

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3841405号  
(P3841405)

(45) 発行日 平成18年11月1日(2006.11.1)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 G O 1

C O 8 F 12/22 (2006.01)

C O 8 F 12/22

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2002-96410 (P2002-96410)  
 (22) 出願日 平成14年3月29日(2002.3.29)  
 (65) 公開番号 特開2003-295438 (P2003-295438A)  
 (43) 公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)  
 審査請求日 平成16年5月25日(2004.5.25)

(73) 特許権者 000005201  
 富士写真フイルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 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  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A - 1) 下記一般式(1)で表される繰返し単位を 50 ~ 100 モル% 含有するアルカリ可溶性樹脂、(A - 2) 下記一般式(2)で表される繰返し単位を 50 ~ 100 モル% 含有するアルカリ可溶性樹脂、

(B) 酸の作用により樹脂(A - 1)又は(A - 2)と架橋する架橋剤、

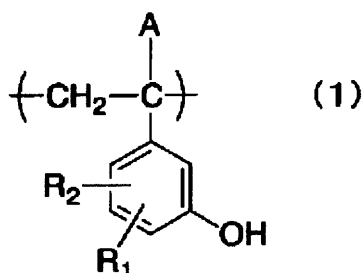
(C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(D) 含窒素塩基性化合物を含有し、

(A - 1)成分の樹脂と(A - 2)成分の樹脂の使用比率(A - 1)/(A - 2)が重量比で、95/5 ~ 5/95であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

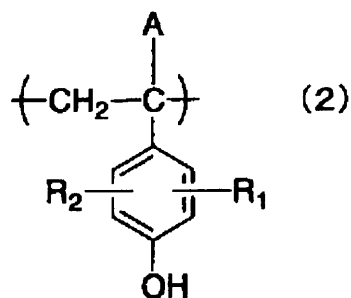
10

【化1】



式(1)中、Aは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基又はアルキルスルホニルオキシ基を表す。

【化2】



10

式(2)中、A、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ一般式(1)のA、 $R_1$ 及び $R_2$ と同義である。

但し、一般式(1)の繰り返し単位と一般式(2)の繰り返し単位が同じ構造であることはない。

【請求項2】

20

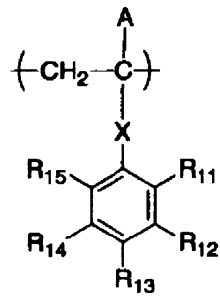
(A-1)成分の樹脂と(A-2)成分の樹脂の使用比率(A-1)/(A-2)が重量比で90/10～10/90であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項3】

(A-1)成分の樹脂が、一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(3)、(4)、又は(5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含有し、及び/又は(A-2)成分の樹脂が、一般式(2)で表される繰り返し単位と一般式(3)、(4)、又は(5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のネガ型レジスト組成物。

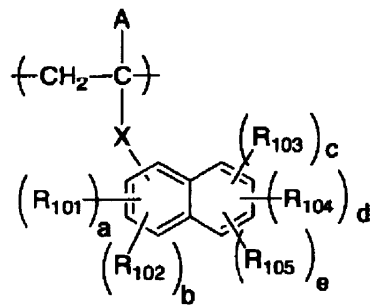
【化 3】

一般式(3)



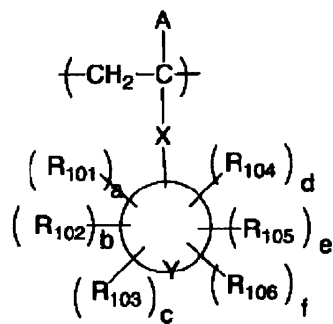
10

一般式(4)

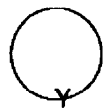


20

一般式(5)

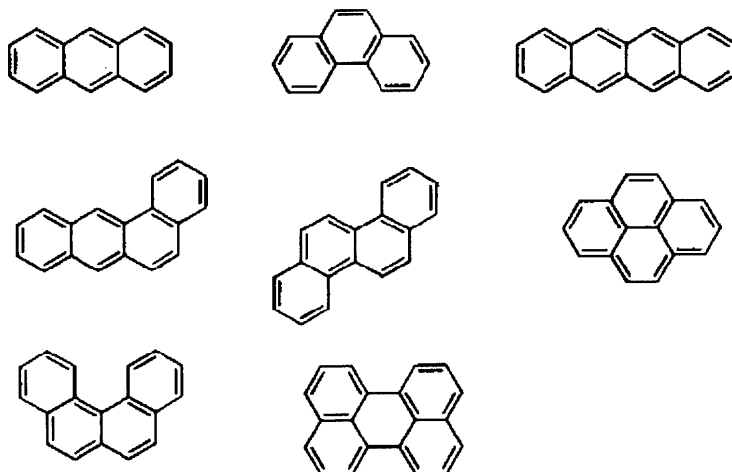


30



は、下記構造から選ばれるいずれかの基を表す。

## 【化 4】



10

(式中、Aは一般式(1)のAと同義であり、Xは単結合、 $-COO-$ 基、 $-O-$ 基又は $-CON(R_{16})-$ 基を表し、 $R_{16}$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{11} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に一般式(1)の $R_1$ 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、ハロゲン原子、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、アラルキル基又はカルボキシ基を表す。 $a \sim f$ はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。)

20

## 【請求項 4】

(A-1)成分の樹脂において、一般式(1)で表される繰返し単位の含有量が70～100モル%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 5】

(A-2)成分の樹脂において、一般式(2)で表される繰返し単位の含有量が70～100モル%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 6】

架橋剤(B)が分子内にベンゼン環を2個以上有し、窒素原子を含まないフェノール化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

30

## 【請求項 7】

さらに、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 8】

請求項1～7のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【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線を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型レジストに関するものである。

40

## 【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

50

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。

【0001】

特に電子線リソグラフィーは、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。ウェハー処理時間の短縮化のためにレジスト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や現像欠陥特性の悪化が起こり、デバイスの歩留りを大きく低下させてしまう問題が発生するため、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、良好な現像欠陥特性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。

10

【0002】

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、酸発生剤及び添加剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

20

【0003】

化学増幅型のネガレジストの性能向上に対し、アルカリ可溶性樹脂に着目した検討がこれまで種々がなされてきた。例えば、日本特許第2962145号には狭分散のポリ-p-ヒドロキシスチレン単位を有する樹脂の使用、特開平7-120924号には低分子量で狭分散のポリビニルフェノール及びこれらのブレンド、特開平9-43837号にはヒドロキシ基の一部がエステル化されたヒドロキシスチレンの共重合体、特開平10-186661号には低分子量のヒドロキシスチレン単位を有する共重合体とヒドロキシスチレン単独重合体のブレンド、特開2000-162773号にはヒドロキシ基の一部がエーテル化されたヒドロキシスチレンの共重合体、欧州特許1117002A1号には3位にヒドロキシ基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーがそれぞれ開示されている。

30

【0004】

しかしながら、従来知られているこれらのアルカリ可溶性樹脂のいずれにおいても、超微細領域での高感度、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、良好な現像欠陥特性は同時に満足できるものではなかった。

【0005】

【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線を用いた半導体素子の微細加工において高感度、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、良好な現像欠陥の特性を同時に満足するネガ型レジスト組成物を提供することにある。

40

【0006】

【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、2種の特定構造のアルカリ可溶性樹脂、架橋剤、酸発生剤及び含窒素塩基性化合物を用いた化学増幅系ネガ型レジスト組成物によって達成される。

【0007】

即ち、本発明は下記構成によって達成される。

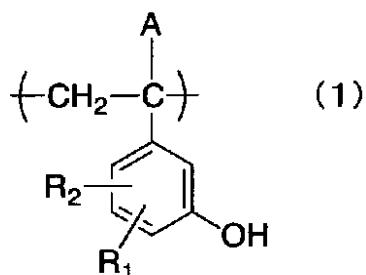
- (1) (A - 1) 下記一般式(1)で表される繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂、  
(A - 2) 下記一般式(2)で表される繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂、

50

(B) 酸の作用により樹脂 (A - 1) 又は (A - 2) と架橋する架橋剤、  
 (C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、  
 (D) 含窒素塩基性化合物、  
 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 0 8 】

【 化 3 】



10

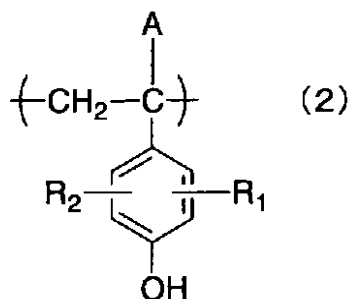
【 0 0 0 9 】

式 (1) 中、A は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基又はアルキルスルホニルオキシ基を表す。

20

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



30

【 0 0 1 1 】

式 (2) 中、A、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ一般式 (1) の A、 $R_1$  及び  $R_2$  と同義である。但し、一般式 (1) と一般式 (2) が同じ構造であることはない。

【 0 0 1 2 】

(2) (A - 1) 成分の樹脂が、一般式 (1) で表される繰り返し単位と一般式 (3)、(4)、又は (5) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、及び/又は (A - 2) 成分の樹脂が、一般式 (2) で表される繰り返し単位と一般式 (3)、(4) 又は (5) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを

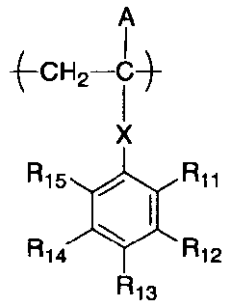
40

特徴とする上記 (1) に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 3 】

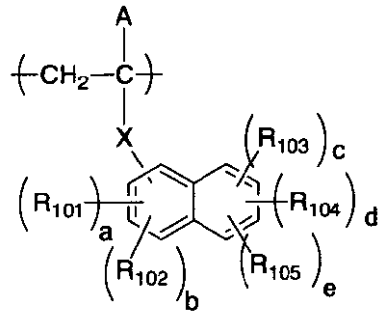
【 化 5 】

一般式(3)



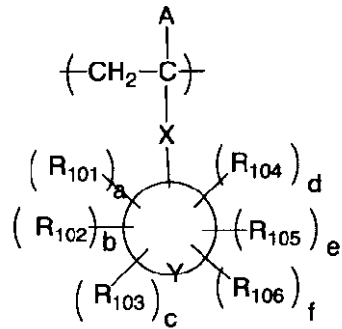
10

一般式(4)

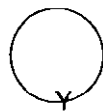


20

一般式(5)



30

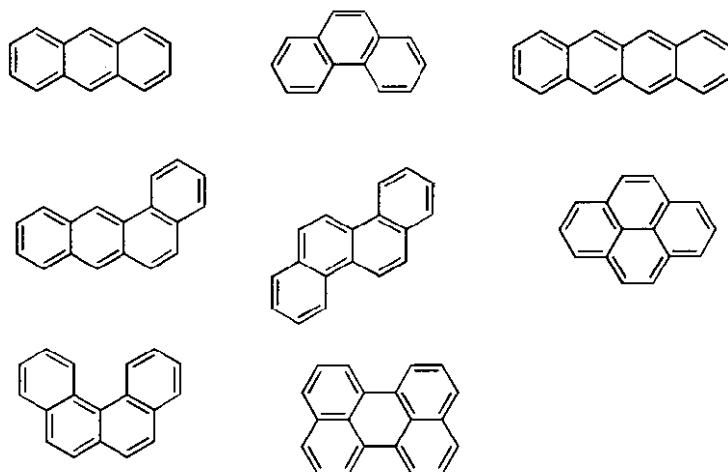


は、下記構造から選ばれるいずれかの基を表す。

40

【 0 0 1 4 】

【 化 6 】



10

## 【 0 0 1 5 】

(式中、Aは一般式(1)のAと同義であり、Xは単結合、 $-COO-$ 基、 $-O-$ 基又は $-CON(R_{16})-$ 基を表し、 $R_{16}$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{11} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に一般式(1)の $R_1$ 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、ハロゲン原子、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、アラルキル基又はカルボキシ基を表す。 $a \sim f$ はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。)

20

## 【 0 0 1 6 】

(3) 架橋剤(B)が分子内にベンゼン環を2個以上有し、窒素原子を含まないフェノール化合物であることを特徴とする上記(1)又は(2)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【 0 0 1 7 】

(4) さらに、界面活性剤を含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【 発明の実施の形態 】

30

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

## 【 0 0 1 8 】

(1) 本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明の組成物は、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂(A-1)と、当該樹脂(A-1)が有する一般式(1)で表される繰り返し単位と異なる、一般式(2)で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂(A-2)との少なくとも2種のアルカリ可溶性樹脂を含有する。

## 【 0 0 1 9 】

一般式(1)において、Aとしてのアルキル基は、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。Aとしてのハロゲン原子としては、Cl、Br、F等を挙げることができる。

40

Aは、好ましくは水素原子、炭素数1～3のアルキル基(メチル基、エチル基等)であり、特に好ましくは水素原子、メチル基である。

## 【 0 0 2 0 】

$R_1$ 及び $R_2$ としてのハロゲン原子は、Cl、Br、F、I等を挙げることができる。

$R_1$ 及び $R_2$ としてのアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基又はアルキルスルホニルオキシ基は、置換基を有していてもよい。

$R_1$ 及び $R_2$ は、好ましくは、各々独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい

50



炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 16 のアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキルカルボニルオキシ基である。

#### 【0021】

置換基としては、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、オキシ基を挙げることができる。

$R_1$  及び  $R_2$  は、互いに共同して環を形成してもよい。

10

$R_1$  及び  $R_2$  として、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニルオキシ基であり、特に好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基）である。

#### 【0022】

一般式 (2) において、A、 $R_1$  及び  $R_2$  は、各々、一般式 (1) の A、 $R_1$  及び  $R_2$  と同義である。

20

#### 【0023】

本発明で用いられる (A-1) 成分のアルカリ可溶性樹脂、(A-2) 成分のアルカリ可溶性樹脂はそれぞれ一般式 (1) で表される繰り返し単位のみを有する単独重合体、一般式 (2) で表される繰り返し単位のみを有する単独重合体であってもよいが、さらに一般式 (3) ~ (5) で表される繰り返し単位の少なくとも一種を有していてもよく、レジスト膜のアルカリ溶解速度や膜質向上等の観点から好ましい。

一般式 (3) において、A は前記一般式 (1) の A と同義である。X は単結合、-COO- 基、-O- 基、-CON( $R_{16}$ )- 基を表し、 $R_{16}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。X として好ましくは、単結合、-COO-、-CON( $R_{16}$ )- であり、特に好ましくは単結合、-COO- 基である。

30

#### 【0024】

$R_{11}$  ~  $R_{15}$  はそれぞれ独立に一般式 (1) の  $R_1$  と同義である。

$R_{101}$  ~  $R_{106}$  はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子 (Cl、Br、F、I)、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキルカルボニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキルスルホニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 16 のアラルキル基、カルボキシ基を表す。

これらの置換基としては、前記一般式 (1) の  $R_1$  の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

40

#### 【0025】

$R_{101}$  ~  $R_{106}$  として好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニルオキシ基であり、特に好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基）、炭素数 1 ~ 3 のアルキルカルボニルオキシ基（アセチル基、プロピオニル基等）である。

a ~ f はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

50

## 【0026】

本発明に用いられる(A-1)成分の樹脂は一般式(1)で表される繰り返し単位を1種のみ有する樹脂、一般式(1)で表される繰り返し単位を2種以上有する樹脂、一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(3)~(5)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくともひとつの繰り返し単位からなる樹脂のいずれであってもよいが、さらに製膜性やアルカリ溶解性を制御できるような他の重合性モノマーを重合させてもよい。本発明に用いられる(A-2)成分の樹脂においても同様である。これらの重合性モノマーの例としては、スチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、O-アルキル化スチレン、O-アシル化スチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体(アクリル酸、アクリル酸エステル等)、メタクリル酸誘導体(メタクリル酸、メタクリル酸エステル等)、N-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

10

## 【0027】

本発明に用いられる(A-1)成分の樹脂において、一般式(1)で表される繰り返し単位の含有量の範囲は、一般的に50~100モル%、好ましくは70~100モル%である。

本発明に用いられる(A-2)成分の樹脂において、一般式(2)で表される繰り返し単位の含有量の範囲は、一般的に50~100モル%、好ましくは70~100モル%である。

## 【0028】

20

(A-1)成分の樹脂において、一般式(1)で表される繰り返し単位と、一般式(3)~(5)で表される繰り返し単位の総量の比率は、モル比で100/0~50/50が好ましく、より好ましくは100/0~60/40であり、特に好ましくは100/0~70/30である。本発明に用いられる(A-2)成分の樹脂においても同様である。

## 【0029】

(A-1)成分の樹脂及び(A-2)成分の樹脂の好ましい分子量は、重量平均で1000~10000であり、さらに好ましくは1500~9000であり、特に好ましくは2000~8500である。

重量平均分子量が1000未満であると感度低下が大きい場合があり、10000を超えた場合はパターン形状劣化や解像力低下が起きる場合がある。

30

(A-1)成分の樹脂及び(A-2)成分の樹脂の好ましい分子量分布(Mw/Mn)は、1.0~2.5であり、より好ましくは1.0~2.0である。

## 【0030】

(A-1)成分の樹脂及び(A-2)成分の樹脂の添加量は組成物の全固形分に対して、それぞれ独立に30~95重量%、好ましくは40~90重量%、特に好ましくは50~80重量%で用いられる。

(A-1)成分の樹脂と(A-2)成分の樹脂の使用比率(A-1)/(A-2)は重量比で、95/5~5/95であり、好ましくは90/10~10/90である。

## 【0031】

(A-1)成分の樹脂及び(A-2)成分の樹脂は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法により合成することができる。例えば、ラジカル重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、過氧化物(過酸化ベンゾイル等)やニトリル化合物(アゾビスイソブチロニトリル等)、又はレドックス化合物(クメンヒドロペルオキシド-第一鉄塩等)を開始剤として、室温または加温条件下で反応させて重合体を得ることができる。また、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物(ブチルリチウム等)を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

40

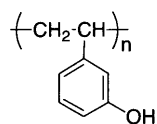
## 【0032】

以下に本発明で使用される(A-1)成分のアルカリ可溶性樹脂の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

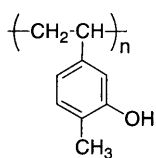
## 【0033】

50

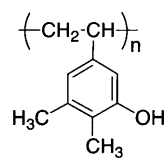
## 【化 7】



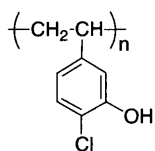
A1-1



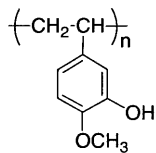
A1-2



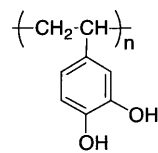
A1-3



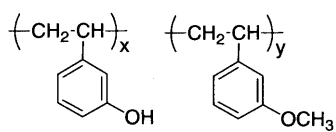
A1-4



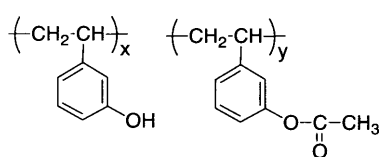
A1-5



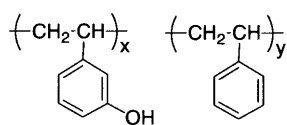
A1-6



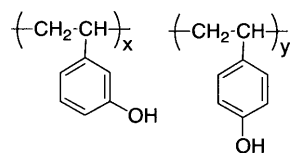
A1-7



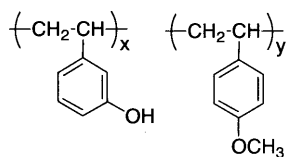
A1-8



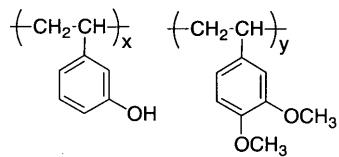
A1-9



A1-10



A1-11



A1-12

## 【 0 0 3 4 】

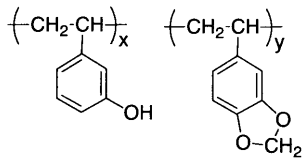
## 【化 8】

10

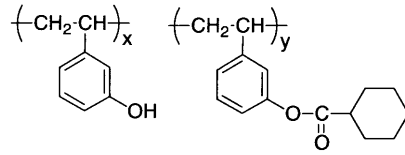
20

30

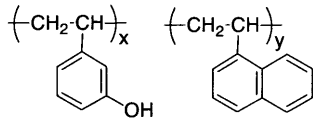
40



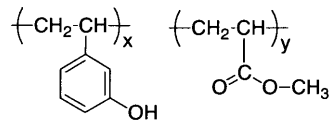
A1-13



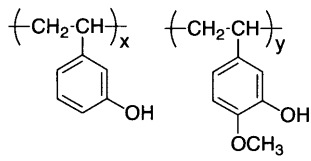
A1-14



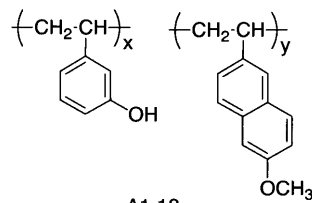
A1-15



A1-16



A1-17



A1-18

10

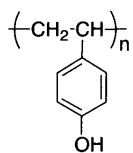
20

## 【 0 0 3 5 】

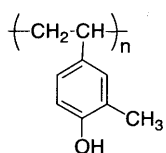
以下に本発明で使用される（ A - 2 ）成分のアルカリ可溶性樹脂の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 6 】

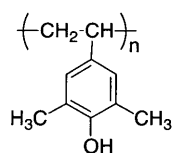
## 【 化 9 】



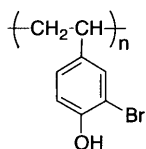
A2-1



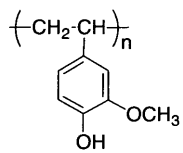
A2-2



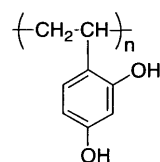
A2-3



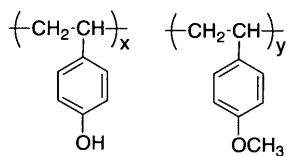
A2-4



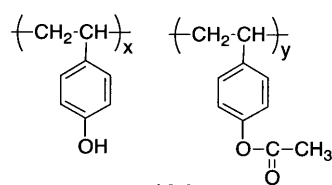
A2-5



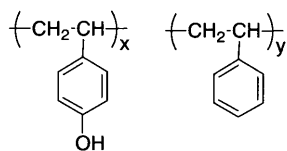
A2-6



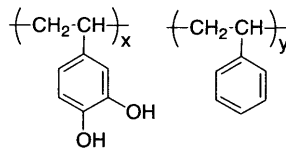
A2-7



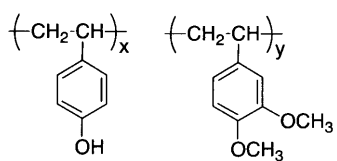
A2-8



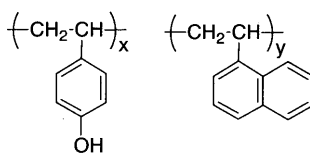
A2-9



A2-10



A2-11



A2-12

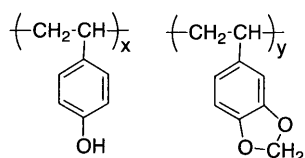
【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】

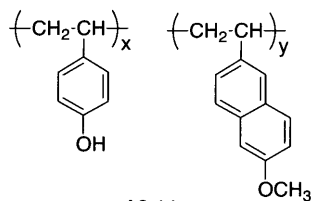
10

20

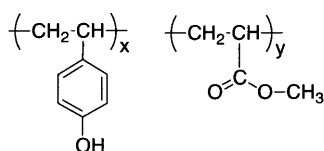
30



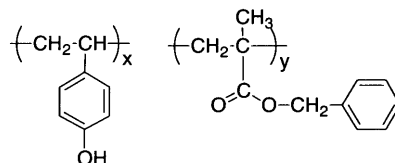
A2-13



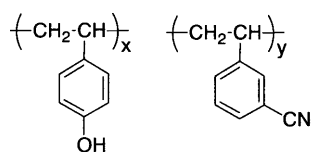
A2-14



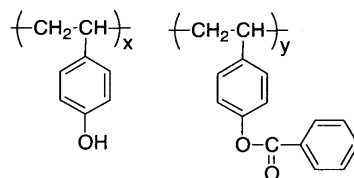
A2-15



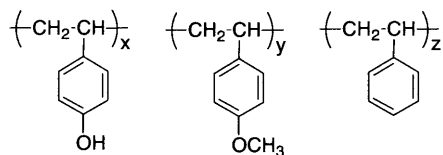
A2-16



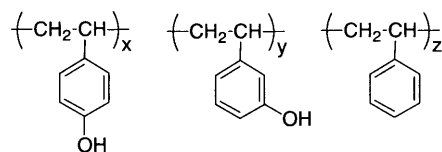
A2-17



A2-18



A2-19



A2-20

## 【 0 0 3 8 】

## 〔 2 〕 酸架橋剤 ( ( B ) 成分 )

本発明においては、アルカリ可溶性ポリマーとともに、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）を使用する。ここでは公知の酸架橋剤を有効に使用することができる。

好ましくは、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

## 【 0 0 3 9 】

更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0040】

また、分子内にベンゼン環を2個以上有し、窒素原子を含まないフェノール化合物も好ましい。

## 【0041】

特に好ましい(B)成分としては、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらに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、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を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。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

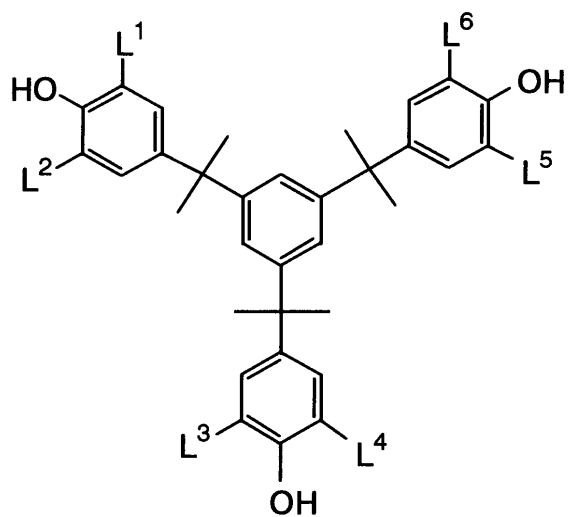
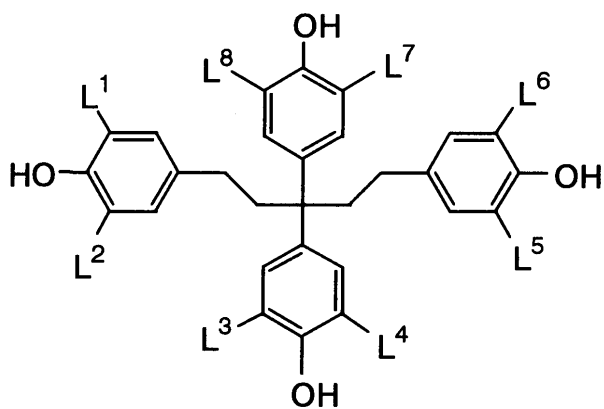
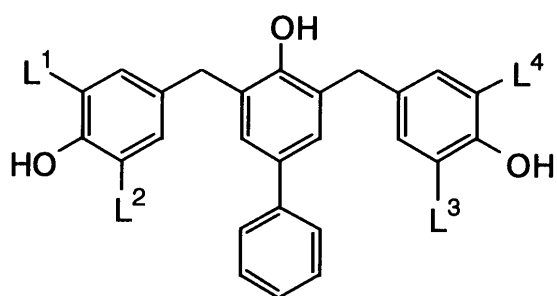
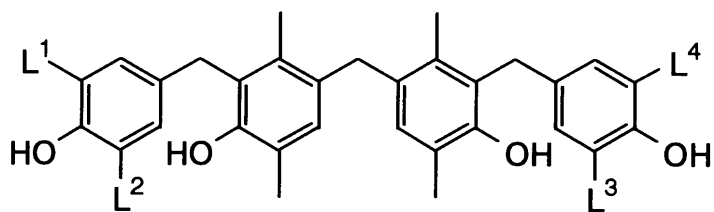
10

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。

## 【0042】

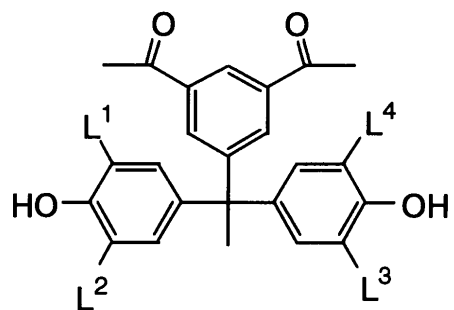
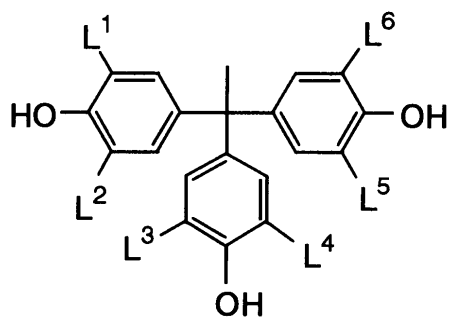
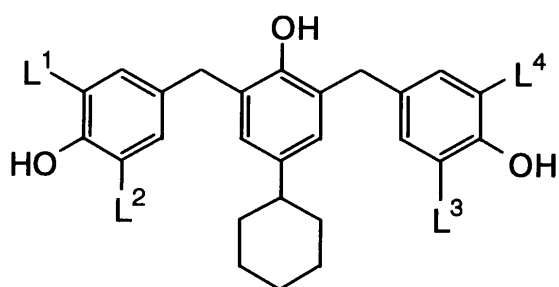
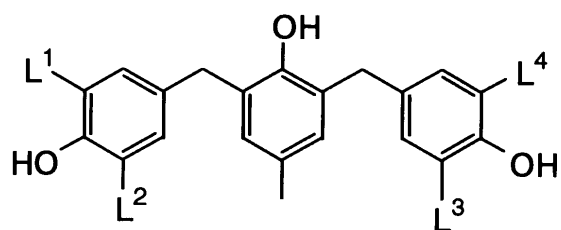
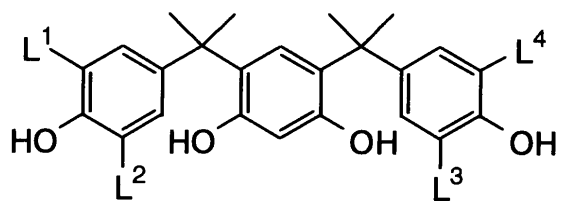
## 【化11】



【 0 0 4 3 】

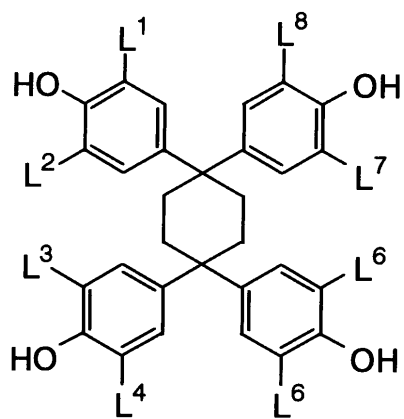
【 化 1 2 】



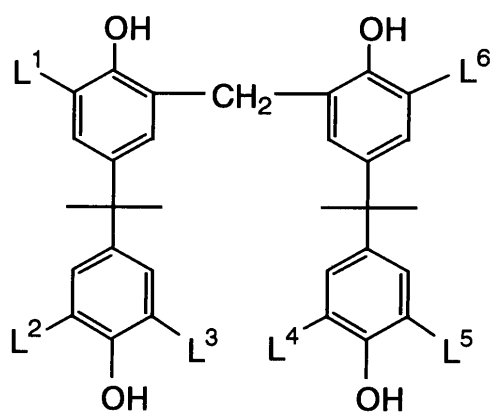


【 0 0 4 4 】

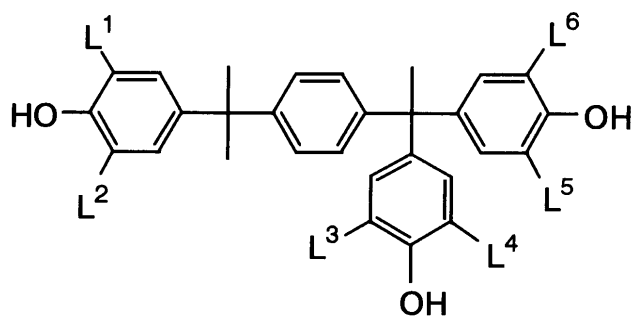
【 化 1 3 】



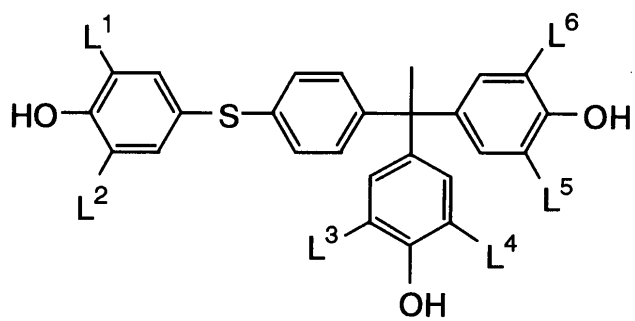
10



20



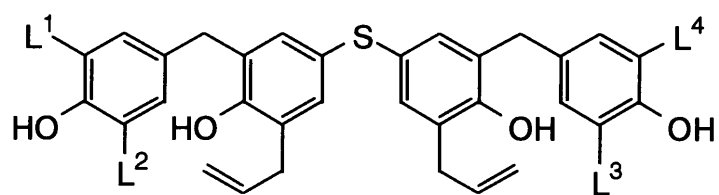
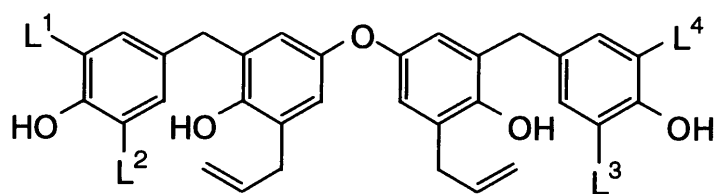
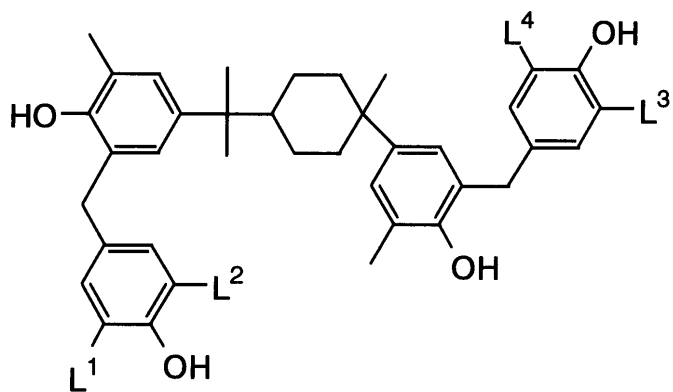
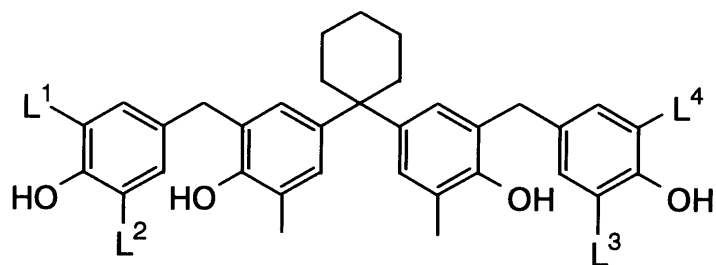
30



40

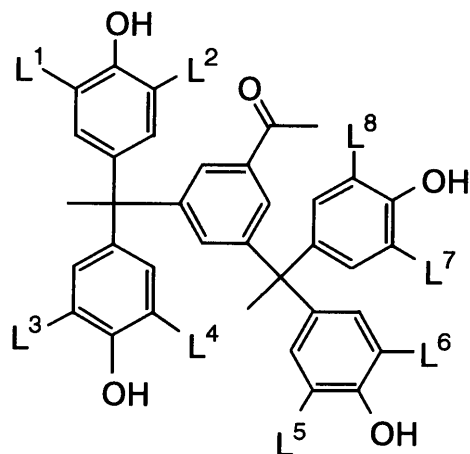
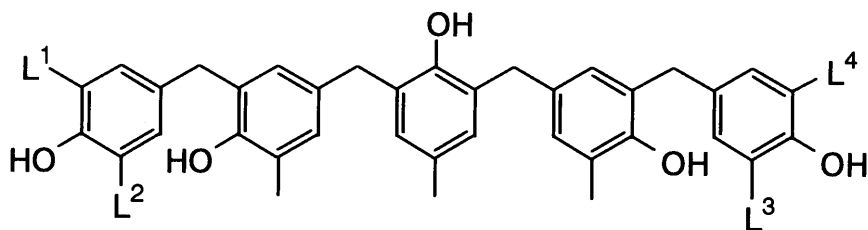
【 0 0 4 5 】

【 化 1 4 】

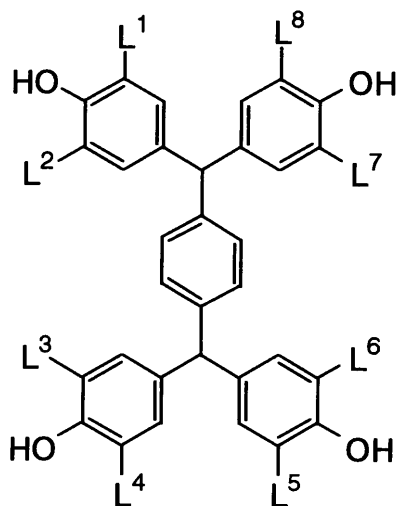


【 0 0 4 6 】

【 化 1 5 】



10



20

30

## 【 0 0 4 7 】

(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

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、特開平7-64285号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 4 8 】

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。

50

具体的には、EP 632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。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。

【0049】

好ましい架橋剤の例として、更に以下の(i) 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、及び  
(ii) エポキシ化合物を挙げることができる。

10

【0050】

(i) 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しては、EP 0,133,216A、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP 0,212,482Aに開示されたアルコキシ置換化合物等が開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離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メラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

20

【0051】

(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0052】

架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~65重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、65重量%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。

30

【0053】

本発明において、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。例えば、上記のフェノール誘導体に加え、他の架橋剤、例えば上述の(i)、(ii)等を併用する場合、上記のフェノール誘導体と他の架橋剤の比率は、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。

【0054】

40

(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酸化合物(酸発生剤)

本発明に使用される(C)成分の酸発生剤は、公知の酸発生剤を幅広く使用することができる。これらの酸発生剤としては、特開2002-6500号、特開2002-14470号、EP 1117004A、EP 1109066Aに記載されている化合物を挙げることができる。

好ましくは、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

50

、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

本発明で使用される（Ｃ）成分の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対して、１～３０重量％が好ましく、２～２０重量％がより好ましく、３～１８重量％が特に好ましい。本発明において、（Ｃ）成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

#### 【００５５】

（４）本発明で使用される（Ｄ）成分の含窒素塩基性化合物

本発明のネガ型レジスト組成物には、必須成分として含窒素有機塩基性化合物が用いられるが、公知の化合物を用いることができ、例えば、特開２００２－６５００号、ＥＰ１１１７００４Ａ、ＥＰ１１０９０６６Ａに記載の含窒素有機塩基性化合物を挙げることができる。

好ましくは、グアニジン、１，１－ジメチルグアニジン、１，１，３，３－テトラメチルグアニジン、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－ジメチルアミノピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、２－ジエチルアミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、２－アミノ－３－メチルピリジン、２－アミノ－４－メチルピリジン、２－アミノ－５－メチルピリジン、２－アミノ－６－メチルピリジン、３－アミノエチルピリジン、４－アミノエチルピリジン、３－アミノピロリジン、ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペリジン、４－アミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ピペリジノピペリジン、２－イミノピペリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、ピラゾール、３－アミノ－５－メチルピラゾール、５－アミノ－３－メチル－１－ｐ－トリルピラゾール、ピラジン、２－（アミノメチル）－５－メチルピラジン、ピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－ピラゾリン、３－ピラゾリン、Ｎ－アミノモルフォリン、Ｎ－（２－アミノエチル）モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノン－５－エン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【００５６】

本発明で用いられる含窒素塩基性化合物は、単独であるいは２種以上組み合わせて用いることができる。含窒素塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常０．００１～１０重量％、好ましくは０．０１～５重量％である。

#### 【００５７】

さらに本発明においては、他の成分として染料、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。これらの化合物については、いずれも特開２００２－６５００号に記載のそれぞれの化合物を挙げることができる。

#### 【００５８】

また、本発明のネガレジスト組成物に使用される溶剤としては、同じく特開２００２－６５００号に記載の溶剤類を挙げることができる。

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、３－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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが好ましい。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。

レジスト組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し固形分濃度として、３～４０重量％溶解することが好ましい。より好ましくは５～３０重量％、更に好ましくは７～２０重量％である。

10

20

30

40

50

## 【0059】

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0.05～4.0 μmが好ましい。

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。さら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。これらの反射防止膜としては、特開2002-6500号に記載の反射防止膜を使用することができる。

## 【0060】

本発明のネガ型レジスト組成物の使用形態を次に説明する。

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（例えばシリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板、窒化シリコン基板、窒化チタン基板、酸化クロム基板等）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、次に放射線又は活性光線を光源として、直接又はマスクを介して照射を行い、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。ここで光源としては、好ましくは波長150～250 nmの光（具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F2エキシマレーザー（157 nm）、電子線、X線が挙げられ、本発明では特に電子線、X線を露光光源とする装置が最も好ましく用いられる。

## 【0061】

本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、公知の現像液を用いることができ、例えば、特開2002-6500号に記載の現像液を挙げることができる。

## 【0062】

## 【実施例】

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

## 【0063】

## 1. 構成素材の合成例

（1）（A）成分のアルカリ可溶性樹脂

合成例1（樹脂例（A2-7）の合成）

4-アセトキシスチレン3.9 g（0.024 mol）、4-メトキシスチレン0.8 g（0.006 mol）を1-メトキシ-2-プロパノール30 ml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）50 mg、4-アセトキシスチレン9.1 g（0.056 mol）、4-メトキシスチレン1.9 g（0.014 mol）の1-メトキシ-2-プロパノール70 ml溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤50 mg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1 L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100 ml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）11.6 gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポリスチレン換算）で5,500、分散度（Mw/Mn）で1.45であった。

以下、同様にして下記表1に示した本発明（A）の樹脂を合成した。

## 【0064】

（2）（B）成分の架橋剤の合成

〔HM-1〕の合成

1-〔4-メチル-2-（4-ヒドロキシフェニル）エチル〕-4-〔4-（ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン20 g（本州化学工業（株）製Tri-s-P-A）を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60 mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メ

10

20

30

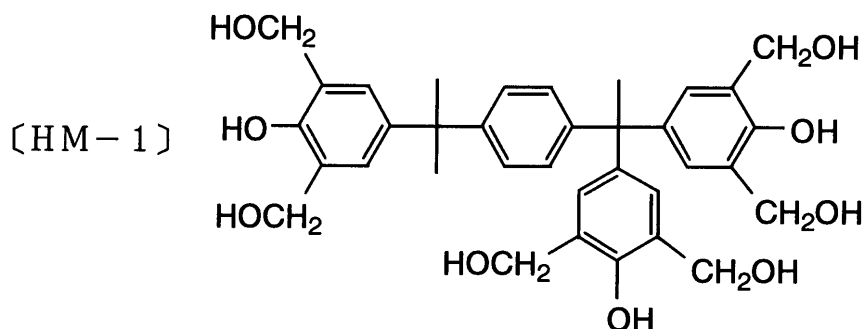
40

50

タノール 30 ml より再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末 20 g を得た。純度は 92 % であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0065】

【化16】



10

【0066】

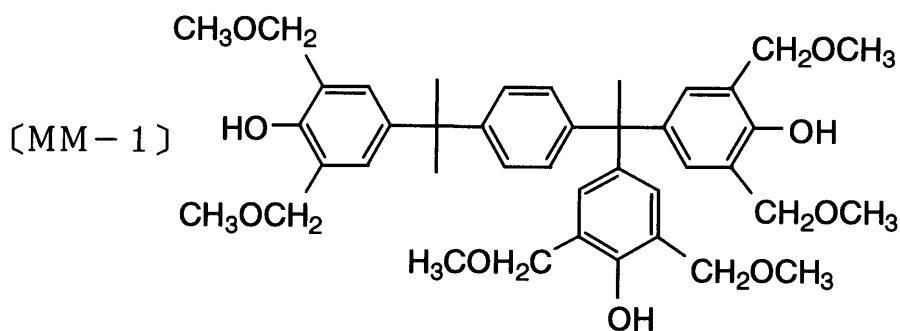
〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20 g を 1 リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸 1 ml を加え、12 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム 2 g を加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル 300 ml を加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体 22 g を得た。純度は 90 % であった（液体クロマトグラフィー法）。

20

【0067】

【化17】



30

【0068】

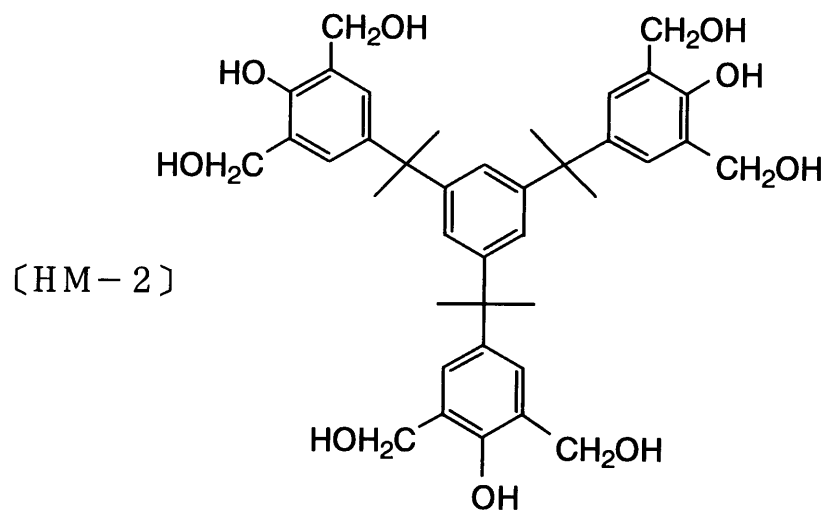
さらに、同様に以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0069】

【化18】

40

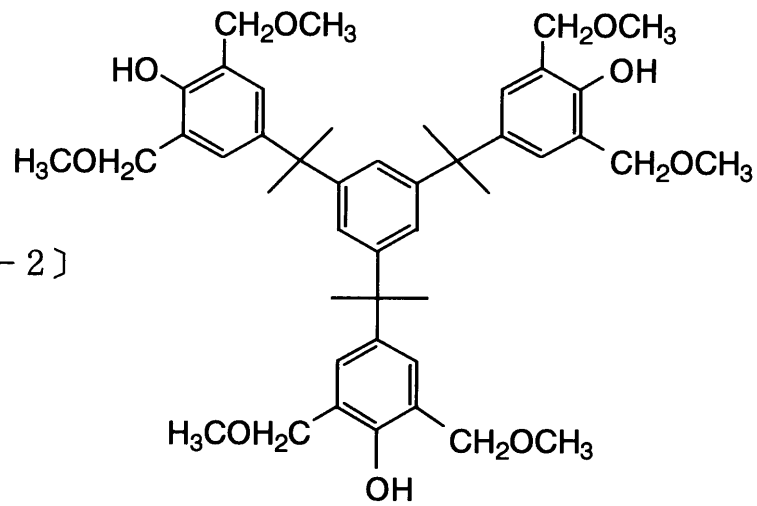




【 0 0 7 0 】

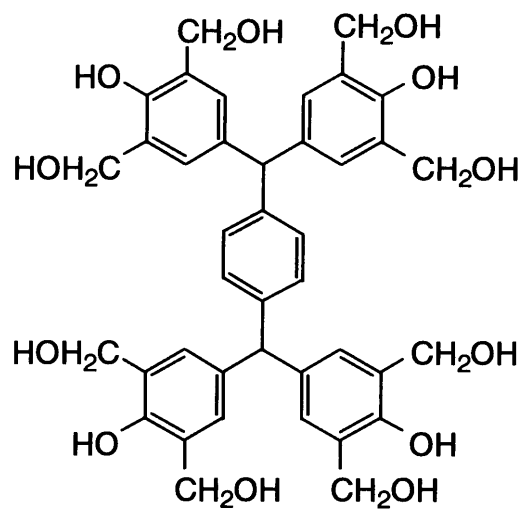
【 化 1 9 】

〔MM-2〕



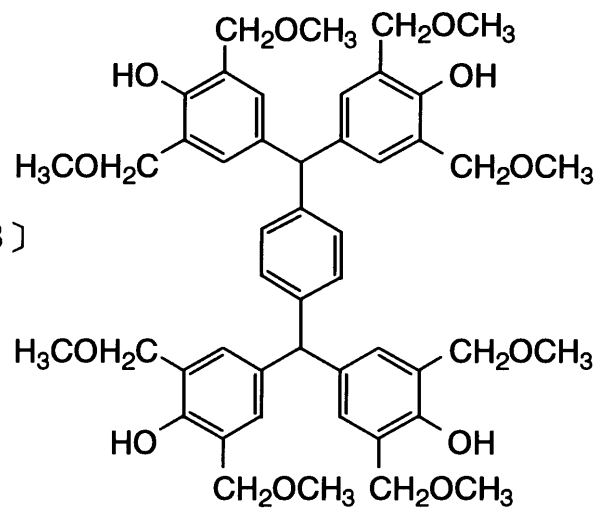
10

〔HM-3〕



20

〔MM-3〕

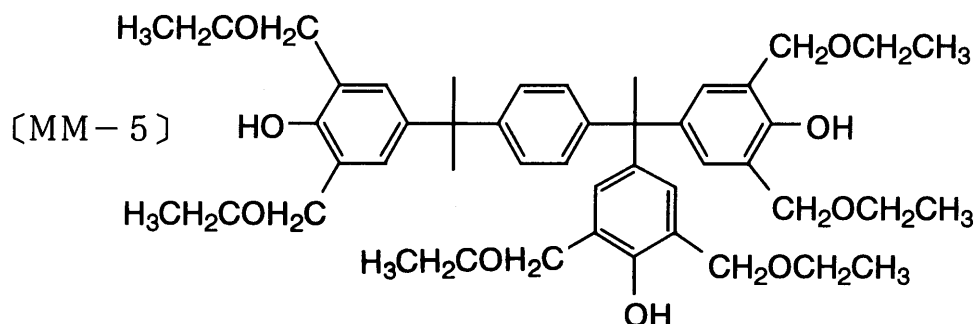
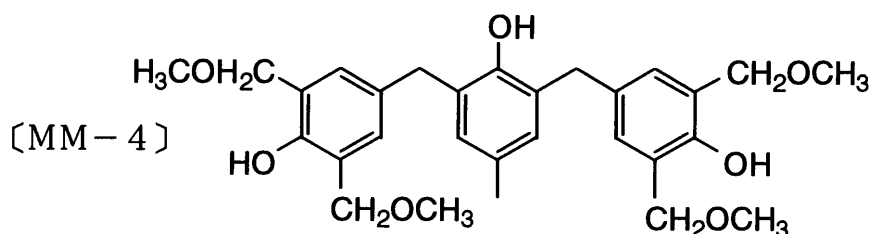
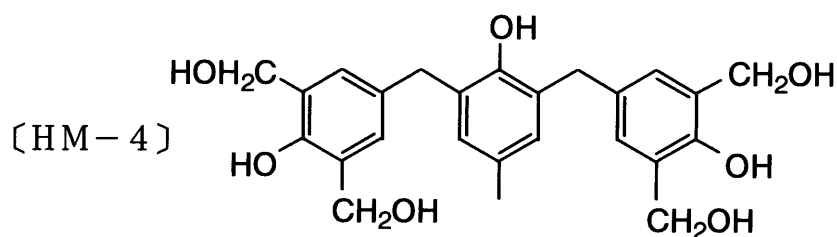


30

40

【 0 0 7 1 】

【 化 2 0 】



## 【 0 0 7 2 】

## 2. 実施例

## 〔実施例 1〕

(1) ネガレジストの調製および塗設

(A-1) 成分として、樹脂 A 1 - 1 (日本曹達 (株) 製、 $M_w = 6000$ 、分散度 = 1.15) : 0.60 g、

(A-2) 成分として、樹脂 A 2 - 7 (上記合成例) : 0.10 g

(B) 成分として、架橋剤 MM - 1 (上記合成例) : 0.25 g

(C) 成分として酸発生剤 C - 1 (下記) : 0.05 g

(D) 成分として D - 1 (下記) 0.005 g

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 6.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.0 g の混合溶剤に溶解させ、これ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  $\mu\text{m}$  口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を 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  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。

## 【 0 0 7 3 】

(2) ネガ型レジストパターンの作製

このレジスト膜に、電子線描画装置 ((株) 日立製作所製 HL 750、加速電圧 50 KeV) を用いて、パターン照射を行った。照射後に、110、90 秒ホットプレート上で加熱し、2.38 重量 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶

10

20

30

40

50

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、現像欠陥について評価した。

#### 【0074】

##### (2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察した。0.15 $\mu$ m(ライン:スペース=1:1)を解像するときの露光量(電子線照射量)を感度とした。

#### 【0075】

##### (2-2) 解像力

上記の感度を示す露光量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。 10

##### (2-3) パターン形状

上記の感度を示す露光量における0.15 $\mu$ mラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察した。矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価とした。

##### (2-4) ラインエッジラフネス

上記の感度を示す照射量における0.15 $\mu$ mラインパターンの長さ方向50 $\mu$ mにおける任意の30点について線幅を測定し、そのバラツキを3で評価した。

##### (2-5) 現像欠陥

得られたウェハを光学顕微鏡観察し、ウェハ上の欠陥の数を求めた。具体的には、上記の方法で塗布、露光、現像、リンス処理を行ったサンプルを、KLA-2112(KLAテンコール(株)製)を用いて欠陥数を測定した(Threshold:12、Pixel Size:0.39)。 20

#### 【0076】

実施例1の結果は、感度:6.0 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>、解像力:0.10 $\mu$ m、パターン形状:矩形、ラインエッジラフネス:4.5nm、現像欠陥の数は7個と非常に少なく、良好であった。

#### 【0077】

##### 〔実施例2~12〕

表1に示した各成分を用い、その他は実施例1と同様にしてレジスト溶液の調整、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。 30

#### 【0078】

##### 〔比較例1〕

表1に示すように、アルカリ可溶性樹脂として、実施例1で用いたA1-1のみを用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト溶液の調整、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。

##### 〔比較例2〕

表1に示すように、アルカリ可溶性樹脂として、実施例1で用いたA2-1のみを用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト溶液の調整、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。 40

##### 〔比較例3〕

表1に示すように、アルカリ可溶性樹脂として、実施例1で用いたA1-1と、同じ(A-1)成分であるA1-2を混合して用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト溶液の調整、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。

##### 〔比較例4〕

表1に示すように、アルカリ可溶性樹脂として、実施例1で用いたA2-7と、同じ(A-2)成分であるA2-1を混合して用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト溶液の調整、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。

#### 【0079】

##### 【表1】

表 1

実施例	(A-1) 樹脂	(A-2)樹脂	(C)成分 酸発生剤	(B)成分 架橋剤	(D)成分 含窒素化合物	界面 活性剤 (0.001g)
1	A1-1 0.60g Mw=6000 Mw/Mn=1.15	A2-7 0.10g Mw=5500 x/y=80/20 Mw/Mn=1.45	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
2	A1-1 0.55g Mw=4000 Mw/Mn=1.08	A2-1 0.15g Mw=5000 Mw/Mn=1.10	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
3	A1-2 0.40g Mw=4500 Mw/Mn=1.25	A2-2 0.30g Mw=3000 Mw/Mn=1.22	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-2 0.003g	W-1
4	A1-5 0.55g Mw=5500 Mw/Mn=1.35	A2-8 0.15g Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=1.53	C-2 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
5	A1-6 0.20g Mw=4000 Mw/Mn=1.13	A2-7 0.50g Mw=3000 x/y=95/5 Mw/Mn=1.35	C-1 0.05g	MM-2 0.25g	D-2 0.003g	W-1
6	A1-1 0.60g Mw=6000 Mw/Mn=1.15	A2-12 0.10g Mw=5000 x/y=90/10 Mw/Mn=1.18	C-1 0.05g	MM-3 0.25g	D-2 0.004g	W-1
7	A1-1 0.40g Mw=6000 Mw/Mn=1.15	A2-13 0.30g Mw=7000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.24	C-3 0.05g	MM-4 0.30g	D-3 0.004g	W-1
8	A1-7 0.50g Mw=5000 x/y=90/10 Mw/Mn=1.28	A2-5 0.20g Mw=4500 Mw/Mn=1.45	C-3 0.05g	MM-5 0.30g	D-1 0.005g	W-2
9	A1-8 0.30g Mw=7500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.50	A2-11 0.40g Mw=3000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.65	C-2 0.05g	MM-1 0.25g	D-3 0.004g	W-2
10	A1-10 0.25g Mw=3500 x/y=70/30 Mw/Mn=1.65	A2-9 0.45g Mw=4500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.15	C-3 0.05g	MM-2 0.25g	D-1 0.005g	W-2
11	A1-11 0.55g Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=1.25	A2-1 0.15g Mw=5000 Mw/Mn=1.10	C-1 0.05g	MM-5 0.25g	D-2 0.003g	W-2
12	A1-15 0.45g Mw=6500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.10	A2-1 0.25g Mw=5000 Mw/Mn=1.10	C-1 0.05g	MM-4 0.25g	D-3 0.004g	-

10

20

【 0 0 8 0 】

30

【 表 2 】

表 1(続き)

比較例	(A-1) 樹脂	(A-2)樹脂	(C)成分 酸発生剤	(B)成分 架橋剤	(D)成分 含窒素化合物	界面 活性剤 (0.001g)
1	A1-1 0.60g Mw=6000 Mw/Mn=1.15	-	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
2	-	A2-1 0.15g Mw=5000 Mw/Mn=1.10	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
3	A1-1 0.50g Mw=6000 Mw/Mn=1.15 A1-2 0.20g Mw=4500 Mw/Mn=1.25	-	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1
4	-	A2-7 0.10g Mw=5500 x/y=80/20 Mw/Mn=1.45 A2-1 0.15g Mw=5000 Mw/Mn=1.10	C-1 0.05g	MM-1 0.25g	D-1 0.005g	W-1

40

【 0 0 8 1 】

50

表 1 で使用した酸発生剤は以下のものを用いた。

C - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

C - 2 : 4, 4 - ジ - t - アミルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート

C - 3 : N - ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシフタルイミド

【 0 0 8 2 】

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）。

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

D - 2 : 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール

D - 3 : 4 - ジメチルアミノピリジン

【 0 0 8 3 】

界面活性剤は以下を表す。

W - 1 : メガファアック F176（大日本インキ（株）製）

W - 2 : シロキサンポリマー KP341（信越化学（株）製）

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表 2

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状 (3段階評価)	ラインエッジラフネス (nm)	現像欠陥 (個)
実施例 1	6.0	0.10	矩形	4.5	7
実施例 2	5.0	0.11	矩形	5.5	4
実施例 3	6.5	0.11	ややテーパー	4.0	9
実施例 4	6.5	0.10	矩形	6.0	3
実施例 5	4.5	0.10	矩形	4.5	8
実施例 6	5.0	0.10	矩形	5.5	7
実施例 7	5.5	0.09	矩形	5.0	6
実施例 8	5.5	0.11	矩形	5.0	6
実施例 9	5.0	0.10	矩形	4.0	5
実施例 10	6.0	0.10	矩形	4.5	10
実施例 11	5.0	0.10	矩形	5.5	9
実施例 12	5.5	0.11	矩形	5.0	4
比較例 1	5.0	0.12	矩形	11.5	125
比較例 2	9.0	0.14	ややテーパー	13.0	3
比較例 3	5.5	0.12	矩形	10.5	95
比較例 4	10.5	0.15	ややテーパー	12.5	7

【 0 0 8 5 】

表 2 から、本発明の組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、現像欠陥特性に優れ、良好な性能を有していることがわかる。

【 発明の効果 】

本発明により、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、現像欠陥特性に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 阿出川 豊  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 白川 浩司  
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 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開2000-089459(JP,A)  
特開2002-049151(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- G03F 7/004 -7/18  
C08F 12/22  
H01L 21/027