

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4083035号
(P4083035)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R

請求項の数 4 (全 112 頁)

- (21) 出願番号 特願2003-35456 (P2003-35456)
- (22) 出願日 平成15年2月13日(2003.2.13)
- (65) 公開番号 特開2004-4557 (P2004-4557A)
- (43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)
- 審査請求日 平成17年4月15日(2005.4.15)
- (31) 優先権主張番号 特願2002-35685 (P2002-35685)
- (32) 優先日 平成14年2月13日(2002.2.13)
- (33) 優先権主張国 日本国(JP)
- (31) 優先権主張番号 特願2002-38494 (P2002-38494)
- (32) 優先日 平成14年2月15日(2002.2.15)
- (33) 優先権主張国 日本国(JP)

- (73) 特許権者 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
- (74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
- (74) 代理人 100132986
弁理士 矢澤 清純
- (72) 発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72) 発明者 高橋 表
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

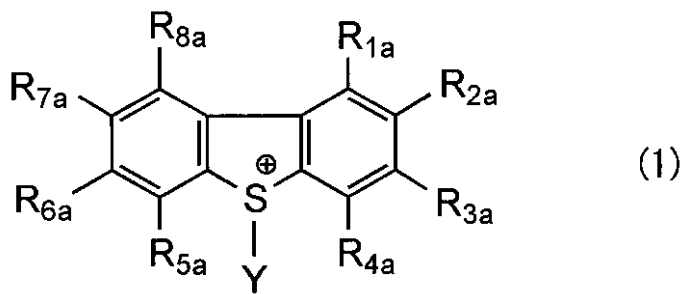
(54) 【発明の名称】 電子線、EUV又はX線用レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A1) 還元電位が - 0.78V よりも高い、下記一般式(1)~(3)で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(A2) 下記一般式(I)~一般式(III)で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(A3) 活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物及び(A4) 活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物と、(BP) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマーとを含有することを特徴とする電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【化1】



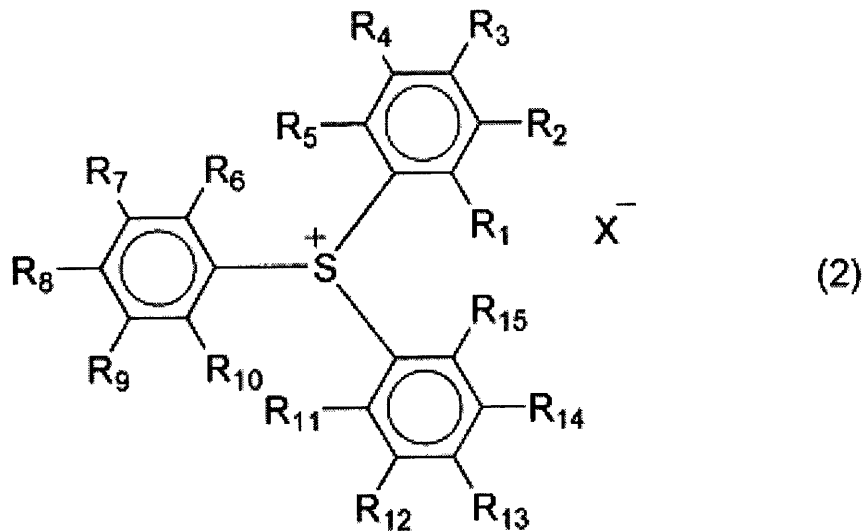
10

一般式(1)中、

Yは、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{1a} ~ R_{8a}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

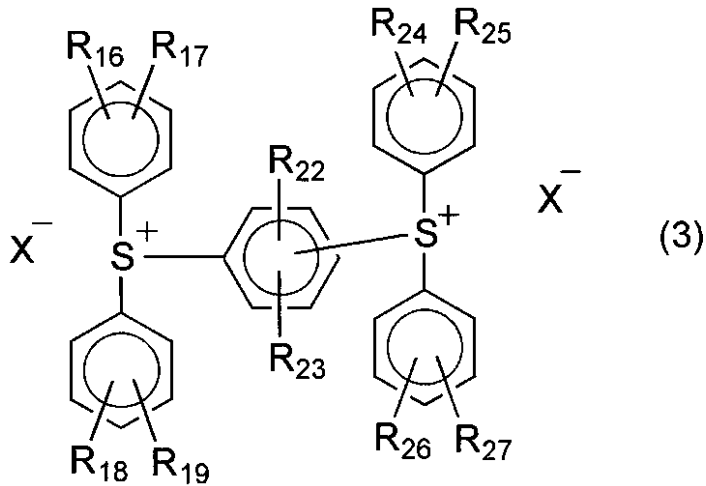
【化2】



20

30

【化3】



10

一般式(2)及び(3)に於いて、

$R_1 \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。但し、 $R_1 \sim R_{15}$ の内の少なくとも2つは、ニトロ基、シアノ基及びトリフルオロメチル基から選ばれる。

20

$R_{16} \sim R_{19}$ 及び $R_{22} \sim R_{27}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表す。

X^- は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、

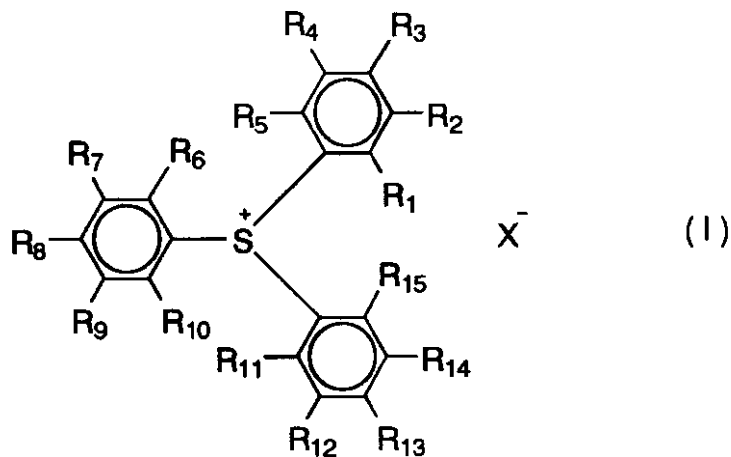
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

30

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

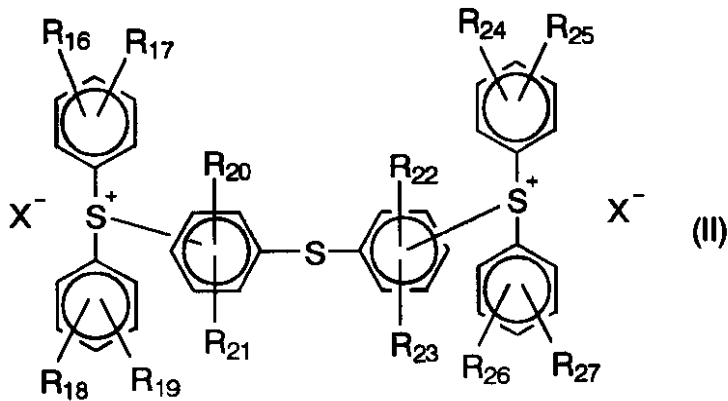
から選択された少なくとも1種を有するアルキルスルホン酸又はベンゼンスルホン酸のアニオンを示す。

【化4】



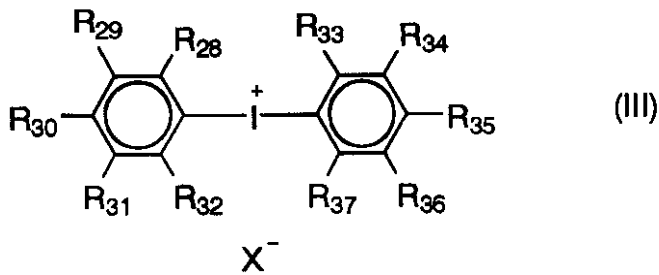
40

【化5】



10

【化6】



20

一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} は、アルキル基又はアリアル基を表す。

X^- は、

少なくとも 1 個のフッ素原子、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルキル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

$C_4F_9-SO_2$ -基、

$C_4F_9-SO_2-NH$ -基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリアル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

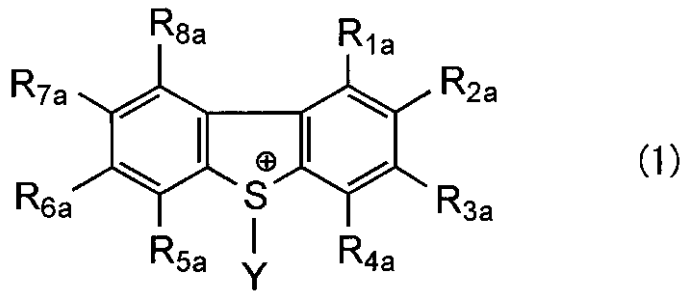
から選択された少なくとも 1 種を有するアルキルスルホン酸又はベンゼンスルホン酸のアニオンを示す。

【請求項 2】

(A1) 成分の化合物が、下記一般式 (1) で表される構造を有し、且つその対アニオンが、炭素数 4 ~ 20 のフッ素化アルキルスルホン酸又はフッ素化ベンゼンスルホン酸を発生することを特徴とする請求項 1 に記載の電子線、EUV 又は X 線用ポジ型レジスト組成物。

40

【化 7】



10

一般式(1)中、

Yは、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

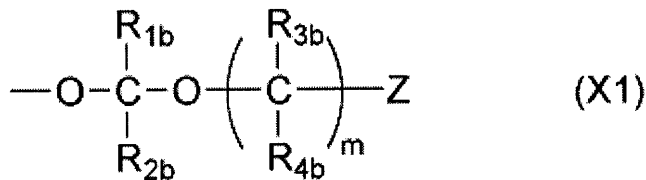
R_{1a} ~ R_{8a}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【請求項 3】

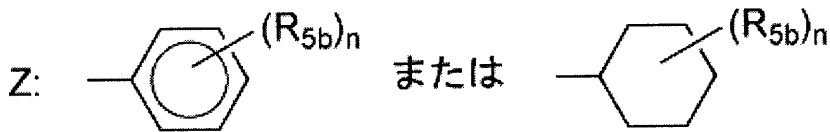
(B P) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマーが、下記一般式(X1)又は(X2)で示される基を含有する構造単位を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

20

【化 8】



30



一般式(X1)中、

R_{1b}及びR_{2b}は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。

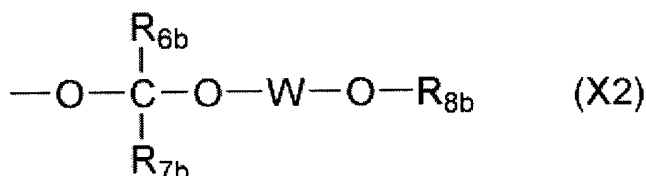
R_{3b}及びR_{4b}は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

R_{5b}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

40

mは、0 ~ 20の整数を表し、nは、0 ~ 5の整数を表す。

【化 9】



50

一般式 (X 2) 中、

R_{6b} 及び R_{7b} は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。

W は、2 価の有機基を表す。

R_{8b} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ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】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトパブリケーションプロセスに好適に用いられるレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、電子線、EUV 又は X 線を使用して高精細化したパターン形成し得るポジ型レジスト組成物及びネガ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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

20

【0003】

電子線リソグラフィーは次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性で、かつ矩形なプロファイル形状を併せ持ったポジ型及びネガ型レジストの開発が強く望まれている。

電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程で化合物にエネルギーを供給し、レジスト材料の反応を生起し画像を形成させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形形状かつエッジラフネスが良好なパターンの形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。このように、電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像性・レジスト形状、溶解コントラスト、エッジラフネスがトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。また、EUV、X 線リソグラフィーも同様の問題を有している。

30

【0004】

電子線又は X 線用のポジ型レジストに関しては、これまで主に KrF エキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。たとえば特許文献 1 (特開 2000 - 181065 号公報) には電子ビーム照射で酸を発生する化合物と沸点 250 以下のアミン化合物の組合せが、さらに特許文献 2 (欧州特許 0919867 号明細書) には酸分解性基を有するポリマー、酸発生剤及び電子線増感剤の併用が、さらには特許文献 3 (特表平 7 - 508840 号公報) には、酸分解性基を有するポリマーとアミド化合物の併用がそれぞれ開示されている。さらに、特許文献 4 (特開平 3 - 200968 号公報) にはマレイミド化合物、特許文献 5 (特開平 7 - 92680 号公報) にはスルホンアミド化合物の使用が、また特許文献 6 (特開平 11 - 44950 号公報) には $-SO_2-NH-SO_2-$ 部分構造を含むスルホンイミド化合物が開示されているが、これらの改良の試みにおいても、いずれも高感度と高解像性、矩形レジスト形状、良好な溶解コントラスト、良好なエッジラフネスを両立させるものではなかった。

40

【0005】

他方、ネガ型レジストについては種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。特許文献

50

7 (特開平8-152717号公報)には部分アルキルエーテル化されたポリビニルフェノールが、特許文献8(特開平6-67431号公報)、特許文献9(特開平10-10733号公報)には、ビニルフェノールとスチレンの共重合体が、特許文献10(日本特許2505033号公報)にはノボラック樹脂が、特許文献11(特開平7-311463号公報)、特許文献12(特開平8-292559号公報)には単分散ポリビニルフェノールがそれぞれ開示されているが、これらのアルカリ可溶性樹脂では、電子線またはX線照射下での感度と解像性、レジスト形状、溶解コントラスト、エッジラフネスの特性を両立しうるものではなかった。

また、従来より、ネガ型レジストについては種々の電子線またはX線により酸を発生する化合物が提案されてきた。特許文献13(特公平8-3635号公報)には有機ハロゲン化合物が、特許文献14(特開平2-150848号公報)、特許文献15(特開平6-199770号公報)にヨードニウム塩、スルホニウム塩が、特許文献16(特開平2-52348号公報)、特許文献17(特開平4-367864号公報)、特許文献18(特開平4-367865号公報)にCl、Brを含有する酸発生剤が、特許文献19(特開平4-210960号公報)、特許文献20(特開平4-217249号公報)にジアゾジスルホン、ジアゾスルホン化合物、特許文献21(特開平4-226454号公報)にトリアジン化合物、特許文献22(特開平3-87746号公報)、特許文献23(特開平4-291259号公報)、特許文献24(特開平6-236024号公報)、特許文献25(US-5344742号明細書)にスルホネート化合物がそれぞれ開示されているが、これらの酸発生剤では電子線またはX線照射下での感度と解像性・レジスト形状、溶解コントラスト、エッジラフネスのトレードオフを克服できるものではなかった。

さらに、架橋剤についても、従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられているが、これらの架橋剤は熱に対して不安定であり、レジスト液とした時の保存安定性に問題があった。

特許文献26(日本特許3000740号公報)、特許文献27(特開平9-166870号公報)、特許文献28(特開平2-15270号公報)及び特許文献29(US-5863699号明細書)で提案されているレジスト組成物も、電子線またはX線照射下での高感度、高解像性及び矩形なレジスト形状、溶解コントラスト、エッジラフネスの要求特性を十分満足できるものではなかった。

【0006】

このように、従来知られているレジストにおいては、電子線又はX線照射下で十分な高感度と高解像性、加えて矩形なレジスト形状、溶解コントラスト、エッジラフネスを併せ持つことは困難であり、これらの両立は強く望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-181065号公報

【特許文献2】

欧州特許0919867号明細書

【特許文献3】

特表平7-508840号公報

【特許文献4】

特開平3-200968号公報

【特許文献5】

特開平7-92680号公報

【特許文献6】

特開平11-44950号公報

【特許文献7】

特開平8-152717号公報

【特許文献8】

特開平6-67431号公報

【特許文献9】

特開平10-10733号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 1 0】 日本特許2505033号公報	
【特許文献 1 1】 特開平7-311463号公報	
【特許文献 1 2】 特開平8-292559号公報	
【特許文献 1 3】 特公平8-3635号公報	
【特許文献 1 4】 特開平2-150848号公報	10
【特許文献 1 5】 特開平6-199770号公報	
【特許文献 1 6】 特開平2-52348号公報	
【特許文献 1 7】 特開平4-367864号公報	
【特許文献 1 8】 特開平4-367865号公報	
【特許文献 1 9】 特開平4-210960号公報	20
【特許文献 2 0】 特開平4-217249号公報	
【特許文献 2 1】 特開平4-226454号公報	
【特許文献 2 2】 特開平3-87746号公報	
【特許文献 2 3】 特開平4-291259号公報	
【特許文献 2 4】 特開平6-236024号公報	30
【特許文献 2 5】 US-5344742号明細書	
【特許文献 2 6】 日本特許 3 0 0 0 7 4 0 号公報	
【特許文献 2 7】 特開平 9 - 1 6 6 8 7 0 号公報	
【特許文献 2 8】 特開平 2 - 1 5 2 7 0 号公報	
【特許文献 2 9】 U S - 5 8 6 3 6 9 9 号明細書	40
【0 0 0 8】	
【発明が解決しようとする課題】	
本発明の目的は、電子線、EUV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向上技術の課題を解決したレジスト組成物を提供することである。	
また、電子線、EUV又はX線の使用に対して、感度と解像性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。更には、電子線、EUV、X線の使用に対して、感度と解像性に加えて矩形なパターン形状、溶解コントラスト、エッジラフネスの特性を同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供することにある。	
更には、電子線、EUV又はX線の使用に対して、感度、解像性、レジスト形状、エッジラフネスの特性を満足するネガ型レジスト組成物を提供することである。	50

【 0 0 0 9 】

【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、特定の酸発生剤、酸分解性基を有するポリマーを含むレジスト組成物によって上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成によって達成される。

【 0 0 1 0 】

(1) (A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする電子線、EUV又はX線用レジスト組成物。

【 0 0 1 1 】

(2) (A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

(B P) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー

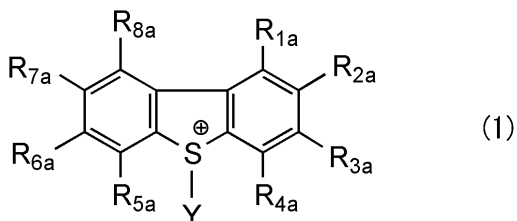
を含有することを特徴とする電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 2 】

(3) (A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表されることを特徴とする(2)に記載の電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 3 】

【化 1】



【 0 0 1 4 】

一般式(1)中、

Yは、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{1a} ~ R_{8a}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

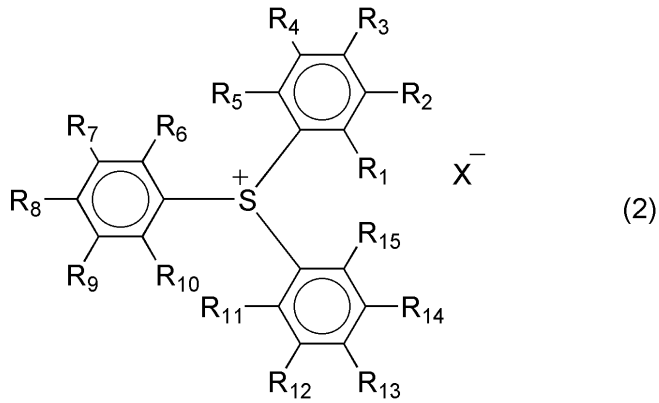
【 0 0 1 5 】

【化 2】

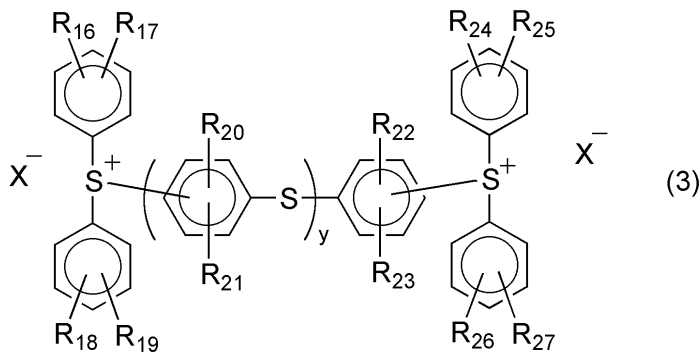
10

20

30



10



20

【 0 0 1 6 】

一般式 (2) に於いて、

$R_1 \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。但し、 $R_1 \sim R_{15}$ の内の少なくとも2つは、ニトロ基、シアノ基及びトリフルオロメチル基から選ばれる。

一般式 (3) に於いて、

$R_{16} \sim R_{27}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表す。

30

y は、0又は1を表す。

X^- は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

40

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

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

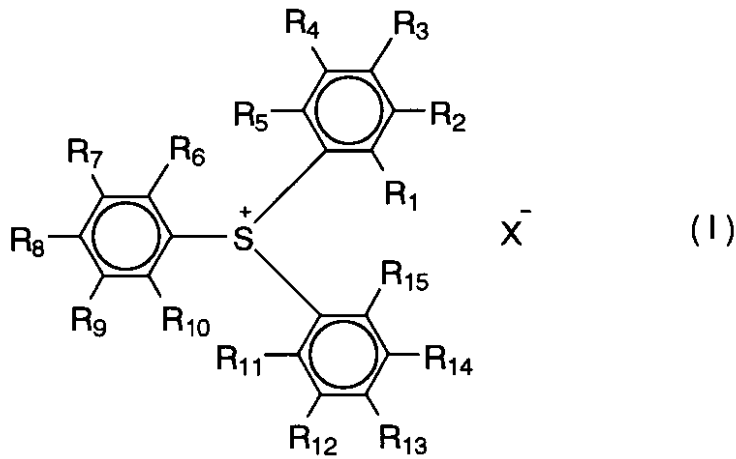
【 0 0 1 7 】

(4) 更に、(A 2) 下記一般式 (I) ~ 一般式 (III) で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする (2) 又は (3) に記載の電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

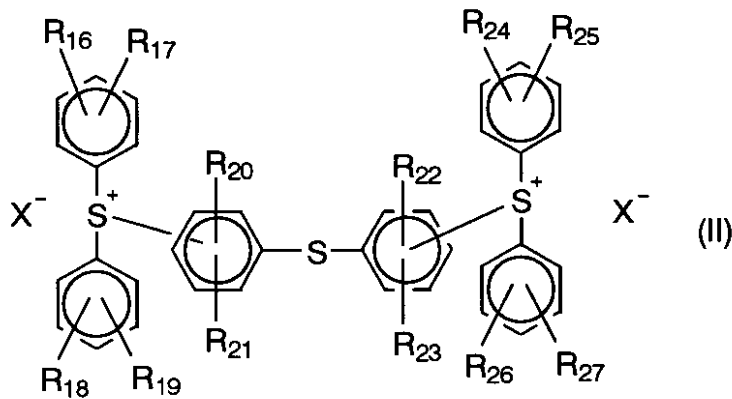
【 0 0 1 8 】

50

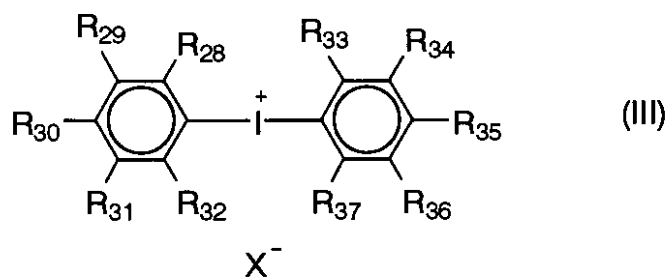
【化3】



10



20



30

【0019】

一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} は、

40

X^- は、

- 少なくとも1個のフッ素原子、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

50

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び
 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコシカルボニル基、
 から選択された少なくとも1種を有するアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフ
 タレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0020】

(5) 更に、(A3) 活性光線又は放射線の照射により、フッ素含有カルボン酸を発生
 する化合物及び(A4) 活性光線又は放射線の照射により、フッ素非含有カルボン酸を発生
 する化合物の少なくとも一方を含有することを特徴とする(2)~(4)のいずれかに
 記載の電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物。

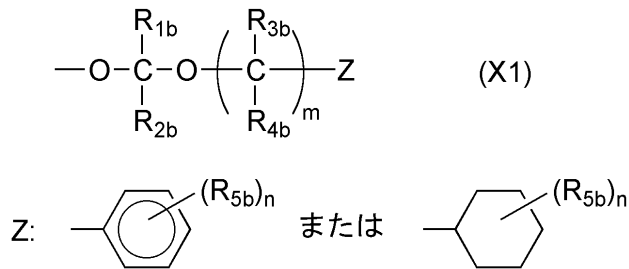
10

【0021】

(6) (BP) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に
 可溶性となるポリマーが、下記一般式(X1)又は(X2)で示される基を含有する構造
 単位を有することを特徴とする(2)~(5)のいずれかに記載の電子線、EUV又はX
 線用ポジ型レジスト組成物。

【0022】

【化4】



20

【0023】

一般式(X1)中、

R_{1b}及びR_{2b}は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。

30

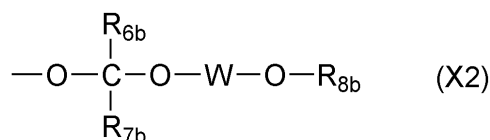
R_{3b}及びR_{4b}は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいア
 ルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

R_{5b}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基
 、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

mは、0~20の整数を表し、nは、0~5の整数を表す。

【0024】

【化5】



40

【0025】

一般式(X2)中、

R_{6b}及びR_{7b}は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。

Wは、2価の有機基を表す。

R_{8b}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置
 換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【0026】

(7) (BP) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に

50

可溶性となるポリマーが、酸の作用により分解する 3 級エステル基を含有する構造単位を有することを特徴とする (2) ~ (6) のいずれかに記載の電子線、EUV 又は X 線用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 7 】

(8) (B P) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマーが、酸の作用により分解する t - ブトキシカルボニル基を含有する構造単位を有することを特徴とする (2) ~ (6) のいずれかに記載の電子線、EUV 又は X 線用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 2 8 】

(9) (A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、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 N) アルカリ可溶性樹脂及び

(C) 酸により架橋する架橋剤

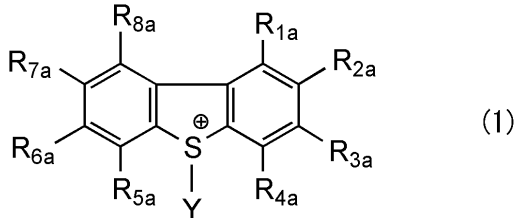
を含有することを特徴とする電子線、EUV 又は X 線用ネガ型レジスト組成物。

【 0 0 2 9 】

(1 0) (A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式 (1)、(2) 又は (3) で表されることを特徴とする (9) に記載の電子線、EUV 又は X 線用ネガ型レジスト組成物。

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



【 0 0 3 1 】

一般式 (1) 中、

Y は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{1a} ~ R_{8a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

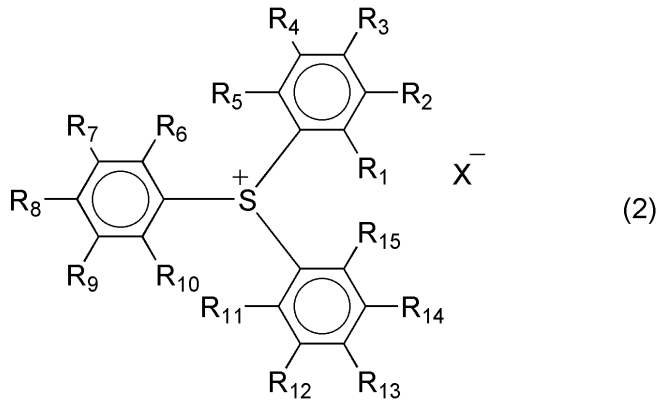
【 0 0 3 2 】

【 化 7 】

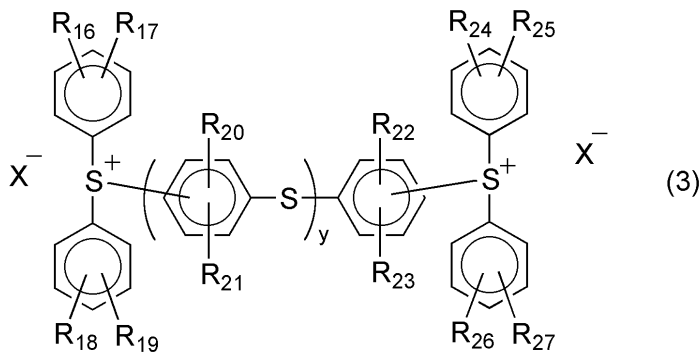
10

20

30



10



20

【 0 0 3 3 】

一般式 (2) に於いて、

$R_1 \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。但し、 $R_1 \sim R_{15}$ の内の少なくとも2つは、ニトロ基、シアノ基及びトリフルオロメチル基から選ばれる。

一般式 (3) に於いて、

$R_{16} \sim R_{27}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表す。

30

y は、0又は1を表す。

X^- は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

40

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

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

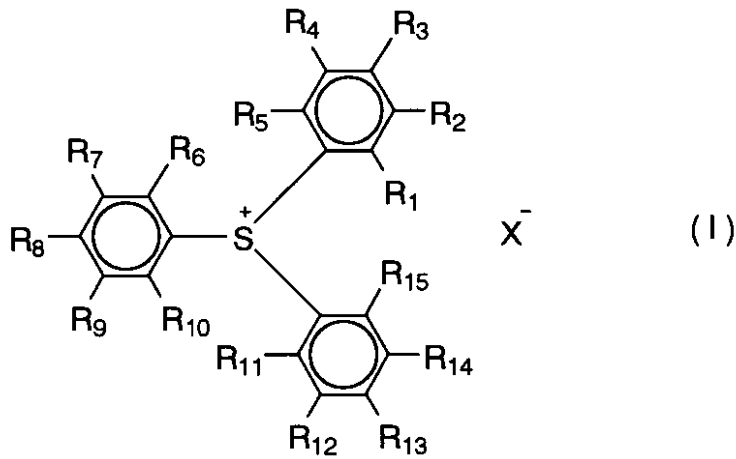
【 0 0 3 4 】

(1 1) 更に、(A 2) 下記一般式 (I) ~ 一般式 (III) で表される構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする (9) 又は (1 0) に記載の電子線、EUV又はX線用ネガ型レジスト組成物。

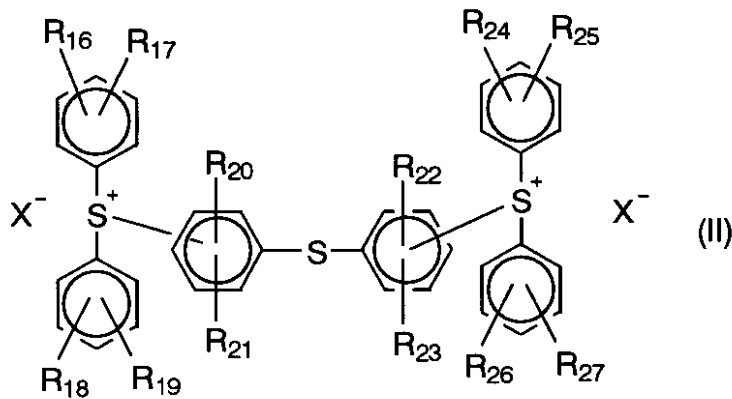
【 0 0 3 5 】

50

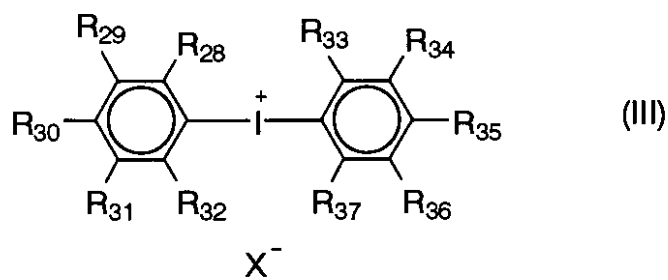
【化 8】



10



20



30

【 0 0 3 6 】

一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} は、

40

X^- は、

- 少なくとも 1 個のフッ素原子、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルキル基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシル基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、
- 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

50

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルキル基、及び
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコシカルボニル基、
 から選択された少なくとも 1 種を有するアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフ
 タレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【 0 0 3 7 】

(1 2) 更に、(A 3) 活性光線又は放射線の照射により、フッ素含有カルボン酸を発生する化合物及び(A 4) 活性光線又は放射線の照射により、フッ素非含有カルボン酸を発生する化合物の少なくとも一方を含有することを特徴とする(9) ~ (1 1) のいずれかに記載の電子線、EUV又はX線用ネガ型レジスト組成物。

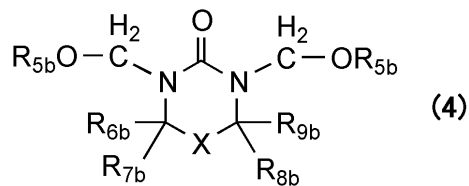
10

【 0 0 3 8 】

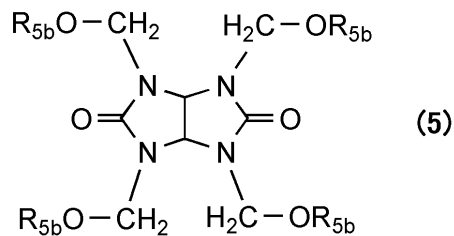
(1 3) (C) 酸により架橋する架橋剤が、下記一般式(4) ~ (6) で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする(9) ~ (1 2) のいずれかに記載の電子線、EUV又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【 0 0 3 9 】

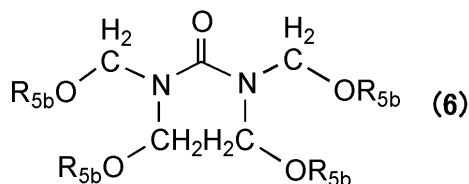
【 化 9 】



20



30



【 0 0 4 0 】

一般式(4) ~ (6) における R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

40

一般式(4) における $\text{R}_{6b} \sim \text{R}_{9b}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシル基を表す。

X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

【 0 0 4 1 】

(1 4) (C) 酸により架橋する架橋剤が、分子内にベンゼン環を 1 ~ 6 個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基を分子内全体で 2 個以上有し、これらの基をいずれかのベンゼン環原子団に結合している化合物であることを特徴とする(9) ~ (1 2) のいずれかに記載の電子線、EUV又はX線用ネガ型レジスト組成物。

50

【 0 0 4 2 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明について説明する。

【 0 0 4 3 】

(A 1) ジフェニルヨードニウム塩より高還元電位をもつ、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ((A 1) 成分、(A 1) の化合物ともいう)

本発明に於いては、酸発生剤として (A 1) の化合物が使用される。還元電位の測定は、サイクリックボルタモトメトリーにより行うことができる。(A 1) の化合物としては、例えば、ビス(クロロフェニル)ヨードニウム塩のように電子吸引性の置換基をフェニル基上に有するジフェニルヨードニウム塩及び前記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物を挙げることができ、一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

一般式 (1) 中、Y は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R_{1a} ~ R_{8a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【 0 0 4 5 】

Y のアルキル基としては、直鎖或いは分岐鎖の何れでも良く、炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられるが、これらは更に置換基を有していても良い。

20

Y のアリール基としては、炭素数 6 ~ 16 のものが好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

Y が有していてもよい置換基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、カルボキシル基、水酸基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、ニトロ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。Y が有していてもよい置換基としては、還元電位の観点から電子吸引性の置換基である、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、ニトロ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基が好ましい。

【 0 0 4 6 】

R_{1a} ~ R_{8a} のアルキル基としては、直鎖或いは分岐鎖の何れでも良く、炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられるが、これらは更に置換基を有していても良い。

30

R_{1a} ~ R_{8a} のシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、更に置換基を有していてもよい。

R_{1a} ~ R_{8a} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

R_{1a} ~ R_{8a} が有していてもよい置換基としては、アルキル基 (メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、t - ブチル基、n - アミル基、t - アミル基)、シクロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。R_{1a} ~ R_{8a} が有していてもよい置換基としては、溶剤溶解性向上の観点から、アルキル基 (メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、t - ブチル基、n - アミル基、t - アミル基) が好ましく、また還元電位の観点から電子吸引性の置換基である、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、ニトロ基が好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

上記 (1) の化合物が対アニオンを有する場合、その対アニオンとしては、有機スルホン酸を発生するものが好ましく、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、フッ素化アルキ

50

ルスルホン酸、フッ素化芳香族スルホン酸を発生するものがより好ましい。これらの有機スルホン酸の中で炭素数が大きいものは、発生酸の拡散性が適度に制御され、解像力が良好となる。具体的には、アルキルスルホン酸としてはアルキル基の炭素数が4～20のものが好ましく、芳香族スルホン酸としてはベンゼン環又はナフタレン環を有するものが好ましく、フッ素化アルキルスルホン酸としてはアルキル基の炭素数が4～12のものが好ましく、フッ素化芳香族スルホン酸としてはベンゼン環又はナフタレン環を有するものが好ましい。

【0048】

一般式(2)に於いて、

$R_1 \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。但し、 $R_1 \sim R_{15}$ の内の少なくとも2つは、ニトロ基、シアノ基及びトリフルオロメチル基から選ばれる。

10

一般式(3)に於いて、

$R_{16} \sim R_{27}$ は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表す。

yは、0又は1を表す。

X^- は、

少なくとも1個のフッ素原子、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基、

20

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、

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

30

【0049】

$R_{16} \sim R_{27}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0050】

X^- に於けるアルキル基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状の何れでも良く、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。

具体的にはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。特に好ましくは、パーフルオロブチル基(C_4F_9 基)である。

40

【0051】

X^- に於けるアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状の何れでも良く、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。

具体的にはトリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロイソプロピルオキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、パーフルオロドデシルオキシ基、パーフルオロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフルオロアルコキシ基が好ましい。

【0052】

X^- に於けるアシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で

50

置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0053】

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

【0054】

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

10

【0055】

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

【0056】

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

20

【0057】

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

【0058】

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

30

【0059】

X⁻に於けるアルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロプトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0060】

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

40

【0061】

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

【0062】

50

本発明に於いては、酸発生剤として、還元電位がジフェニルヨードニウム塩の還元電位である -0.78 V よりも高いものが使用されるが、安定性の観点から還元電位が -0.5 V までのものが好ましく使用される。

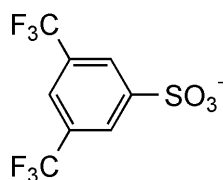
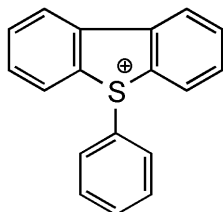
【0063】

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

【0064】

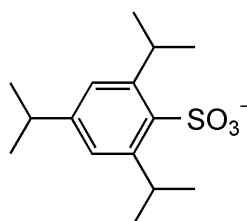
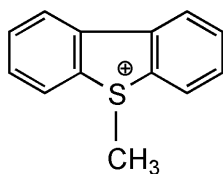
【化10】

A1-1



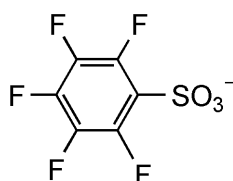
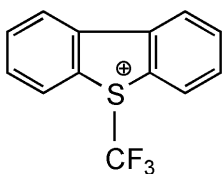
10

A1-2

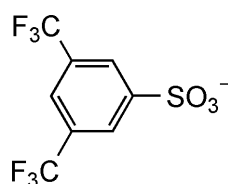
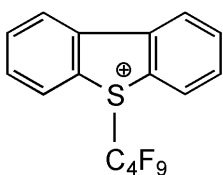


20

A1-3

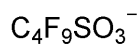
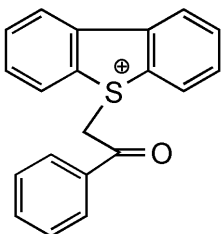


A1-4



30

A1-5

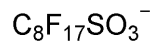
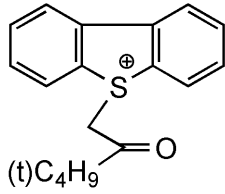


40

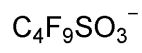
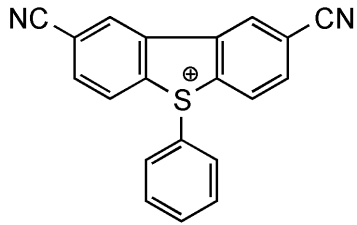
【0065】

【化11】

A1-6

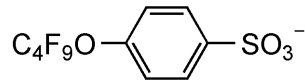
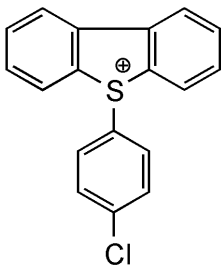


A1-7



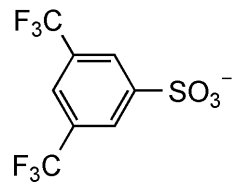
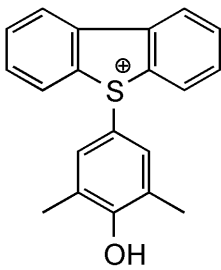
10

A1-8

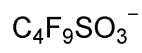
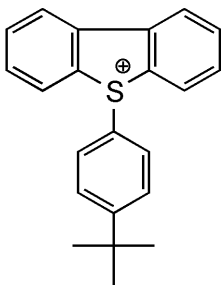


20

A1-9



A1-10

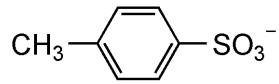
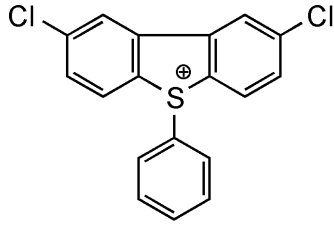


30

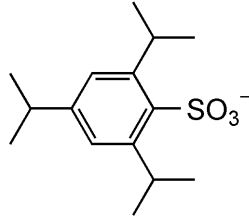
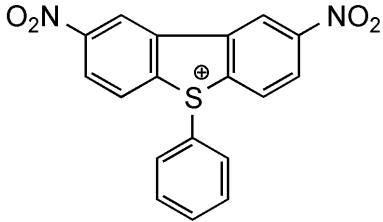
【 0 0 6 6 】

【 化 1 2 】

A1-11

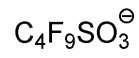
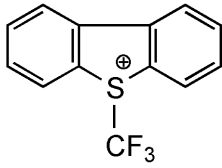


A1-12



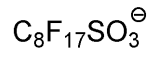
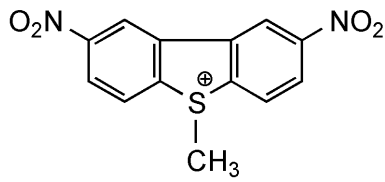
10

A1-13

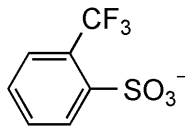
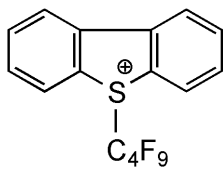


20

A1-14



A1-15

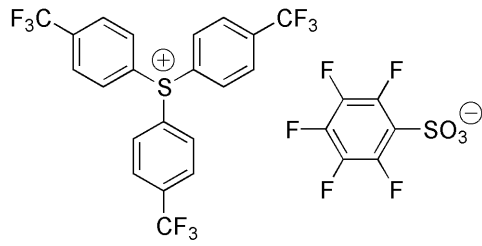


30

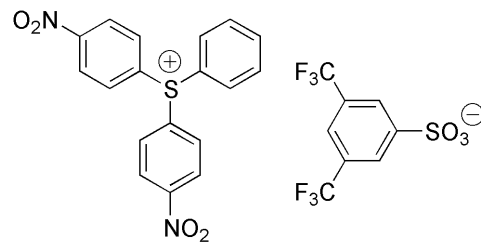
【 0 0 6 7 】

【 化 1 3 】

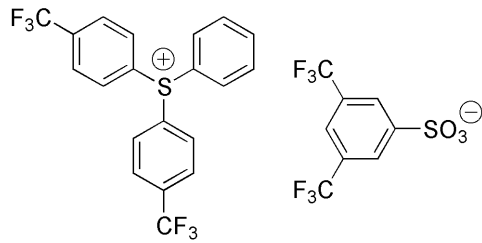
A1-16



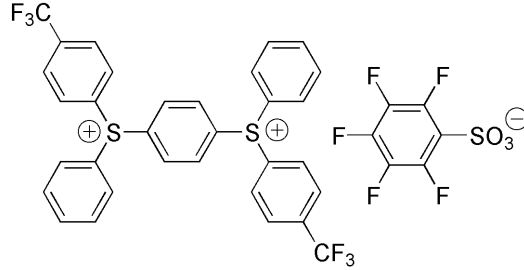
A1-17



A1-18

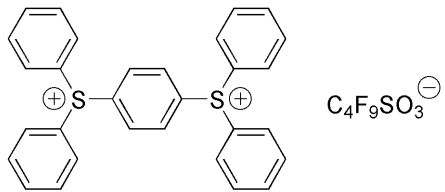


A1-19

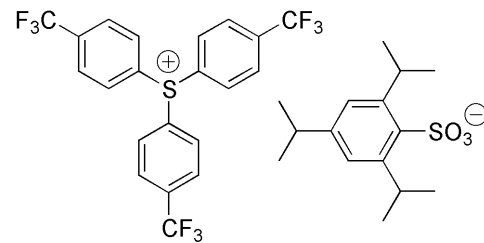


10

A1-20

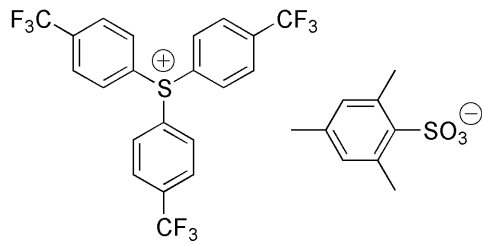


A1-21

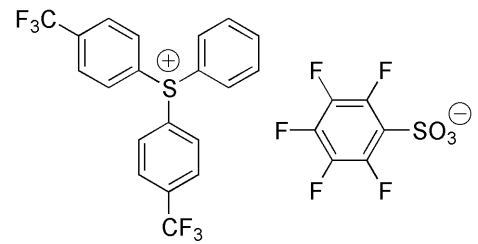


20

A1-22

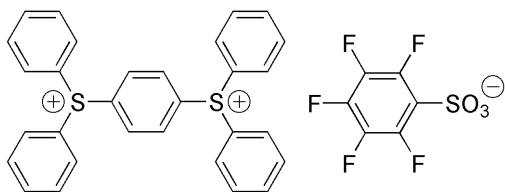


A1-23

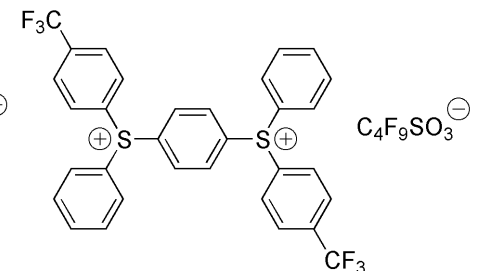


30

A1-24



A1-25



40

【 0 0 6 8 】

本発明の (A 1) の化合物の組成物中の含有量は、全レジスト組成物の固形分に対し、0.1 ~ 40 質量%が適当であり、好ましくは0.5 ~ 30 質量%、更に好ましくは1.0 ~ 25 質量%である。

【 0 0 6 9 】

(A 2) 前記一般式 (I) ~ 一般式 (III) で表される構造を有する、活性光線又は放射

50

線の照射により酸を発生する化合物（（A2）成分、（A2）の化合物ともいう）
本発明に係わるレジスト組成物は、酸発生剤として、更に、（A2）の化合物を含有して
もよい。

【0070】

一般式（I）～（III）において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル
基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} は、
アルキル基又はアリール基を表す。

【0071】

$R_1 \sim R_{38}$ のアルキル基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状の何れでも良く、直鎖状
、分岐状のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル
基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。また環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シ
クロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状の何れでも良く、直鎖
状、分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエト
キシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブ
トキシ基、オクチルオキシ基のような炭素数1～8個のものが挙げられるが、これらは更
に置換基を有していても良い。また環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチル
オキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられるがこれらは更に置換基を有していても良
い。

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

R_{38} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフ
チル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0072】

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

【0073】

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

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0074】

X^- は、一般式（2）、（3）に於ける X^- と同様のものである。

【0075】

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

【0076】

10

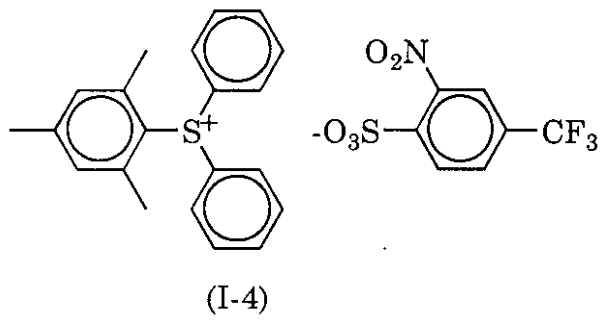
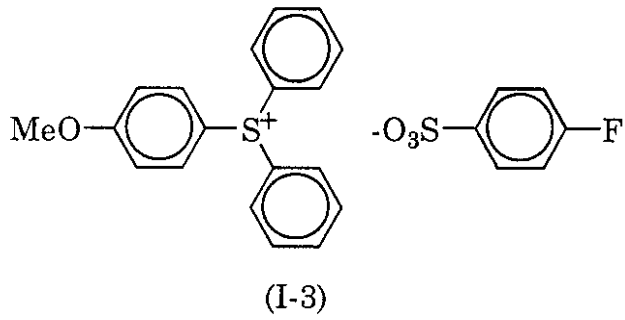
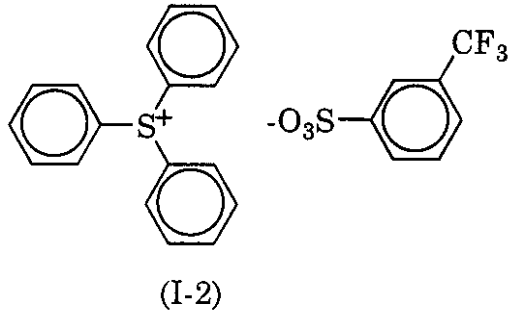
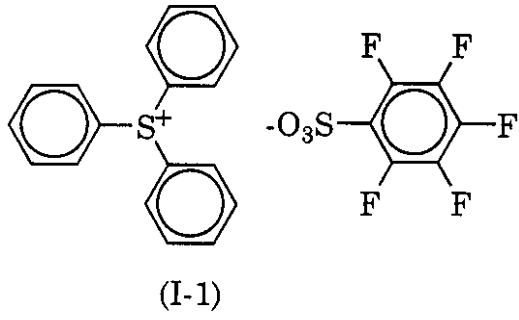
20

30

40

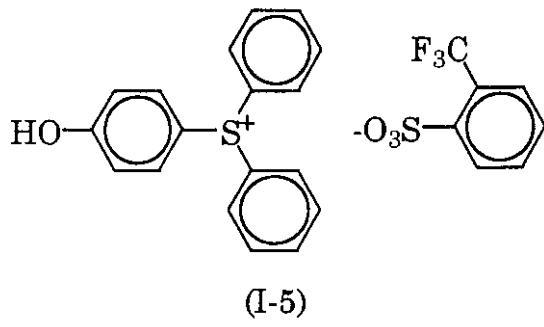
50

【化 1 4】

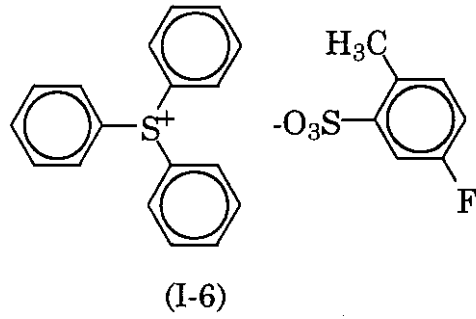


【 0 0 7 7 】

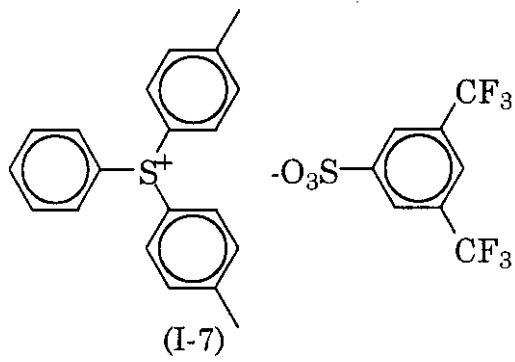
【化 1 5】



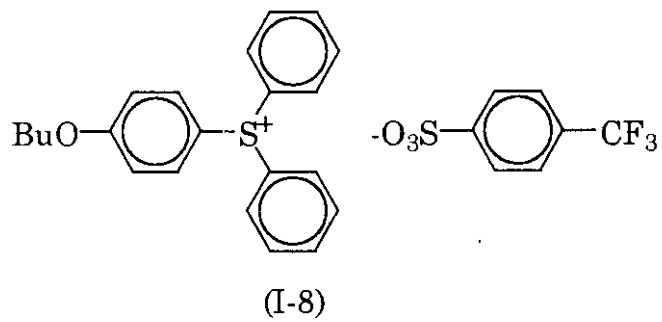
10



20

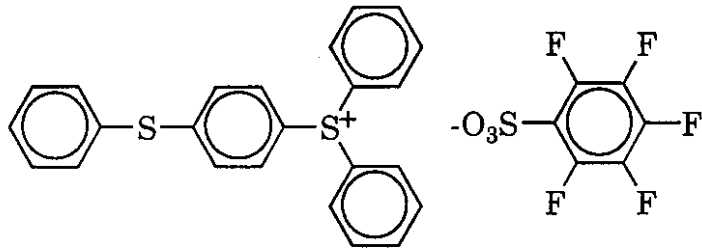


30



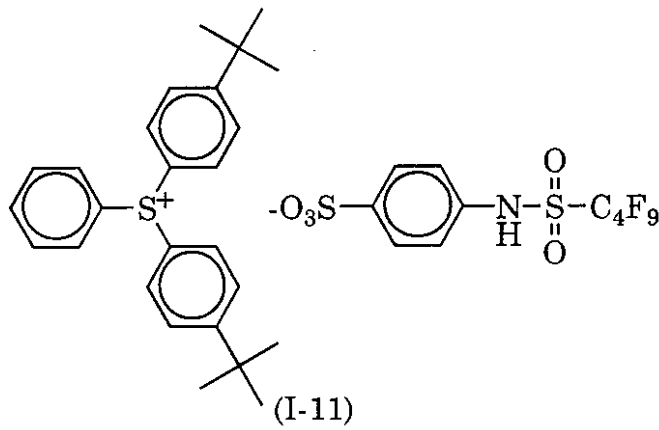
【 0 0 7 8 】
【 化 1 6 】

40



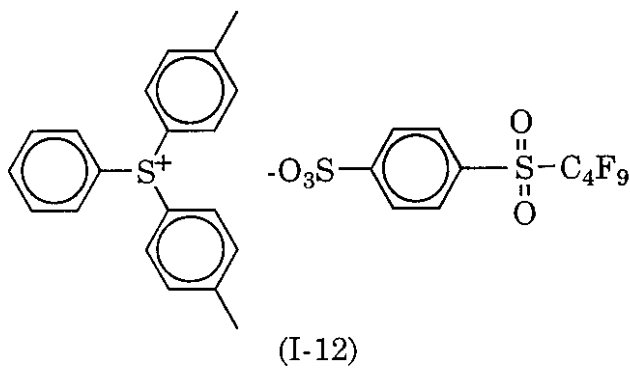
(I-9)

10



(I-11)

20



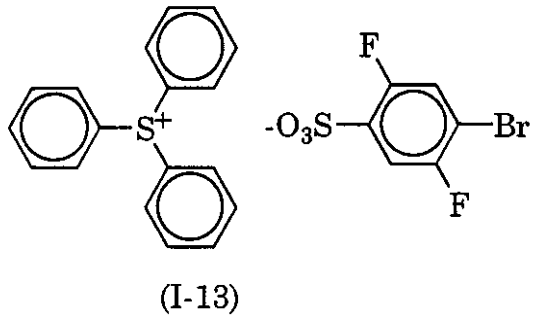
(I-12)

30

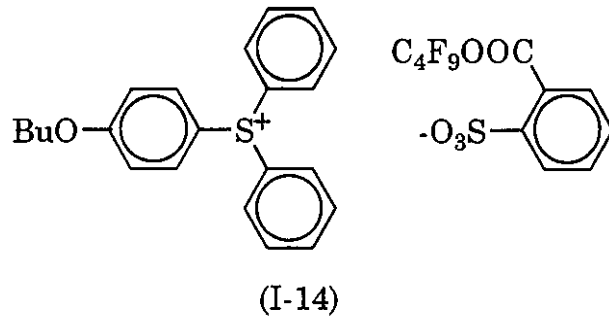
【 0 0 7 9 】

【 化 1 7 】

40



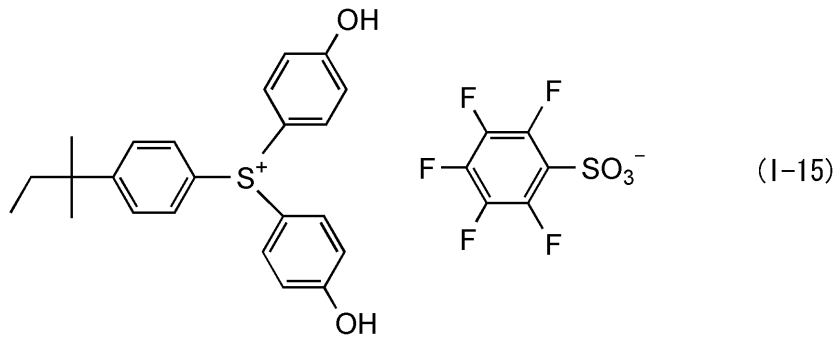
10



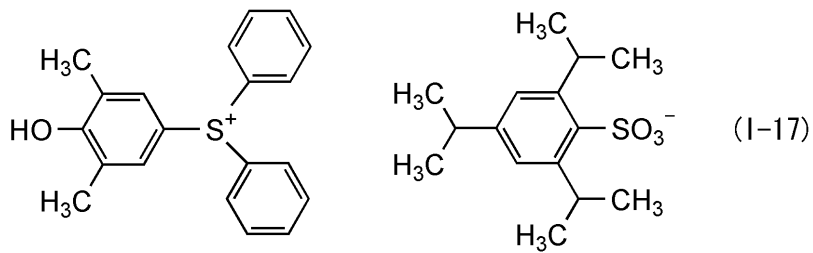
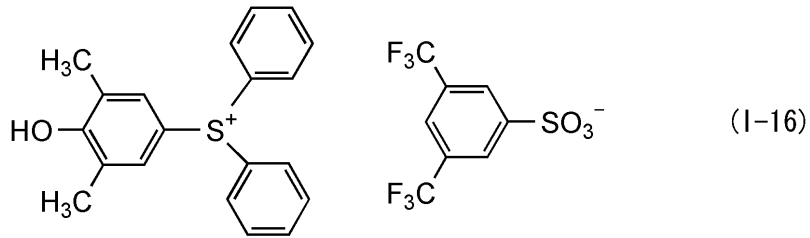
20

【 0 0 8 0 】

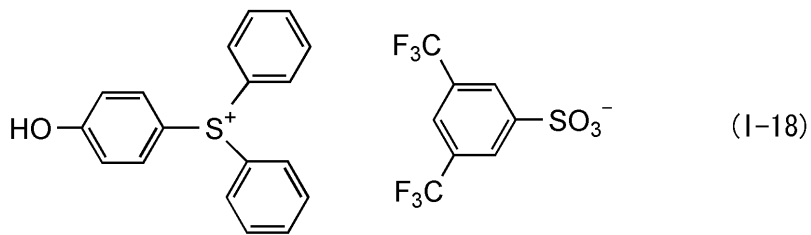
【 化 1 8 】



10



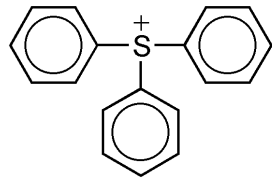
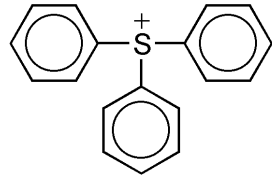
20



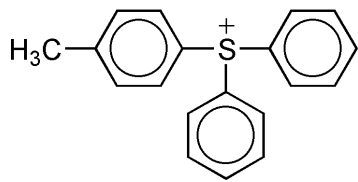
30

【 0 0 8 1 】

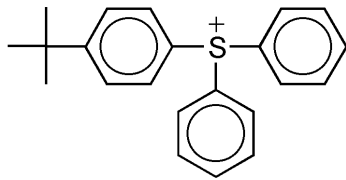
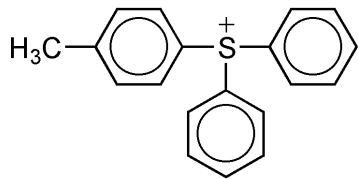
【 化 1 9 】


 CF_3SO_3^- (I-19)

 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (I-20)

10


 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (I-21)

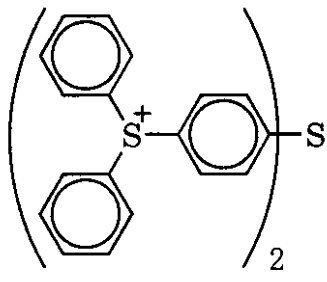
20


 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (I-22)

 CF_3SO_3^- (I-23)

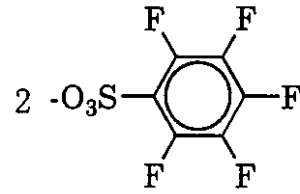
30

【 0 0 8 2 】

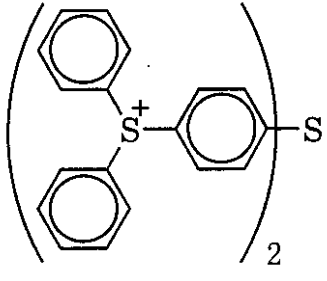
【 化 2 0 】



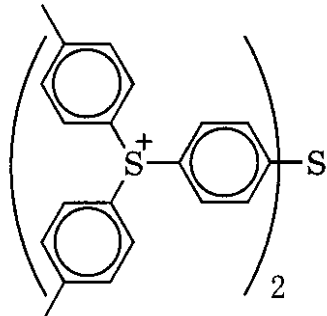
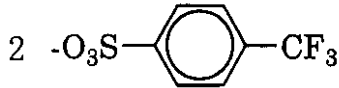
(II-1)



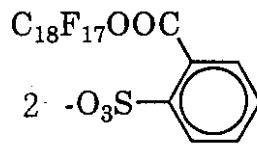
10



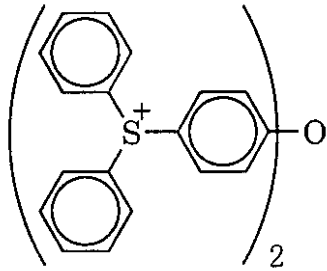
(II-2)



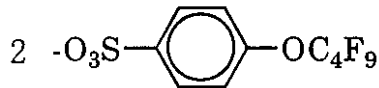
(II-3)



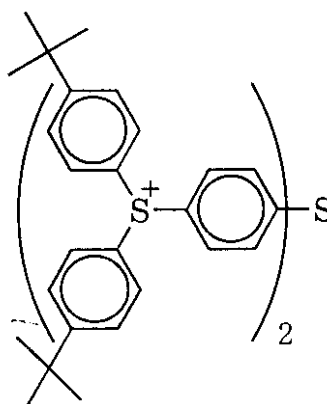
20



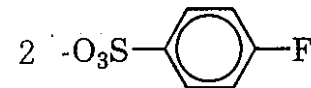
(II-4)



30



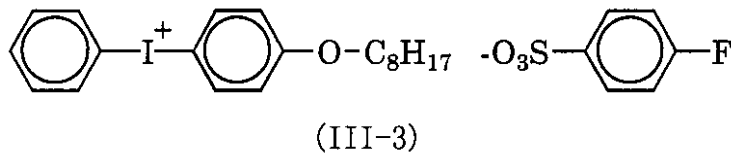
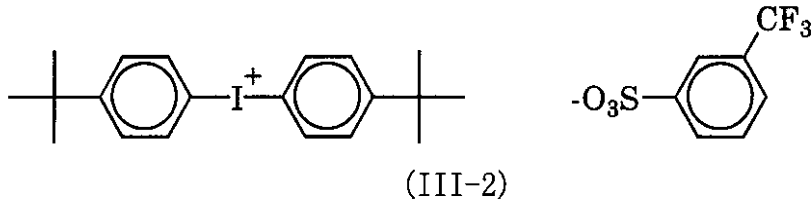
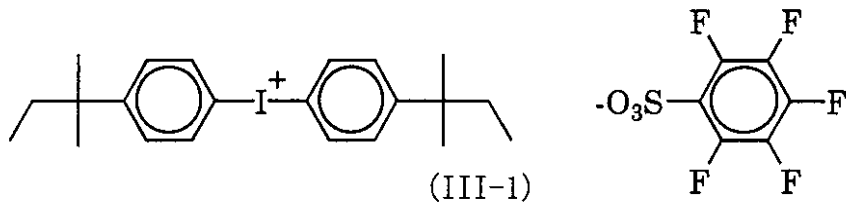
(II-5)



40

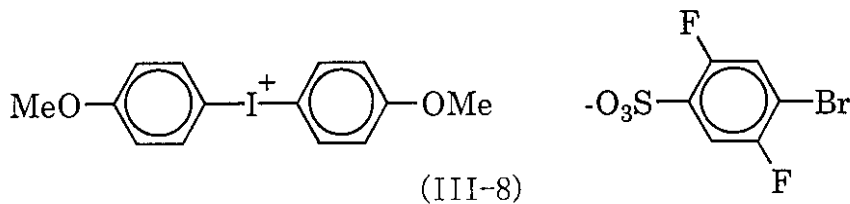
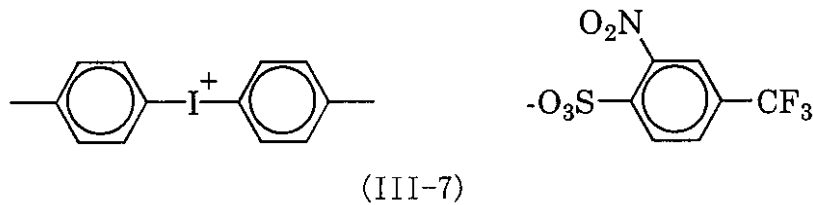
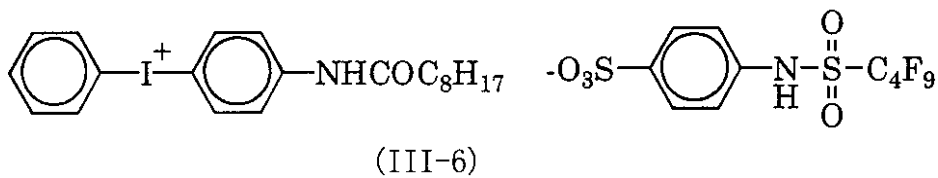
【 0 0 8 3 】

【 化 2 1 】



【 0 0 8 4 】

【 化 2 2 】



【 0 0 8 5 】

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

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

【 0 0 8 6 】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

(A 3) 活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物(以下、(A 3) の化合物ともいう)

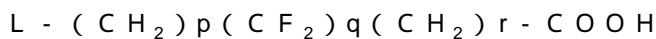
本発明に係わるレジスト組成物は、酸発生剤として、更に、(A 3) の化合物を含有してもよい。

【 0 0 8 8 】

フッ素含有カルボン酸としては、例えば、フッ素置換された脂肪族カルボン酸及びフッ素置換された芳香族カルボン酸を挙げることができる。

フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、フッ素原子以外のハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、スルホニル基などの連結基を含んでいてもよい。

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0~15の整数、qは1~15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~5)、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1~5)、または、水酸基で置換されていてもよい。

上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2~20、より好ましくは4~20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4~18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【 0 0 8 9 】

また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7~20、より好ましくは7~15であり、更に好ましくは7~11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸(ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる)等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【 0 0 9 0 】

これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸(パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸)である。これにより、感度が一層優れるようになる。

尚、脂肪族カルボン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をカルボン酸の炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないカルボン酸アニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族カルボン酸は更に酸強度が高い。

【 0 0 9 1 】

(A 3) の化合物として、好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物

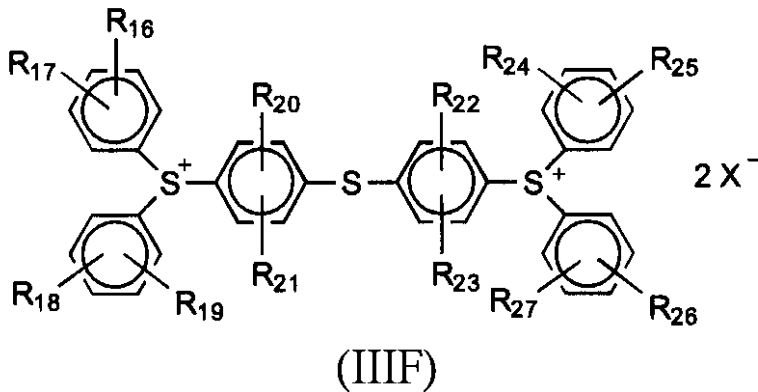
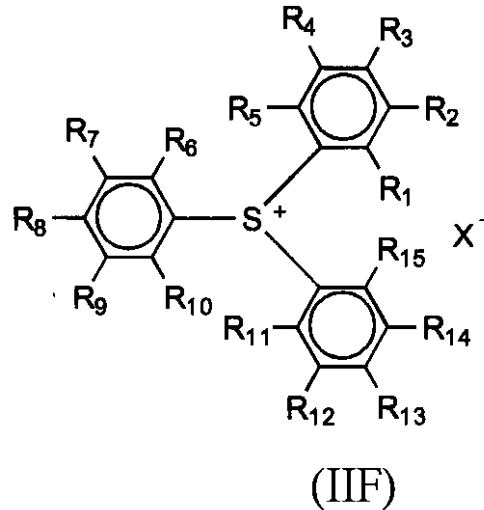
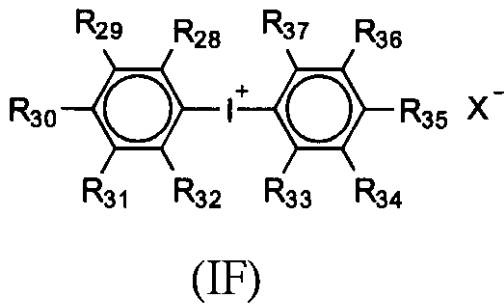
(スルホニウム塩、ヨードニウム塩等)、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

(A3)の化合物として、より好ましくは、下記一般式(IF)~(IIIF)で表される化合物が挙げられる。

これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線又は放射線を照射することより、一般式(IF)~(IIIF)のX⁻に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、酸発生剤として機能する。

【0092】

【化23】



【0093】

(上記式中、R₁ ~ R₃₇は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R₃₈基を表す。ここでR₃₈は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。)

X⁻は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、更に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0094】

一般式(IF)~(IIIF)における、R₁~R₃₈の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のよう

10

20

30

40

50

な炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ のアルコキシ基としては、置換基を有していてもよい、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

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

R_{38} のアリアル基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。アリアル基は置換基を有してもよい。

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

10

【0095】

本発明で使用される一般式 (I F) ~ (IIIF) で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン X^- として、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸 (-COOH) の水素原子が離脱したアニオン (-COO⁻) である。

【0096】

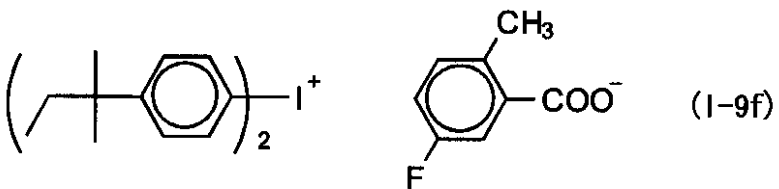
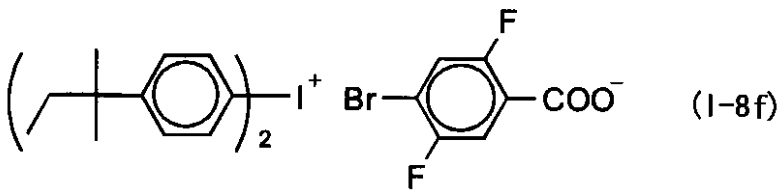
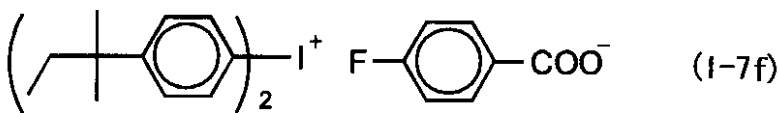
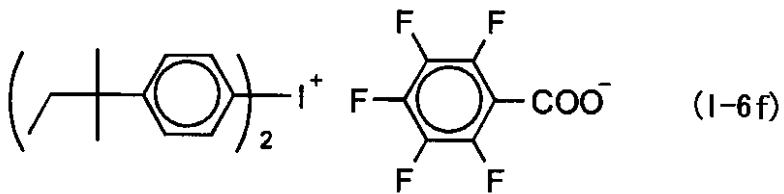
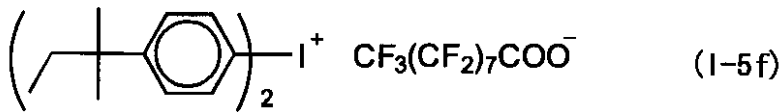
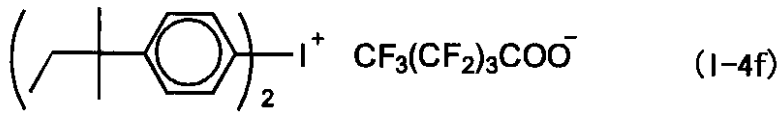
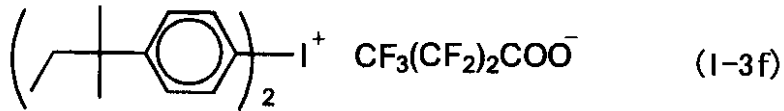
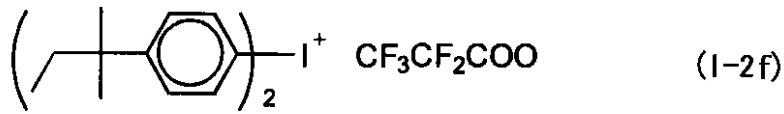
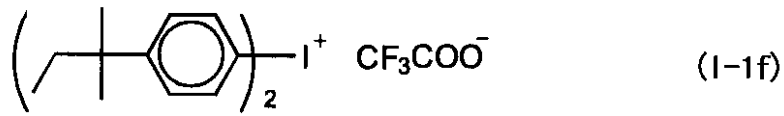
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式 (I F) で表される酸発生剤の具体例 (I - 1 f) ~ (I ~ 36 f) :

20

【0097】

【化24】



10

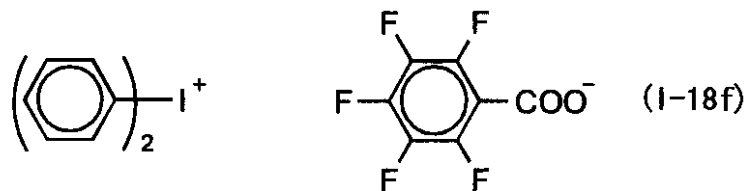
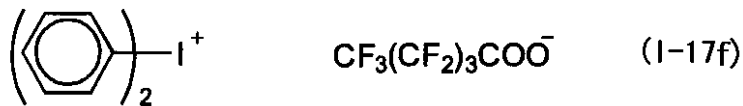
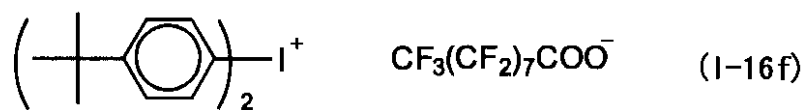
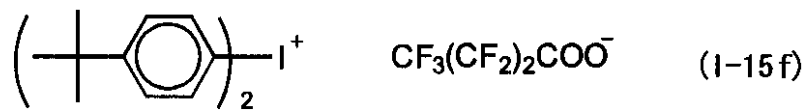
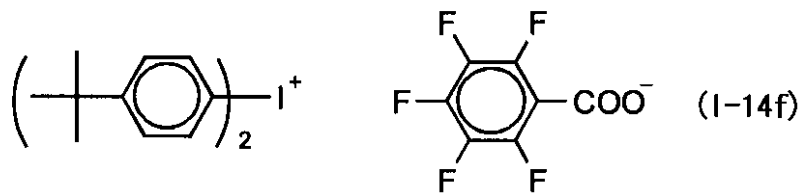
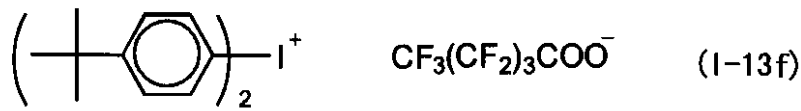
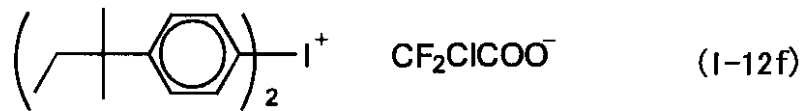
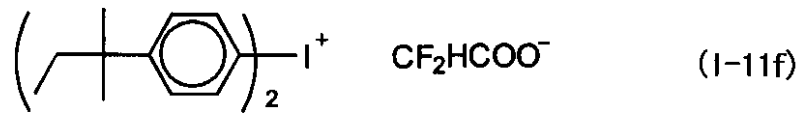
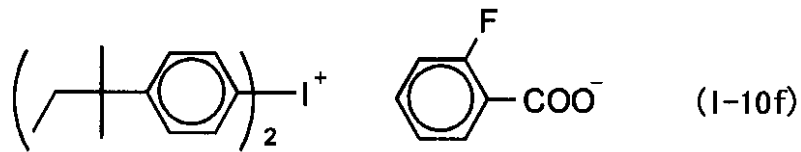
20

30

40

【 0 0 9 8 】

【 化 2 5 】



【 0 0 9 9 】

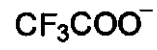
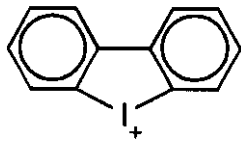
【 化 2 6 】

10

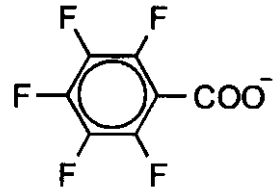
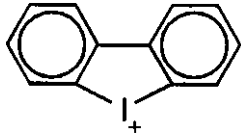
20

30

40

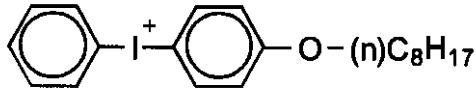


(I-19f)

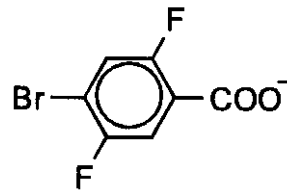
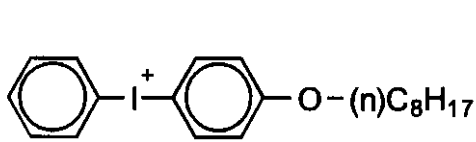


(I-20f)

10

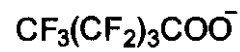
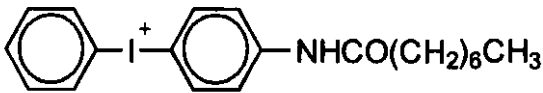


(I-21f)

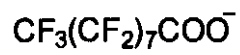
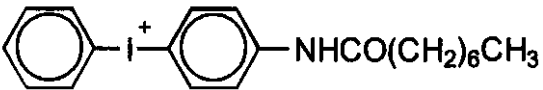


(I-22f)

20



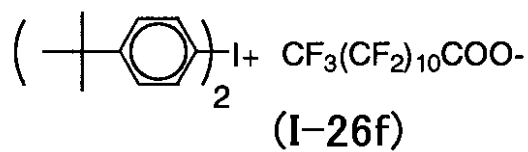
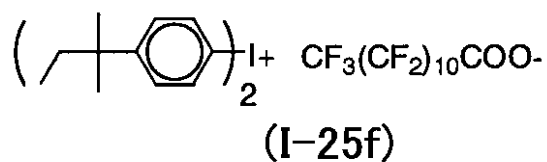
(I-23f)



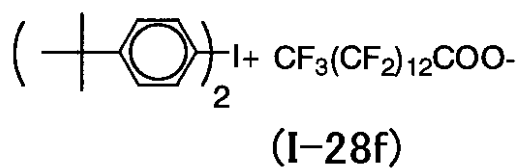
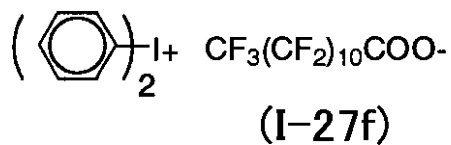
(I-24f)

【 0 1 0 0 】

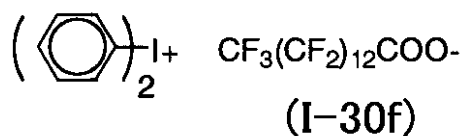
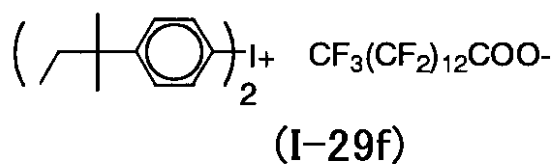
【 化 2 7 】



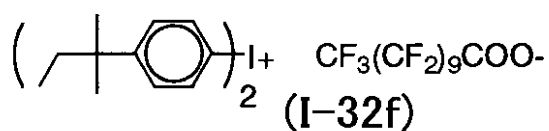
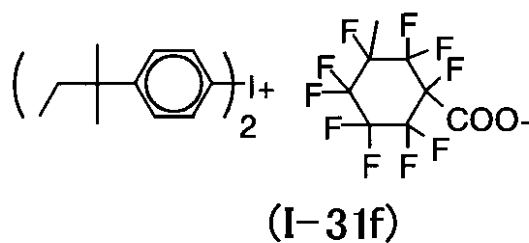
10



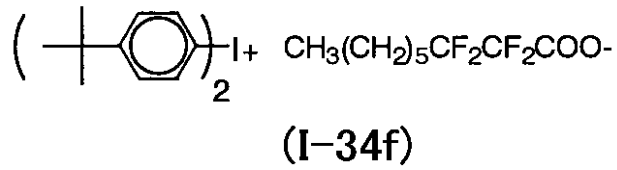
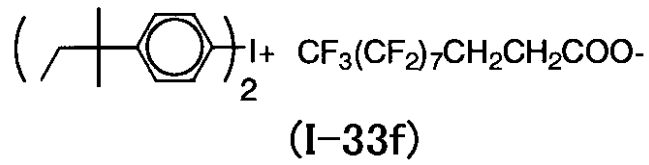
20



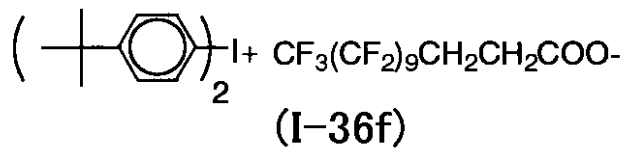
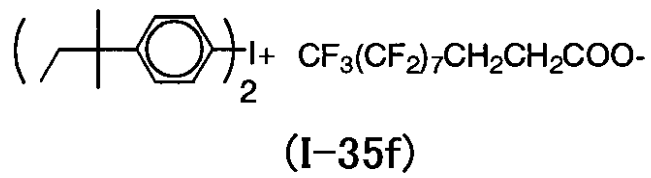
30



40



10



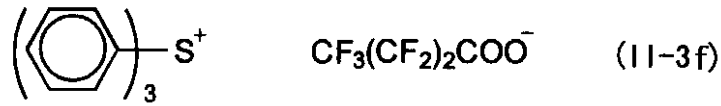
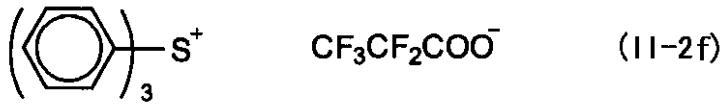
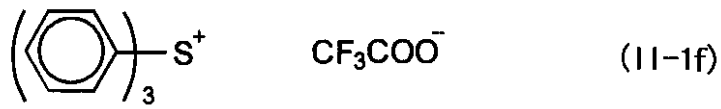
20

【 0 1 0 2 】

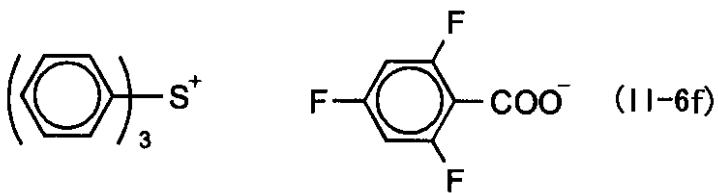
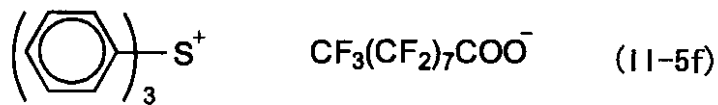
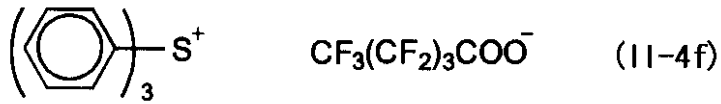
一般式 (II F) で表される酸発生剤の具体例 (II - 1 f) ~ (II ~ 6 7 f) :

【 0 1 0 3 】

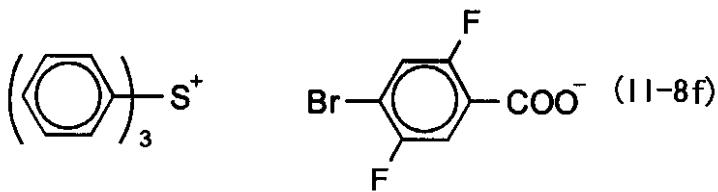
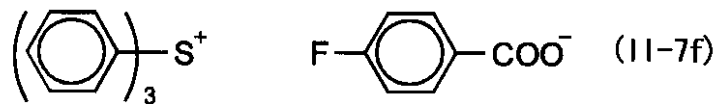
【 化 2 9 】



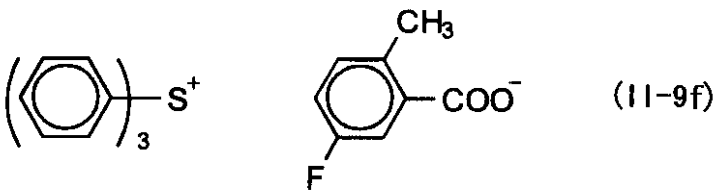
10



20

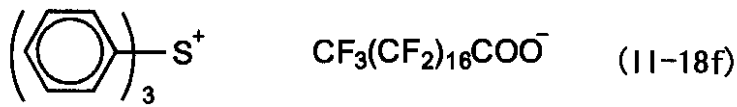
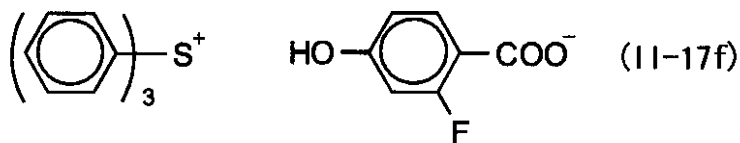
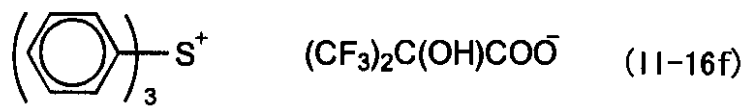
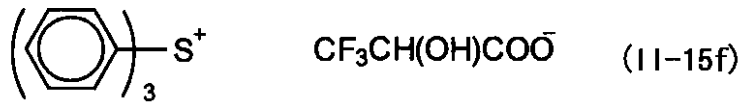
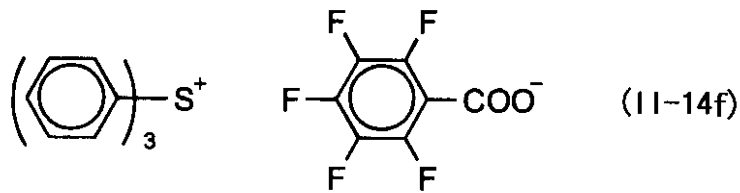
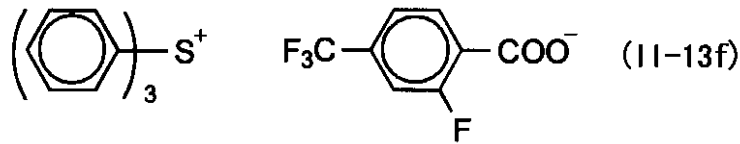
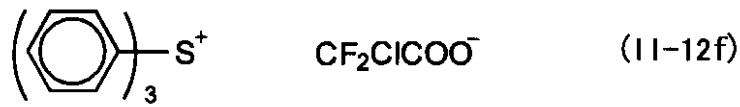
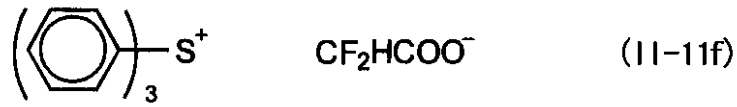
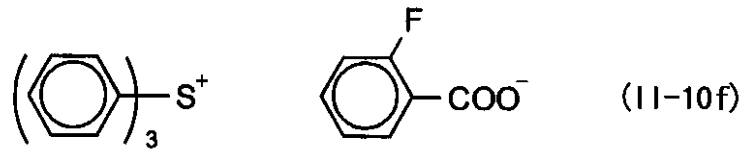


30



【 0 1 0 4 】
 【 化 3 0 】

40



【 0 1 0 5 】

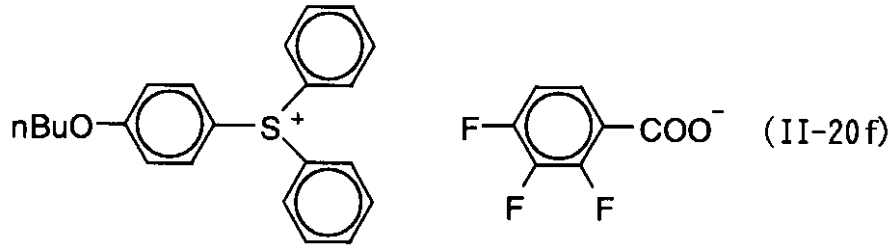
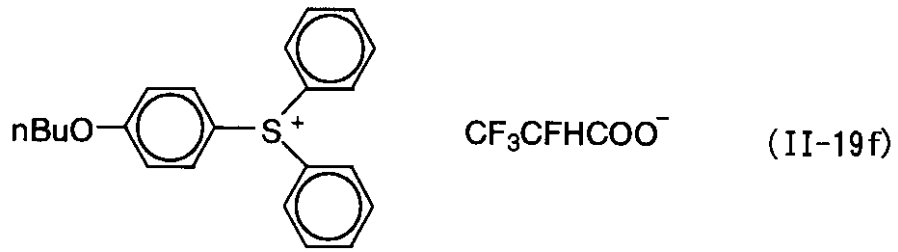
【 化 3 1 】

10

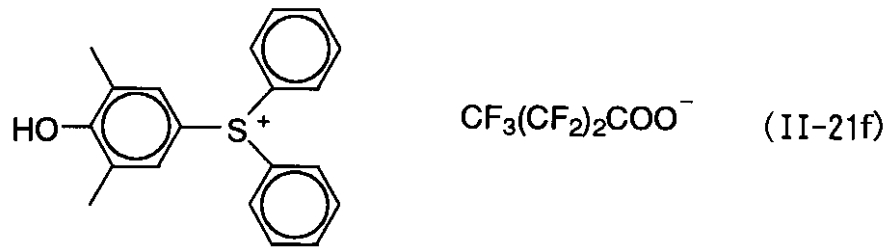
20

30

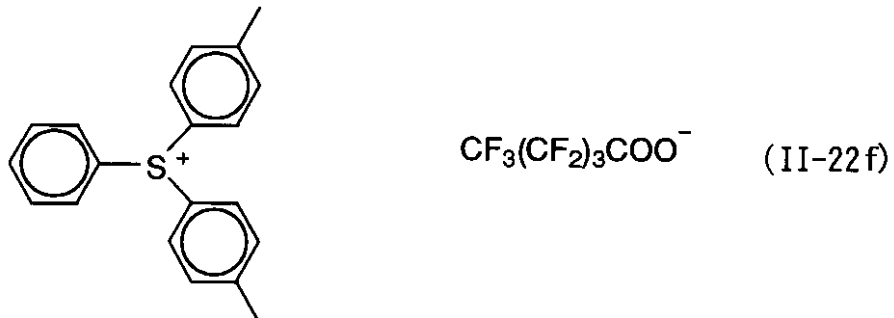
40



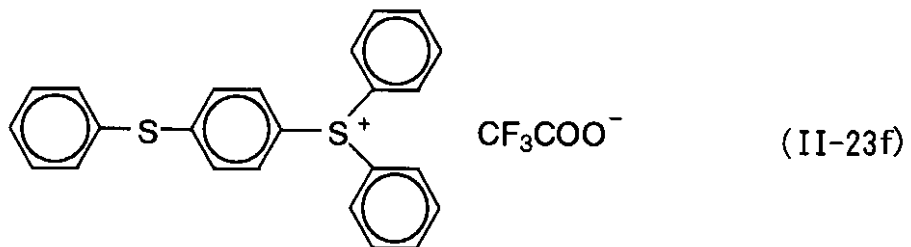
10



20



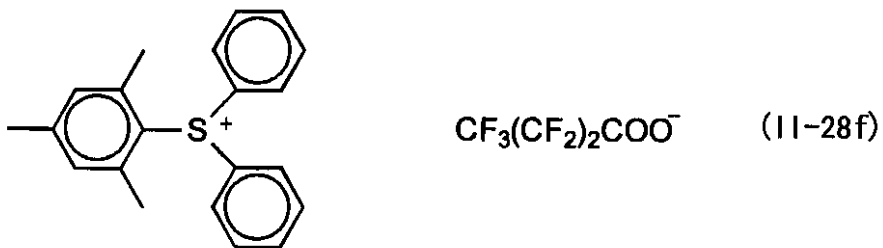
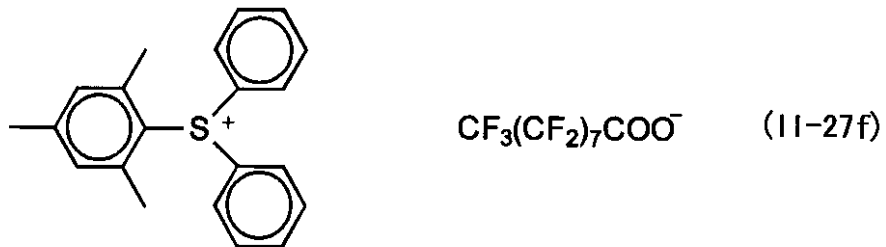
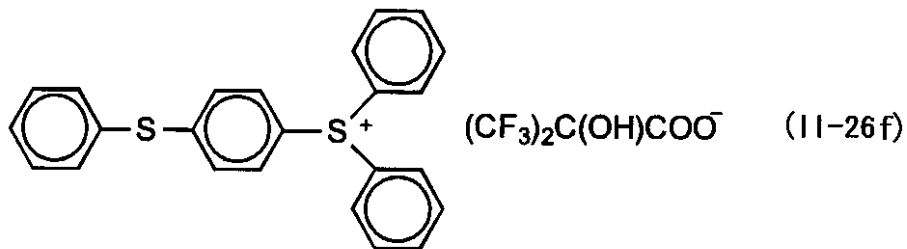
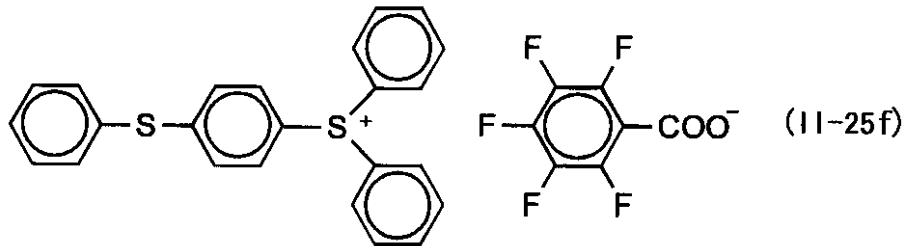
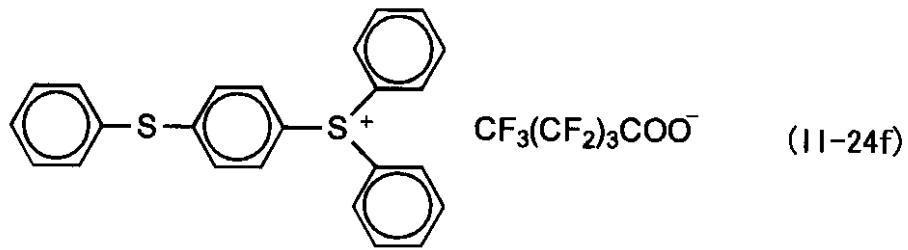
30



40

【 0 1 0 6 】

【 化 3 2 】



【 0 1 0 7 】

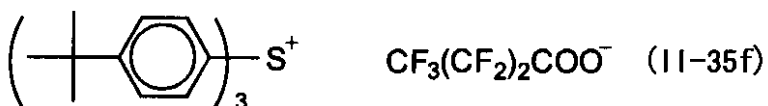
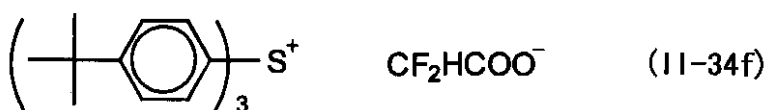
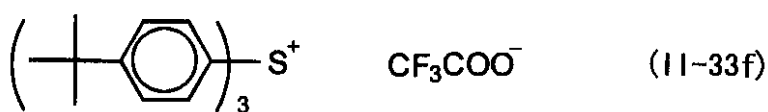
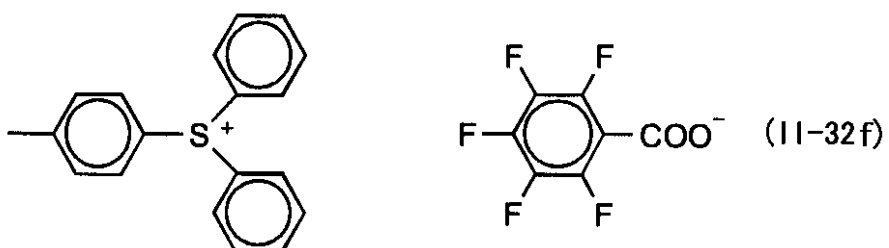
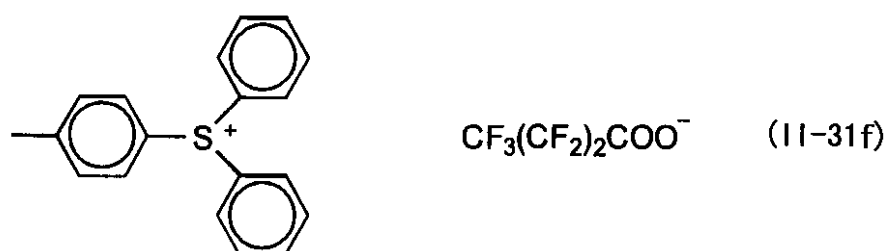
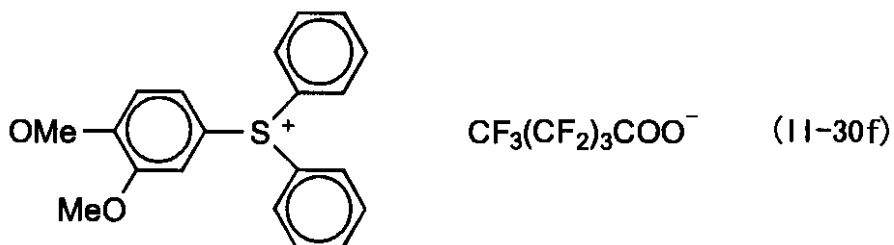
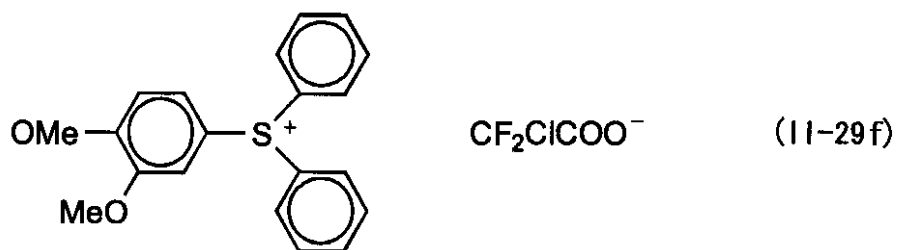
【 化 3 3 】

10

20

30

40



【 0 1 0 8 】

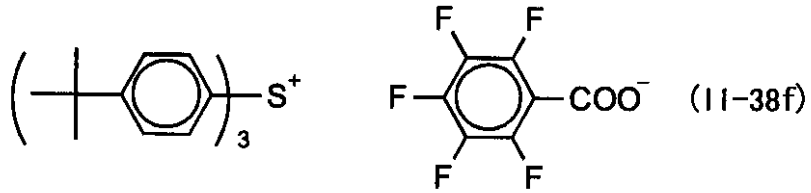
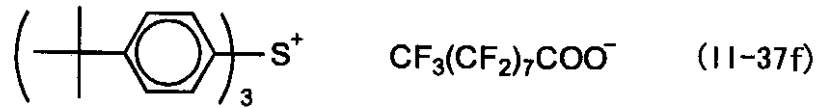
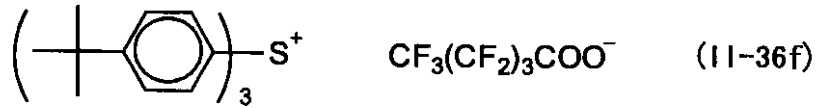
【 化 3 4 】

10

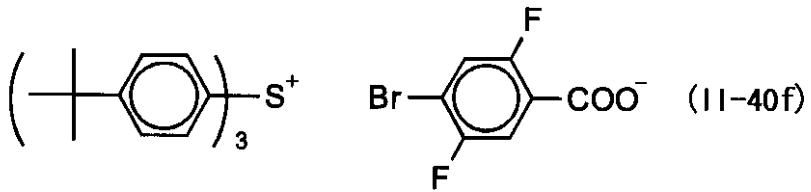
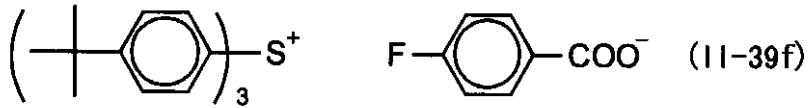
20

30

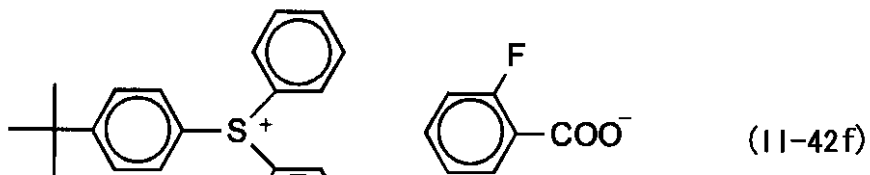
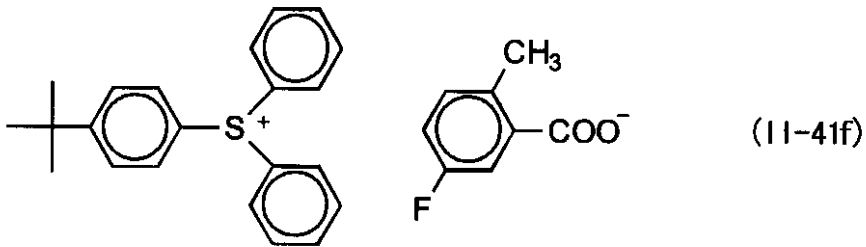
40



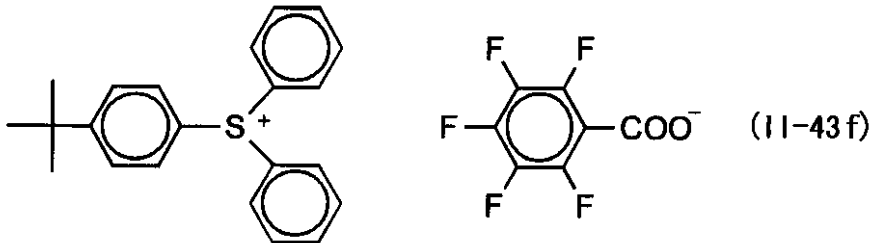
10



20



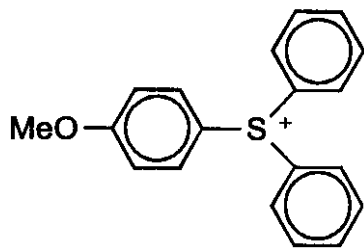
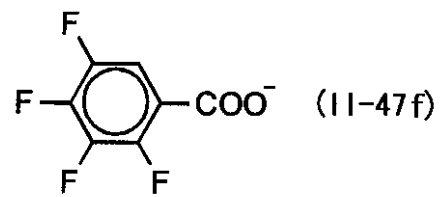
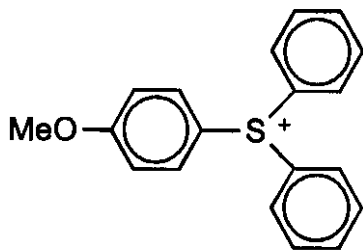
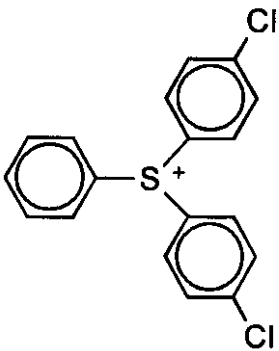
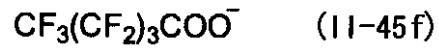
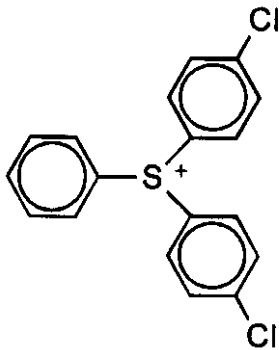
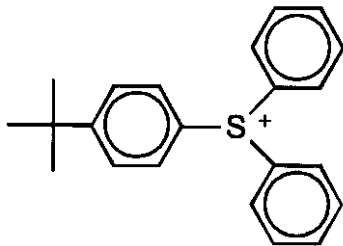
30



40

【 0 1 0 9 】

【 化 3 5 】



【 0 1 1 0 】

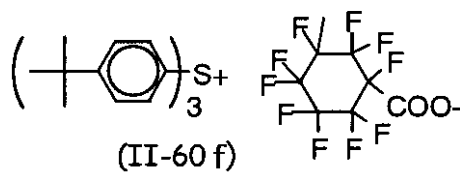
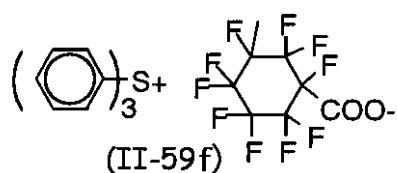
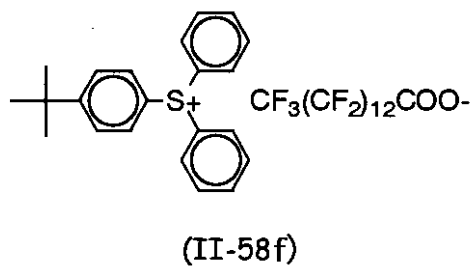
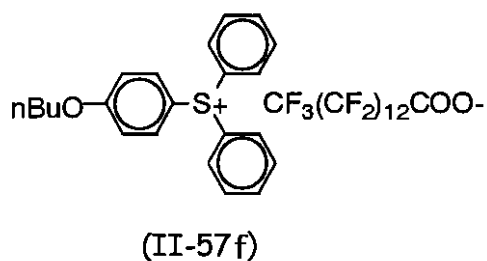
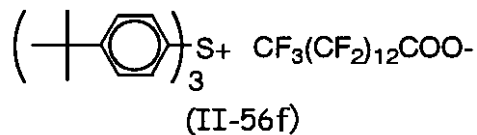
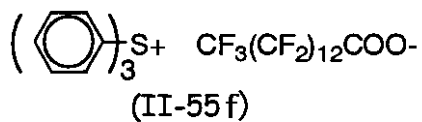
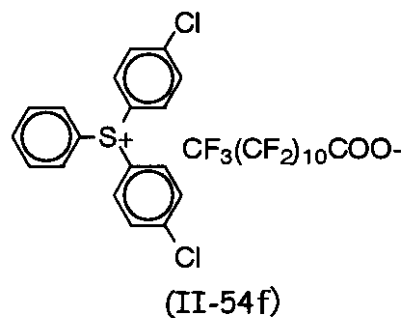
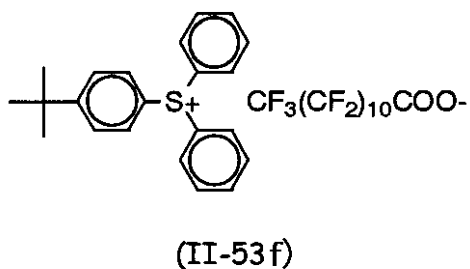
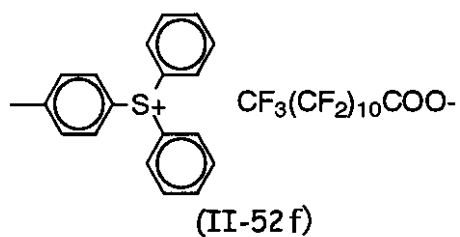
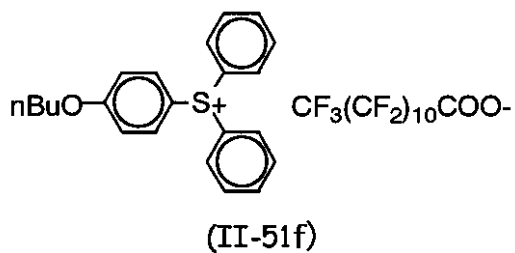
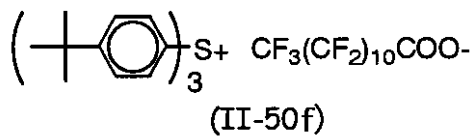
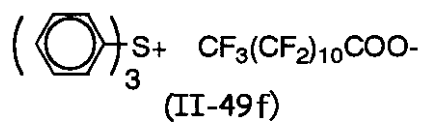
【 化 3 6 】

10

20

30

40



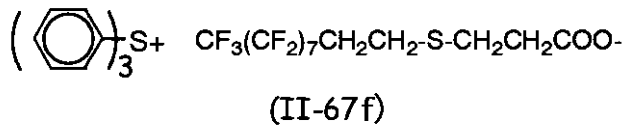
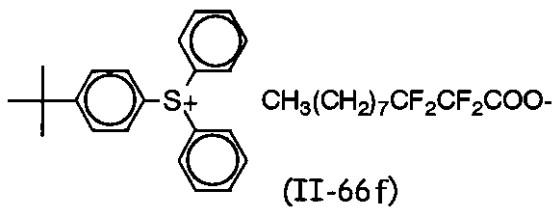
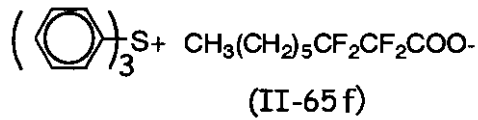
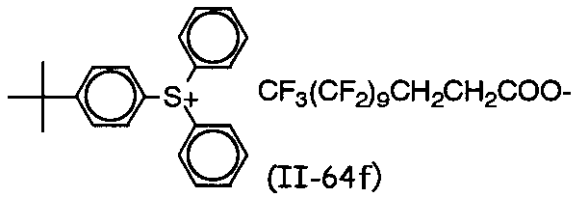
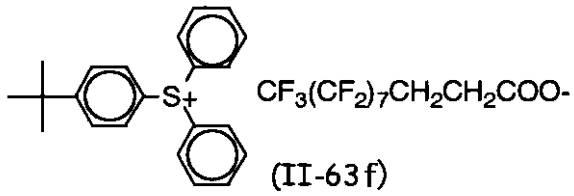
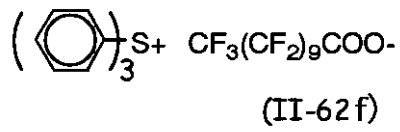
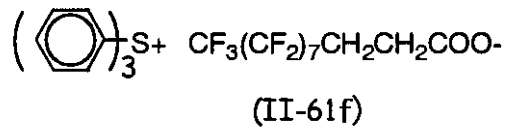
【 0 1 1 1 】

【 化 3 7 】

10

20

30



【 0 1 1 2 】

一般式 (III F) で表される酸発生剤の具体例 (III - 1 f) ~ (III ~ 4 f) :

【 0 1 1 3 】

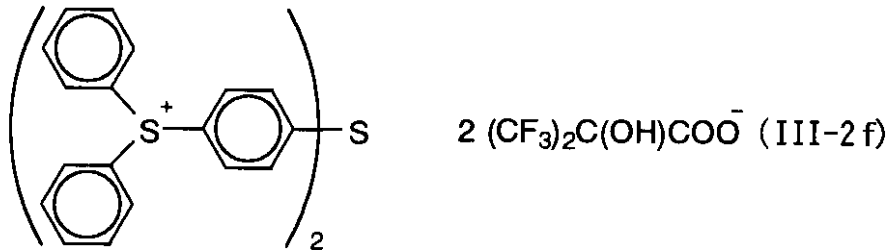
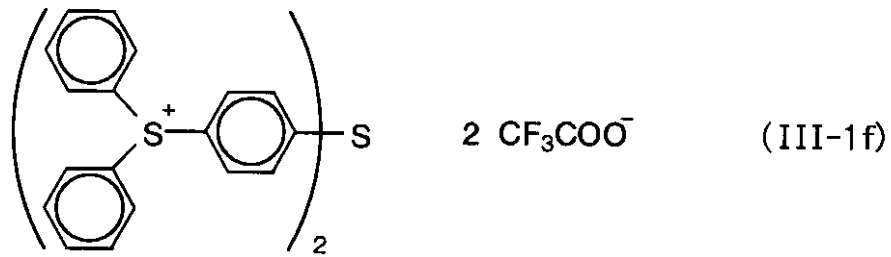
【 化 3 8 】

10

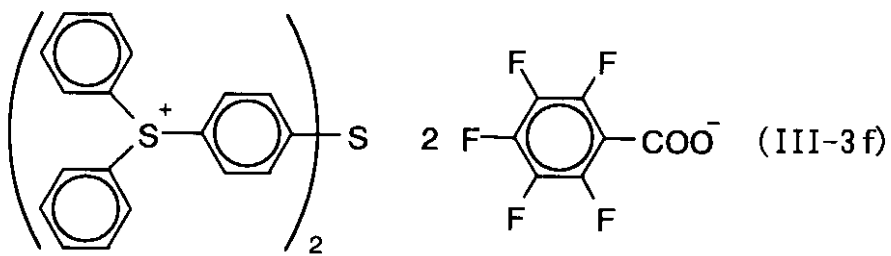
20

30

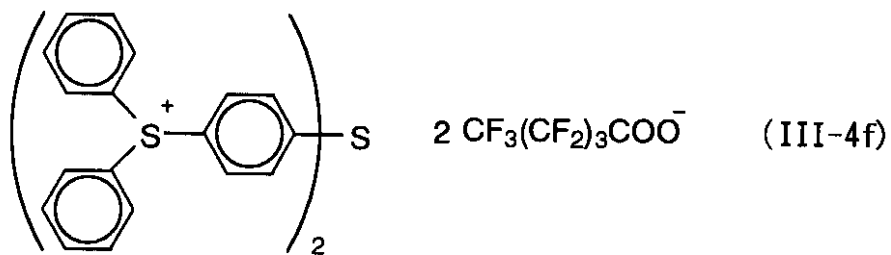
40



10



20



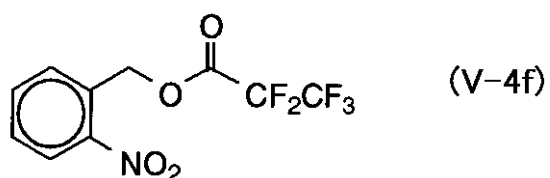
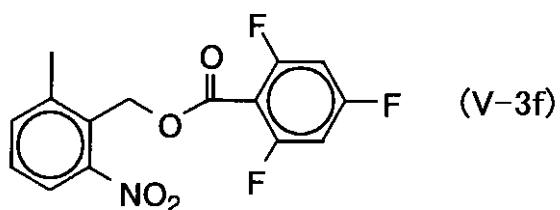
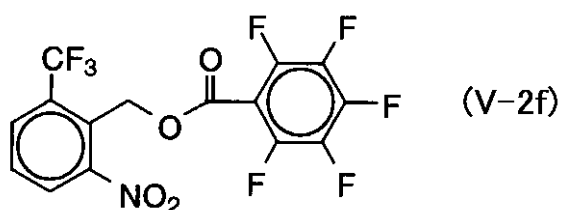
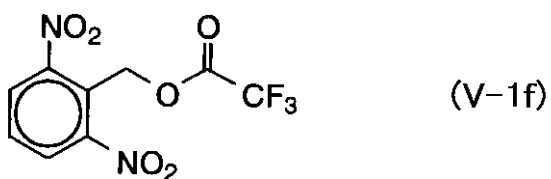
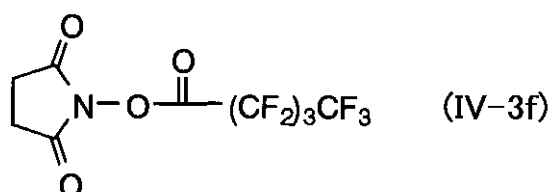
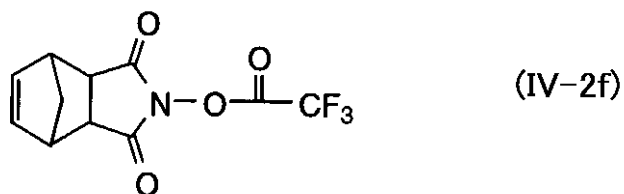
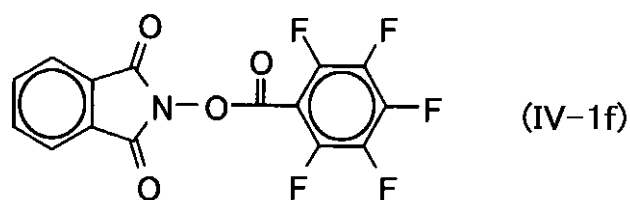
30

【 0 1 1 4 】

その他の酸発生剤の具体例 (IV - 1 f) ~ (V ~ 4 f) :

【 0 1 1 5 】

【 化 3 9 】



【 0 1 1 6 】

上記一般式 (I F) で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。

一般式 (II F)、一般式 (III F) で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合

10

20

30

40

50

物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0117】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995）の747 - 752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよい、精製して用いてもよい。

【0118】

本発明において、前記(A1)の化合物と(A3)の化合物は以下の比率で併用することができる。(A1)の化合物/(A3)の化合物はモル比で100/0～10/90、好ましくは90/10～30/70、更に好ましくは80/20～40/60である。

【0119】

(A4) 活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物（以下、(A4)の化合物ともいう）

本発明に係わるレジスト組成物は、酸発生剤として、更に、(A4)の化合物を含有してもよい。

【0120】

(A4)の化合物としては、例えば、下記一般式(AI)～(AV)で示される化合物を挙げることができる。

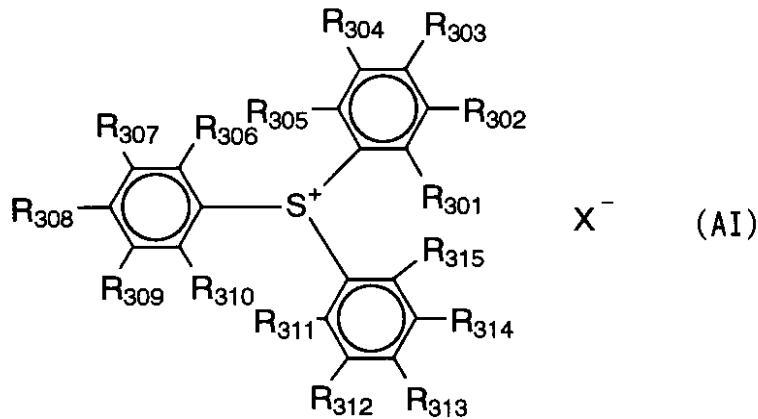
【0121】

【化40】

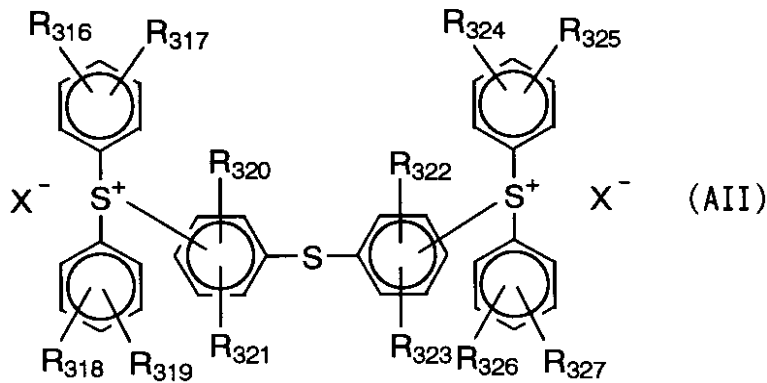
10

20

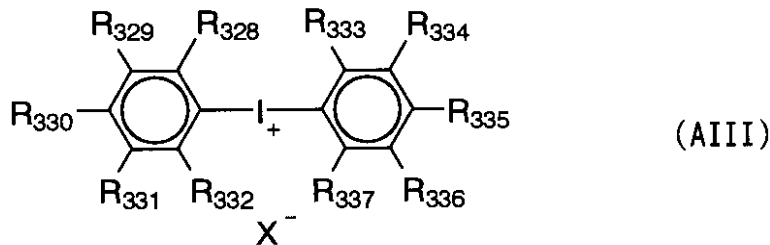
30



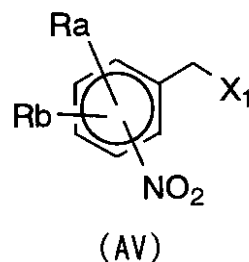
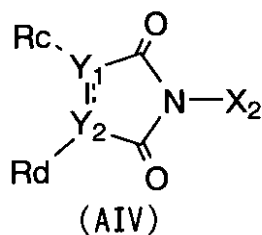
10



20



30



【 0 1 2 2 】

上記式において、 $R_{301} \sim R_{337}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

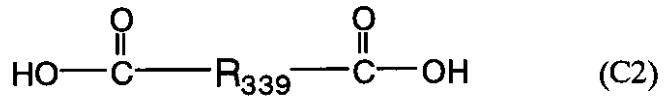
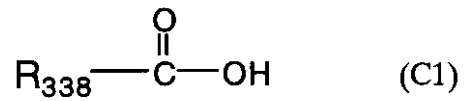
40

R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の脂肪族環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

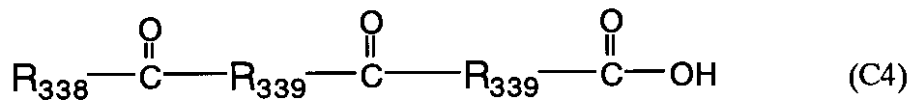
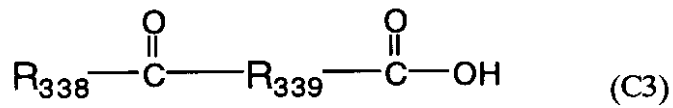
50

【 0 1 2 3 】

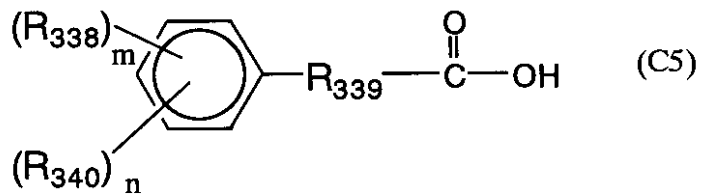
【 化 4 1 】



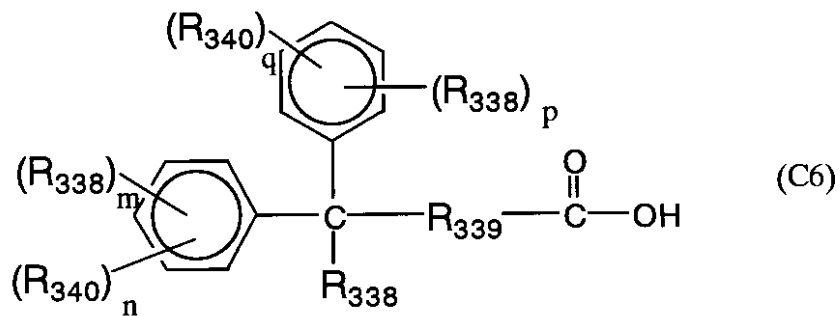
10



20



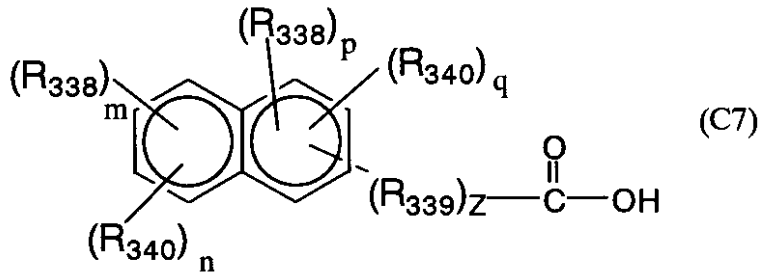
30



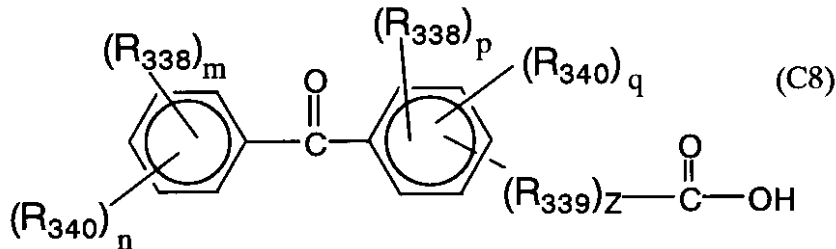
40

【 0 1 2 4 】

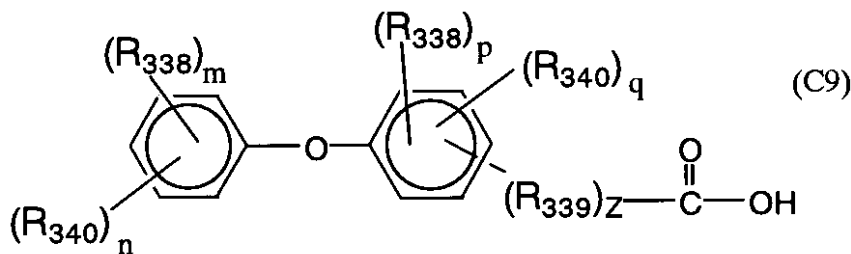
【 化 4 2 】



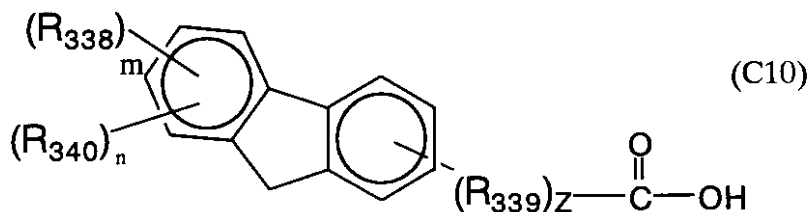
10



20



30



【 0 1 2 5 】

上記式中、 R_{338} は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

40

【 0 1 2 6 】

R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の

50

少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{338} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0127】

R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0128】

前記一般式(AI)～(AV)における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_0 における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

$R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b のアルコキシ基としては、置換基を有していてもよい、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。

$R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_0 、 R_c 、 R_d のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

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

【0129】

R_c と R_d とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の脂肪族環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい)としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキササン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0130】

本発明で使用される一般式(AI)～(AIII)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基($-COOH$)がアニオン($-COO^-$)となったものを含む。

本発明で使用される一般式(AIV)～(AV)で表される化合物は、置換基 X_1 、 X_2 として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基($-COOH$)がエステル基($-COO-$)となった置換基を含む。

【0131】

R_{338} における、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい)としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エト

10

20

30

40

50

キシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。

炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0132】

R₃₃₉における、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

10

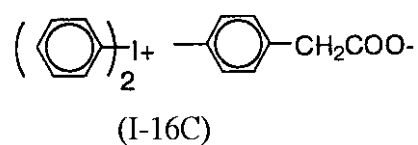
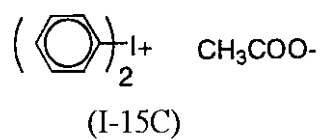
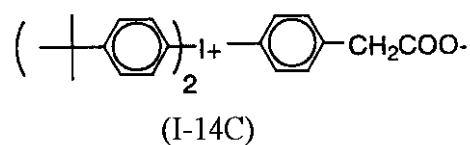
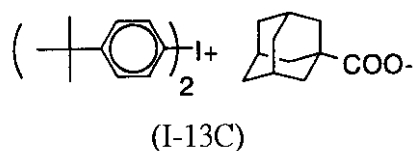
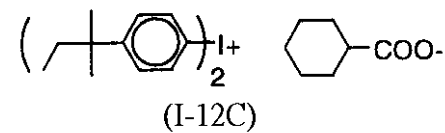
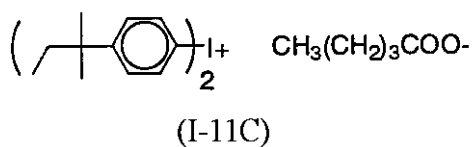
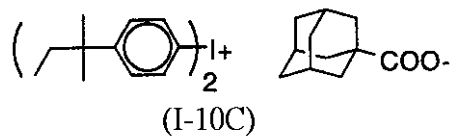
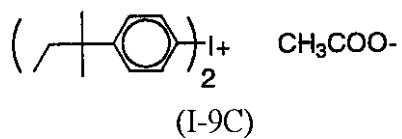
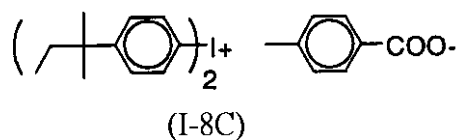
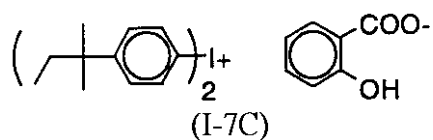
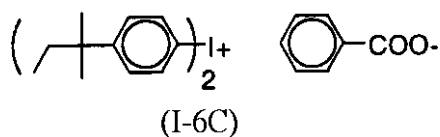
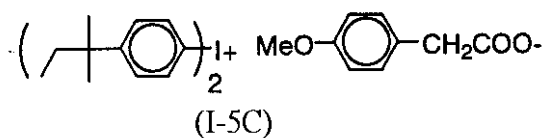
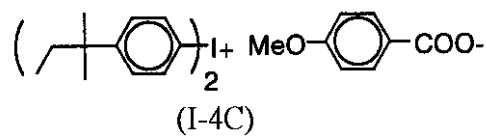
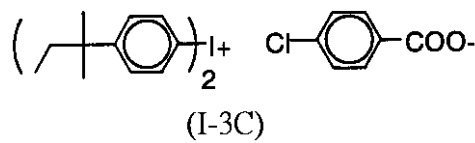
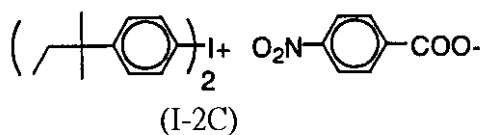
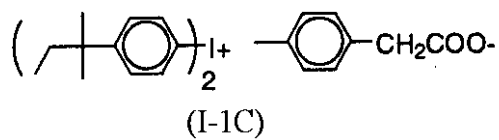
炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0133】

具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0134】

【化43】



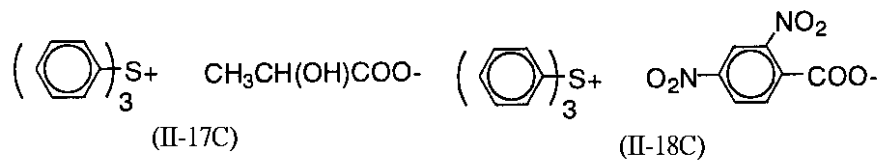
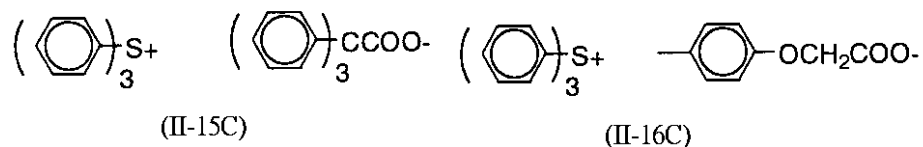
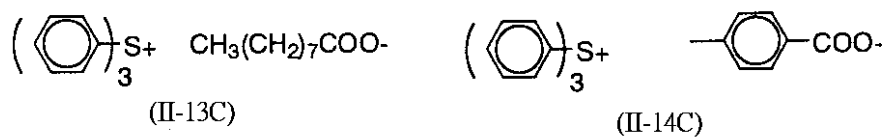
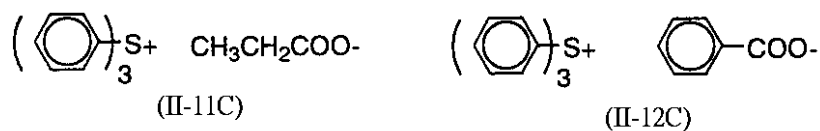
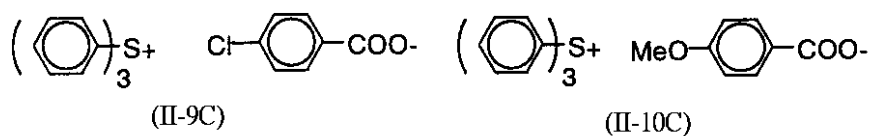
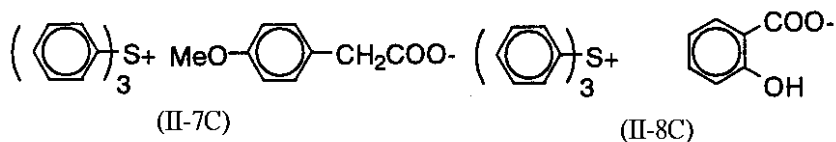
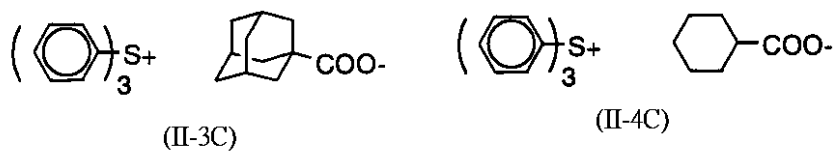
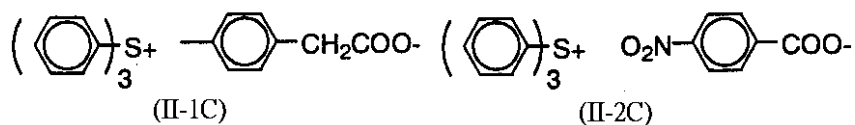
10

20

30

【 0 1 3 5 】

【 化 4 4 】



【 0 1 3 6 】

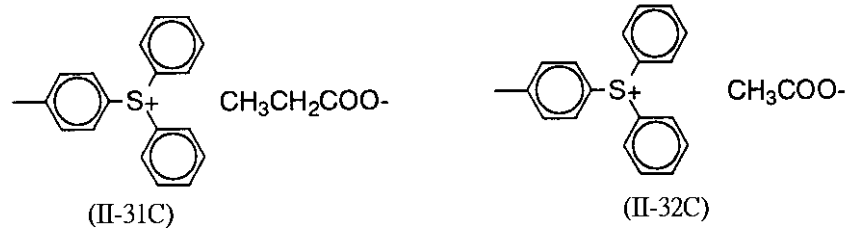
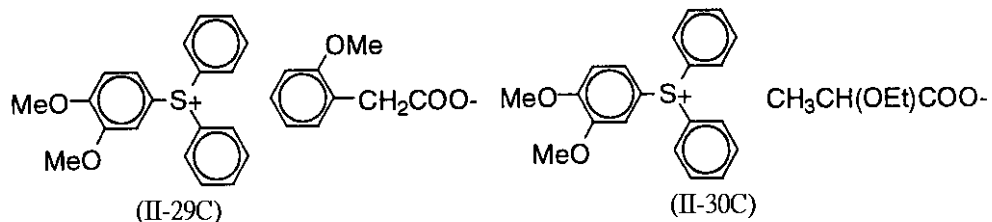
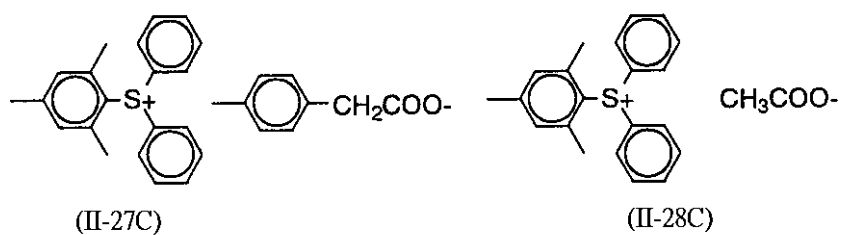
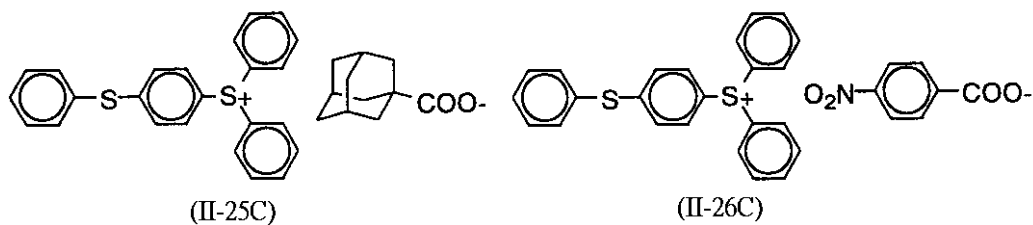
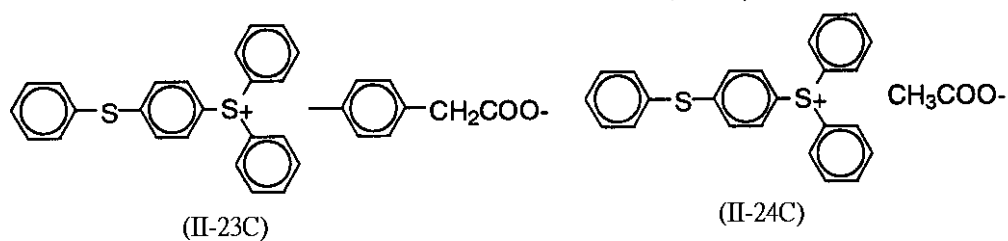
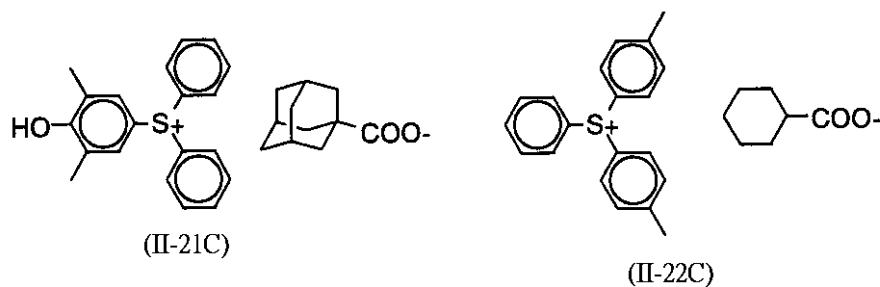
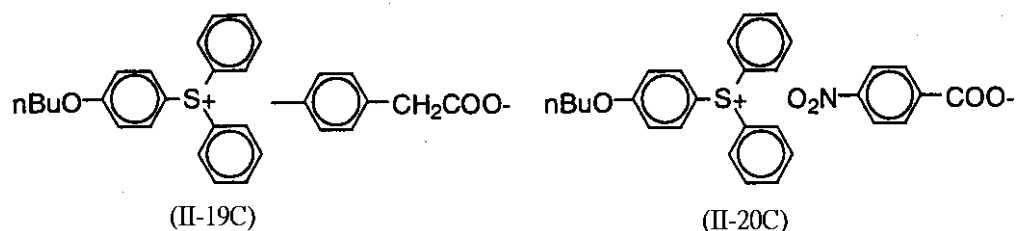
【 化 4 5 】

10

20

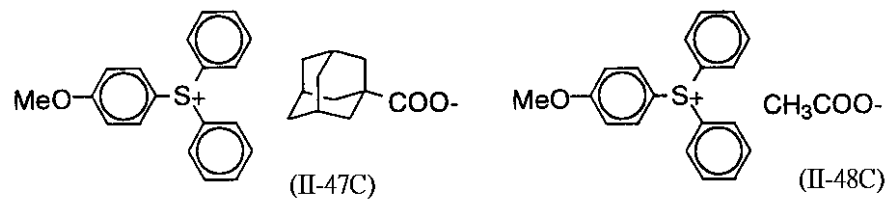
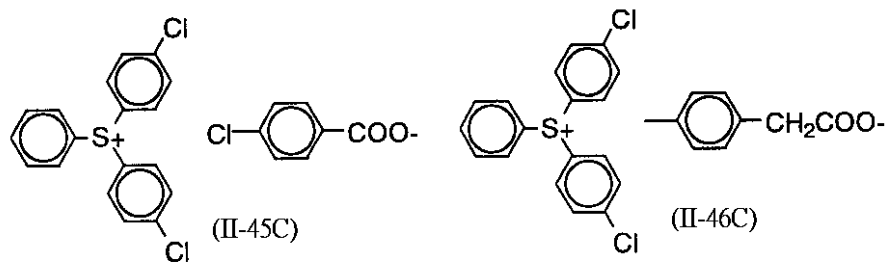
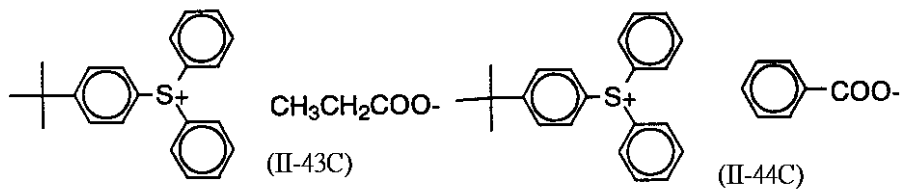
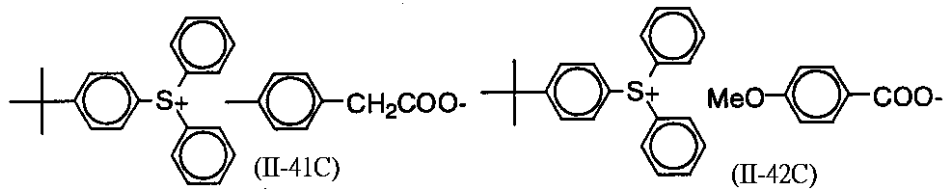
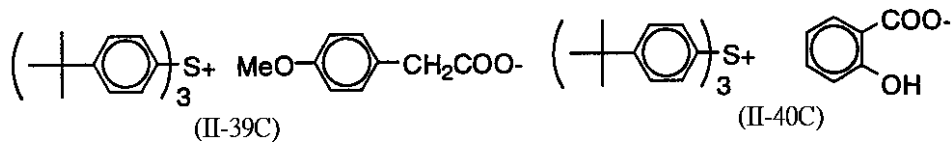
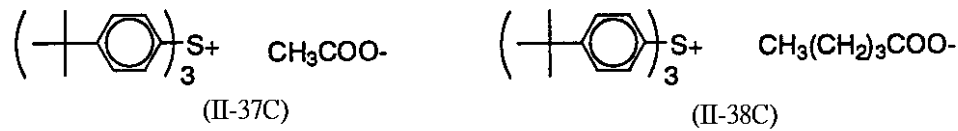
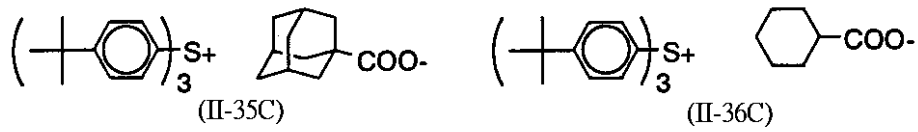
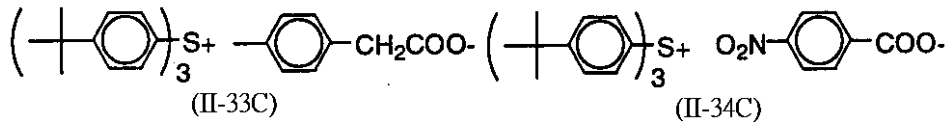
30

40



【 0 1 3 7 】

【 化 4 6 】



【 0 1 3 8 】

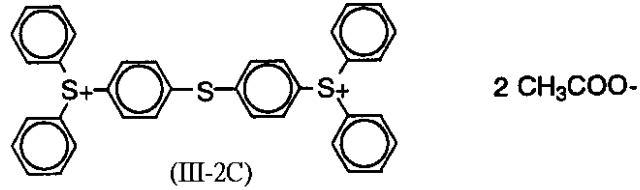
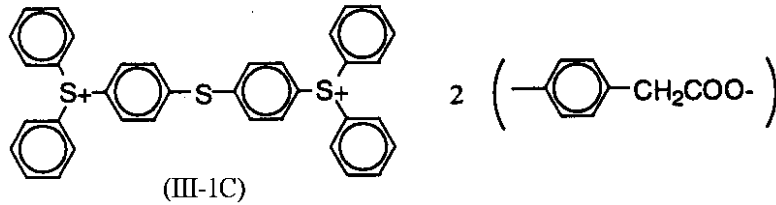
【 化 4 7 】

10

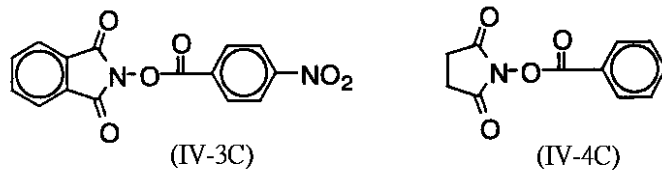
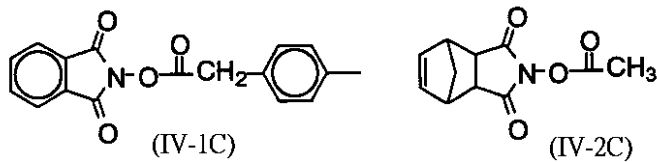
20

30

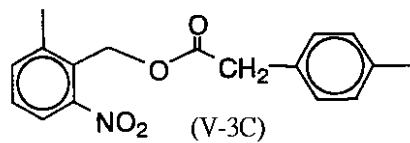
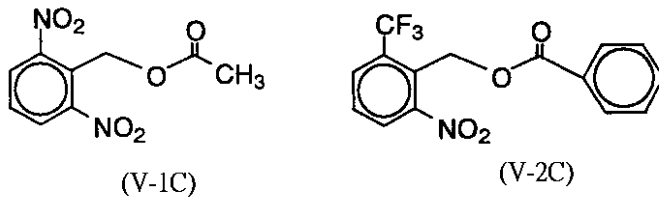
40



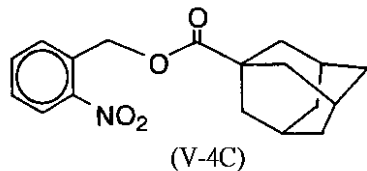
10



20



30



【 0 1 3 9 】

本発明において、前記(A1)の化合物と(A4)の化合物は以下の比率で併用することができる。(A1)の化合物/(A4)の化合物はモル比で100/0~10/90、好ましくは90/10~30/70、更に好ましくは80/20~40/60である。

40

【 0 1 4 0 】

(他の活性光線又は放射線により酸を発生する化合物)

また、更に、上記(A1)の化合物、(A2)の化合物、(A3)の化合物、(A4)の化合物以外に、他の放射線の照射により酸を発生する化合物を併用することもできる。本発明の(A1)、(A2)、(A3)、(A4)の化合物(総量)と更に併用する放射線の照射により酸を発生する化合物との比率は、モル比で100/0~10/90、好ましくは98/2~40/60、更に好ましくは95/5~50/50である。

【 0 1 4 1 】

50

そのような他の活性光線又は放射線により酸を発生する化合物としては、カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【 0 1 4 2 】

たとえば S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18,387(1974)、T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh,Proc.Conf Rad.Curing ASIA*,p478 Tokyo,Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、*Chem.&Eng.News*, Nov.28,p31(1988)、欧州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17,73(1985)、J.V.Crivello et al, *J.Org.Chem.*, 43,3055(1978)、W.R.Watt et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 22,1789(1984)、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14,279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5),1141(1981)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同第4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh,Proc.Conf Rad.Curing ASIA*,p478 Tokyo,Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J.Rad.Curing*, 13(4),26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg.Chem.*, 19,3007(1980)、D.Astuc, *Acc.Chem.Res.*, 19(12),377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属 / 有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J.Polymer Sci.*, 25,753(1987)、E.Reichmanis et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*, 36,85,39,317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J.Chem Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17),1445(1975)、J.W.Walker et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 110,7170(1988)、S.C.Busman et al, *J.Imaging Technol.*, 11(4),191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18,1799(1985)、E.Reichmanis et al, *J.Electrochem. Soc., Solid State Sci.Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J.Rad.Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697),45(1983),Akzo、H.Adachi et al, *Polymer Preprints Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【 0 1 4 3 】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 104,5586(1982)、S.P.Pappas et al, *J.Imaging Sci.*, 30(5),218(1986)、S.Kondo et al, *Makromol.Chem., Rapid*

Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crive Ilo et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0144】

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。

【0145】

(BP) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー((BP)成分ともいう)

本発明のボジ型レジスト組成物において用いられる成分(BP)成分としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 基、 $-O-B^0$ 基を挙げることができる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。 $R^{01} \sim R^{06}$ は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【0146】

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくは、*t*-ブトキシカルボニル基である。

【0147】

次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0148】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で測定(23)して170A/秒以上のものが好ましい。更に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、好ましいアルカリ可溶性樹脂は、*o*-、*m*-、*p*- (ヒドロキシスチレン)共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、*O*-アルキル化もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノラック樹脂である。

【0149】

(BP)成分としては、前記一般式(X1)又は(X2)で示される基を含有する構造単位を有する樹脂も好ましい。

【0150】

一般式(X1)中、 R_{1b} 及び R_{2b} は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{3b} 及び R_{4b} は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。 R_{5b} は、

10

20

30

40

50

置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。mは、0～20の整数を表し、nは、0～5の整数を表す。

【0151】

一般式(X2)中、 R_{6b} 及び R_{7b} は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Wは、2価の有機基を表す。 R_{8b} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【0152】

$R^{01} \sim R^{06}$ 及び $R_{1b} \sim R_{8b}$ のアルキル基としては、直鎖状或いは分岐状の何れでも良く、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが好ましく挙げられる。

10

$R^{01} \sim R^{06}$ 、 $R_{3b} \sim R_{5b}$ 及び R_{8b} のシクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが好ましく挙げられる。

$R^{01} \sim R^{06}$ のアルケニル基としては、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、置換基を有していてもよい、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

$R^{01} \sim R^{06}$ 、 R_{5b} 及び R_{8b} のアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

20

$R^{01} \sim R^{06}$ 、 R_{5b} 及び R_{8b} のアリアル基としては、炭素数6～15のアリアル基が好ましく、例えば、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリアル基に於ける更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アリアル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。

【0153】

Wにおける2価の有機基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基並びに、-S-、-C(=O)-、-N(R_{4c})-、-SO-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R_{4c})SO₂-あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基を挙げることができる。ここで R_{4c} は水素原子又はアルキル基(アルキル基の具体例としては上記 R^{01} 等と同様のものが挙げられる)を挙げることができる。

30

【0154】

本発明に用いられる成分(BP)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

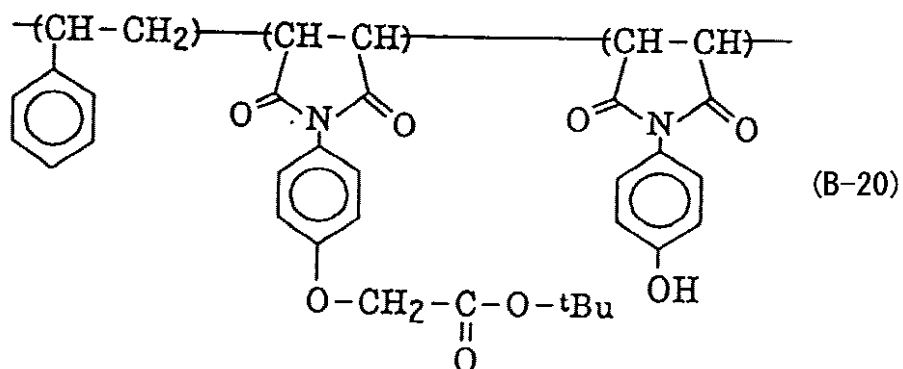
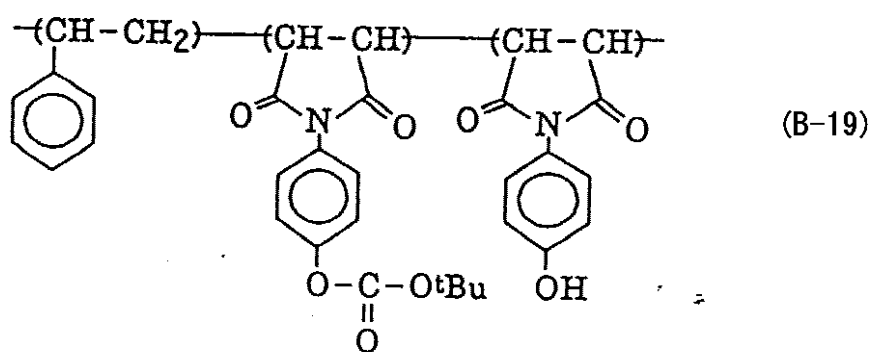
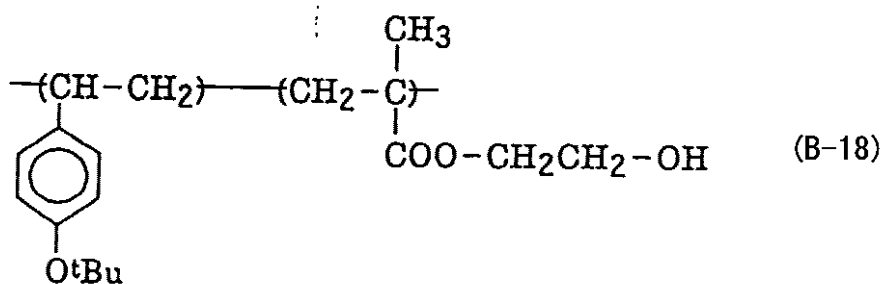
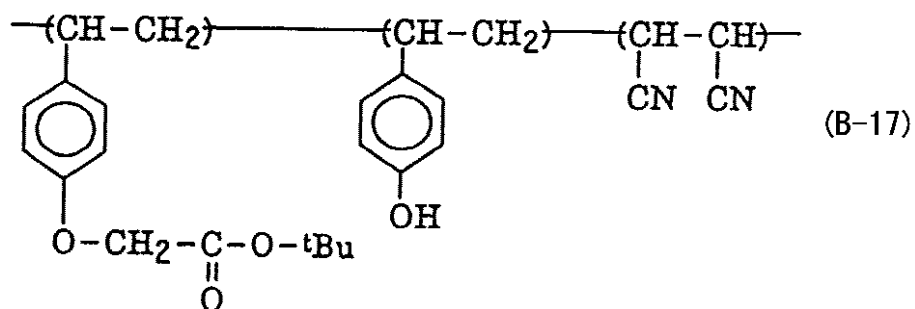
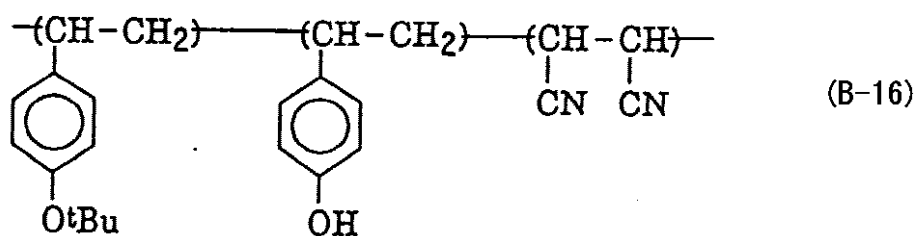
40

【0155】

本発明に使用される成分(BP)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0156】

【化48】



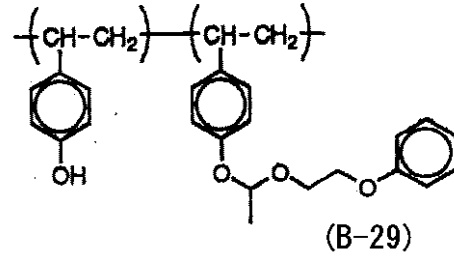
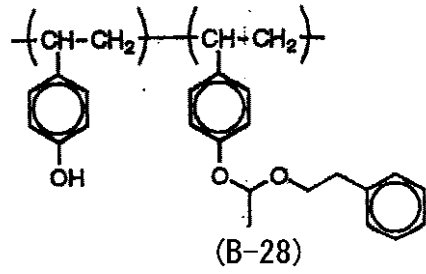
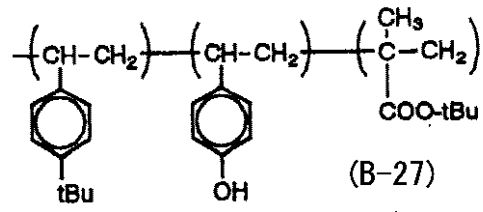
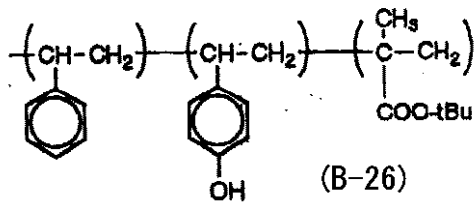
【 0 1 5 9 】
【 化 5 1 】

10

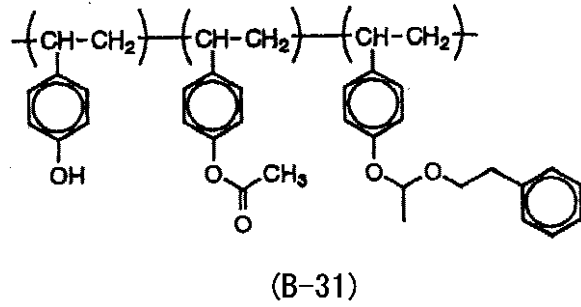
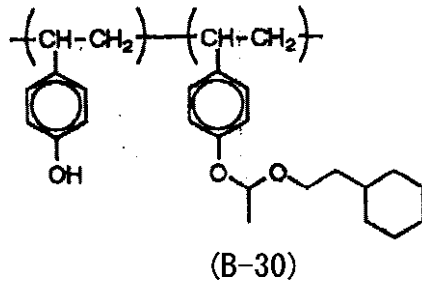
20

30

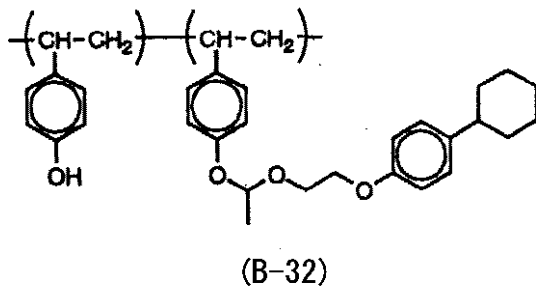
40



10

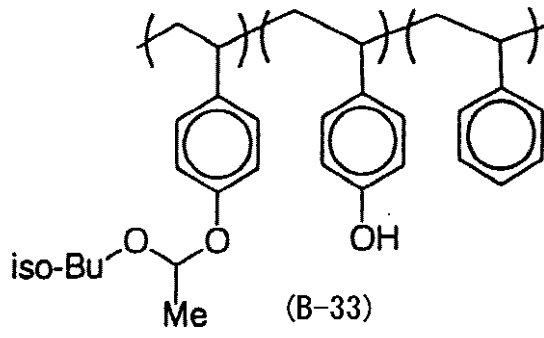


20

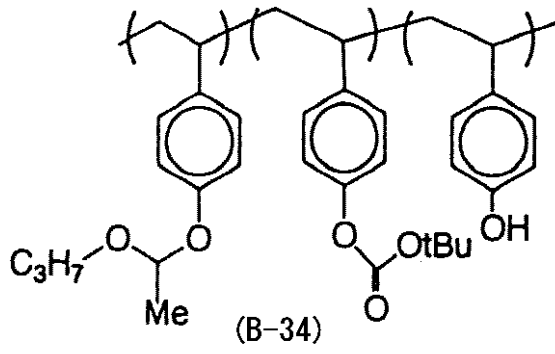


30

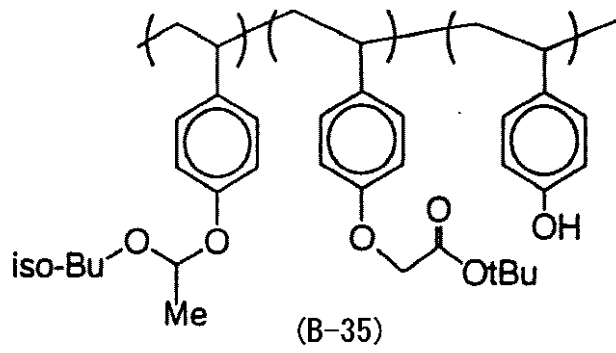
【 0 1 6 1 】
【 化 5 3 】



10



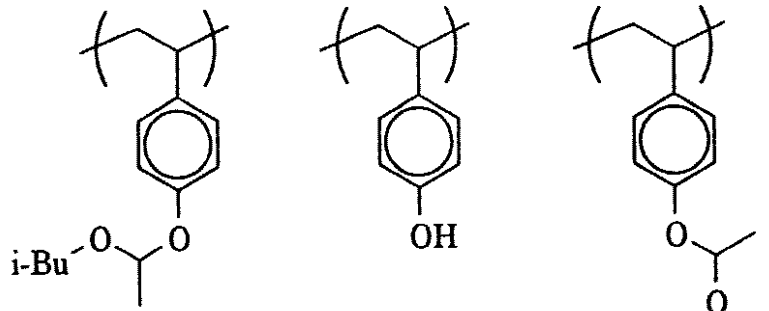
20



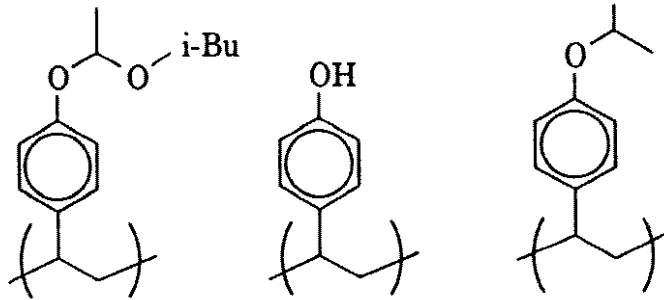
30

【 0 1 6 2 】

【 化 5 4 】



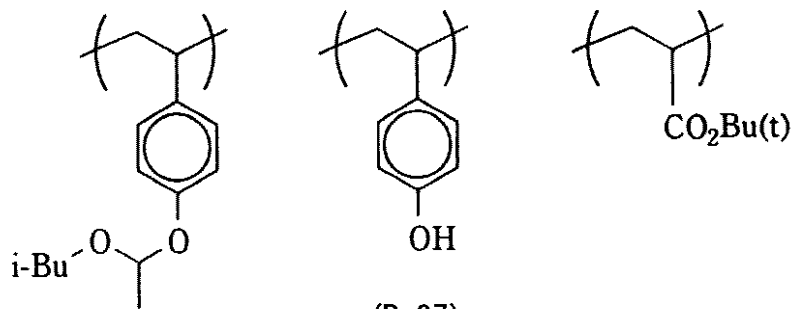
10



20

(B-36)

30



(B-37)

40

【0163】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。 $B / (B + S) > 0.7$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B / (B + S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0164】

成分（BP）の重量平均分子量（Mw）は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好まし

50

くは 8,000 ~ 50,000 の範囲である。

また、分子量分布 (Mw/Mn) は、好ましくは 1.0 ~ 4.0、より好ましくは 1.0 ~ 2.0、特に好ましくは 1.0 ~ 1.6 である。

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

また、成分 (BP) のポリマーは、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

成分 (BP) のポリマーの添加量は、ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、70 ~ 98 質量%が適当であり、好ましくは 80 ~ 96 質量%である。

【0165】

(BN) アルカリ可溶性樹脂 (以下、(BN) 成分、(BN) の樹脂ともいう)

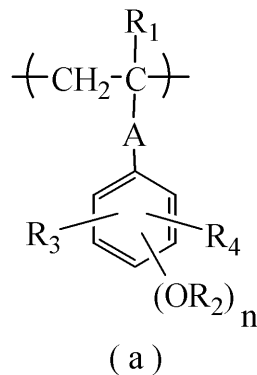
本発明のネガ型レジスト組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、これまでネガ型レジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。

【0166】

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

【0167】

【化55】



【0168】

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

【0169】

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

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

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

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

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

【 0 1 7 0 】

また $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 のアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。 $R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数 3 ~ 8 個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネン基、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。

【 0 1 7 1 】

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

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

20

【 0 1 7 2 】

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

【 0 1 7 3 】

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。

【 0 1 7 4 】

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。

30

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。

【 0 1 7 5 】

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、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、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。

40

【 0 1 7 6 】

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。

【 0 1 7 7 】

50

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

【0178】

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

【0179】

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、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

【0180】

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成分として好ましい。

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

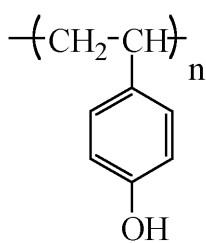
【0181】

以下に一般式(a)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。

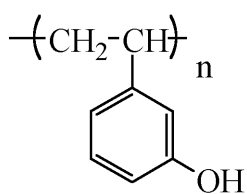
20

【0182】

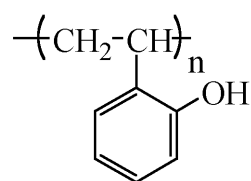
【化56】



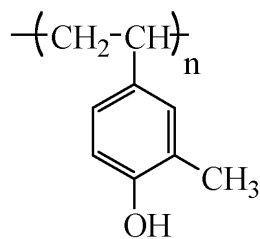
a - (1)



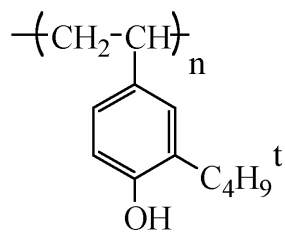
a - (2)



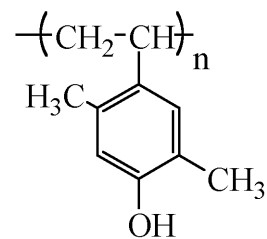
a - (3)



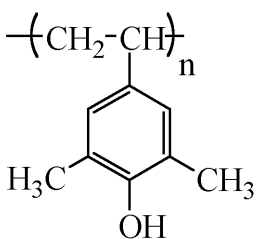
a - (4)



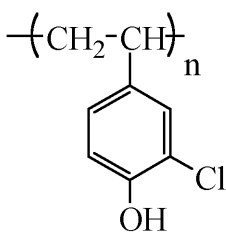
a - (5)



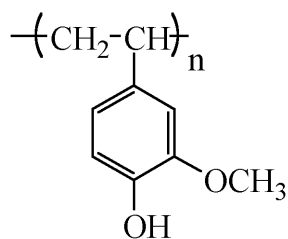
a - (6)



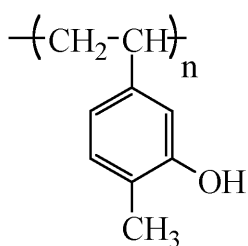
a - (7)



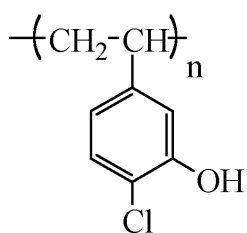
a - (8)



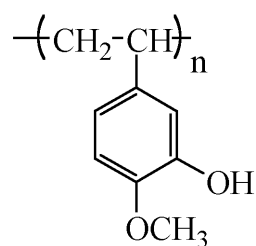
a - (9)



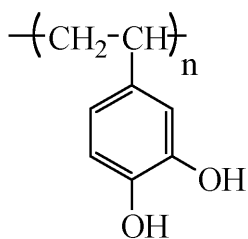
a - (10)



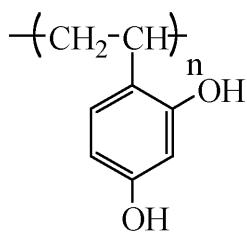
a - (11)



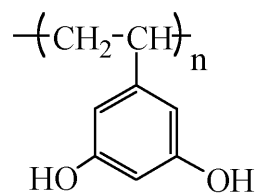
a - (12)



a - (13)



a - (14)



a - (15)

【 0 1 8 3 】

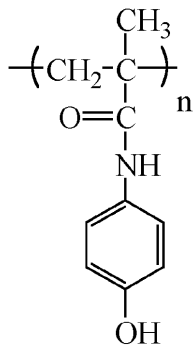
【 化 5 7 】

10

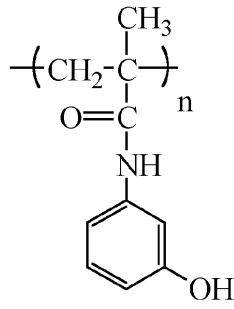
20

30

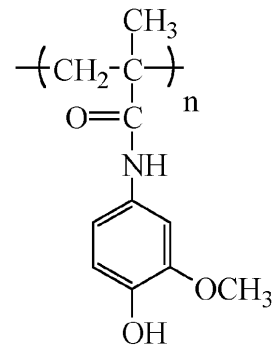
40



a - (16)

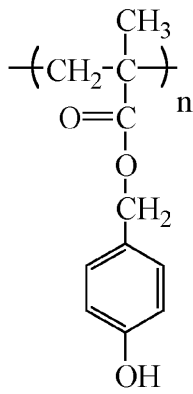


a - (17)

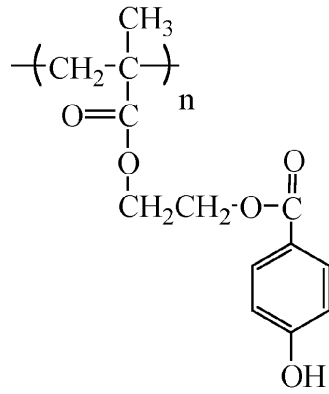


a - (18)

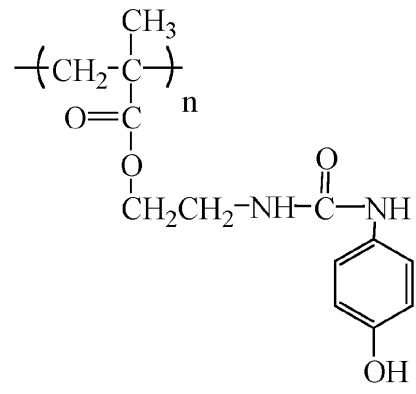
10



a - (19)

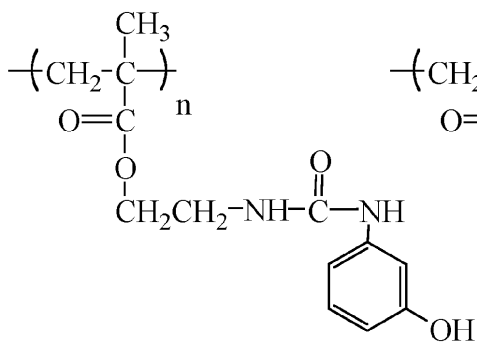


a - (20)

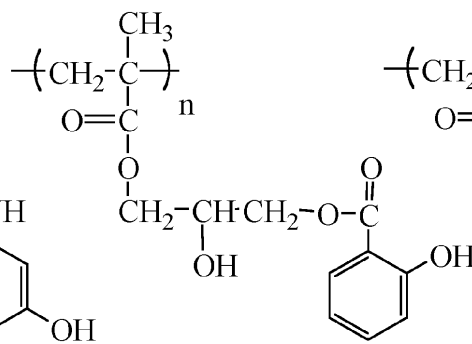


a - (21)

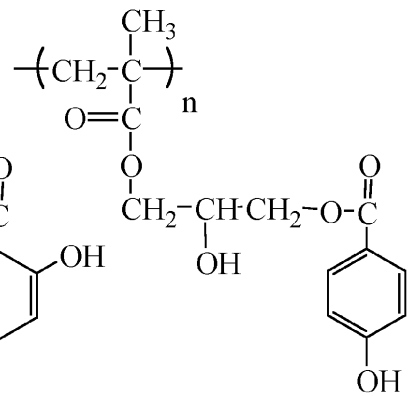
20



a - (22)



a - (23)

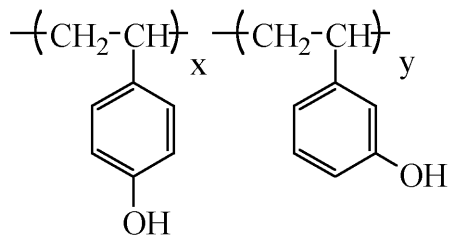


a - (24)

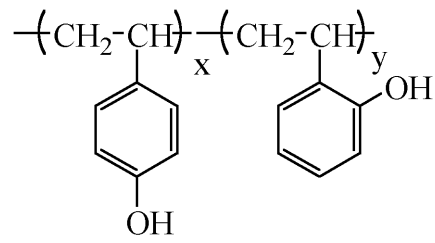
30

【 0 1 8 4 】
【 化 5 8 】

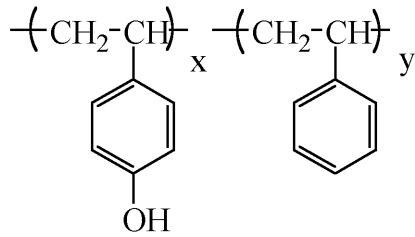
40



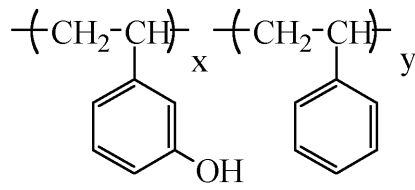
a - (25)



a - (26)

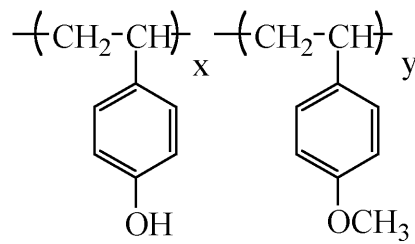


a - (27)

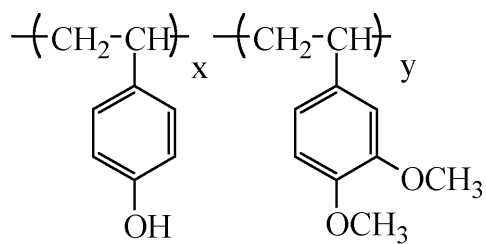


a - (28)

10

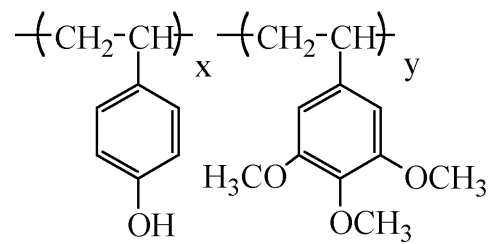


a - (29)

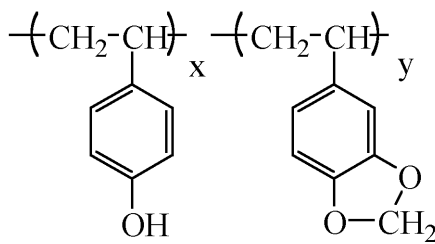


a - (30)

20

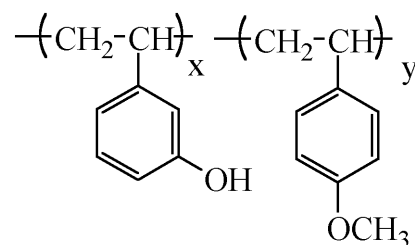


a - (31)

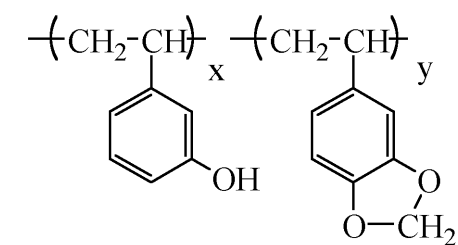


a - (32)

30



a - (33)

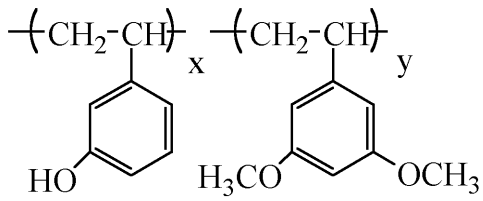


a - (34)

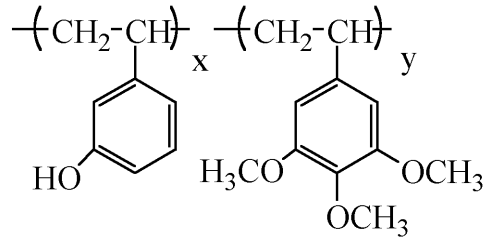
40

【 0 1 8 5 】

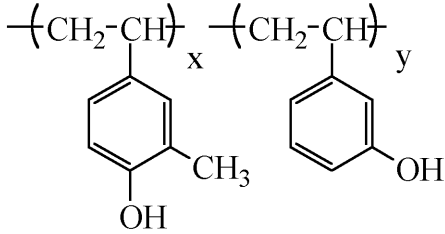
【 化 5 9 】



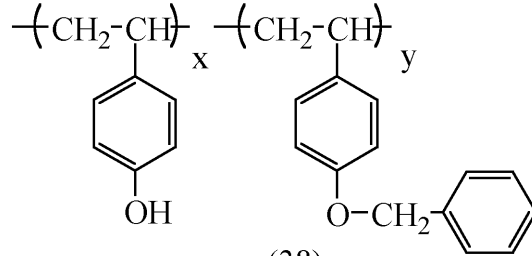
a - (35)



a - (36)

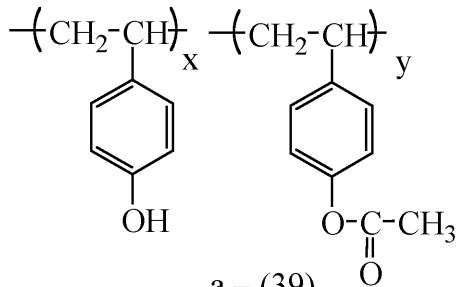


a - (37)

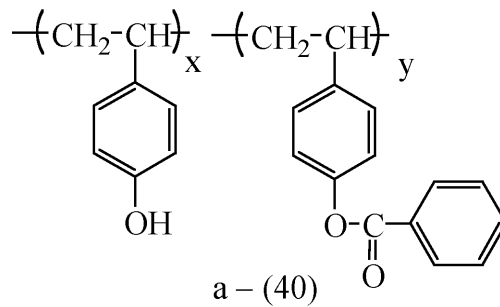


a - (38)

10

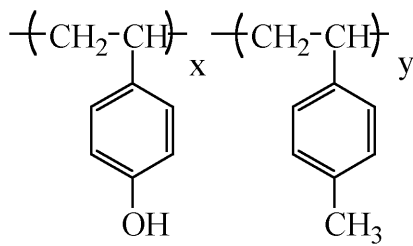


a - (39)

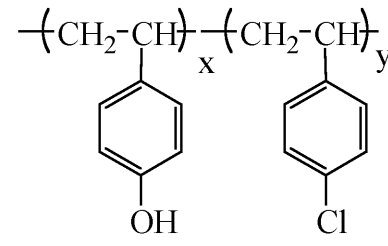


a - (40)

20

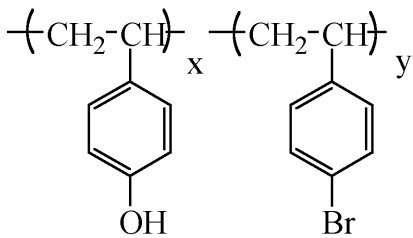


a - (41)

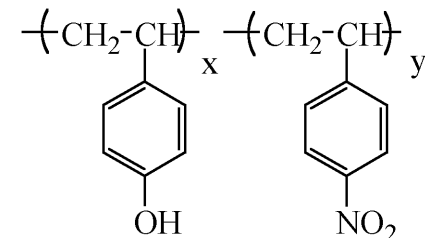


a - (42)

30



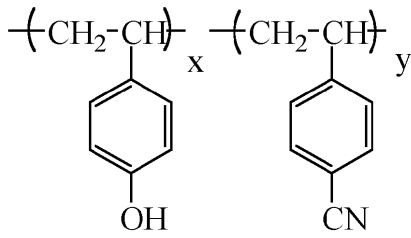
a - (43)



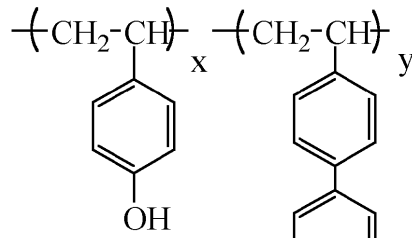
a - (44)

40

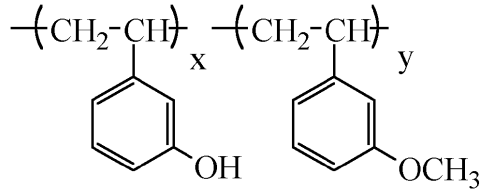
【 0 1 8 6 】
【 化 6 0 】



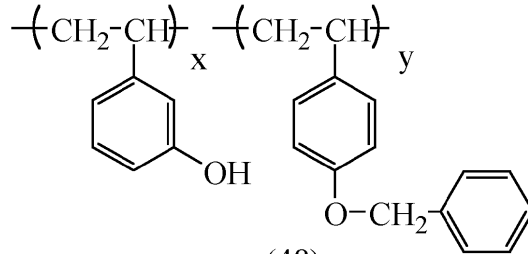
a - (45)



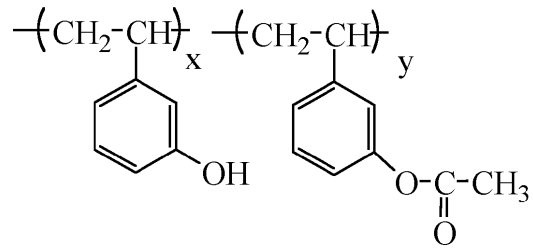
a - (46)



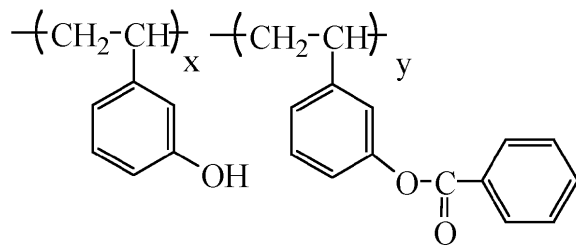
a - (47)



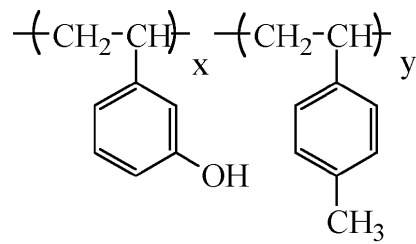
a - (48)



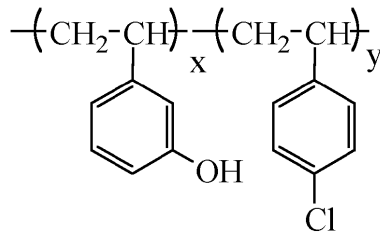
a - (49)



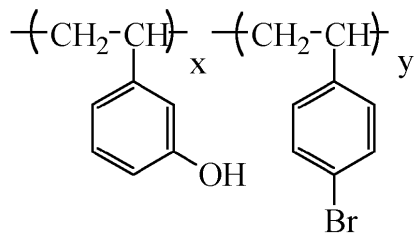
a - (50)



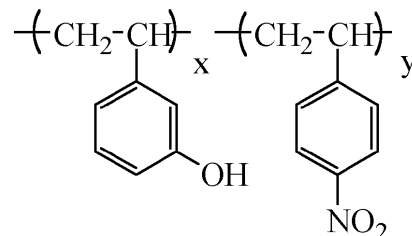
a - (51)



a - (52)



a - (53)



a - (54)

【 0 1 8 7 】

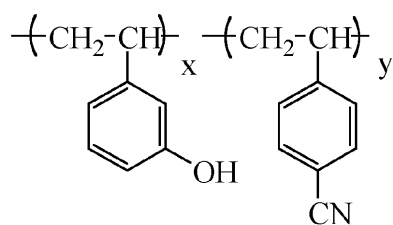
【 化 6 1 】

10

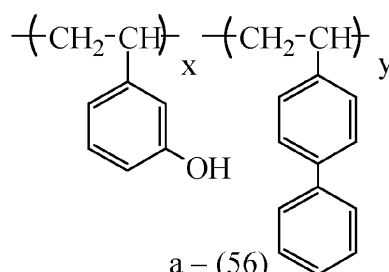
20

30

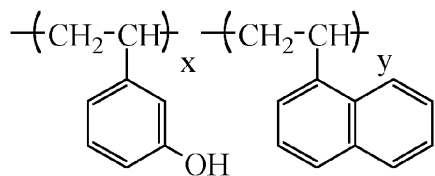
40



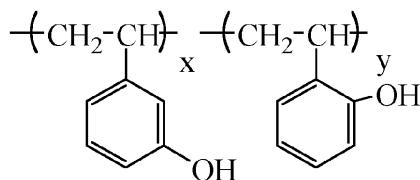
a - (55)



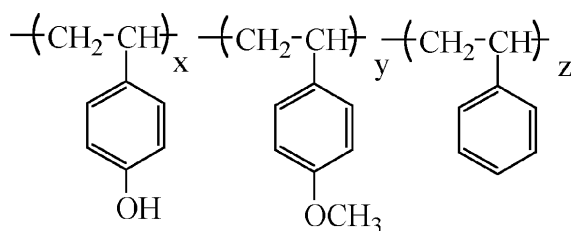
a - (56)



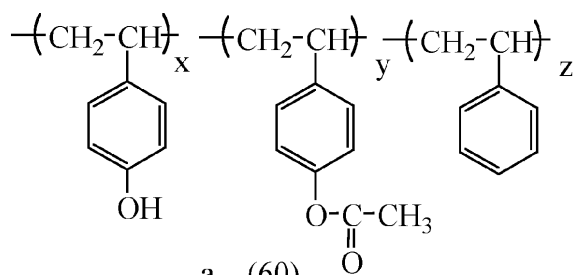
a - (57)



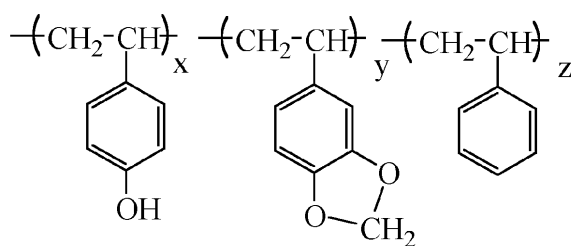
a - (58)



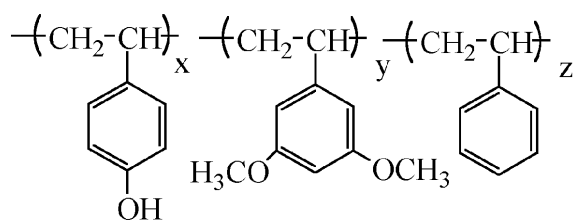
a - (59)



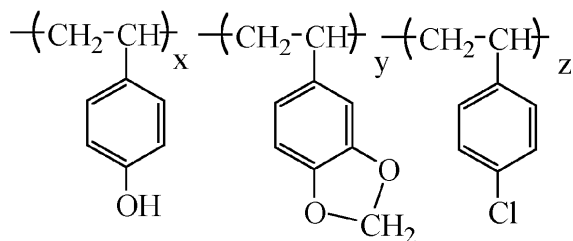
a - (60)



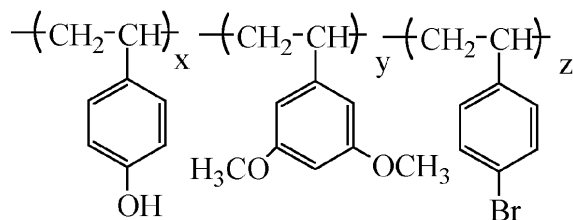
a - (61)



a - (62)



a - (63)



a - (64)

【 0 1 8 8 】

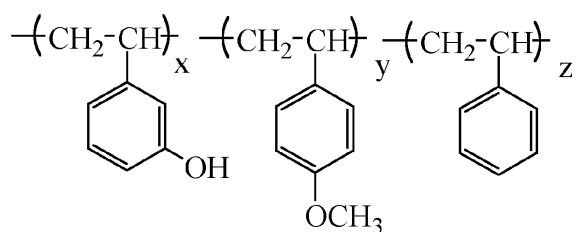
【 化 6 2 】

10

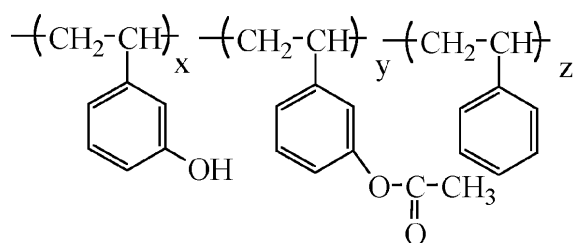
20

30

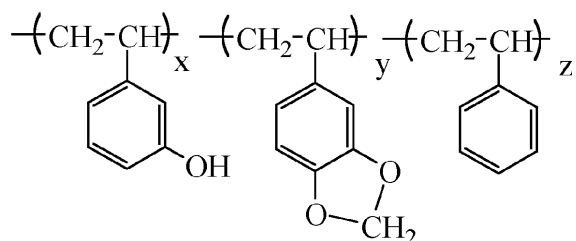
40



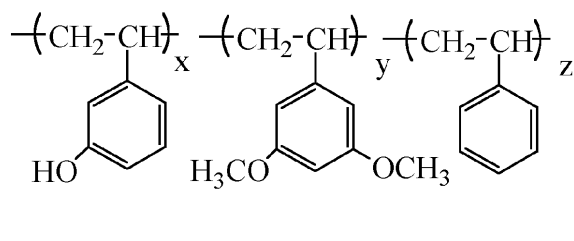
a - (65)



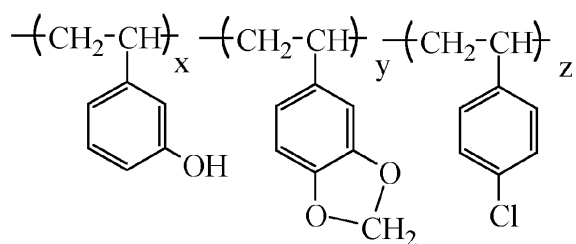
a - (66)



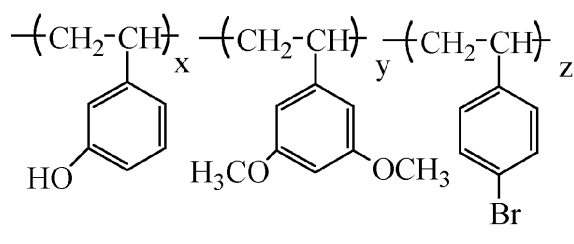
a - (67)



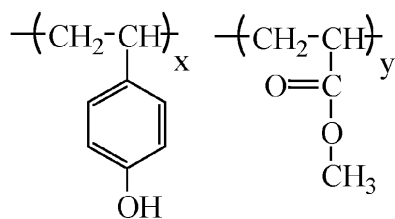
a - (68)



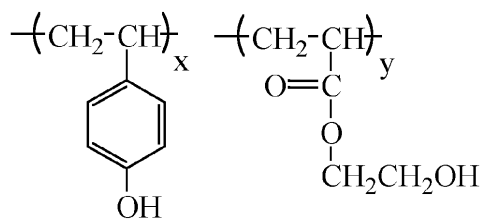
a - (69)



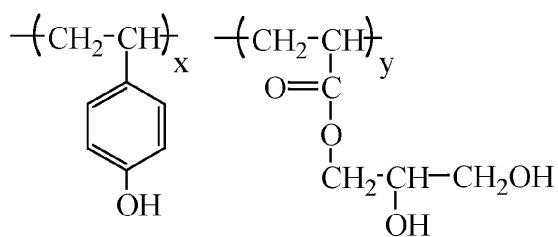
a - (70)



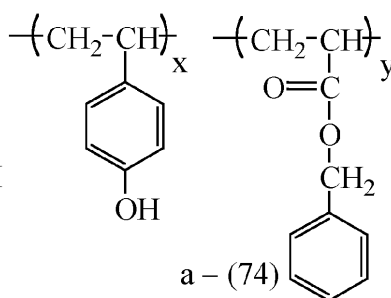
a - (71)



a - (72)



a - (73)



a - (74)

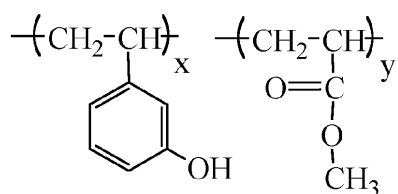
【 0 1 8 9 】
【 化 6 3 】

10

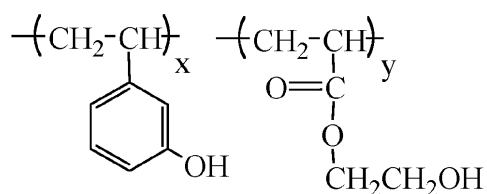
20

30

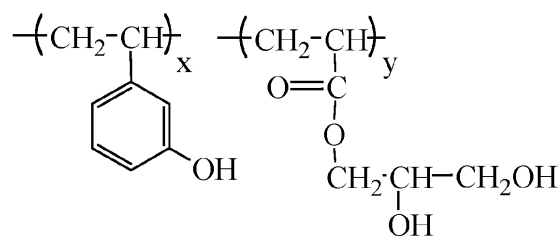
40



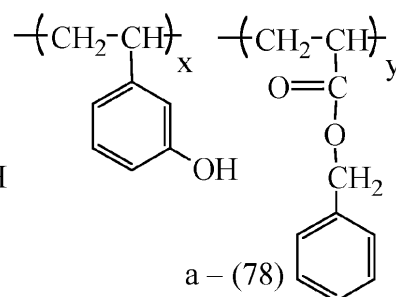
a - (75)



a - (76)

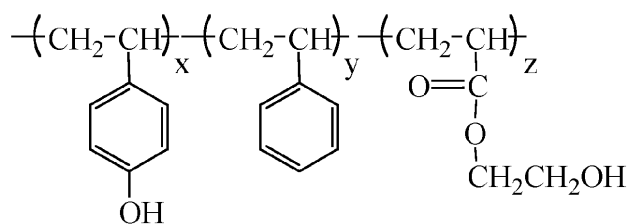


a - (77)

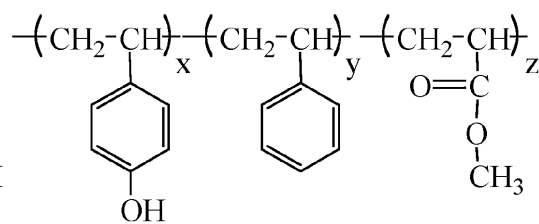


a - (78)

10

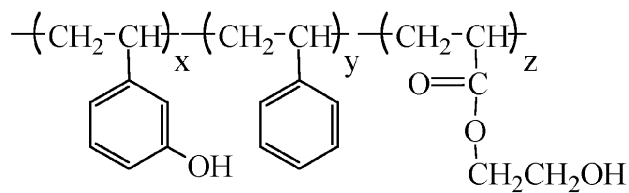


a - (79)

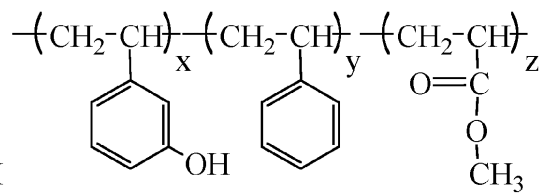


a - (80)

20



a - (81)

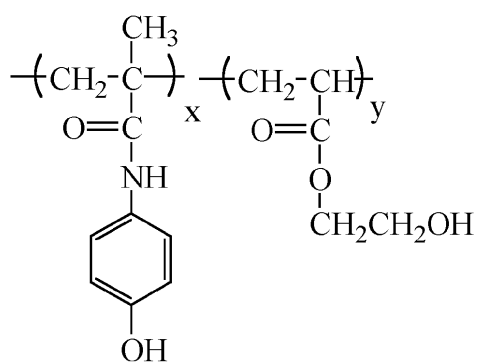


a - (82)

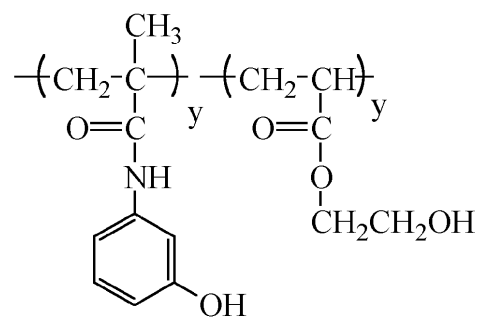
30

【 0 1 9 0 】

【 化 6 4 】

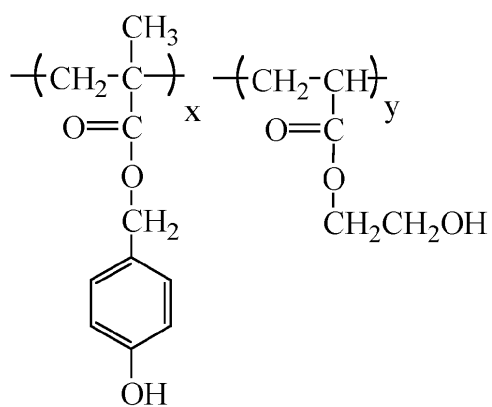


a - (83)

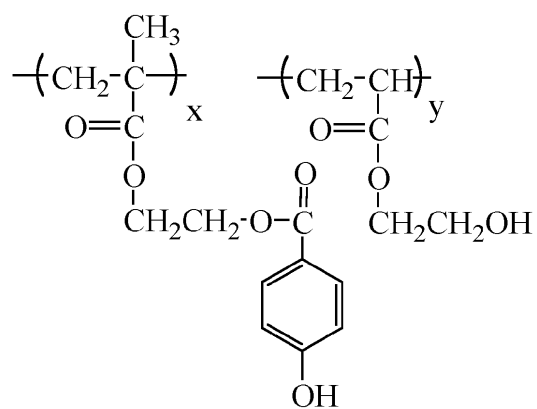


a - (84)

10

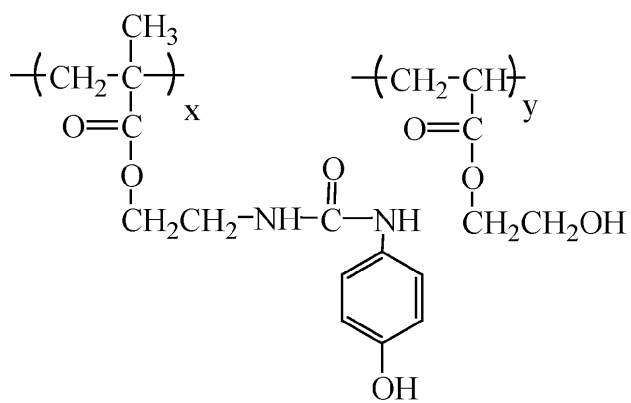


a - (85)

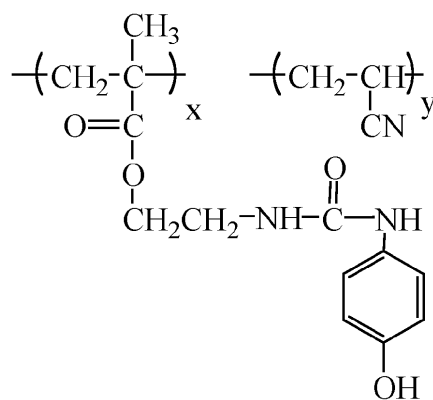


a - (86)

20



a - (87)

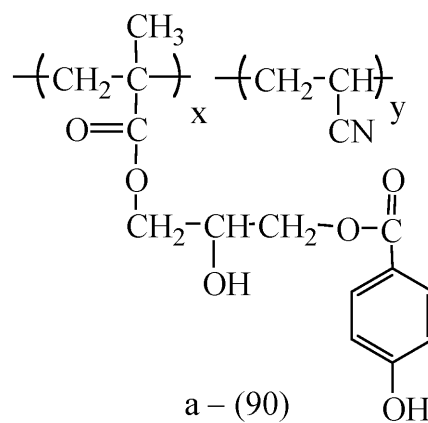
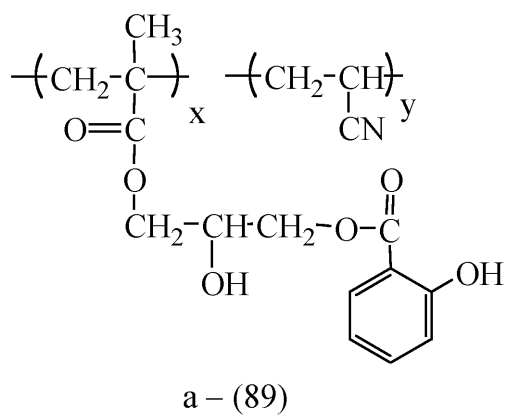


a - (88)

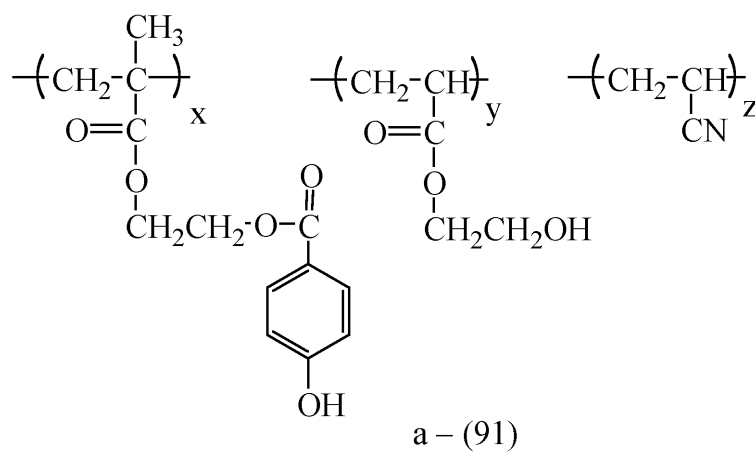
30

【 0 1 9 1 】
【 化 6 5 】

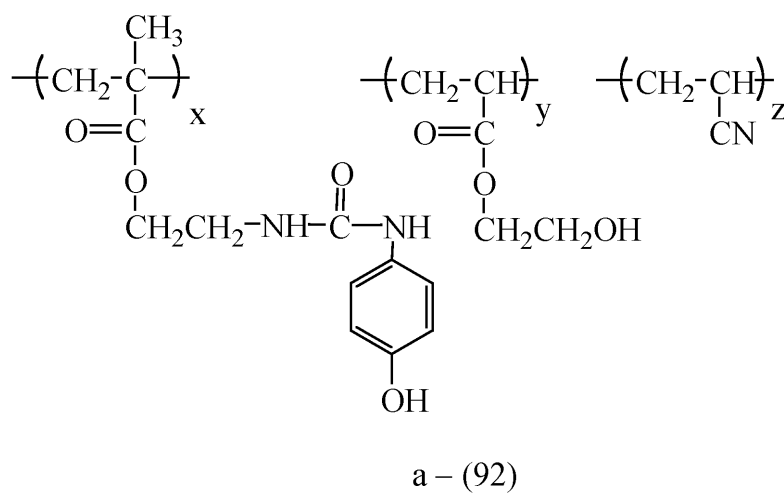
40



10



20

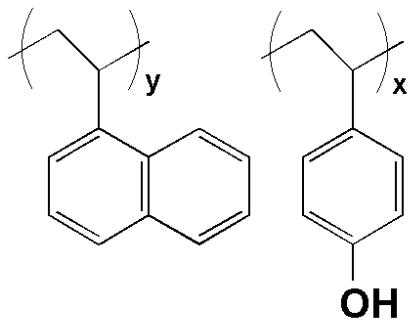


30

40

【 0 1 9 2 】

【 化 6 6 】



(93)

10

【0193】

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。

【0194】

上記 (BN)、好ましくは一般式 (a) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で $1,000 \sim 200,000$ であり、更に好ましくは $3,000 \sim 50,000$ の範囲で使用される。分子量分布は $1 \sim 10$ であり、好ましくは $1 \sim 3$ 、更に好ましくは $1 \sim 1.5$ 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、解像度が高く、レジスト形状が良好で、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

20

一般式 (a) で表される繰り返し構造単位の含有量は、一般式 (a) の繰り返し単位を有する樹脂に対して $5 \sim 100$ モル%、好ましくは $10 \sim 90$ モル%である。

【0195】

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

30

これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0196】

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

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

40

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

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、カルボキシ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。

【0197】

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

50

90重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

【0198】

(C)酸により架橋する化合物((C)成分又は(C)架橋剤ともいう)

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

【0199】

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

(ii)ホルミル基、カルボキシアルキル基等のカルボニル基またはその誘導体；

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

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

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

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

【0200】

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

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

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

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

【0201】

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

【0202】

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

特に好ましい架橋剤 (C1) としては、前記式 (4) ~ (6) で示される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる。

【0203】

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

式 (4) における $R_{6b} \sim R_{9b}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基) 又はアルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば

10

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

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

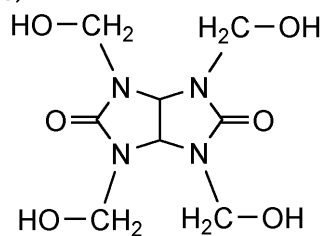
【0204】

式 (4) ~ (6) で表される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

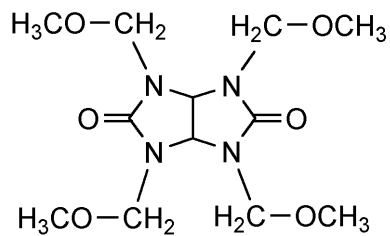
【0205】

【化67】

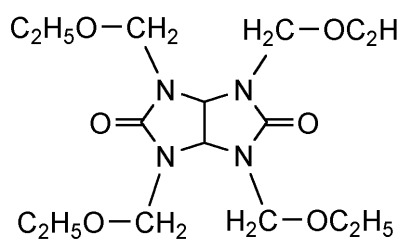
(C-1)



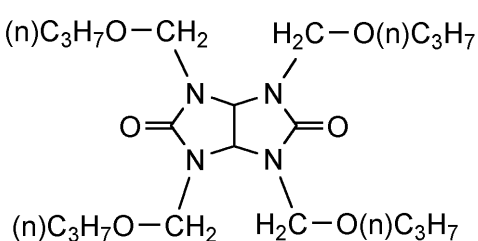
(C-2)



(C-3)

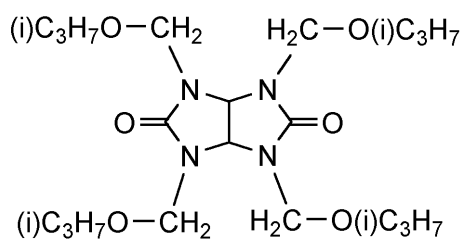


(C-4)

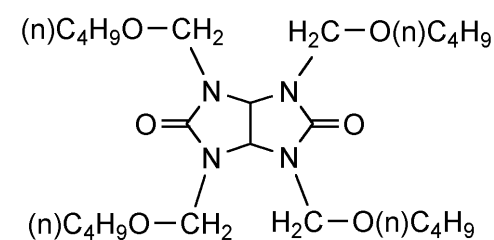


10

(C-5)

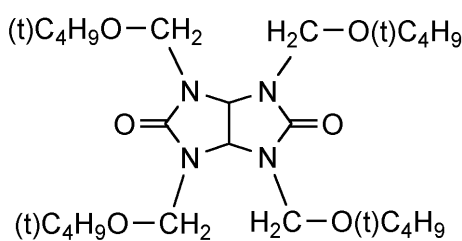


(C-6)

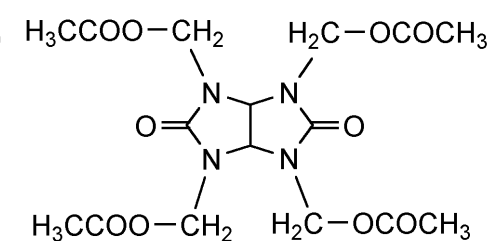


20

(C-7)



(C-8)

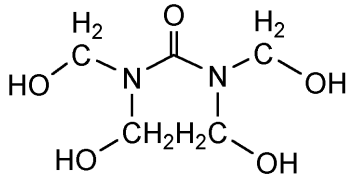


30

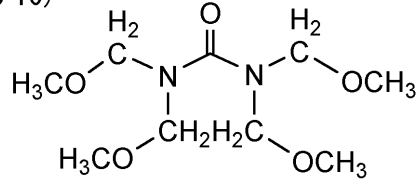
【 0 2 0 6 】

【 化 6 8 】

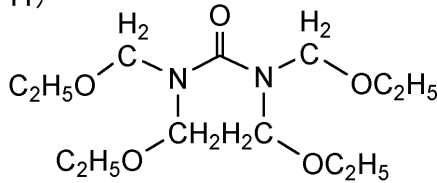
(C-9)



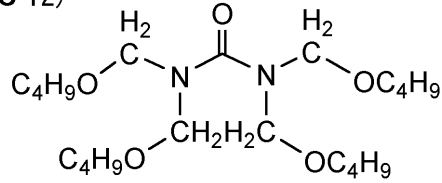
(C-10)



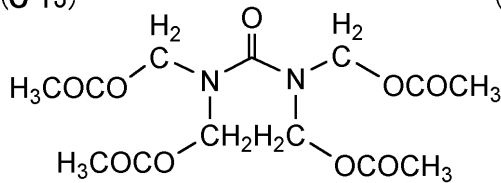
(C-11)



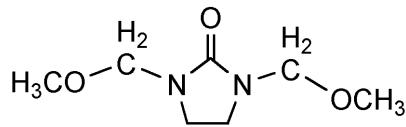
(C-12)



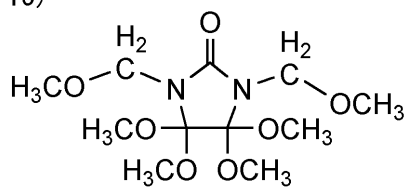
(C-13)



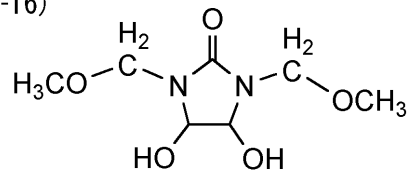
(C-14)



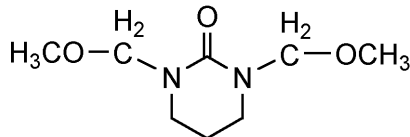
(C-15)



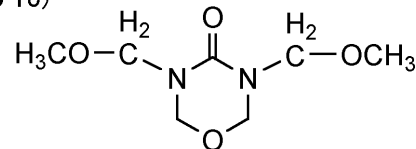
(C-16)



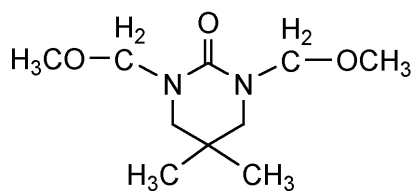
(C-17)



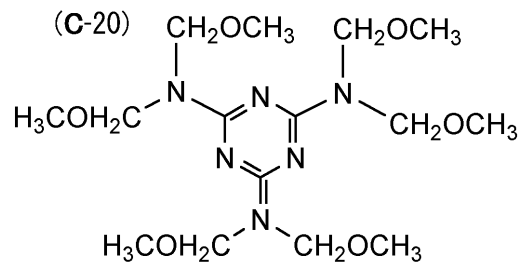
(C-18)



(C-19)



(C-20)



【 0 2 0 7 】

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

【 0 2 0 8 】

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

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

10

20

30

40

50

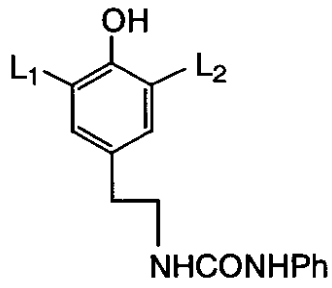
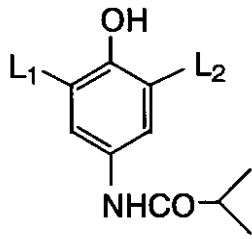
ドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

【0209】

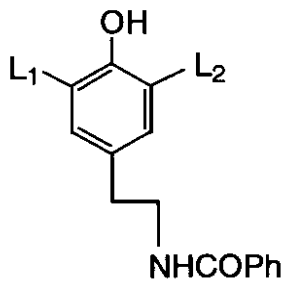
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピルオキシ基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0210】

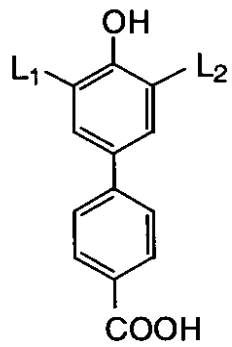
【化69】



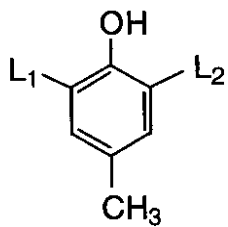
10



20



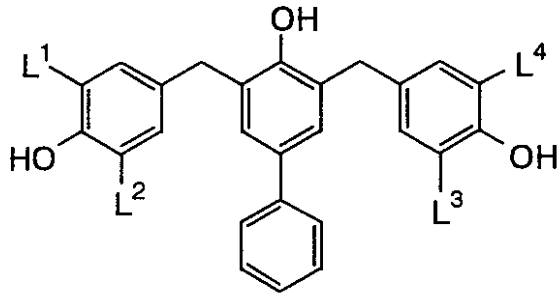
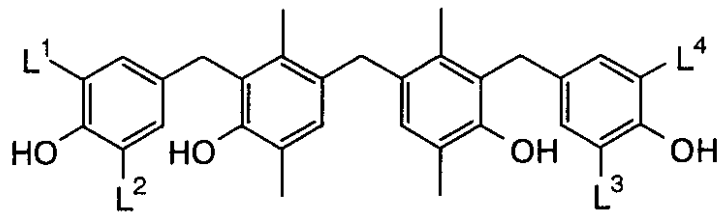
30



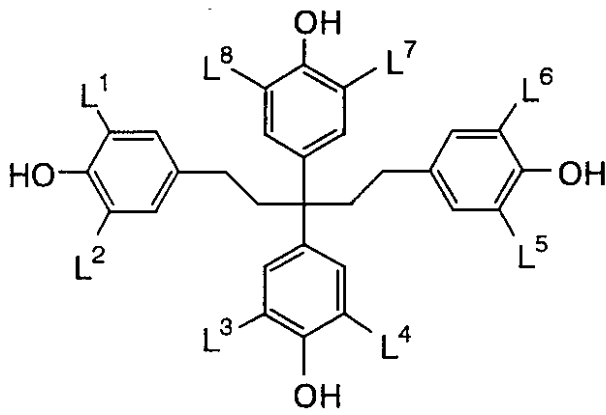
40

【 0 2 1 1 】

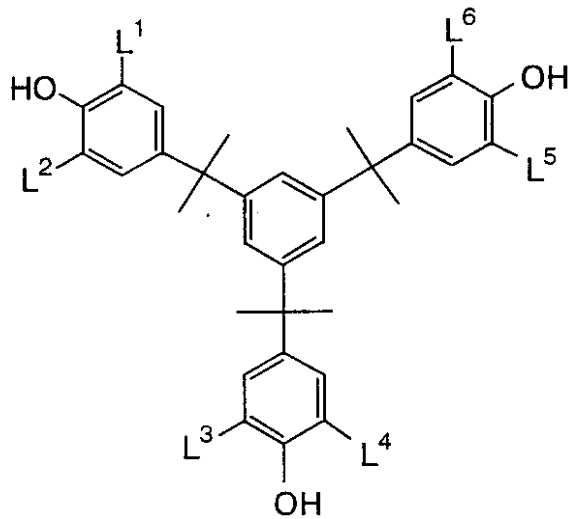
【 化 7 0 】



10



20

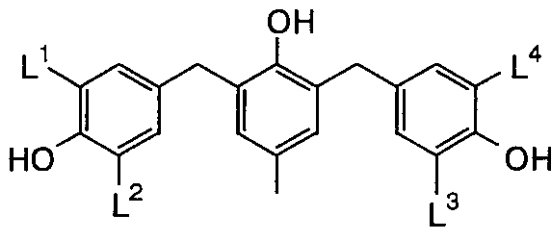
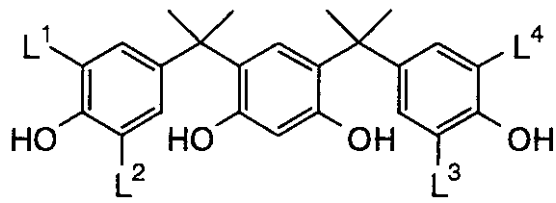


30

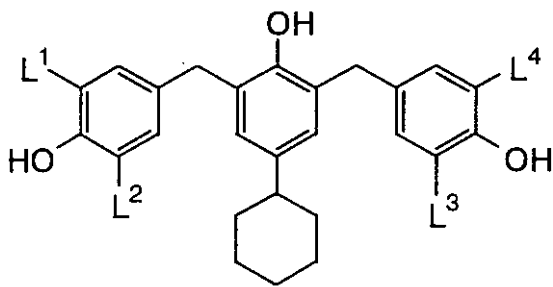
40

【 0 2 1 2 】

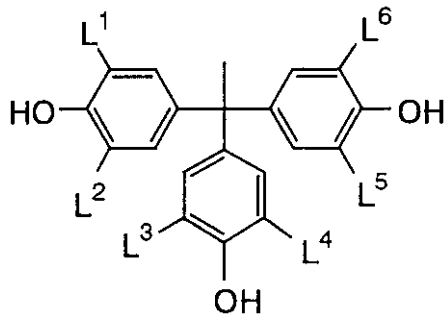
【 化 7 1 】



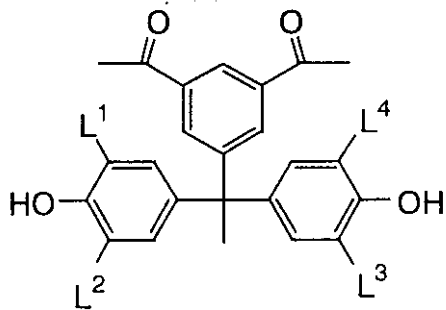
10



20



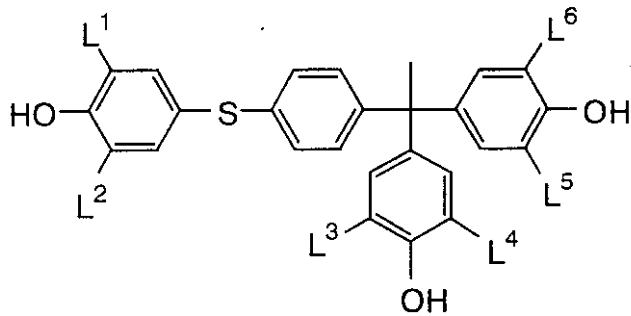
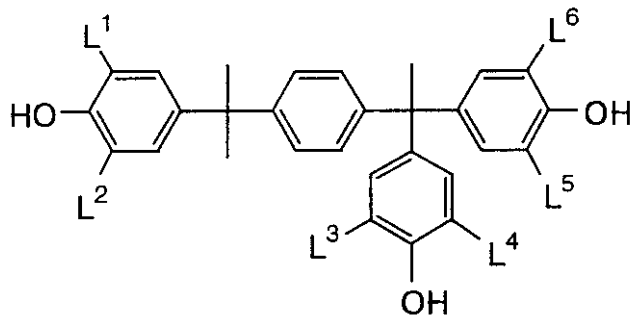
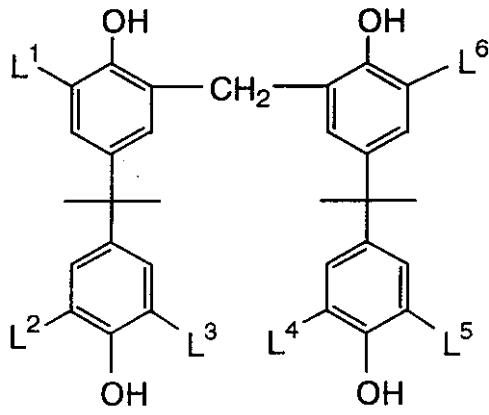
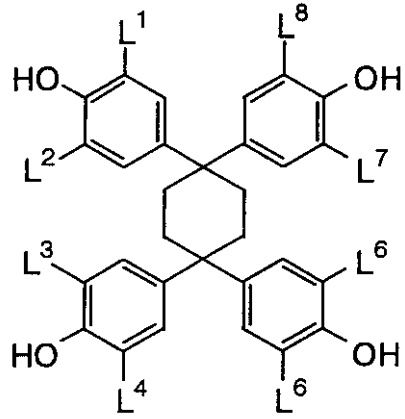
30



40

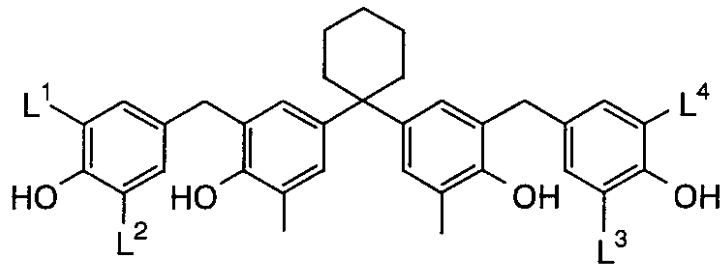
【 0 2 1 3 】

【 化 7 2 】

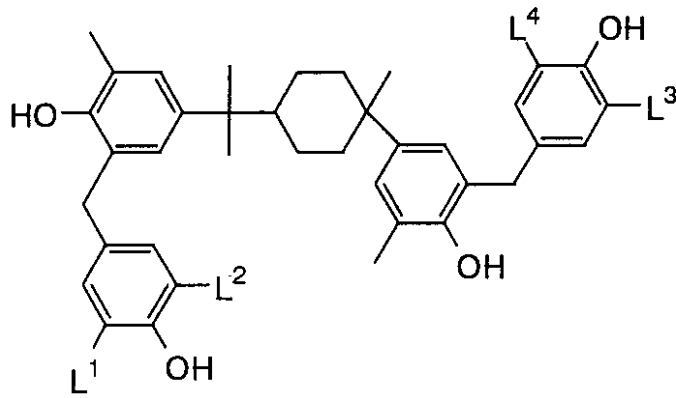


【 0 2 1 4 】

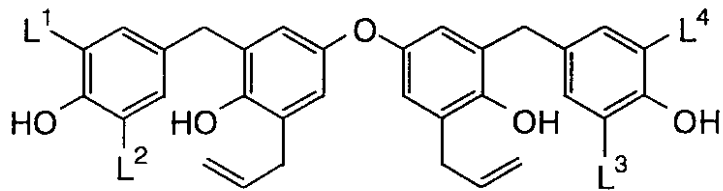
【 化 7 3 】



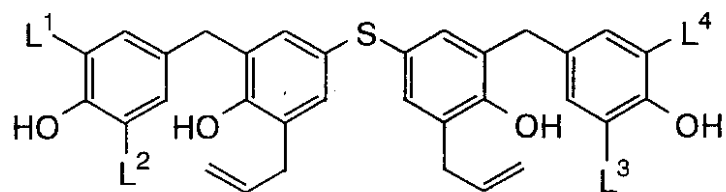
10



20

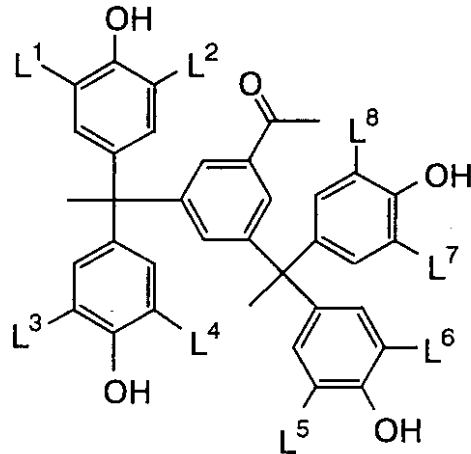
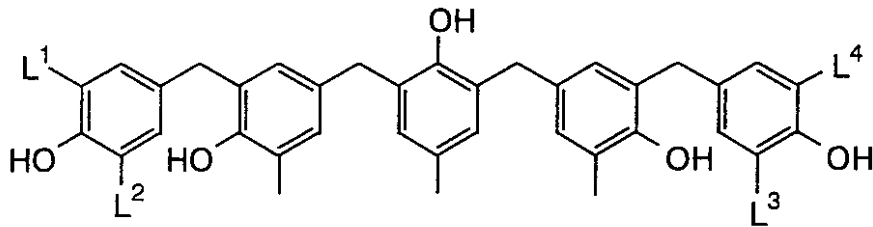


30



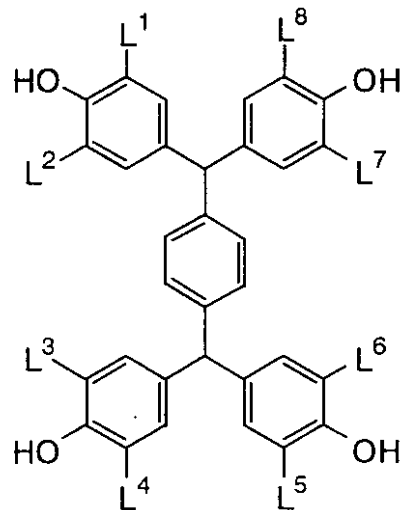
【 0 2 1 5 】

【 化 7 4 】



10

20



30

【0216】

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

40

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

【0217】

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

【 0 2 1 8 】

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

【 0 2 1 9 】

本発明において架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3 ~ 70 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の安定性の点で余り好ましくない。

【 0 2 2 0 】

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

【 0 2 2 1 】

本発明のレジスト組成物に使用されるその他の成分

本発明のレジスト組成物には必要に応じて、さらに、有機塩基性化合物、染料、溶剤、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤、その他の界面活性剤などを含有させることができる。

【 0 2 2 2 】

有機塩基性化合物

本発明で用いる有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い有機塩基性化合物が好ましい。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

含窒素塩基性化合物の好ましい化学的環境として、下記式(A) ~ (E)の構造を挙げるることができる。

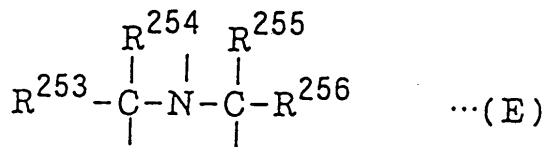
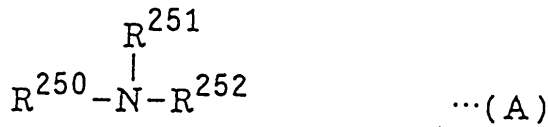
【 0 2 2 3 】

【 化 7 5 】

10

20

30



【0224】

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。

【0225】

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

【0226】

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、

10

20

30

40

50

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、

【0227】

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

10

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0228】

酸発生剤と有機塩基性化合物のポジ型レジスト組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300であることが好ましい。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

【0229】

有機塩基性化合物の使用量は、ネガ型レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.01 ~ 5質量%である。

20

【0230】

染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0231】

30

溶剤

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 ϵ -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、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

40

特に好ましい溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテルの混合溶剤である。

【0232】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

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

本発明のレジスト組成物がフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することによ

50

り、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10

使用できる市販のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0233】

20

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

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

30

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

40

【0234】

50

フッ素系及びノ又はシリコン系界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0235】

その他の界面活性剤

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

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

【0236】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のレジスト組成物をスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、次に所定のマスクを通して露光し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0237】

ここで、露光光としては、電子線、EUV（extreme ultraviolet）及びX線を挙げることができる。

【0238】

本発明においては、必要により、公知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。更にレジスト層の上に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0239】

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。

【0240】

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

【0241】

本発明の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

10

20

30

40

50

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

10

【0242】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0243】

実験例（還元電位の測定）

酸発生剤の還元電位はサイクリックボルタモメトリー法により測定した。

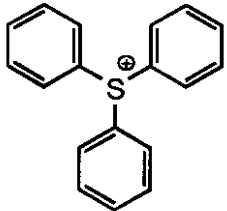
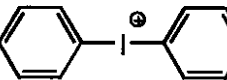
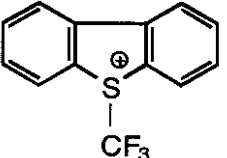
即ち、表1～2記載の酸発生剤をアルゴン下で蒸留したアセトニトリルに溶解させて1 mM溶液として測定に用いた。支持電解質としてテトラブチルアンモニウムパークロレートの0.1 M溶液を使用した。電極としては、作用電極にはヤナコ機器開発（株）のMP-2を、対極にはヤナコ機器開発（株）のC-2Uを、参照電極にはAg/AgClを用い、23.5にて測定した。走査速度は50 mV/cm²とした。酸発生剤は還元により分解してしまうため不可逆であり、還元ピークのみ観察された。

20

【0244】

【表1】

表1

構造	還元電位 (vs SCE)
 $C_4F_9SO_3^{\ominus}$	-1.14V
 $C_4F_9SO_3^{\ominus}$	-0.78V
 $C_4F_9SO_3^{\ominus}$	-0.61V

30

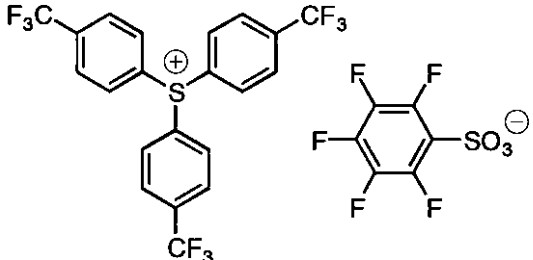
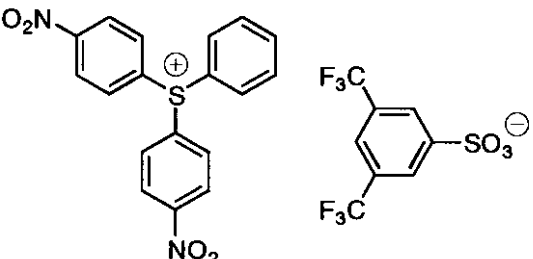
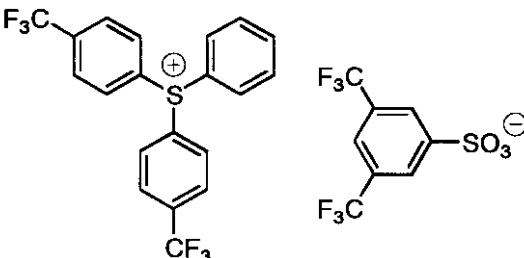
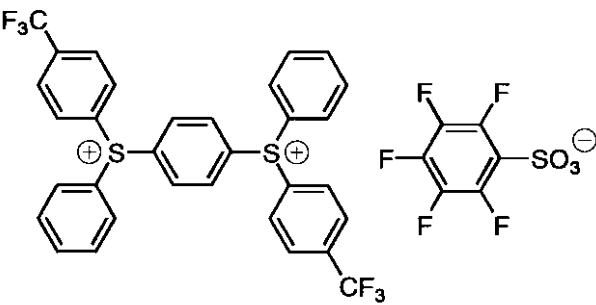
40

【0245】

50

【表 2】

表 2

構造	還元電位
A1-16 	-0.74V
A1-17 	-0.68V
A1-18 	-0.77V
A1-19 	-0.64V

【0246】

(1) 化合物(A1)の合成

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

A1-2~A1-15も同様の方法を用いて合成できる。

【0247】

(2) 化合物(A2)の合成

(2-1) ペンタフルオ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

ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解さ

10

20

30

40

50

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。

【0248】

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

10

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

【0249】

(2-3)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

20

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

30

【0250】

(3)酸分解性樹脂(BP)の合成

(3-1)樹脂(B-21)の合成

p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)及びメタクリル酸t-ブチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。

これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸t-ブチル)共重合体を得た。

40

【0251】

(3-2)樹脂(B-3)の合成

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)10gをピリジン50mlに溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ-t-ブチル3.63gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L/濃塩酸20gの溶液に滴下した。析出した

50

粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂 (B - 3) が得られた。

【 0 2 5 2 】

(3 - 3) 樹脂 (B - 3 2) の合成

p - シクロヘキシルフェノール 8 3 . 1 g (0 . 5 モル) を 3 0 0 m l のトルエンに溶解し、次いで 2 - クロロエチルビニルエーテル 1 5 0 g、水酸化ナトリウム 2 5 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 5 g、トリエチルアミン 6 0 g を加えて 1 2 0 °C で 5 時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると 4 - シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (日本曹達社製 V P - 8 0 0 0) 2 0 g , 4 - シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル 6 . 5 g を T H F 8 0 m l に溶解し、これに p - トルエンスルホン酸 0 . 0 1 g を添加して室温で 1 8 時間反応させた。反応液を蒸留水 5 L に激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥すると樹脂 (B - 3 2) が得られた。

【 0 2 5 3 】

他の樹脂も同様の方法により合成した。以下の実施例で使用された樹脂の重量平均分子量、繰り返し単位のモル比は以下の通りである。

樹脂	重量平均分子量	繰り返し単位のモル比*
(B - 3)	8 5 0 0	2 5 / 7 5
(B - 4)	8 5 0 0	2 5 / 7 5
(B - 2 1)	1 2 0 0 0	6 5 / 3 5
(B - 2 6)	1 1 5 0 0	1 5 / 6 0 / 2 5
(B - 2 8)	1 5 0 0 0	7 8 / 2 2
(B - 3 0)	8 0 0 0	8 0 / 2 0
(B - 3 1)	1 5 0 0 0	6 5 / 1 0 / 2 5
(B - 3 2)	1 2 0 0 0	8 2 / 1 8

* 先に例示した樹脂構造における括弧部分の各繰り返し単位の左から順

【 0 2 6 3 】

実施例 1 ~ 7、1 6 ~ 1 8 及び比較例 1 ~ 5

(1) レジスト組成物の塗設

表 3 に示す各成分を以下の添加量で溶剤総量 2 6 . 0 g に溶解し、レジスト組成物の溶液を調製した。表 3 において、各成分について複数使用の場合の比は質量比である。

酸分解性樹脂 (B P)	2 . 0 g
酸発生剤	0 . 2 0 g
必要に応じて塩基性化合物	0 . 0 0 4 0 g
必要に応じて界面活性剤	0 . 0 0 2 0 g

得られた各溶液を 0 . 1 μ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を 6 インチシリコンウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用いて塗布し、1 1 0 °C、9 0 秒ベークして膜厚 0 . 3 0 μ m の均一膜を得た。

【 0 2 6 4 】

【表 3】

表 3

実施例	(B P) 樹脂成分	酸発生剤	溶剤	塩基性 化合物	界面 活性剤
1(19)	B-4	A1-3/I-1=4/6	S1/S3/S8=80/15/5	(4)	W1
2(20)	B-32	A1-4/I-9=2/3	S1/S6=80/20	(4)	W1
3(21)	B-26	A1-15/I-18=2/1	S1/S7=75/25	(9)	W1
4(22)	B-21	A1-13/II-1=1/1	S1/S6/S10=85/20/15	(1)	W5
5(23)	B-30	A1-7/I-20=1/1	S1/S9=90/10	(2)	W1
6(24)	B-31	A1-12/II-4f=3/1	S1/S11=80/20	(6)	W2
7(25)	B-3	A1-4/II-5C=3/1	S1/S3/S8=75/20/5	(9)	W1
16(34)	B-4	A1-16/I-1=8/2	S1	(4)	W1
17(35)	B-4	A1-17/I-1=8/2	S1	(4)	W1
18(36)	B-4	A1-19/I-1=8/2	S1	(4)	W1
比較例	(B P) 樹脂成分	酸発生剤	溶剤	塩基性 化合物	界面 活性剤
1(6)	B-4	I-1	S3	(4)	W1
2(7)	B-32	I-9	S5	(4)	W1
3(8)	B-26	I-18	S1	(9)	W1
4(9)	B-21	II-1	S1	(1)	W5
5(10)	B-31	II-1	S5	(6)	W1

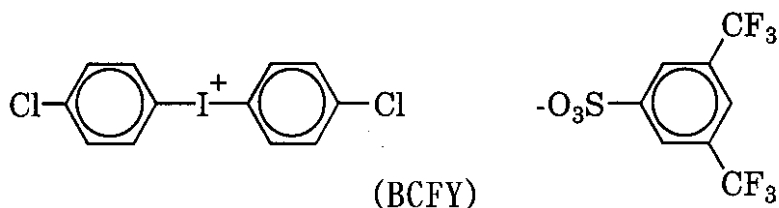
【 0 2 6 5 】

表 3 において使用した略号は下記の内容を示す。

酸発生剤は以下の通りである。

【 0 2 6 6 】

【 化 7 9 】



【 0 2 6 7 】

有機塩基性化合物は以下のとおりである。

(1) 1 , 8 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、

(2) 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン、

(3) 4 - ジメチルアミノピリジン、

(4) 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール、

(5) ピペラジン、

(6) 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、

(7) 1 , 5 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、

(8) ヘキサメチレンテトラミン、

(9) CHMETU、

(1 0) フェニルグアニジン、

10

20

30

40

50

【0268】

界面活性剤は以下のとおりである。

- W1：メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）、
 W2：メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコン系）、
 W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）、
 W4：ポリオキシエチレンフェニルエーテル、
 W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）、

【0269】

溶剤は以下のとおりである。

- S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
 S2：プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、
 S3：乳酸エチル、
 S4：酢酸ブチル、
 S5：2-ヘプタノン、
 S6：プロピレングリコールモノメチルエーテル、
 S7：エトキシエチルプロピオネート、
 S8： γ -ブチロラクトン、
 S9：エチレンカーボネート、
 S10：プロピレンカーボネート、
 S11：シクロヘキサノン

10

【0270】

(2)レジストパターンの作成とその評価

このレジスト膜に、電子線描画装置（日立製HL750、加速電圧50KeV）を用いて電子線照射を行った。照射後に110、90秒ベークし、2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

【0271】

(2-1)感度

0.15 μ mライン（ライン：スペース=1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

30

(2-2)解像力

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

(2-3)パターン形状

上記の感度を示す照射量における0.14 μ mラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

評価結果を表4に示す。

【0272】

【表4】

40

表4 (電子線露光評価(50KeV))

実施例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
1	0.060	3.0	矩形
2	0.060	3.0	矩形
3	0.065	3.0	矩形
4	0.060	3.0	矩形
5	0.065	3.0	矩形
6	0.070	2.5	矩形
7	0.075	2.5	矩形
16	0.065	2.0	矩形
17	0.070	2.5	矩形
18	0.065	2.5	矩形
比較例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
1	0.12	9.0	ラウンドトップ
2	0.12	9.5	ラウンドトップ
3	0.12	8.5	ラウンドトップ
4	0.13	8.5	ラウンドトップ
5	0.13	9.5	ラウンドトップ

10

20

【0273】

実施例19~25、34~36、及び比較例6~10

表3に示した化合物を用いて、実施例1と同様にしてレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を6インチシリコンウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、110、90秒ベークして膜厚0.30 μm の均一膜を得た。

30

このレジスト膜に、電子線描画装置(日立製HL750、加速電圧100KeV)電子線照射を行った。露光後の処理、パターンの評価は実施例1と同様に行った。

評価結果を表5に示す。

【0274】

【表5】

表5 (電子線露光評価(100KeV))

実施例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
19	0.050	6.0	矩形
20	0.050	5.0	矩形
21	0.055	6.0	矩形
22	0.055	6.0	矩形
23	0.055	6.0	矩形
24	0.050	5.0	矩形
25	0.050	5.0	矩形
34	0.050	5.5	矩形
35	0.050	5.5	矩形
36	0.055	6.0	矩形
比較例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
6	0.11	13.0	ラウンドトップ
7	0.11	13.0	ラウンドトップ
8	0.11	13.0	ラウンドトップ
9	0.12	14.0	ラウンドトップ
10	0.12	15.0	ラウンドトップ

【0275】

表4及び表5から、本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力に優れ、パターン形状にも優れていることが明らかである。

【0291】

実施例54、55及び比較例16

上記実施例1、2及び比較例1の各レジスト組成物を用い、それぞれ実施例1、2及び比較例1と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は $0.25\mu\text{m}$ とした。得られたレジスト膜にEUV光(波長 13nm)を用いて、露光量を $0\sim 5.0\text{mJ}$ の範囲で 0.5mJ づつ変えながら面露光を行い、さらに 110 、 90 秒ベークした。その後 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また、感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト(値)を算出した。値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

結果を表8に示す。

【0292】

【表8】

表8

実施例	組成	感度 (mJ/cm^2)	γ 値
実施例54	実施例1に同じ	3.0	9.5
実施例55	実施例2に同じ	2.0	10.5
比較例16	比較例1に同じ	>5.0	6.5

【0293】

表 8 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れていることがわかる。

【 0 2 9 4 】

【発明の効果】

本発明により、感度、解像力に優れ、しかも矩形なプロファイル、溶解コントラスト、エッジラフネスに優れた電子線、EUV又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/092559(WO, A1)

特開2001-075283(JP, A)

特開2000-258902(JP, A)

特開2002-023353(JP, A)

特開2001-235869(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42