

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856290号
(P3856290)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 6 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2001-315287 (P2001-315287)
 (22) 出願日 平成13年10月12日(2001.10.12)
 (65) 公開番号 特開2003-121999 (P2003-121999A)
 (43) 公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)
 審査請求日 平成16年5月12日(2004.5.12)

(73) 特許権者 000005201
 富士フイルムホールディングス株式会社
 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
 (72) 発明者 高橋 表
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

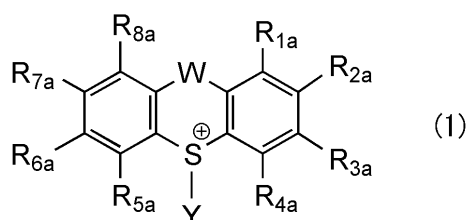
(A1) 下記一般式(1)で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

(B) アルカリ可溶性樹脂

(C) 酸により架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化1】



式中、Wは、 $-CH_2-$ 、 $-CYH-$ 、 $-NH-$ を表す。Yは、置換又は無置換の、アリール基、直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基を表す。

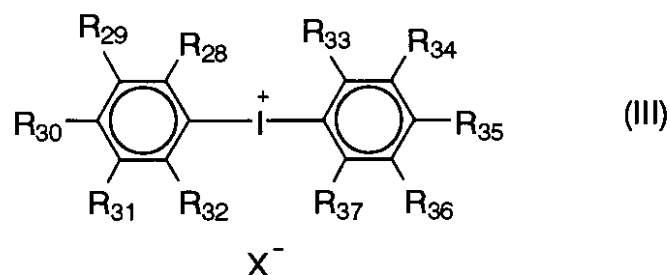
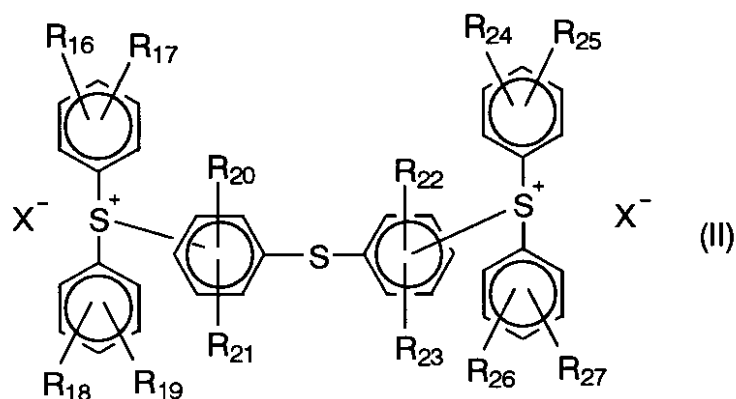
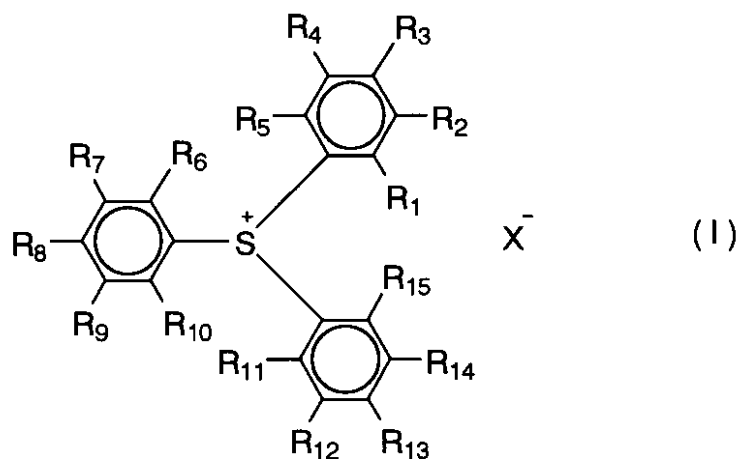
$R_{1a} \sim R_{8a}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、ニトロ基

、シアノ基、カルボキシ基、１級アミノ基、直鎖、分岐鎖２級又は３級アミノ基、アルキル基、又はアルコキシ基より選択された基である。

【請求項２】

更に、（Ａ２）下記一般式（Ⅰ）～一般式（Ⅲ）で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項１に記載のネガ型レジスト組成物。

【化２】



一般式（Ⅰ）～（Ⅲ）において、 $R_1 \sim R_{37}$ 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、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} 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。

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、

10

20

30

40

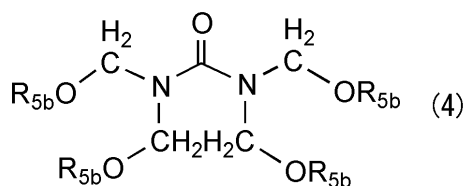
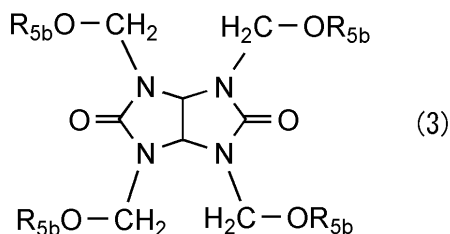
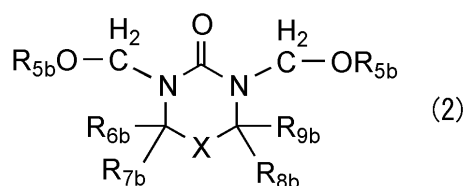
50

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。 10

【請求項 3】

(C) 酸により架橋する架橋剤が、一般式 (2) ~ (4) で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

【化 3】



式 (2) ~ (4) における R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

式 (2) における $\text{R}_{6b} \sim \text{R}_{9b}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 40

X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

【請求項 4】

(C) 酸により架橋する架橋剤が、分子内にベンゼン環を 1 ~ 6 個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基を分子内全体で 2 個以上有し、これらの基をいずれかのベンゼン環原子団に結合している化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】

更に、(D) 有機塩基性化合物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ネガ型レジスト組成物。 50

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I 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리케이션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リソレジスト組成物に関するものであり、特に電子線又は 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。

10

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I 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 (X e C l、K r F、A r F 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。

20

【0003】

電子線又は 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な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

30

【0004】

従来より、化学増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、化学増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されてきた。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 C l、B r 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。

40

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

50

定であり、レジスト液として時の保存安定性に問題があった。

特許 3 0 0 0 7 4 0、特開平 9 - 1 6 6 8 7 0 号、及び特開平 2 - 1 5 2 7 0 号で提案されているレジスト組成物も、電子線または X 線照射下での高感度、高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を十分満足できるものではなかった。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に電子線又は X 線を使用するマイ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、電子線又は 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化学増幅型ネガ型レジスト組成物を提供することである。

10

【 0 0 0 6 】

【 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。

【 0 0 0 7 】

(1) (A 1) 下記一般式 (1) で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

(B) アルカリ可溶性樹脂

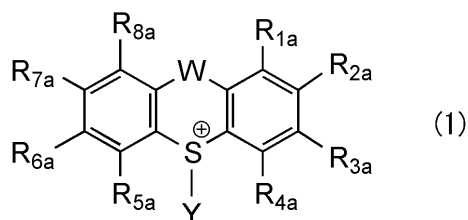
(C) 酸により架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【 0 0 0 8 】

20

【 化 4 】



30

【 0 0 0 9 】

式中、Wは、 $-CH_2-$ 、 $-CYH-$ 、 $-NH-$ を表す。Yは、置換又は無置換の、アリール基、直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基を表す。

$R_{1a} \sim R_{8a}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、1級アミノ基、直鎖、分岐鎖 2 級又は 3 級アミノ基、アルキル基、又はアルコキシル基より選択された基である。

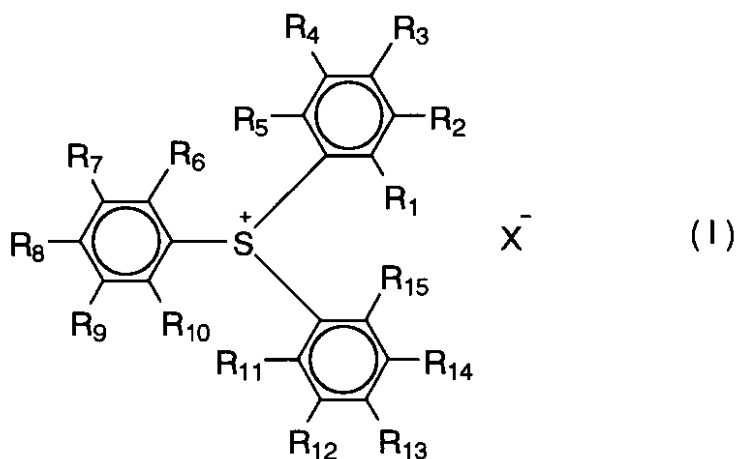
【 0 0 1 0 】

(2) 更に、(A 2) 下記一般式 (I) ~ 一般式 (III) で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする前記 (1) に記載のネガ型レジスト組成物。

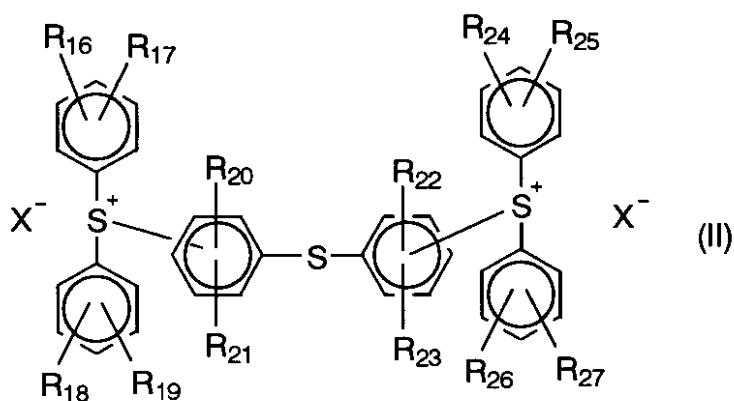
40

【 0 0 1 1 】

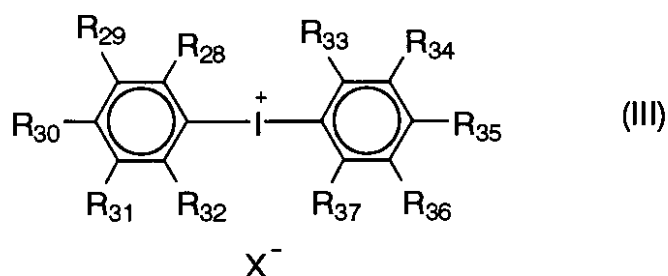
【 化 5 】



10



20



30

【 0 0 1 2 】

一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ 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 $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} 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。

40

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、

50

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。

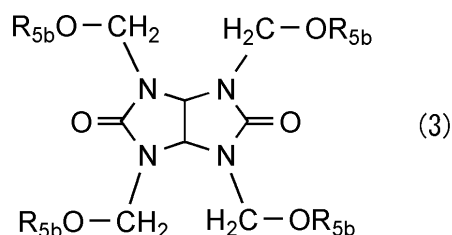
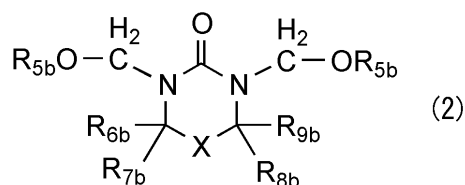
【 0 0 1 3 】

(3) (C) 酸により架橋する架橋剤が、一般式 (2) ~ (4) で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする前記 (1) に記載のネガ型レジスト組成物。

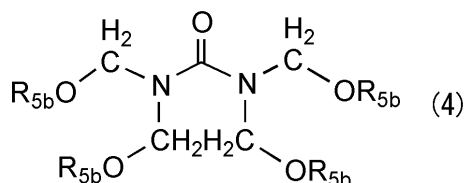
【 0 0 1 4 】

10

【 化 6 】



20



30

【 0 0 1 5 】

式 (2) ~ (4) における R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

式 (2) における $\text{R}_{6b} \sim \text{R}_{9b}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

【 0 0 1 6 】

(4) (C) 酸により架橋する架橋剤が、分子内にベンゼン環を 1 ~ 6 個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基及び / 又はアルコキシメチル基を分子内全体で 2 個以上有し、これらの基をいずれかのベンゼン環原子団に結合している化合物であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載のネガ型レジスト組成物。

40

(5) 更に、(D) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明のネガ型レジスト組成物を構成する化合物について説明する。

【 0 0 1 8 】

(1) (B) アルカリ可溶性樹脂 (以下、(B) 成分、(B) の樹脂ともいう) 本発明に

50

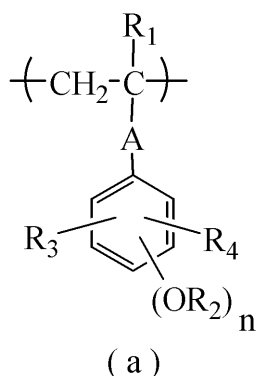
においてアルカリ可溶性樹脂は、これまでネガ化学増幅型レジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。

【 0 0 1 9 】

(B) 成分の樹脂が、一般式 (a) の繰返し単位を含有する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

【 化 7 】



10

20

【 0 0 2 1 】

式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_2 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。 R_3 、 R_4 は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【 0 0 2 2 】

Aは単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_6-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_7)-\text{R}_8-$ を表す。

30

R_5 、 R_6 、 R_8 は同じでも異なっても良く、単結合、置換基を有していても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群より選択される少なくとも1種と一緒に形成した2価の基を表す。

R_7 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

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

より好ましくは上記一般式 (a) で表される繰返し構造単位を含有するフェノール樹脂を挙げることができる。

40

【 0 0 2 3 】

また $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 R_7 のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ 、 R_7 のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンチル基、a-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

50

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

【0024】

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

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

10

【0025】

R_1 のハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0026】

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

【0027】

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

20

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

【0028】

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

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

【0029】

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

30

【0030】

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

40

【0031】

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

【0032】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロト

50

ン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0033】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

10

【0034】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

20

【0035】

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、*N*-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、*N*, *N*-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N*, *N*-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど；

30

【0036】

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N*-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、*N*, *N*-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、*N*, *N*-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

40

【0037】

ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メ

50

トキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリアルエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど) ;

【0038】

ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど ;

【0039】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2 - ブロム - 4 - トリフルオルメチルスチレン、4 - フルオル - 3 - トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン ;

【0040】

クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど) ; イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど) ; マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0041】

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

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

【0042】

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

【0043】

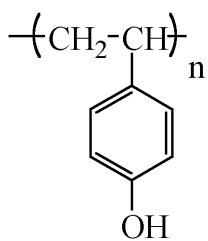
【化8】

10

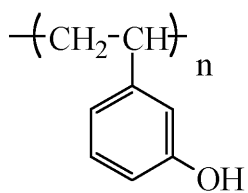
20

30

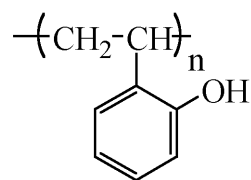
40



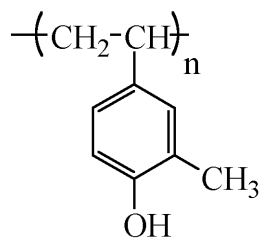
a - (1)



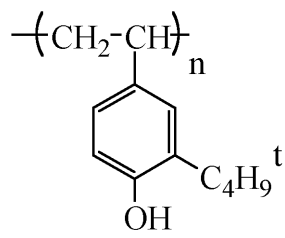
a - (2)



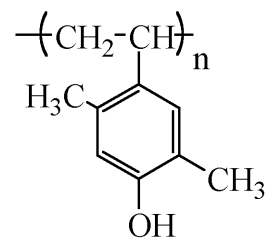
a - (3)



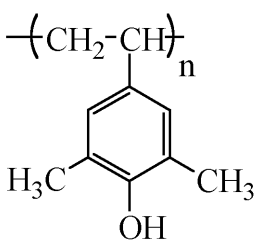
a - (4)



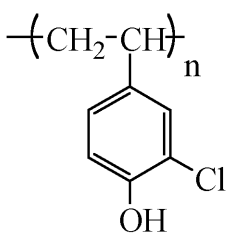
a - (5)



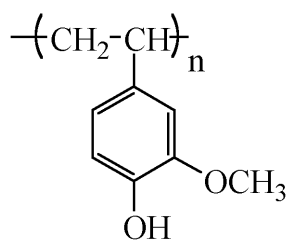
a - (6)



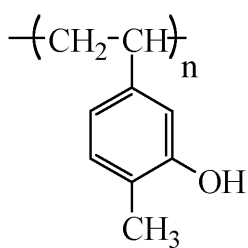
a - (7)



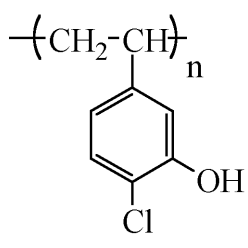
a - (8)



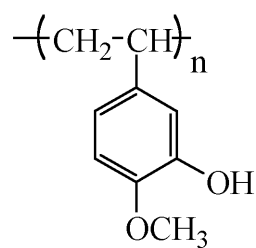
a - (9)



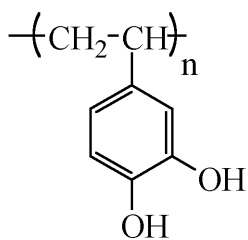
a - (10)



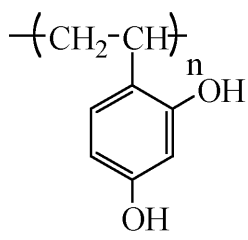
a - (11)



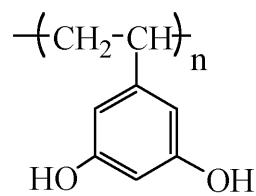
a - (12)



a - (13)



a - (14)



a - (15)

【 0 0 4 4 】

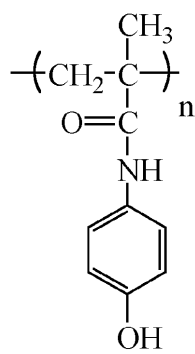
【 化 9 】

10

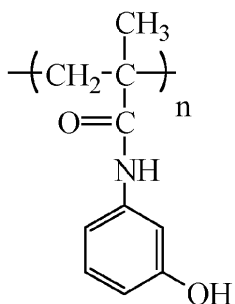
20

30

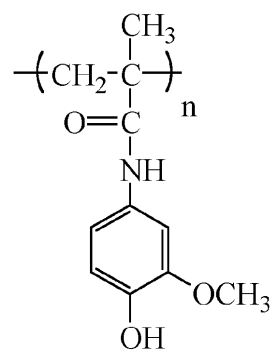
40



a - (16)

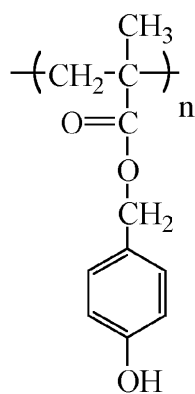


a - (17)

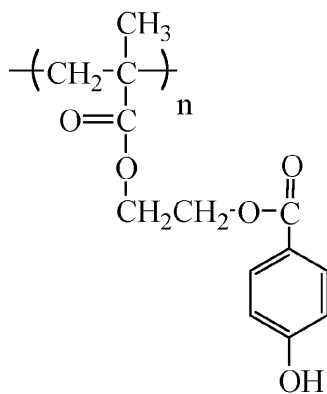


a - (18)

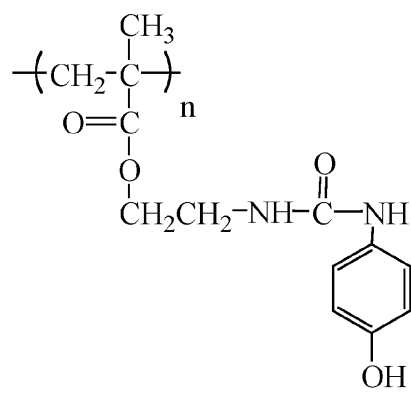
10



a - (19)

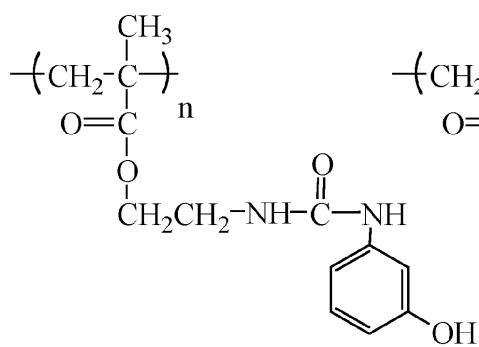


a - (20)

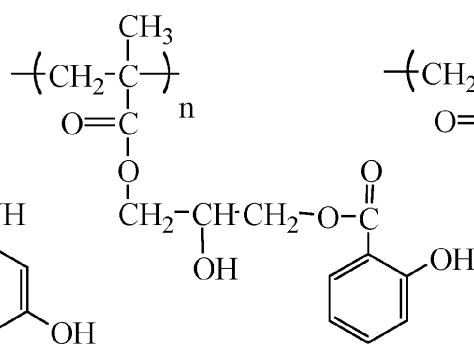


a - (21)

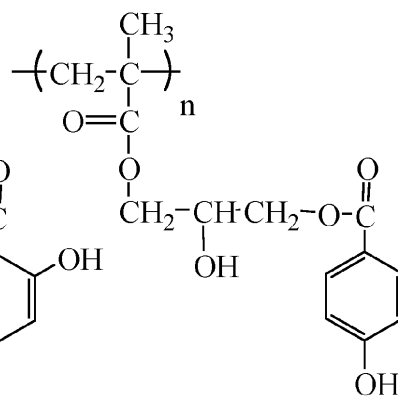
20



a - (22)



a - (23)

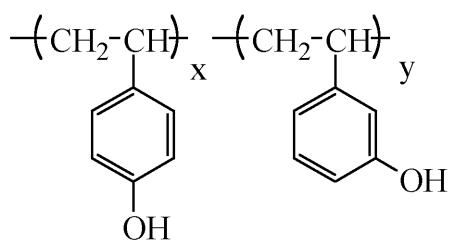


a - (24)

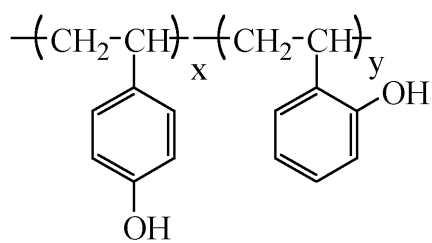
30

【 0 0 4 5 】
【 化 1 0 】

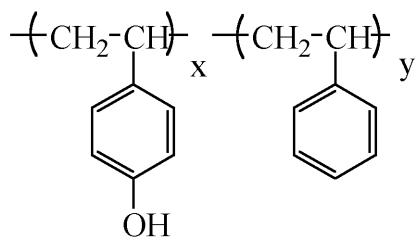
40



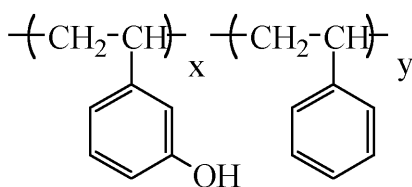
a - (25)



a - (26)

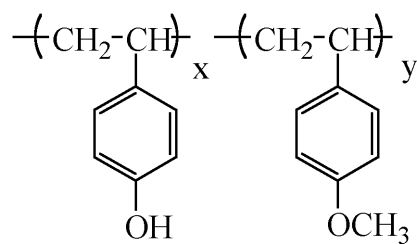


a - (27)

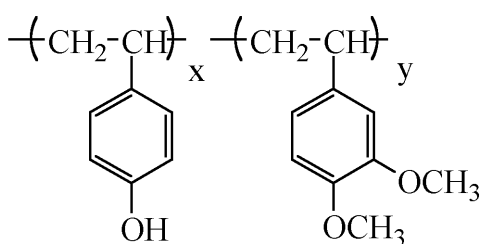


a - (28)

10

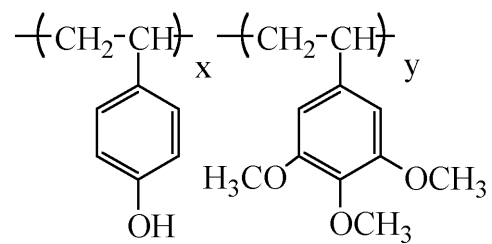


a - (29)

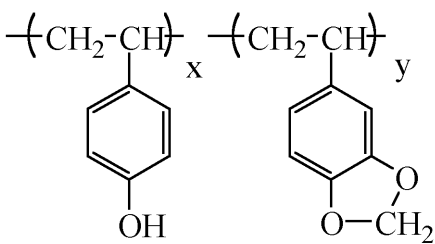


a - (30)

20

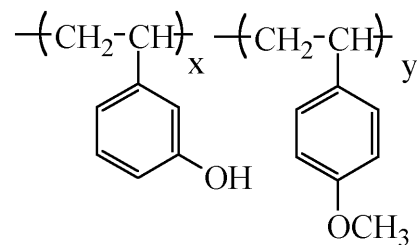


a - (31)

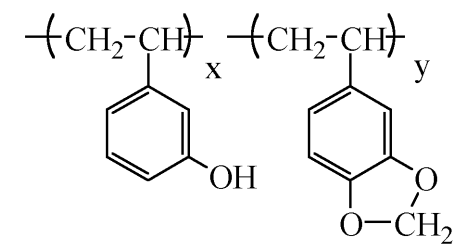


a - (32)

30



a - (33)

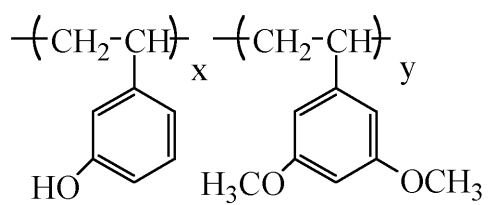


a - (34)

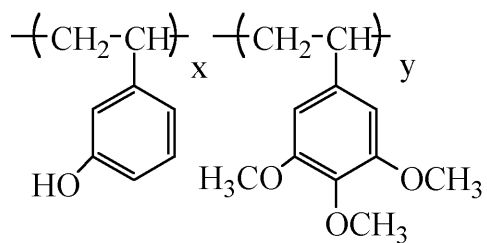
40

【 0 0 4 6 】

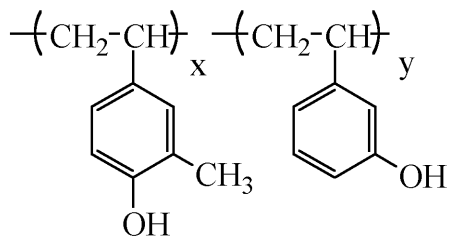
【 化 1 1 】



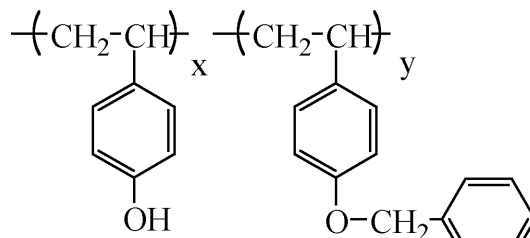
a - (35)



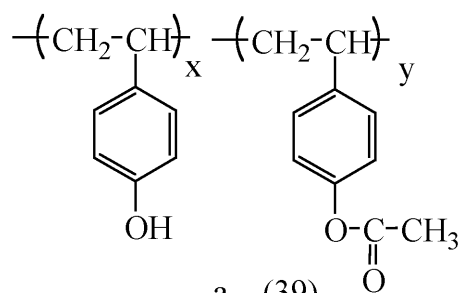
a - (36)



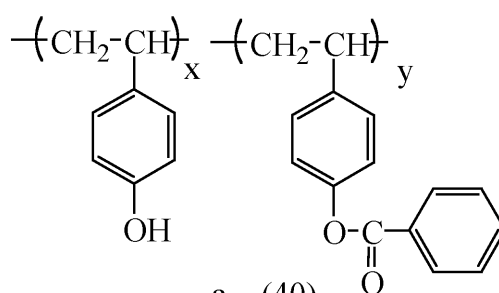
a - (37)



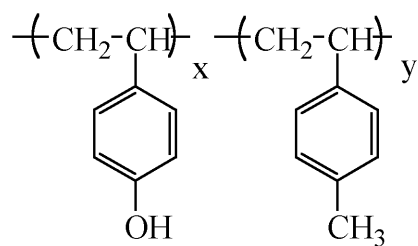
a - (38)



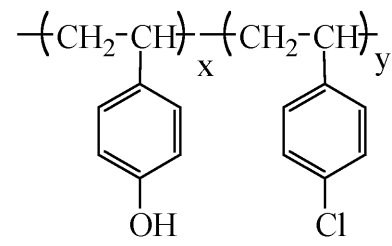
a - (39)



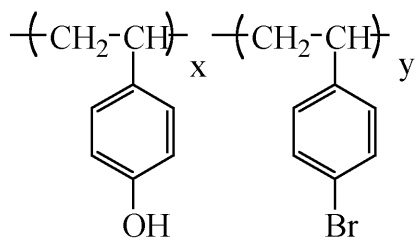
a - (40)



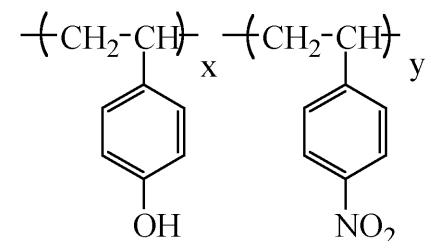
a - (41)



a - (42)



a - (43)



a - (44)

【 0 0 4 7 】

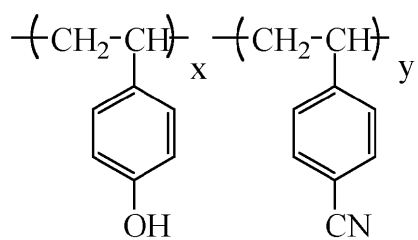
【 化 1 2 】

10

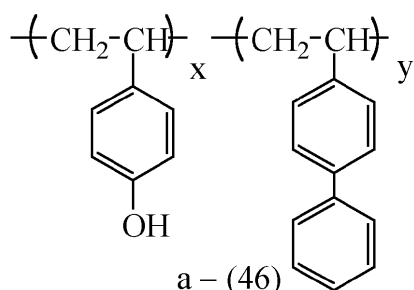
20

30

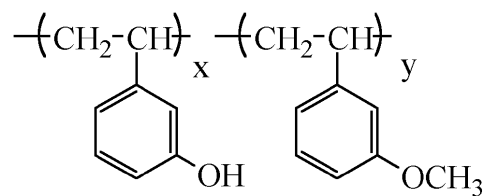
40



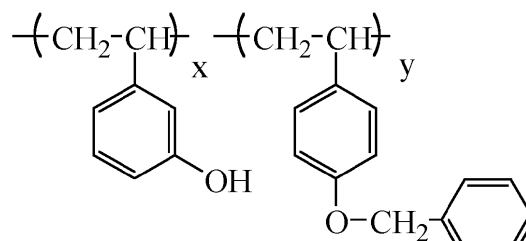
a – (45)



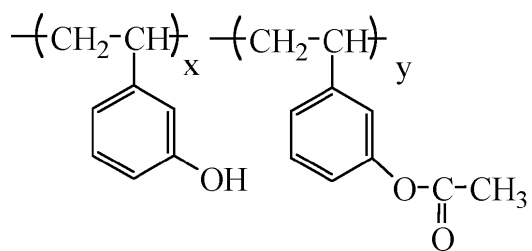
a – (46)



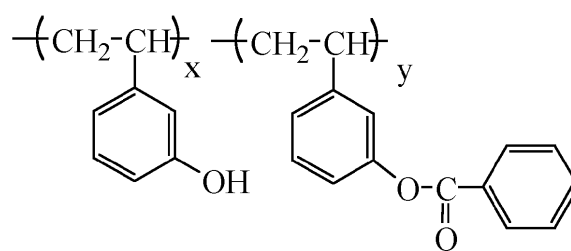
a – (47)



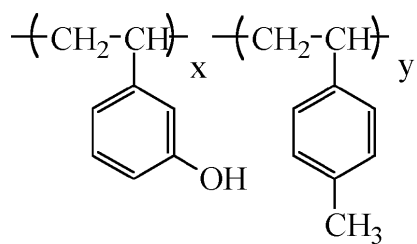
a – (48)



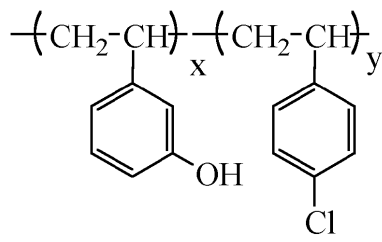
a – (49)



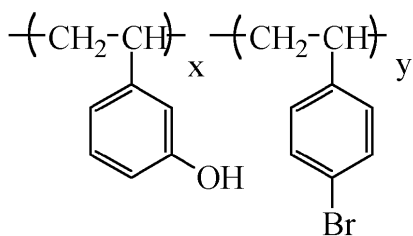
a – (50)



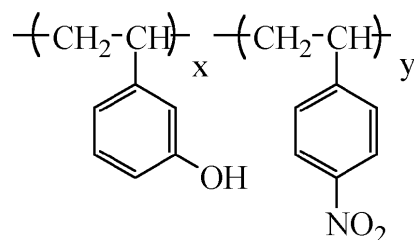
a – (51)



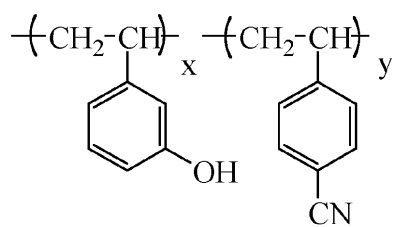
a – (52)



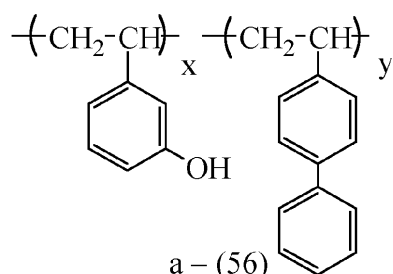
a – (53)



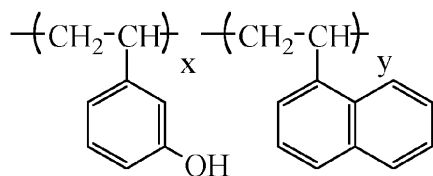
a – (54)



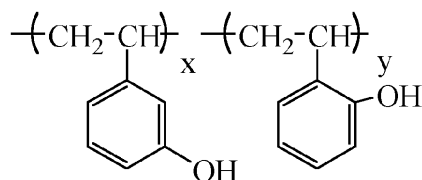
a - (55)



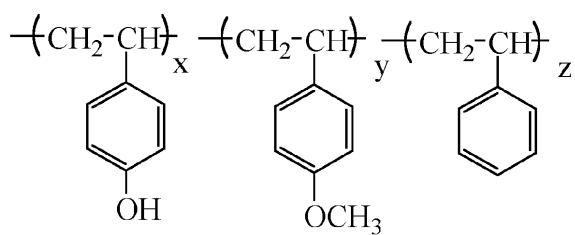
a - (56)



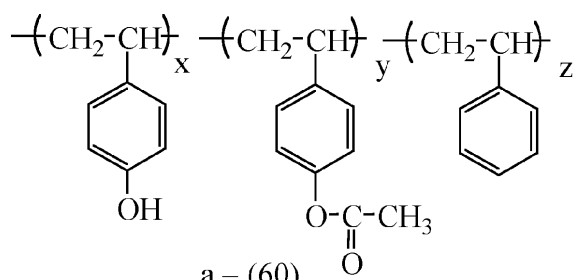
a - (57)



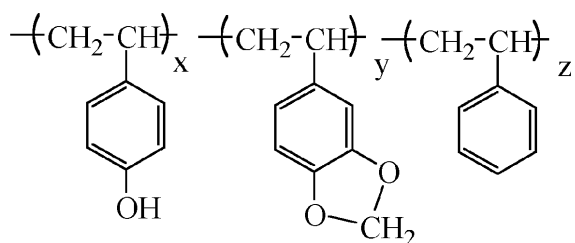
a - (58)



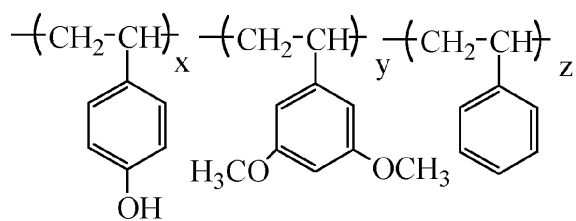
a - (59)



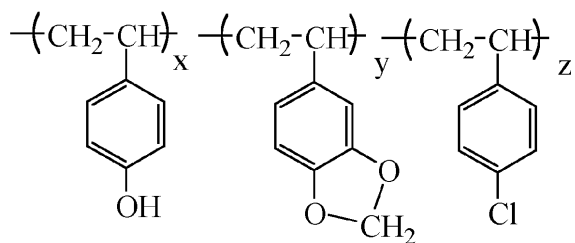
a - (60)



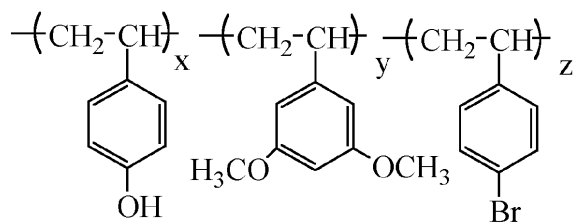
a - (61)



a - (62)



a - (63)



a - (64)

【 0 0 4 9 】

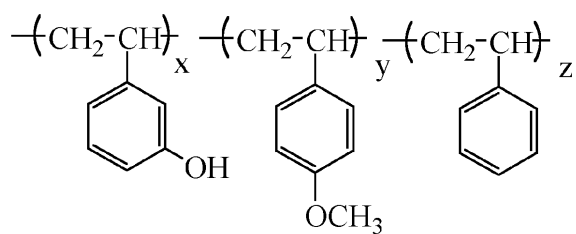
【 化 1 4 】

10

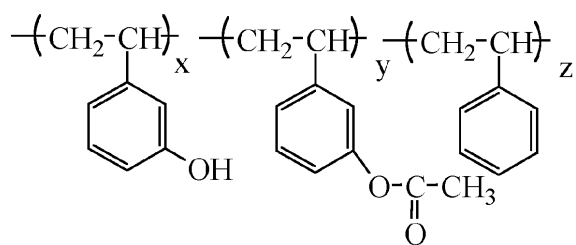
20

30

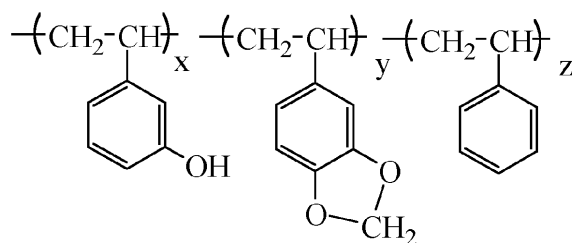
40



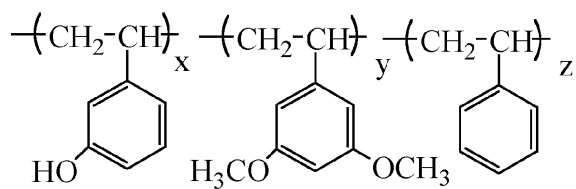
a - (65)



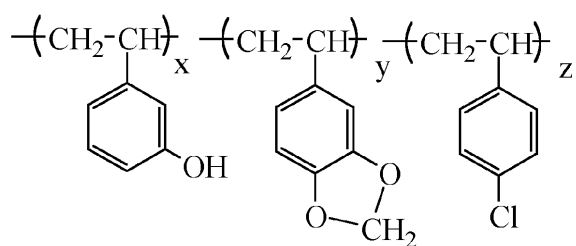
a - (66)



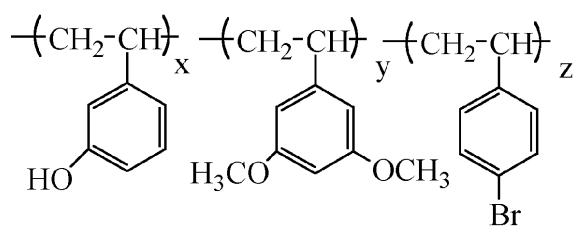
a - (67)



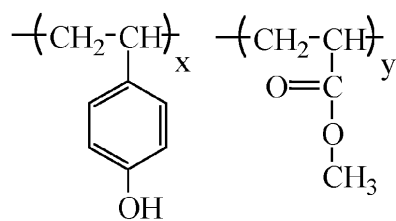
a - (68)



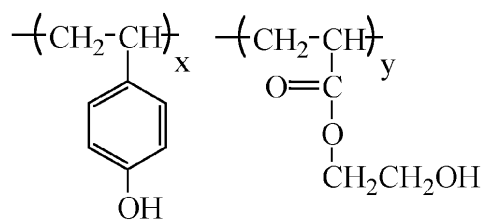
a - (69)



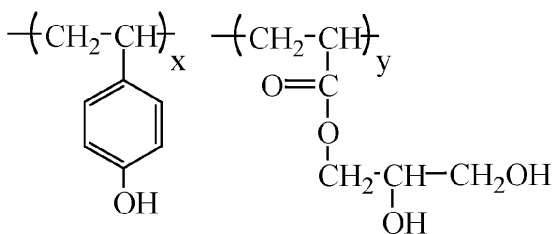
a - (70)



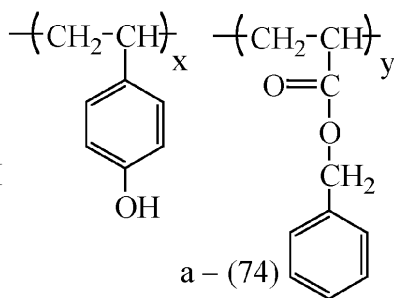
a - (71)



a - (72)



a - (73)



a - (74)

【 0 0 5 0 】

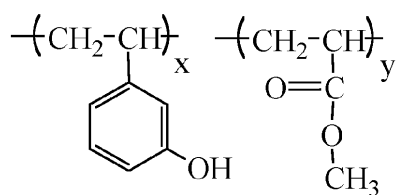
【 化 1 5 】

10

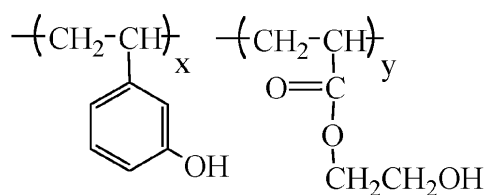
20

30

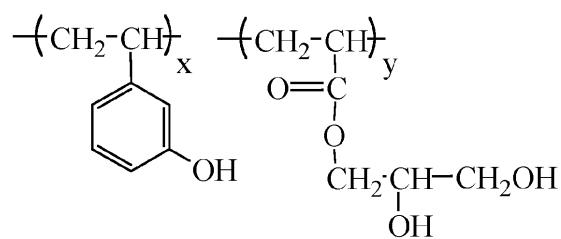
40



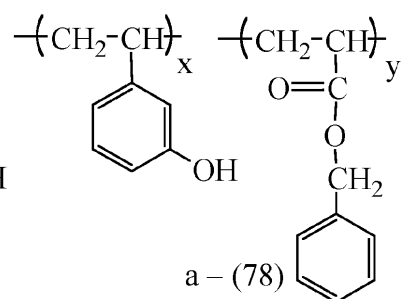
a - (75)



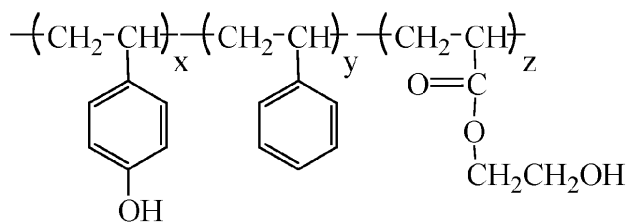
a - (76)



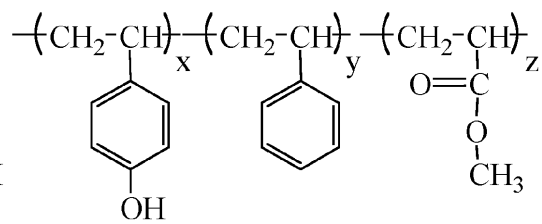
a - (77)



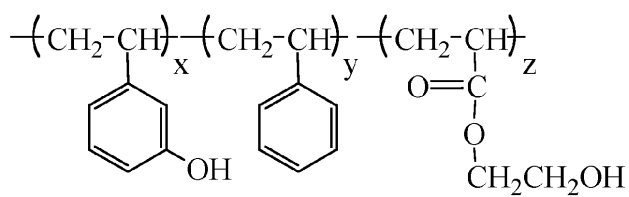
a - (78)



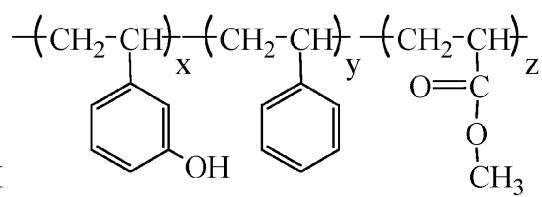
a - (79)



a - (80)



a - (81)



a - (82)

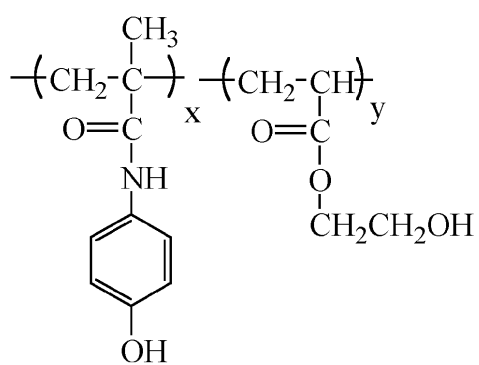
【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】

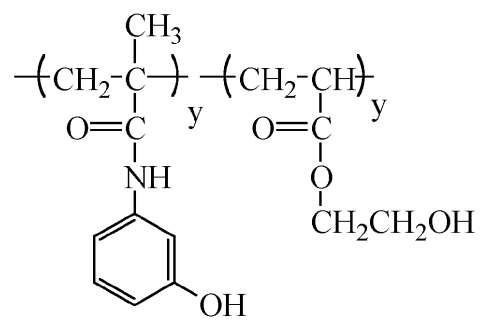
10

20

30

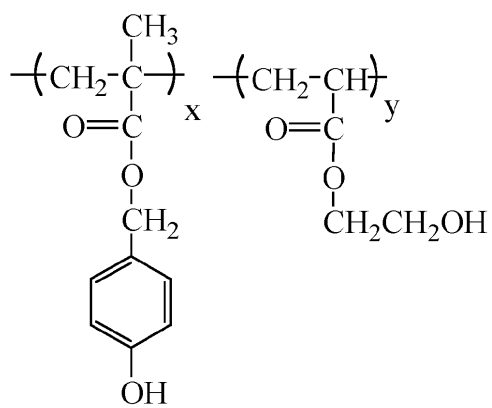


a - (83)

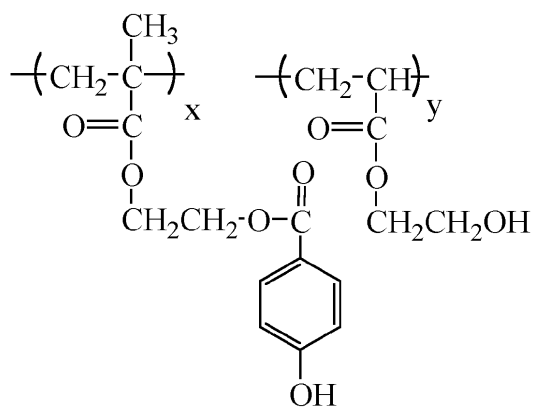


a - (84)

10

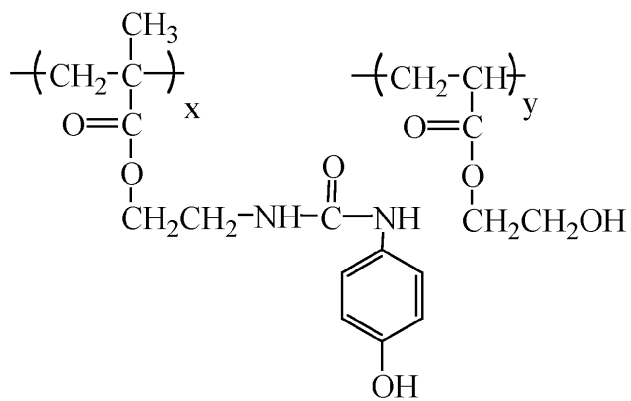


a - (85)

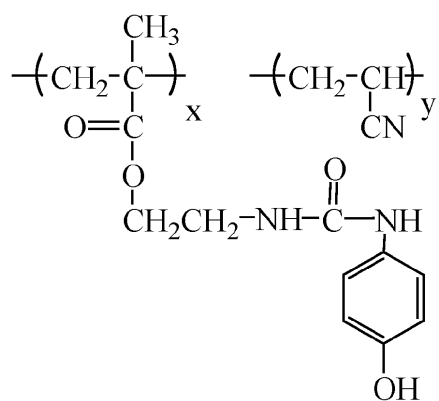


a - (86)

20



a - (87)



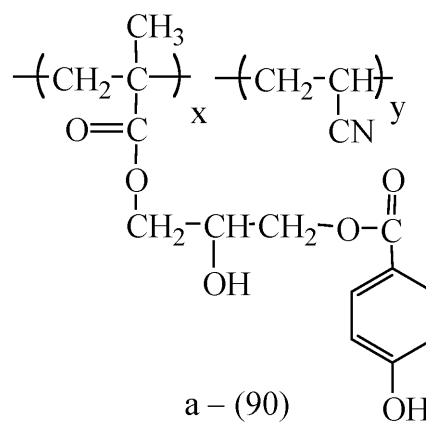
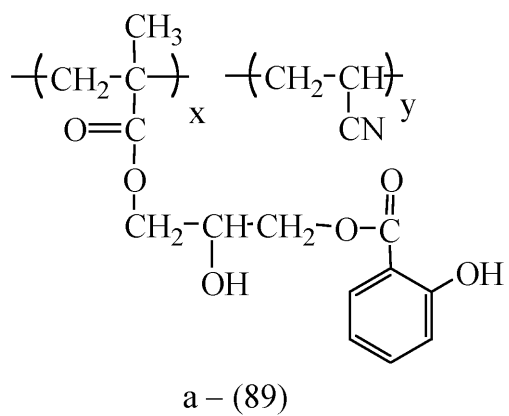
a - (88)

30

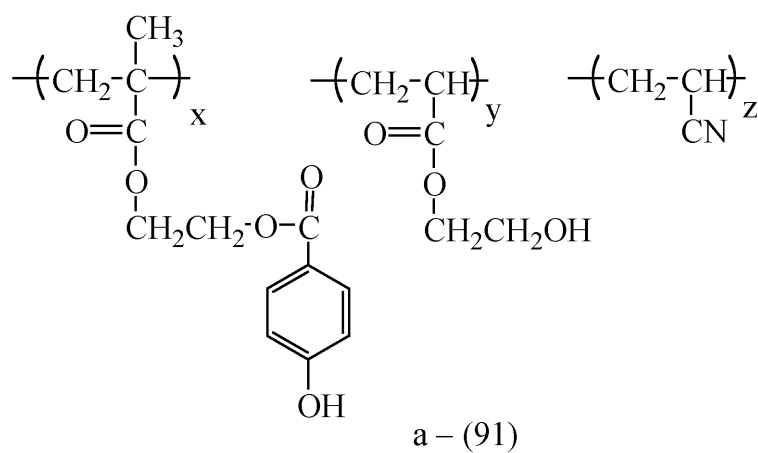
【 0 0 5 2 】

【 化 1 7 】

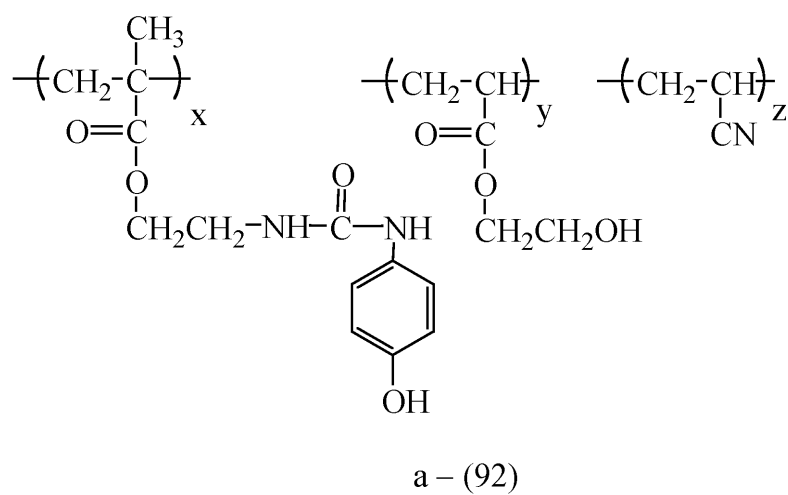
40



10



20

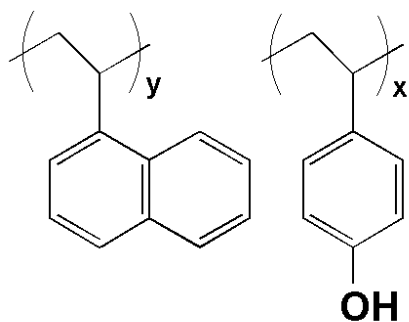


30

40

【 0 0 5 3 】

【 化 1 8 】



(93)

10

【0054】

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

【0055】

上記(B)、好ましくは一般式(a)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~50,000の範囲で使用される。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

20

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

【0056】

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

30

これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0057】

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

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

40

本発明において、一般式(a)で示される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は一般式(a)で示される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂100重量部に対してそれ以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大100重量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

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

【0058】

樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分に対し、30~95重量%、好ましくは40~9

50

0重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

【0059】

(2)(C)酸により架橋する化合物((C)成分又は(C)架橋剤ともいう)本発明において使用される酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)は、酸、例えば放射線の照射により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物である。このような架橋剤としては、例えばアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。

【0060】

このような架橋性置換基の具体例としては、例えば(i)ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アセトキシアルキル基等のヒドロキシアルキル基またはその誘導体；

(ii)ホルミル基、カルボキシアルキル基等のカルボニル基またはその誘導体；

(iii)ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有置換基；

(iv)グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等のグリシジル基含有置換基；

(v)ベンジルオキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基等のアリルオキシアルキル基、アラルキルオキシアルキル基等の芳香族誘導体；

(vi)ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有置換基等を挙げることができる。本発明の架橋剤の架橋性置換基としては、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

【0061】

前記架橋性置換基を有する架橋剤としては、例えば(i)メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；

(ii)アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有ウレア化合物、アルコキシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有化合物；

(iii)カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；

(iv)ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物等のエポキシ化合物等を挙げることができる。

【0062】

架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した樹脂を使用することができる。その場合の架橋性置換基の導入率は、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%に調節される。架橋性置換基の導入率が5モル%未満では、十分な架橋反応を生起させることが困難となり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等を来たしやすくなり、また60モル%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性の低下を招いて、現像性が悪化する傾向がある。

【0063】

本発明のレジスト組成物において架橋剤は、アルコキシメチル化ウレア化合物またはその樹脂、またはアルコキシメチル化グリコールウリル化合物またはその樹脂が好ましい。

特に好ましい架橋剤 (C1) としては、上記式 (2) ~ (4) で示される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる。

【0064】

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

式 (2) における $R_{6b} \sim R_{9b}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基) 又はアルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば

10

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基) を表す。X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。X は単結合又はメチレン基が好ましい。

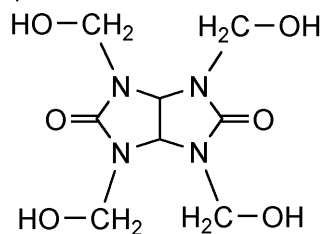
【0065】

式 (2) ~ (4) で表される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

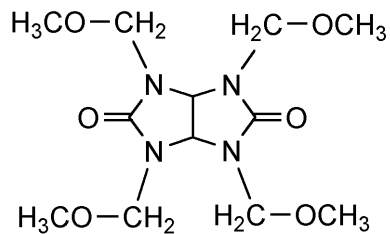
【0066】

【化19】

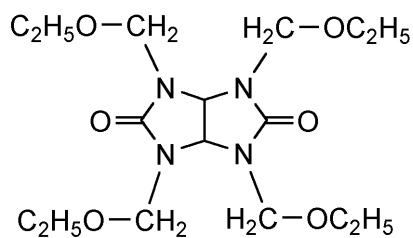
(B-1)



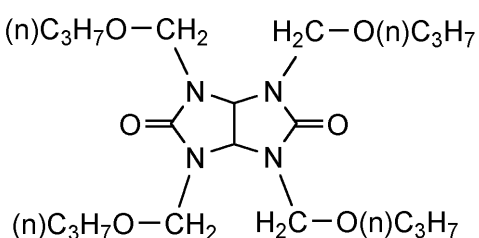
(B-2)



(B-3)

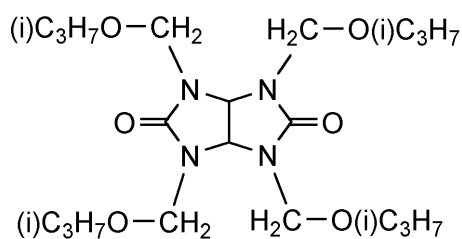


(B-4)

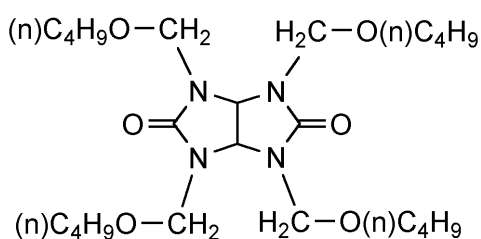


10

(B-5)

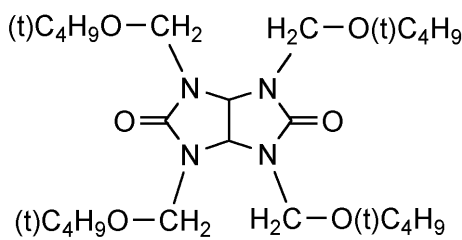


(B-6)

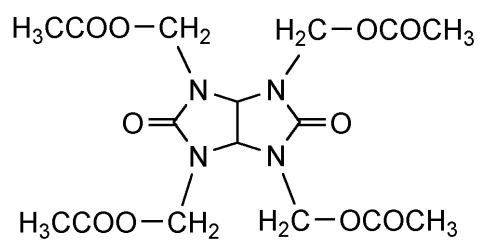


20

(B-7)



(B-8)

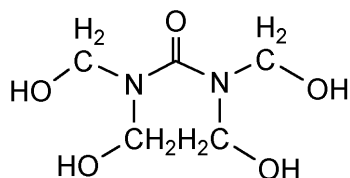


30

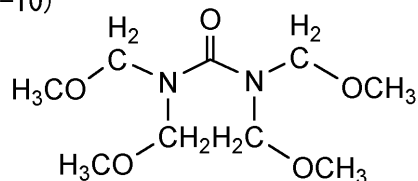
【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】

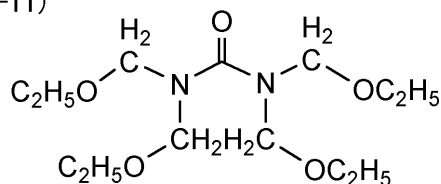
(B-9)



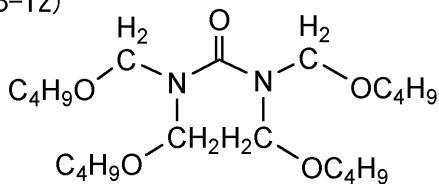
(B-10)



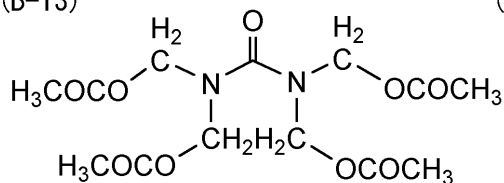
(B-11)



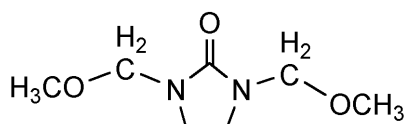
(B-12)



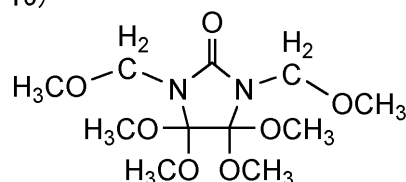
(B-13)



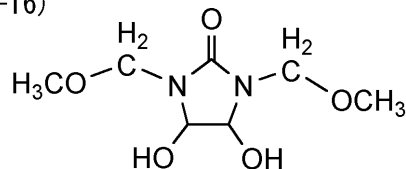
(B-14)



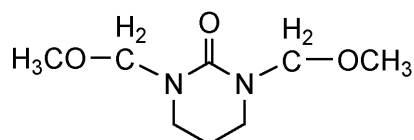
(B-15)



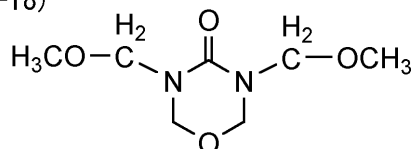
(B-16)



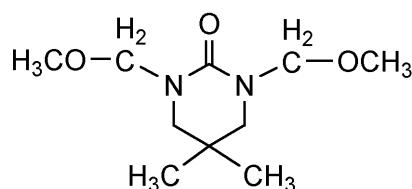
(B-17)



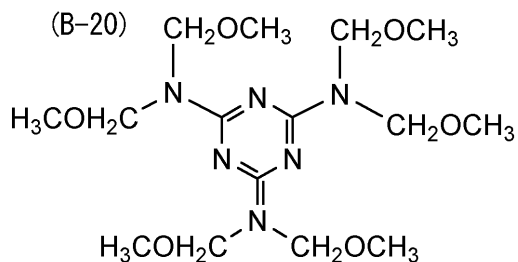
(B-18)



(B-19)



(B-20)



【 0 0 6 8 】

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

【 0 0 6 9 】

また、特に好ましい架橋剤（C2）として、更に、分子内にベンゼン環を1～6個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基および/又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環に結合している化合物を挙げることができる。

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

10

20

30

40

50

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

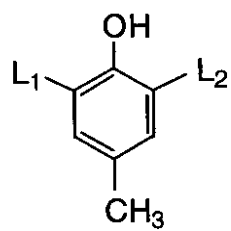
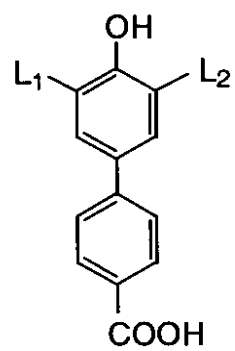
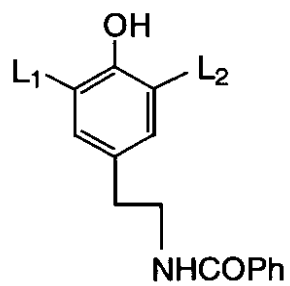
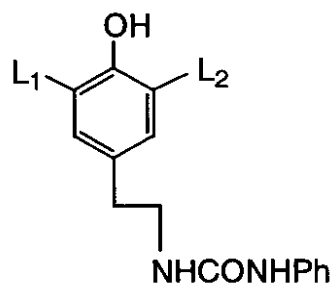
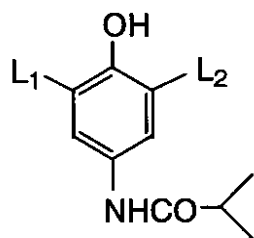
【0070】

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

10

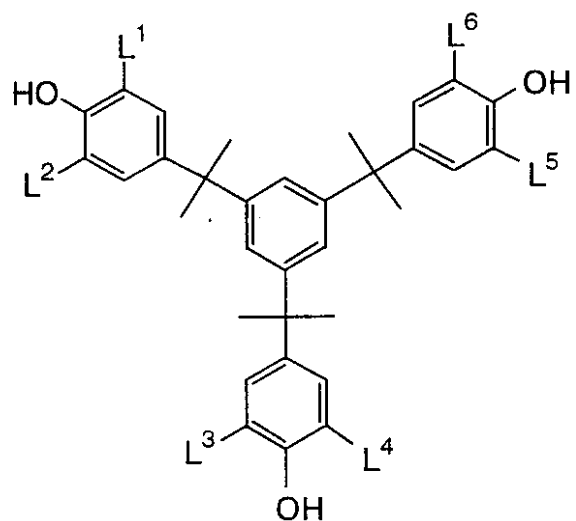
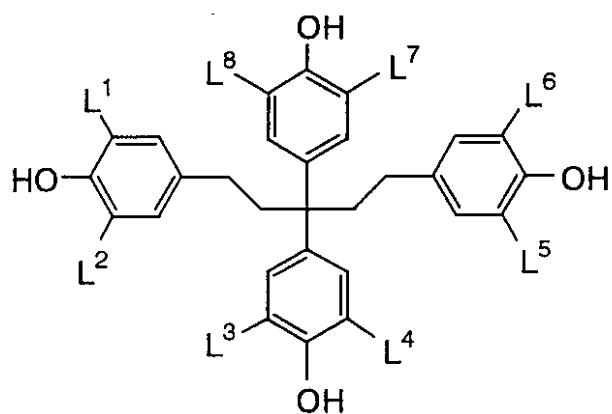
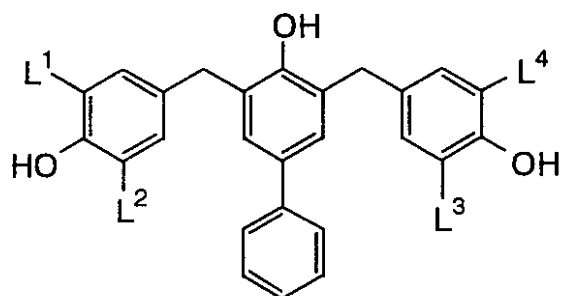
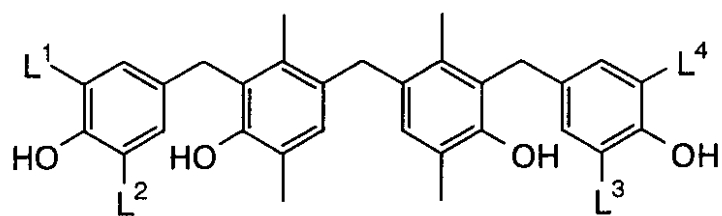
【0071】

【化21】



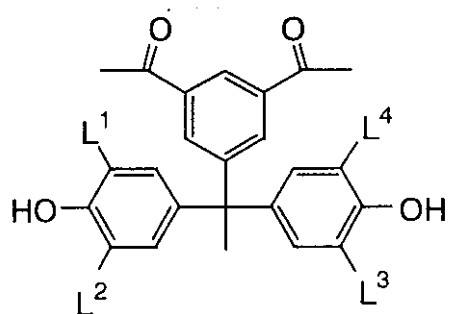
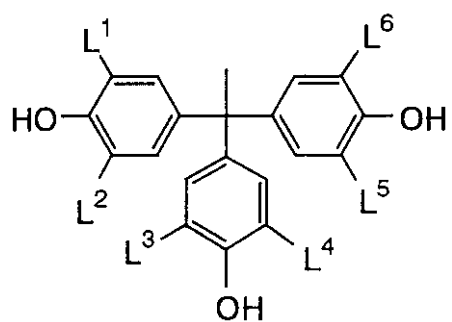
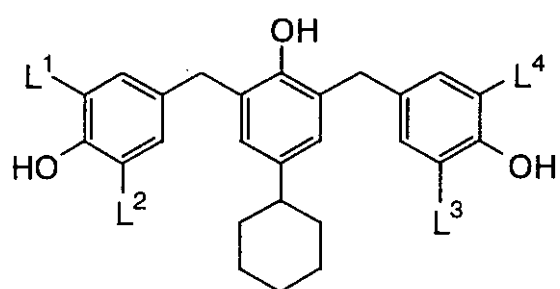
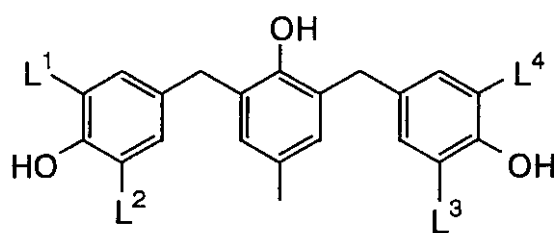
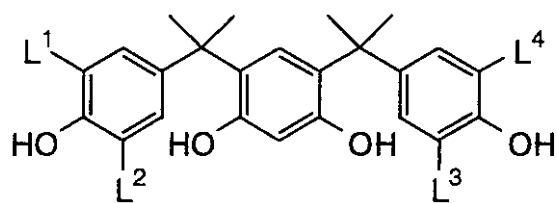
【 0 0 7 2 】

【 化 2 2 】



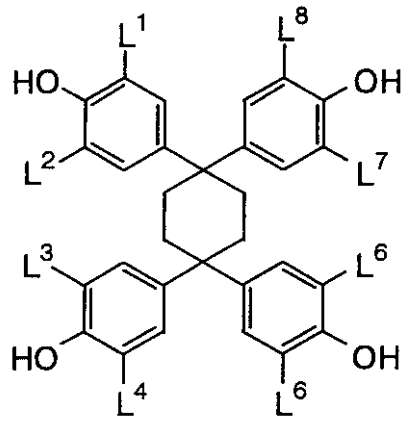
【 0 0 7 3 】

【 化 2 3 】

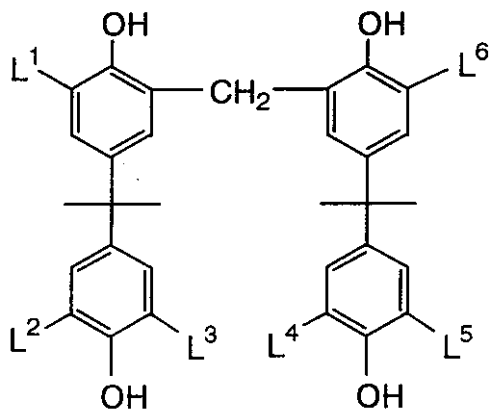


【 0 0 7 4 】

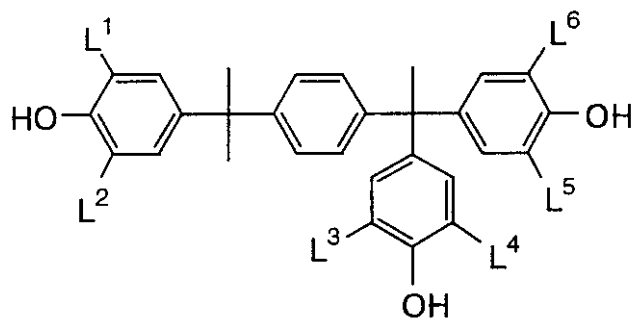
【 化 2 4 】



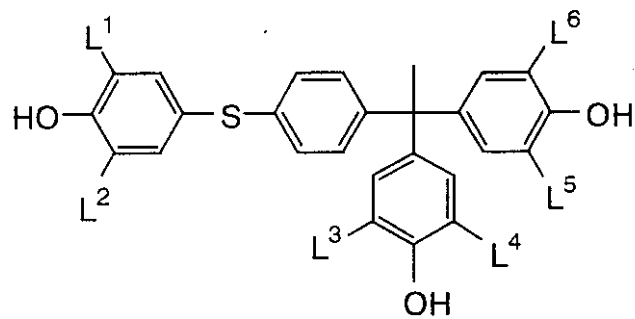
10



20



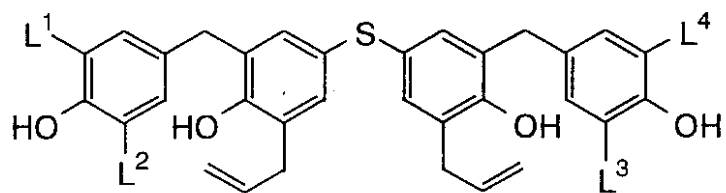
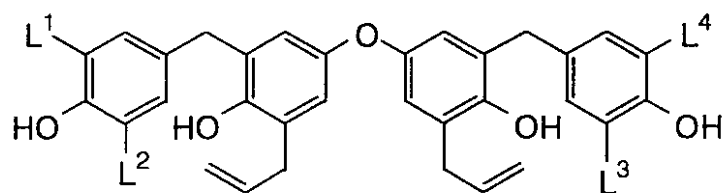
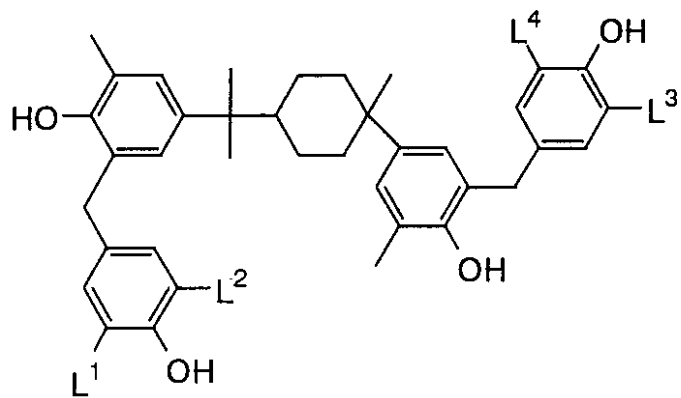
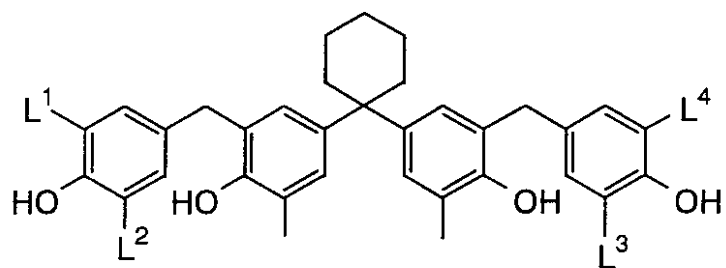
30



40

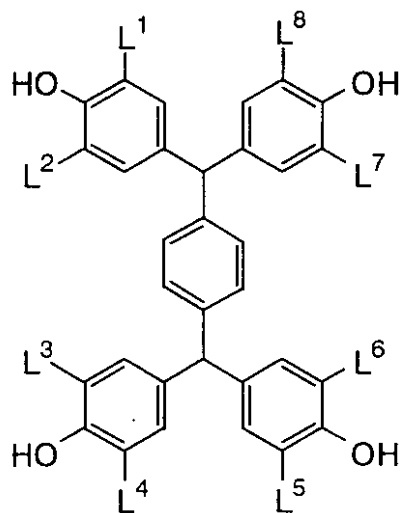
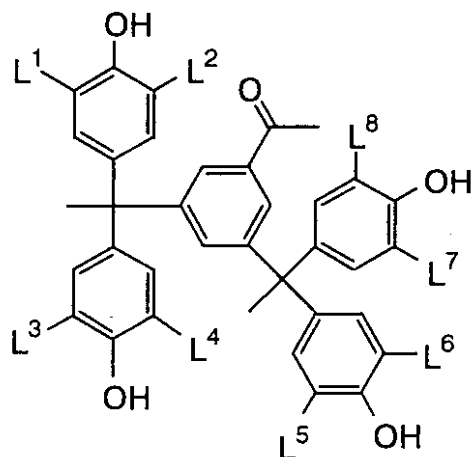
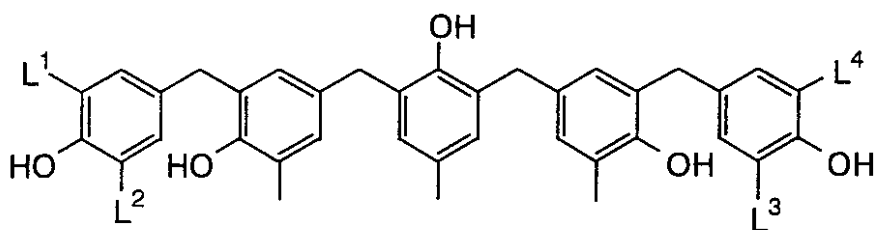
【 0 0 7 5 】

【 化 2 5 】



【 0 0 7 6 】

【 化 2 6 】



【 0 0 7 7 】

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

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

【 0 0 7 8 】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100以下で行うことが好ましい。

具体的には、欧州特許 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 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

本発明において架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3 ~ 7 0 重量%、好ましくは 5 ~ 5 0 重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が 3 重量%未満であると残膜率が低下し、また、7 0 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 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

(3) (A 1) 上記一般式 (1) で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ((A 1) 成分、(A 1) の化合物ともいう)

上記一般式 (1) 中、W は、- C H₂ -、- C Y H -、- N H - を表す。Y は、置換又は無置換の、アリール基、直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基を表す。

R_{1a} ~ R_{8a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、1 級アミノ基、直鎖、分岐鎖 2 級又は 3 級アミノ基、アルキル基、又はアルコキシ基より選択された基である。

【 0 0 8 3 】

Y 上の置換基としては、アリール基、直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。

Y 上および、R_{1a} ~ R_{8a} のアリール基としては、炭素数 6 ~ 1 6 のものが好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ビレニル基等が挙げられる。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を表す。

【 0 0 8 4 】

アルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のものが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - 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、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらは更に置換基を有していても良い。

また、直鎖、分岐鎖 2 級又は 3 級アミノ基は、炭素数 1 ~ 6 のものが好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、t - ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられるが、これらは更に置換基を有していても良い。

【 0 0 8 5 】

これらの置換基としては、直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基、フェニル基等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

上記 (A 1) の化合物が対アニオンを有する場合、その対アニオンとしては、トリフレート、ノナフレート、トシレート、3, 5 - ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネ

10

20

30

40

50

ート、カンファースルホネート等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

上記の中でも、好ましくは、ノナフレート、3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートを挙げることができる。

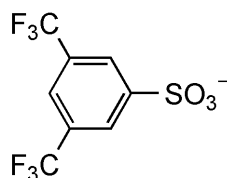
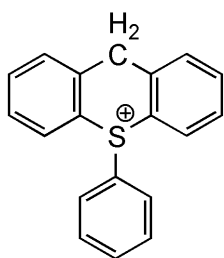
【 0 0 8 8 】

以下に、本発明の(A1)の化合物の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 8 9 】

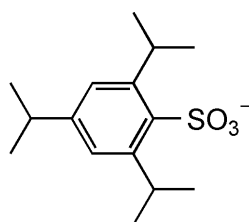
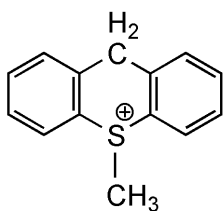
【化27】

A1-1



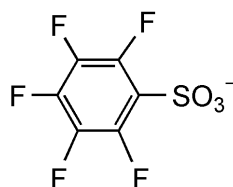
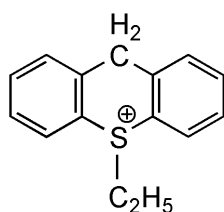
10

A1-2



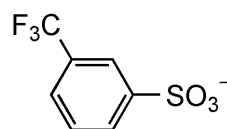
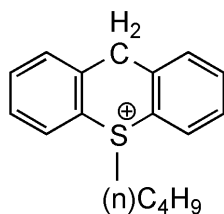
20

A1-3

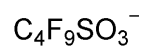
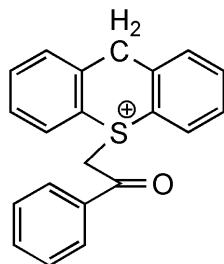


30

A1-4



A1-5

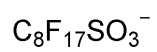
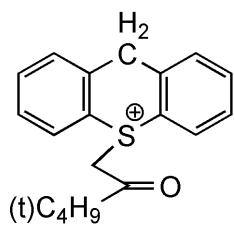


40

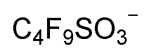
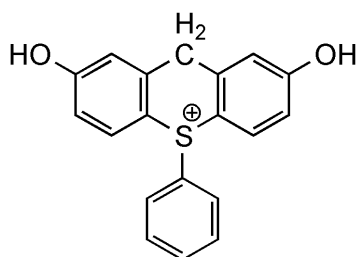
【 0 0 9 0 】

【化28】

A1-6

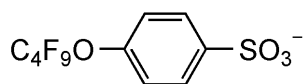
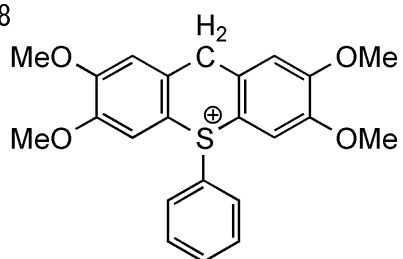


A1-7



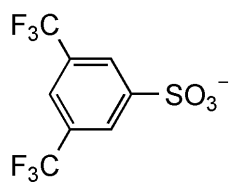
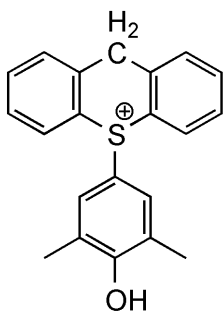
10

A1-8



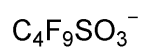
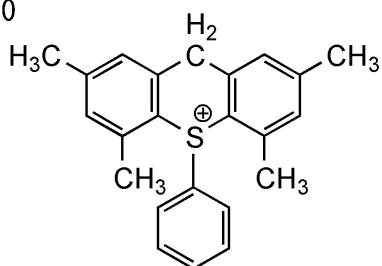
20

A1-9



30

A1-10

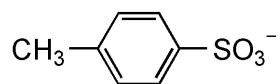
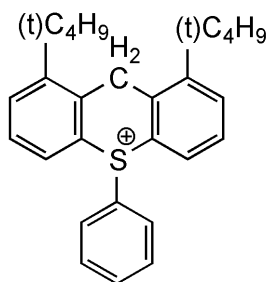


【 0 0 9 1 】

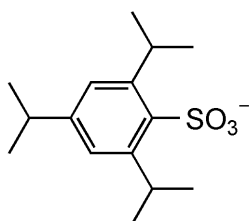
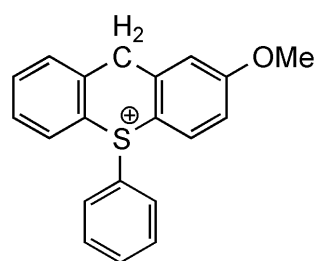
【 化 2 9 】

40

A1-11

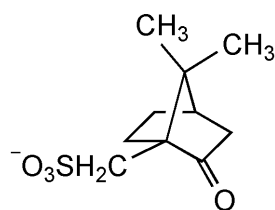
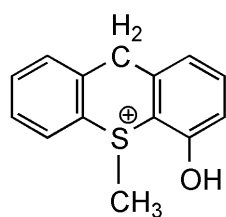


A1-12



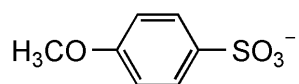
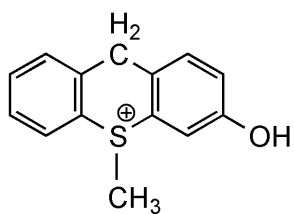
10

A1-13



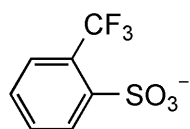
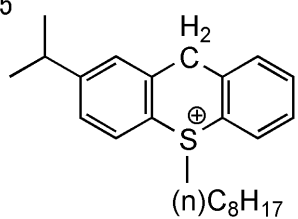
20

A1-14



30

A1-15

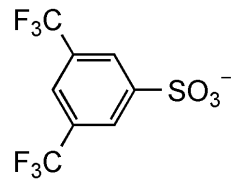
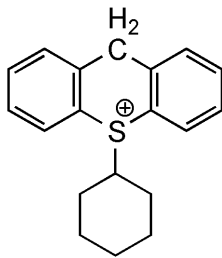


【 0 0 9 2 】

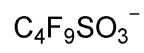
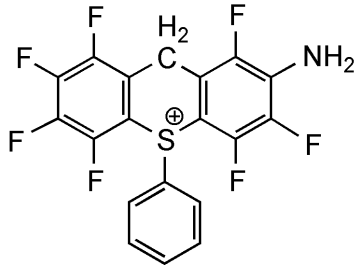
【 化 3 0 】

40

A1-16

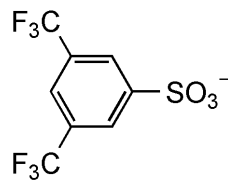
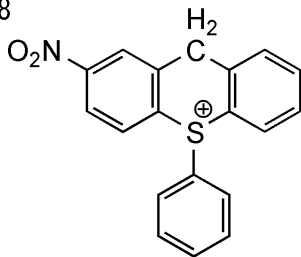


A1-17



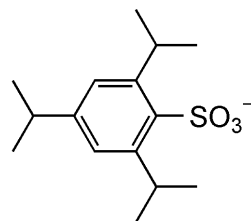
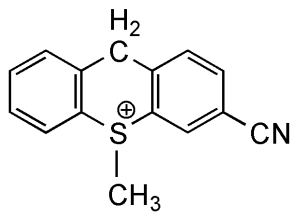
10

A1-18



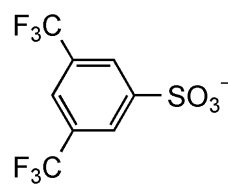
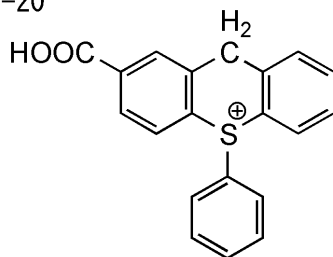
20

A1-19



30

A1-20

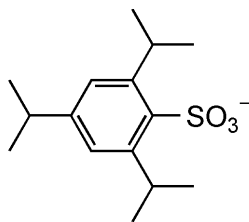
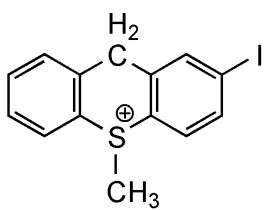


【 0 0 9 3 】

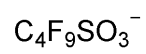
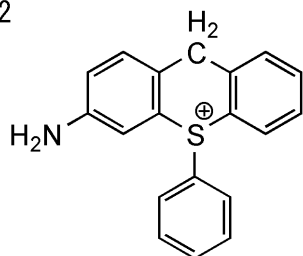
【 化 3 1 】

40

A1-21

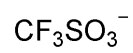
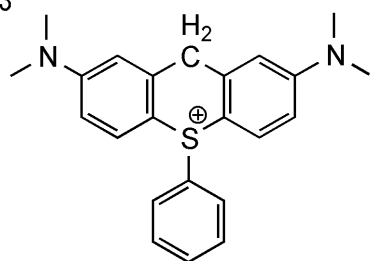


A1-22



10

A1-23

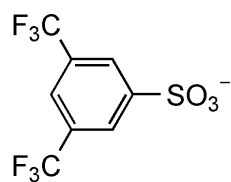
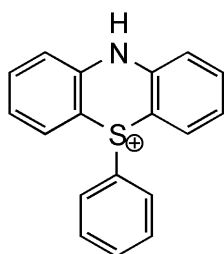


20

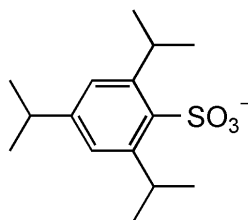
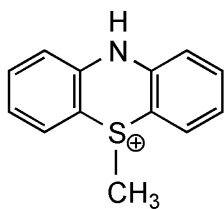
【 0 0 9 4 】

【 化 3 2 】

A1-24

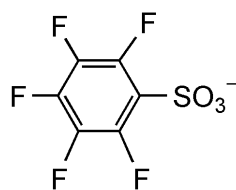
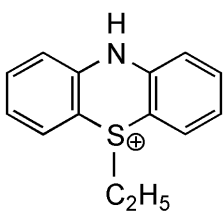


A1-25



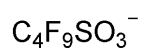
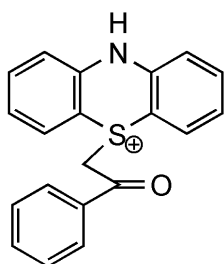
10

A1-26



20

A1-27

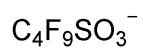
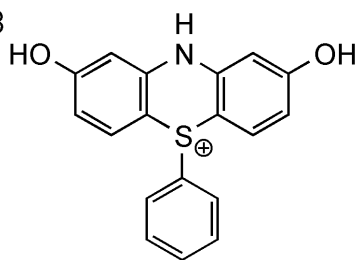


30

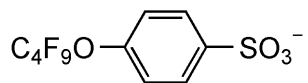
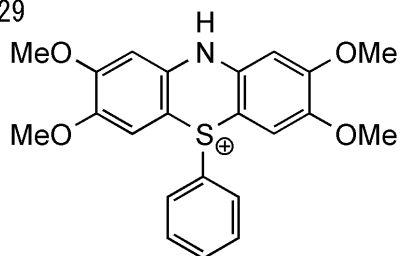
【 0 0 9 5 】

【 化 3 3 】

A1-28

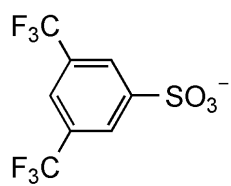
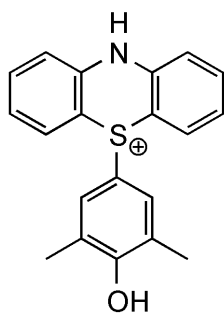


A1-29



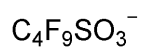
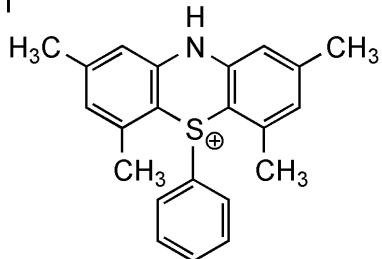
10

A1-30



20

A1-31

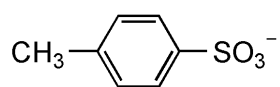
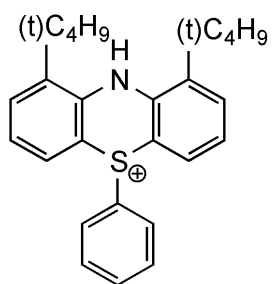


30

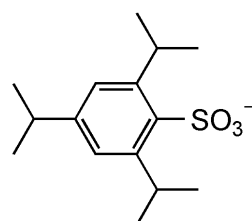
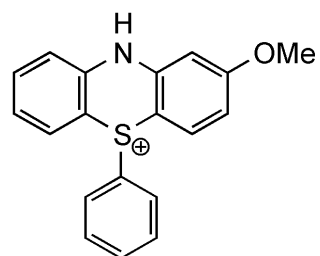
【 0 0 9 6 】

【 化 3 4 】

A1-32

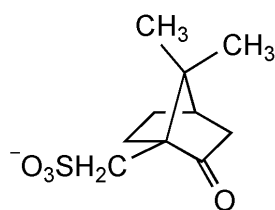
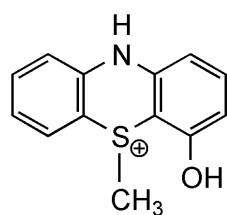


A1-33



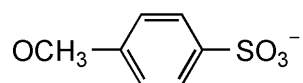
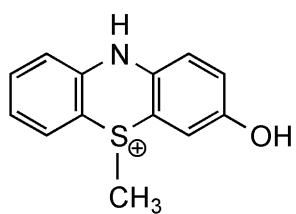
10

A1-34



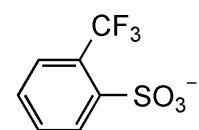
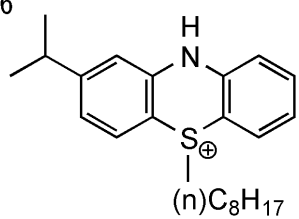
20

A1-35



30

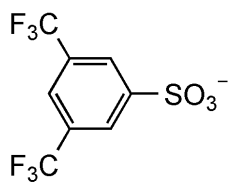
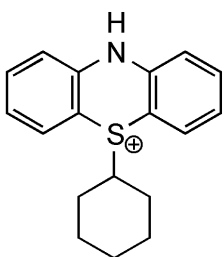
A1-36



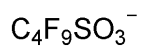
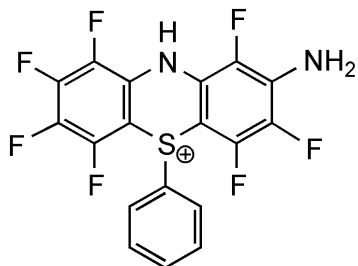
【 0 0 9 7 】

【 化 3 5 】

A1-37

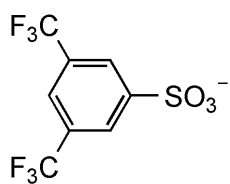
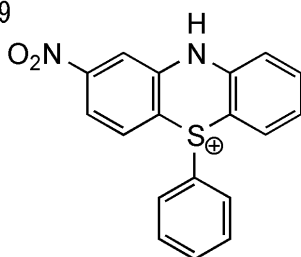


A1-38



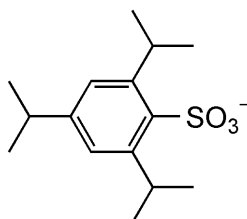
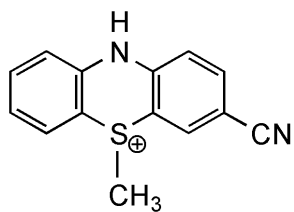
10

A1-39



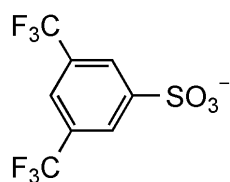
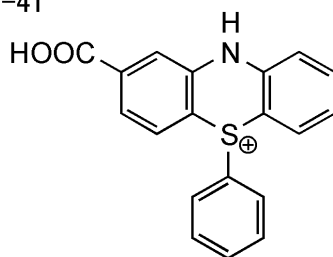
20

A1-40



30

A1-41

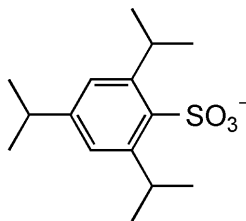
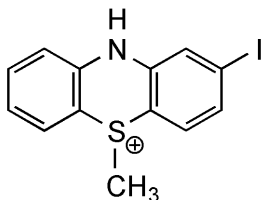


【 0 0 9 8 】

【 化 3 6 】

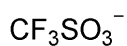
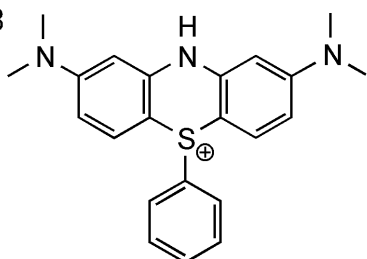
40

A1-42



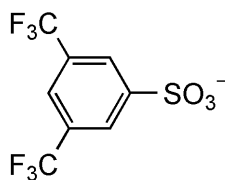
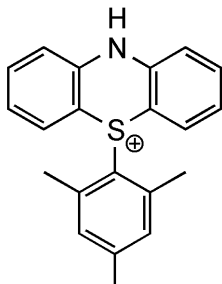
10

A1-43



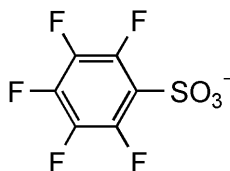
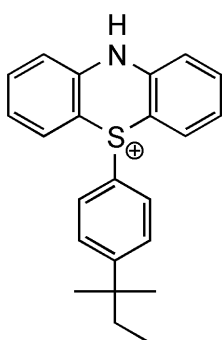
20

A1-44



30

A1-45



40

【 0 0 9 9 】

他に、(A1)の化合物の具体例として、J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 2718、J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3615、Chem. Commun., 1997, 709中に記載の、フェニル基が連結基を介して連結した化合物及びスルホニウム構造を挙げることができる。

【 0 1 0 0 】

本発明の(A1)の化合物は、アンダーソンらによる合成法(J. Org. Chem., 35, 706(1970))を用いて合成することができる。

【 0 1 0 1 】

本発明の(A1)の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、0.1～40重量%が適当であり、好ましくは0.5～30重量%、更に好ましくは

50

1. 0 ~ 25 重量%である。

【0102】

(4) (A2) 上記一般式(I) ~ 一般式(III)で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物((A2)成分、(A2)の化合物ともいう)

【0103】

上記一般式(I) ~ (III)において、 $R_1 \sim R_{37}$ 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、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} 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。

【0104】

$R_1 \sim R_{38}$ 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。

$R_1 \sim R_{37}$ 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。

$R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_{38} 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。

【0105】

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

【0106】

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、ペンタフロロエチル基、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

10

20

30

40

50

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。

【0107】

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、ペンタフロロエトキシ基、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 のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0108】

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、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

10

【0109】

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、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0110】

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、ペンタ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、ペンタ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ることができる。

20

【0111】

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ることができる。

【0112】

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、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

30

【0113】

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。具体的にはペンタフロロフェニル基、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ることができる。

【0114】

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。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタ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ることができる。

40

【0115】

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、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフ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。

【0116】

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

50

フルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0117】

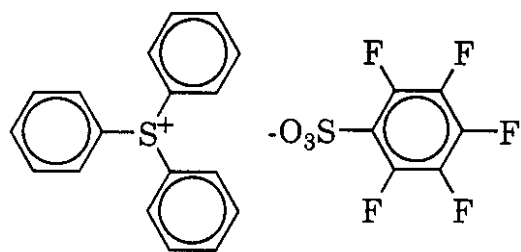
また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

【0118】

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。

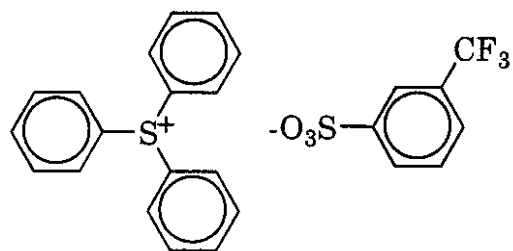
【0119】

【化37】



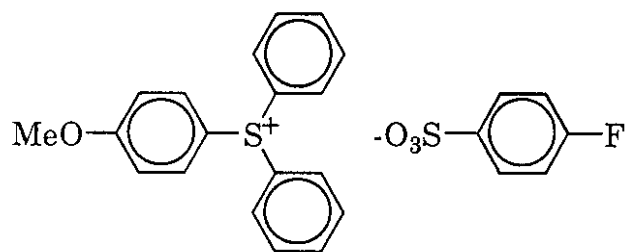
(I-1)

10



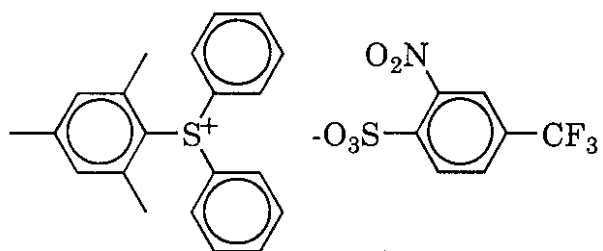
(I-2)

20



(I-3)

30

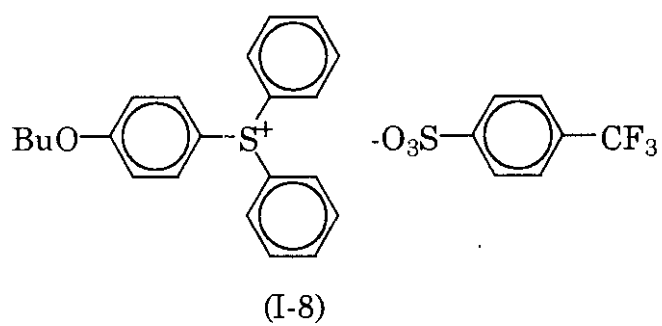
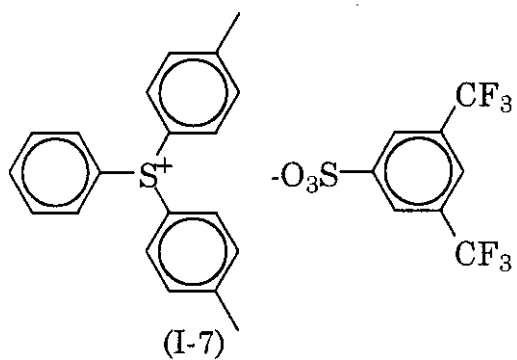
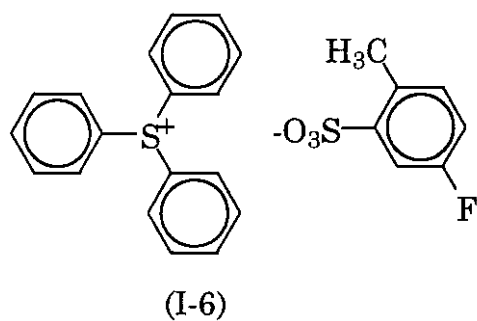
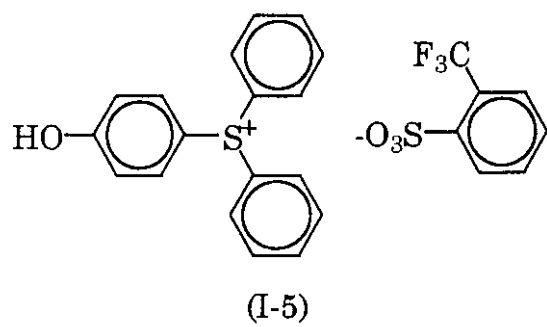


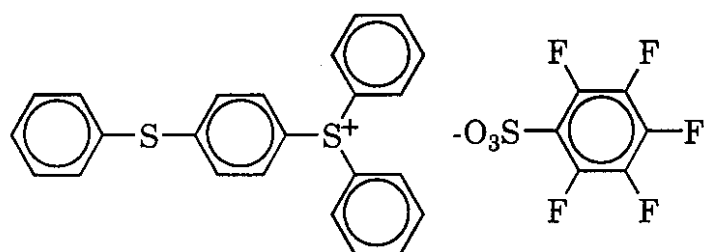
(I-4)

【 0 1 2 0 】

40

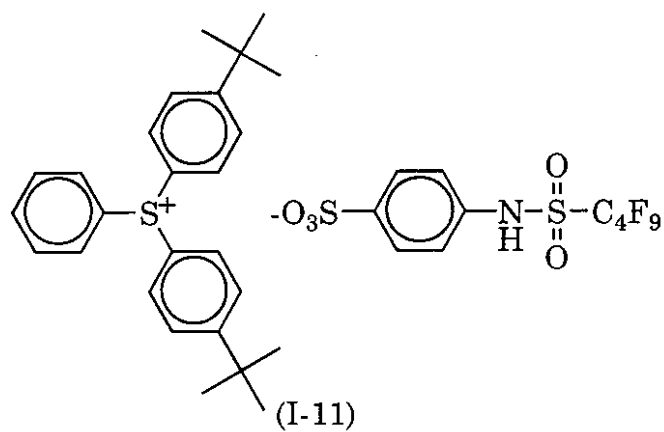
【 化 3 8 】





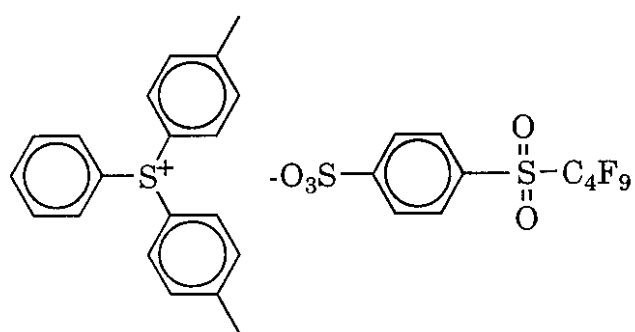
(I-9)

10



(I-11)

20



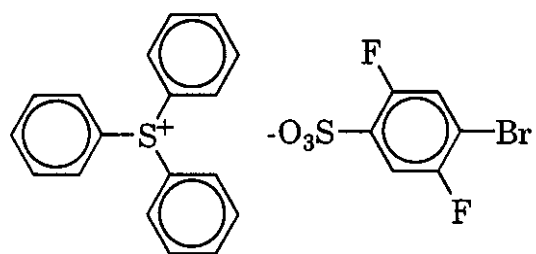
(I-12)

30

【 0 1 2 2 】

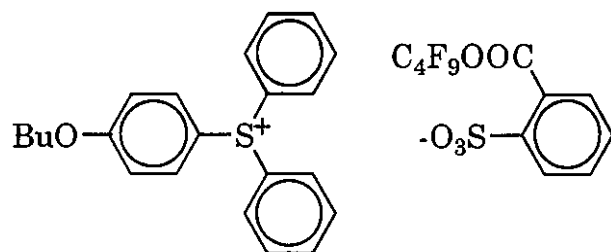
【 化 4 0 】

40



(I-13)

10

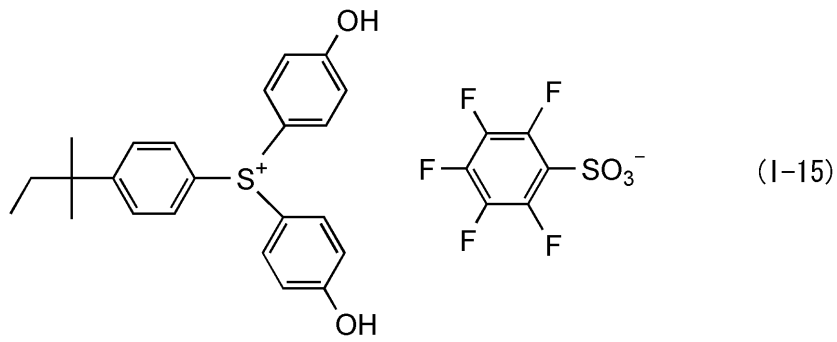


(I-14)

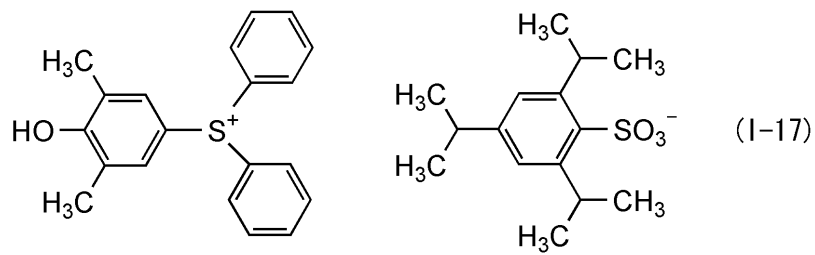
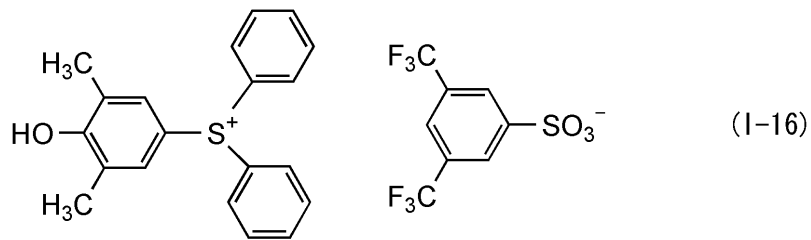
20

【 0 1 2 3 】

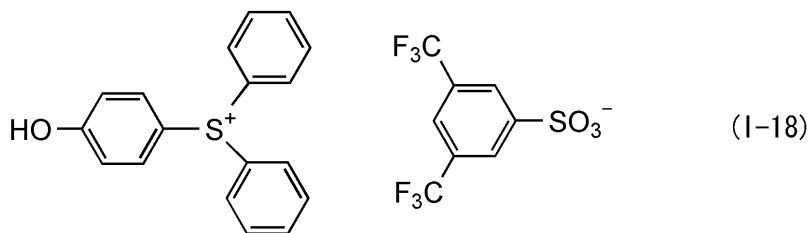
【 化 4 1 】



10



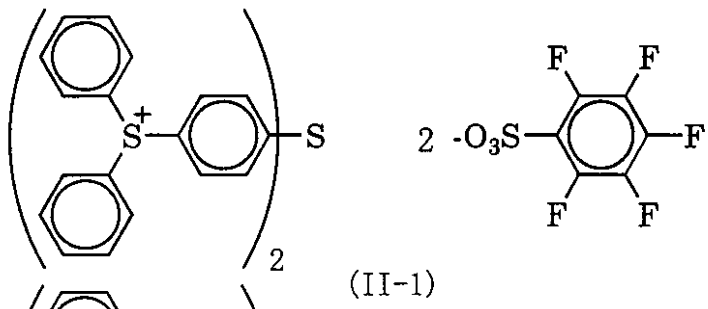
20



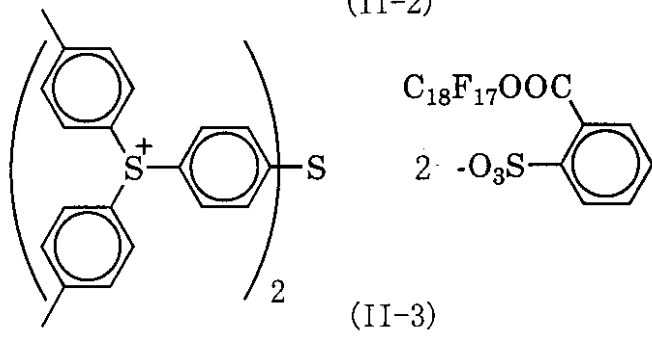
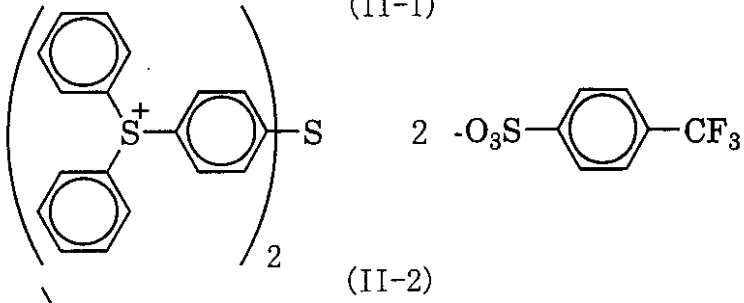
30

【 0 1 2 4 】

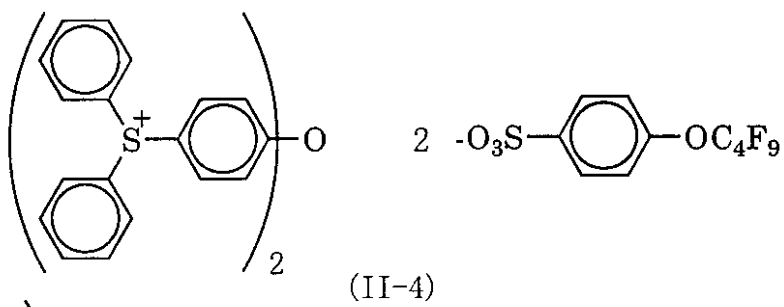
【 化 4 2 】



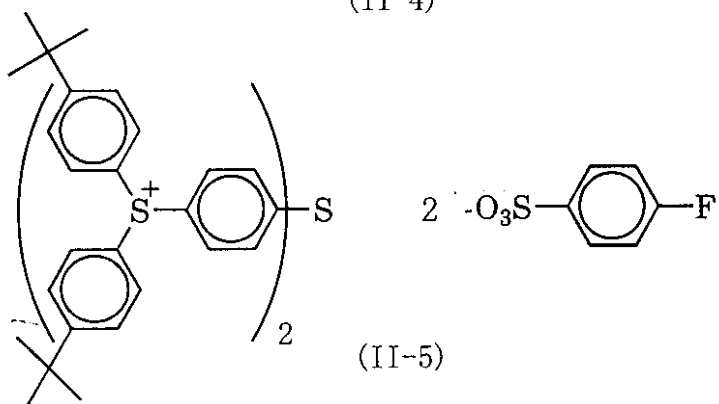
10



20



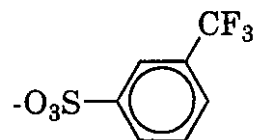
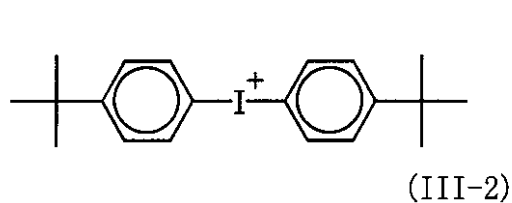
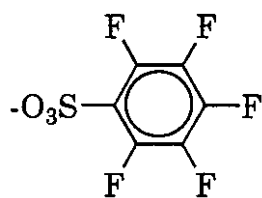
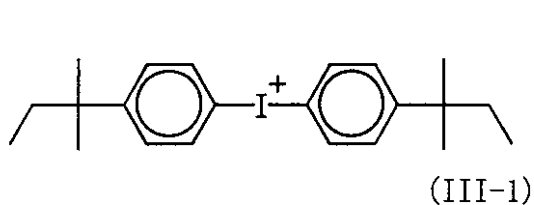
30



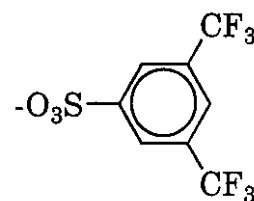
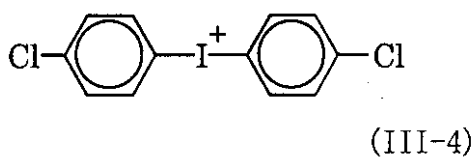
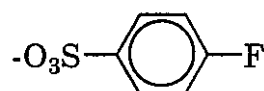
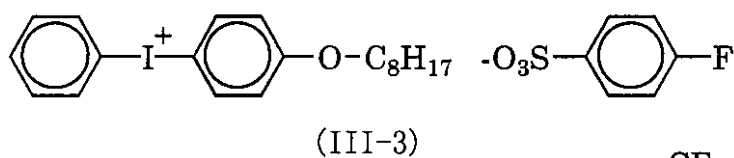
40

【 0 1 2 5 】

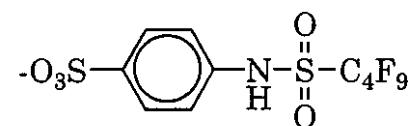
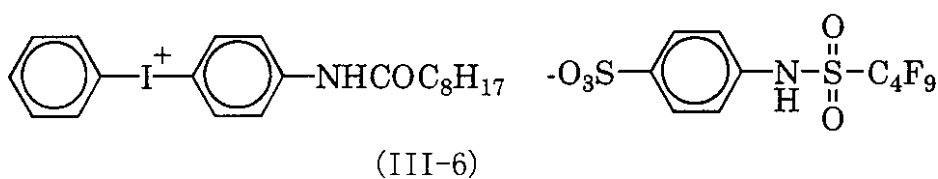
【 化 4 3 】



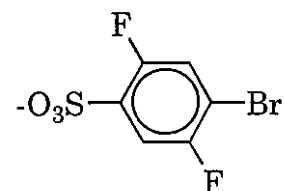
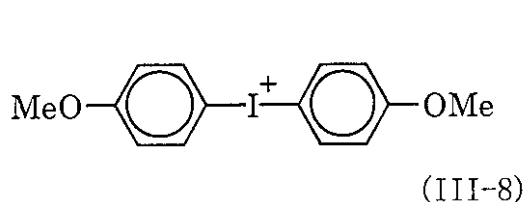
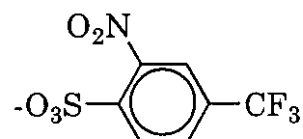
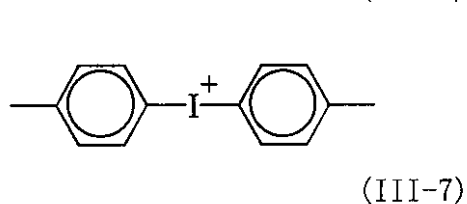
10



20



30



40

【 0 1 2 6 】

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ャ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に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に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

50

、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。

【0127】

本発明において、上記 (A1) の化合物と (A2) の化合物は以下の比率で併用することができる。(A1) の化合物 / (A2) の化合物はモル比で 100 / 0 ~ 10 / 90、好ましくは 90 / 10 ~ 30 / 70、更に好ましくは 80 / 20 ~ 40 / 60 である。

(A1) の化合物と (A2) の化合物の合計量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 ~ 30 重量% が適当であり、好ましくは 0.5 ~ 25 重量%、更に好ましくは 1 ~ 20 重量% である。

10

【0128】

(他の活性光線又は放射線により酸を発生する化合物)

また、更に、上記 (A1) の化合物と (A2) の化合物で表される化合物以外に、下記の他の放射線の照射により酸を発生する化合物を併用することもできる。

本発明の (A1) の化合物、(A2) の化合物と併用しうる放射線の照射により酸を発生する化合物の比率は、(A1) と (A2) の合計量に対し、モル比で 100 / 0 ~ 10 / 90、好ましくは 98 / 2 ~ 40 / 60、更に好ましくは 95 / 5 ~ 50 / 50 である。

【0129】

また、併用しうる活性光線又は放射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。

20

【0130】

そのような他の活性光線又は放射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。

【0131】

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)、欧州特許第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)、欧州特許第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.Astuc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属 / 有機ハ

30

40

50

ロゲン化物、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(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, 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 et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo、H.Adachi et al, 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。

【0132】

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 et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Criveillo et al, 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。

【0133】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, 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。

【0134】

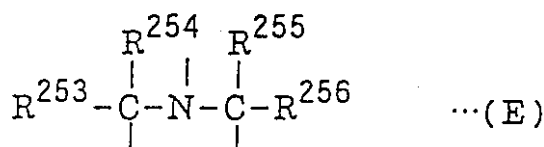
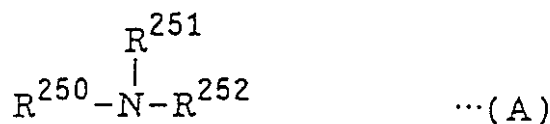
(5)(D) 有機塩基性化合物

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。

【0135】

【化44】



【 0 1 3 6 】

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。

【 0 1 3 7 】

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。

【 0 1 3 8 】

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プリミジン、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。

【 0 1 3 9 】

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 -

10

20

30

40

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 - ビ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

【0140】

これらの(D)有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。(D)有機塩基性化合物の使用量は、感放射線性レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0141】

(6)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、更に染料、界面活性剤などを含有させることができる。

20

【0142】

(6) - 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。

【0143】

30

(6) - 2 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、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 γ - ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

40

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。

【0144】

(6) - 3 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

50

ることが好ましい。

本発明のネガ型レジスト組成物が上記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)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系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。

【0145】

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。

【0146】

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ブ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。

【0147】

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スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、次に所定のマスクを通して露光し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0148】

ここで、露光光としては、電子ビーム、X線、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)等が挙げられるが、特に本発明では、電子線又はX線を露光光源とすることが好ましい。

【0149】

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、トリエタノールアミン等のアルコ-ルアミン

更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【实施例】

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

合成例 1 (樹脂例 a - (29) の合成)

4 - アセトキシスチレン 3 . 9 g (0 . 0 2 4 モル)、4 - メトキシスチレン 0 . 8 g (0 . 0 0 6 モル) を 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 3 0 m l に溶解し、窒素気流及び攪拌下、7 0 ° にて重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製 ; 商品名 V - 6 5) 5 0 m g、4 - アセトキシスチレン 9 . 1 g (0 . 0 5 6 モル)、4 - メトキシスチレン 1 . 9 g (0 . 0 1 4 モル) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 7 0 m l 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 5 0 m g を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 9 0 ° に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 1 0 0 m l に溶解し、2 5 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシ基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 a - (2 9) 1 1 . 6 g を得た。

G P C にて分子量を測定したところ、重量平均 (M w : ポリスチレン換算) で 9 , 2 0 0 、分散度 (M w / M n) で 2 . 2 であった。また N M R 測定にて組成比を算出したところ、モル比で x / y = 8 0 / 2 0 であった。

合成例 2 (樹脂例 a - (39) の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 12.0 g ($M_w = 10,500$ 、 $M_w / M_n = 1.2$) をアセトン 100 ml に溶解し、ピリジン 2.0 g を加え、無水酢酸 1.3 g を添加し、攪拌下 50 にて 3 時間反応させた。反応液をイオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 a - (39) 12.2 g を得た。

G P C にて分子量を測定したところ、重量平均 (M_w : ポリスチレン換算) で 1 1 , 4 0 0 、分散度 (M_w / M_n) で 1 . 2 であった。また N M R 測定にて組成比を算出したところ、モル比で x / y (4 - ヒドロキシスチレン / 4 - アセトキシスチレン) = 8 8 / 1 2 であった。

合成例 3 (樹脂例 a - (91) の合成)

2 - [(4 ' - ヒドロキシフェニル) カルボニルオキシ] エチルメタクリレート 3 . 8 g (0 . 0 1 5 モル) 、 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 1 . 0 g (0 . 0 0 9 モル) 、 アクリロニトリル 0 . 3 g (0 . 0 0 6 モル) を 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 3 0 m l に溶解し、窒素気流及び攪拌下、7 0 ° にて重合開始剤 2 , 2 ' - アゾピス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製 ; 商品名 V - 6 5) 5 0 m g 、 2 - [(4 ' - ヒドロキシフェニル) カルボニルオキシ] エチルメタクリレート 8 . 8 g (0 .

0.35 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2.4 g (0.021 モル)、アクリロニトリル 0.7 g (0.014 モル) の 1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 50 mg を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90 に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 a - (91) 15.8 g を得た。

GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (M_w : ポリスチレン換算) で 11,000、分散度 (M_w / M_n) で 1.5 であった。また NMR 測定にて組成比を算出したところ、モル比で $x / y / z = 60 / 30 / 10$ であった。

以下、同様にして本発明 (B) の樹脂を合成した。

10

【0155】

(2) 架橋剤の合成

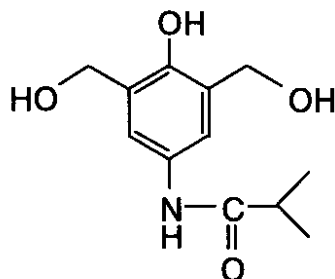
(2-1) 架橋剤 [HM-0] の合成

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 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 ($L_1 = L_2 = CH_2OH$) を無色結晶として、全収率 50 % で得た。

20

【0156】

【化 45】



[HM-0]

30

【0157】

(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 Tri sp - 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

【0158】

(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 ml を加え、12 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム 2 g を加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル 300 ml を加えた。この溶液を水洗

50

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ィー法）。

その他、B-2等も同様にして合成した。

【0159】

（3）（A1）の化合物の合成

チオキサンテン 10-オキシド（10g）をベンゼン200mlに溶かした後、5℃に冷却し、その溶液を攪拌しながら濃硫酸（40ml）をゆっくり滴下した。次に室温まで戻し、48時間攪拌した。反応混合液を氷上にあけ、その水層をエーテル（3×1l）で抽出した。その水層を0℃に冷却した後、トリメチルアンモニウム-3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホン酸塩の水溶液（16.95g/1l）を滴下し、0℃で2時間攪拌後、クロロホルム抽出（3×1l）を行った。その有機層を水洗後濃縮し、A1-1のオイル2.5gを得た。

A1-2～A1-45も同様の方法を用いて合成できる。

【0160】

（4）（A2）の化合物

（4-1）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ンクロリド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。

【0161】

（4-2）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℃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）が得られた。

【0162】

（4-3）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。

【0163】

2. 実施例1～実施例14、比較例1～比較例8

10

20

30

40

50

(1) レジスト組成物の塗設

アルカリ可溶性樹脂 (B) 2.0 g
 酸発生剤 (A1) と (A2) の総量 0.20 g
 架橋剤 (C) の総量 0.35 g
 必要に応じて有機塩基性化合物 (D) 0.0080 g
 必要に応じて界面活性剤 0.0040 g
 を溶剤の総量 18.0 g に溶解し、本発明のネガ型レジスト組成物を調製した。

【0164】

各試料溶液を 0.1 μm のテフロンフィルターで濾過した後、スピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110、90 秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0165】

【表1】

表1

実施例	(B) 樹脂	(C) 架橋剤	酸発生剤	溶剤	(D) 塩基性 化合物	界面活性剤
1	a-(2)	B-2	A1-1/A1-33/I-1=4/3/3	S1/S3/S8=80/15/5	(4)	W1/W2=2/1
2	a-(1)	B-2/MM-1=1/2	A1-3/I-9=2/3	S1/S6=80/20	(4)	W1
3	a-(93)	B-5	A1-9/I-18=2/1	S1/S7=75/25	(9)	W1/W5=2/1
4	a-(25)	B-17	A1-2/II-1=1/1	S1/S6/S10=65/20/15	(1)	W1
5	a-(57)	MM-1	A1-7	S1/S9=90/10	(2)	W1
6	a-(27)	B-3	A1-1	S1/S11=80/20	(6)	W2
7	a-(1)	B-4	A1-12	S1	(3)	W1
8	a-(57)	MM-1	A1-7	S3	(11)	W1
9	a-(93)	B-7	A1-20	S1	(9)	W5
10	a-(31)	B-2	A1-22	S2	(8)	W3
11	a-(27)	MM-1	A1-16	S7	(9)	W4
12	a-(2)	B-11	A1-26	S4	(6)	W1
13	a-(91)	HM-0	A1-5	S8	(12)	W1
14	a-(1)	B-5/MM-1=1/1	A1-18	S6	無し	W1
比較例 1	a-(1)	MM-1	I-1	S3	(6)	W1
比較例 2	a-(27)	MM-1	I-9	S5	(9)	W1
比較例 3	a-(2)	MM-1	PAG-1	S1	(8)	W1
比較例 4	a-(1)	B-1	PAG-2	S1	(3)	W5
比較例 5	a-(91)	B-17	PAG-3	S5	(2)	W1
比較例 6	a-(1)	B-2	PAG-4	S3	無し	W1
比較例 7	a-(1)	B-5	PAG-5	S3	無し	無し
比較例 8	a-(1)	B-3	PAG-1	S1	無し	無し

【0166】

なお表1中、樹脂 a-(1)、a-(2)、a-(3)、a-(25)、a-(27)、a-(31)、a-(35)、a-(39)、a-(57)、a-(91)、a-(93) の組成 (モル比) 及び分子量は以下の通りである。

【0167】

a-(1) Mw = 15,000、Mw/Mn = 1.1
 a-(2) Mw = 9,000、Mw/Mn = 1.2

a - (3)	M w = 8,000、	M w / M n = 1 . 3
a - (2 5)	x / y = 70 : 30、	M w = 16,000、 M w / M n = 1 . 5
a - (2 7)	x / y = 80 : 20、	M w = 9,500、 M w / M n = 1 . 5
a - (3 1)	x / y = 90 : 10、	M w = 8,500、 M w / M n = 1 . 3
a - (3 5)	x / y = 75 : 25、	M w = 20,000、 M w / M n = 2 . 1
a - (3 9)	x / y = 88 : 12、	M w = 11,400、 M w / M n = 1 . 2
a - (5 7)	x / y = 95 : 5、	M w = 5,000、 M w / M n = 1 . 2
a - (9 1)	x / y / z = 60 : 30 : 10、	M w = 11,000、 M w / M n = 1 . 5
a - (9 3)	x / y = 85 : 15、	M w = 9 , 3 0 0 、 M w / M n = 1 . 1

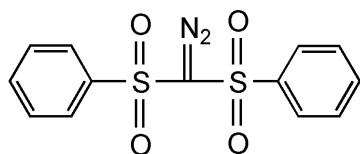
【 0 1 6 8 】

10

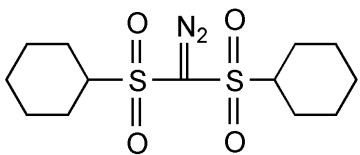
表 1 で使用した酸発生剤の構造は以下の通りである。

【 0 1 6 9 】

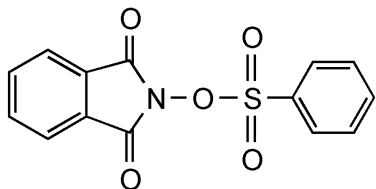
【 化 4 6 】



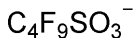
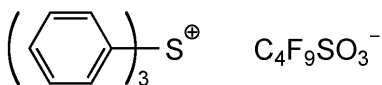
PAG-1



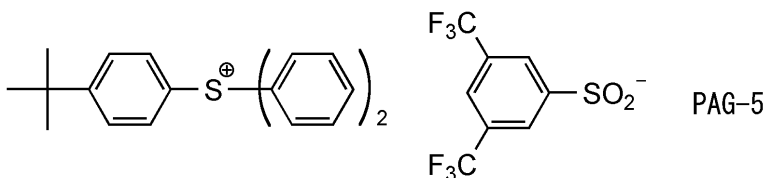
PAG-2



PAG-3



PAG-4



PAG-5

【 0 1 7 0 】

40

有機塩基性化合物は以下の通りである。

- (1) 1 , 8 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、
- (2) 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン、
- (3) 4 - ジメチルアミノピリジン、
- (4) 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール、
- (5) トリエチルアミン、
- (6) 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、
- (7) 1 , 5 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、
- (8) ヘキサメチレンテトラミン、
- (9) C H M E T U、

50

(1 0) ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバゲート、
 (1 1) ピペラジン、
 (1 2) フェニルグアニジン、
【 0 1 7 1 】

界面活性剤は以下の通りである。

W 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系) 、
 W 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコン系) 、
 W 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製) 、
 W 4 : ポリオキシエチレントリフェニルエーテル、
 W 5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製) 、
【 0 1 7 2 】

10

溶剤は以下のとおりである。

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
 S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、
 S 3 : 乳酸エチル、
 S 4 : 酢酸ブチル、
 S 5 : 2 - ヘプタノン、
 S 6 : プロピレングリコールモノメチルエーテル、
 S 7 : エトキシチルプロピオネート、
 S 8 : - ブチロラクトン、
 S 9 : エチレンカーボネート、
 S 1 0 : プロピレンカーボネート、
 S 1 1 : シクロヘキサノン

20

【 0 1 7 3 】

(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 5 0 k V) を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ 1 1 0 の真空吸着型ホットプレートで 6 0 秒間加熱を行い、 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 水溶液で 6 0 秒間浸漬し、 3 0 秒間水でリンスして乾燥した。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。

30

【 0 1 7 4 】

また、感度は、 0 . 2 0 μ m 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 . 2 0 μ m 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。

【 0 1 7 5 】

【 表 2 】

表2

実施例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
1	0.065	4.5	矩形
2	0.060	6.0	矩形
3	0.065	5.0	矩形
4	0.065	5.0	矩形
5	0.075	6.5	矩形
6	0.080	5.5	矩形
7	0.080	5.0	矩形
8	0.075	6.5	矩形
9	0.080	5.0	矩形
10	0.080	5.5	矩形
11	0.075	6.5	矩形
12	0.080	6.0	矩形
13	0.085	6.0	矩形
14	0.085	4.0	ややラウンドトップ
比較例 1	0.12	12	ややラウンドトップ
比較例 2	0.12	11	ややラウンドトップ
比較例 3	0.12	11.5	ややラウンドトップ
比較例 4	0.13	10.5	ややラウンドトップ
比較例 5	0.13	10.5	ややラウンドトップ
比較例 6	0.13	9.0	ラウンドトップ+テーパー
比較例 7	0.13	9.0	ラウンドトップ+ややテーパー
比較例 8	0.12	9.0	ラウンドトップ+テーパー

【0176】

〔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。

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。

【0177】

これより、本発明のネガ型レジスト組成物は、電子線又はX線リソグラフィーに好適である事がわかる。

【0178】

【発明の効果】

本発明の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レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 安波 昭一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 浅野 美奈

- (56)参考文献 特開2000-053601(JP,A)
特開平10-123702(JP,A)
特開平06-242606(JP,A)

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