

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3989149号
(P3989149)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int.C1.

F 1

G03F 7/038 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)G03F 7/038 601
H01L 21/30 502R

請求項の数 13 (全 80 頁)

(21) 出願番号 特願平11-358022
 (22) 出願日 平成11年12月16日(1999.12.16)
 (65) 公開番号 特開2001-174995(P2001-174995A)
 (43) 公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)
 審査請求日 平成16年11月18日(2004.11.18)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 重量平均分子量が3,000を超える、1,000,000以下であるアルカリ可溶性樹脂

(2) 酸により架橋する架橋剤、及び

(3) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物
 を含有する化学增幅系ネガ型レジスト組成物において、

該アルカリ可溶性樹脂が下記条件(a)および(b)を満たし、

(a) 炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること 10

(b) 該芳香環の電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成り立つこと

【数1】

(式1)

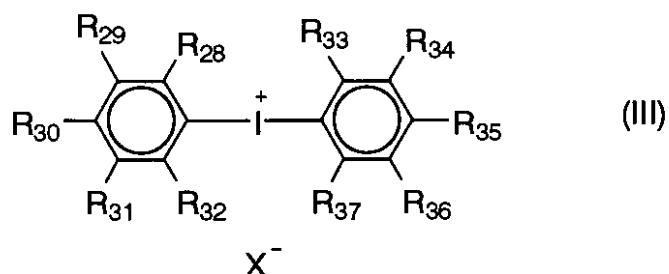
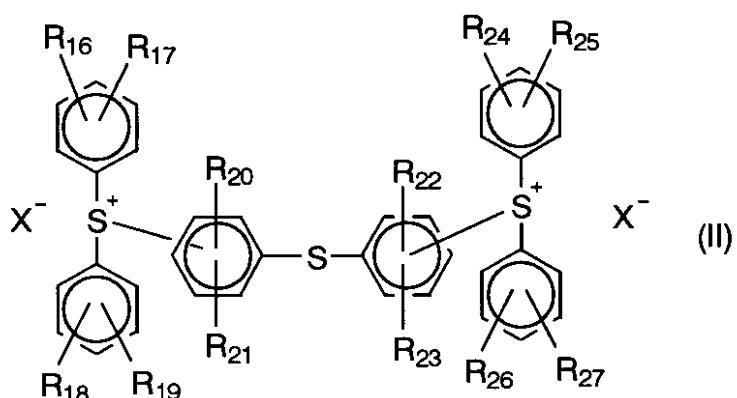
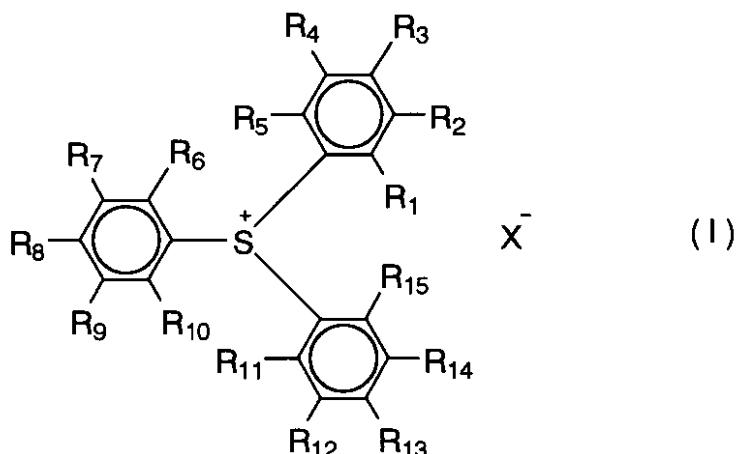
$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{one}} \geq 10$$

(ここで、Nは、電子総数を表し、N_{one}は該置換基としての炭素数1以上12以 20

下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。)、

該電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式(I)～一般式(III)のいずれかで表わされる化合物であることを特徴とする電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【化3】



一般式(I)～(III)において、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇あるいはR₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

X⁻は、

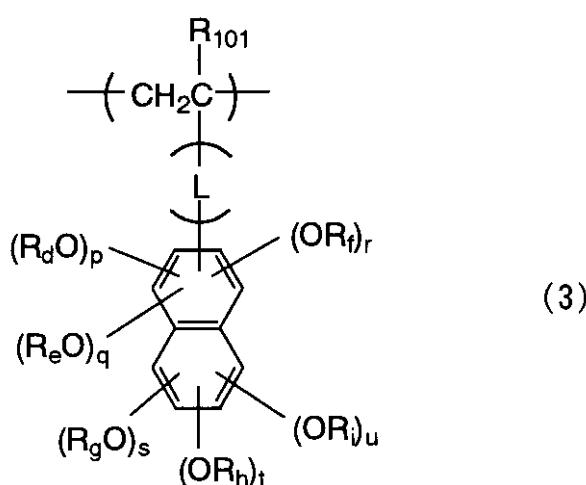
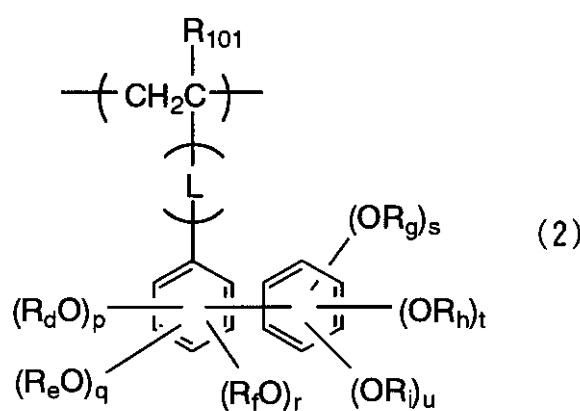
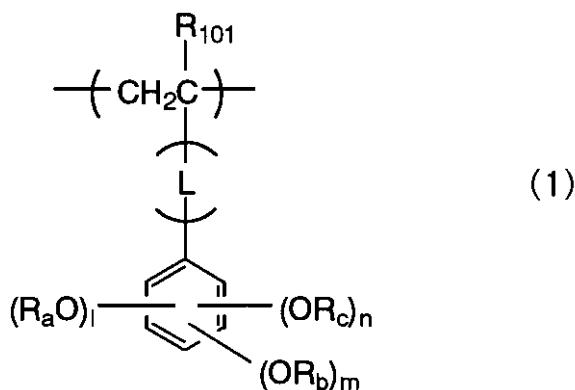
少なくとも1個のフッ素原子、
少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシリル基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【請求項2】

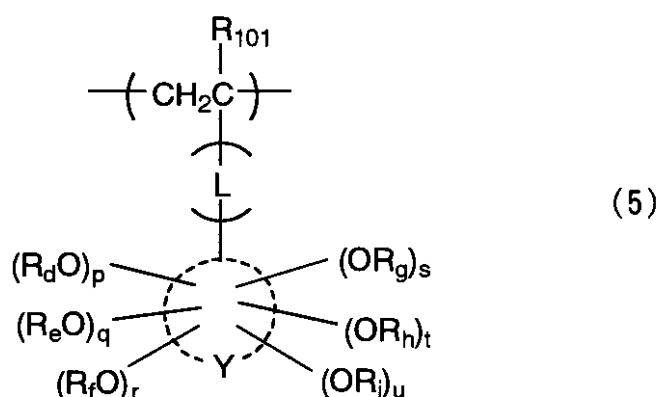
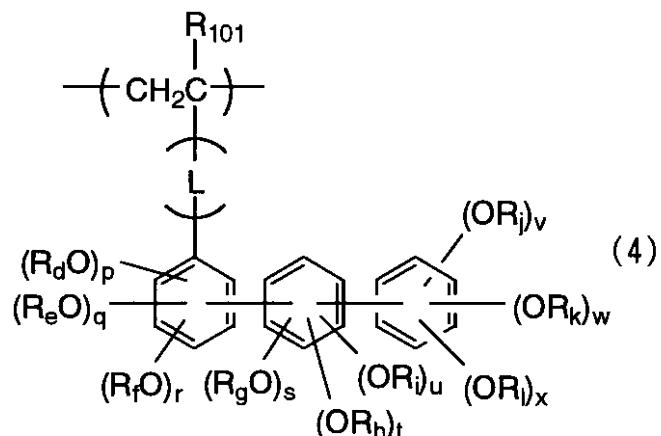
アルカリ可溶性樹脂が、以下の一般式(1)～(5)のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも一つを構成成分として有することを特徴とする請求項1記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【化1】

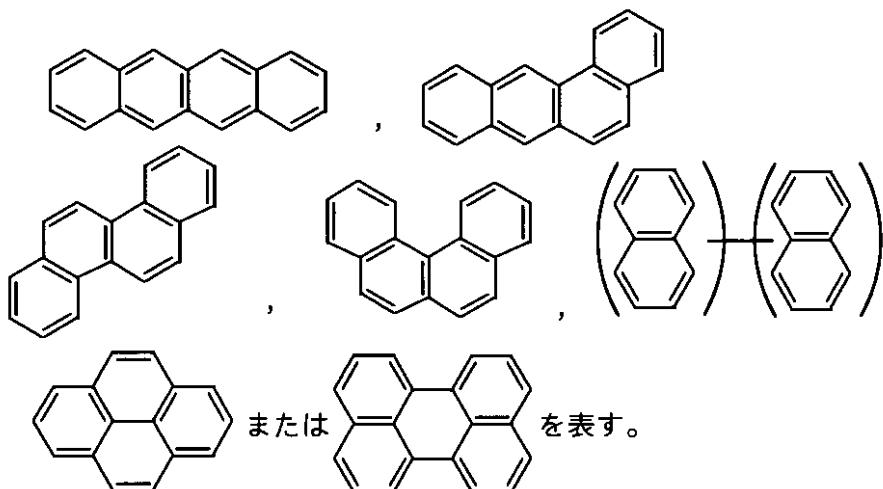


40

【化 2 】



は、  ,  , 



一般式(1)～(5)において、 R_{101} は、水素原子あるいはメチル基を表す。

L は二価の連結基を表す。 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l はそれぞれ独立に、炭素数 1 から 12 の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数 2~4 以下の 5 員以上の環を形成しても良い。

$l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0～3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

【請求項 3】

酸により架橋する架橋剤が分子内にベンゼン環を1個から6個有するフェノール誘導体であり、分子量は1500以下、ヒドロキシメチル基及び/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原子団に結合していることを特徴とする請求項1または2記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項4】

アルカリ可溶性樹脂の分子量分布が1.0~1.5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電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項5】

フッ素及び/又はシリコンを含有する界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項6】

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項7】

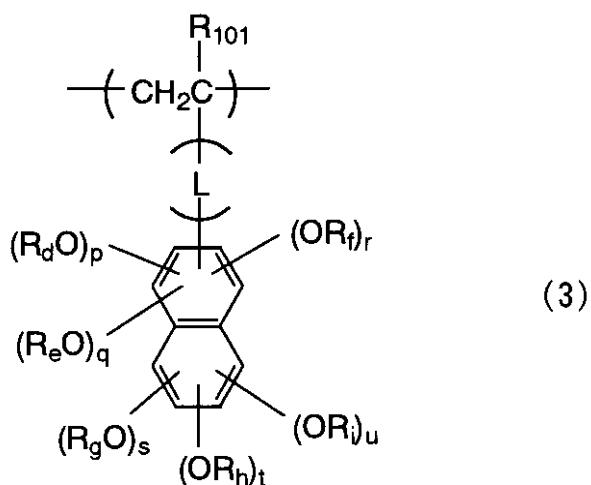
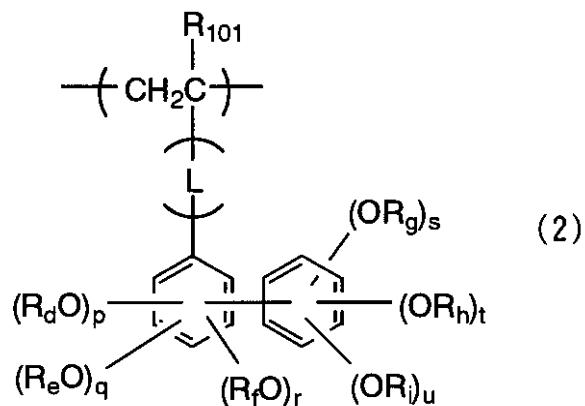
(1) 重量平均分子量が3,000を超える、1,000,000以下であるアルカリ可溶性樹脂、

(2) 酸により架橋する架橋剤、及び、

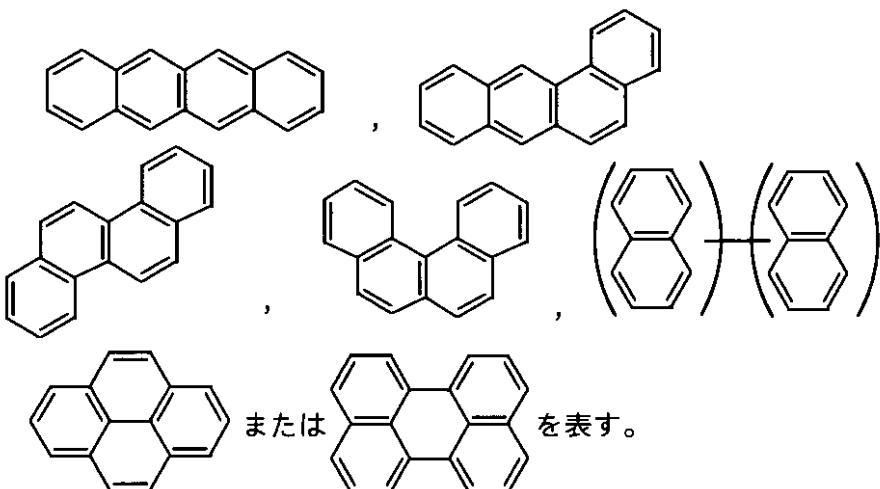
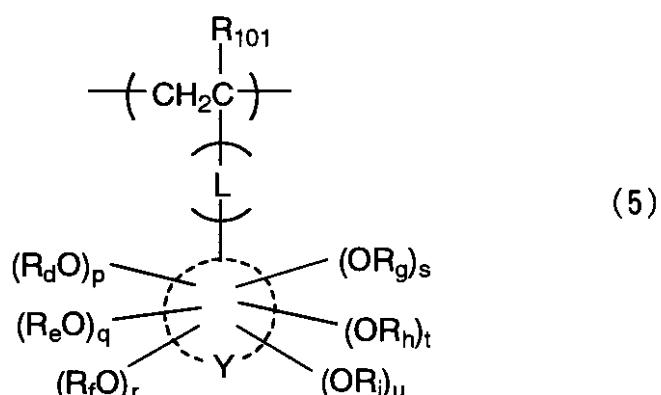
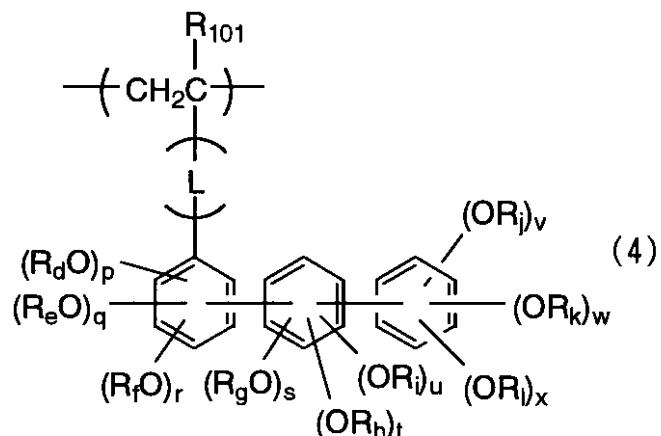
(3) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学增幅系ネガ型レジスト組成物において、

該アルカリ可溶性樹脂が、ヒドロキシスチレン単位を含有し、以下の一般式(2)~(5)のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも一つを構成成分として有することを特徴とする電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【化10】



【化 2 】



一般式(2)～(5)において、 R_{101} は、水素原子あるいはメチル基を表す。

L は二価の連結基を表す。Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rl はそれぞれ独立に、炭素数 1 から 12 の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数 2 4 以下の 5 品以上の環を形成しても良い。

p,q,r,s,t,u,v,w,xは0～3までの整数を表し、 $p+q+r=0,1,2,3$ 、 $s+t+u=0,1,2,3$ 、 $v+w+x=0,1,2,3$ を満たす。

【請求項 8】

酸により架橋する架橋剤が分子内にベンゼン環を1個から6個有するフェノール誘導体であり、分子量は1500以下、ヒドロキシメチル基及び/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原子團に結合していることを特徴とする請求項7記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

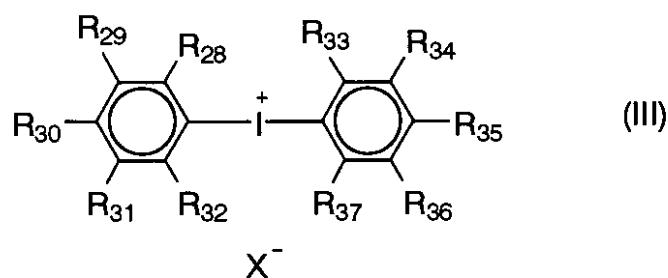
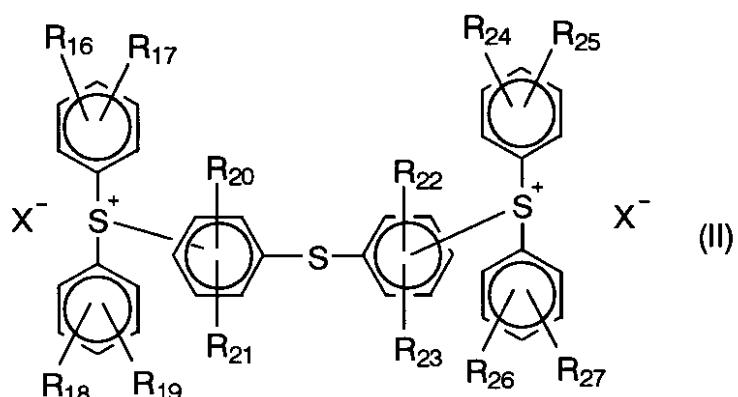
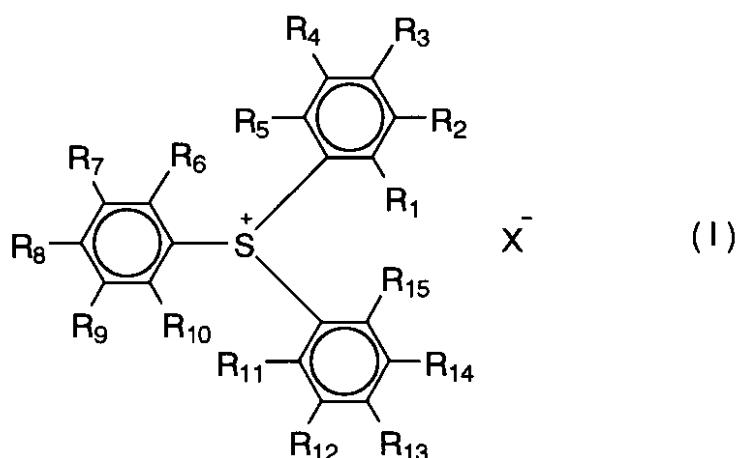
【請求項9】

アルカリ可溶性樹脂の分子量分布が1.0~1.5であることを特徴とする請求項7または8に記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項10】

電子線またはX線で酸を発生する化合物が下記一般式(I)~一般式(III)のいずれかで表わされる化合物であることを特徴とする請求項7~9のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【化3】



一般式(I)~(III)において、R₁~R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状

、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は -S-R₃₈ 基を表す。R₃₈ は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁ ~ R₁₅、R₁₆ ~ R₂₇ あるいは R₂₈ ~ R₃₇ のうち、2 つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される 1 種又は 2 種以上を含む環を形成していてもよい。

X⁻ は、

少なくとも 1 個のフッ素原子、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

から選択された少なくとも 1 種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【請求項 1 1】

フッ素及び / 又はシリコンを含有する界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の電子線または X 線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項 1 2】

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載の電子線または X 線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の電子線または X 線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜に電子線または X 線を照射、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】

【0 0 0 1】

【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ォト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、エキシマレーザー光を含む、X 線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に電子線または X 線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 LSI などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光 (XeCl, KrF, ArF など) が検討されるまでになってきている。更に、電子線または X 線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0 0 0 3】

特に電子線または X 線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、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望ま

10

20

30

40

50

れている。

電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程でエネルギーを放出し、レジスト材料を感光させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少くなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

また、X線リソグラフィーも同様の問題を有する。

【0004】

従来より、化学增幅型ネガレジストについては種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。特開平8-152717号公報には部分アルキルエーテル化されたポリビニルフェノールが、特開平6-67431号公報、特開平10-10733号公報には、ビニルフェノールとスチレンの共重合体が、特許2505033号公報にはノボラック樹脂が、特開平7-311463号公報、特開平8-292559号公報には単分散ポリビニルフェノールがそれぞれ開示されているが、これらのアルカリ可溶性樹脂では、電子線またはX線照射下での感度と解像性、レジスト形状の特性を両立しうるものではなかった。

また、従来より、化学增幅型ネガレジストについては種々の電子線またはX線により酸を発生する化合物が提案してきた。特公平8-3635号公報には有機ハロゲン化合物が、特開平2-150848号公報、特開平6-199770号公報にヨードニウム塩、スルホニウム塩が、特開平2-52348号公報、特開平4-367864号公報、特開平4-367865号公報にC1、Brを含有する酸発生剤が、特開平4-210960号公報、特開平4-217249号公報にジアゾジスルホン、ジアゾスルホン化合物、特開平4-226454号公報にトリアジン化合物、特開平3-87746号公報、特開平4-291259号公報、特開平6-236024号公報、US-5344742号明細書にスルホネート化合物がそれぞれ開示されているが、これらの酸発生剤では電子線またはX線照射下での感度と解像性・レジスト形状のトレードオフを克服できるものではなかった。

さらに、架橋剤についても、従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられているが、これらの架橋剤は熱に対して不安定であり、レジスト液として時の保存安定性に問題があり、更に電子線またはX線照射下での高感度と高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を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、電子線またはX線を使用するミクロファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することであり、電子線またはX線の使用に対して感度と解像性・レジスト形状の特性を満足する電子線またはX線用ネガ型化学增幅系レジスト組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は以下によって達成された。

(1.)

(1) 重量平均分子量が3,000を超える、1,000,000以下のアルカリ可溶性樹脂

(2) 酸により架橋する架橋剤、及び

(3) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学增幅系ネガ型レジスト組成物において、

該アルカリ可溶性樹脂が下記条件(a)および(b)を満たすことを特徴とする電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

(a) 炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること

10

20

30

40

50

(b) 該芳香環の 電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成り立つこと

【0007】

【数2】

(式1)

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{ lone}} \geq 10$$

【0008】

10

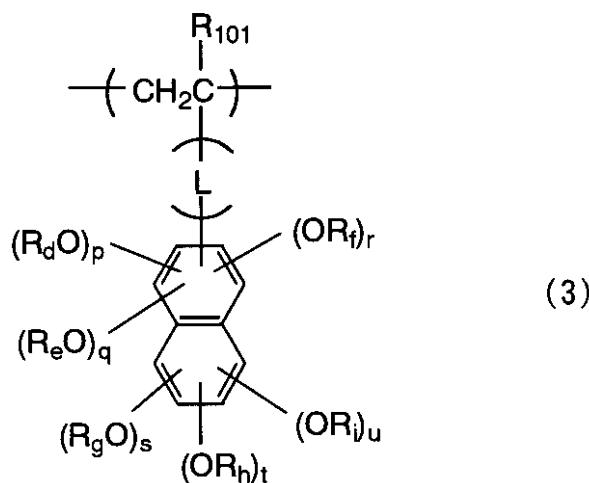
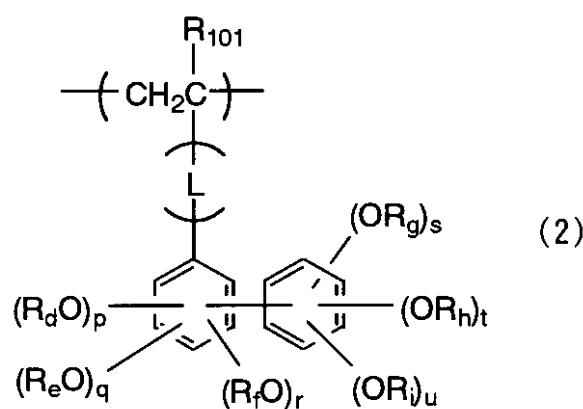
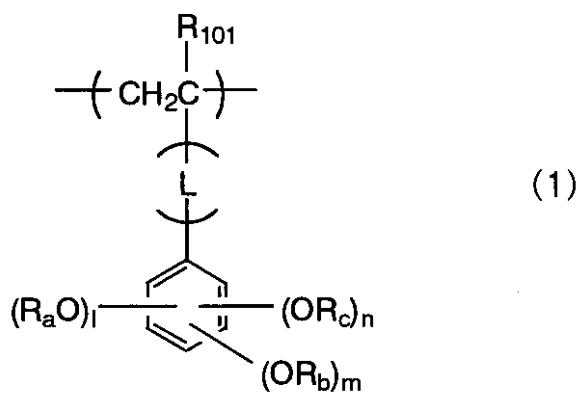
(ここで、 $N\pi$ は、電子総数を表し、 $N_{\text{ lone}}$ は該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。)

(2.) アルカリ可溶性樹脂が、以下の一般式(1)～(5)で表される繰り返し単位の少なくとも一つを構成成分として有することを特徴とする上記(1.)記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【0009】

【化4】

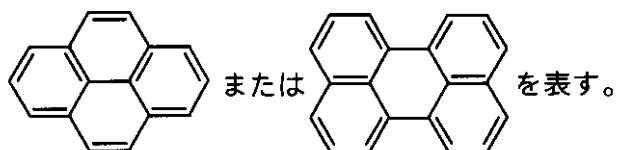
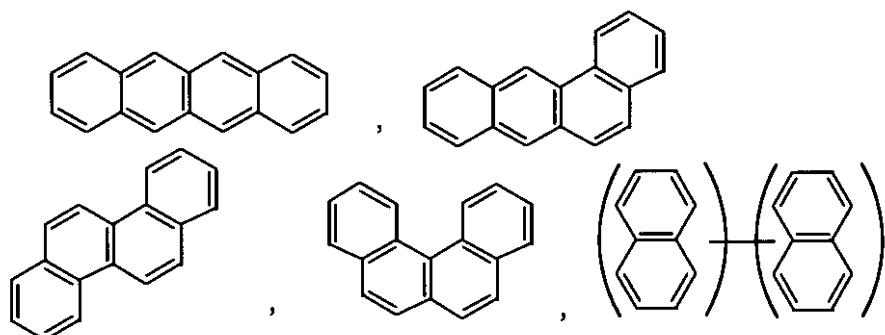
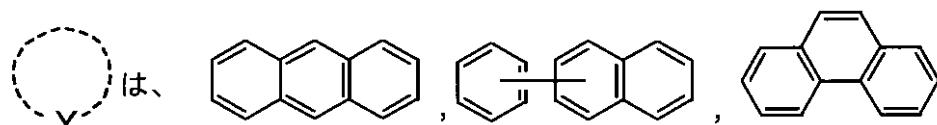
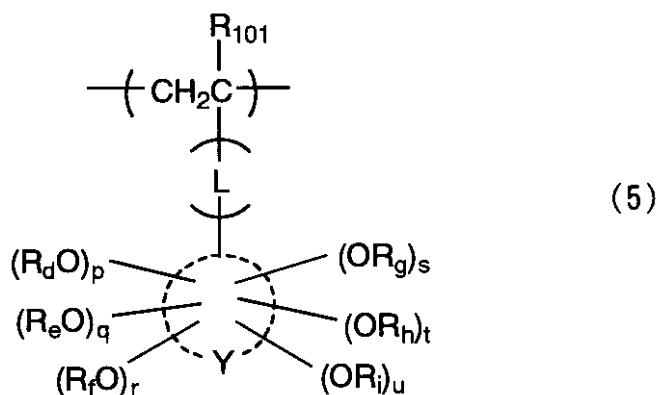
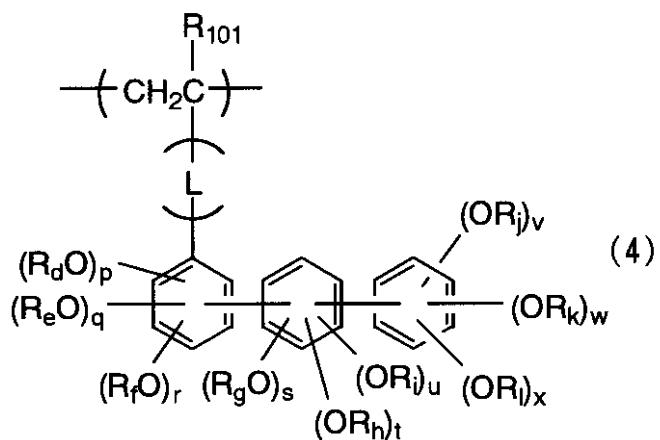
20



【 0 0 1 0 】

【 化 5 】

40



【 0 0 1 1 】

一般式 (1) ~ (5) において、 R_{101} は、水素原子あるいはメチル基を表す。 L は二価の連結基を表す。 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j, R_k, R_l$ はそれぞれ独立に、炭素数 1 から 12 の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数 2~4 以下の 5 員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は 0~3 までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3, p+q+r=0, 1, 2, 3, s+t+u=0, 1, 2, 3, v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

(3.) 酸により架橋する架橋剤が分子内にベンゼン環を 1 個から 6 個有するフェノール誘導体であり、分子量は 1500 以下、ヒドロキシメチル基及び / 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原子団に結合していることを特徴とする上記(1.)または(2.)記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

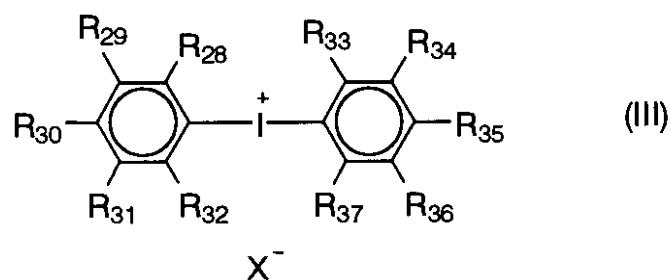
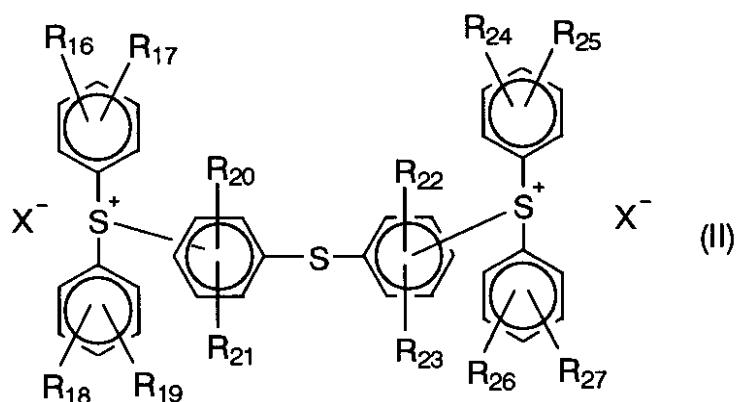
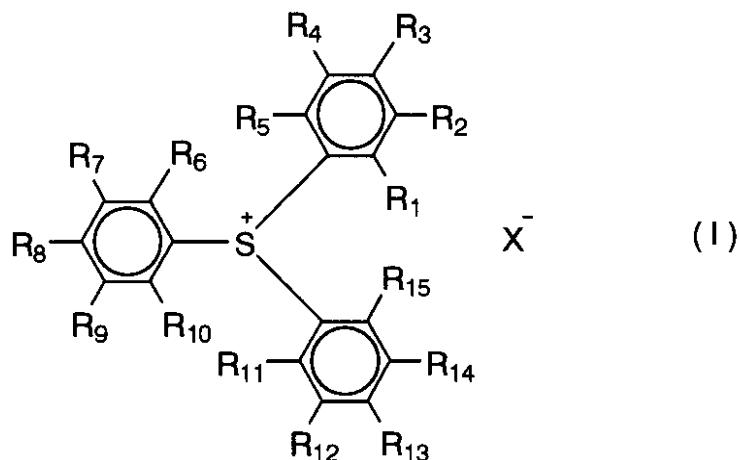
(4.) アルカリ可溶性樹脂の分子量分布が1.0~1.5であることを特徴とする上記(1.)~(3.)のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

(5.) 電子線またはX線で酸を発生する化合物が下記一般式(I)~一般式(III)で表わされる化合物であることを特徴とする上記(1.)~(4.)のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【0012】

10

【化6】



【0013】

一般式(I)~(III)において、R₁~R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ

50

ル基、ハロゲン原子、又は - S - R₃₈ 基を表す。R₃₈ は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁ ~ R₁₅、R₁₆ ~ R₂₇ あるいは R₂₈ ~ R₃₇ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

X⁻ は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

(6.) フッ素及び/又はシリコンを含有する界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1.)~(5.)のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

(7.) 溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする上記(1.)~(6.)のいずれかに記載の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の“電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物”(以下、単に“ネガ型レジスト組成物”ともいう)を構成する化合物について説明する。

【0015】

(1) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、水には不溶であり、アルカリ水溶液には可溶な樹脂(アルカリ可溶性樹脂ともいう)である。

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

【0016】

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂は、さらに下記条件(a)および(b)を満たす。

(a) 炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること。

(b) 該芳香環の電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に式(I)の関係が成り立つこと。

【0017】

ここで、N_{10n} は、電子総数を表し、N_{10n} は該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。

【0018】

特に、式(I)中の $N + (1/2)N_{\text{ione}}$ は、10~40の範囲であることが二次電子を発生しやすい構造であるため好ましい。好ましい芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビフェニル等を挙げることができ、好ましい芳香環上の置換基としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基等を挙げができる。

また、電子総数 N が10以上となる芳香環(例えばナフタレン環、アントラセン環またはフェナントレン環、ビフェニルのような芳香環)であれば、この芳香環上の置換基は非共有電子対を有さない基($N_{\text{ione}} = 0$ となる基)であっても良く、例えば、水素、飽和アルキル基などを挙げができる。

【0019】

より具体的には、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、一般式(1)~(5)で表される繰り返し単位を構成成分として有することが好ましい。

【0020】

一般式(1)~(5)において、 R_{101} は、水素原子あるいはメチル基を表す。 L は二価の連結基を表す。 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re 、 Rf 、 Rg 、 Rh 、 Ri 、 Rj 、 Rk 、 RI はそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0~3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

【0021】

Ra 、 Rb 、 Rc の例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。また、互いに連結して、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

【0022】

Rd 、 Re 、 Rf 、 Rg 、 Rh 、 Ri 、 Rj 、 Rk 、 RI の例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。 $Rd \sim Rf$ 、 $Rg \sim Ri$ 又は $Rj \sim RI$ は、ジオキソール環、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

【0023】

L の例としては、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CONH-$ などが挙げられる。

【0024】

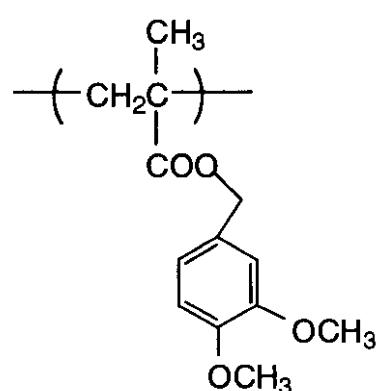
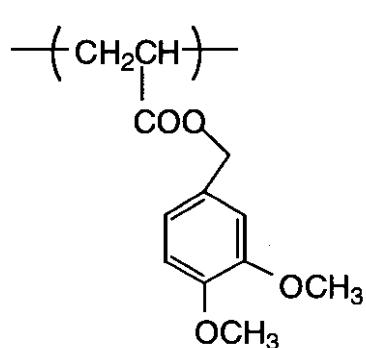
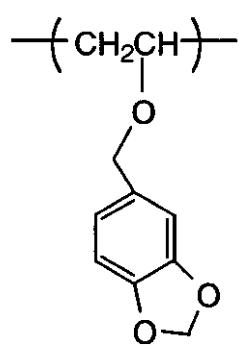
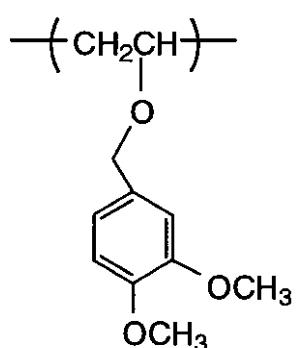
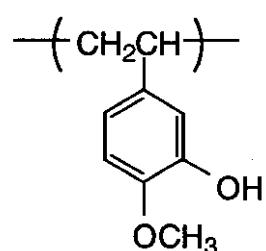
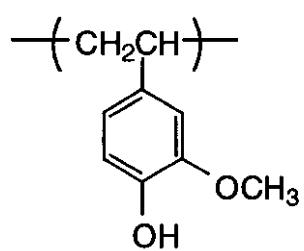
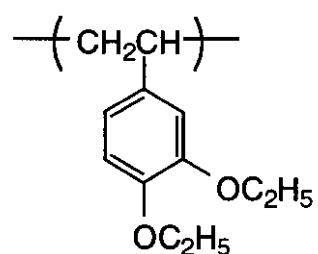
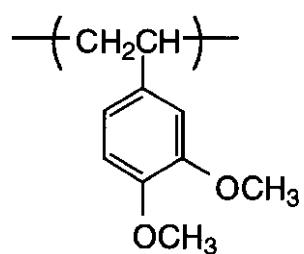
Y の表す各芳香環は、主鎖に結合する結合手、あるいは置換基に結合する結合手の位置は芳香環上のいずれでも良い。

【0025】

これらの構造の好ましい具体例を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

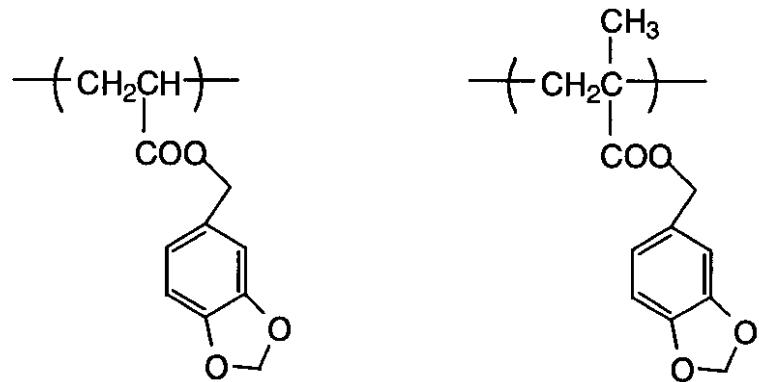
【0026】

【化7】

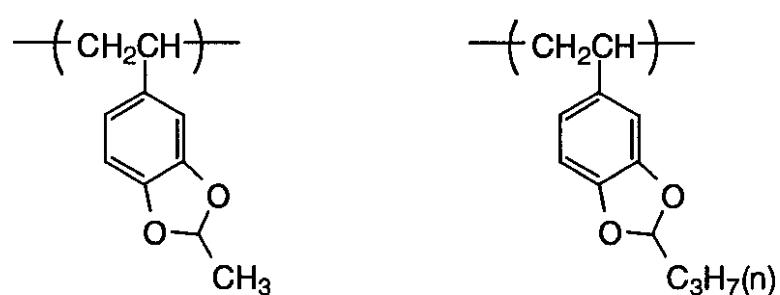


【 0 0 2 7 】
【 化 8 】

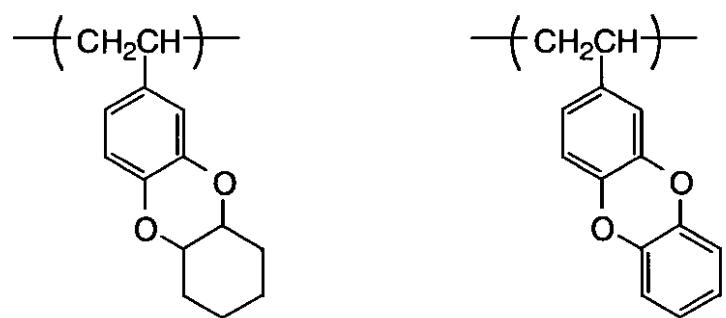
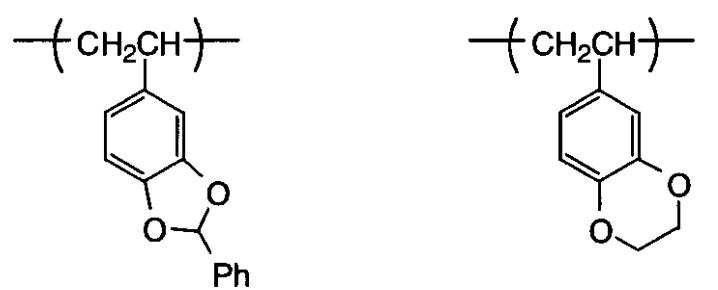
40



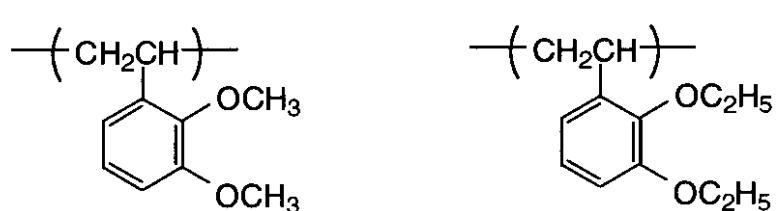
10



20

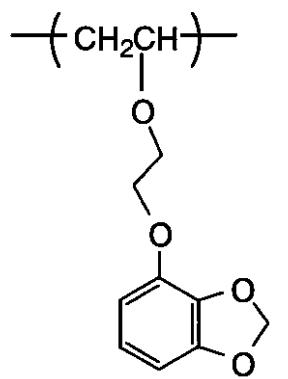
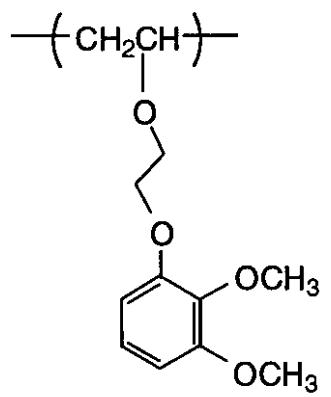


30

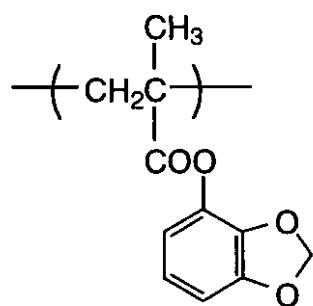
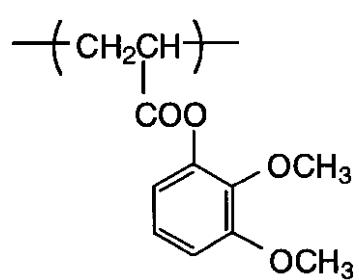


40

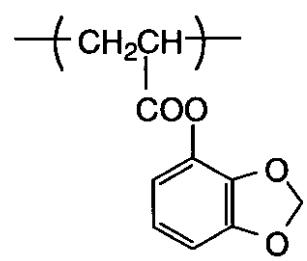
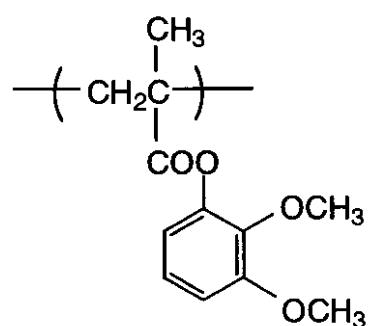
【 0 0 2 8 】
【 化 9 】



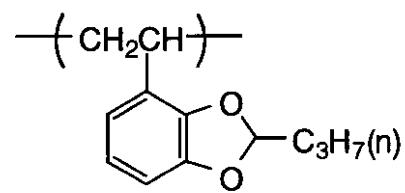
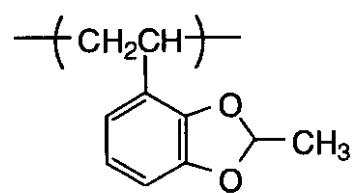
10



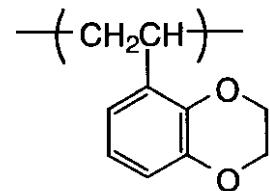
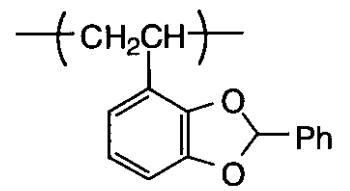
20



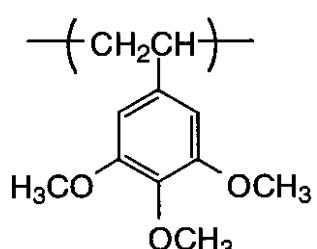
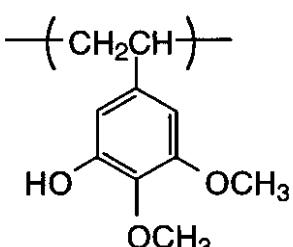
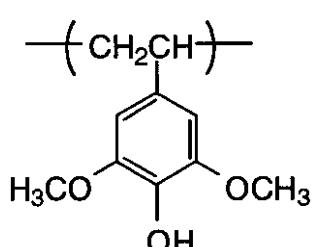
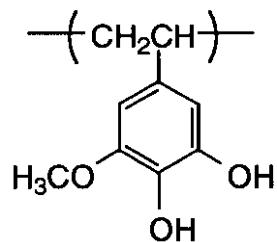
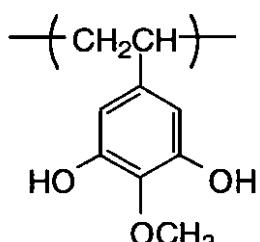
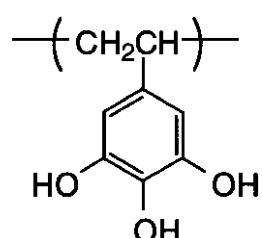
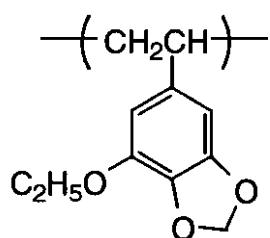
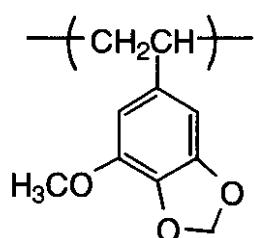
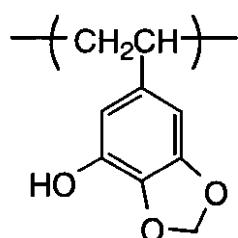
30



40



【 0 0 2 9 】
【 化 1 0 】



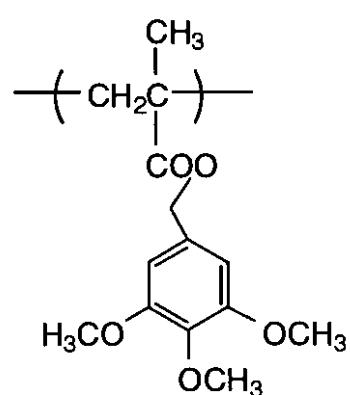
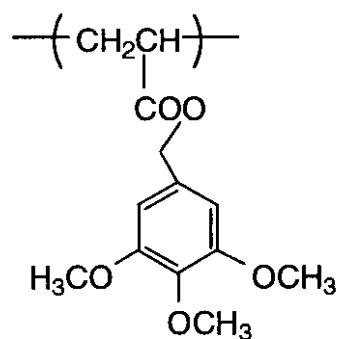
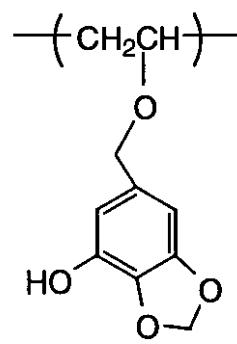
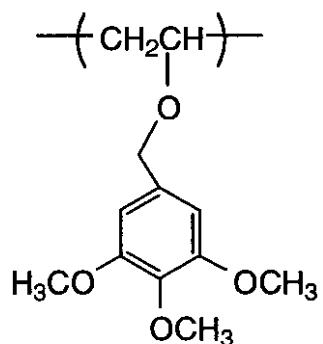
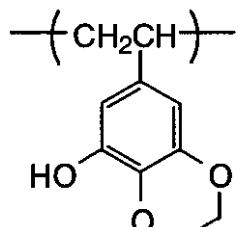
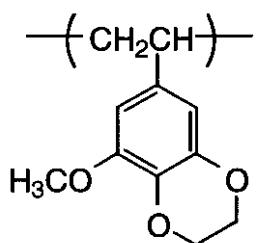
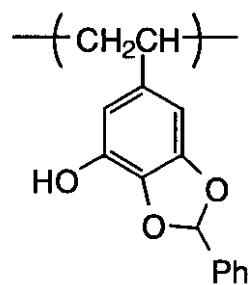
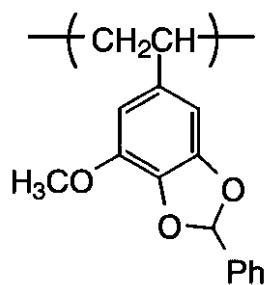
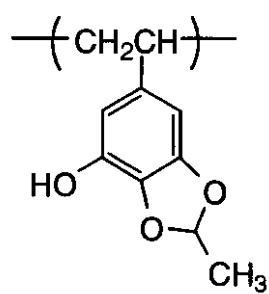
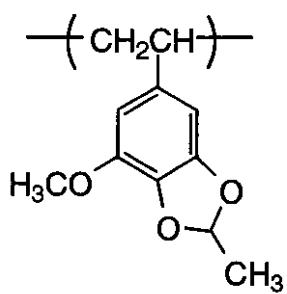
【 0 0 3 0 】
【 化 1 1 】

10

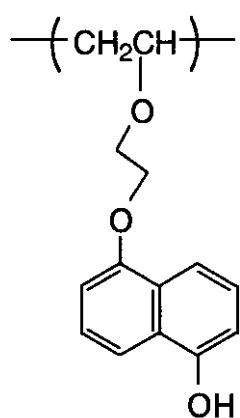
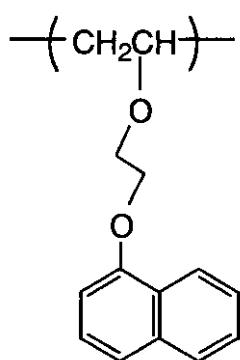
20

30

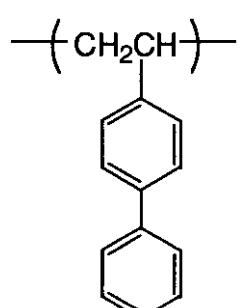
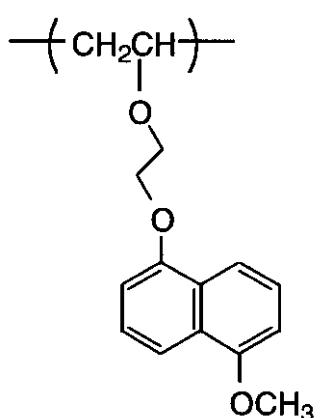
40



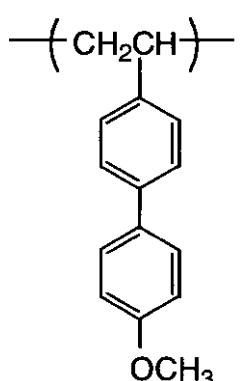
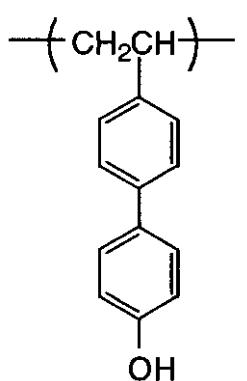
【 0 0 3 1 】
【 化 1 2 】



10

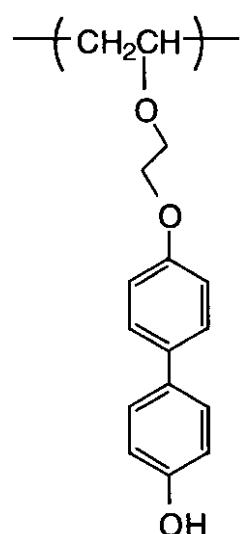
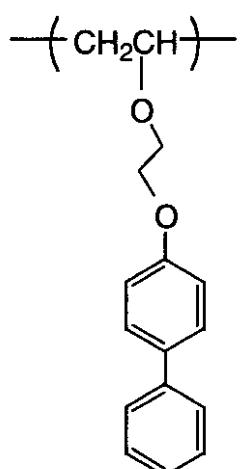


20

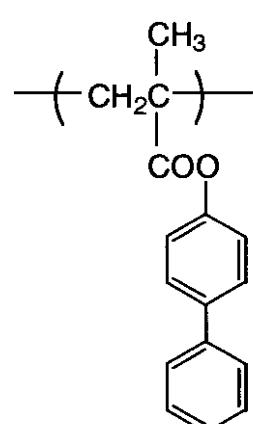
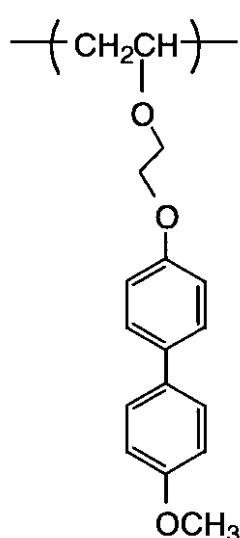


30

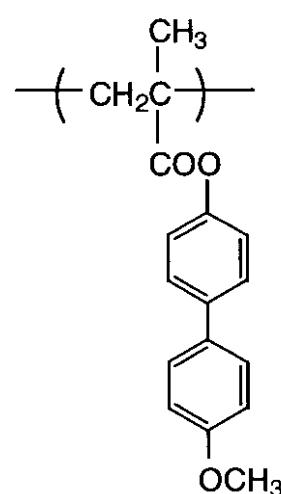
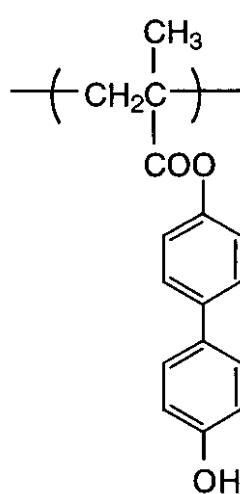
【 0 0 3 2 】
【 化 1 3 】



10



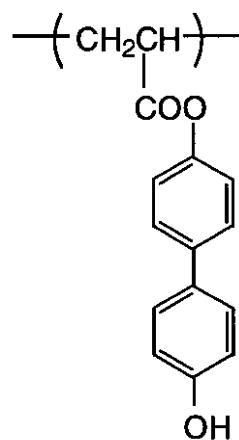
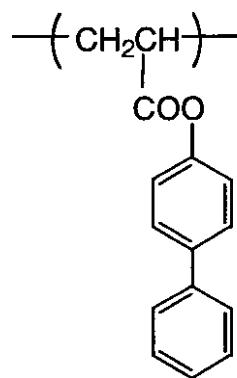
20



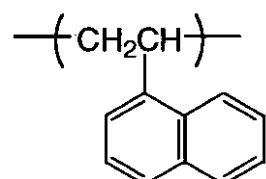
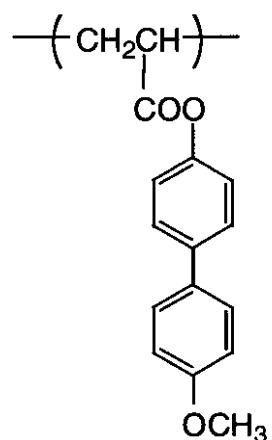
30

40

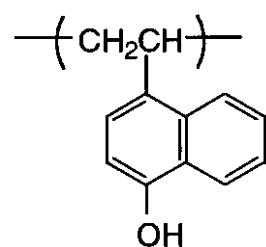
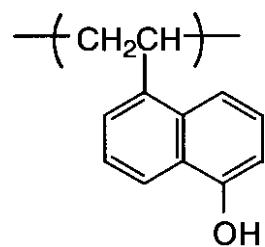
【 0 0 3 3 】
【 化 1 4 】



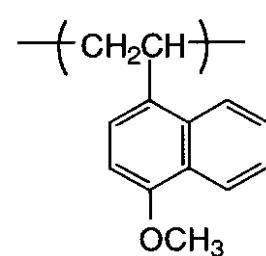
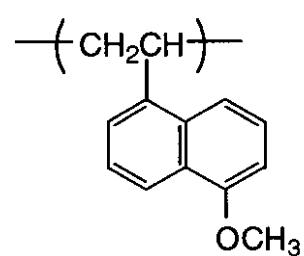
10



20

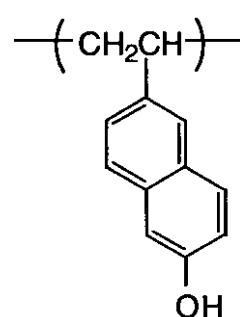
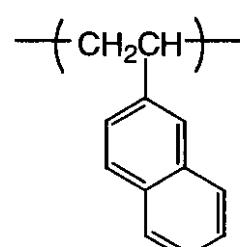
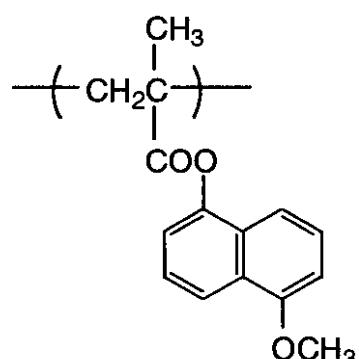
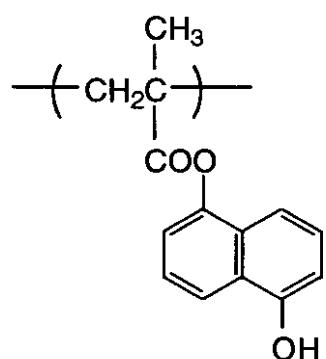
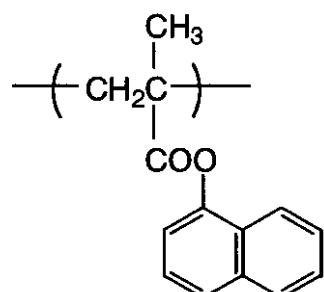
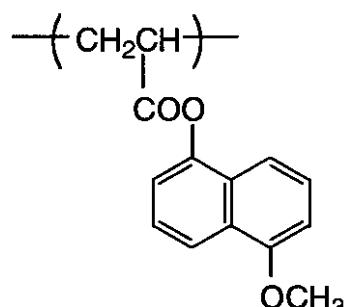
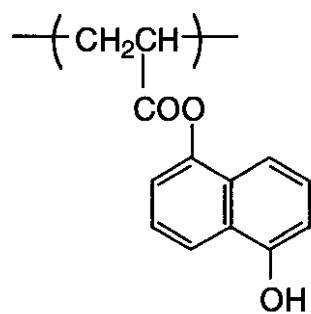
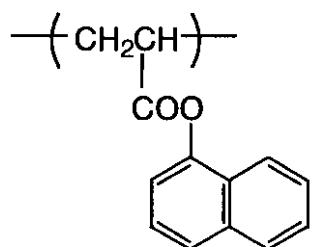


30

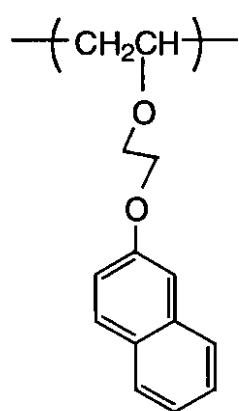
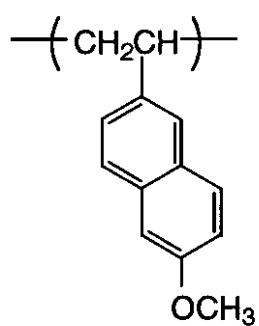


40

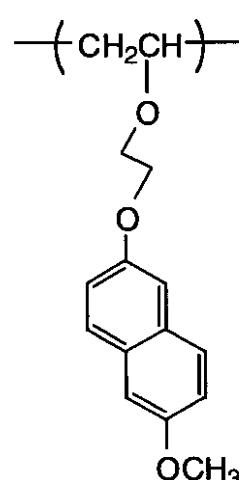
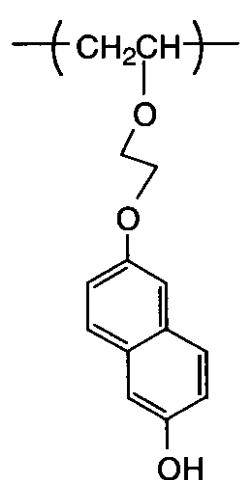
【 0 0 3 4 】
 【 化 1 5 】



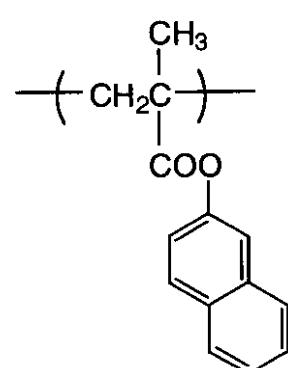
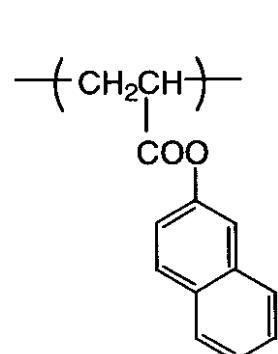
【 0 0 3 5 】
【 化 1 6 】



10



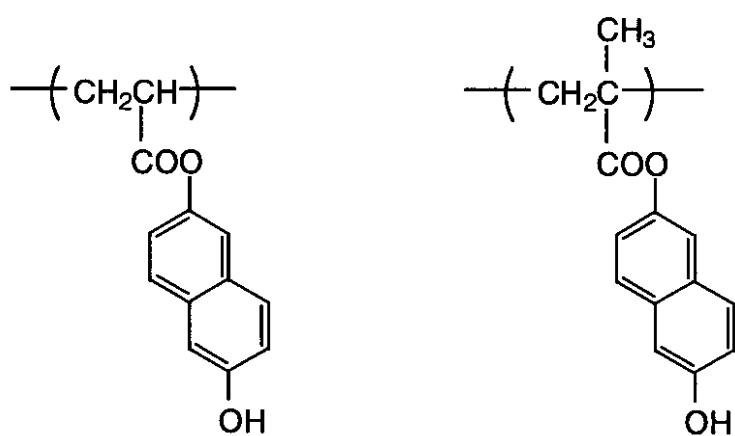
20



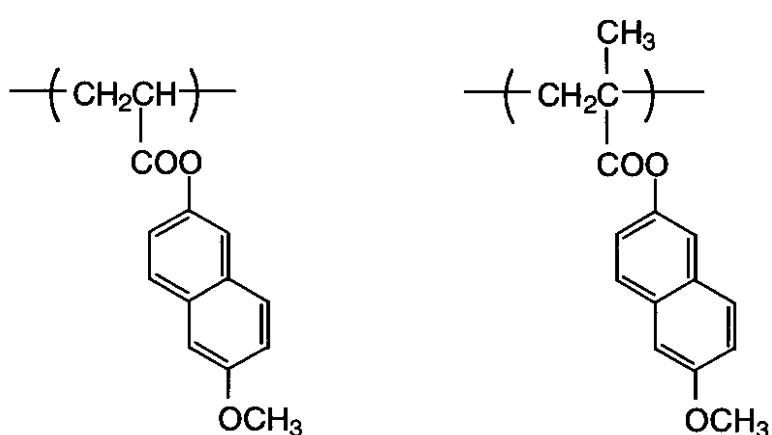
30

【0036】
【化17】

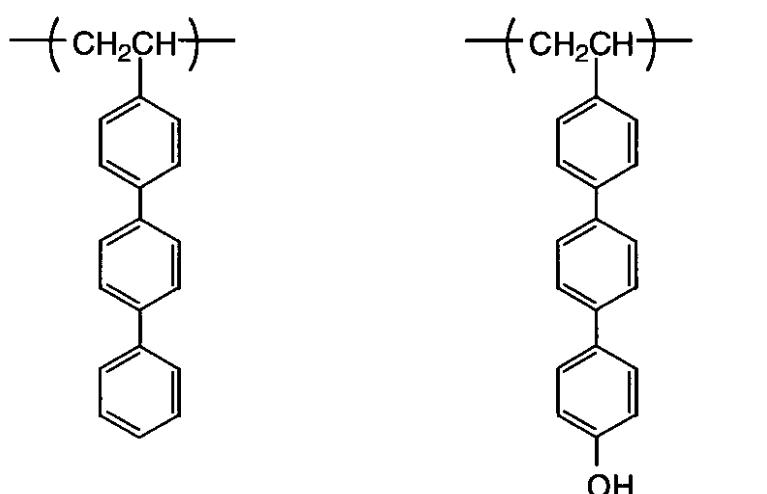
40



10



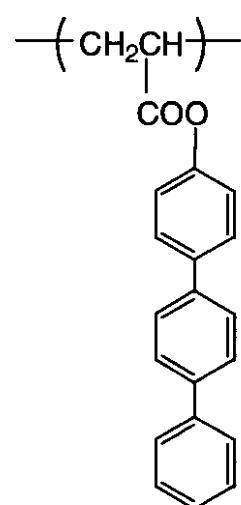
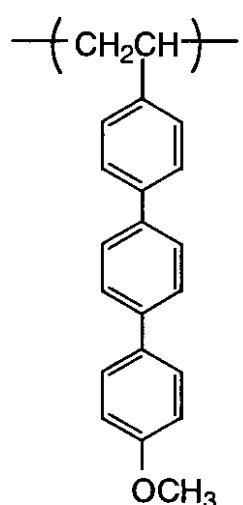
20



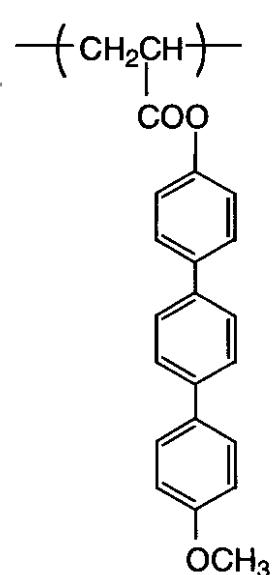
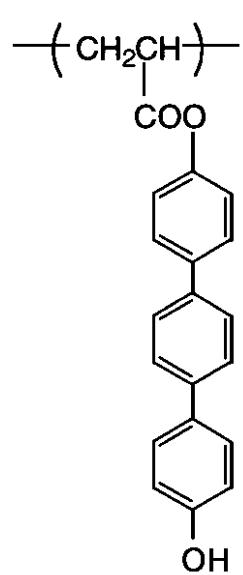
30

【 0 0 3 7 】
【 化 1 8 】

40



10

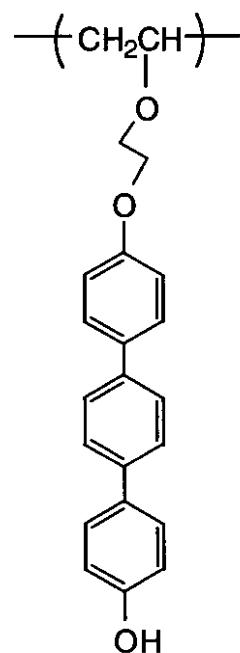
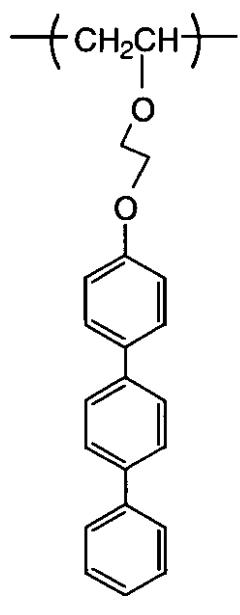


20

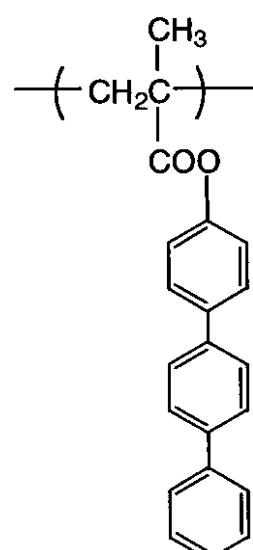
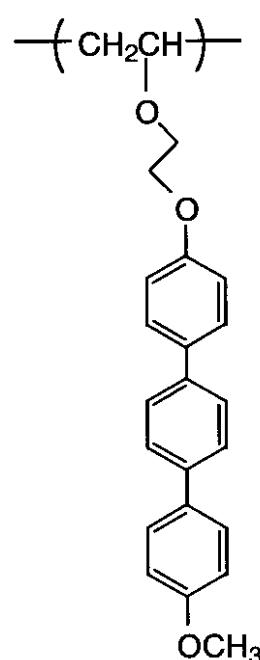
30

【 0 0 3 8 】

【 化 1 9 】



10

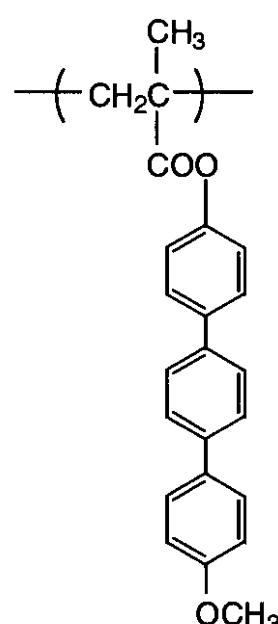
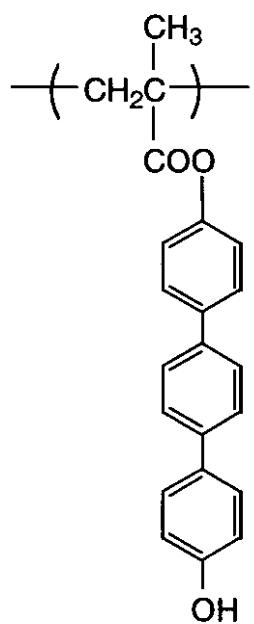


20

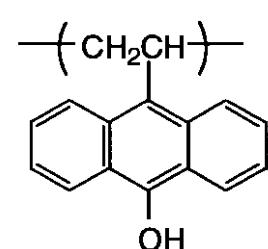
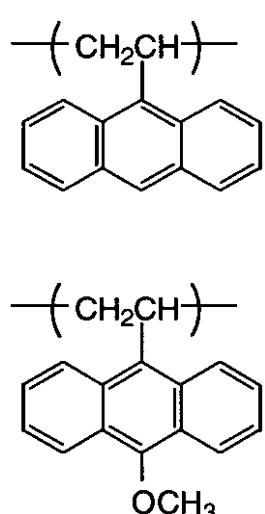
30

【 0 0 3 9 】
【 化 2 0 】

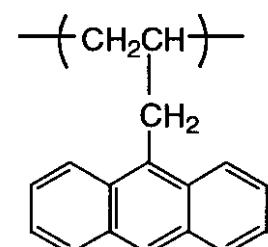
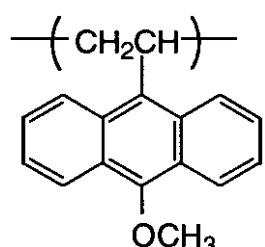
40



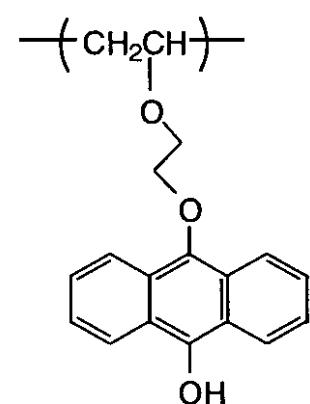
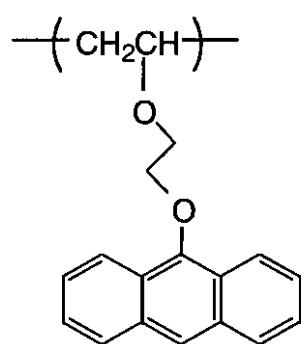
10



20

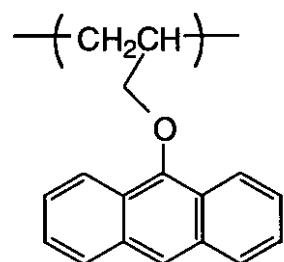
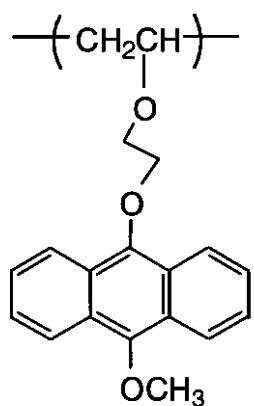


30

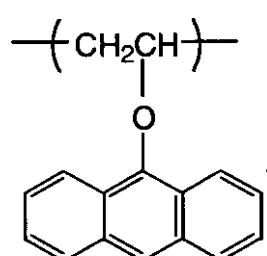
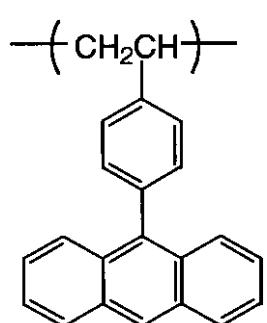


40

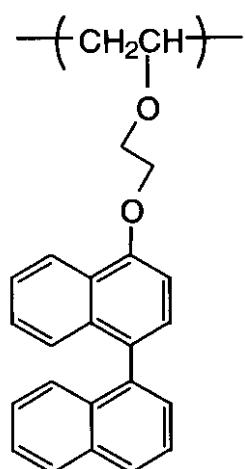
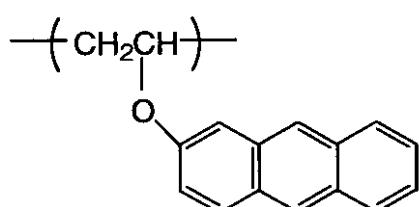
【 0 0 4 0 】
【 化 2 1 】



10

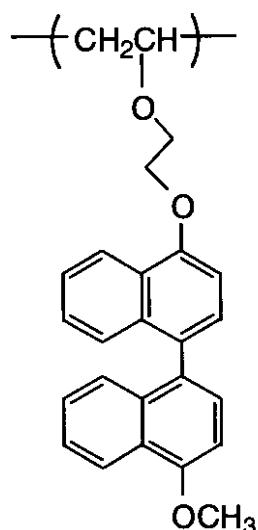
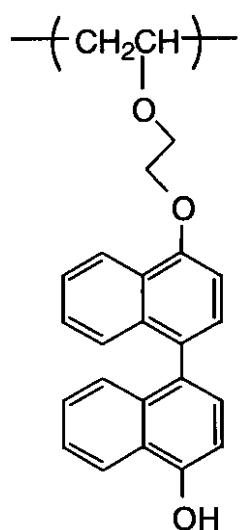


20

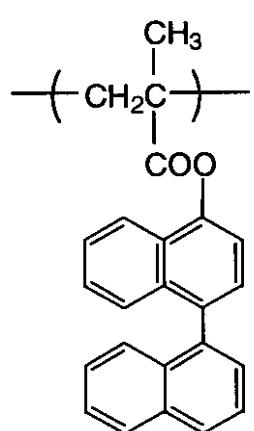
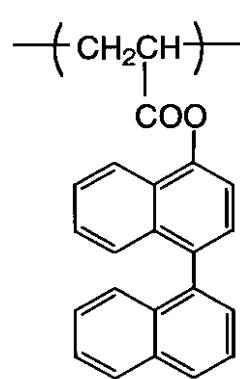


30

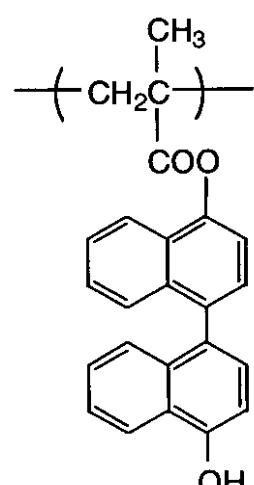
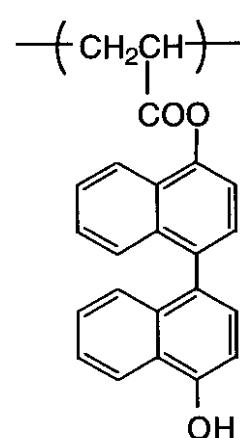
【0041】
【化22】



10



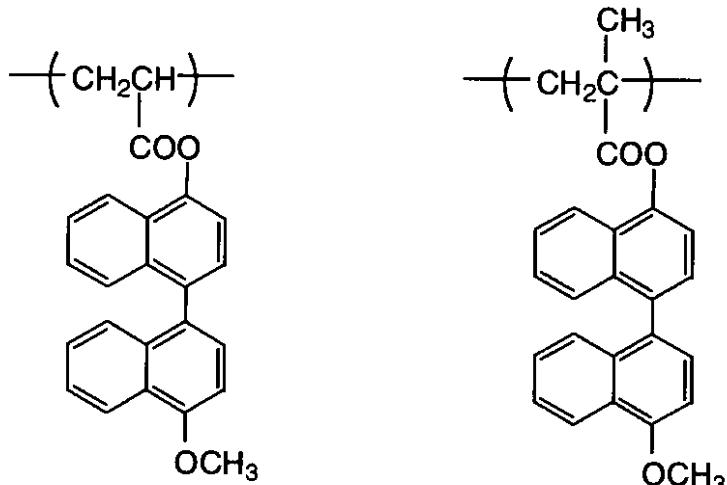
20



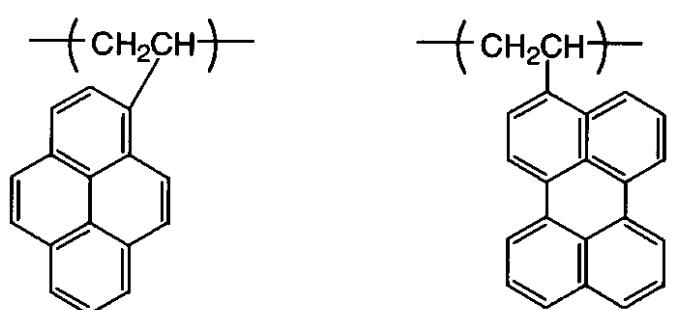
30

40

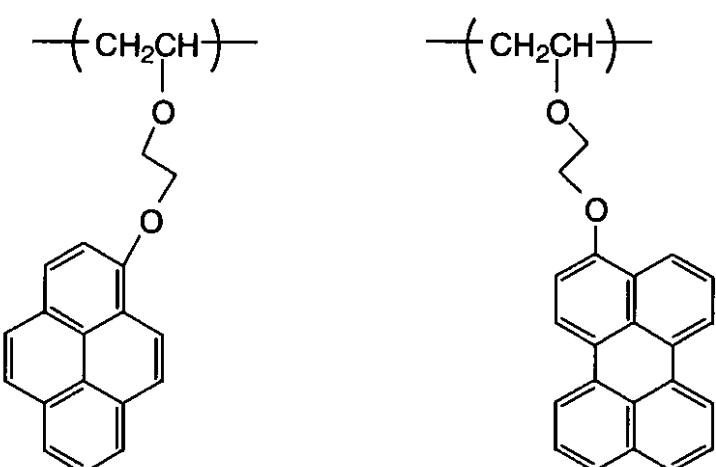
【 0 0 4 2 】
 【 化 2 3 】



10



20



30

40

【0043】

本発明における、アルカリ可溶性樹脂は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーを組み合わせてラジカル重合を行うのが最も簡便であるが、モノマーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を行うことによっても望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座28高分子合成、新実験化学講座19高分子化学【I】等に記載されている。

50

【0044】

また、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、分子量が3,000を超える、1,000,000以下である。好ましくは、重量平均分子量が3,000を超える、500,000以下である。より好ましくは、重量平均分子量が3,000を超える、100,000以下である。

【0045】

上記の合成方法により合成できるアルカリ可溶性樹脂の分子量分布(M_w / M_n)は、1.0～1.5であることが好ましく、これにより、特にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。

【0046】

また、本発明においては他のアルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

本発明に用いられる他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体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。

【0047】

特に好ましい他のアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は、下記の所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0048】

所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-

10

20

20

30

40

50

ニトロベンズアルデヒド、m - ニトロベンズアルデヒド、p - ニトロベンズアルデヒド、o - メチルベンズアルデヒド、m - メチルベンズアルデヒド、p - メチルベンズアルデヒド、p - エチルベンズアルデヒド、p - n - ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0050】

こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000～20,000の範囲である。

10

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは2000～30000、より好ましくは2000～20000である。

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。

【0051】

本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、通常30～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

20

【0052】

本発明の特徴成分であるアルカリ可溶性樹脂のみの使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として30～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

【0053】

(2) 架橋剤

本発明では、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）として、フェノール誘導体を使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。

30

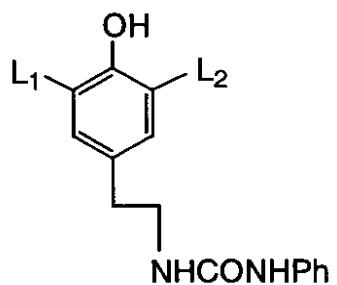
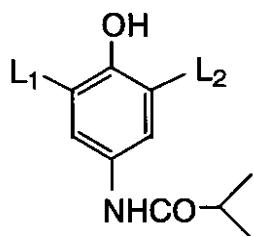
【0054】

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。

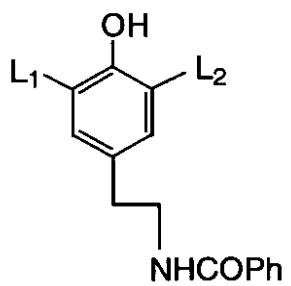
40

【0055】

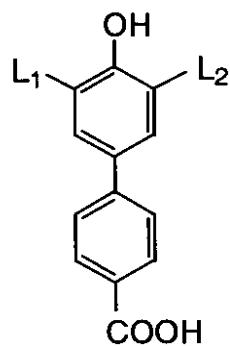
【化24】



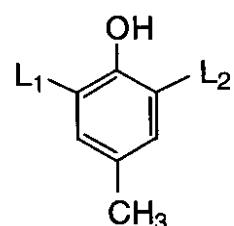
10



20

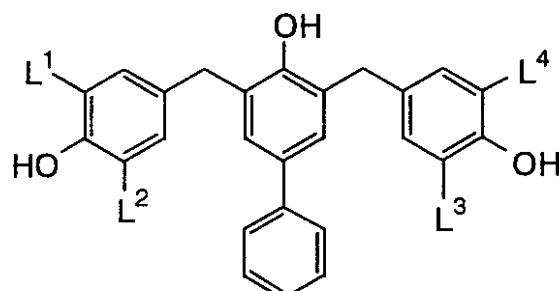
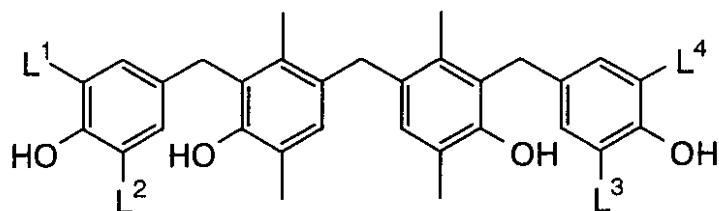


30

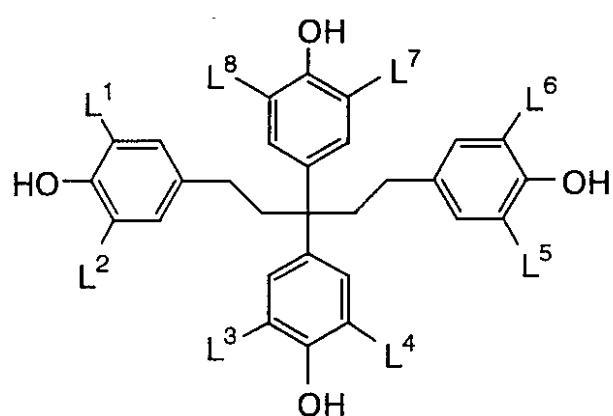


40

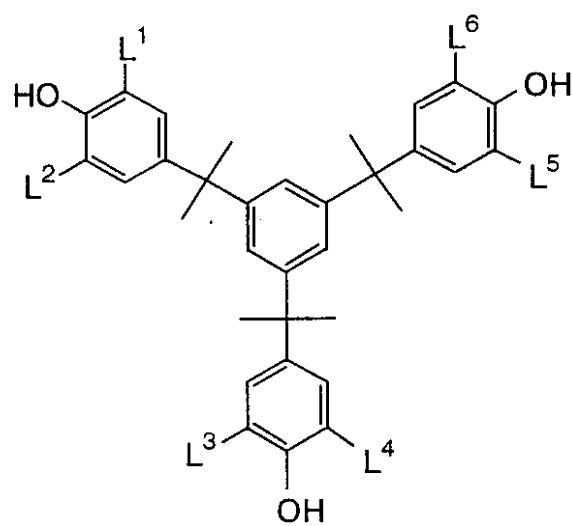
【 0 0 5 6 】
【 化 2 5 】



10



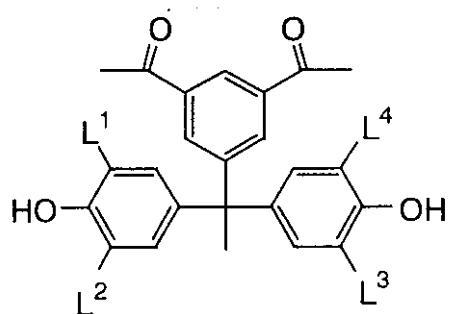
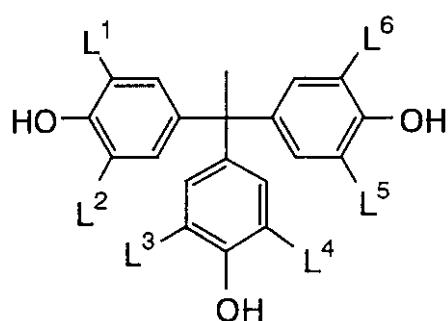
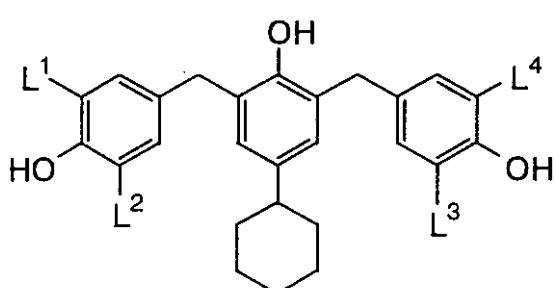
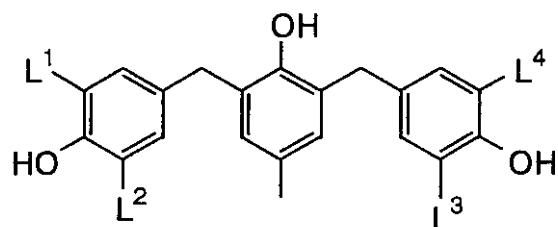
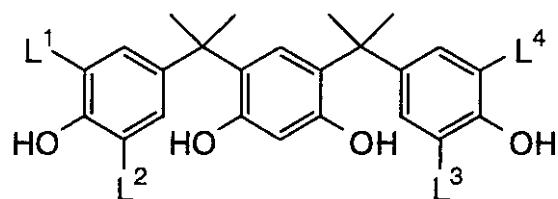
20



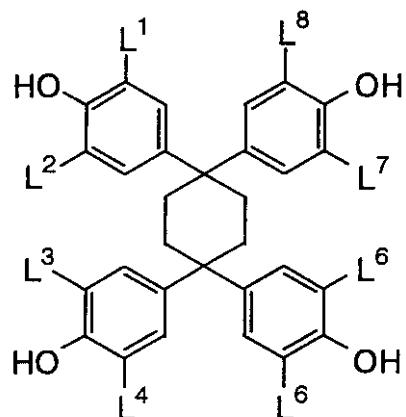
30

40

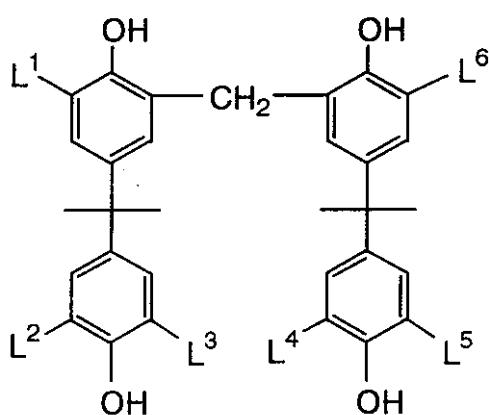
【0 0 5 7】
【化 2 6】



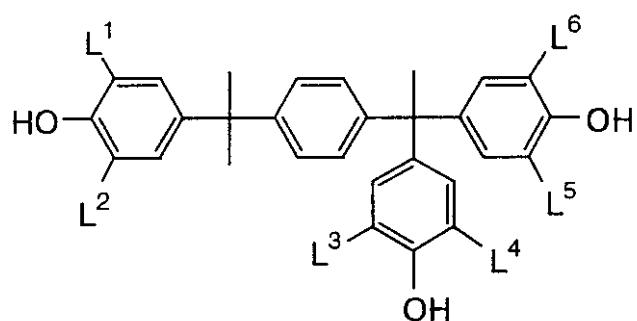
【 0 0 5 8 】
【 化 2 7 】



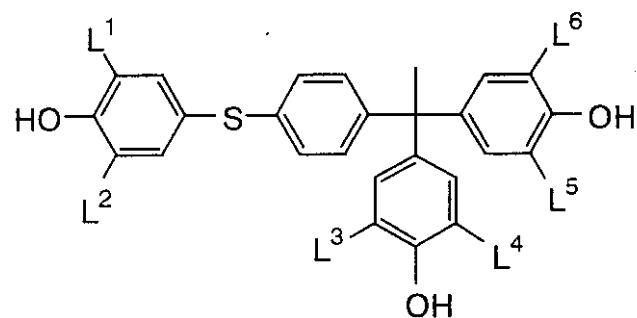
10



20

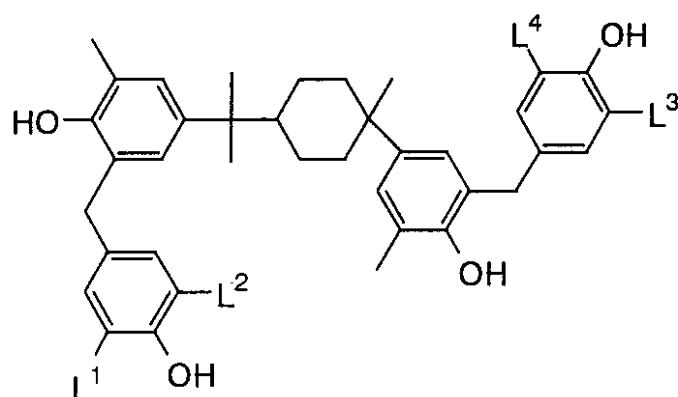
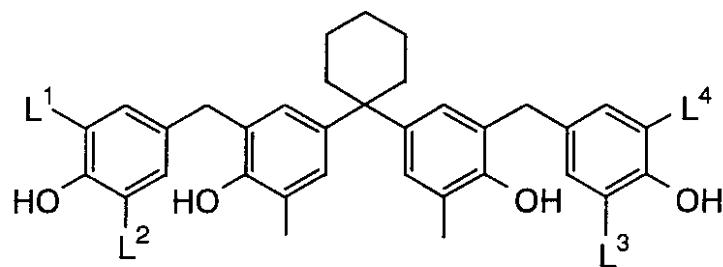


30



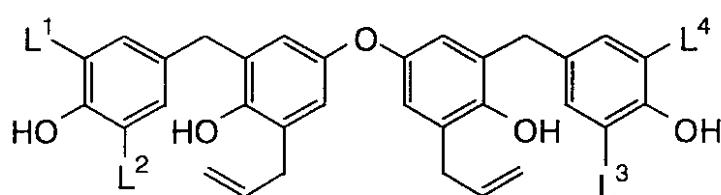
40

【 0 0 5 9 】
【 化 2 8 】

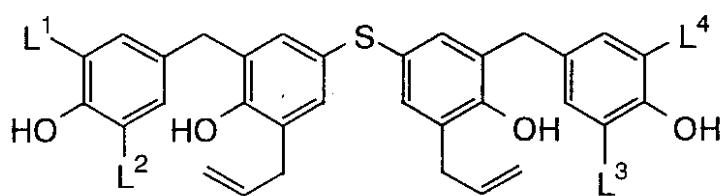


10

20

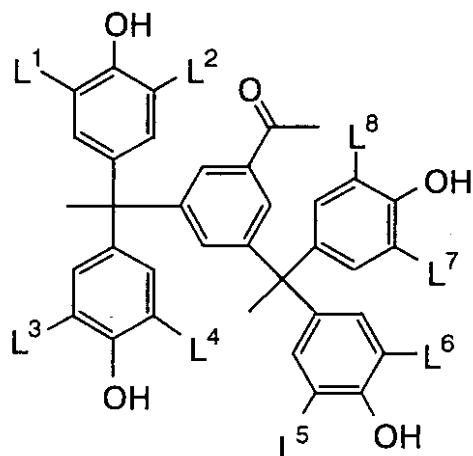
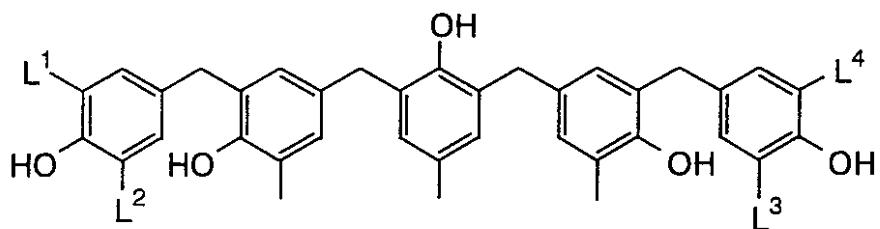


30

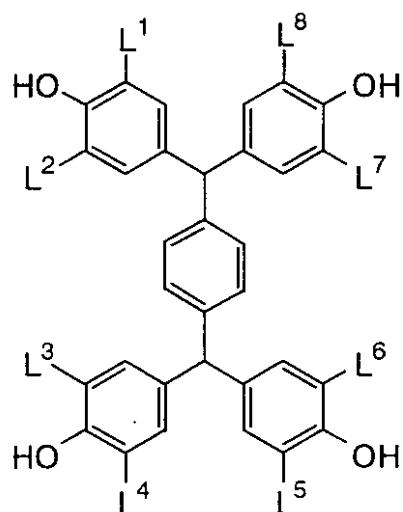


【0060】

【化29】



10



20

30

【0061】

(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なっていてもよく、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L¹～L⁸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℃以下で行なうことが好ましい。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。

【0062】

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℃以下で行なうことが好ましい。

50

具体的には、欧洲特許 E P 6 3 2 0 0 3 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 6 3 】

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、あるいは振り分けで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て使用してもよい。

【 0 0 6 4 】

10 このようなフェノール誘導体は、全レジスト組成物固形分中、3 ~ 70 重量%、好ましくは 5 ~ 50 重量% の添加量で用いられる。架橋剤としての該フェノール誘導体の添加量が 3 重量% 未満であると残膜率が低下し、また、70 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。

【 0 0 6 5 】

本発明には、以下の他の架橋剤 (i)、(ii) を使用することもできるが、上記架橋剤と併用することが好ましい。この場合、本発明の上記架橋剤と併用しうる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。

【 0 0 6 6 】

20 本発明に用いることのできる全ての架橋剤の量は、全固形分に対し、2 ~ 80 重量%、好ましくは 5 ~ 75 重量%、特に好ましくは 10 ~ 70 重量% の範囲である。架橋剤の添加量は 2 重量% 未満であると、現像時の膜減りが大きく、また、80 重量% を超えると保存時の安定性の観点から好ましくない。

【 0 0 6 7 】

(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

(ii) エポキシ化合物

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(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、欧洲特許公開（以下、「E P - A」と記載する）第 0, 133, 216 号、西独特許第 3, 634, 671 号、同第 3, 711, 264 号に開示された单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、E P - A 第 0, 212, 482 号に開示されたアルコキシ置換化合物等に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。

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

(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。

【 0 0 7 0 】

(3) 電子線または X 線により酸を発生する化合物（以下、酸発生剤ともいう）本発明に好適に用いられる酸発生剤は、以下の一般式 (I) ~ 一般式 (III) で示される。

10

20

30

40

50

【0071】

一般式(I)～(III)において、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇あるいはR₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

【0072】

R₁～R₃₈の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

R₁～R₃₇の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。

環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

R₁～R₃₇のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₃₈のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

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

【0073】

また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇あるいはR₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0074】

一般式(I)～(III)において、X⁻は下記基から選択される少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンである。

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0075】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメチル基、

ペントラフロロエチル基、2,2,2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0076】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペントラフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。 10

【0077】

上記アシル基としては、炭素数が2~12であって、1~23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペントラフロロプロピオニル基、ペントラフロロベンゾイル基等を挙げができる。

【0078】

上記アシロキシ基としては、炭素数が2~12であって、1~23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペントラフロロプロピオニルオキシ基、ペントラフロロベンゾイルオキシ基等を挙げができる。 20

【0079】

上記スルホニル基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペントラフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペントラフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げができる。

【0080】

上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げができる。 30

【0081】

上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペントラフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げができる。

【0082】

上記アリール基としては、炭素数が6~14であって、1~9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペントラフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げができる。 40

【0083】

上記アラルキル基としては、炭素数が7~10であって、1~15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペントラフロロフェニルメチル基、ペントラフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げができる。

【0084】

上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2~13であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペントラフロロエトキシカルボニル基、ペントラフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブ 50

トキシカルボニル基、パーコロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0085】

最も好ましいX⁻としてはフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0086】

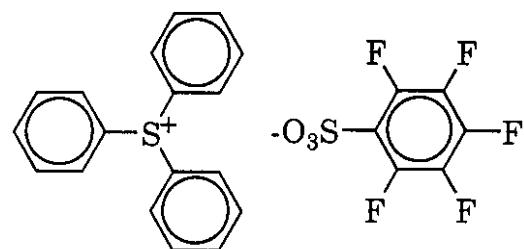
また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

10

以下に、一般式（I）～（III）で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

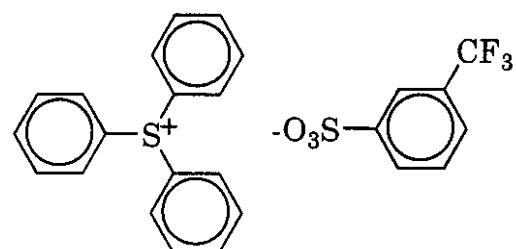
【0087】

【化30】



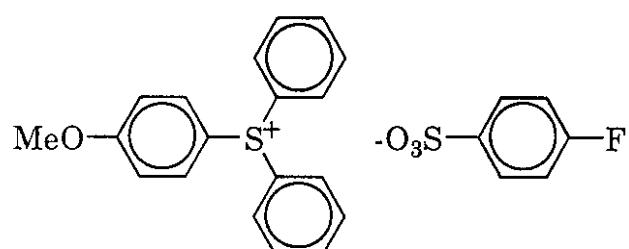
(I-1)

10



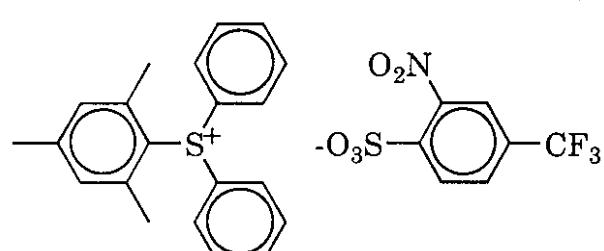
(I-2)

20



(I-3)

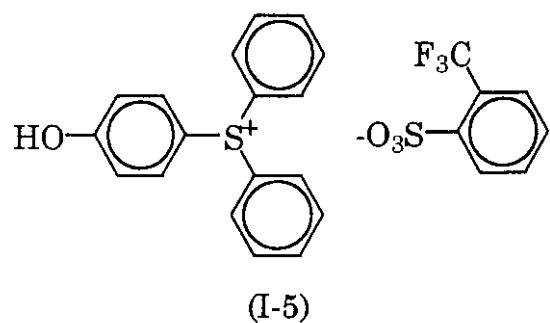
30



(I-4)

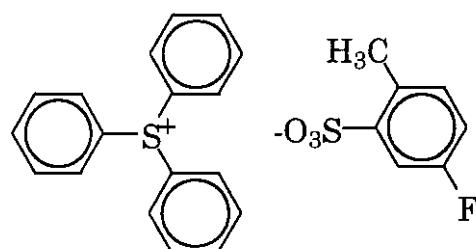
【 0 0 8 8 】
【 化 3 1 】

40



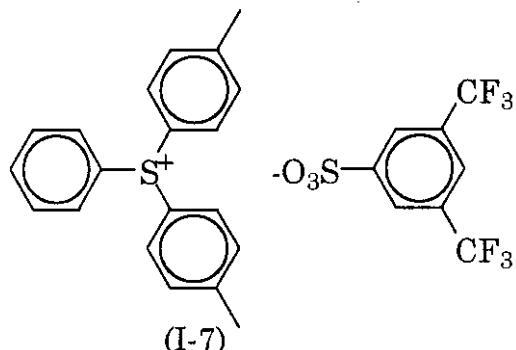
(I-5)

10

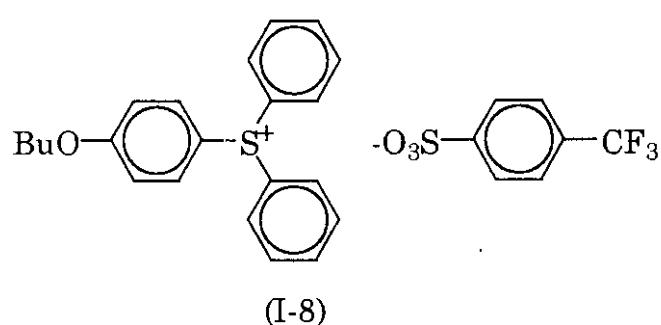


(I-6)

20



(I-7)

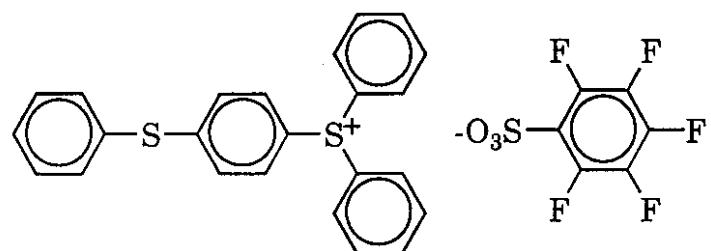


(I-8)

30

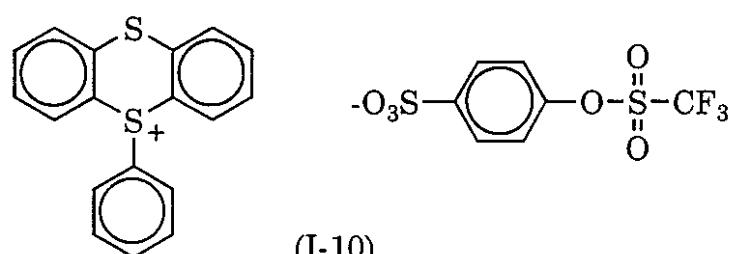
【 0 0 8 9 】
【 化 3 2 】

40

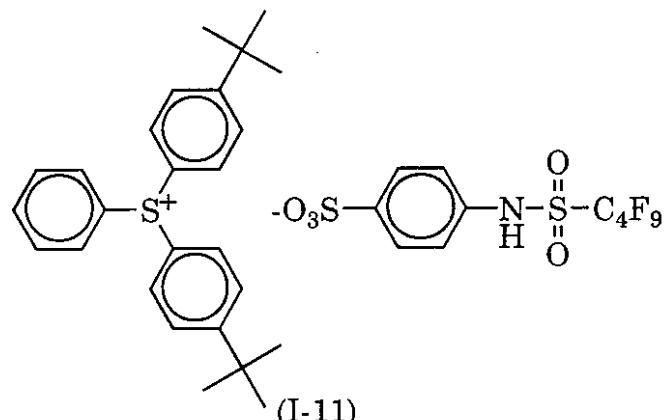


(I-9)

10

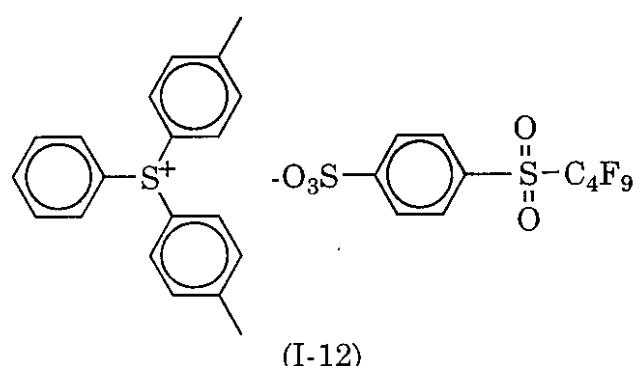


(I-10)



(I-11)

20

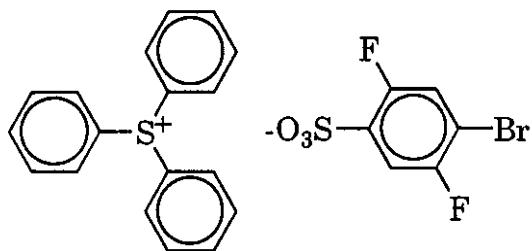


(I-12)

30

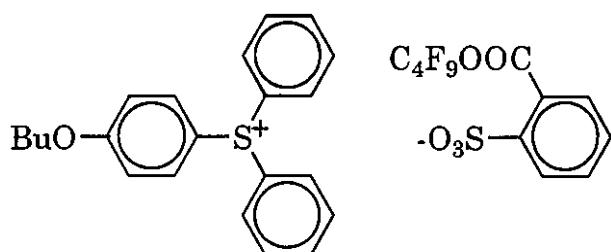
【 0 0 9 0 】
【 化 3 3 】

40



(I-13)

10

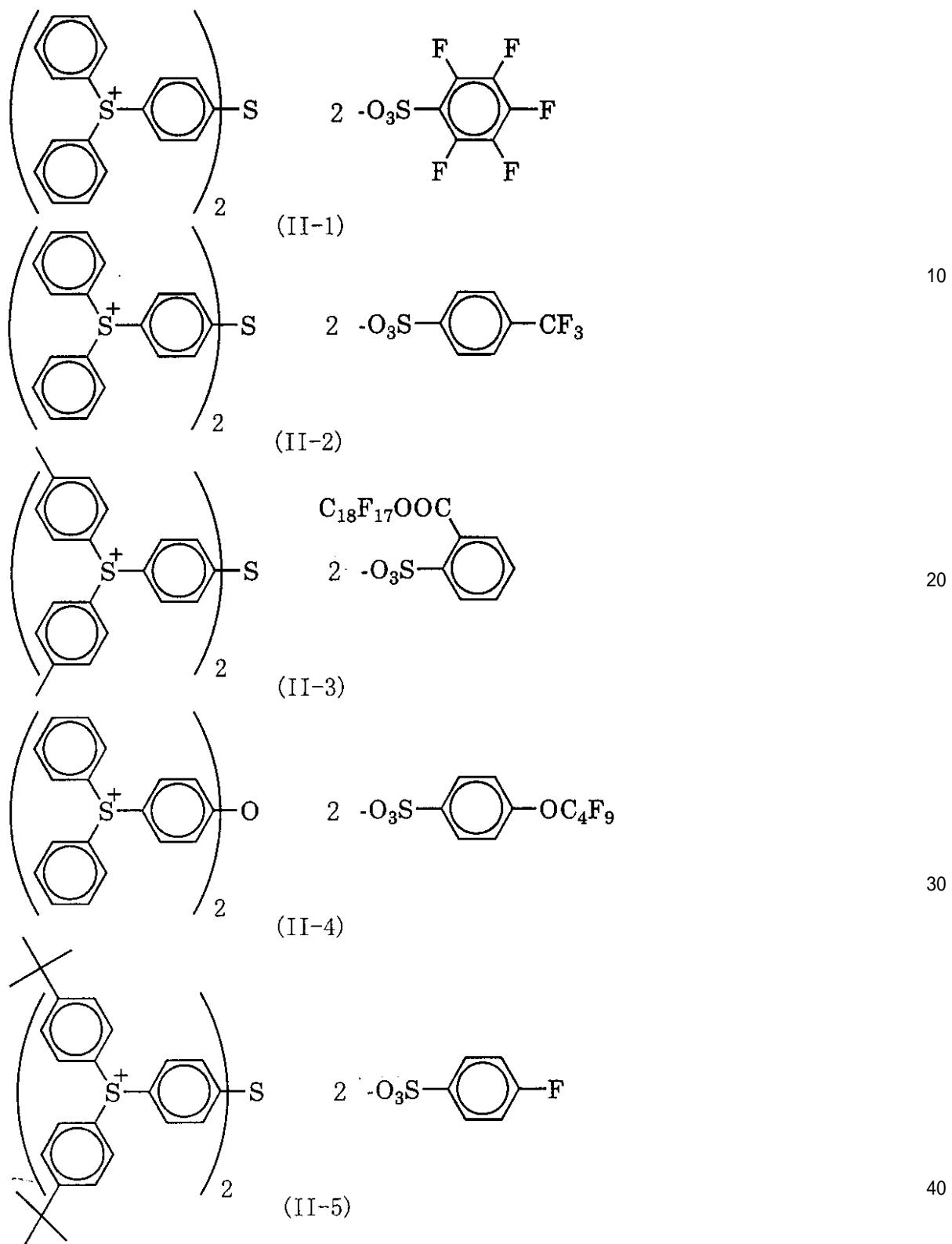


(I-14)

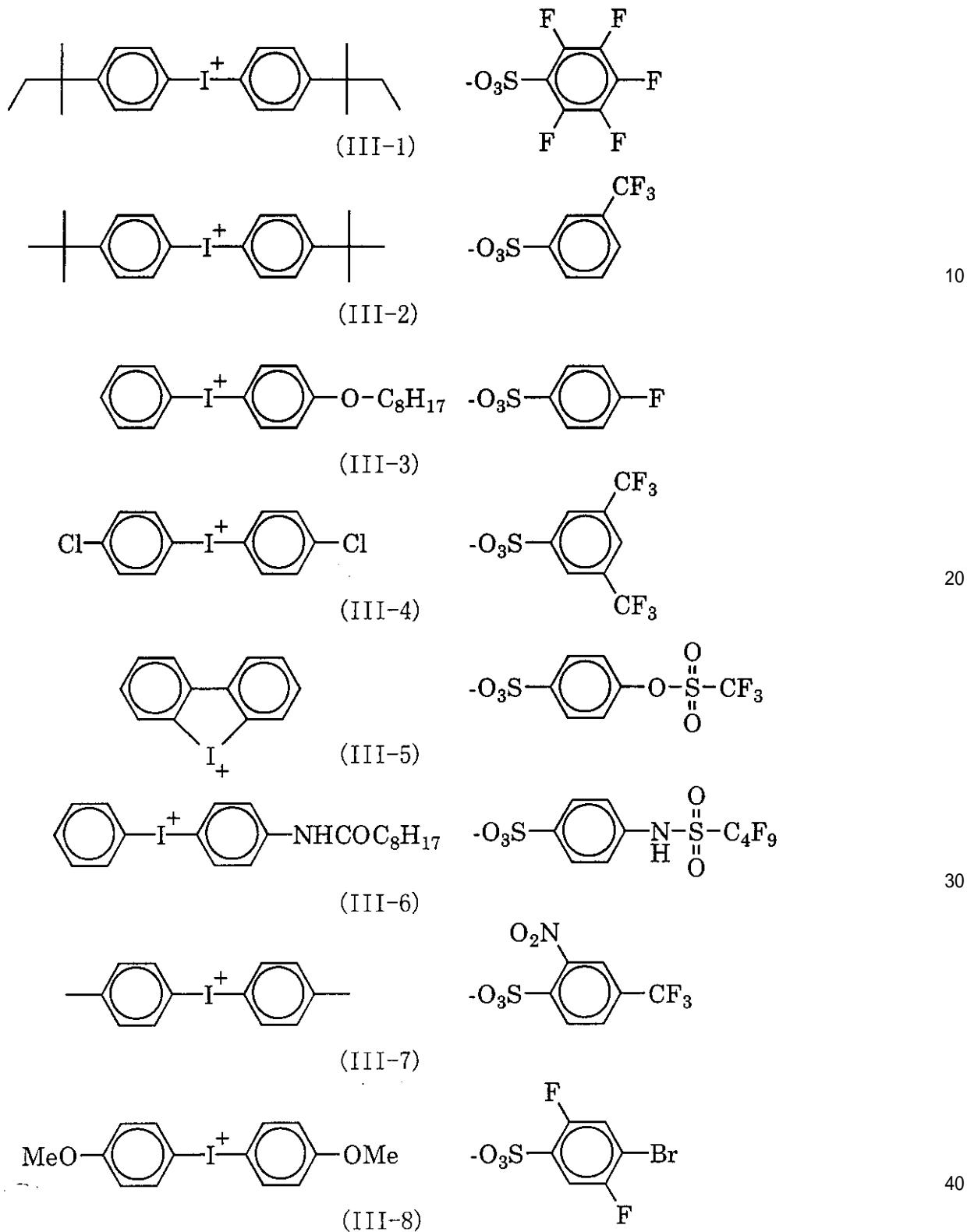
20

【 0 0 9 1 】

【 化 3 4 】



【0092】
【化35】



【0093】

一般式(I)、一般式(II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニヤール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、あるいは置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する

方法などによって合成できる。

一般式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能である。

一般式(I)～(III)で表される化合物の組成物中の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

【0094】

(他の電子線またはX線により酸を発生する化合物)

本発明において、上記一般式(I)～(III)で表わされる化合物以外に、下記の他の放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を用いることができる。また、上記一般式(I)～(III)で表わされる化合物と下記の他の放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用することもできる。 10

本発明の一般式(I)～(III)で表わされる化合物と併用しうる電子線またはX線により酸を発生する化合物の比率は、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。

【0095】

また、電子線またはX線により酸を発生する化合物の組成物中の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

【0096】

そのような他の電子線またはX線により酸を発生する化合物としては、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公知の光により酸を発生する化合物およ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。 20

【0097】

たとえば S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal et al,Polymer,21,423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al,Macromolecules,17,2468(1984)、C.S.Wen et al,Teh,Proc.Conf Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al,Macromolecules,10(6),1307(1977)、Chem.&Eng.News,Nov.28,p31(1988)、歐州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al,Polymer J.17,73(1985)、J.V.Crivello et al.J.Org.Chem.,43,3055(1978)、W.R.Watt et al,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,22,1789(1984)、J.V.Crivello et al,Polymer Bull.,14,279(1985)、J.V.Crivello et al,Macromolecules,14(5),1141(1981)、J.V.Crivello et al,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,2877(1979)、歐州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同第4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al,Macromolecules,10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al,J.Rad.Curing,13(4),26(1986)、T.P.Gill et al,Inorg.Chem.,19,3007(1980)、D.Astruc,Acc.Chem.Res.,19(12),377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al,J.Polymer Sci.,25,753(1987)、E.Reichmanis et al,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al,J.Photochem.,36,85,39,317(50

1987)、 B.Amit etal, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、 D.H.R.Barton etal, *J.Chem Soc.*, 3571(1965)、 P.M.Collins etal, *J.Chem.Soc.,Perkin I*, 1695(1975)、 M.Rudinstei etal, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、 J.W.Walker etal *J.Am.Chem.Soc.*, 110, 7170 (1988)、 S.C.Busman etal, *J.Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、 H.M.Houlihan etal, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、 P.M.Collins etal, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*, 532(1972)、 S.Hayase etal, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、 E.Reichmanis etal, *J.Electrochem.Soc.,Solid State Sci.Technol.*, 130(6)、 F.M.Houlihan etal, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、 欧州特許第0290,750号、 同046,083号、 同156,535号、 同271,851号、 同0,388,343号、 米国特許第3,901,710号、 同4,181,531号、 特開昭60-198538号、 特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、 M.TUNOOKA etal, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、 G.Berner etal, *J.Rad.Curing*, 13(4)、 W.J.Mijs etal, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983), Akzo、 H.Adachi etal, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、 欧州特許第0199,672号、 同84515号、 同044,115号、 同618,564号、 同0101,122号、 米国特許第4,371,605号、 同4,431,774号、 特開昭64-18143号、 特開平2-245756号、 特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-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、 特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。
。

【0098】

また、これらの光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または側鎖に導入した化合物、たとえば、 M.E.Woodhouse etal, *J.Am.Chem.Soc.*, 104, 5586(1982)、 S.P.Pappas etal, *J.Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、 S.Kondo etal, *Makromol.Chem.,Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、 Y.Yamada etal, *Makromol.Chem.*, 152, 153, 163(1972)、 J.V.Crive Ilo etal, *J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.*, 17, 3845(1979)、 米国特許第3,849,137号、 獨国特許第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。

【0099】

さらにV.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、 A.Abad etal, *Tetrahedron Lett.*, (47)4555(1971)、 D.H.R.Barton etal, *J.Chem.Soc.,(C)*, 329(1970)、 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。

【0100】

(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、更に有機塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

【0101】

(4) - 1 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(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0102】

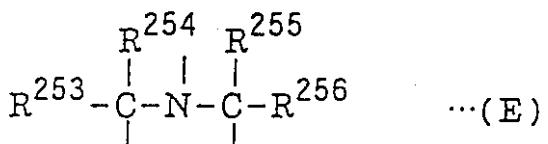
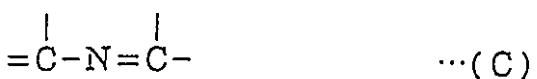
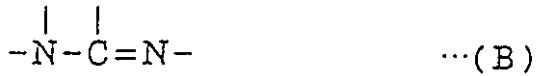
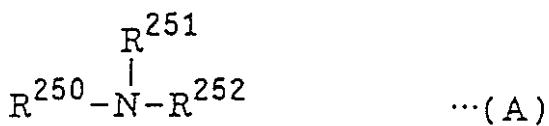
(4) - 2 有機塩基性化合物

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

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。

【0103】

【化36】



10

20

【0104】

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。

【0105】

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。

30

【0106】

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ゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。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。

40

【0107】

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-

50

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)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

【0108】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。電子線またはX線により酸を発生する化合物と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(電子線またはX線により酸を発生する化合物)/(有機塩基性化合物)(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。(電子線またはX線により酸を発生する化合物)/(有機塩基性化合物)(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。

20

【0109】

(4)-3 溶剤類

本発明のネガ型レジスト組成物は、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、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、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。特に好ましい溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び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の混合溶媒である。

30

【0110】

(4)-4 界面活性剤類

本発明のネガ型レジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン含有界面活性剤を含有することができる。

本発明のネガ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と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。

40

本発明のネガ型レジスト組成物が上記成分とともに上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号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)、フローラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、1

50

06(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0111】

上記界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0112】

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、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次に電子線またはX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、 rinsing、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。

【0113】

本発明のネガ型レジスト組成物に適用する現像液としては、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、トリエタノーアミン等のアルコ-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当量添加して使用することもできる。

【0114】

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オキシド、コリンである。

【0115】

【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。

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性樹脂の合成

(1-1) 3,4-ジメトキシスチレン16.4g(0.1mol)、4-t-ブトキシスチレン158.7g(0.9mol)を乾燥THFに溶解し、窒素気流下70℃に加熱

10

20

20

30

40

50

し、和光純薬製アゾ系ラジカル開始剤 V - 601 を前記モノマー総モル数の 2 % 加えた。8 時間反応させた後、反応液を THF で希釈し、ヘキサン中で沈殿させ、精製してポリマーを取り出した。常法により酸で分解して (P - 1) を得た。GPC 測定により、重量平均分子量 (Mw) 、分子量分散度 (Mw / Mn) を決定した。

(1 - 2) 上記と同様の方法、及び、保護したモノマー（例：4 - ベンジルオキシスチレン）を用いて $B F_3 \cdot Et_2O$ によるカチオン重合とを使い分けて (P - 1') 、 (P - 1'') 、 (P - 2) ~ (P - 51) を合成した。

(1 - 3) 3,4 -ジメトキシスチレン 1.64 g (0.01 mol) 、4 - t - ブトキシスチレン 15.9 g (0.09 mol) を乾燥 THF に溶解し、封管中 -78 度で 1 m 10 mol の s - ブチルリチウムを用い、ガラスシールを破って反応を開始させた。大量のヘキサン中に沈殿させ粉体を集めて精製した。定法により酸で処理して (P - 1''') を得た。

【0116】

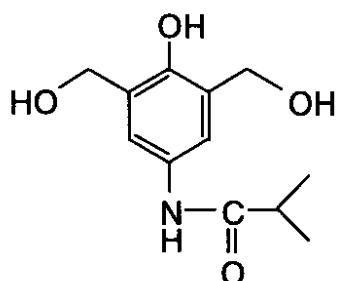
(2) 架橋剤の合成

(2 - 1) 架橋剤 [HM - 0] の合成

p - アミノフェノール (1 mol) 、酢酸ナトリウム (1 mol) をアセトン (1 リットル) と共にフラスコに入れ、イソ酪酸クロリド (1 mol) を氷冷下、滴下する。5 時間後、氷水中に投入して結晶析出させ、結晶をろ取し、HM - 0 - X を収率 80 % で得た。この HM - 0 - X (0.8 mol) と KOH (0.8 mol) 、水 500 ml 、37 % ホルマリン水溶液 (4.8 mol) をフラスコに入れ、50 度で 5 時間加熱後酢酸で中和し、溶媒を減圧濃縮、得られた油状物を酢酸エチル / メタノール = 1 / 1 に溶解し、SiO₂ カラムロマトグラフィーにより分離し、目的物 HM - 0 (L₁ = L₂ = CH₂OH) を無色結晶として、全収率 50 % で得た。20

【0117】

【化 37】



[HM-0]

【0118】

(2 - 2) 架橋剤 [HM - 1] の合成

1 - [- メチル - - (4 - ヒドロキシフェニル)エチル] - 4 - [- - ビス (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 Triisp - PA) 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）。40

【0119】

(2 - 3) 架橋剤 [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 m 50

1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2gをを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300ml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22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフイー法)。

【0120】

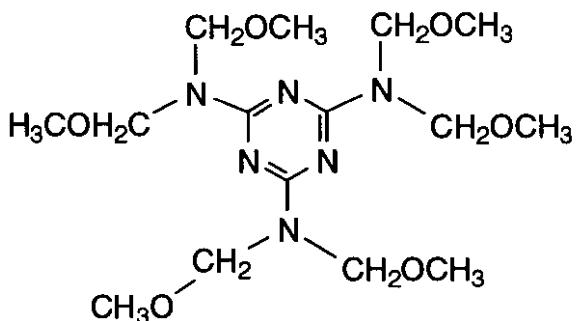
同様にして、以下に示す架橋剤AL-1およびAL-2についても合成した。

【0121】

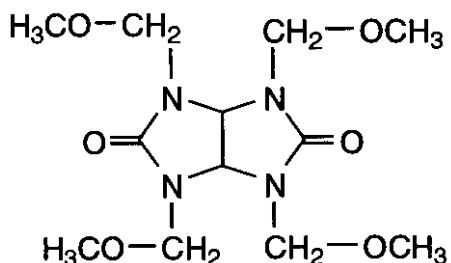
【化38】

(その他の架橋剤)

AL-1



AL-2



【0122】

(3) 電子線またはX線により酸を発生する化合物

(3-1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0123】

(3-2) トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70度で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。

トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(Ⅰ-1)

10

20

30

40

50

が得られた。

【0124】

(3-3)ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

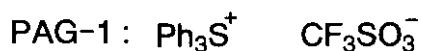
t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(III-1)が得られた。

以下に示す酸発生剤PAG-1およびPAG-2についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

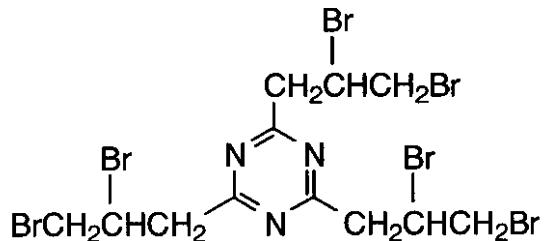
【0125】

【化39】

(その他の酸発生剤)



20



30

【0126】

2. 実施例 [実施例1-1~実施例1-63、参考例64及び65、実施例66及び67
比較例1-101~比較例1-108]

(1) レジストの塗設

本発明を構成するアルカリ可溶性樹脂と比較用アルカリ可溶性樹脂とを用いて、下記表-1に示す組成のフォトレジスト組成物の溶液を調製した。

各試料溶液を0.1μmのフィルターで濾過したのち、スピンドルーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、120、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0127】

【表1】

40

表-1

| | 樹脂(g) | 酸発生剤(g) | 架橋剤(g) | 界面活性剤(mg) | 溶剤(g) |
|----------|-------------|------------|-------------|-----------------------|--------------------------------|
| 実施例 1-1 | P-1 (1.05) | I-1 (0.07) | MM-1 (0.28) | TROYSOL S-366 (0.001) | 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) |
| 実施例 1-2 | P-1' (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-3 | P-1" (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-4 | P-2 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-5 | P-3 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-6 | P-4 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-7 | P-5 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-8 | P-6 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-9 | P-7 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-10 | P-8 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-11 | P-9 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-12 | P-10 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-13 | P-11 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-14 | P-12 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-15 | P-13 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-16 | P-14 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-17 | P-15 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-18 | P-16 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-19 | P-17 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-20 | P-18 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-21 | P-19 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-22 | P-20 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-23 | P-21 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-24 | P-22 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-25 | P-23 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-26 | P-24 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-27 | P-25 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-28 | P-26 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-29 | P-27 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-30 | P-28 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-31 | P-29 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-32 | P-30 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-33 | P-31 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-34 | P-32 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-35 | P-33 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-36 | P-34 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-37 | P-35 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-38 | P-36 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |
| 実施例 1-39 | P-37 (1.05) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 |

【0 1 2 8】

【表 2】

10

20

30

40

表-1(続き)

| | 樹脂(g) | 酸発生剤(g) | 架橋剤(g) | 界面活性剤(mg) | 溶剤(g) |
|-----------|--------------|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 実施例 1-40 | P-38 (1.05) | I-1 (0.07) | MM-1 (0.28) | TROYSOL S-366 (0.001) | 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) |
| 実施例 1-41 | P-39 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-42 | P-40 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-43 | P-41 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-44 | P-42 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-45 | P-43 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-46 | P-44 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-47 | P-45 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-48 | P-46 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-49 | P-47 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-50 | P-48 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-51 | P-49 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-52 | P-50 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-53 | P-51 (1.05) | 同 上 | 同 上 | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-54 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-2 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-55 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-3 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-56 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-4 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-57 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-5 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-58 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-0 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-59 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-1/HM-1 (0.14/0.14) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-60 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-2/HM-2 (0.14/0.14) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-61 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-3/HM-3 (0.14/0.14) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-62 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-4/HM-4 (0.14/0.14) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-63 | P-1 (1.05) | 同 上 | MM-5/HM-5 (0.14/0.14) | 同 上 | 同 上 |
| 参考例 1-64 | P-1 (1.05) | PAG-1 | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 参考例 1-65 | P-1 (1.05) | PAG-2 | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-66 | P-1 (1.05) | I-1 (0.07) | AL-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 実施例 1-67 | P-1 (1.05) | I-1 (0.07) | AL-2 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-101 | P-101 (1.05) | I-1 (0.07) | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-102 | P-102 (1.05) | I-1 (0.07) | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-103 | P-101 (1.05) | PAG-1 | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-104 | P-102 (1.05) | PAG-2 | MM-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-105 | P-101 (1.05) | I-1 (0.07) | AL-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-106 | P-102 (1.05) | I-1 (0.07) | AL-2 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-107 | P-101 (1.05) | PAG-1 | AL-1 (0.28) | 同 上 | 同 上 |
| 比較例 1-108 | P-102 (1.05) | PAG-2 | AL-2 (0.28) | 同 上 | 同 上 |

10

20

30

【 0 1 2 9 】

表 - 1 において使用した略号は下記の内容を示す。

<本発明を構成するアルカリ可溶性樹脂>

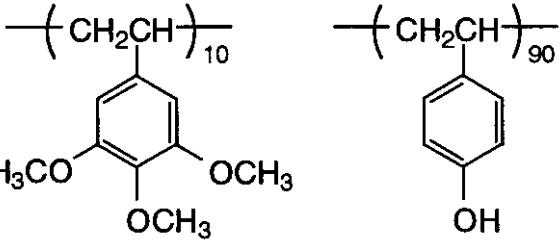
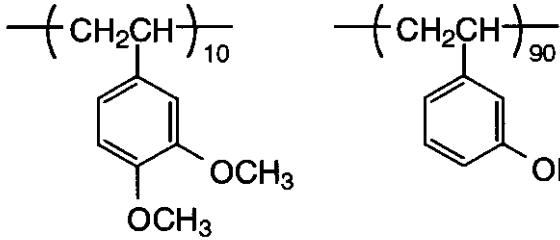
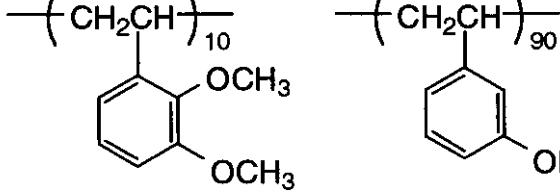
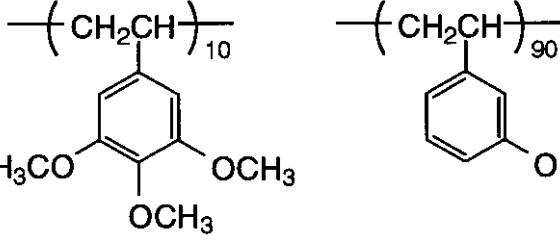
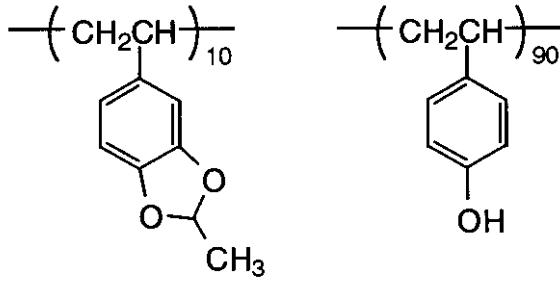
【 0 1 3 0 】

【 化 4 0 】

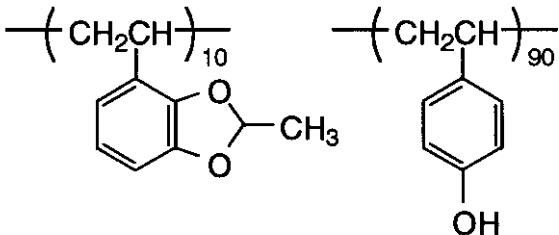
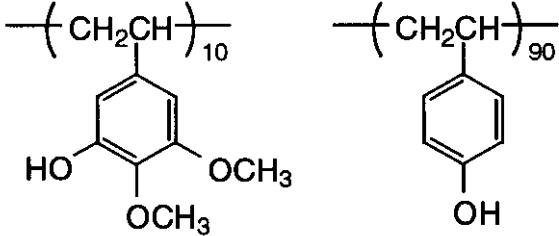
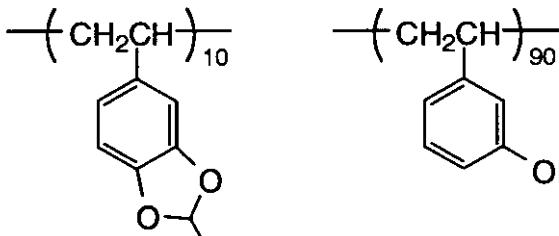
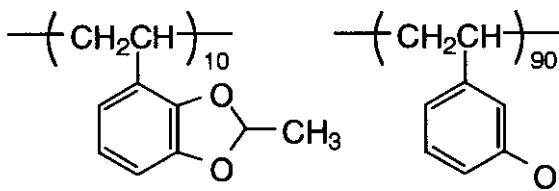
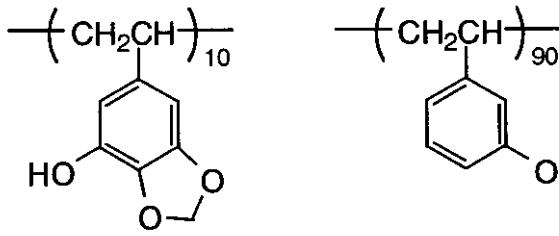
40

| | | Mw | Mw/Mn | |
|----------|--|----|--------|------|
| (P-1) | | | 12,000 | 1.88 |
| | | | 10 | |
| (P-1') | | | 11,900 | 1.89 |
| | | | | |
| (P-1'') | | | 12,500 | 1.92 |
| | | | 20 | |
| (P-1''') | | | 10,500 | 1.12 |
| | | | 30 | |
| (P-2) | | | 11,500 | 1.79 |
| | | | 40 | |

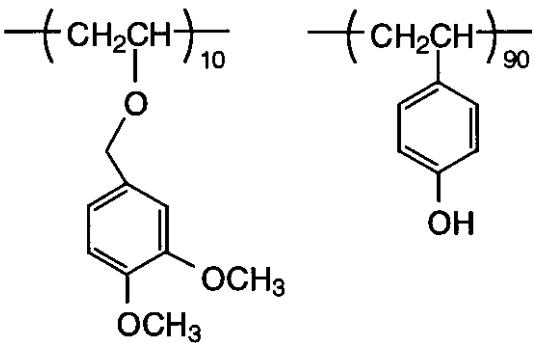
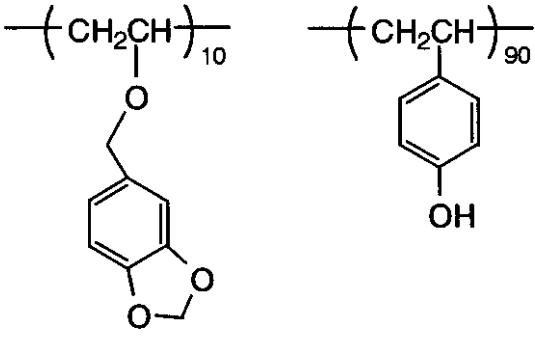
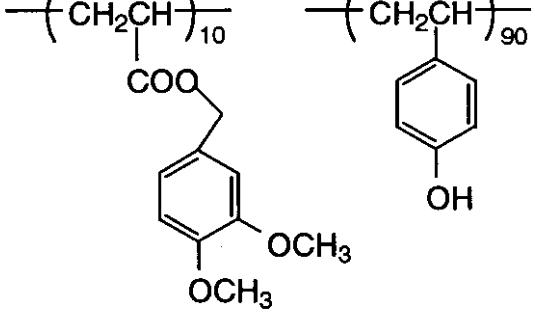
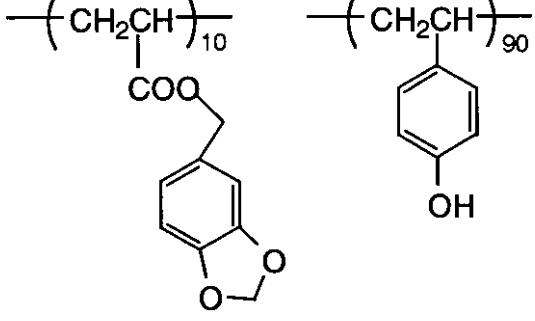
【 0 1 3 1 】
【 化 4 1 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|-------|---|--------|-------|
| (P-3) |  | 10,200 | 1.69 |
| (P-4) |  | 12,000 | 2.33 |
| (P-5) |  | 12,400 | 2.29 |
| (P-6) |  | 10,800 | 2.15 |
| (P-7) |  | 12,400 | 1.69 |

【 0 1 3 2 】
【 化 4 2 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-8) |  | 10,100 | 2.15 |
| (P-9) |  | 12,500 | 2.23 |
| (P-10) |  | 11,600 | 2.14 |
| (P-11) |  | 9,300 | 2.54 |
| (P-12) |  | 11,800 | 1.63 |

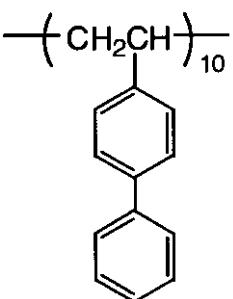
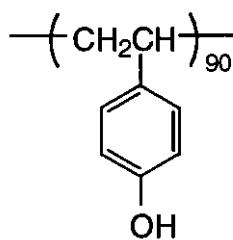
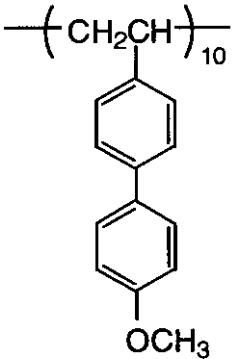
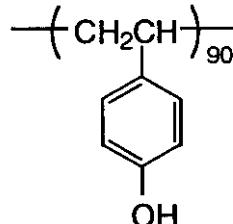
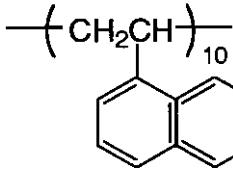
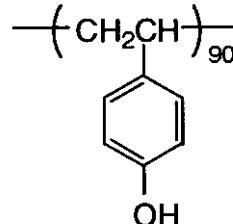
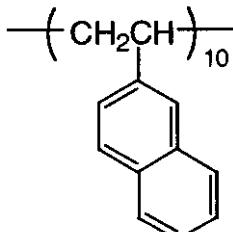
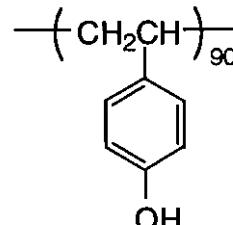
【 0 1 3 3 】
【 化 4 3 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-13) |  | 12,700 | 1.80 |
| | | | 10 |
| (P-14) |  | 12,800 | 2.06 |
| | | | 20 |
| (P-15) |  | 11,800 | 1.99 |
| | | | 30 |
| (P-16) |  | 13,000 | 2.53 |
| | | | 40 |

【 0 1 3 4 】
【 化 4 4 】

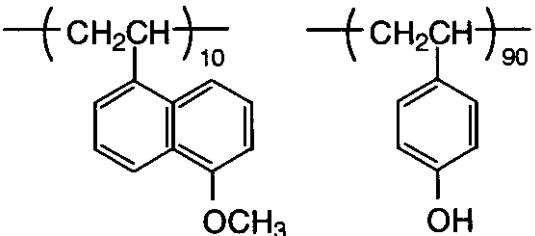
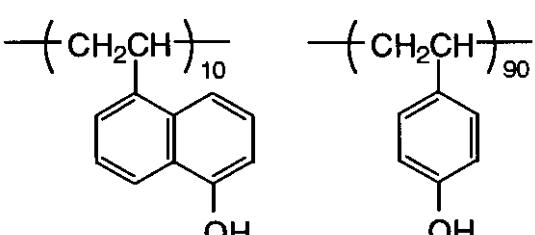
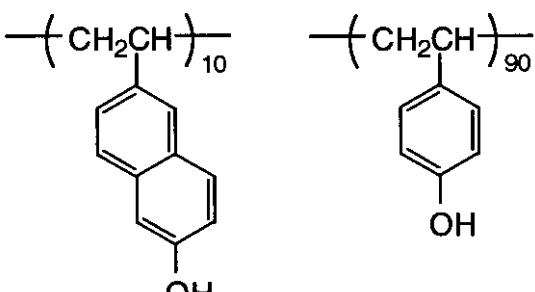
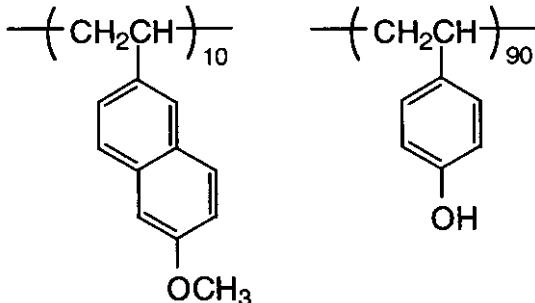
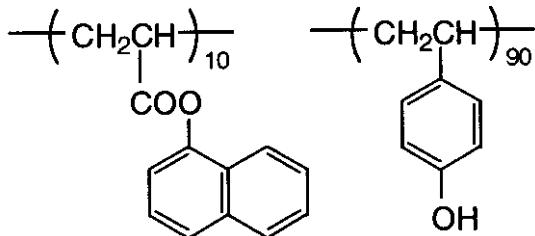
| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|--|--------|-------|
| (P-17) | | 9,900 | 2.53 |
| (P-18) | | 10,900 | 2.42 |
| (P-19) | | 11,700 | 2.18 |
| (P-20) | | 9,800 | 2.02 |

【 0 1 3 5 】
【 化 4 5 】

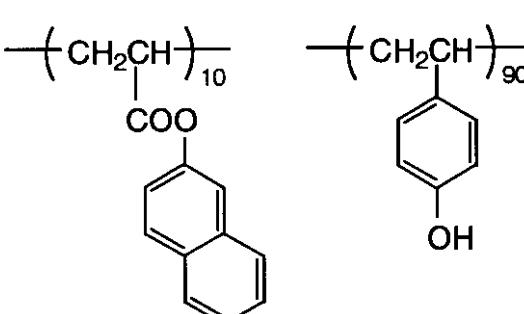
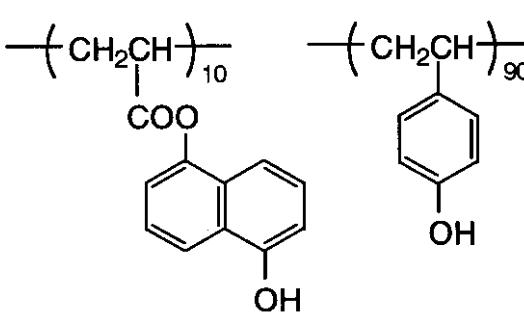
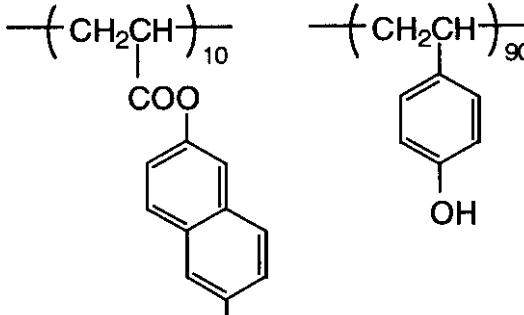
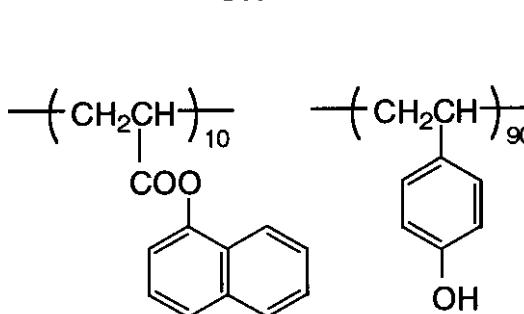
| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-21) |   | 11,800 | 2.00 |
| | | | 10 |
| (P-22) |   | 12,500 | 1.65 |
| | | | 20 |
| (P-23) |   | 12,900 | 2.54 |
| | | | 30 |
| (P-24) |   | 9,000 | 2.25 |
| | | | 40 |

【 0 1 3 6 】

【 化 4 6 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-25) |  | 9,700 | 2.53 |
| (P-26) |  | 11,600 | 2.10 |
| (P-27) |  | 10,400 | 2.17 |
| (P-28) |  | 10,700 | 2.33 |
| (P-29) |  | 13,100 | 2.28 |

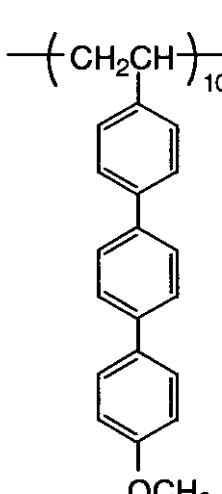
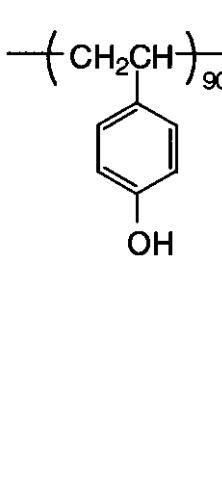
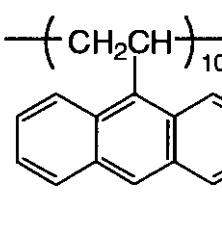
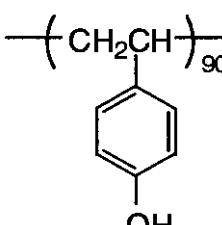
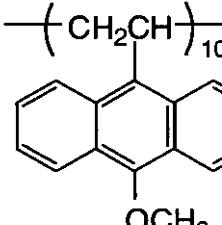
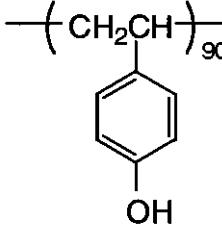
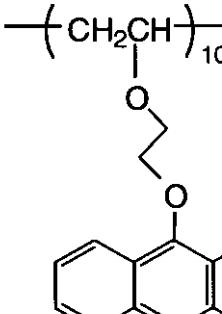
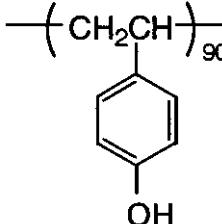
【 0 1 3 7 】
【 化 4 7 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-30) |  | 10,300 | 2.49 |
| | | | 10 |
| (P-31) |  | 11,400 | 1.68 |
| | | | |
| (P-32) |  | 11,600 | 2.43 |
| | | | 20 |
| (P-33) |  | 13,000 | 1.77 |
| | | | 30 |
| | | | 40 |

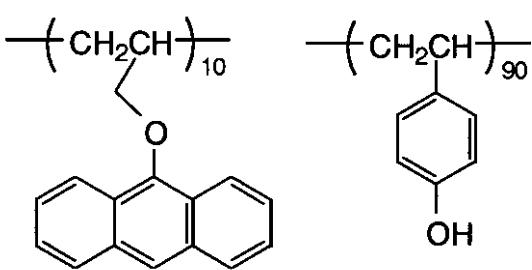
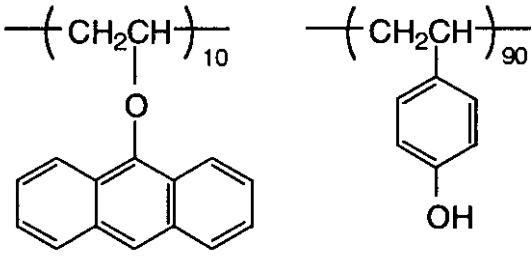
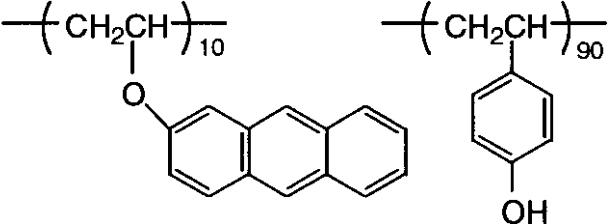
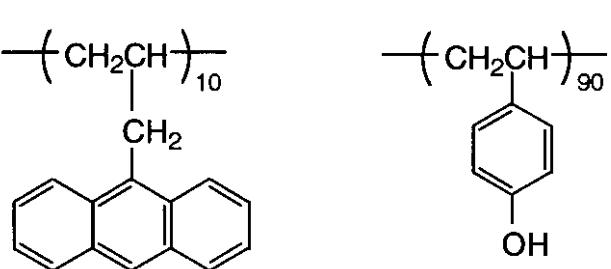
【 0 1 3 8 】

【 化 4 8 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|-------------|--|--------|-------|
| (P-34) | | 12,600 | 2.29 |
| | | | 10 |
| (P-35) | | 12,700 | 1.69 |
| | | | 20 |
| (P-36) | | 10,100 | 1.89 |
| | | | 30 |
| 【 0 1 3 9 】 | | | 40 |
| 【 化 4 9 】 | | | |

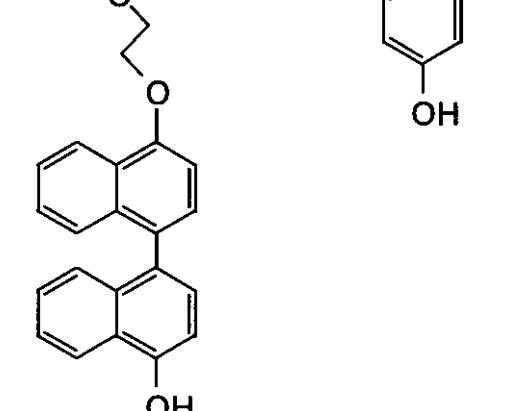
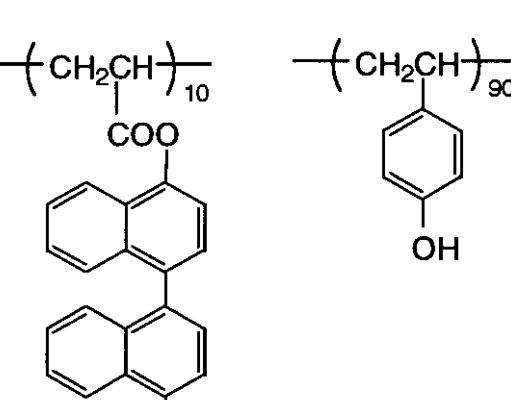
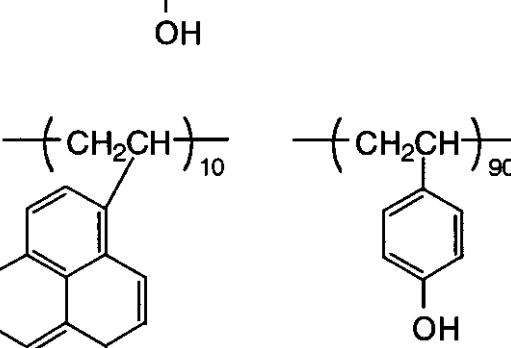
| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-37) |   | 12,700 | 1.76 |
| | | | 10 |
| (P-38) |   | 9,000 | 1.90 |
| | | | 20 |
| (P-39) |   | 9,800 | 1.90 |
| | | | 30 |
| (P-40) |   | 10,700 | 2.22 |
| | | | 40 |

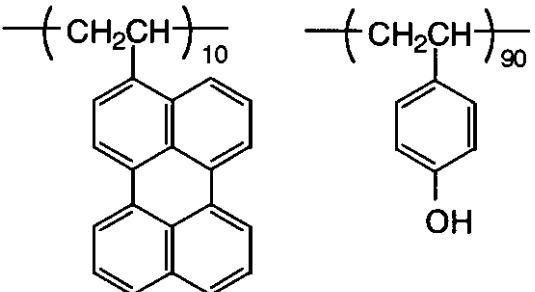
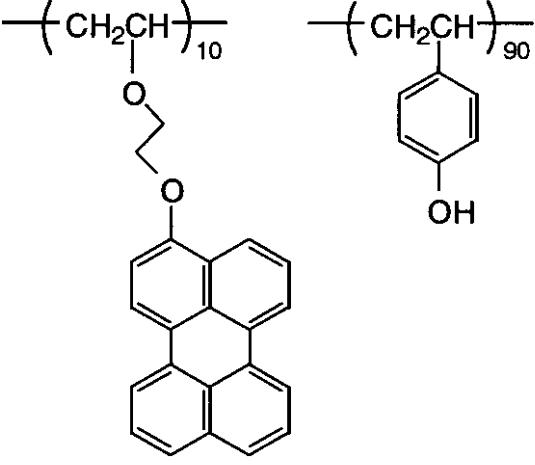
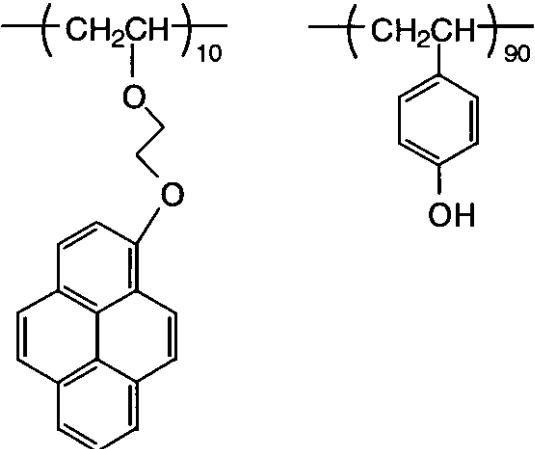
【 0 1 4 0 】
【 化 5 0 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-41) |  | 12,400 | 2.03 |
| | | | 10 |
| (P-42) |  | 10,600 | 2.38 |
| | | | |
| (P-43) |  | 12,000 | 1.88 |
| | | | 20 |
| (P-44) |  | 8,800 | 1.73 |
| | | | 30 |

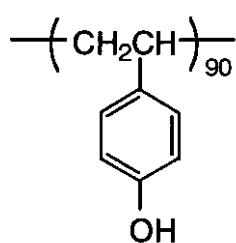
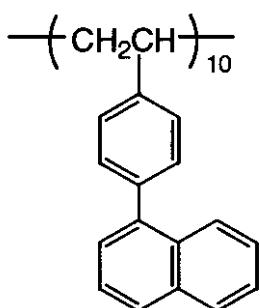
【 0 1 4 1 】

【 化 5 1 】

| | | Mw | Mw/Mn |
|--------|---|--------|-------|
| (P-45) |  | 8,900 | 1.62 |
| (P-46) |  | 11,600 | 1.81 |
| (P-47) |  | 9,500 | 2.32 |

| | | Mw | Mw/Mn |
|-------------|---|--------|-------|
| (P-48) |  | 9,900 | 2.20 |
| | | | 10 |
| (P-49) |  | 10,400 | 2.23 |
| | | | 20 |
| (P-50) |  | 9,900 | 2.32 |
| | | | 30 |
| 【 0 1 4 3 】 | | | |
| 【 化 5 3 】 | | | 40 |

(P-51)



Mw

Mw/Mn

10,900

2.28

10

【0144】

<比較用アルカリ可溶性樹脂>

P-101: ポリ-(p-ヒドロキシスチレン)

Mw 10,000 Mw/Mn = 1.4

P-102: ノボラック樹脂

m-クレゾール/p-クレゾール = 45/55 (モル比)

Mw 6,500

20

【0145】

(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置（加速電圧 50 kV）を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ 110 の真空吸着型ホットプレートで 60 秒間加熱を行い、2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液で 60 秒間浸漬し、30 秒間水でリーンして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

また、感度は、0.20 μm ライン（ライン：スペース = 1 : 1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射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。0.20 μm ライン（ライン：スペース = 1 : 1）が解像しないものについては限界の解像力を解像力とした。

性能評価結果を表-2 に示した。

【0146】

【表3】

30

表-2

| | 感度(μC/cm ²) | 解像力(μm) | プロファイル |
|----------|-------------------------|---------|--------|
| 実施例 1-1 | 8 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-2 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-3 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-4 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-5 | 12 | 0.12 | 矩形 |
| 実施例 1-6 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-7 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-8 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-9 | 8 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-10 | 10 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-11 | 9 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-12 | 9 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-13 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-14 | 10 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-15 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-16 | 9 | 0.12 | 矩形 |
| 実施例 1-17 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-18 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-19 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-20 | 7 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-21 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-22 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-23 | 7 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-24 | 7 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-25 | 7 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-26 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-27 | 9 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-28 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-29 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-30 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-31 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-32 | 8 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-33 | 7 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-34 | 7 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-35 | 7 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-36 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-37 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-38 | 8 | 0.09 | 矩形 |

10

20

30

40

【0147】

【表4】

表-2(続き)

| | 感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | 解像力(μm) | プロファイル |
|-----------|---------------------------------|----------------------|--------|
| 実施例 1-39 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-40 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-41 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-42 | 9 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-43 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-44 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-45 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-46 | 8 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-47 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-48 | 9 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-49 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-50 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-51 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-52 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-53 | 8 | 0.09 | 矩形 |
| 実施例 1-54 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-55 | 8 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-56 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-57 | 9 | 0.10 | 矩形 |
| 実施例 1-58 | 7 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-59 | 8 | 0.12 | 矩形 |
| 実施例 1-60 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-61 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-62 | 8 | 0.11 | 矩形 |
| 実施例 1-63 | 10 | 0.11 | 矩形 |
| 参考例 1-64 | 15 | 0.15 | ほぼ矩形 |
| 参考例 1-65 | 15 | 0.16 | ほぼ矩形 |
| 実施例 1-66 | 17 | 0.16 | ほぼ矩形 |
| 実施例 1-67 | 18 | 0.16 | ほぼ矩形 |
| 比較例 1-101 | 30 | 0.23 | ほぼ矩形 |
| 比較例 1-102 | 43 | 0.22 | 逆テーパー |
| 比較例 1-103 | 29 | 0.18 | 逆テーパー |
| 比較例 1-104 | 40 | 0.21 | 逆テーパー |
| 比較例 1-105 | 31 | 0.20 | 逆テーパー |
| 比較例 1-106 | 35 | 0.22 | 逆テーパー |
| 比較例 1-107 | 35 | 0.23 | 逆テーパー |
| 比較例 1-108 | 40 | 0.25 | 逆テーパー |

10

20

30

【0148】

〔評価結果の説明〕

表-2の結果は、本発明の組成物が高感度、高解像力で且つ矩形なプロファイルを示し、優れた性能を有することを示している。

【0149】

〔実施例2〕

上記樹脂(P-1')を用いて、その他は上記実施例1と同様の方法で評価した。その結果、レジスト組成物の感度がやや高まった。

40

【0150】

〔実施例3〕

実施例1及び2において、電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物を(I-9)、(II-1)、(III-1)にかえて同様に実施したところ、同様な効果が得られた。また、実施例1及び2において界面活性剤を、メガファックR08、メガファックF176、ポリシロキサンポリマーKP341に変えて同様に実施したところ、同様な効果が得られた。さらに、実施例1及び2において、溶剤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/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20(vol/vol)に変更した同様に実施したところ、同様な効果が得られた。

50

また、X線投影装置を用いた実施において同様の効果が得られた。

【0151】

これらより、本発明の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物は電子線またはX線リソグラフィーに好適である事がわかる。

【0152】

【発明の効果】

本発明の電子線またはX線用化学增幅系ネガ型レジスト組成物により、感度、解像力に優れ、しかも矩形なプロファイルを有するネガ型感光性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 富士写真フィルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平11-218919 (JP, A)
特開平10-186647 (JP, A)
特開平08-184966 (JP, A)
特開平08-240911 (JP, A)
特開平11-237741 (JP, A)
特開平10-055066 (JP, A)
特開平10-186661 (JP, A)
特開平10-010733 (JP, A)
特開平08-044061 (JP, A)
特開平04-136859 (JP, A)
特開2001-114825 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

H01L 21/027