

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3790960号
(P3790960)

(45) 発行日 平成18年6月28日(2006.6.28)

(24) 登録日 平成18年4月14日(2006.4.14)

(51) Int.C1.

F 1

| | |
|-----------------------|-----------------|
| GO3F 7/038 (2006.01) | GO3F 7/038 601 |
| GO3F 7/004 (2006.01) | GO3F 7/004 501 |
| HO1L 21/027 (2006.01) | HO1L 21/30 502R |

請求項の数 6 (全 67 頁)

| | |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-322176 (P2001-322176) |
| (22) 出願日 | 平成13年10月19日 (2001.10.19) |
| (65) 公開番号 | 特開2003-122006 (P2003-122006A) |
| (43) 公開日 | 平成15年4月25日 (2003.4.25) |
| 審査請求日 | 平成16年5月12日 (2004.5.12) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (74) 代理人 | 100105647 弁理士 小栗 昌平 |
| (74) 代理人 | 100105474 弁理士 本多 弘徳 |
| (74) 代理人 | 100108589 弁理士 市川 利光 |
| (74) 代理人 | 100115107 弁理士 高松 猛 |
| (72) 発明者 | 白川 浩司 静岡県榛原郡吉田町川尻400番地 富士写真フィルム株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 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) アルカリ可溶性ポリマー、
 (C) 酸の作用により (B) のポリマーと架橋を生じる架橋剤
 を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物において、
 (C) の架橋剤がヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基をベンゼン環に2個
 以上有するフェノール誘導体から選ばれる骨格の異なる化合物を、少なくとも2種含有し
 、その架橋剤の1種が、分子内にベンゼン環を1個又は2個含み、もう1種の架橋剤が分子内にベンゼン環を3~5個含むことを特徴とするネガ型レジスト組成物。

10

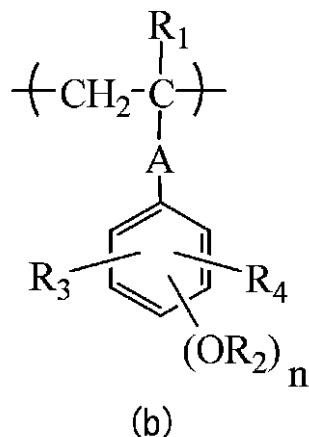
【請求項2】

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

【請求項3】

(B) 成分のポリマーが、下記一般式 (b) で表される繰り返し単位を含有するポリマー
 であることを特徴とする請求項1又は2に記載のネガ型レジスト組成物。

【化1】



一般式 (b) 中、R₁は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。R₂は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。R₃、R₄は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

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

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

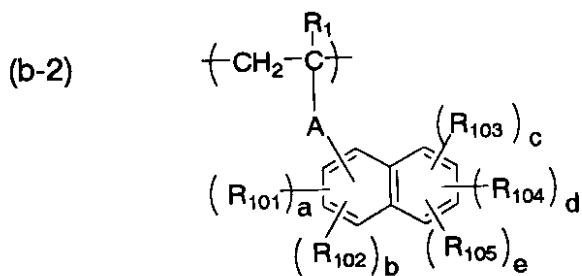
R₇は、同じでも異なっていても良く、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

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

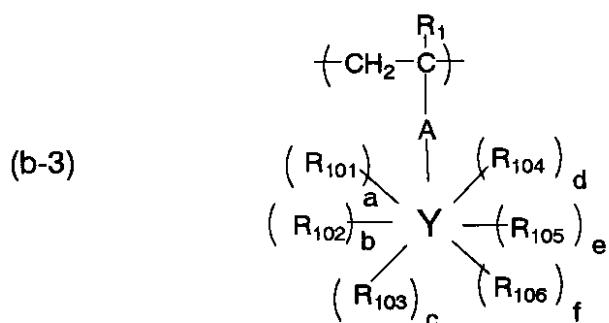
【請求項4】

(B) 成分のポリマーが、下記一般式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含有するポリマー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。

【化2】



10

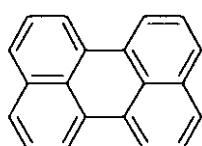
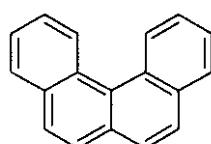
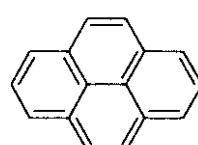
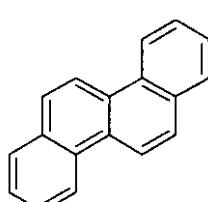
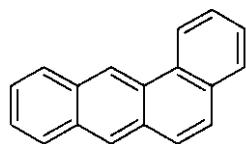
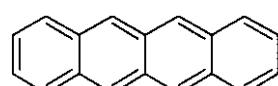
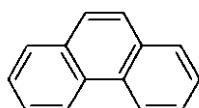
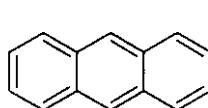


20

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

【化3】

30



40

【請求項5】

活性光線又は放射線が、波長150～250nmのエキシマレーザー光、電子線及びX線のいずれかであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のネガ型レジスト組

50

成物。

【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、平板印刷版やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォオパブリケーション工程に使用されるネガ型レジスト組成物に関するものである。特に、本発明のネガ型レジスト組成物は、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用し、半導体集積回路の製作に好適に用いられるものである。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。かかるエキシマレーザーや電子線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては主に化学增幅型レジストが採用されている。

20

【0003】

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

【0004】

上記のように化学增幅型レジストは高感度かつ高解像性という利点を有するものの、ますますパターンの微細化が進むにつれてパターンのラインエッジラフネスが無視できない大きな問題として捉えられてきた。

30

ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に0.25μm以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度、高解像性と良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして両立させるかが非常に重要である。

【0005】

化学增幅型のネガレジストにおいては、これまで酸発生剤、架橋剤等の観点で種々検討がなされてきた。例えば、特開平7-128855号にはトリアジン系の光酸発生剤、特開平9-43837号、特開平11-125907号にはカルボン酸発生型の光酸発生剤、特開平5-181277号、特開平7-146556号にはメトキシメチルメラミン架橋剤、特開平6-83055号にはアルコキシメチルエーテル型架橋剤等が開示されている。また添加剤に関するものとしては、特開平5-289340号にはアミノ酸型の添加剤、特開平8-110638号にはアンモニウム塩型の添加剤等が開示されている。

しかしながら、これらの化合物の、いずれの組合せにおいても、超微細領域での高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できるものではなかった。

40

50

【0006】

【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KrFエキシマレーザー、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能上の課題を解決することであり、KrFエキシマレーザー、電子線又はX線の使用に対して感度、解像性、パターン形状及びラインエッジラフネスの特性を同時に満足するネガ型化学增幅系レジストを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、アルカリ可溶性ポリマー、架橋剤、光酸発生剤を用いた化学增幅系ネガ型レジスト組成物において、特定の架橋剤を少なくとも2種添加することによって上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。 10

【0008】

本発明は、下記構成による。

(1) (A) 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) アルカリ可溶性ポリマー、
 (C) 酸の作用により(B)のポリマーと架橋を生じる架橋剤
 を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物において、
 (C) の架橋剤がヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基をベンゼン環に2個以上有するフェノール誘導体から選ばれる骨格の異なる化合物を、少なくとも2種含有し、その架橋剤の1種が、分子内にベンゼン環を1個又は2個含み、もう1種の架橋剤が分子内にベンゼン環を3~5個含むことを特徴とするネガ型レジスト組成物。 20

【0009】

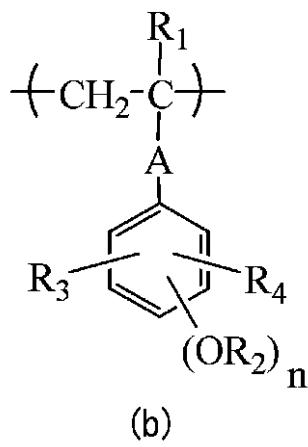
(2) さらに(E)含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(1)に記載のネガ型レジスト組成物。

(3) (B)成分のポリマーが、下記一般式(b)で表される繰り返し単位を含有するポリマーであることを特徴とする前記(1)又は前記(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0010】

【化4】

30



40

【0011】

一般式(b)中、R1は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。R2は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシリル基を表す。R3、R4は、同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 50

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

R₅、R₆、R₈は、同じでも異なっていても良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒にになって形成した2価の基を表す。R₇は、同じでも異なっていても良く、水素原子又は置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

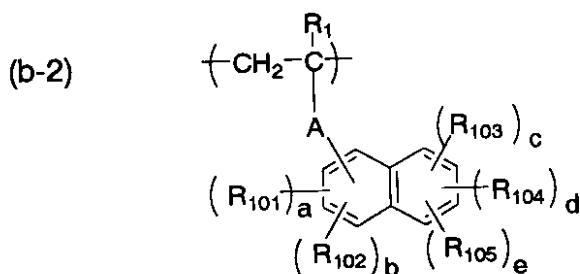
nは、1～3の整数を表す。また、複数のR₂又はR₃若しくはR₄が結合して環を形成しても良い。 10

【0012】

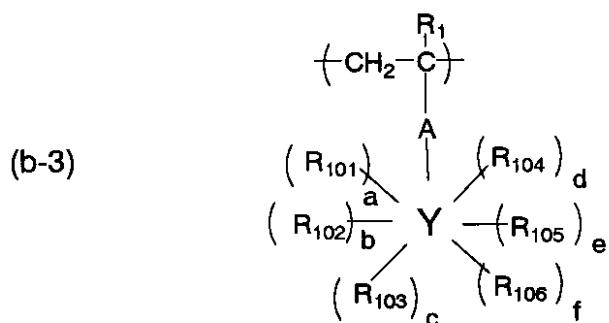
(4) (B)成分のポリマーが、下記一般式(b-2)又は(b-3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含有するポリマーであることを特徴とする前記(1)又は前記(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0013】

【化5】



20



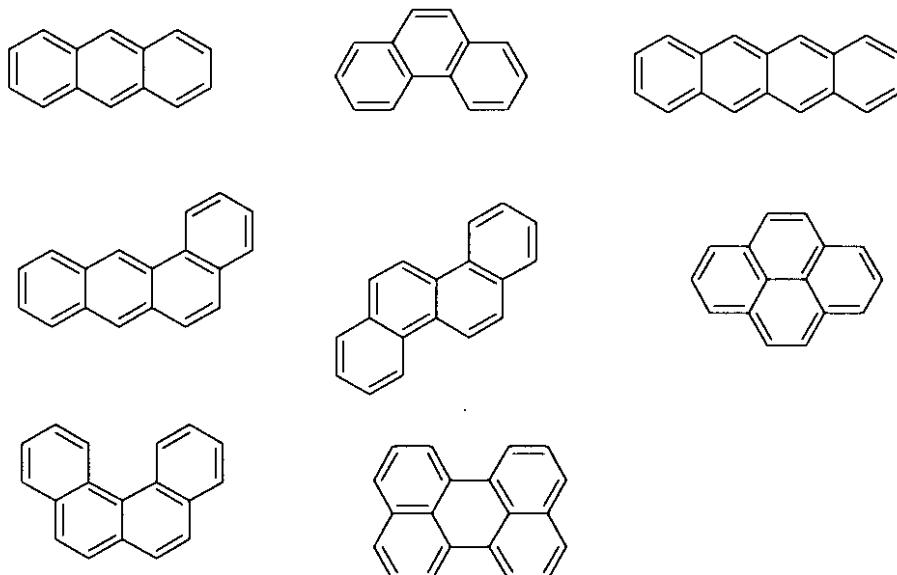
30

【0014】

一般式(b-2)及び(b-3)中、R₁及びAは、一般式(b)のR₁及びAとそれぞれ同義である。R₁₀₁～R₁₀₆は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくはN-ジアルキルアミノ基を表す。a～fは、それぞれ独立に0～3の整数を表す。Yは、下記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。 40

【0015】

【化6】



10

【0016】

(5) 活性光線又は放射線が、波長150～250nmのエキシマレーザー光、電子線及びX線のいずれかであ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。

20

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

〔1〕本発明で使用される(B)成分のアルカリ可溶性ポリマー

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

30

【0018】

一般式(b)中、R₁は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

R₂は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。

R₃、R₄は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。尚、R₃及びR₄が水素原子であるときは、R₃及びR₄が式(b)のベンゼン環上に置換基を構成しないことを意味する。

40

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

【0019】

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

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

50

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。

【0020】

R_1 ～ 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。

R_2 ～ R_4 、 R_7 のシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数 3～8 個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、-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。10

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。

【0021】

R_2 ～ 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 ～ 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。20

【0022】

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。

【0023】

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

A 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2～6 個のものが挙げられる。30

【0024】

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。

【0025】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シキロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していてもよい。40

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。

【0026】

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

50

ン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0027】

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

【0028】

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

10

【0029】

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)；

20

【0030】

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)；

30

【0031】

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、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、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、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；

40

【0032】

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、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

50

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、カブリル酸アリル、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；

【0033】

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、ヘキシリルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシリルビニルエーテル、エチルヘキシリルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（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）；

【0034】

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ート、ビニルジエチルアセート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセート、ビニルジクロルアセート、ビニルメトキシアセート、ビニルブトキシアセート、ビニルフェニルアセート、ビニルアセトアセート、ビニルラクテート、ビニル-2-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレート、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；

【0035】

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、ヘキシリスチレン、シクロヘキシリスチレン、デシリスチレン、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；

【0036】

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ンエートなど）；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ー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。

【0037】

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

本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して

10

20

30

40

50

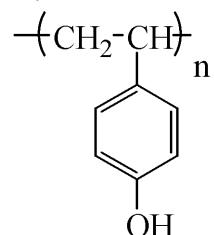
、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0038】

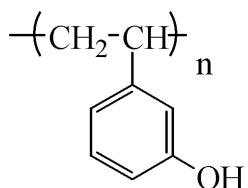
以下に一般式(b)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0039】

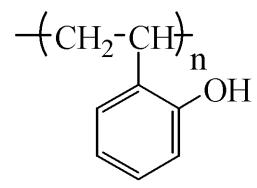
【化7】



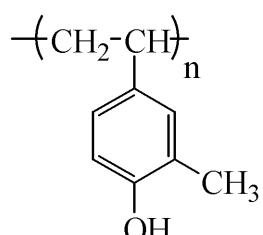
(1)



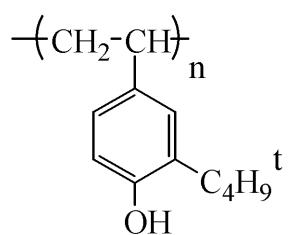
(2)



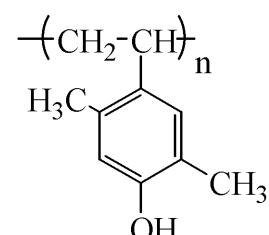
(3)



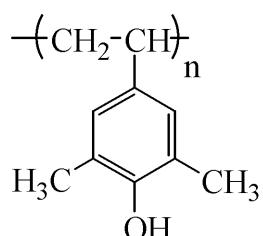
(4)



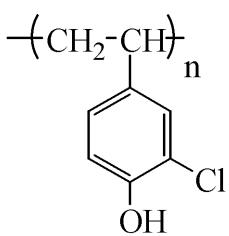
(5)



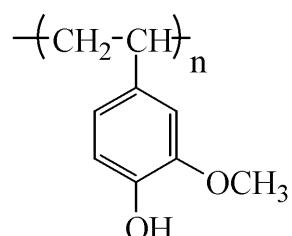
(6)



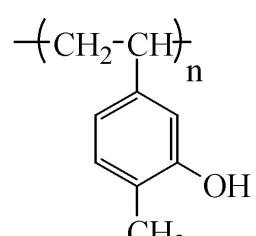
(7)



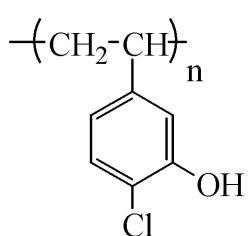
(8)



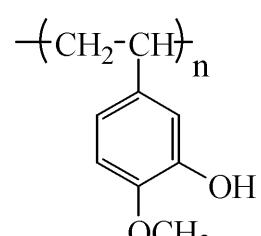
(9)



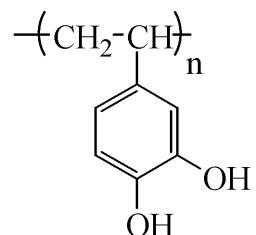
(10)



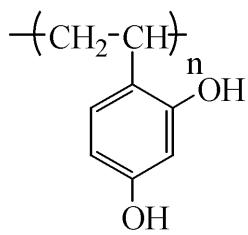
(11)



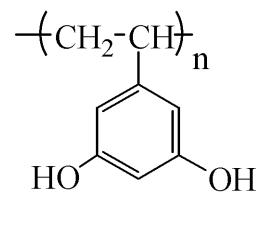
(12)



(13)



(14)



(15)

10

20

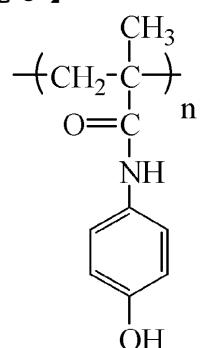
30

40

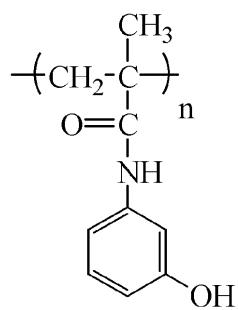
50

【0040】

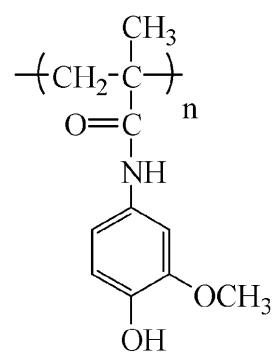
【化8】



(16)

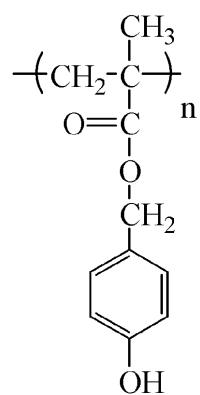


(17)

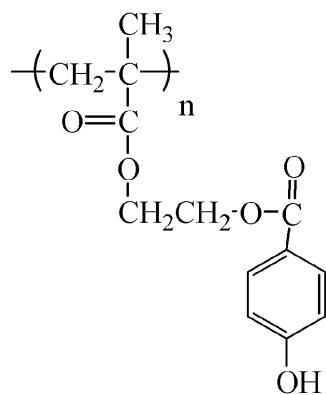


(18)

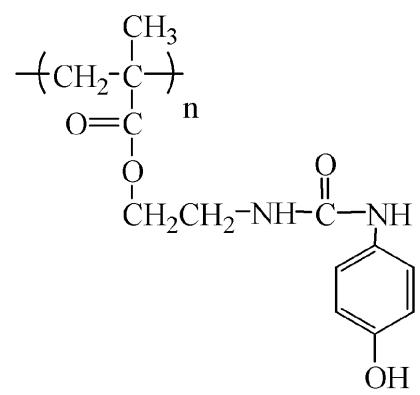
10



(19)

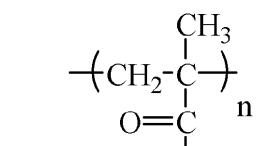
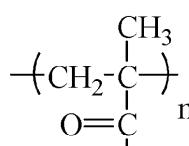
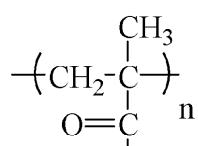


(20)

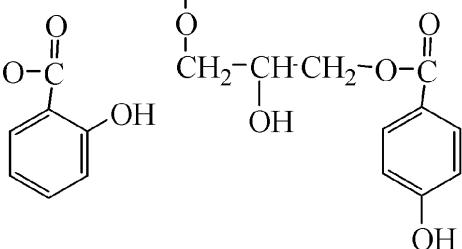
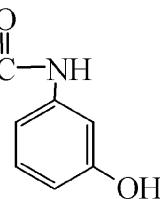


(21)

20



30



(22)

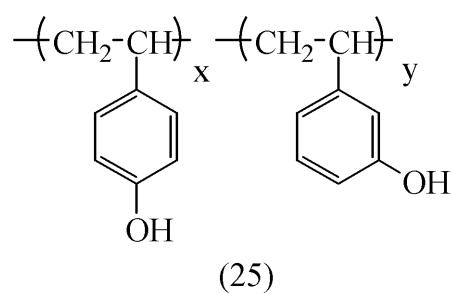
(23)

(24)

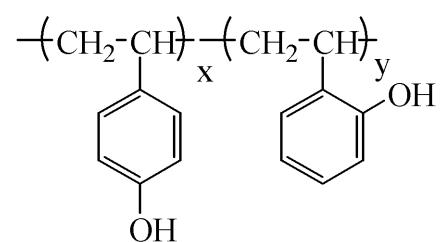
40

【0041】

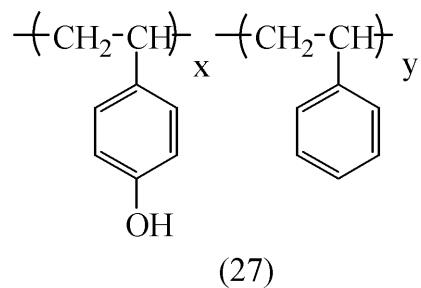
【化9】



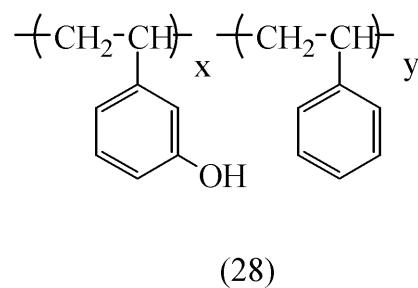
(25)



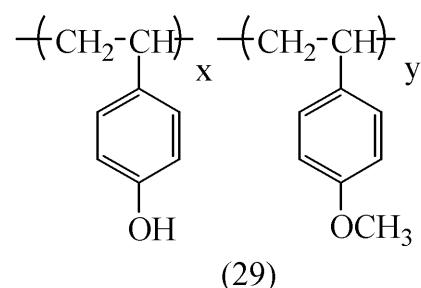
(26)



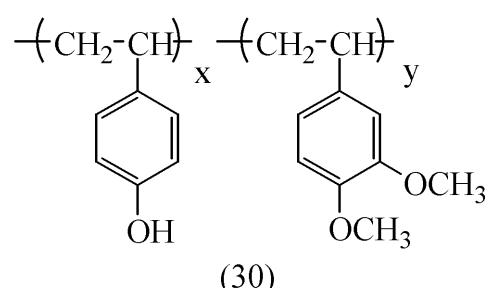
(27)



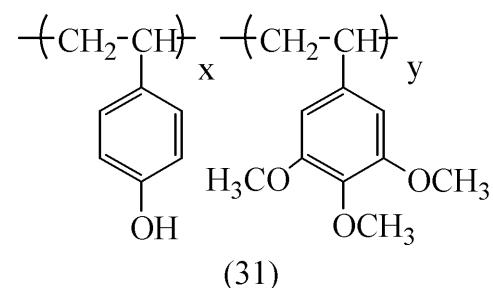
10



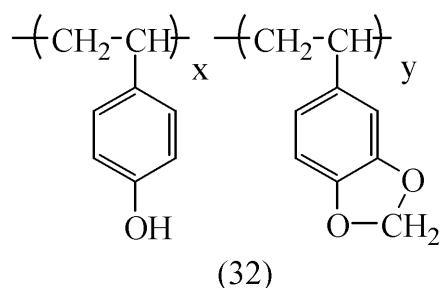
(29)



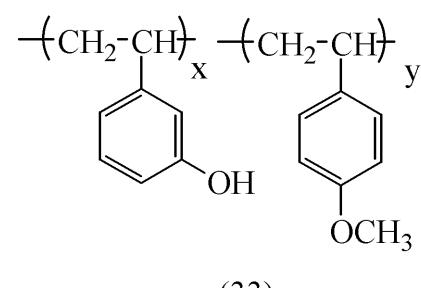
20



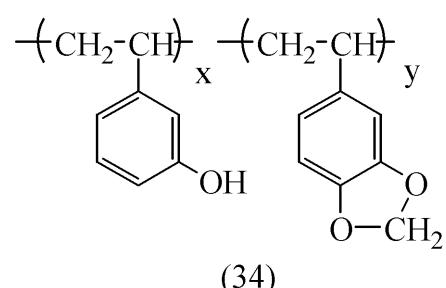
(31)



30

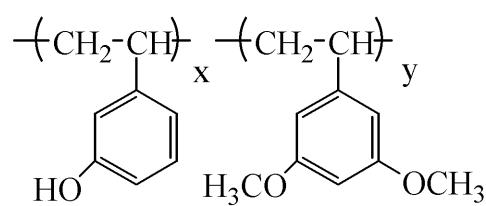


(33)

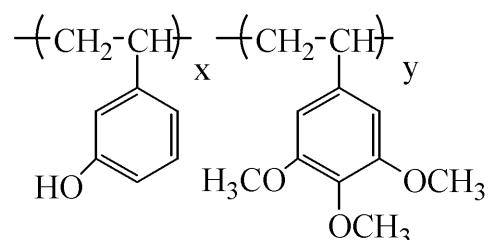


40

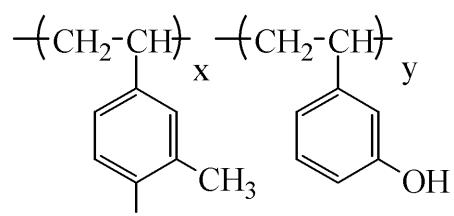
【0 0 4 2】
【化 1 0】



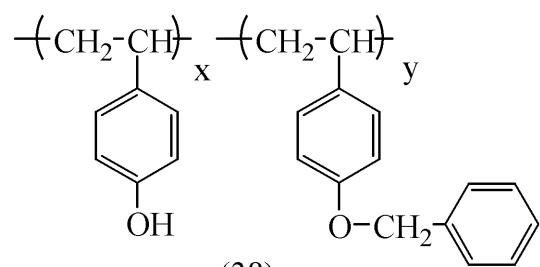
(35)



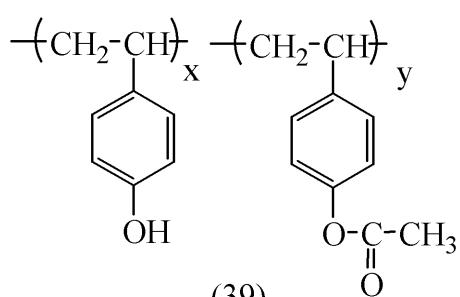
(36)



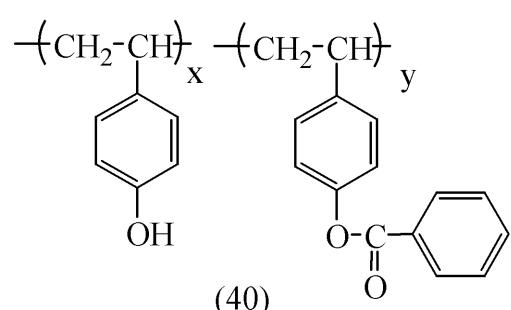
(37)



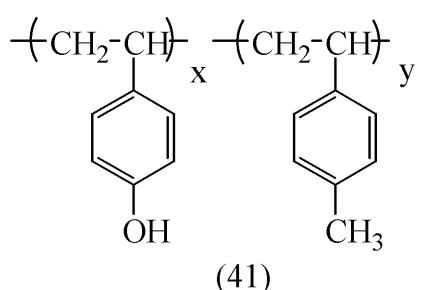
10



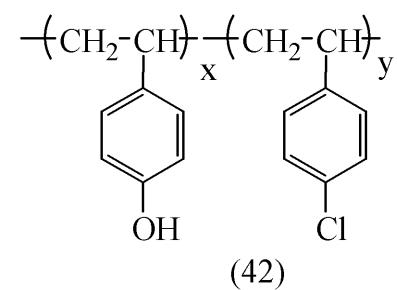
(39)



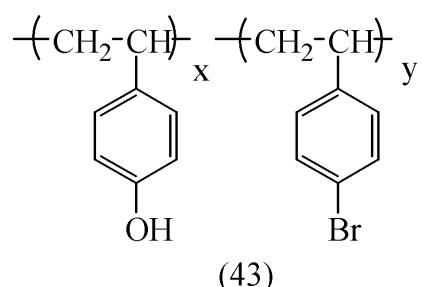
20



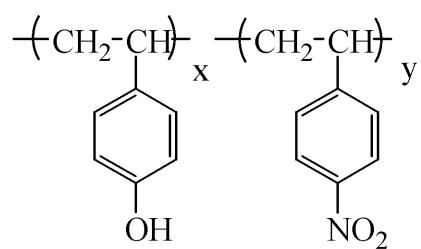
(41)



30

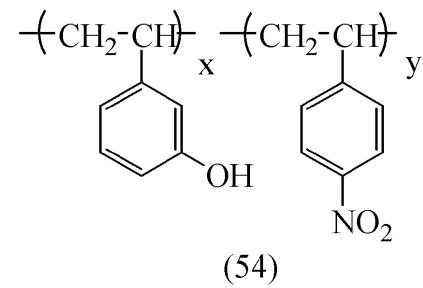
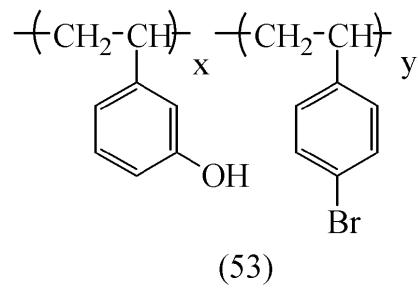
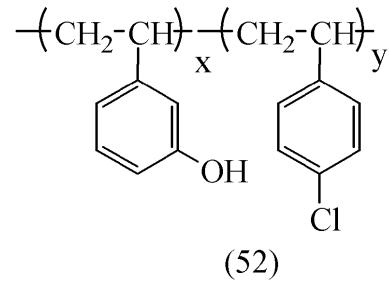
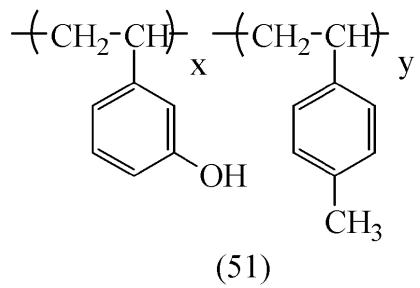
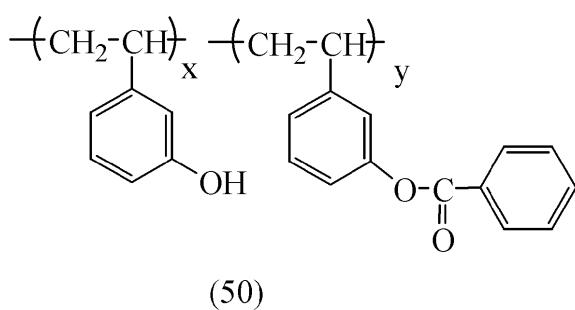
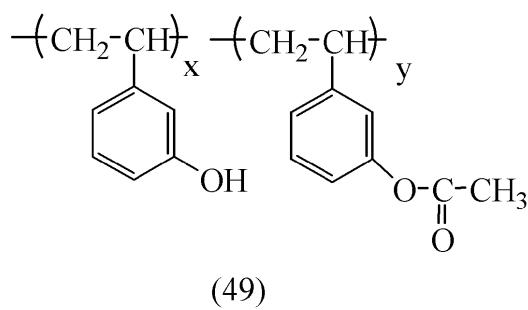
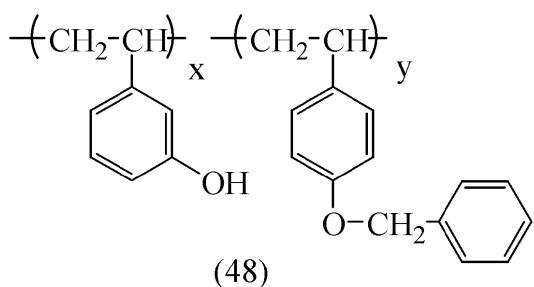
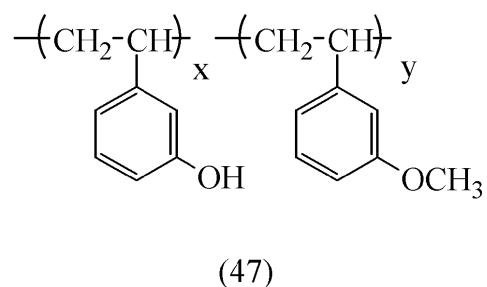
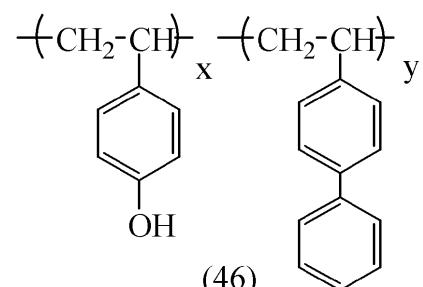
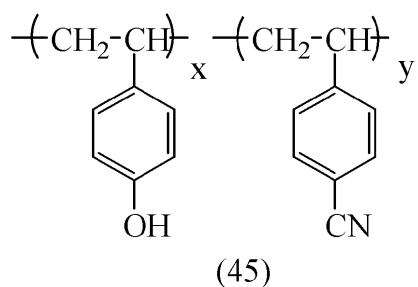


(43)

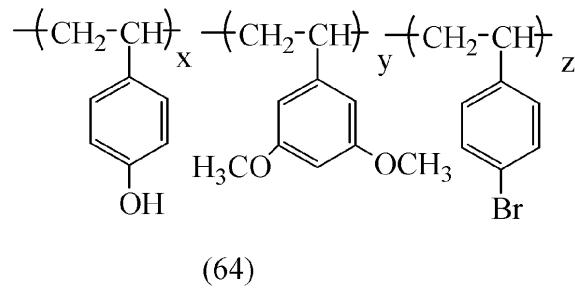
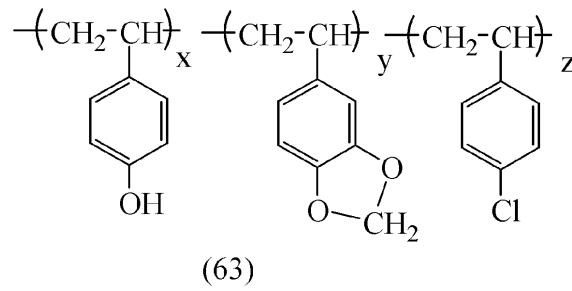
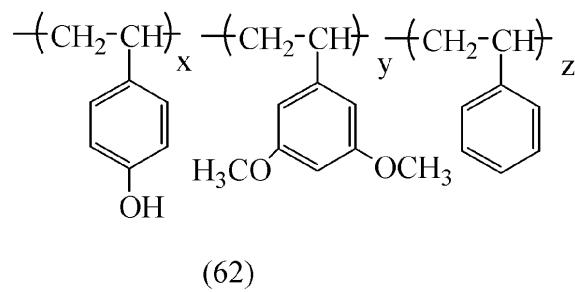
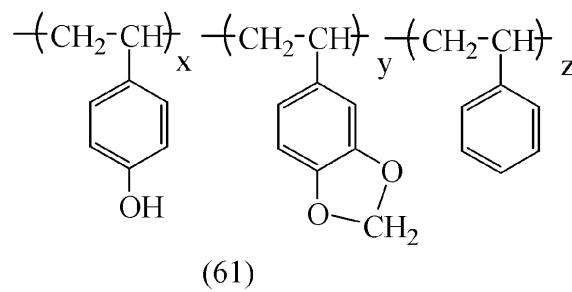
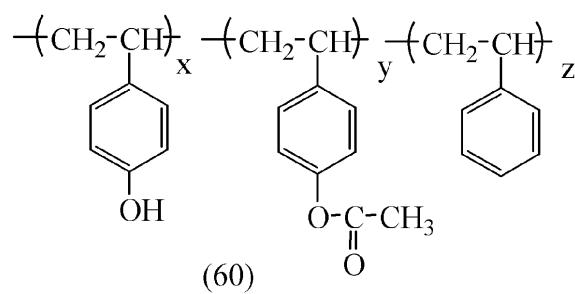
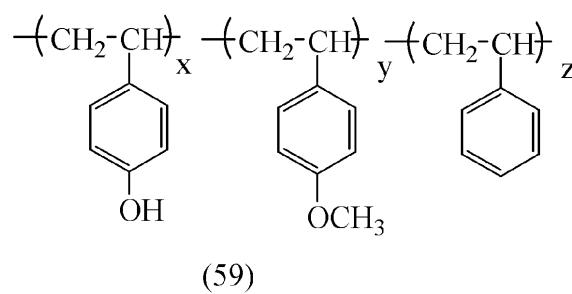
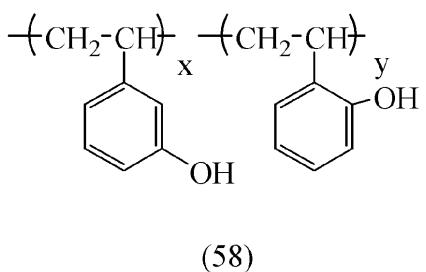
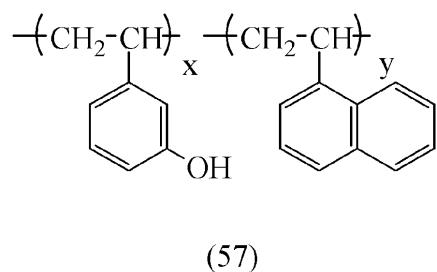
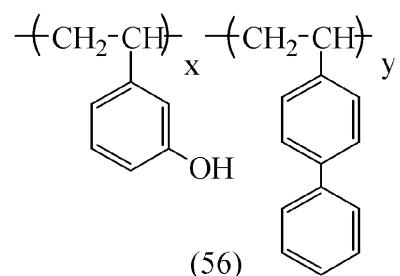
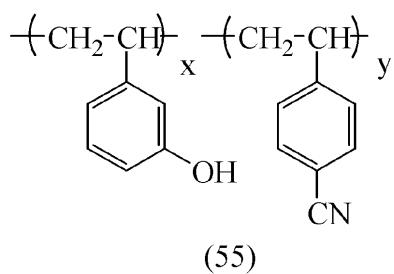


40

【 0 0 4 3 】
【 化 1 1 】



【0044】
【化12】



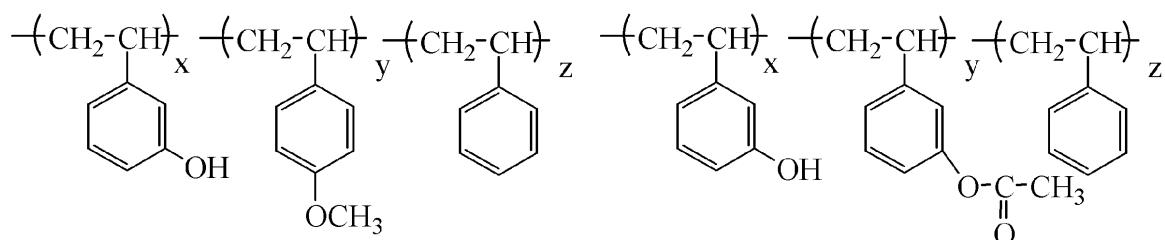
【 0 0 4 5 】
【 化 1 3 】

10

20

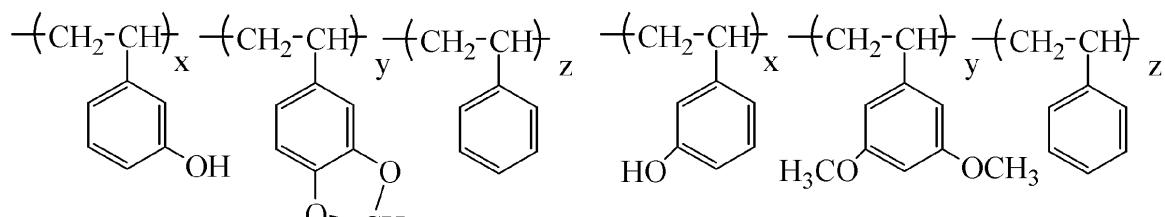
30

40



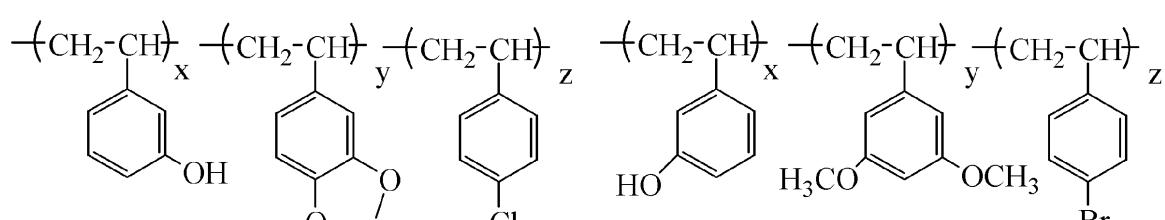
(65)

(66)



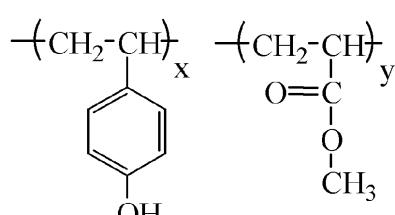
(67)

(68)

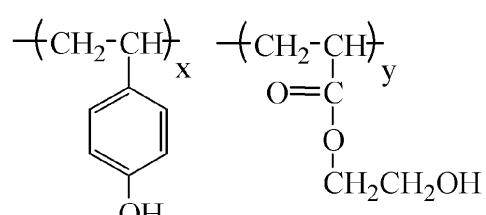


(69)

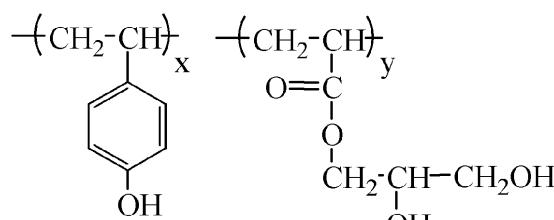
(70)



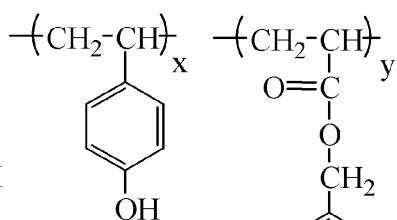
(71)



(72)

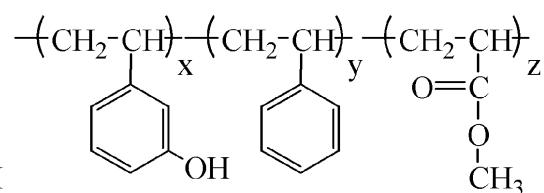
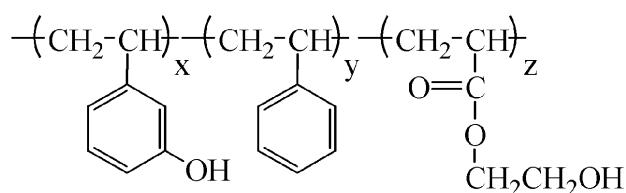
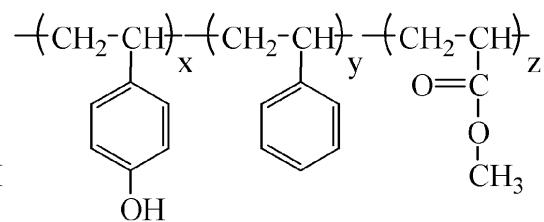
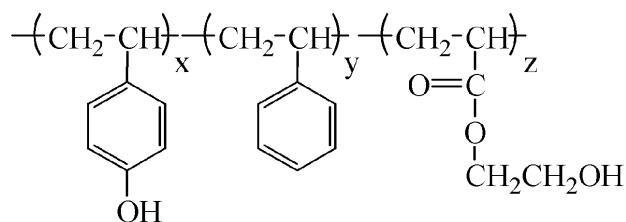
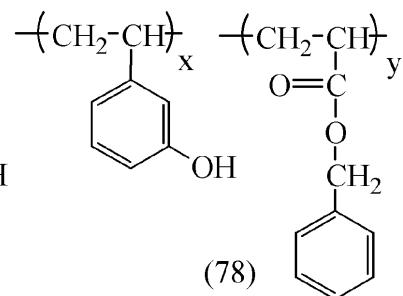
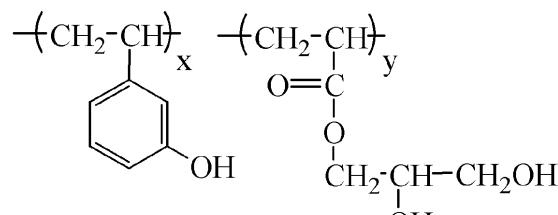
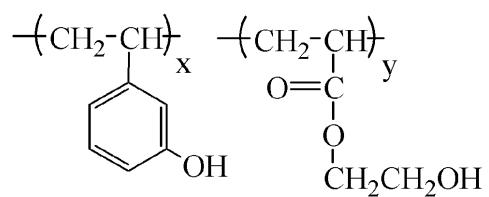
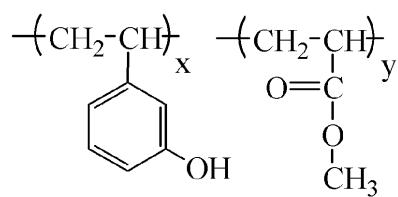


(73)

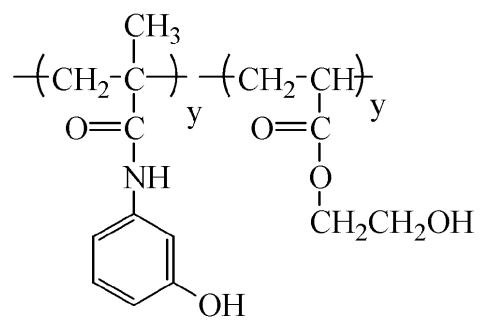
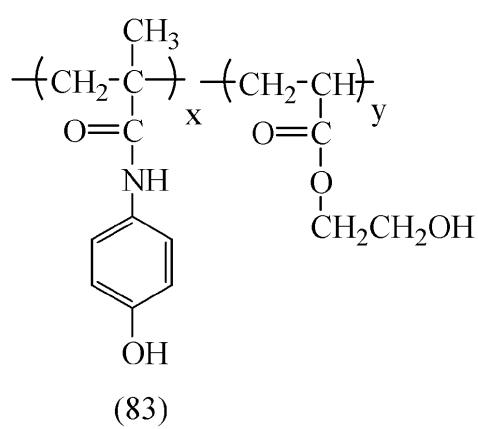


(74)

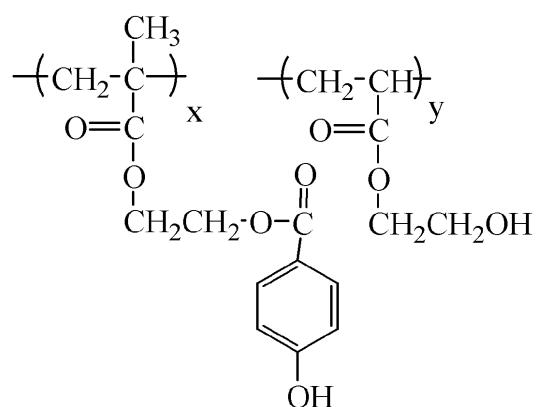
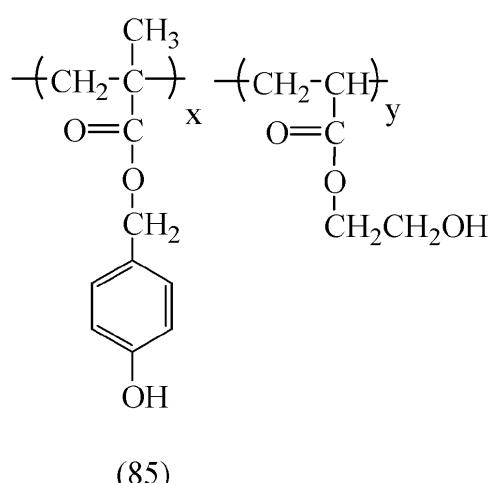
【0046】
【化14】



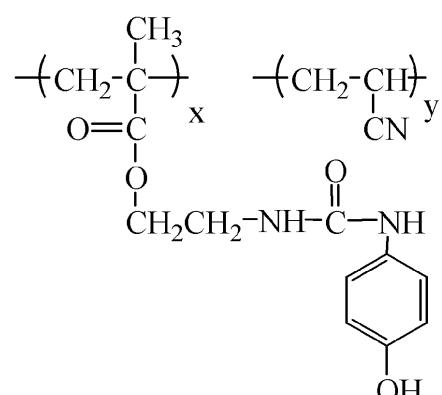
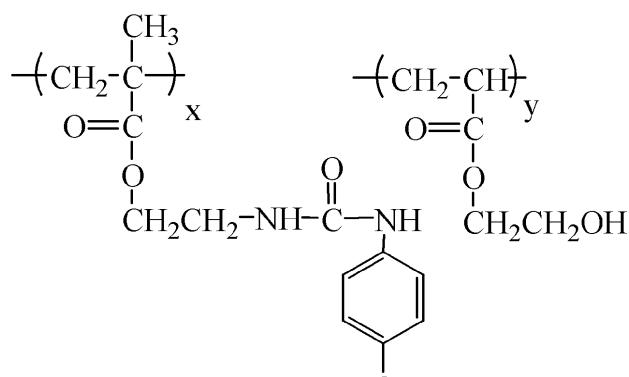
【 0 0 4 7 】
【 化 1 5 】



10



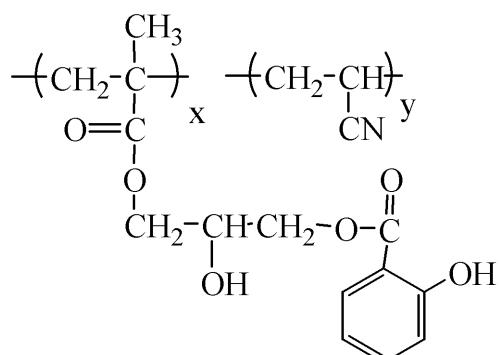
20



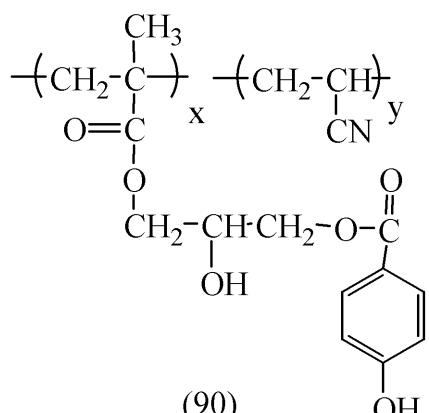
30

【 0 0 4 8 】
【 化 1 6 】

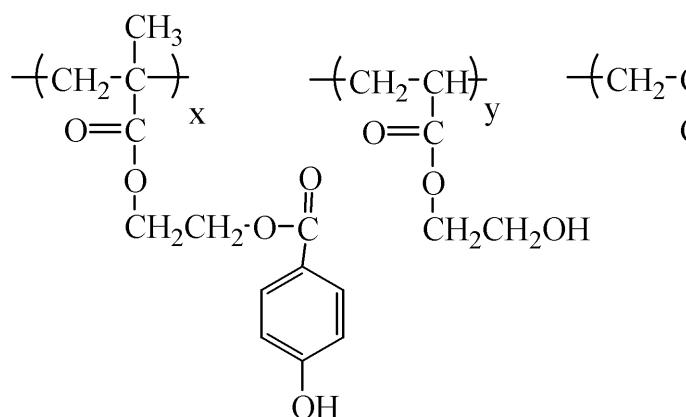
40



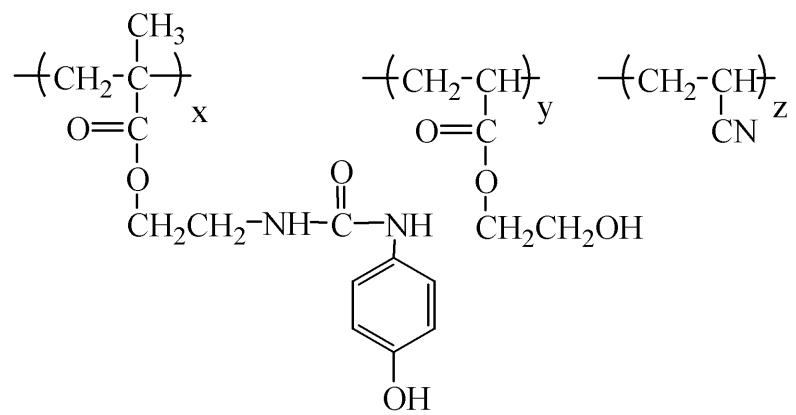
(89)



10



(91)



(92)

40

[0 0 4 9]

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

【 0 0 5 0 】

上記 (B)、好ましくは一般式 (b) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で 1,000 ~ 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 50

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

一般式(b)で表される繰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。

【0051】

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

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。

【0052】

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

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

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

【0053】

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、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

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40～90重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

【0054】

本発明で使用される(B)成分のアルカリ可溶性ポリマーは、前記一般式(b - 2)又は(b - 3)で表される繰り返し単位のいずれかを有するものも好ましい。

一般式(b - 2)及び(b - 3)において、R₁は、一般式(b)のR₁と同義である。

Aは、一般式(b)のAと同義である。

R₁₀₁～R₁₀₆は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくはN-ジアルキルアミノ基を表すが、好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基、フェニル基であり、より好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等)、炭素数1～3のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、フェニル基である。a～fは、それぞれ独立に0～3の整数を表し、好ましくは0～2の整数である。

【0055】

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

10

20

30

40

50

ては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、¹⁰ -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

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

アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、²⁰ 4, 6 -トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

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

【0056】

Yは、前記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

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

【0057】

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

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシリル基(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。

【0058】

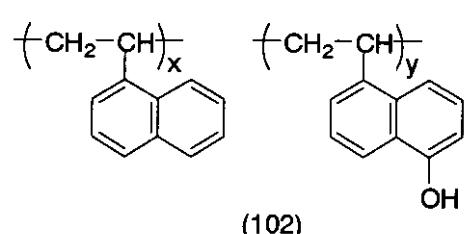
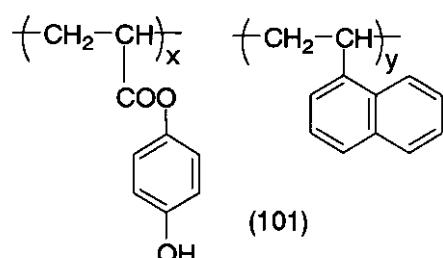
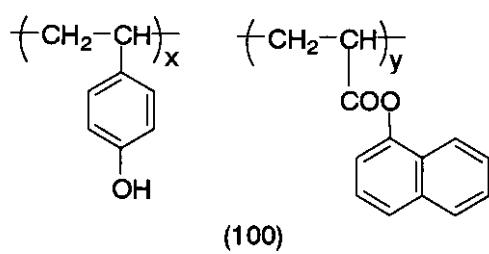
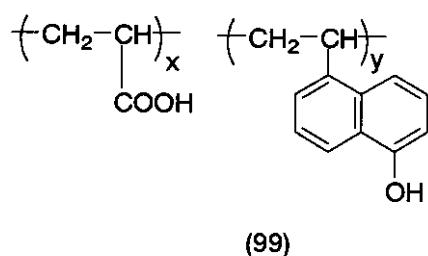
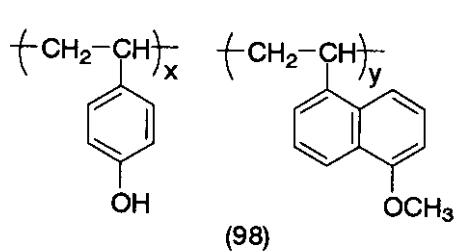
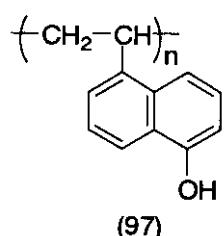
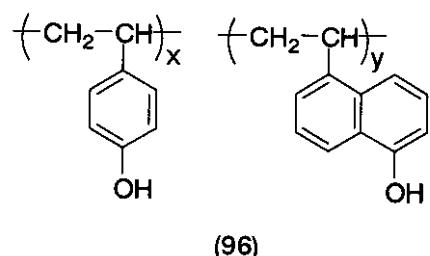
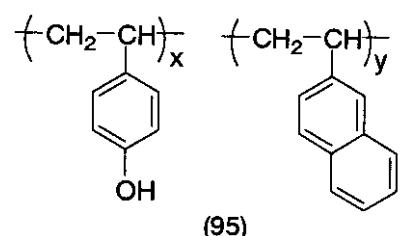
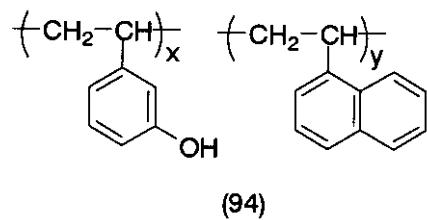
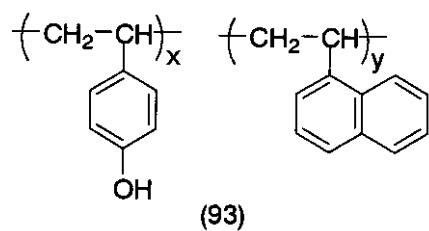
本発明における樹脂中の一般式(b - 2)及び/又は(b - 3)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、3 ~ 50モル%とすることが好ましく、5 ~ 40モル%とすることがより好ましい。

【0059】

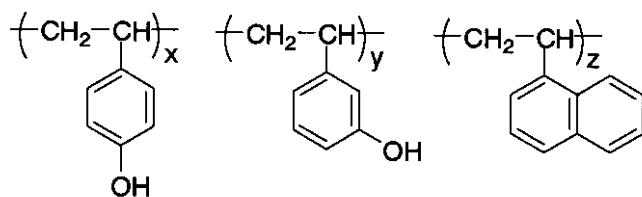
以下に、本発明で使用される縮合多環式芳香族構造を有するアルカリ可溶性ポリマーの例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0060】

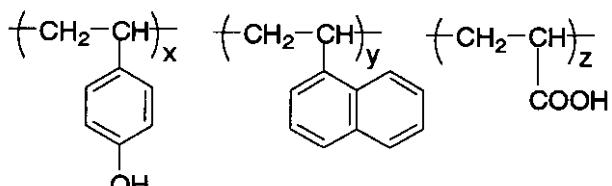
【化17】



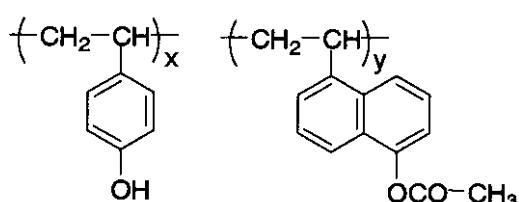
【 0 0 6 1 】
【 化 1 8 】



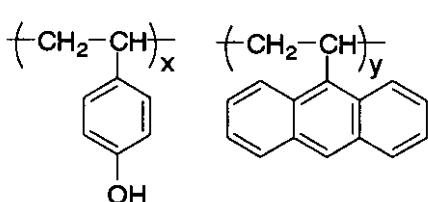
(103)



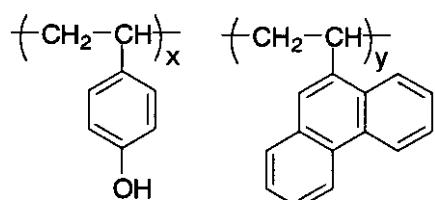
(104)



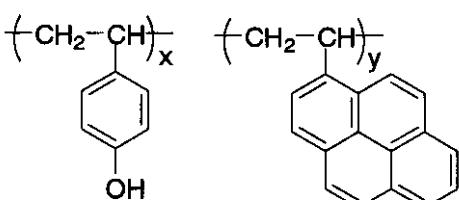
(105)



(106)



(107)



(108)

【0062】

(2) 本発明の(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビーム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。

【0063】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0064】

10

20

30

40

50

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を用いることができる。

【0065】

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。

【0066】

上記光酸発生剤 (A) の中で、特に有効に用いられるものについて、以下の < A - 1 > ~ < A - 4 > に説明する。

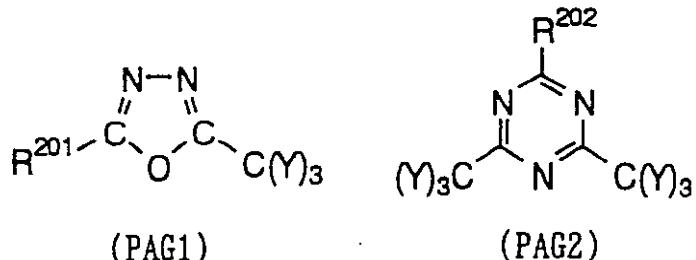
10

【0067】

< A - 1 > : トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式 (PAG2) で表される S - トリアジン誘導体。

【0068】

【化19】



【0069】

式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基を、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

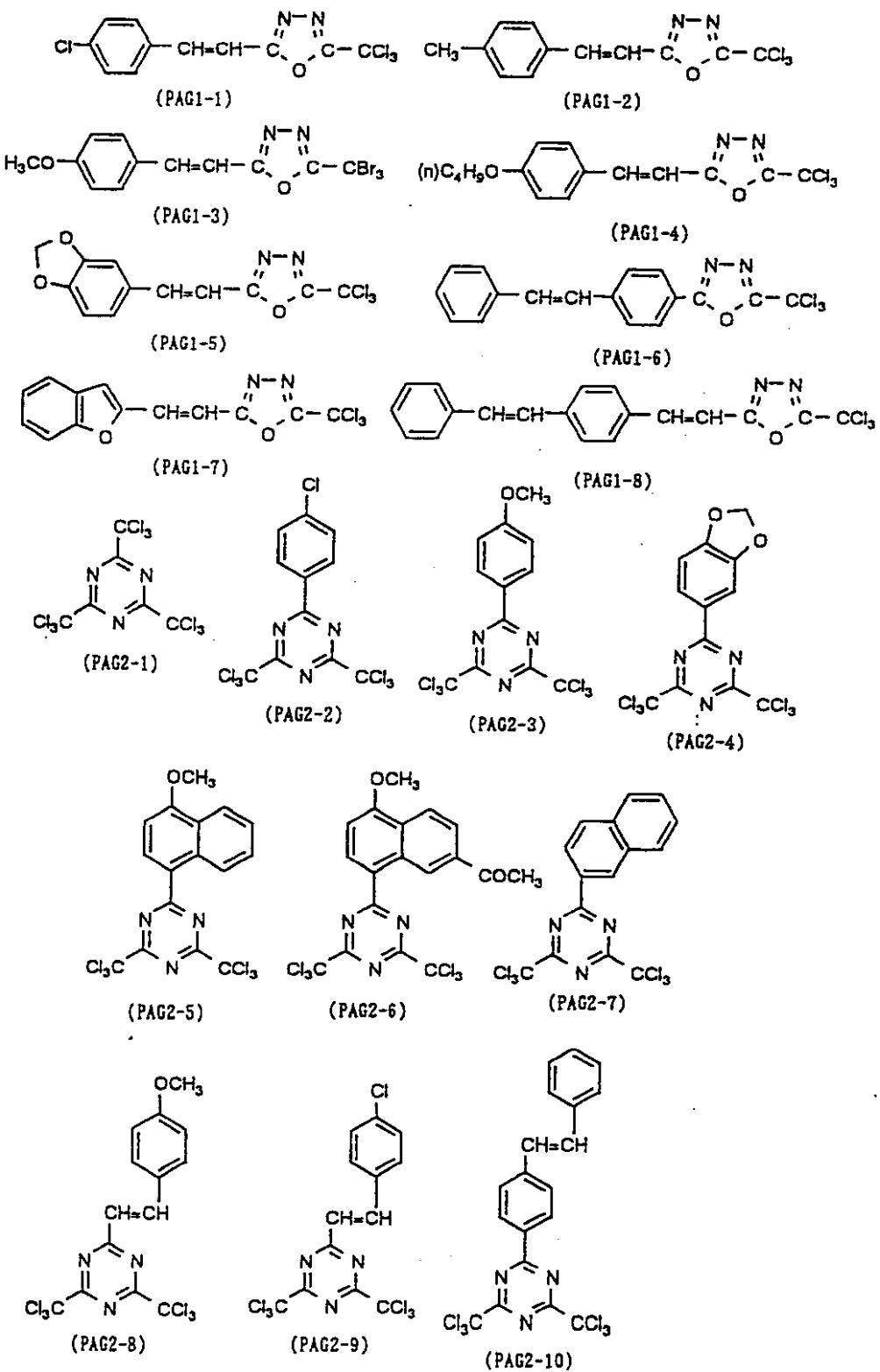
【0070】

具体的には以下の化合物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。

30

【0071】

【化20】

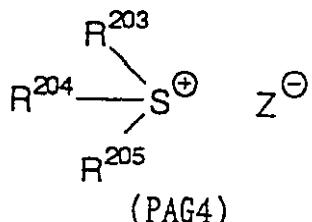
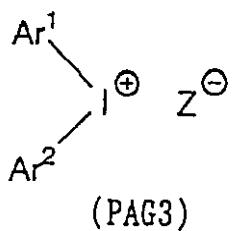


【0072】

< A - 2 > : 下記の一般式 (P A G 3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (P A G 4) で表されるスルホニウム塩。

【0073】

【化21】



【0074】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、
 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0075】

Z^\ominus は対アニオンを示し、例えば、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等のアルキルスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。

【0076】

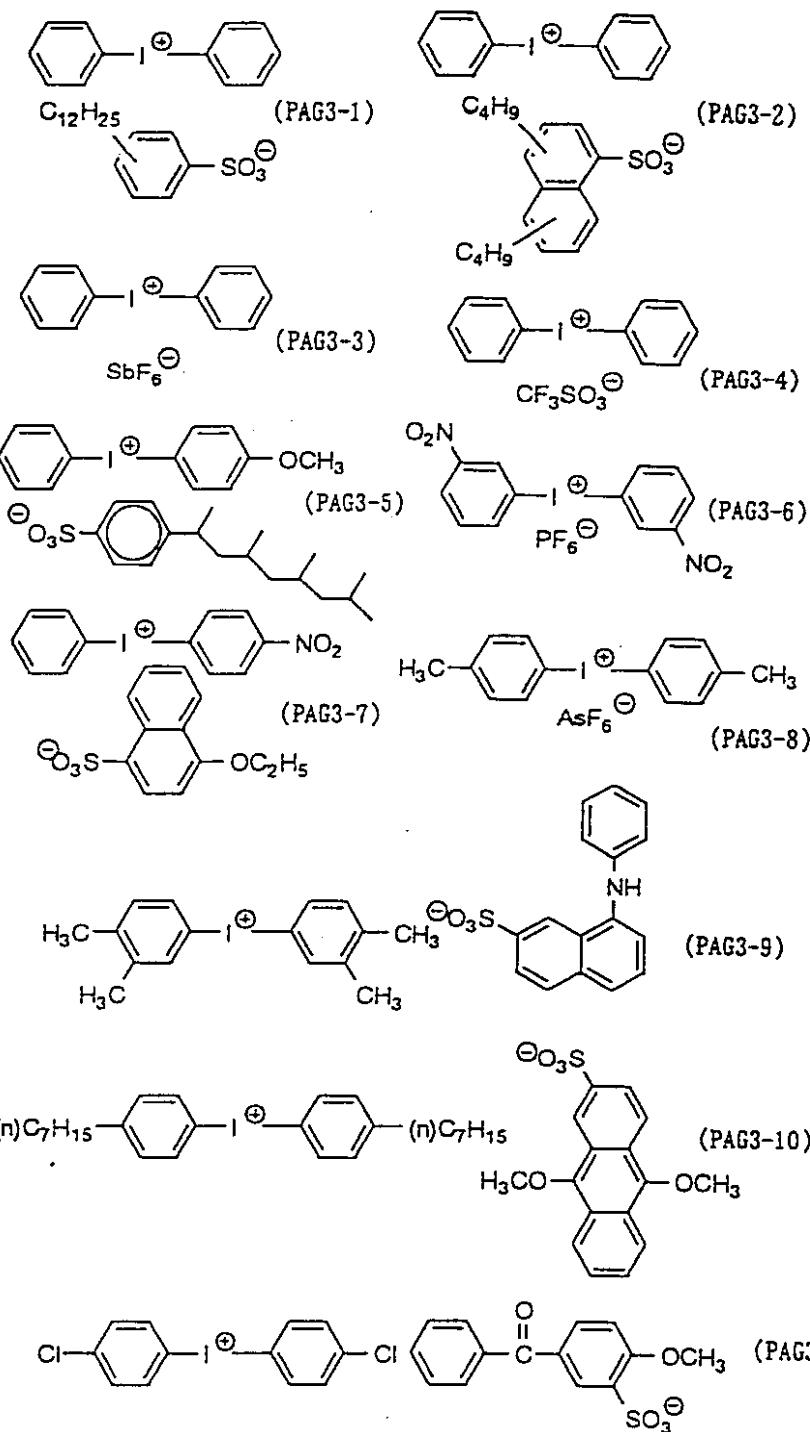
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0077】

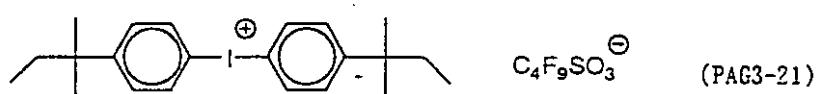
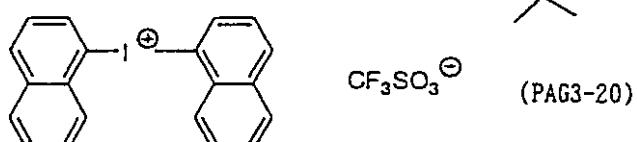
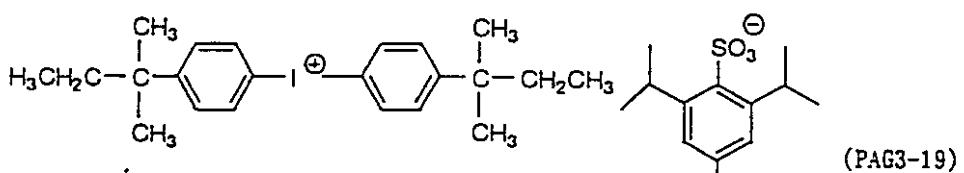
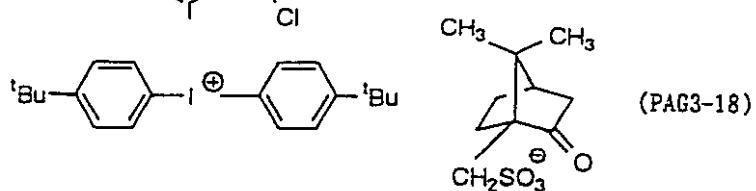
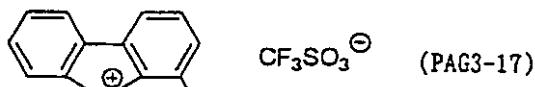
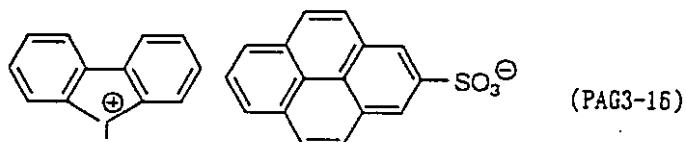
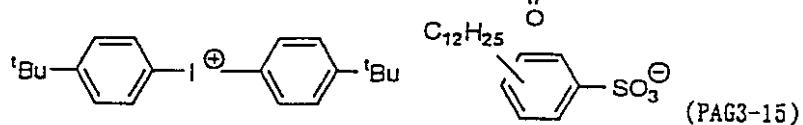
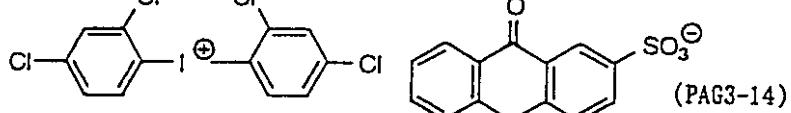
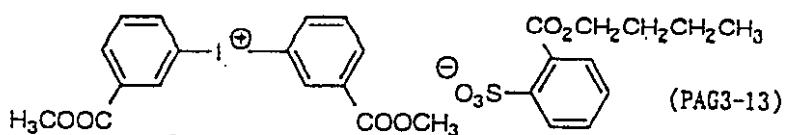
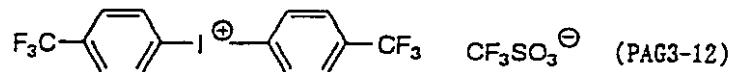
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0078】

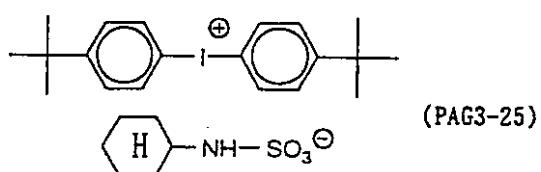
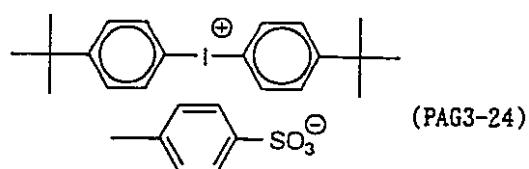
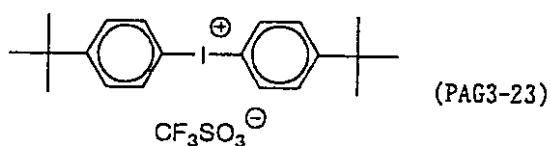
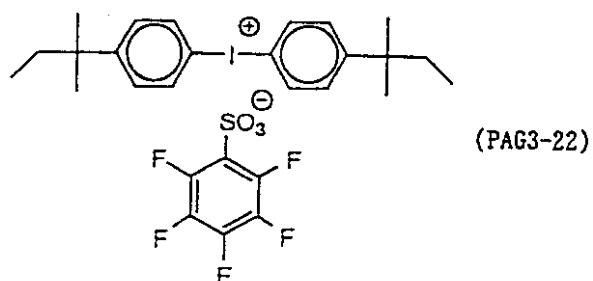
【化22】



【 0 0 7 9 】
【 化 2 3 】



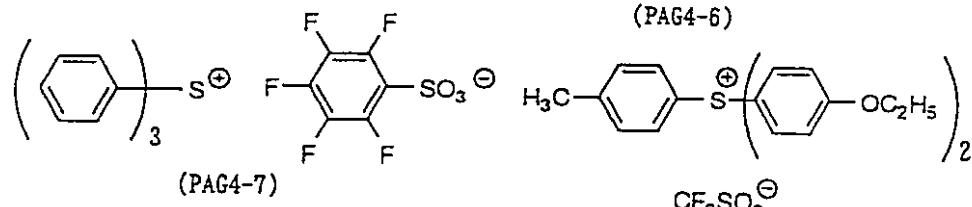
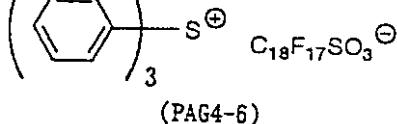
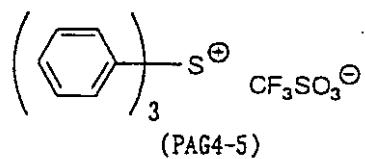
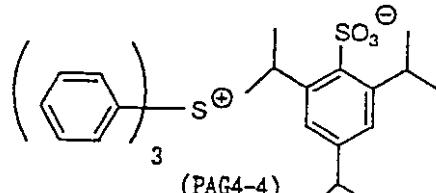
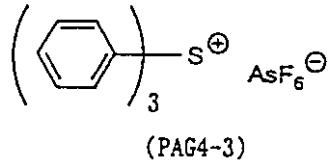
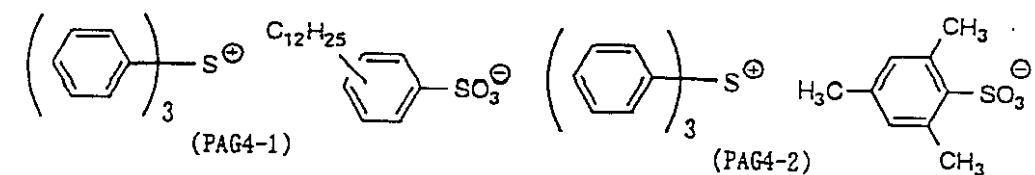
【 0 0 8 0 】
【 化 2 4 】



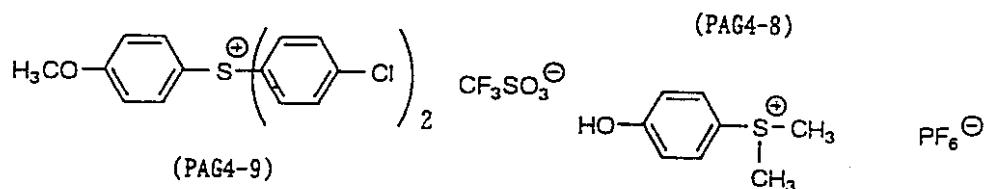
【 0 0 8 1 】
【 化 2 5 】

10

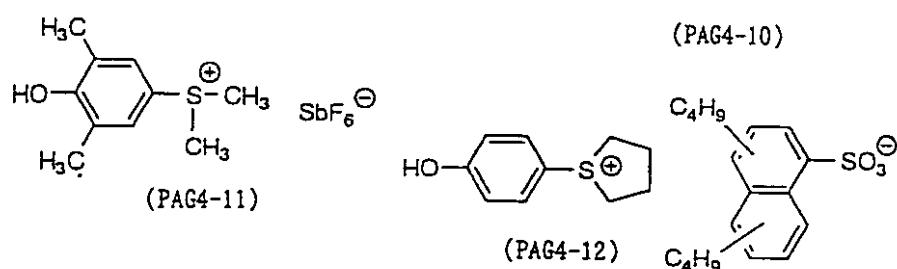
20



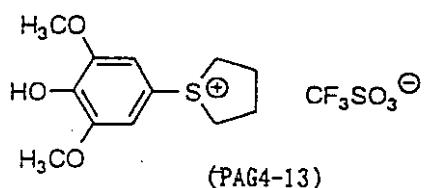
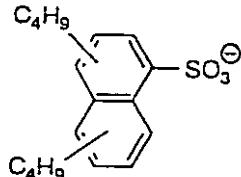
CF₃SO₃⁻



CF₃SO₃⁻



SbF₆⁻



CF₃SO₃⁻

【0 0 8 2】

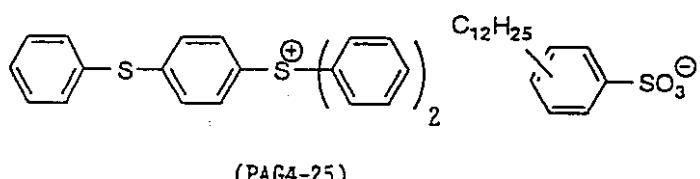
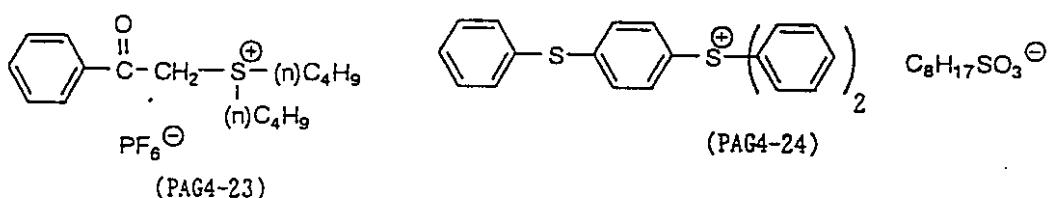
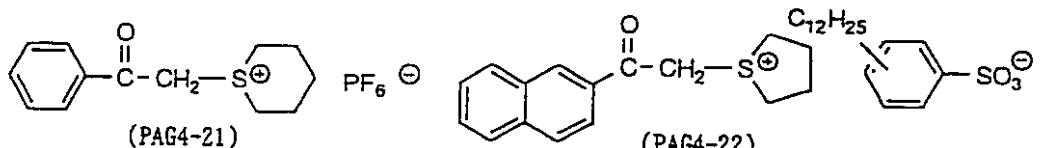
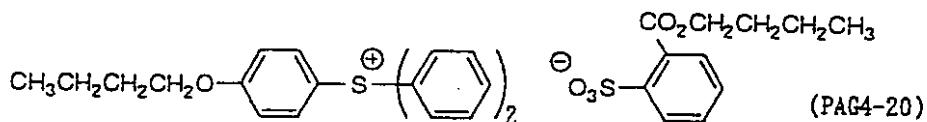
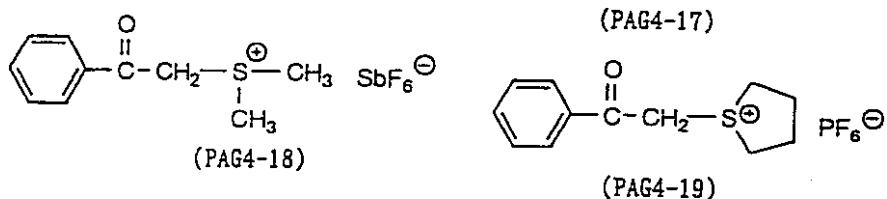
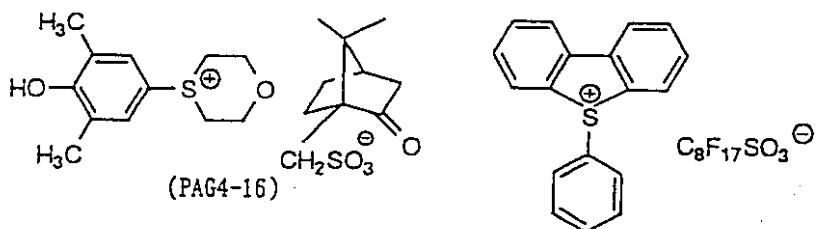
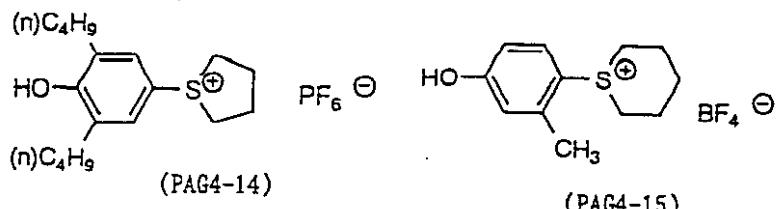
【化 2 6】

10

20

30

40



【 0 0 8 3 】

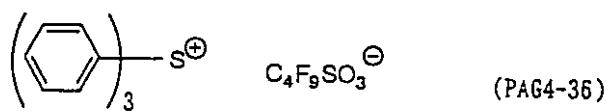
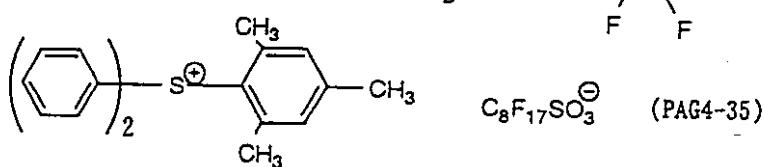
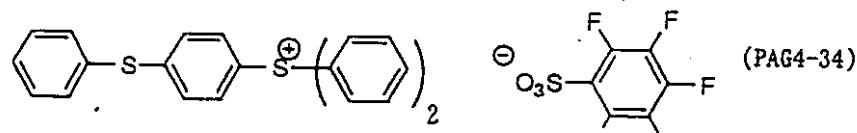
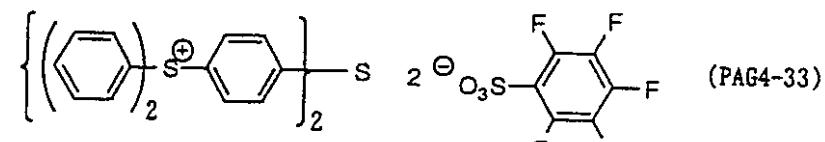
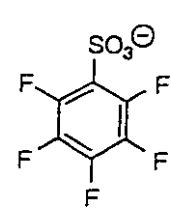
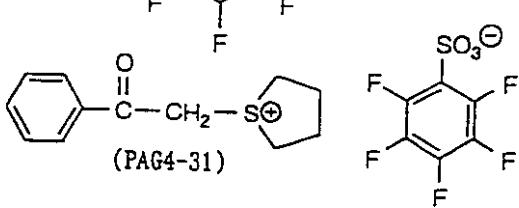
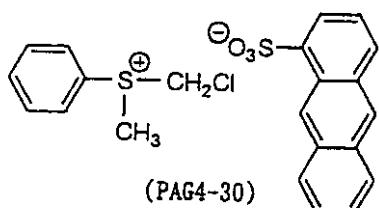
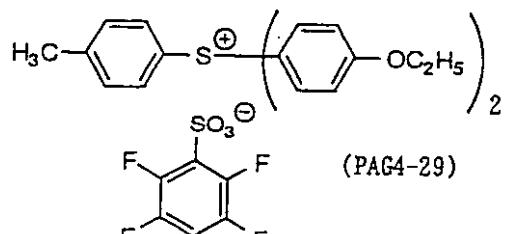
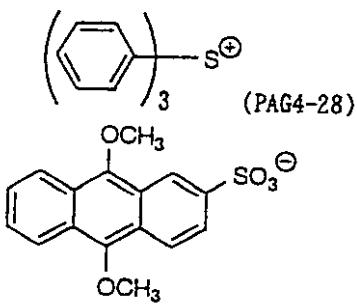
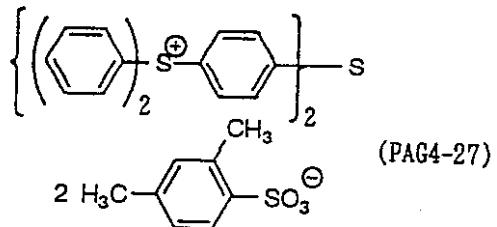
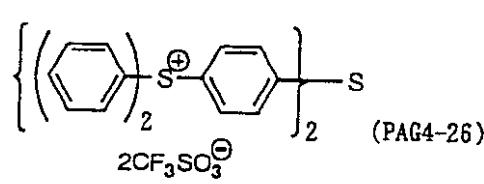
【 化 2 7 】

10

20

30

40



【0084】
【化28】

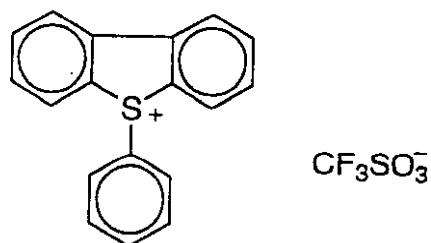
10

20

30

40

PAG4-37



10

【0085】

一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

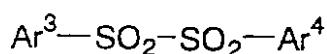
【0086】

< A - 3 > : 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体または一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

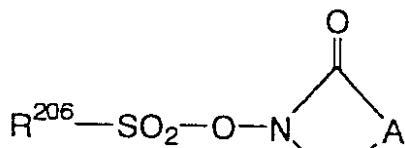
20

【0087】

【化29】



(PAG5)



(PAG6)

30

【0088】

式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

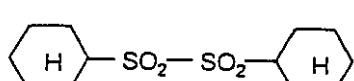
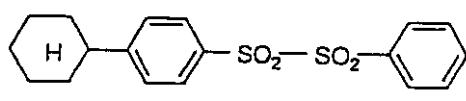
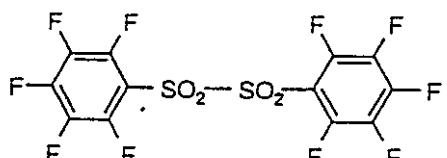
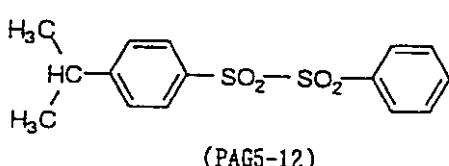
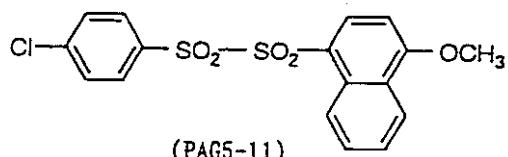
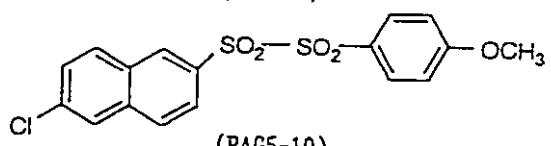
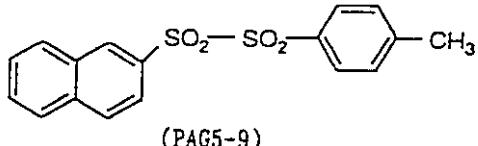
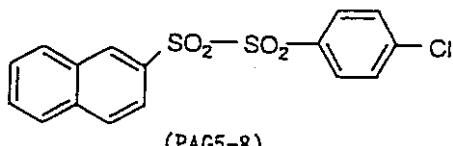
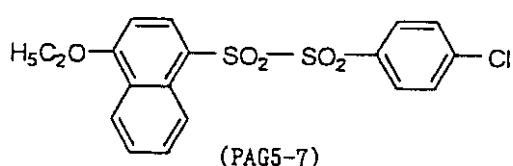
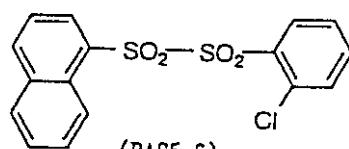
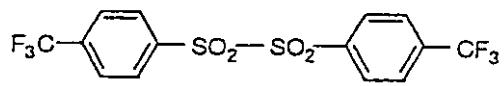
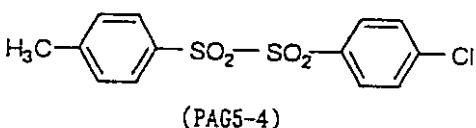
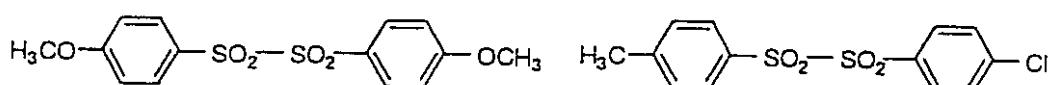
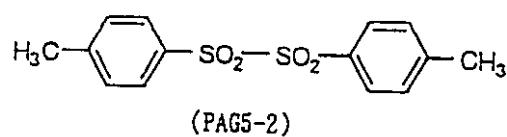
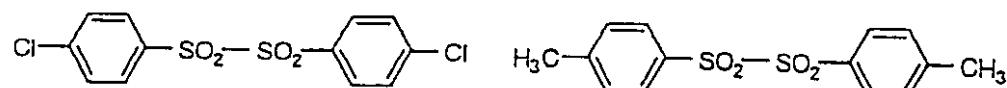
【0089】

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

【0090】

【化30】

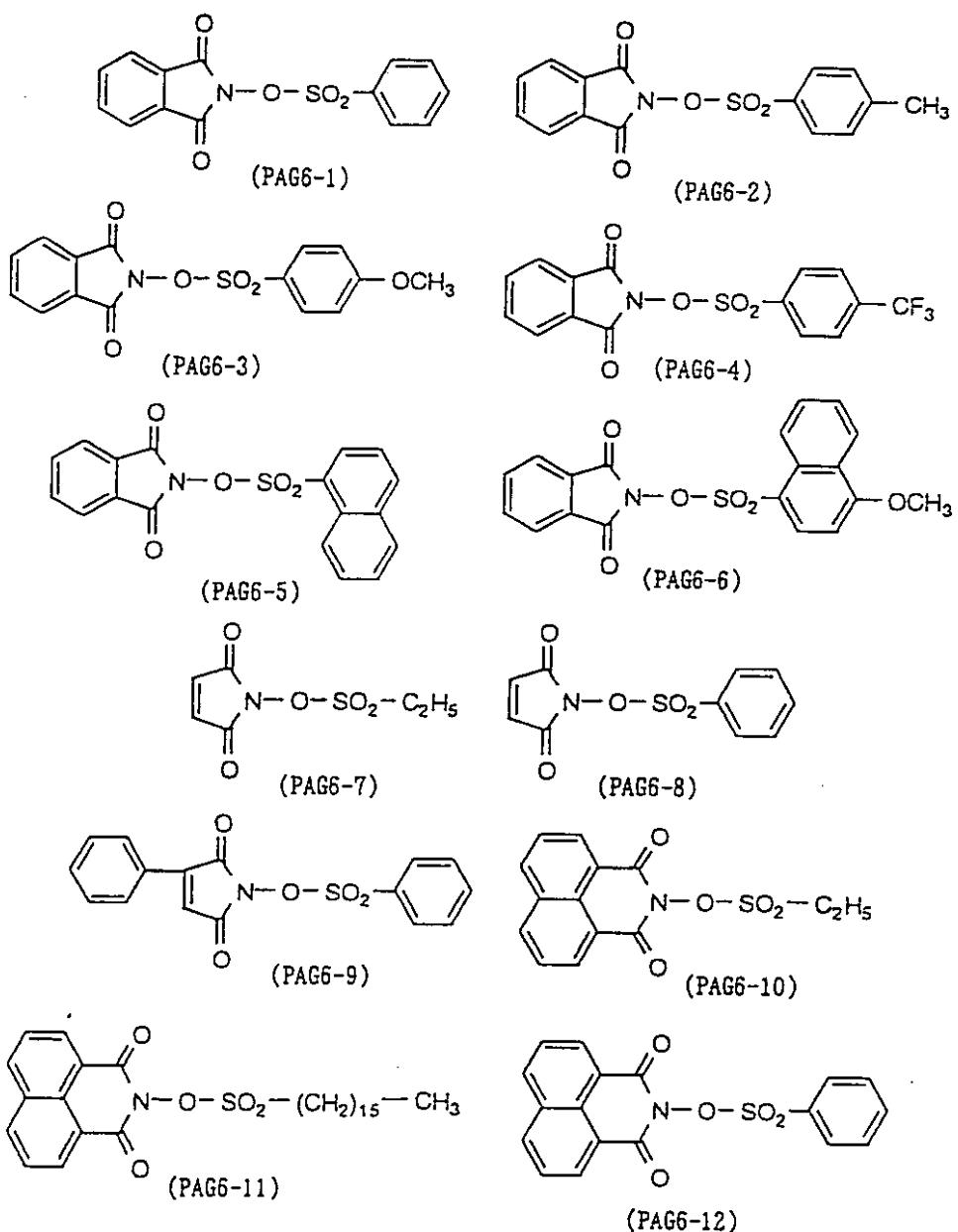
40



(PAG5-15)

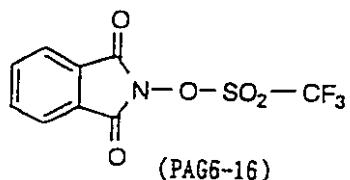
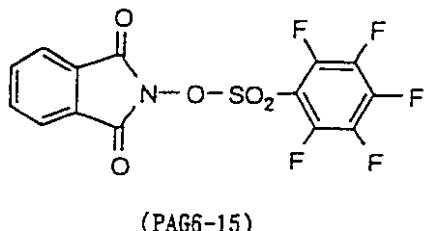
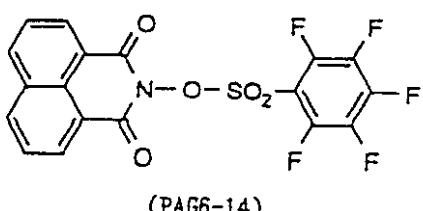
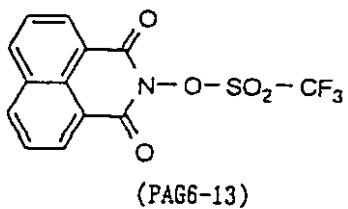
【 0 0 9 1 】

【 化 3 1 】

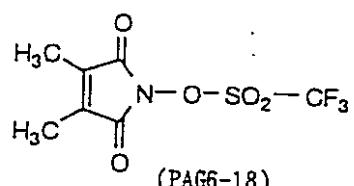
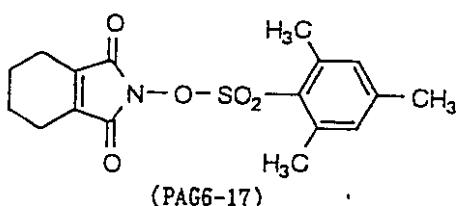


【0092】

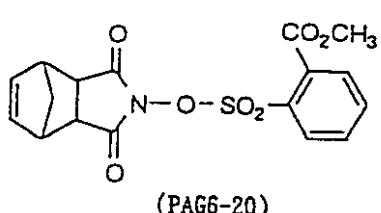
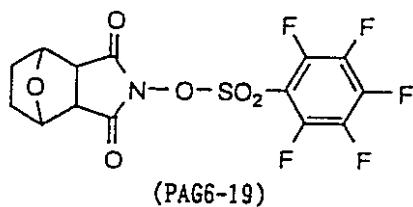
【化32】



10



20



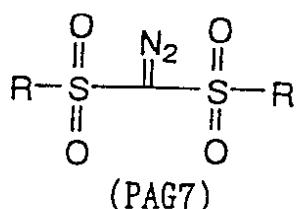
【0093】

< A - 4 > : 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

30

【0094】

【化33】



40

【0095】

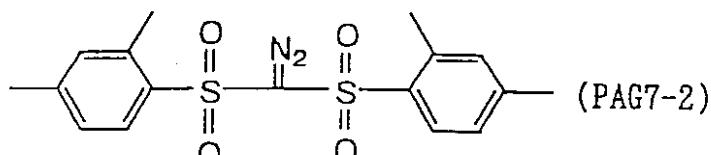
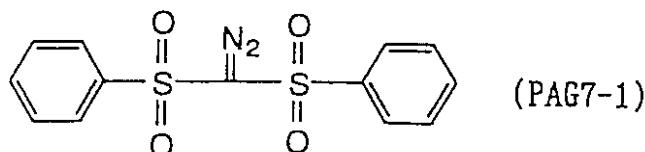
式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてよいアリール基を表す。

【0096】

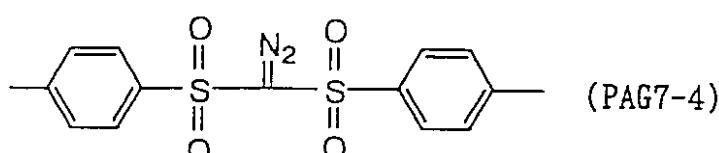
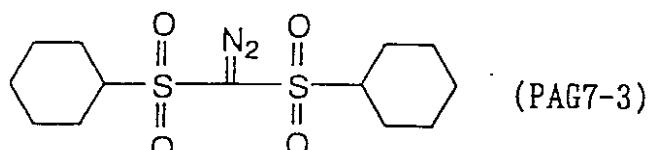
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0097】

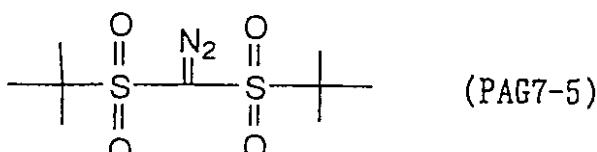
【化34】



10



20



【0098】

本発明で使用する(A)成分の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～30重量%が適当であり、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%である。(A)成分の含有量が0.1重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が30重量%より多いと経時安定性が劣化したり、製膜性が悪化したりでそれぞれ好ましくない。

30

【0099】

[3] (C)酸の作用により(B)のポリマーと架橋を生じる架橋剤((C)の架橋剤、(C)成分ともいう)

本発明のネガ型レジスト組成物では、アルカリ可溶性ポリマー、光酸発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。

【0100】

本発明の(C)の架橋剤は、ヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基をベンゼン環に2個以上有するフェノール誘導体から選ばれる骨格の異なる化合物を、少なくとも2種含有し、その架橋剤の1種が、分子内にベンゼン環を1個又は2個含み、もう1種の架橋剤が分子内にベンゼン環を3～5個含む。

40

【0101】

[3]-1

架橋剤のうちの1種は、フェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体(以下、架橋剤1ともいう)を挙げることができる。

50

このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

【0102】

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。

また、架橋剤1の分子量は1300以下であり、好ましくは、1100以下であり、更に好ましくは900以下である。

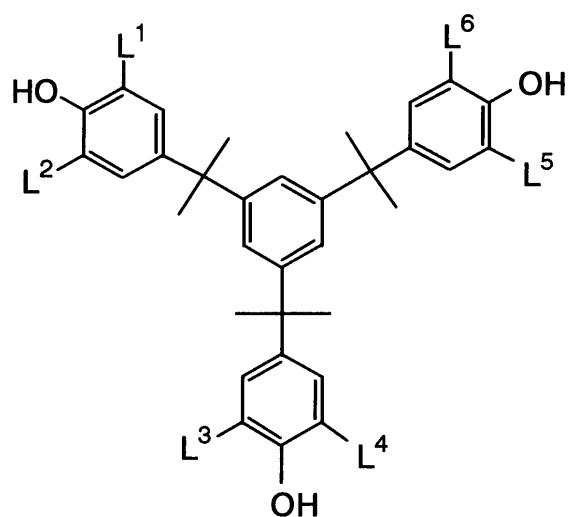
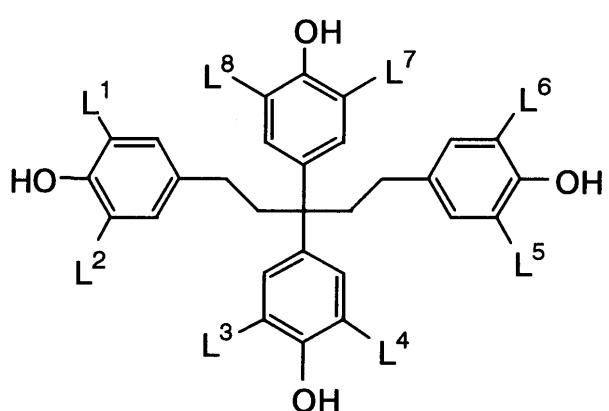
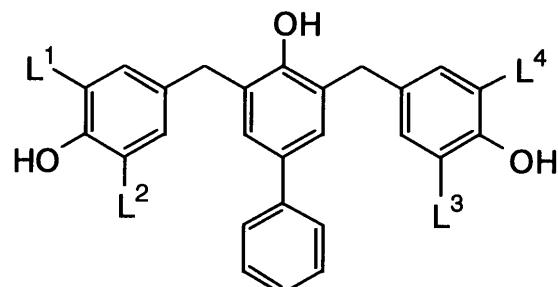
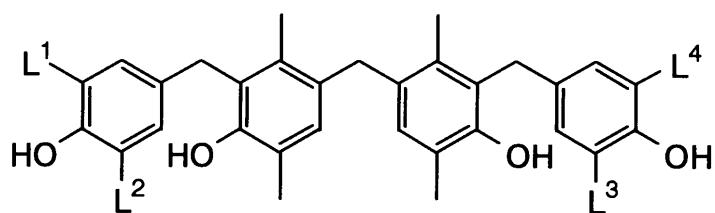
10

【0103】

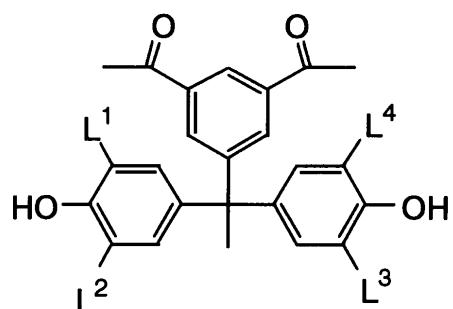
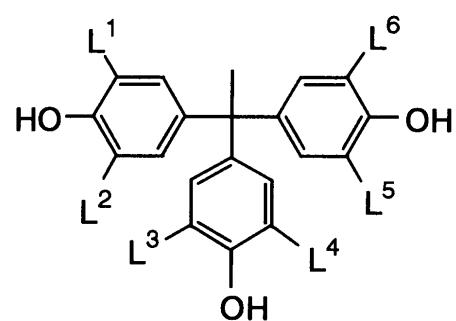
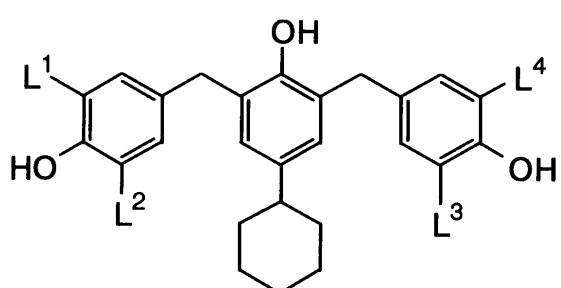
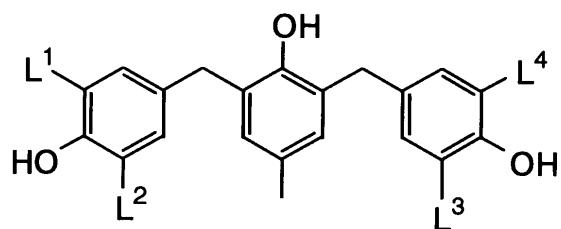
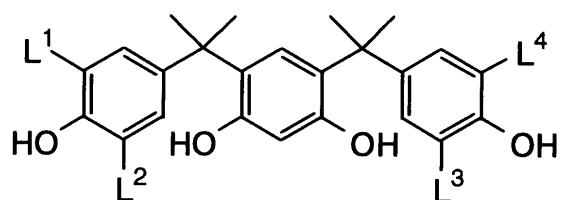
これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0104】

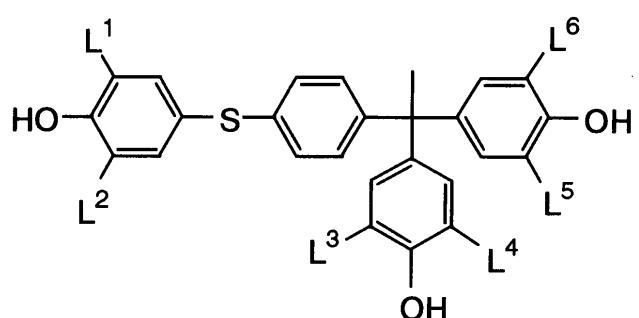
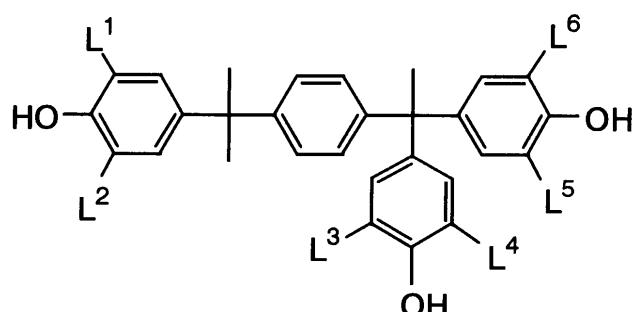
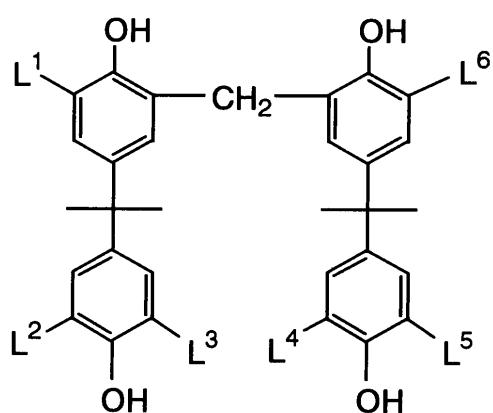
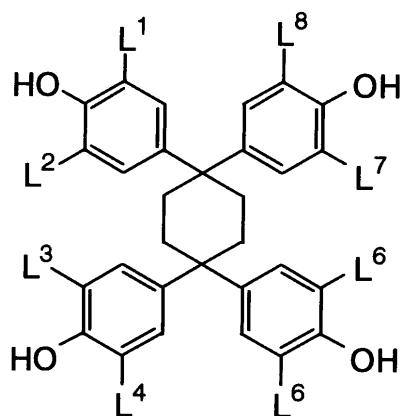
【化35】



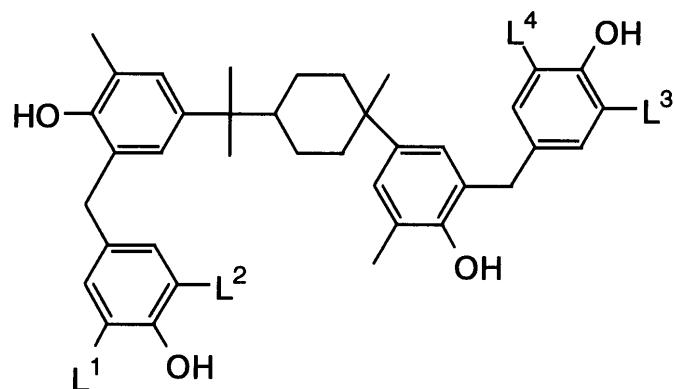
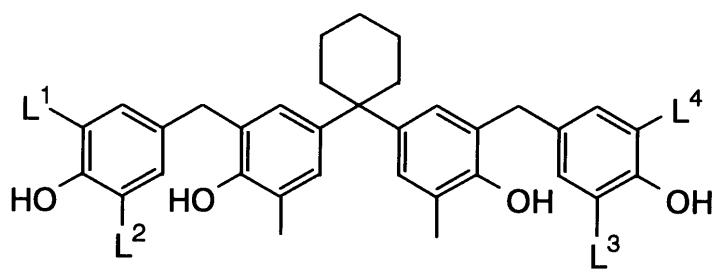
【 0 1 0 5 】
【 化 3 6 】



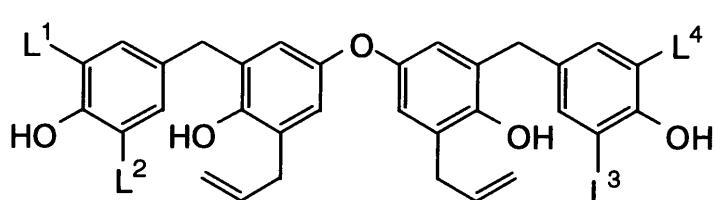
【 0 1 0 6 】
【 化 3 7 】



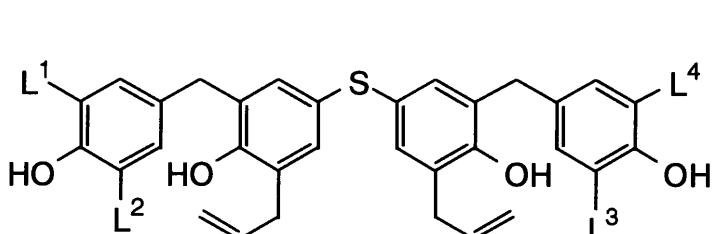
【 0 1 0 7 】
【 化 3 8 】



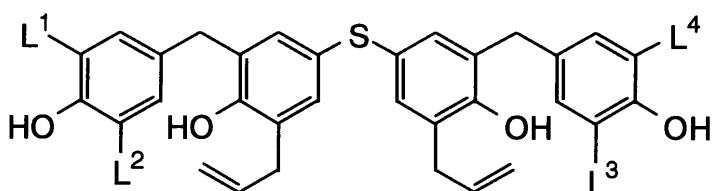
10



20

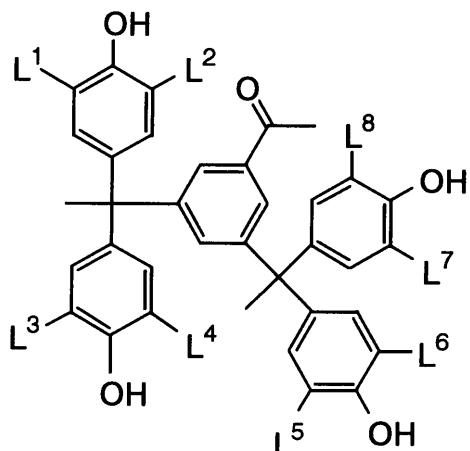
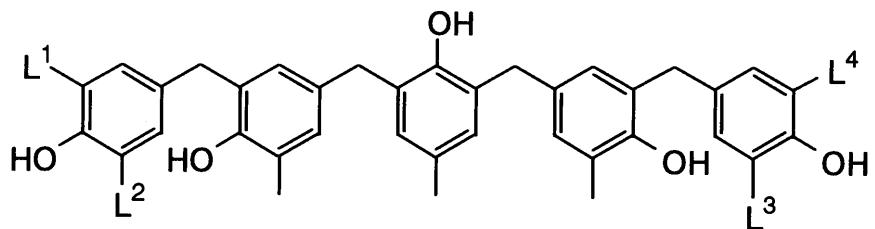


30

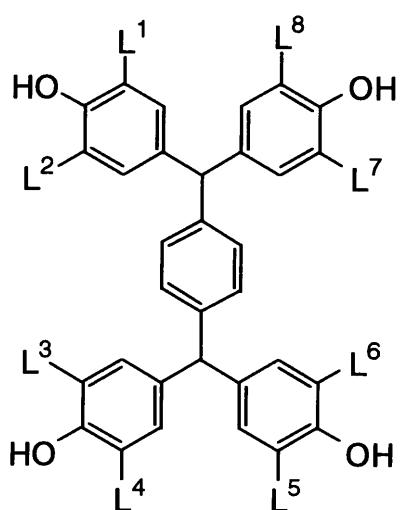


【0 1 0 8】

【化 3 9】



10



30

【0109】

(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

40

【0110】

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しないフェノール化合物（上記式においてL¹～L⁸が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

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

50

具体的には、欧洲特許 E P 6 3 2 0 0 3 A 1 等に記載されている方法にて合成することができる。

【0111】

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て使用してもよい。

【0112】

10

〔3〕-2

もう1種の架橋剤は、上記と同じ様にフェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子内に1個又は2個のベンゼン環を含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体（以下、架橋剤2ともいう）を挙げることができる。

このようなフェノール誘導体を併用することにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

【0113】

20

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。

また、架橋剤2の分子量は1100以下であり、好ましくは、900以下であり、更に好ましくは700以下である。

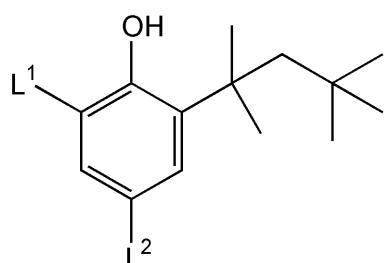
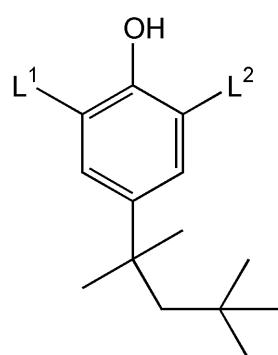
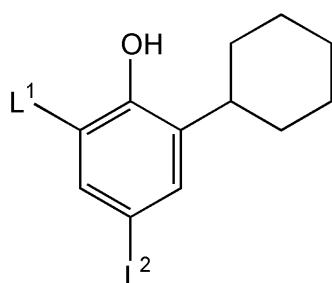
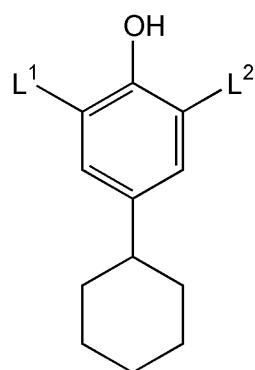
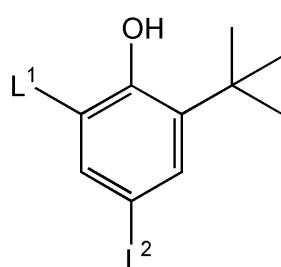
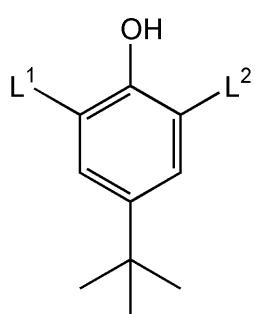
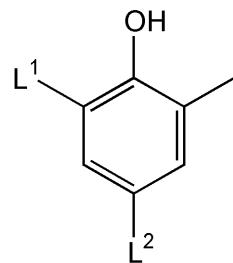
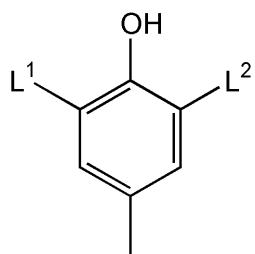
【0114】

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。

【0115】

【化40】

30



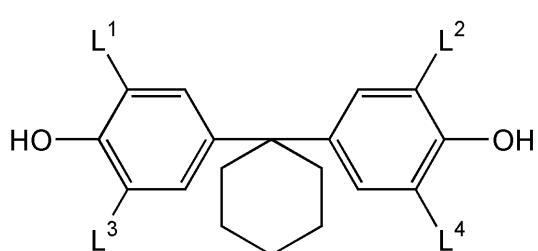
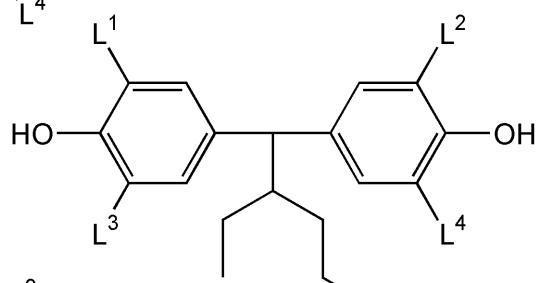
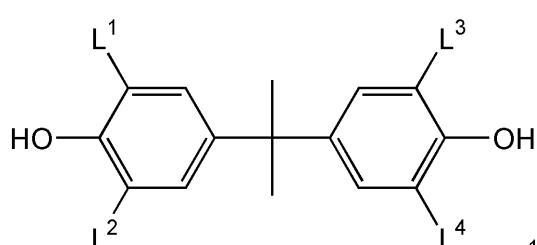
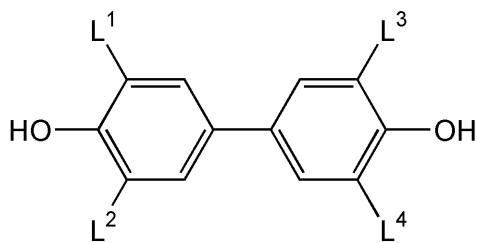
【 0 1 1 6 】
【 化 4 1 】

10

20

30

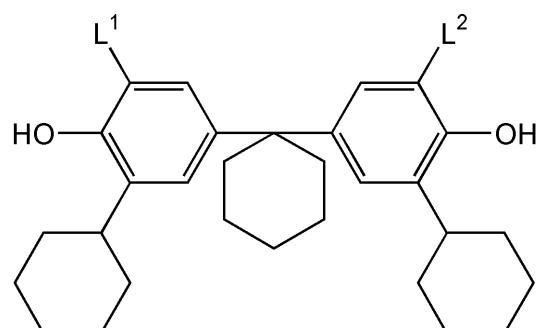
40



10

20

30



40

【0117】

(式中、 $L^1 \sim L^4$ は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

【0118】

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

50

【0119】

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て使用してもよい。

【0120】

本発明の(C)架橋剤である架橋剤1と架橋剤2の含有比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは98/2~30/70、更に好ましくは98/2~35/65である。

10

【0121】

〔3〕-3 他の併用可能な架橋剤

上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0122】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

20

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0123】

30

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

【0124】

本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤(i)、(ii)を併用することもできる。

上記のフェノール誘導体(架橋剤1と架橋剤2)に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。

40

【0125】

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

【0126】

〔4〕 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに、含窒素塩基性化合物、染料

50

、界面活性剤、可塑剤、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含有させることができる。

【0127】

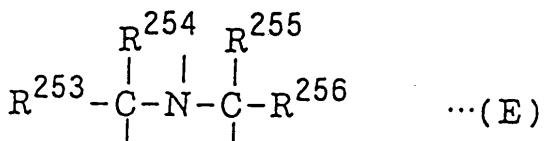
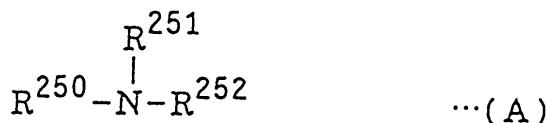
〔4〕-1 含窒素塩基性化合物((E)成分)

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

好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0128】

【化42】



【0129】

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

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

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

【0130】

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

10

20

30

40

50

基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0131】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

10

【0132】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。

【0133】

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

【0134】

(4)-2 染料

30

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。

【0135】

(4)-3 溶剤類

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

40

【0136】

50

〔4〕-4 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。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、10

【0137】

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、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(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、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。20

【0138】

これら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。

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。

【0139】

〔4〕-5 可塑剤

本発明のネガ型レジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。30

【0140】

〔4〕-6 光分解性塩基化合物

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。40

【0141】

〔4〕-7 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が50

挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカルバメート等が好適に用いいることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0142】

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

【0143】

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

10

【0144】

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

20

【0145】

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

【0146】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板等）上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次にKrFエキシマレーザー、電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、 rinsing、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

30

ここで露光光としては、好ましくは波長150~250nmの波長の光（具体的には、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））、電子線、X線が挙げられ、本発明では特にKrFエキシマレーザー）、電子線、X線を露光光源とする装置が好適に用いられる。

【0147】

本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコ-ルアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適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オキシド、コリンである。

40

50

【0148】

【実施例】

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

【0149】

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性ポリマー

合成例1(樹脂例(29)の合成)

4-アセトキシスチレン3.9g(0.024モル)、4-メトキシスチレン0.8g(0.006モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30m1に溶解し、窒素気流及び攪拌下、70にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)50mg、4-アセトキシスチレン9.1g(0.056モル)、4-メトキシスチレン1.9g(0.014モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70m1溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤50mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール100mLに溶解し、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシ基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(29)11.6gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で9,200、分散度(Mw/Mn)で2.2であった。

以下、同様にして本発明(B)の樹脂を合成した。

【0150】

(2) 光酸発生剤

1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100m1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。

【0151】

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800m1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400m1を加えて70で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500m1で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400m1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1000m1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500m1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(PAG4-7)が得られた。

【0152】

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170m1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500m1を加え、これ

10

20

20

20

30

40

50

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(PAG3-22)が得られた。

その他の化合物についても同様に合成した。

【0153】

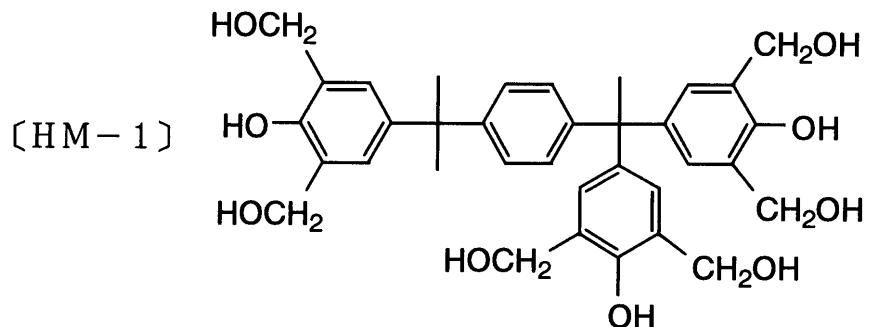
(3) 架橋剤

1) [HM-1] の合成

1-[2-メチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[2,6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Triisp-P A)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60ml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30ml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20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0154】

【化43】



【0155】

2) [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]20g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1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体[MM-1]の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0156】

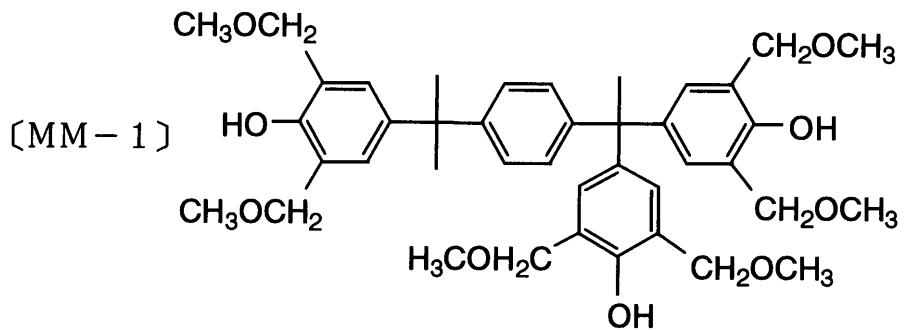
【化44】

10

20

30

40



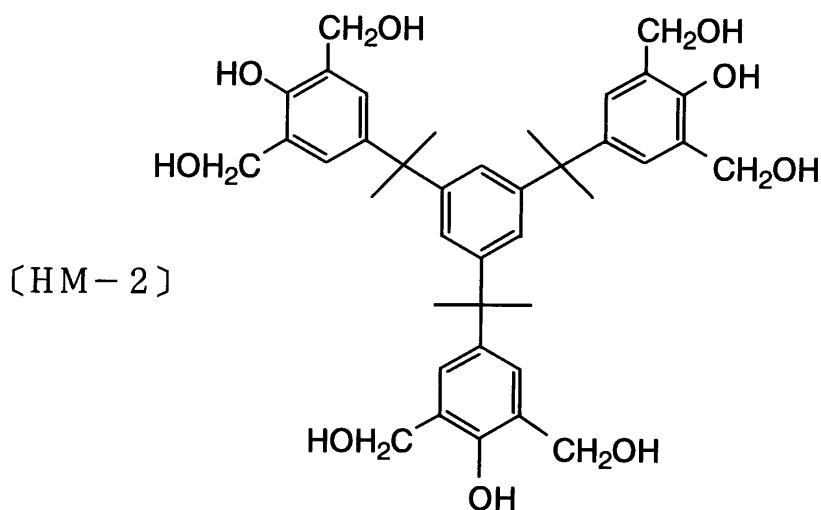
10

【0157】

さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0158】

【化45】

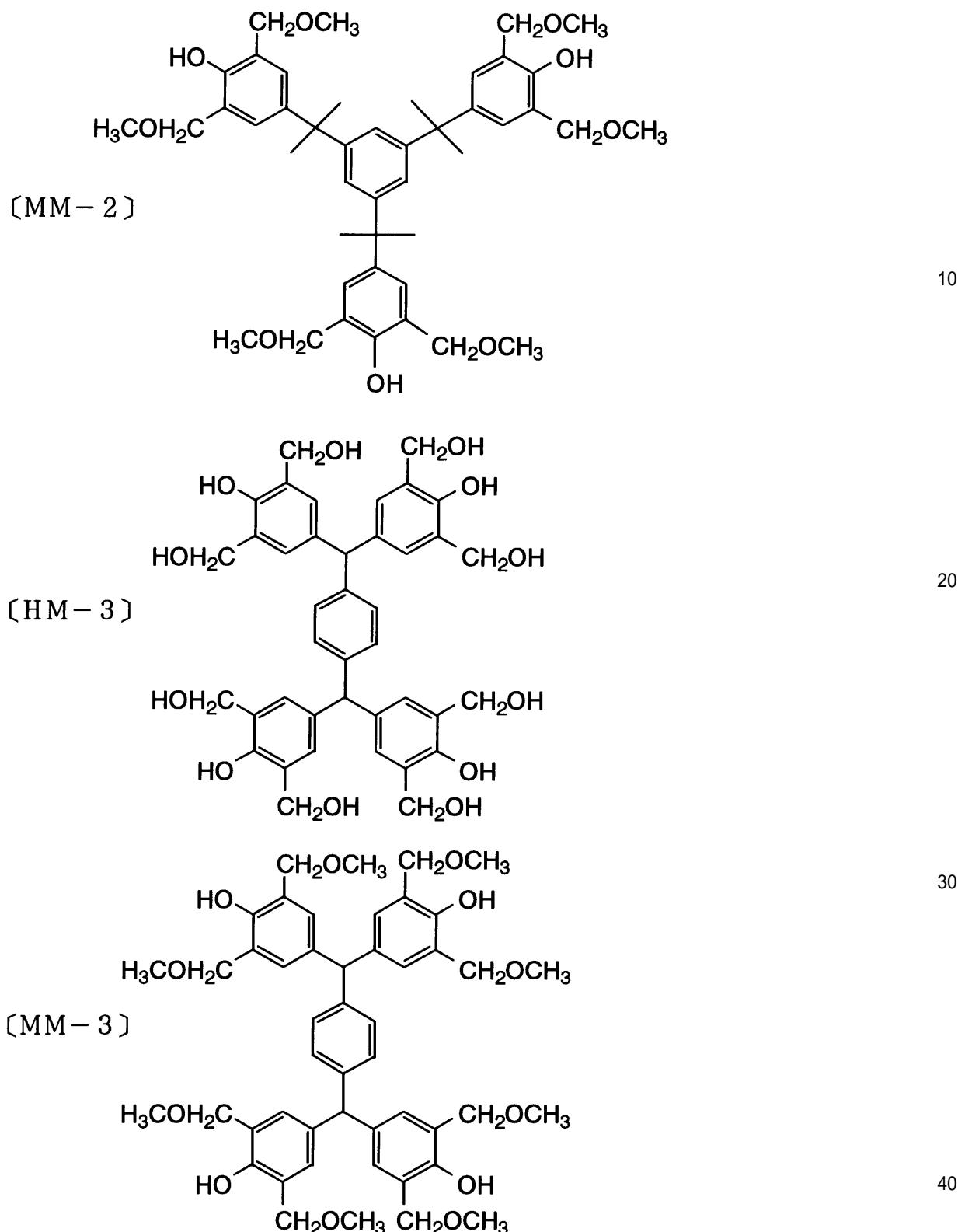


20

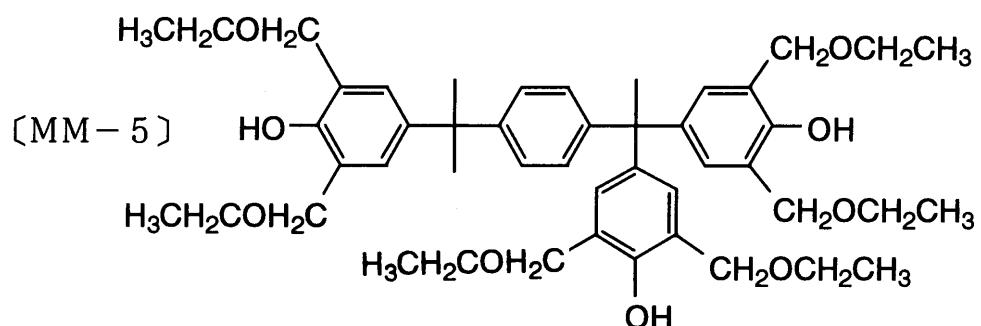
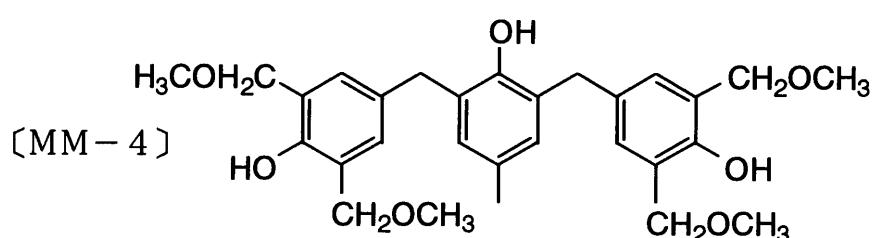
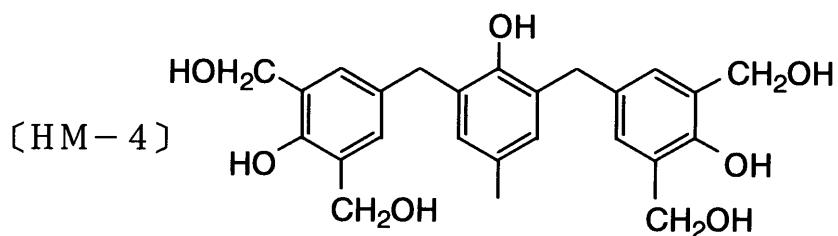
【0159】

【化46】

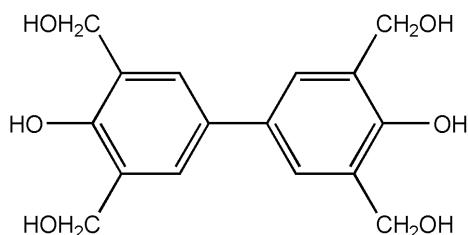
30



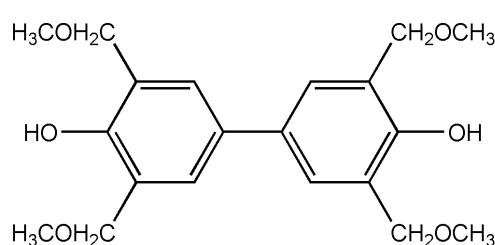
【0160】
【化47】



【0 1 6 1】
【化48】

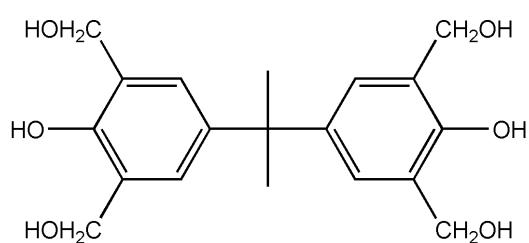


[HM-6]



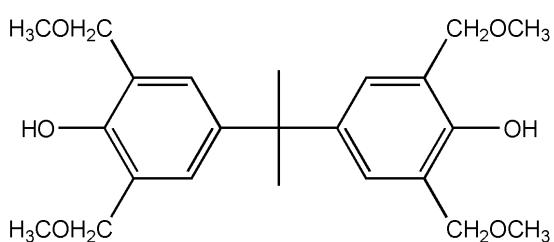
10

[MM-6]



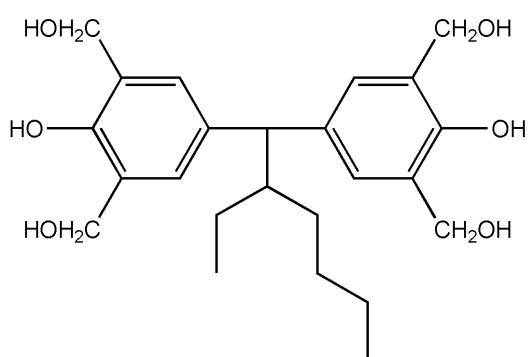
20

[HM-7]



30

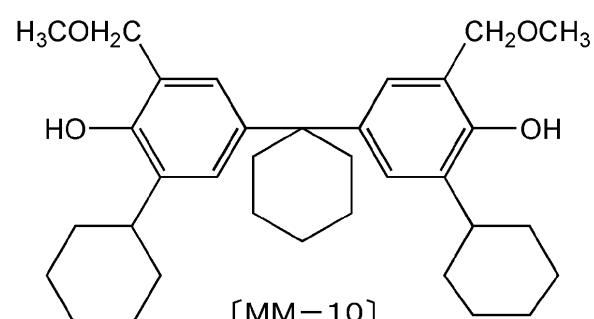
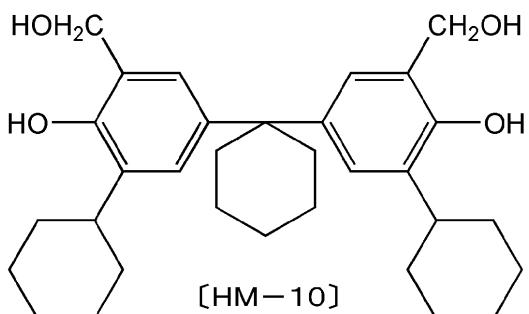
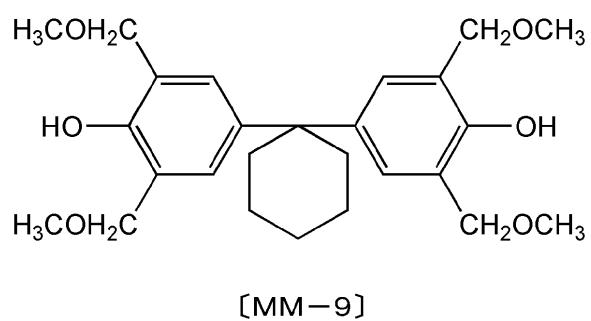
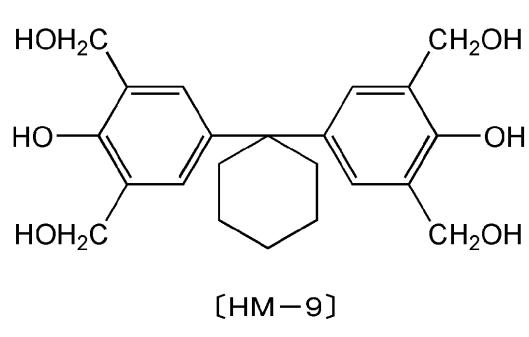
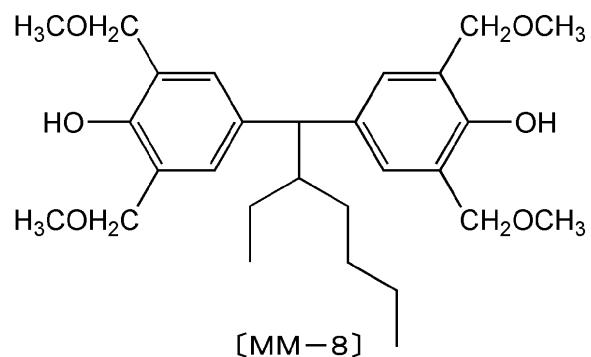
[MM-7]



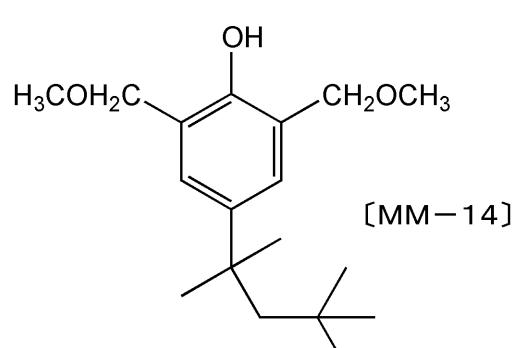
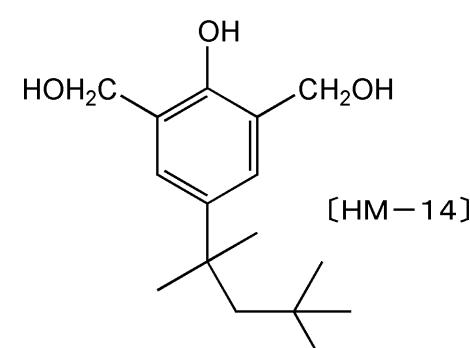
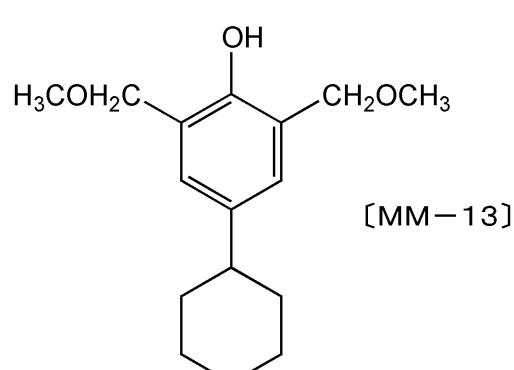
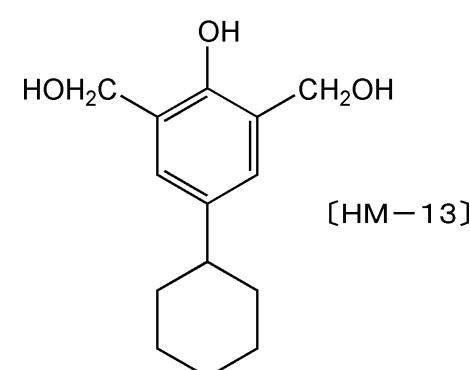
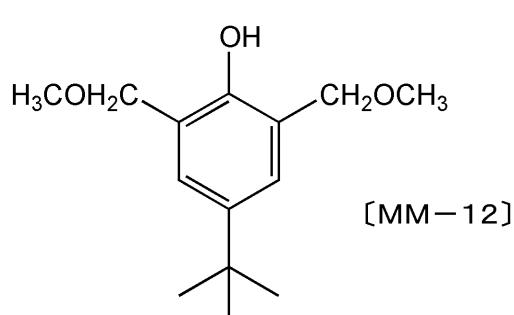
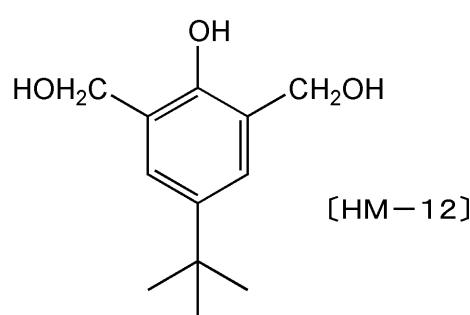
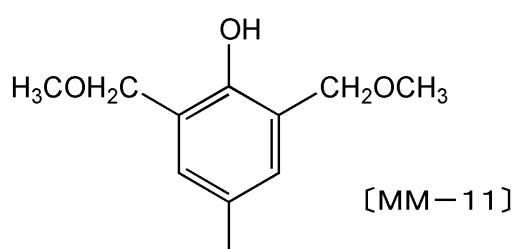
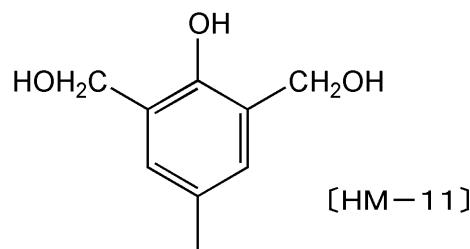
40

[HM-8]

【 0 1 6 2 】
【 化 4 9 】



【 0 1 6 3 】
【 化 5 0 】



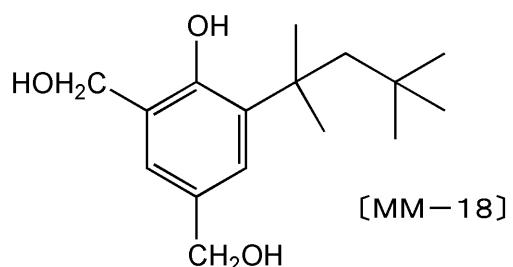
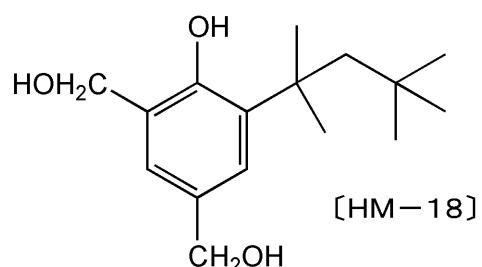
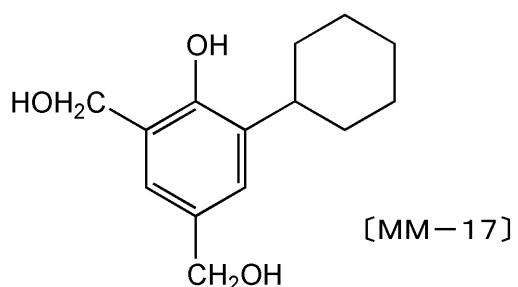
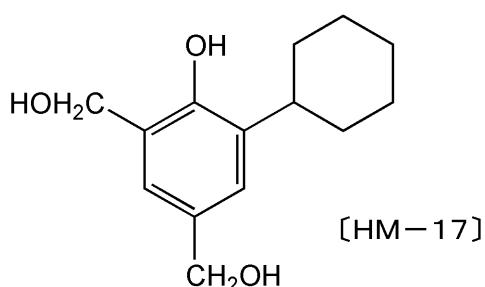
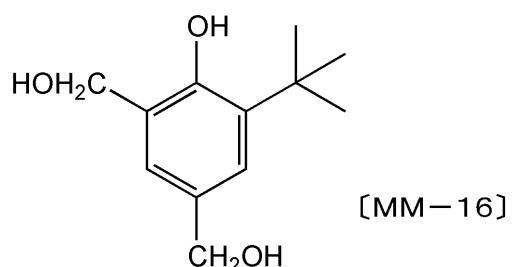
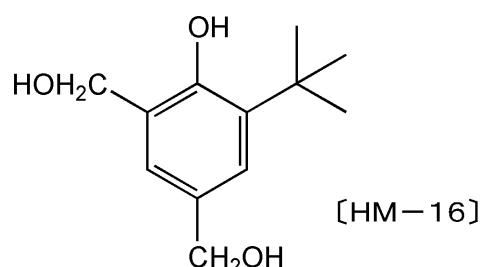
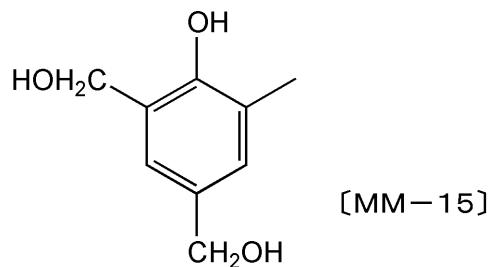
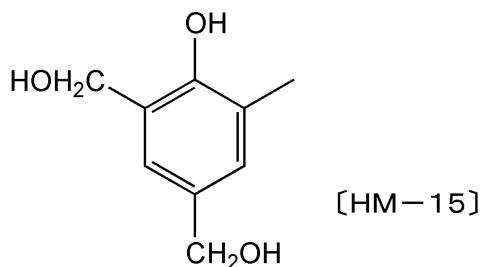
【0164】
【化51】

10

20

30

40



【0165】

【実施例1】

(1) ネガレジストの塗設

- | | |
|----------------------|--------|
| (A) 成分: 光酸発生剤PAG 4-7 | 0.05 g |
| (B) 成分: 樹脂(1) | 0.80 g |
| (C) 成分: 架橋剤MM-1 | 0.20 g |
| : 架橋剤MM-6 | 0.05 g |

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5 gに溶解させ、さらに(E)成分としてOE-1を0.002 g加えて溶解させ、さらに界面活性剤としてメガファックR-08(大日本インキ(株)製、以下W-1と略す)0.001 gを添加、溶解さ

10

20

30

40

50

せ、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

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

【0166】

(2) ネガ型レジストパターンの作成

このレジスト膜に、Krfエキシマステッパー(キャノン(株)製FPA3000EX-5、波長248nm、NA=0.63)を用いて、パターン露光した。露光後に、110、90秒ホットプレート上で加熱し、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリノスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

【0167】

(2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製S-4300)を用いて観察した。0.16μm(ライン:スペース=1:1)を解像するときの最小露光量を感度とした。

(2-2) 解像力

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

(2-3) パターン形状

上記の感度を示す露光量における0.16μmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製S-4300)を用いて観察した。矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価とした。

(2-4) ラインエッジラフネス

上記の感度を示す露光量における0.16μmラインパターンの長さ方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製S-8840)を用いて50ポイント測定し、標準偏差を求め、3を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0168】

実施例1の結果は、感度:29mJ/cm²、解像力:0.13μm、パターン形状:矩形、ラインエッジラフネス:6.0nm、と良好であった。

【0169】

[実施例2~9]

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

【0170】

[比較例1]

(C)成分のMM-6を用いなかった以外は、実施例1と同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成、評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0171】

[比較例2]

(C)成分のMM-6に代えて、MM-2を用い、その他は実施例1と同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成、評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0172】

【表1】

表1

| 実施例 | (B)樹脂 0.8g | (A)酸発生剤 0.05g | (C)架橋剤1 PAG 4-7 0.20g | (C)架橋剤2 MM-1 0.05g | (D)含窒素物 塩基性化合物 0.002g | 界面活性剤 0.001g |
|-----|----------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | (1)Mw=8000 Mw/Mn=1.5 | PAG 4-7 0.20g | MM-1 0.05g | OE-1 W-1 | | |
| 2 | (2)Mw=12000 Mw/Mn=1.4 | PAG 4-7 0.20g | MM-1 0.05g | OE-2 W-1 | | |
| 3 | (28)Mw=7500 x/y=8/2 Mw/Mn=1.7 | PAG 3-22 0.20g | MM-2 0.05g | MM-12 0.05g | OE-3 W-2 | |
| 4 | (30)Mw=9000 x/y=8/2 Mw/Mn=1.6 | PAG 4-36 0.18g | MM-1 0.07g | MM-13 0.07g | OE-3 W-1 | |
| 5 | (93)Mw=7500 x/y=8/2 Mw/Mn=1.7 | PAG 4-26 0.20g | MM-1 0.05g | HM-14 0.05g | OE-1 W-1 | |
| 6 | (94)Mw=7500 x/y=9/1 Mw/Mn=1.5 | PAG 4-24 0.15g | MM-3 0.07g | HM-8 0.07g | OE-4 W-1 | |
| 7 | (95)Mw=7500 x/y=7/3 Mw/Mn=2.2 | PAG 3-22 0.10g | MM-1 0.10g | MM-6 0.10g | OE-3 W-2 | |
| 8 | (13)Mw=10000 Mw/Mn=1.8 | PAG 5-13 0.20g | MM-1 0.05g | MM-17 0.05g | OE-4 W-1 | |
| 9 | (1)Mw=5000 Mw/Mn=1.4 | PAG 6-15 0.15g | MM-1 0.10g | MM-15 0.10g | OE-1 W-1 | |
| 比較例 | | | | | | |
| 1 | (1)Mw=8000 Mw/Mn=1.5 | PAG 4-7 0.25g | MM-1 0.25g | | OE-1 W-1 | |
| 2 | (28)Mw=7500 x/y=8/2 Mw/Mn=1.7 | PAG 4-7 0.20g | MM-1 0.05g | MM-2 0.05g | OE-1 W-1 | |

【0173】

表中略号の説明

【0174】

OE-1:4-ジメチルアミノピリジン

OE-2:ベンズイミダゾール

OE-3:2,4,5-トリフェニルイミダゾール

OE-4:1,4-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン

W-2:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0175】

【表2】

| | 感度 (mJ/cm ²) | 解像力 (μm) | パターン形状 (3段階評価) | ラインエンジラフネス (nm) |
|------|-----------------------------|-------------|-------------------|--------------------|
| 実施例1 | 29 | 0.13 | 矩形 | 6.0 |
| 実施例2 | 27 | 0.13 | 矩形 | 7.5 |
| 実施例3 | 28 | 0.14 | 矩形 | 8.0 |
| 実施例4 | 27 | 0.13 | ややテーパー | 8.5 |
| 実施例5 | 24 | 0.14 | 矩形 | 5.5 |
| 実施例6 | 24 | 0.13 | 矩形 | 6.0 |
| 実施例7 | 27 | 0.13 | 矩形 | 7.5 |
| 実施例8 | 29 | 0.14 | ややテーパー | 7.0 |
| 実施例9 | 27 | 0.14 | 矩形 | 8.0 |
| 比較例1 | 30 | 0.16 | テーパー | 22.0 |
| 比較例2 | 32 | 0.16 | ややテーパー | 23.0 |

【0176】

【実施例10】

(1) ネガレジストの塗設

(A) 成分: 光酸発生剤 P A G 4 - 3 3 0. 0 5 g

(B) 成分: 樹脂 (1) 0. 8 0 g

(C) 成分: 架橋剤 MM - 1 0. 2 0 g

: 架橋剤 MM - 1 2 0. 0 5 g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 . 5 g に溶解させ、さらに (E) 成分として O E - 1 を 0 . 0 0 2 g 加えて溶解させ、さらに界面活性剤として W - 1 を 0 . 0 0 1 g 添加、溶解させ、得られた溶液を 0 . 1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を 6 インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンドルコーター M a r k 8 を用いて塗布し、110 、 90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 0 . 3 μm のレジスト膜を得た。

【0177】

(2) ネガ型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 (日立製 H L 7 5 0 、加速電圧 5 0 K e V) を用いて、照射を行った。照射後に、110 、 90 秒間ホットプレート上で加熱し、2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (T M A H) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリノスして乾燥した。得られたパターンを実施例 1 で述べたと同じ

方法で評価した。

【0178】

実施例10の結果は、感度：7.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、解像力：0.10 μm 、パターン形状：矩形、ラインエッジラフネス：5.5 nm、と良好であった。

【0179】

〔実施例11～18及び比較例3、4〕

表3に示した各成分を用い、その他は実施例10と同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成、評価を行った。評価結果を表4に示した。

【0180】

【表3】

| 実施例 | (B)樹脂 | | (A)酸発生剤 | | (C)架橋剤1 | | (C)架橋剤2 | | (D)含窒素化合物 | | 界面活性剤 0.001g |
|-----|----------------------------------|-------|----------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----------------|
| | 0.8g | 0.05g | PAG 4-33 | MM-1 0.20g | MM-12 0.05g | MM-7 0.05g | MM-12 0.05g | MM-12 0.05g | MM-13 0.07g | OE-3 | W-1 |
| 10 | (1)Mw=8000 Mw/Mn=1.5 | | PAG 4-7 | MM-1 0.20g | MM-7 0.05g | MM-12 0.05g | MM-12 0.05g | MM-12 0.05g | MM-13 0.07g | OE-2 | W-1 |
| 11 | (2)Mw=12000 Mw/Mn=1.4 | | PAG 3-22 | MM-1 0.20g | MM-7 0.05g | MM-12 0.05g | MM-12 0.05g | MM-12 0.05g | MM-13 0.07g | OE-3 | W-1 |
| 12 | (28)Mw=7500 x/y=7/3 Mw/Mn=1.7 | | PAG 4-36 | MM-1 0.20g | MM-1 0.05g | MM-14 0.05g | MM-14 0.05g | MM-14 0.05g | MM-13 0.07g | OE-3 | W-2 |
| 13 | (29)Mw=9000 x/y=8/2 Mw/Mn=1.6 | | PAG 4-33 | MM-1 0.18g | MM-1 0.05g | MM-14 0.05g | MM-14 0.05g | MM-14 0.05g | MM-13 0.07g | OE-3 | W-1 |
| 14 | (93)Mw=7500 x/y=8/2 Mw/Mn=1.7 | | PAG 4-24 | MM-1 0.20g | MM-3 0.15g | MM-8 0.07g | MM-8 0.07g | MM-8 0.07g | MM-8 0.07g | OE-3 | W-1 |
| 15 | (98)Mw=7500 x/y=9/1 Mw/Mn=1.5 | | PAG 3-19 | MM-1 0.10g | MM-1 0.10g | MM-6 0.05g | MM-6 0.05g | MM-6 0.05g | MM-6 0.05g | OE-4 | W-1 |
| 16 | (95)Mw=7500 x/y=7/3 Mw/Mn=2.2 | | PAG 5-13 | MM-4 0.20g | MM-4 0.15g | MM-17 0.05g | MM-17 0.05g | MM-17 0.05g | MM-17 0.05g | OE-2 | W-2 |
| 17 | (13)Mw=100000 Mw/Mn=1.8 | | PAG 6-15 | MM-1 0.15g | MM-1 0.10g | MM-15 0.10g | MM-15 0.10g | MM-15 0.10g | MM-15 0.10g | OE-4 | W-1 |
| 18 | (3)Mw=5000 Mw/Mn=1.6 | | | | | | | | | | |
| 比較例 | | | | | | | | | | | |
| 3 | (1)Mw=8000 Mw/Mn=1.5 | | PAG 4-7 | MM-1 0.25g | MM-1 0.25g | OE-1 | OE-1 | OE-1 | OE-1 | W-1 | |
| 4 | (27)Mw=7500 x/y=8/2 Mw/Mn=1.6 | | PAG 4-7 | MM-1 0.20g | MM-2 0.05g | OE-1 | OE-1 | OE-1 | OE-1 | W-1 | |

【0181】

【表4】

| | 感度 (uC/cm ²) | 解像力 (μm) | パターン形状 (3段階評価) | ラインエッジラフネス (nm) |
|-------|-----------------------------|-------------|-------------------|--------------------|
| 実施例10 | 7.0 | 0.10 | 矩形 | 5.5 |
| 実施例11 | 7.5 | 0.11 | 矩形 | 6.0 |
| 実施例12 | 8.0 | 0.12 | 矩形 | 5.0 |
| 実施例13 | 7.5 | 0.11 | 矩形 | 7.0 |
| 実施例14 | 6.5 | 0.09 | 矩形 | 5.5 |
| 実施例15 | 7.0 | 0.09 | 矩形 | 6.0 |
| 実施例16 | 8.0 | 0.10 | 矩形 | 8.0 |
| 実施例17 | 8.5 | 0.11 | ややテーパー | 8.0 |
| 実施例18 | 7.0 | 0.10 | 矩形 | 7.5 |
| 比較例3 | 9.0 | 0.14 | ややテーパー | 18.5 |
| 比較例4 | 9.5 | 0.13 | ややテーパー | 16.5 |

10

20

30

【0182】

表2及び表4の結果より、骨格の異なる特定の架橋剤を2種類用いた本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例に比べて、解像力、パターン形状が優れ、特に感度、ラインエッジラフネスが大きく向上することがわかる。

【0183】

【発明の効果】

本発明により、特にKrFエキシマレーザーや電子線を露光光源としたリソグラフィーにおいて、感度、解像力、パターン形状、及びラインエッジラフネスに優れたネガ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平06-043647 (JP, A)

特開平05-134412 (JP, A)

特開平06-019137 (JP, A)

特開2001-174995 (JP, A)

特開2001-281864 (JP, A)

特開2001-242625 (JP, A)

特開平05-232702 (JP, A)

特開平11-072925 (JP, A)

特開2001-324811 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038

G03F 7/004

H01L 21/027