10

20

30

40

50

【0130】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0131】

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

【0132】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4, 5 - ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、

2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、

【0133】

3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリンなどが

10

挙げられるがこれに限定されるものではない。
これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0134】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300 であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

【0135】

20

(4) - 2 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー # 101、オイルイエロー # 103、オイルピンク # 312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS, オイルブルー # 603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T - 505 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (CI 42555)、メチルバイオレット (CI 42535)、ローダミン B (CI 45170 B)、マラカイトグリーン (CI 42000)、メチレンブルー (CI 52015) 等を挙げることができる。

【0136】

(4) - 3 溶剤類

30

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

40

【0137】

(4) - 4 フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

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

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

【0138】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭 62 - 36663 号公報、特開昭 61 - 226

50

746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

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

10

20

30

40

50

【0139】

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

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

界面活性剤の使用量は、ネガ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量％、より好ましくは0.001～1質量％である。

【0143】

(4) - 5 可塑剤

本発明のネガ型レジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0144】

(4) - 6 光分解性塩基化合物

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、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号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。

【0145】

(4) - 7 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0146】

本発明のネガ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.1~4.0μmが好ましい。

【0147】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0148】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0149】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

10

20

30

40

50

【0150】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板等）上に、直接あるいは予めこれらの基板上に塗設した上記反射防止膜上に本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次にエキシマレーザー光、電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで露光光源としては、電子線、X線を露光光源とする装置が好適に用いられる。

【0151】

本発明のネガ型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、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0152】

【実施例】

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

【0153】

1. 構成素材の合成例

(1) (A) 成分のアルカリ可溶性ポリマー

合成例1 (樹脂例(29)の合成)

4-アセトキシスチレン3.9g(0.024モル)、4-メトキシスチレン0.8g(0.006モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)50mg、4-アセトキシスチレン9.1g(0.056モル)、4-メトキシスチレン1.9g(0.014モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70ml溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤50mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール100mlに溶解し、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシ基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(29)11.6gを得た。

以下、同様にして本発明(A)の樹脂を合成した。

【0154】

(2) (C) 成分の酸発生剤

合成例1 (酸発生剤(I-1)の合成)

AgBF₄ 16.4gをアセトニトリル150mlと混合し、これにフェナシルブロミド16.0gとジ-n-ブチルスルフィド12.4gをアセトニトリル50mlに溶解させたものを30分間かけて加えた。室温で一晩攪拌し、反応液を濃縮すると粉体が析出した。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると、フェナシルジ-n-ブチルスルホニウムテトラフロロボレートが27g得られた。

フェナシルジ-n-ブチルスルホニウムテトラフロロボレート10gをメタノール200mlに溶解させ、これにノナフロロブタンスルホン酸カリウム10.1gを加え、室温で1

10

20

30

40

50

時間攪拌した。反応液にクロロホルム 500 ml を加えた後、蒸留水 300 ml で 2 回洗浄した。有機層を濃縮すると、酸発生剤 (I - 1) が 9.8 g 得られた。

他の化合物も同様の方法を用いて合成した。

【0155】

2. 実施例

〔実施例 1〕

(1) ネガ型レジスト溶液の調製および塗設

(A) 成分：樹脂 (29) 0.70 g

(B) 成分：架橋剤 B - 2 0.15 g

(C) 成分：酸発生剤 I - 1 0.05 g

10

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.5 g に溶解させ、これに (D) 成分として OE - 1 を 0.002 g 加えて溶解させ、さらに界面活性剤としてメガファック F 176 (大日本インキ (株) 製、以下 W - 1 と略す) 0.001 g を添加、溶解させ、得られた溶液を 0.1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ネガ型レジスト溶液を得た。

このネガ型レジスト溶液を 6 インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーター Mark 8 を用いて塗布し、110、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0156】

(2) ネガ型レジストパターンの作成

20

このレジスト膜に、電子線描画装置 (日立製 HL 750、加速電圧 50 KeV) を用いて、照射を行った。照射後に、110、90 秒間ホットプレート上で加熱し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスについて評価した。

【0157】

(2-1) 孤立パターンプロファイル

0.15 μm (ライン：スペース = 1：10) を解像するときの最小露光量に於ける、0.15 μm ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 (日立製作所 (株) 製 S - 4300) を用いて観察した。

30

【0158】

(2-2) レジストパターン表面上の異物

レジストパターン表面上に異物が確認されなかったものを○、異物が確認されたものを×で示した。

【0159】

〔実施例 2 ~ 20、及び、比較例 1 ~ 3〕

表 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてネガ型レジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表 2 に示した。

【0160】

【表 1】

40

表 1

実施例	(A) 樹脂 0.70g	(C)酸発生剤 /(E)その他の 酸発生剤	(B)架橋剤	(D)含窒素塩 基性化合物	溶剤	界面 活性剤 0.001g
1	(29) Mw=9200 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	I-1 0.05g	B-2 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
2	(1) Mw=11000 Mw/Mn=1.4	I-2 0.03g z5 0.03g	B-2 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 7.5g S-2 1.5g	W-1
3	(27) Mw=7500 x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	I-3 0.05g z8 0.01g	B-1 0.20g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
4	(1) Mw=6000 Mw/Mn=1.5	I-4 0.02g z14 0.05g	B-3 0.15g	OE-2 0.002g	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1
5	(93) Mw=9000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.6	I-76 0.06g	B-2 0.15g	OE-3 0.002g	S-1 8.5g	W-1
6	(94) Mw=12000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.0	I-16 0.04g z22 0.02g	B-4 0.15g	OE-3 0.002g	S-2 8.5g	W-2
7	(96) Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.2	I-92 0.03g z13 0.03g	B-5 0.15g B-2 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
8	(15) Mw=12800 Mw/Mn=1.8	I-46 0.07g	B-6 0.30g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
9	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	I-1 0.05g z12 0.02g	B-2 0.15g	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
10	(1) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	I-37 0.06g	B-2 0.15g	OE-4 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
11	(25) Mw=7800 x/y=80/20 Mw/Mn=1.9	I-49 0.07g	B-2 0.15g	OE-4 0.002g	S-1 8.5g	W-1
12	(31) Mw=10500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.7	I-93 0.07g	B-2 0.09g	OE-4 0.002g	S-1 2.0g S-2 6.5g	W-1
13	(32) Mw=7500 x/y=95/5 Mw/Mn=2.0	I-4 0.08g	B-2 0.25g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	—
14	(33) Mw=4500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.6	I-87 0.07g	B-20 0.15g	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
15	(39) Mw=8000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.8	I-31 0.08g	B-2 0.15g	OE-3 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
16	(28) Mw=13500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.5	I-16 0.07g	B-20 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-2
17	(60) Mw=9500 x/y/z=90/5/5 Mw/Mn=2.0	I-90 0.07g	B-2 0.15g	OE-3 0.002g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-1
18	(41) Mw=6000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.35	I-13 0.08g	B-2 0.15g	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
19	(95) Mw=6500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.9	I-7 0.07g	B-2 0.15g	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
20	(97) Mw=6800 Mw/Mn=2.2	I-43 0.07g	B-2 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-2
比較例						
1	(29) Mw=9200 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	I-1 0.07g	CL-2 0.25g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
2	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	I-1 0.06g	CL-2 0.25g	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
3	(1) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	z1 0.06g	B-2 0.15g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2

10

20

30

40

【 0 1 6 1 】

表中略号の説明

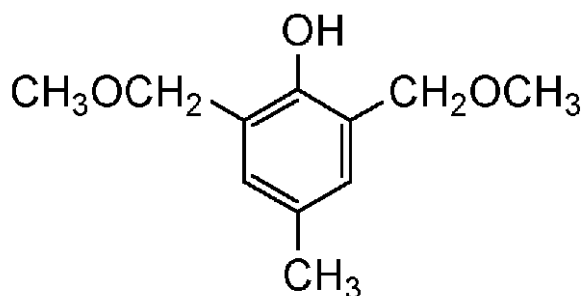
架橋剤 C L - 2 の構造を以下に示す。

【 0 1 6 2 】

【 化 4 2 】

(架橋剤)

CL-2:



10

【 0 1 6 3 】

表 1 で使用した含窒素塩基性化合物は以下を表す（いずれも東京化成（株）製）。

OE - 1 : 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノン - 5 - エン

OE - 2 : 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール

OE - 3 : 4 - ジメチルアミノピリジン

OE - 4 : トリ - n - ブチルアミン

20

【 0 1 6 4 】

表 1 で使用した溶剤は以下を表す。

S - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【 0 1 6 5 】

表 1 で使用した界面活性剤は以下を表す。

W - 1 : メガファック F 1 7 6 （大日本インキ（株）製）

W - 2 : シロキサンポリマー K P 3 4 1 （信越化学（株）製）

【 0 1 6 6 】

30

【 表 2 】

表 2

	孤立ラインパターン (ライン:スペース=1:10) パターンプロファイル	レジストパターン 表面上の異物
実施例 1	ややラウンドトップ	○
実施例 2	矩形	○
実施例 3	矩形	○
実施例 4	矩形	○
実施例 5	ややラウンドトップ	○
実施例 6	矩形	○
実施例 7	矩形	○
実施例 8	ややラウンドトップ	○
実施例 9	矩形	○
実施例 10	ややラウンドトップ	○
実施例 11	ややラウンドトップ	○
実施例 12	ややラウンドトップ	○
実施例 13	ややラウンドトップ	○
実施例 14	ややラウンドトップ	○
実施例 15	ややラウンドトップ	○
実施例 16	ややラウンドトップ	○
実施例 17	ラウンドトップ	○
実施例 18	ややラウンドトップ	○
実施例 19	ややラウンドトップ	○
実施例 20	ややラウンドトップ	○
比較例 1	ややラウンドトップ+裾引き	×
比較例 2	ラウンドトップ+裾引き	×
比較例 3	裾引き	×

10

20

30

40

【 0 1 6 7 】

表 2 から、本発明に係わるネガ型レジスト組成物は、孤立性能に優れ、レジストパターン表面上の異物が少ないことが判る。

【 0 1 6 8 】

【 発明の効果 】

本発明により、電子線又は X 線の照射によるパターン形成に関して、孤立性能に優れ、レジストパターン表面上の異物が少ない、優れたネガ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 表

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC05 AC06 AD01 BE00 BE07 CB08 CB14
CB16 CB17 CB41 CB45 CC17 CC20 FA17