

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4007569号  
(P4007569)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int.C1.

F 1

<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/039	601
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	503A
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/30	502R

請求項の数 7 (全 119 頁)

(21) 出願番号

特願平11-252141

(22) 出願日

平成11年9月6日(1999.9.6)

(65) 公開番号

特開2001-75283 (P2001-75283A)

(43) 公開日

平成13年3月23日(2001.3.23)

審査請求日

平成16年11月5日(2004.11.5)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型電子線又はX線レジスト組成物

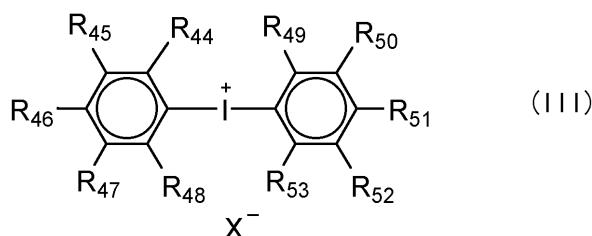
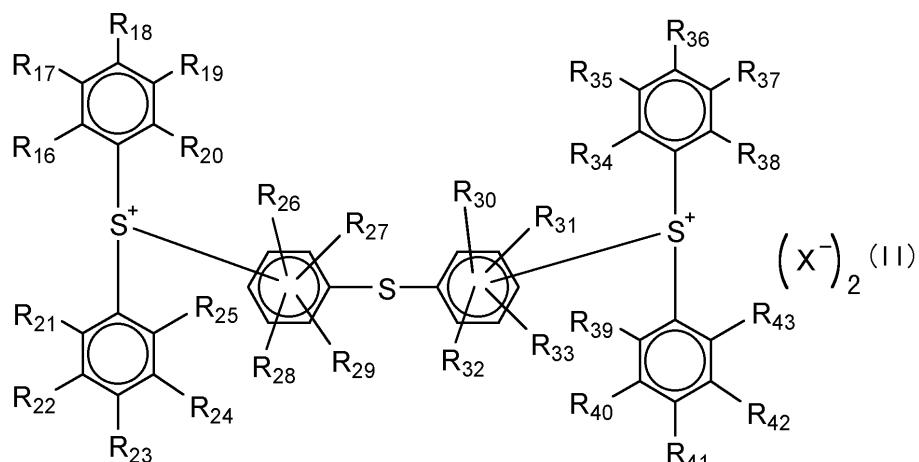
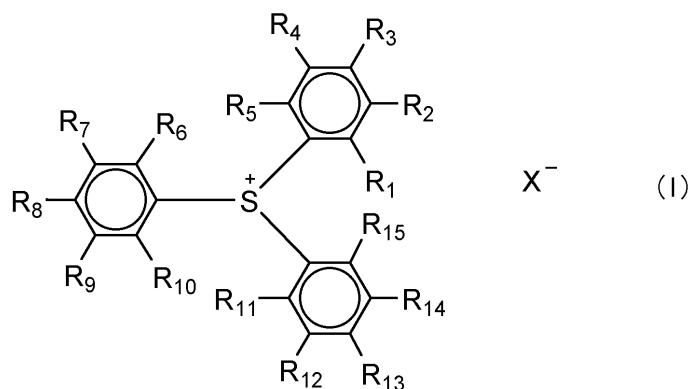
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、及び

(b) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有し、(a) オニウム塩が、下記一般式(I)～(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【化1】



(式中 R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub> のうち少なくとも 1 つは、電子求引性基を表す。残りの R<sub>1</sub> ~ R<sub>53</sub> は、同一又は異なって水素原子、分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基、分岐状あるいは環状となつてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -S-R<sub>54</sub> 基を表す。R<sub>54</sub> は分岐状あるいは環状となつてもよいアルキル基又はアリール基を表す。また、R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub> のうち、2 つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される 1 種又は 2 種以上を含む環を形成してもよい。)

X- は、

少なくとも 1 個のフッ素原子、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になつてもよいアルキル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になつてもよいアルコキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシリル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、

40

50

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び  
少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基から選択された少な  
くとも 1 種を有する、ベンゼンスルホン酸のアニオンを表す。)

## 【請求項 2】

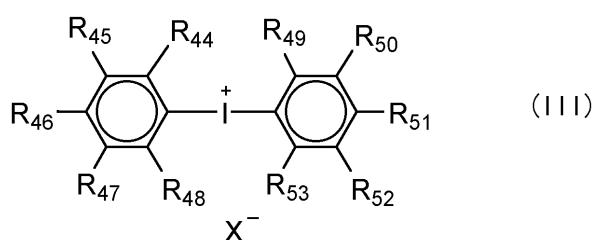
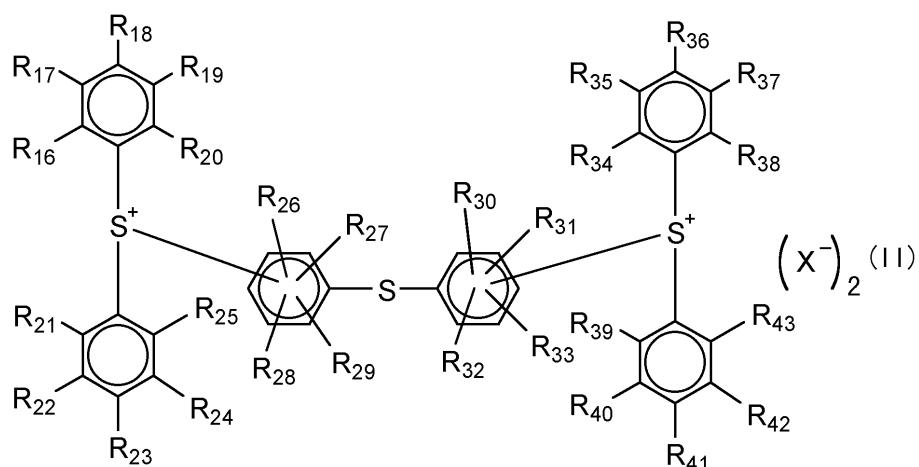
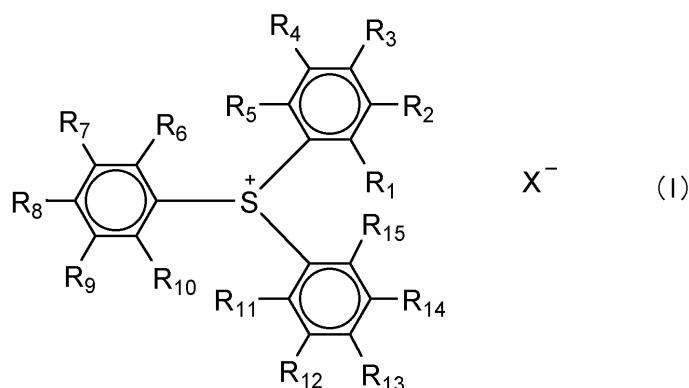
(a) 電子線又は X 線の照射により酸を発生し、カチオン部位の換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、

(b) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び

(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が、酸の作用により増大する、分子量 3000 以下の低分子溶解阻止化合物

を含有し、(a) オニウム塩が、下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物からな  
る群から選択される少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とするポジ型電子線又は X  
線レジスト組成物。

## 【化 1】



(式中 R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub> のうち少なくとも 1 つは、電子求引性基を表す。残りの R<sub>1</sub> ~ R<sub>53</sub> は、同一又は異なって、水素原子、分岐状あるいは環状となつてもよいアルキル基、分岐状あるいは環状となつてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -S-R<sub>54</sub> 基を表す。R<sub>54</sub> は

10

20

30

40

50

分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基又はアリール基を表す。また、R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>～R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>～R<sub>53</sub>のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

X<sup>-</sup>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、分岐状あるいは環状になってもよいアルキル基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になってもよいアルコキシ基、

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシリル基、

10

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

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキカルボニル基から選択された少なくとも1種を有する、ベンゼンスルホン酸のアニオンを表す。)

### 【請求項3】

(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、

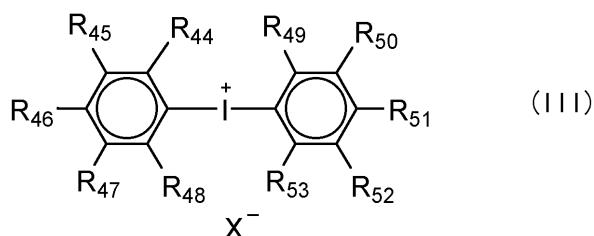
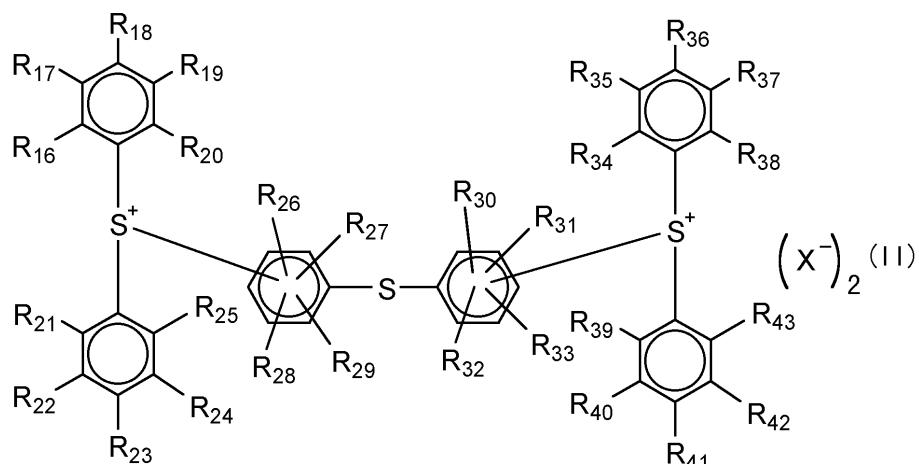
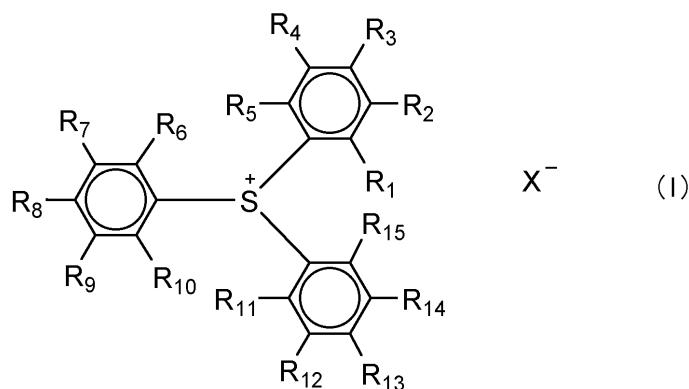
(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が、酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び

20

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

を含有し、(a)オニウム塩が、下記一般式(I)～(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【化1】



(式中 R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub> のうち少なくとも 1 つ、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub> のうち少なくとも 1 つは、電子求引性基を表す。残りの R<sub>1</sub> ~ R<sub>53</sub> は、同一又は異なって水素原子、分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基、分岐状あるいは環状となつてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -S-R<sub>54</sub> 基を表す。R<sub>54</sub> は分岐状あるいは環状となつてもよいアルキル基又はアリール基を表す。また、R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub> のうち、2 つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される 1 種又は 2 種以上を含む環を形成してもよい。)

X<sup>-</sup> 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、分岐状あるいは環状になつてもよいアルキル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になつてもよいアルコキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシリル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、

40

50

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び  
少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基から選択された少な  
くとも 1 種を有する、ベンゼンスルホン酸のアニオンを表す。)

**【請求項 4】**

( a ) オニウム塩の一般式 ( I ) ~ ( III ) における  $X^-$  がフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物。

**【請求項 5】**

( a ) オニウム塩の一般式 ( I ) ~ ( III ) における  $X^-$  がペントフルオロベンゼンスルホン酸アニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物。

10

**【請求項 6】**

( e ) 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を特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

20

本発明は、ポジ型電子線又は X 線レジスト組成物に関し、特に電子線あるいは X 線を照射して得られるパターンプロファイルに優れ、現像欠陥の少なく、 P E B 温度依存性が小さい等の優れたポジ型電子線又は X 線レジスト組成物に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

近年、大規模集積回路の高集積化に伴い、高度な微細加工方法が要求されており、高解像度を有するポジ型電子線レジストが利用されている。しかし、電子線レジストは高解像度を有する一方、従来の i 線レジスト、 K r F エキシマレーザーレジスト、 A r F エキシマレーザーレジスト等に比べて、電子線照射時のスループットが問題となっている。スループット向上を狙い、レジストの感度を高めるため、酸などを形成する化合物を含む化学增幅型のレジストが開発されているが、電子線照射後の加熱温度によって線幅が異なるという問題を有する。電子線照射後の加熱を P E B ( Post Exposure Bake ) ともいう。即ち、より P E B 温度依存性が小さいレジストが望まれている。また、高解像力に注目して開発されている X 線レジストも同様に、 P E B 温度依存性が小さいものが望まれている。

30

さらに、近年加工パターンの微細化に伴い、現像欠陥が大きな問題となってきており、より現像欠陥の少ないレジストが求められている。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、高解像力を有し、矩形形状の優れたパターンプロファイルを与えることができ、しかも現像欠陥が改善され、 P E B 温度依存性が小さいポジ型電子線又は X 線レジスト組成物を提供することにある。

40

**【0004】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、下記のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

**【0005】**

( 1 ) ( a ) 電子線又は X 線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、及び

( b ) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

50

を含有することを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(2) (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、

(b) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び(c)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が、酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物

を含有することを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(3) (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩、

(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が、酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び 10

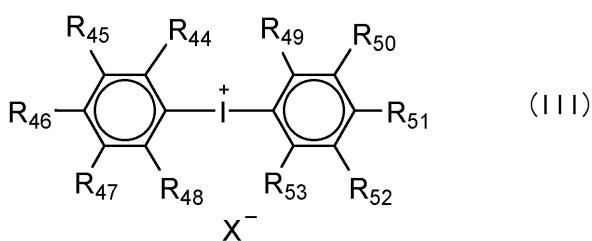
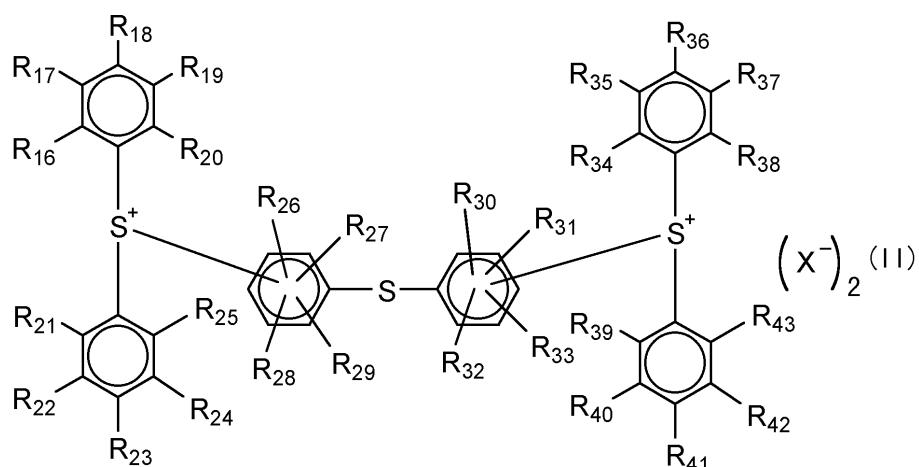
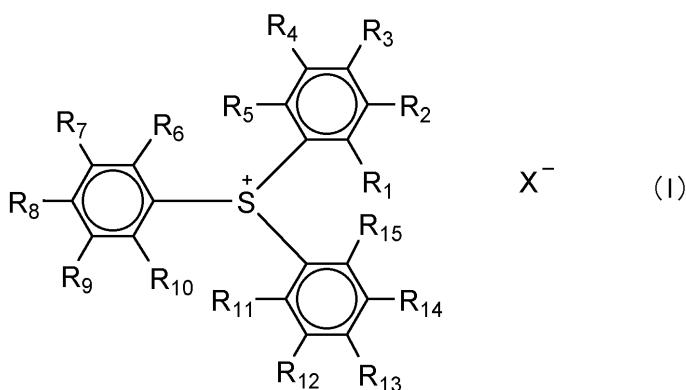
(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

を含有することを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(4) (a) オニウム塩が、下記一般式(I)~(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0006】

【化2】



### 【0007】

(式中  $R_1 \sim R_{15}$  のうち少なくとも 1 つ、 $R_{16} \sim R_{43}$  のうち少なくとも 1 つ、 $R_{44} \sim R_{53}$  のうち少なくとも 1 つは、電子求引性基を表す。残りの  $R_1 \sim R_{53}$  は、同一又は異なって、水素原子、分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基、分岐状あるいは環状となつてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は  $-S-R_{54}$  基を表す。 $R_{54}$  は分岐状あるいは環状となつてもよいアルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{43}$ 、 $R_{44} \sim R_{53}$  のうち、2 つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される 1 種又は 2 種以上を含む環を形成してもよい。)

$X^-$  は、少なくとも 1 種の置換されてもよい、炭素数 1 ~ 12 個のアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、または、アントラセンスルホン酸のアニオンを表す。)

### 【0008】

(5) 上記一般式 (I) ~ (III) において、 $X^-$  が、

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、分岐状あるいは環状になつてもよいアルキル基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になつてもよいアルコキ

40

50

シ基、

少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシリル基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアリール基、  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び  
 少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されたアルコキカルボニル基から選択された少なくとも 1 種を有する、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンであることを特徴とする上記(4)に記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物。

(6) (e) 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を特徴とする上記(1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物について詳細に説明する。

本発明の組成物においては、照射用のエネルギー線としては、電子線又は X 線である。

(I) (a) 電子線又は X 線の照射により酸を発生し、カチオン部位の置換基上に少なくとも一つの電子求引性基を有するオニウム塩(以下、「成分(a)」ともいう)  
 成分(a)は、電子線又は X 線の照射により酸を発生するオニウム塩化合物であり、オニウム塩のカチオン部位の置換基上に少なくとも 1 つの電子求引性基を有する。電子求引性基とは、一般に電子を引きつける傾向を有する化学的置換基を言い、例えば分子中において該基と接近した位置にある原子から電子を引きつける傾向をもつ置換基を言う。「電子吸引性基」、「エレクトロネガティブグループ」、「エレクトロンウイズドローインググループ(EWG)」なる用語も「電子求引性基」と同じ意味である。これらの電子求引性基は、例えば一般式(I) ~ (III)において  $S^+$  あるいは  $I^+$  に対してメタ位、パラ位に結合する場合、ハメットの  $\sigma$  値が正を表すものであることもよく知られている。成分(a)のオニウム塩化合物のカチオン部位中の電子求引性基の数としては、少なくとも 1 つであるが、好ましくは 1 ~ 5 個、より好ましくは 1 ~ 3 個である。例えば、成分(a)として好ましい一般式(I) ~ (III)において、 $R_1$  ~  $R_{15}$  のうち少なくとも 1 つ、 $R_{16}$  ~  $R_{43}$  のうち少なくとも 1 つ、あるいは  $R_{44}$  ~  $R_{53}$  のうち少なくとも 1 つは、電子求引性基を表し、好ましくは、1 ~ 5 個、より好ましくは 1 ~ 3 個が電子求引性基を表すことが好ましい。

#### 【0010】

これらの電子求引性基として好ましいものは、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、スルホニル基、アシリル基、アルコキカルボニル基、アシリオキシ基、スルホニルオキシ基が挙げられる。ここで、アシリル基としてはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられ、アルコキカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

オニウム塩化合物としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩等を好ましく挙げることができる。

本発明においては、(a)の成分として、一般式(I) ~ 一般式(III)で示されるオニウム塩化合物が好ましい。

一般式(I) ~ 一般式(III)において、 $R_1$  ~  $R_{54}$  の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_1$  ~  $R_{53}$  の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、

10

20

30

40

50

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。

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。

R<sub>1</sub> ~ R<sub>53</sub>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<sub>54</sub>のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

これらの更なる置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基等が挙げられる。 10

#### 【0011】

また、R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> ~ R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub> ~ R<sub>53</sub>のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子、及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げができる。

R<sub>1</sub> ~ R<sub>53</sub>の電子求引性基以外の基として好ましいものは、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。 20

#### 【0012】

一般式(I)~(III)において、X<sup>-</sup>は、置換されていてもよい、メタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、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。好ましくは、下記基から選択される少なくとも1種の基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンである。 20

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

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

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシリル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基 30

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カルボニル基

#### 【0013】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2,2,2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルキル基が好ましい。 40

#### 【0014】

上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1~12であって、1~25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。 50

#### 【0015】

上記アシリル基としては、炭素数が2~12であって、1~23個のフッ素原子で置換され

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

#### 【0016】

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

#### 【0017】

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

10

#### 【0018】

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

#### 【0019】

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

20

#### 【0020】

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

#### 【0021】

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

30

#### 【0022】

上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペントフロロエトキシカルボニル基、ペントフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げができる。

#### 【0023】

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

40

#### 【0024】

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

#### 【0025】

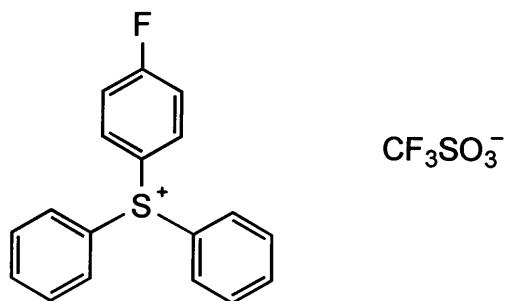
一般式(I)で表される成分(a)の具体例を以下に示す。

#### 【0026】

50

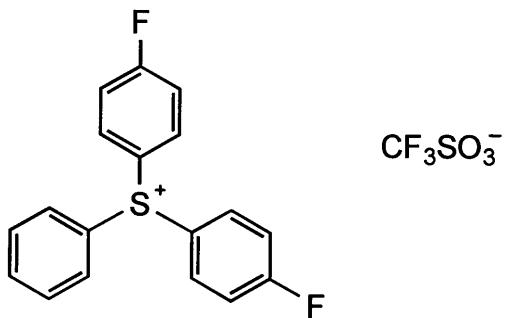
【化3】

(I-1)



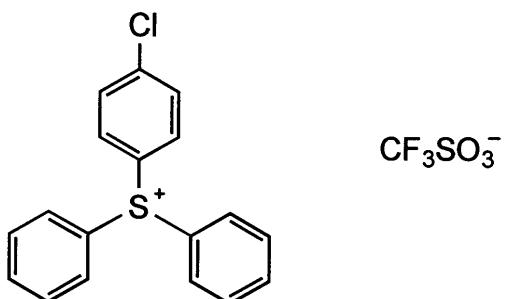
10

(I-2)



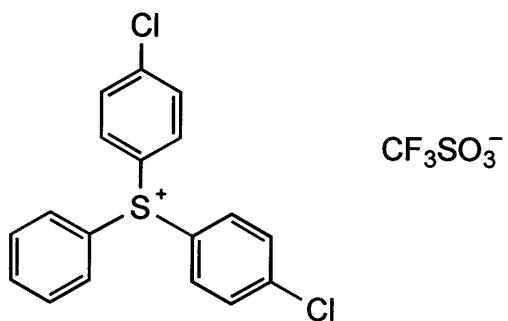
20

(I-3)



30

(I-4)

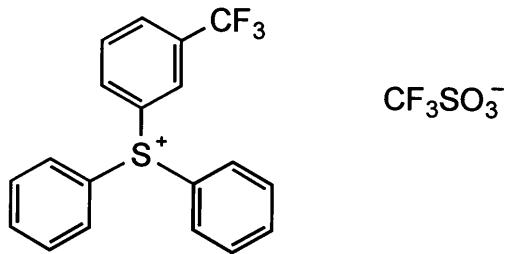


40

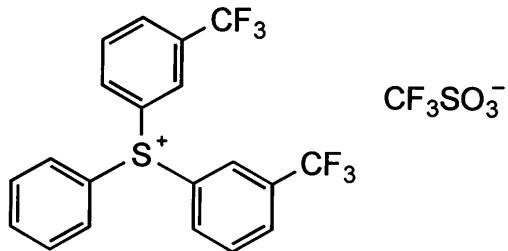
【0027】

【化4】

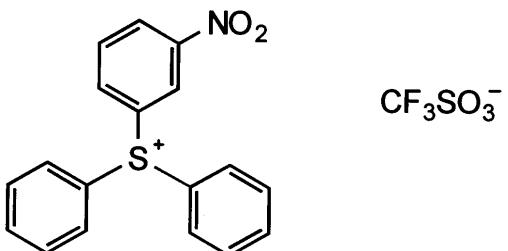
(I-5)



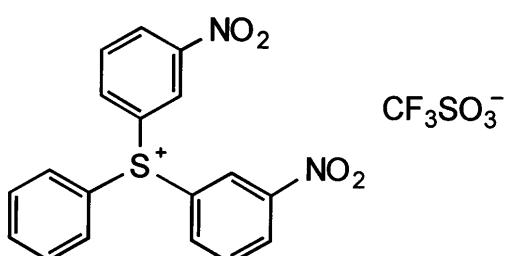
(I-6)



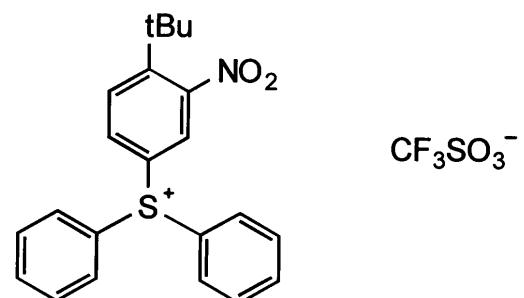
(I-7)



(I-8)



(I-9)



【 0 0 2 8 】

【 化 5 】

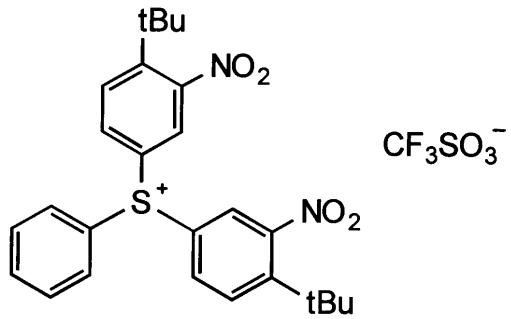
10

20

30

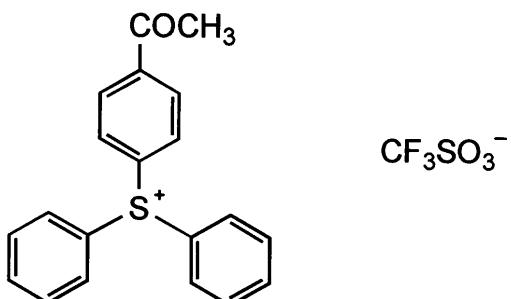
40

(I-10)



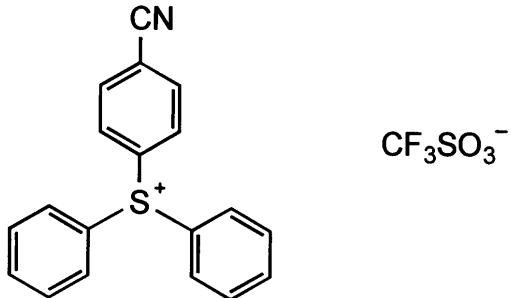
10

(I-11)



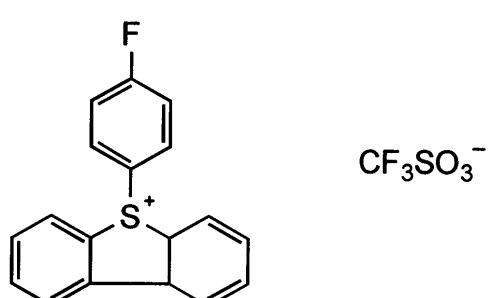
20

(I-12)



30

(I-13)

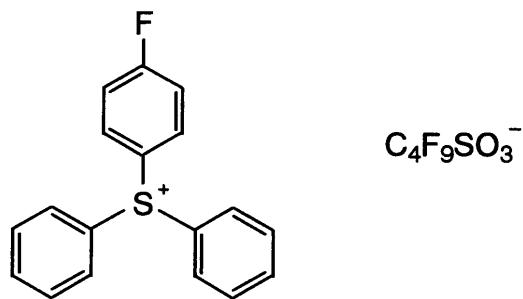


40

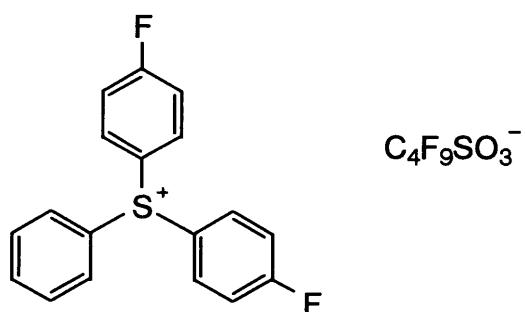
【0029】

【化6】

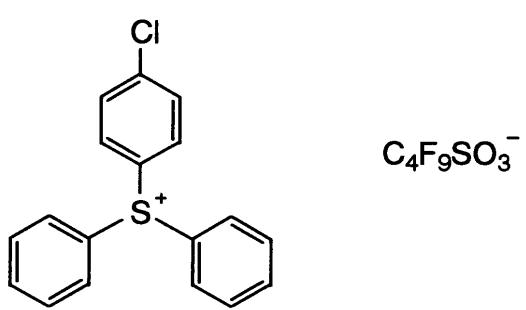
(I-14)



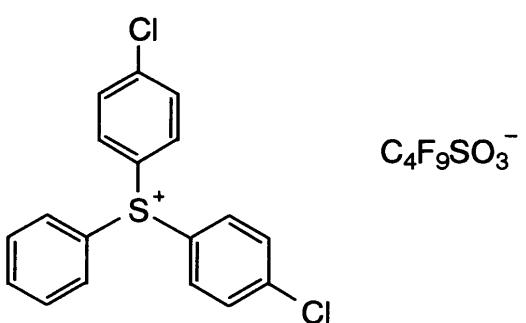
(I-15)



(I-16)



(I-17)



【 0 0 3 0 】  
【 化 7 】

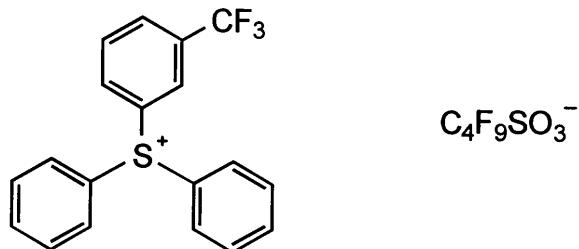
10

20

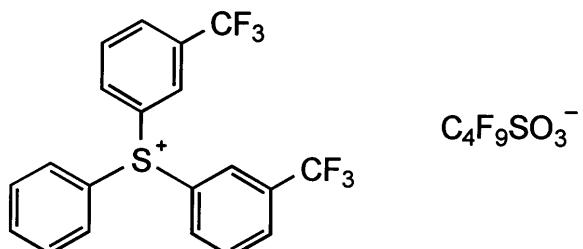
30

40

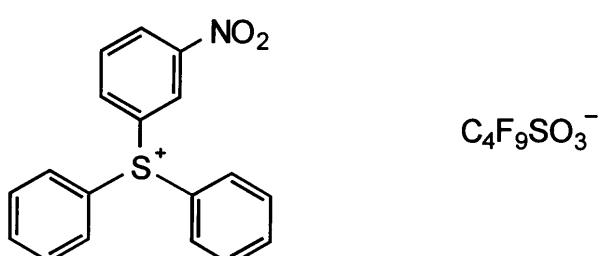
(I-18)



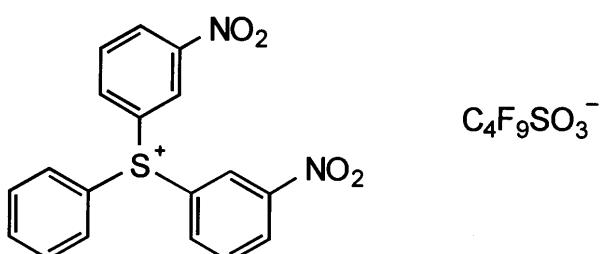
(I-19)



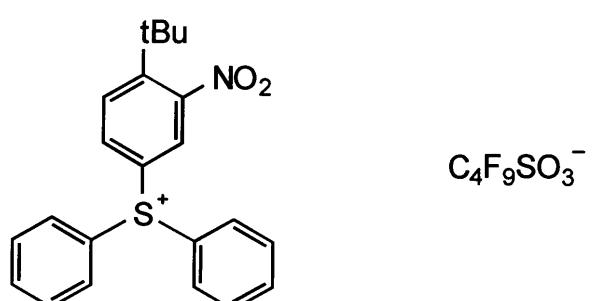
(I-20)



(I-21)



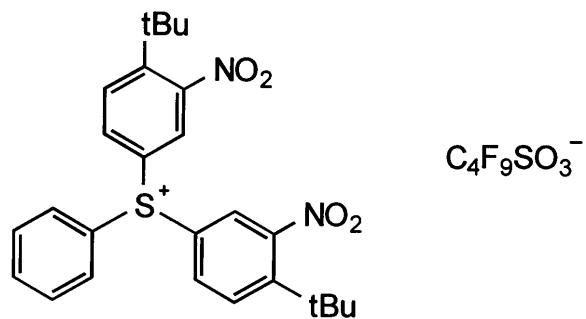
(I-22)



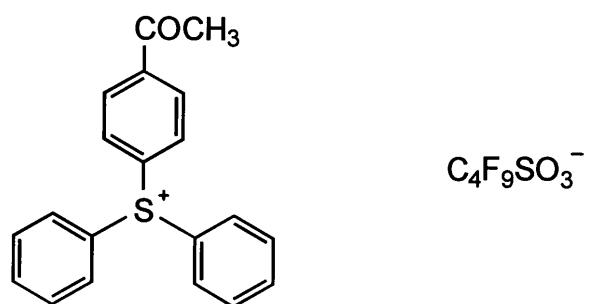
【 0 0 3 1 】

【 化 8 】

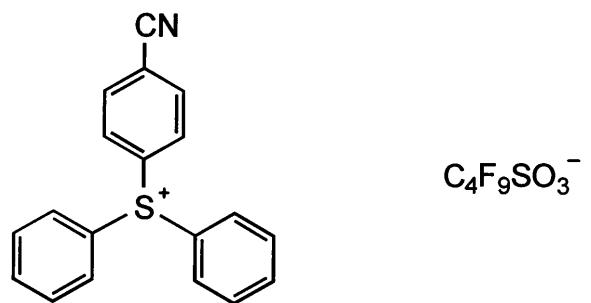
(I-23)



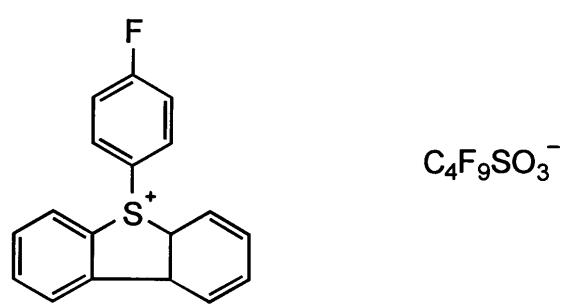
(I-24)



(I-25)



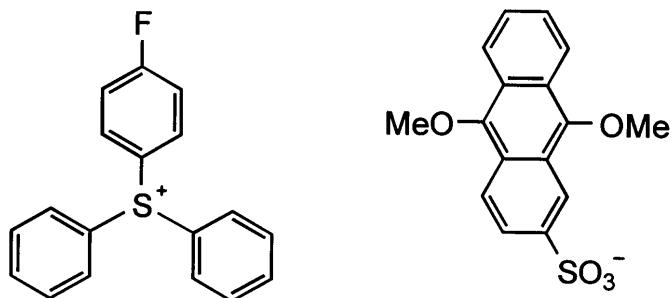
(I-26)



【 0 0 3 2 】

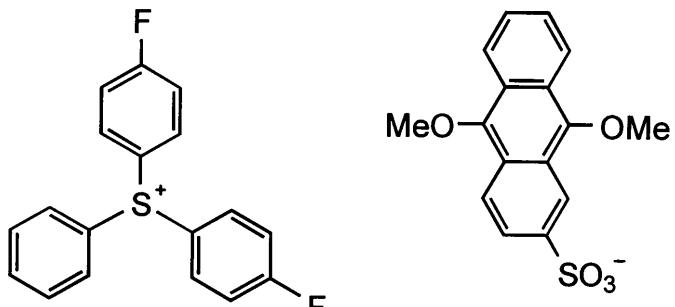
【 化 9 】

(I-27)



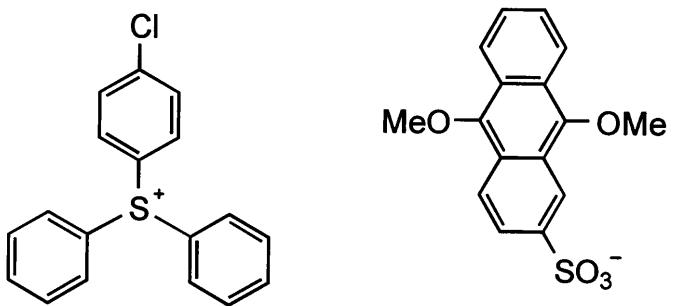
10

(I-28)



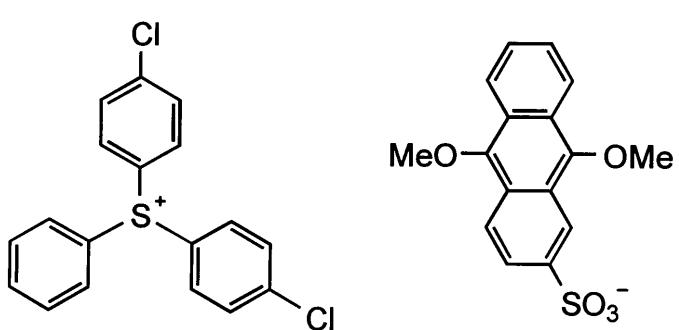
20

(I-29)



30

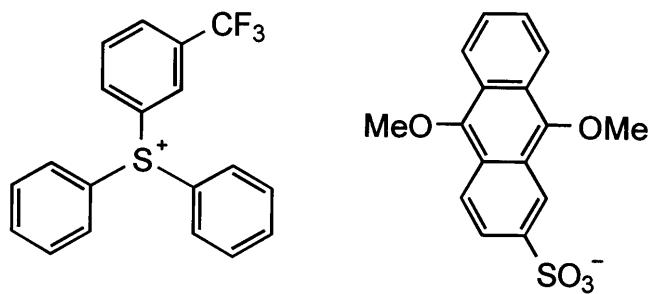
(I-30)



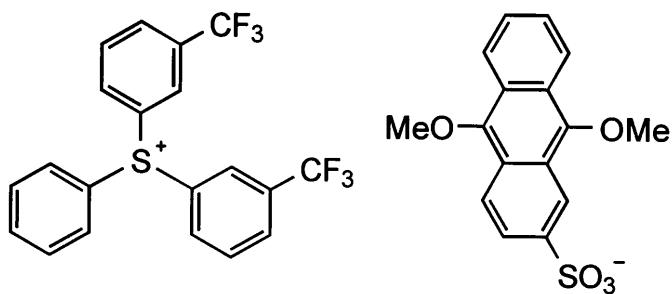
40

【 0 0 3 3 】  
【 化 1 0 】

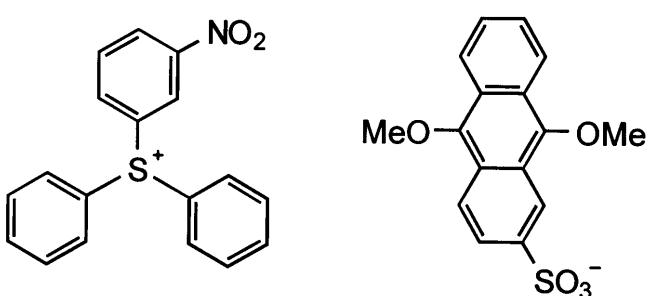
(I-31)



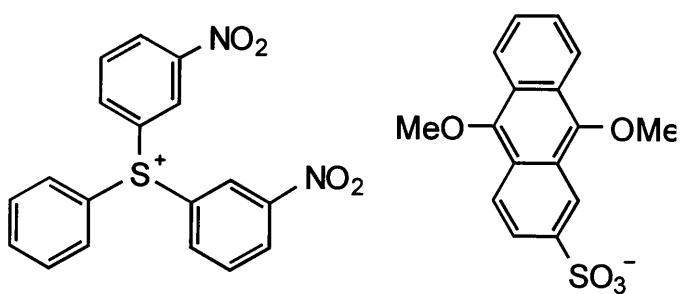
(I-32)



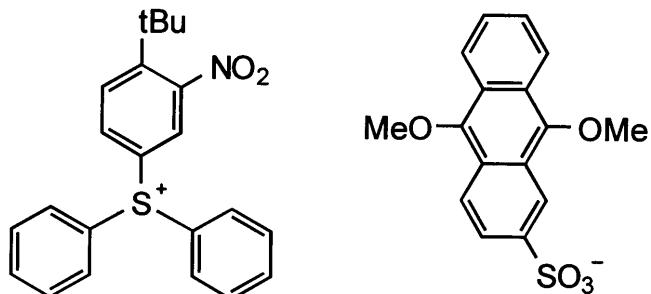
(I-33)



(I-34)



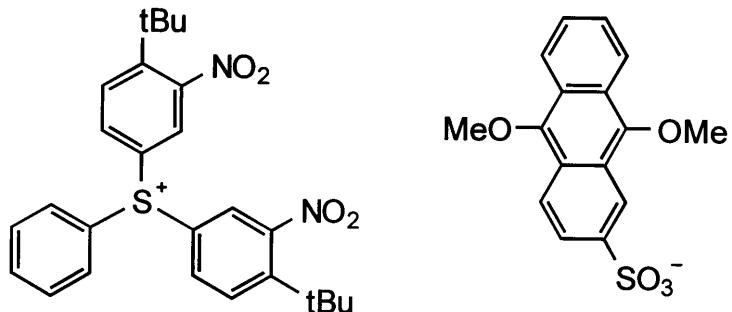
(I-35)



【 0 0 3 4 】

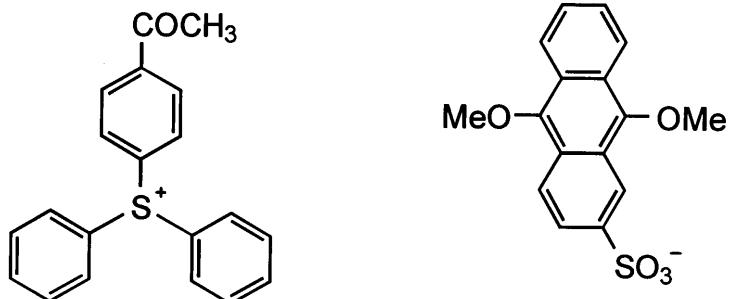
【 化 1 1 】

(I-36)



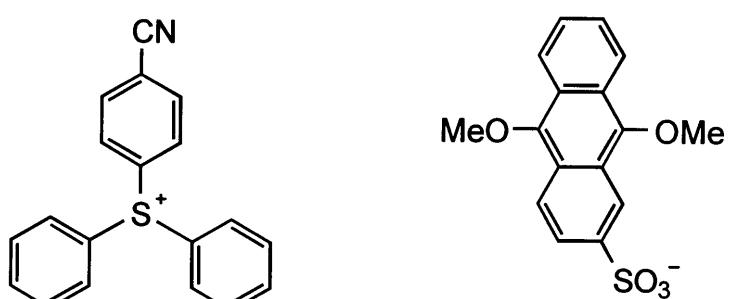
10

(I-37)



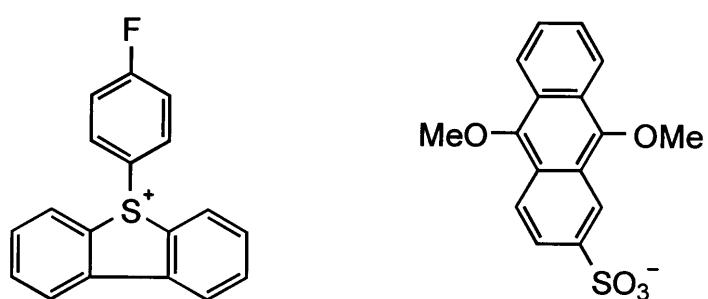
20

(I-38)



30

(I-39)

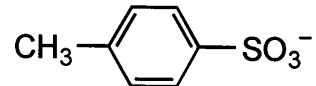
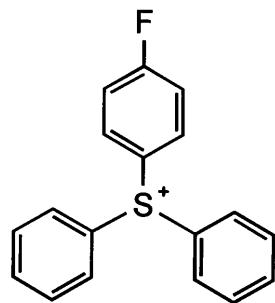


40

【0035】

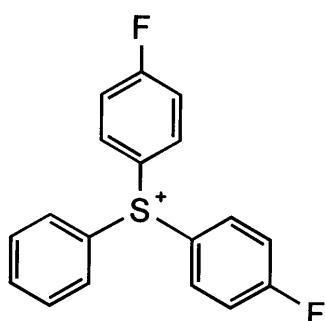
【化12】

(I-40)



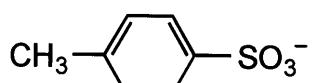
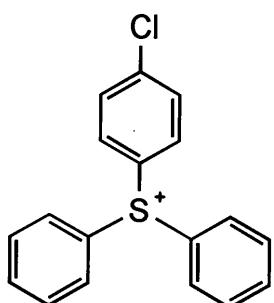
10

(I-41)



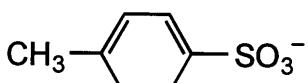
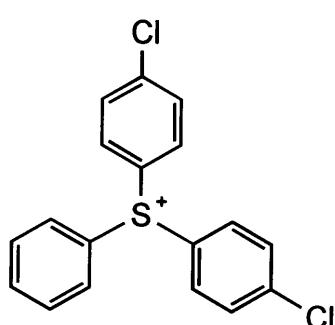
20

(I-42)



30

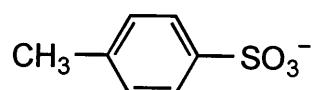
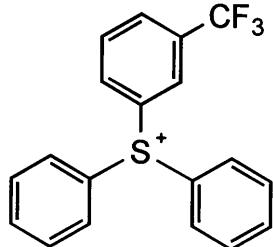
(I-43)



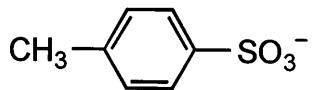
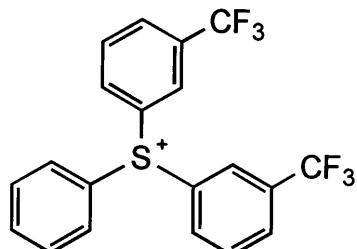
40

【 0 0 3 6 】  
【 化 1 3 】

(I-44)

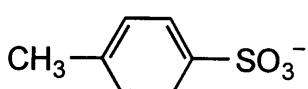
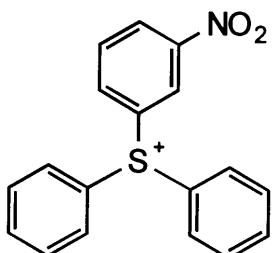


(I-45)



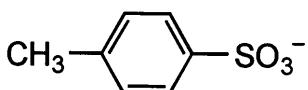
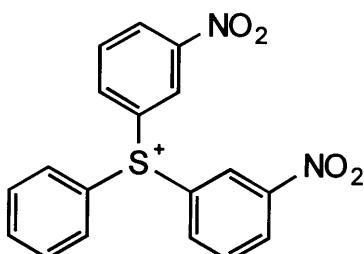
10

(I-46)



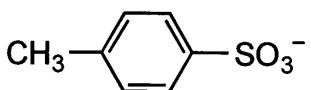
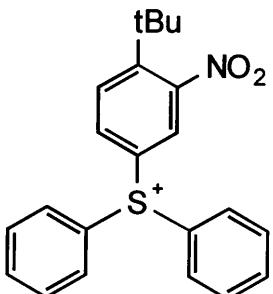
20

(I-47)



30

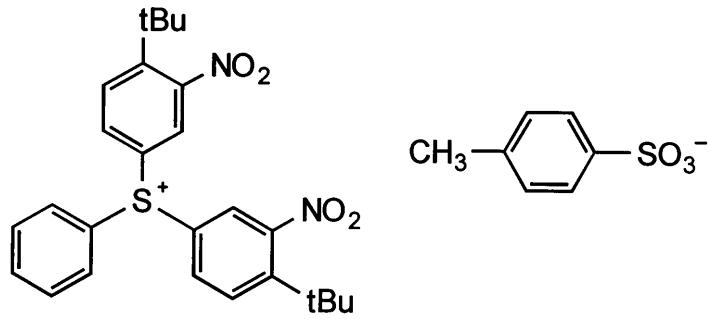
(I-48)



40

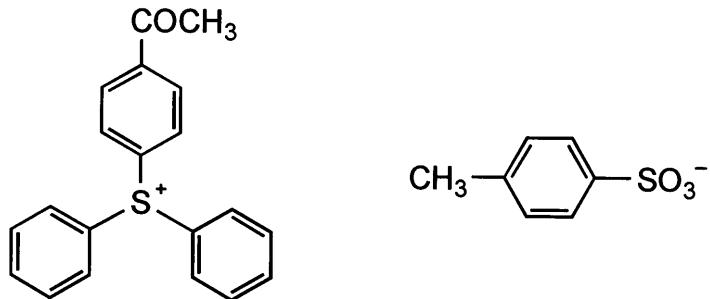
【 0 0 3 7 】  
 【 化 1 4 】

(I-49)



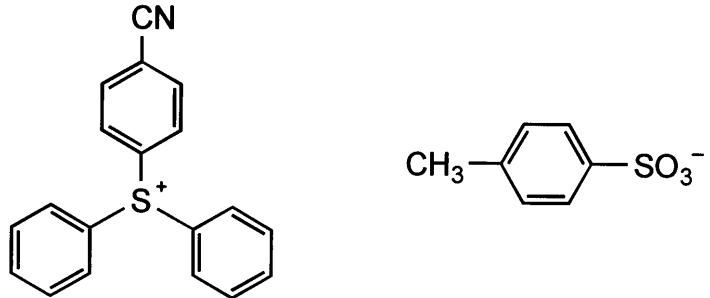
10

(I-50)



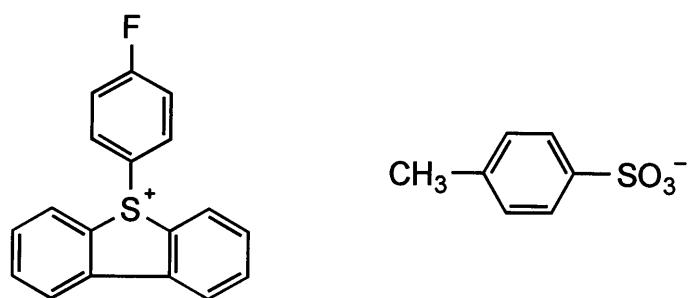
20

(I-51)



30

(I-52)

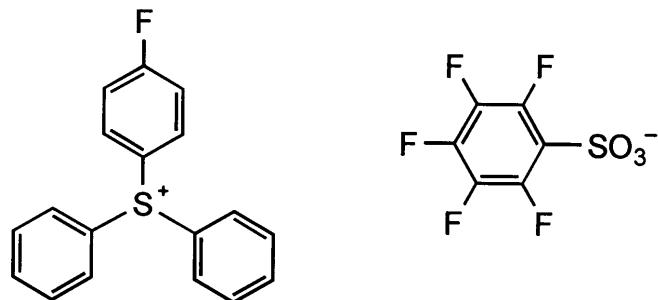


40

【 0 0 3 8 】

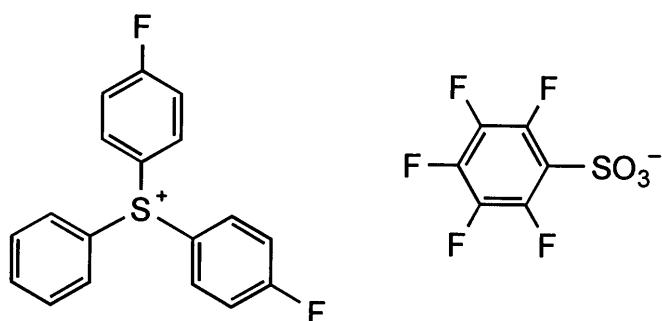
【 化 1 5 】

(I-53)



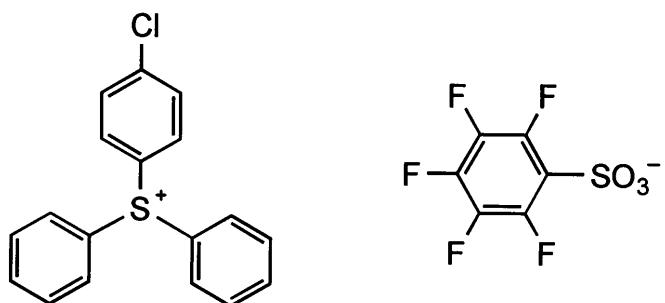
10

(I-54)



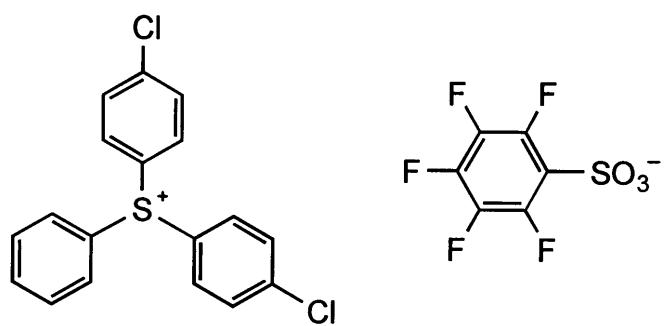
20

(I-55)



30

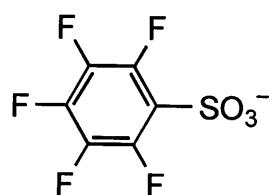
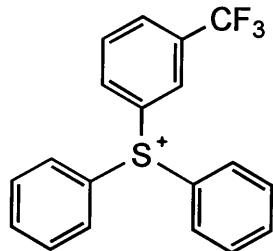
(I-56)



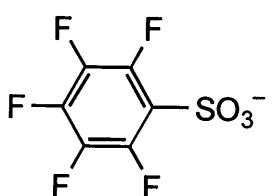
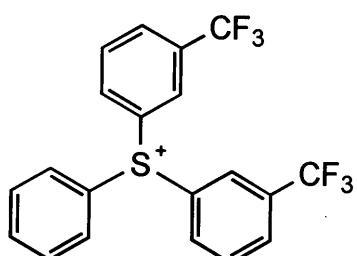
40

【 0 0 3 9 】  
【 化 1 6 】

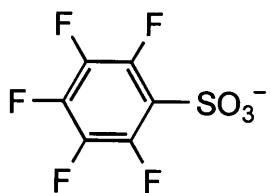
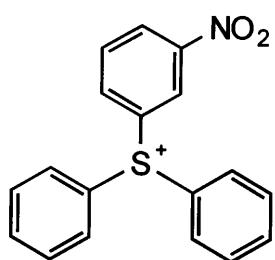
(I-57)



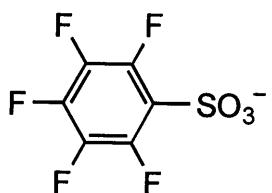
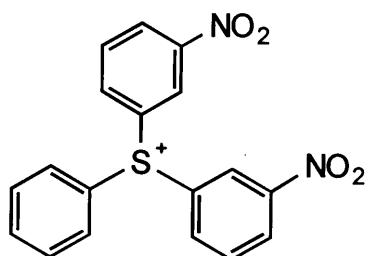
(I-58)



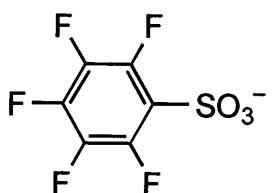
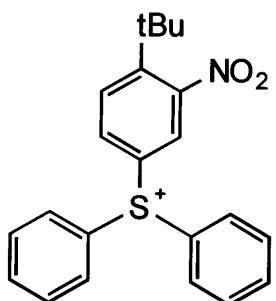
(I-59)



(I-60)

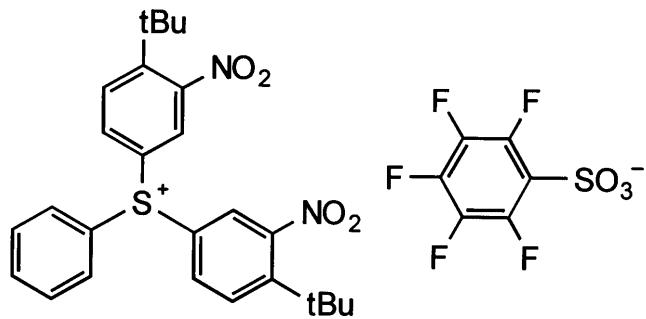


(I-61)



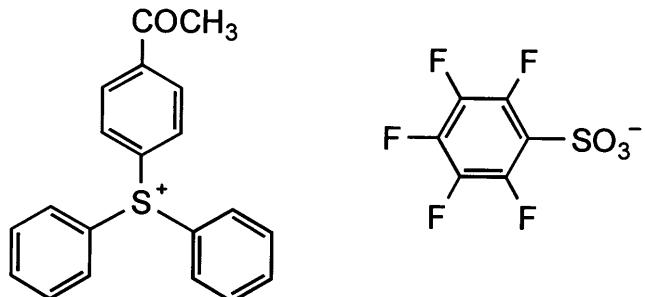
【 0 0 4 0 】  
【 化 1 7 】

(I-62)



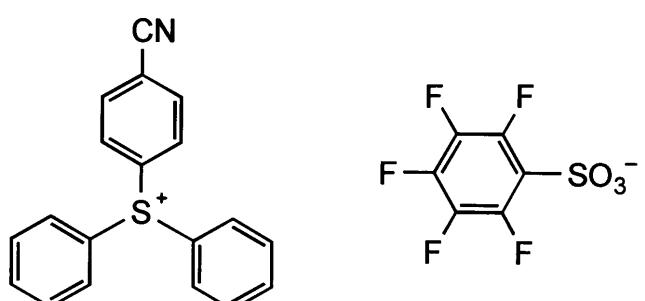
10

(I-63)



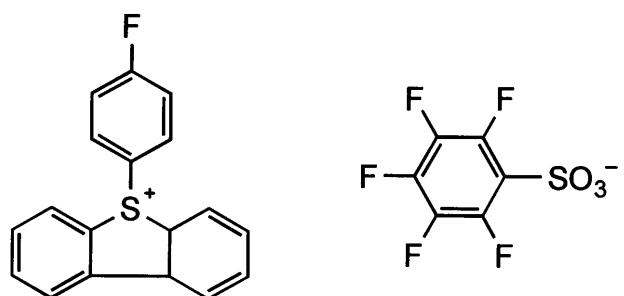
20

(I-64)



30

(I-65)

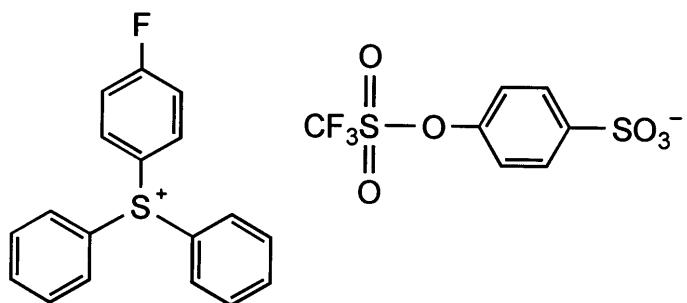


【0 0 4 1】

【化18】

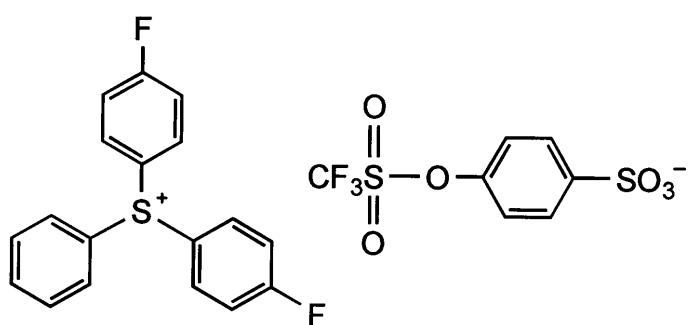
40

(I-66)



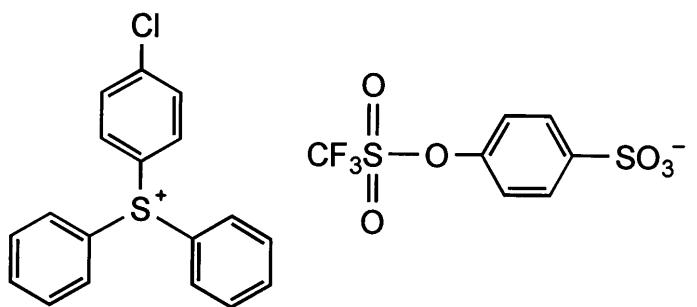
10

(I-67)



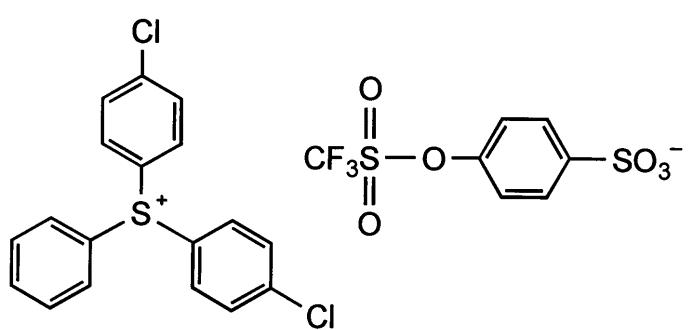
20

(I-68)



30

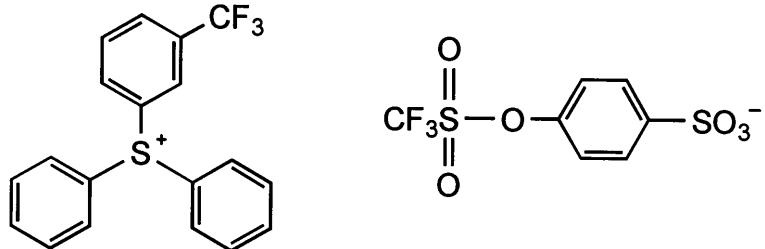
(I-69)



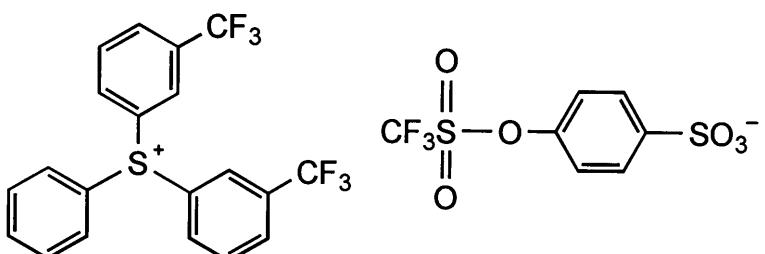
40

【 0 0 4 2 】  
 【 化 1 9 】

(I-70)

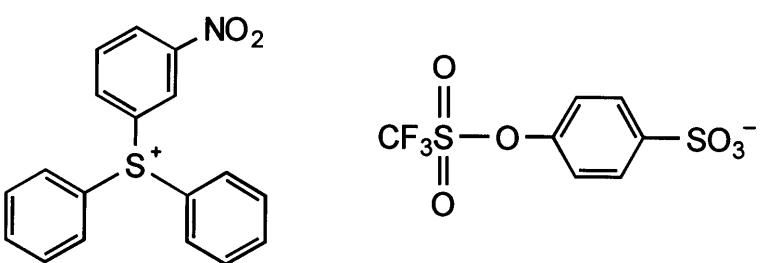


(I-71)



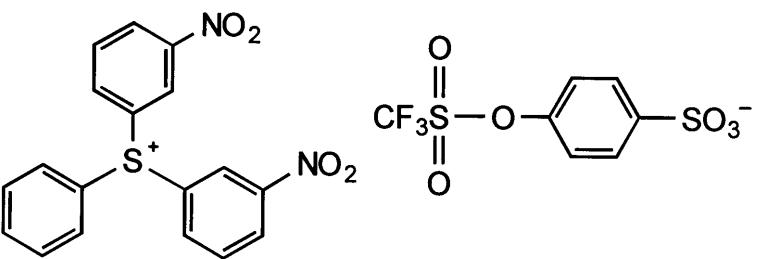
10

(I-72)



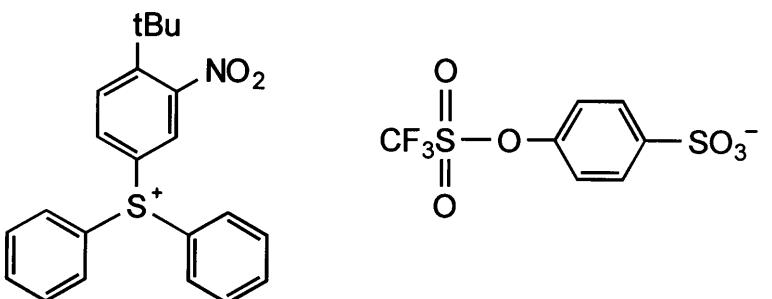
20

(I-73)



30

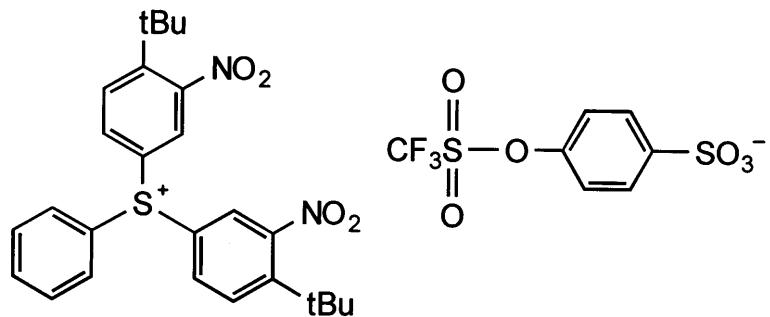
(I-74)



40

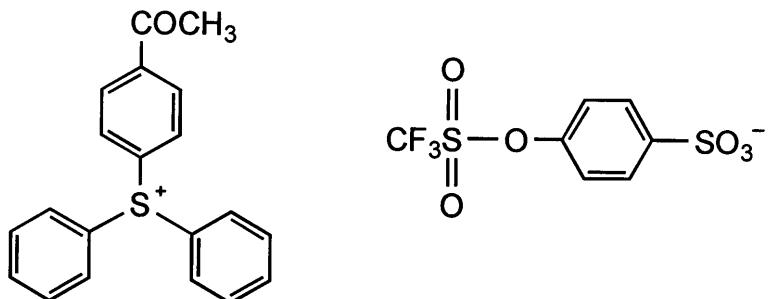
【 0 0 4 3 】  
【 化 2 0 】

(I-75)



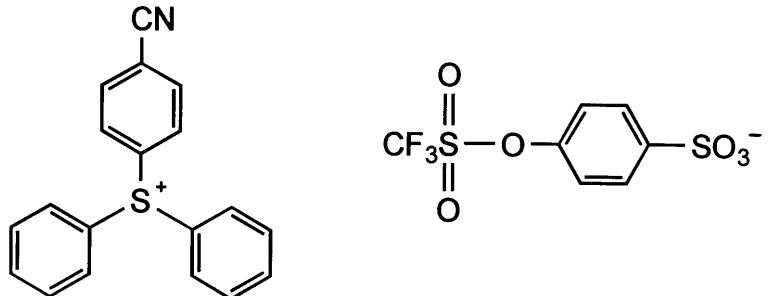
10

(I-76)



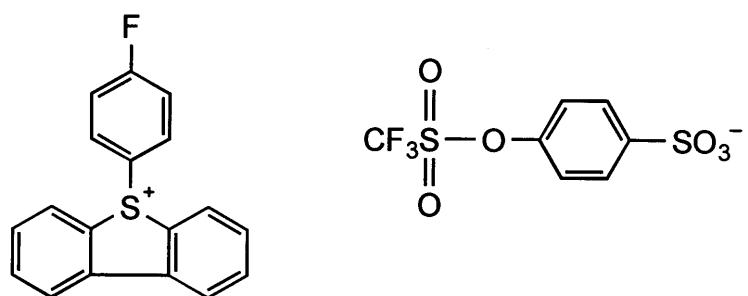
20

(I-77)



30

(I-78)

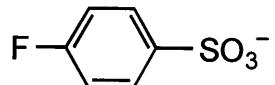
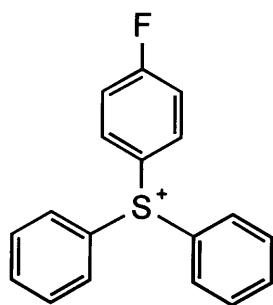


40

【0 0 4 4】

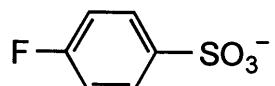
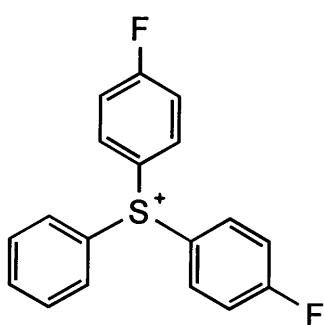
【化21】

(I-79)



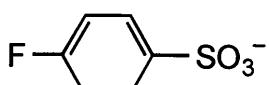
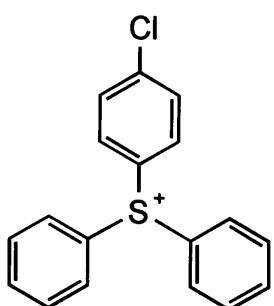
10

(I-80)



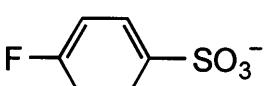
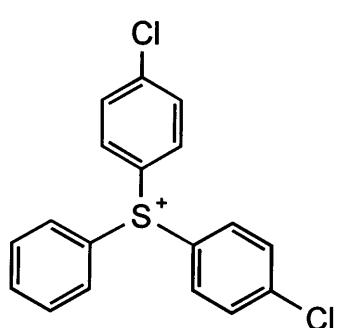
20

(I-81)



30

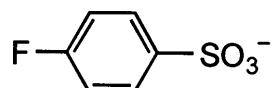
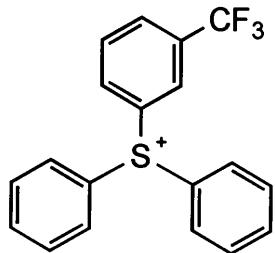
(I-82)



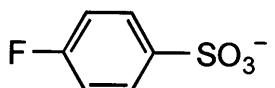
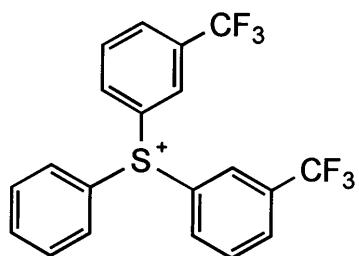
40

【 0 0 4 5 】  
【 化 2 2 】

(I-83)

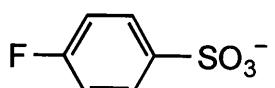
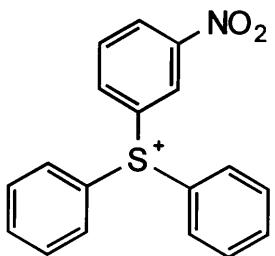


(I-84)



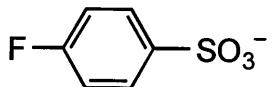
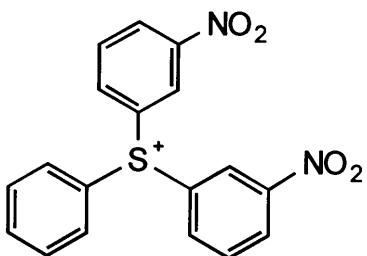
10

(I-85)



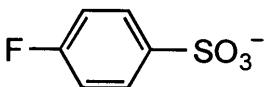
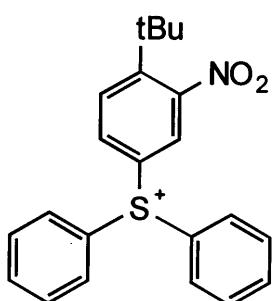
20

(I-86)



30

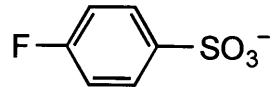
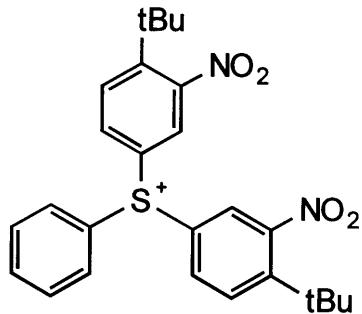
(I-87)



40

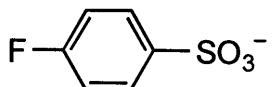
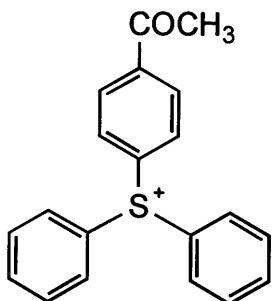
【 0 0 4 6 】  
 【 化 2 3 】

(I-88)



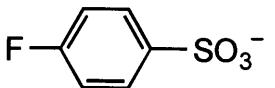
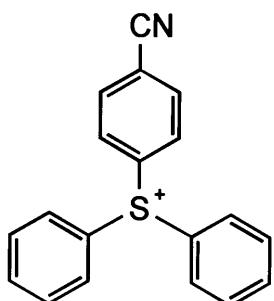
10

(I-89)



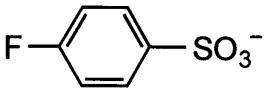
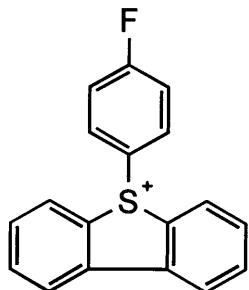
20

(I-90)



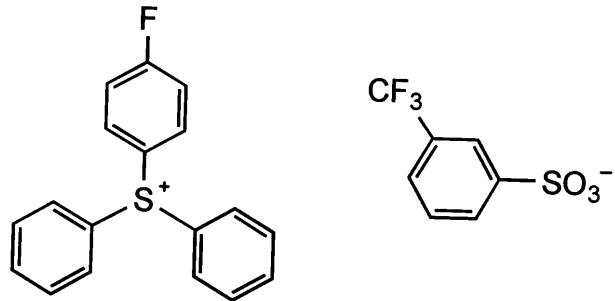
30

(I-91)

【 0 0 4 7 】  
【 化 2 4 】

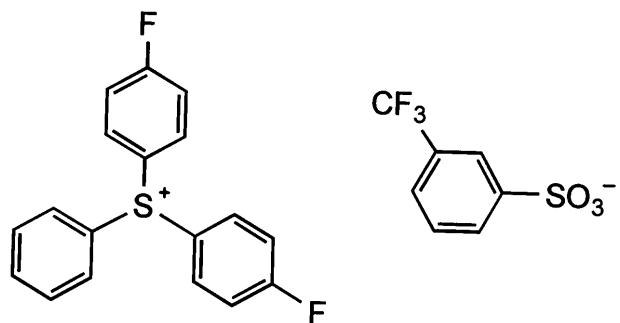
40

(I-92)



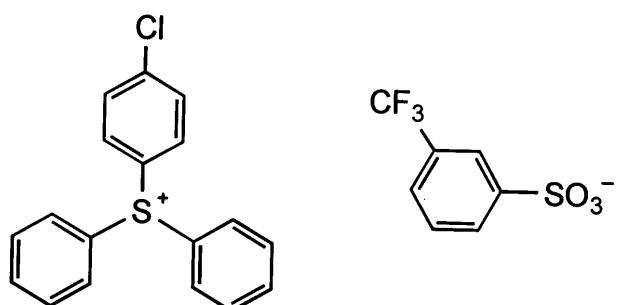
10

(I-93)



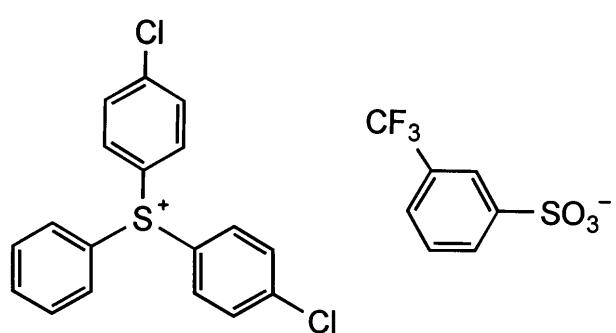
20

(I-94)



30

(I-95)

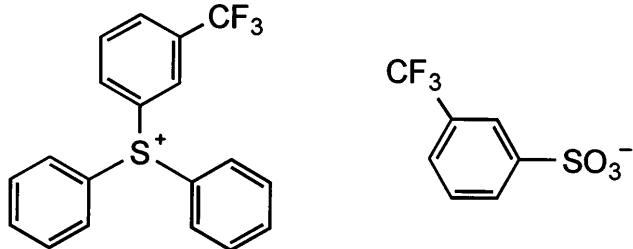


40

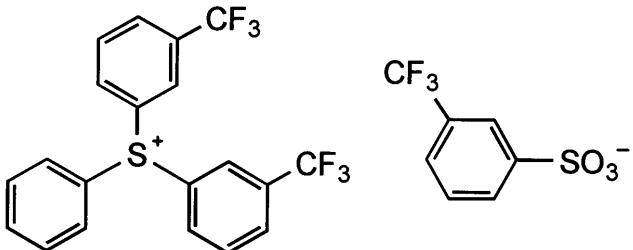
【 0 0 4 8 】

【 化 2 5 】

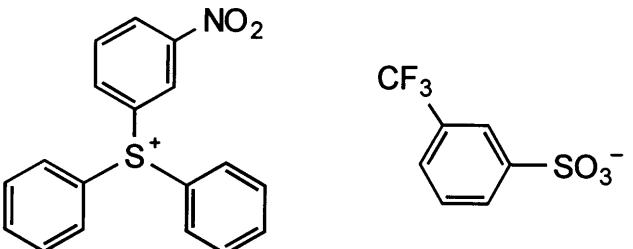
(I-96)



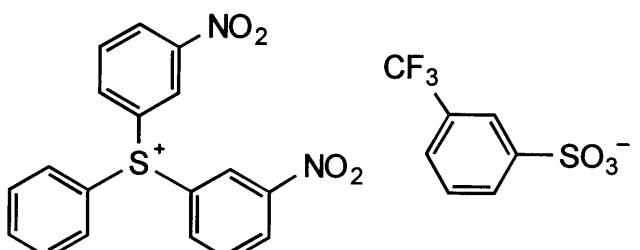
(I-97)



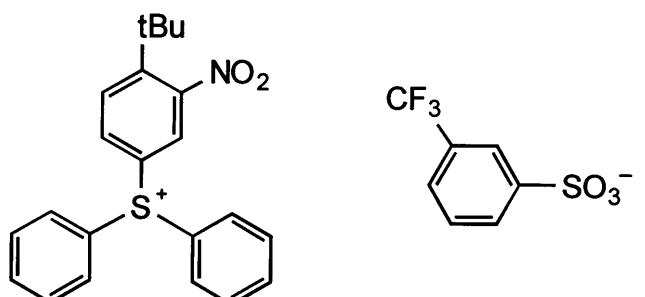
(I-98)



(I-99)



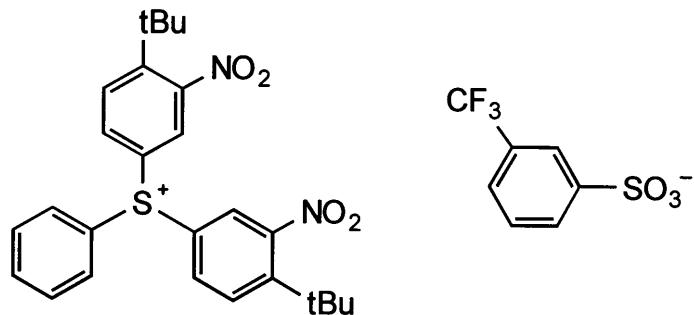
(I-100)



【 0 0 4 9 】

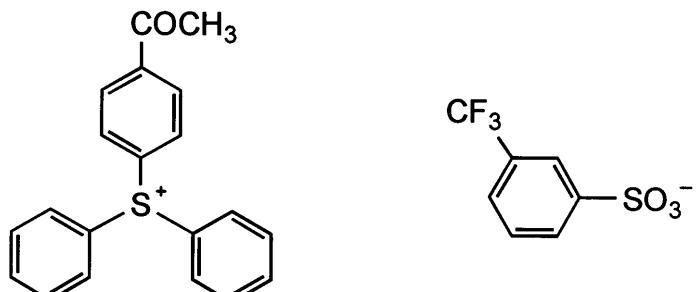
【 化 2 6 】

(I-101)



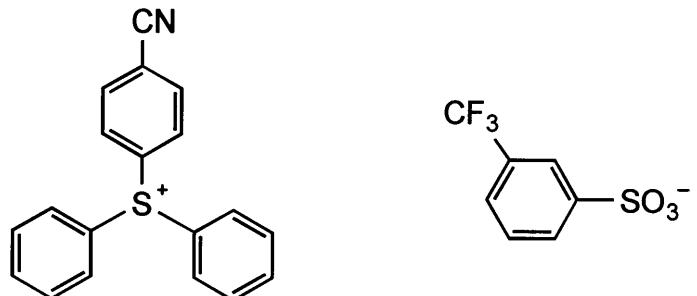
10

(I-102)



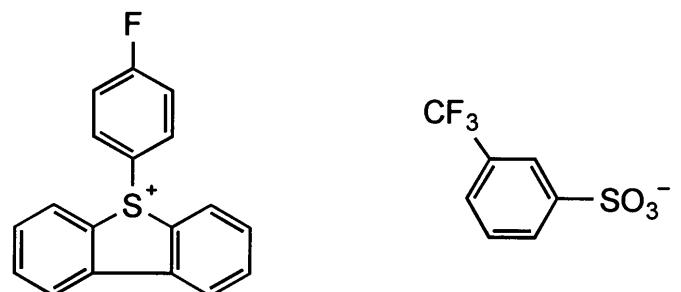
20

(I-103)



30

(I-104)



40

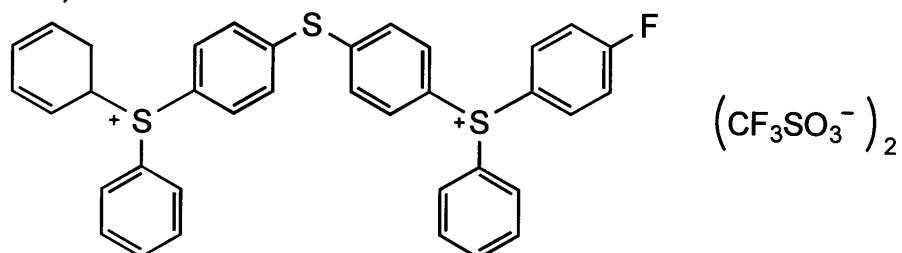
【0050】

一般式(I)で表される成分(a)の具体例を以下に示す。

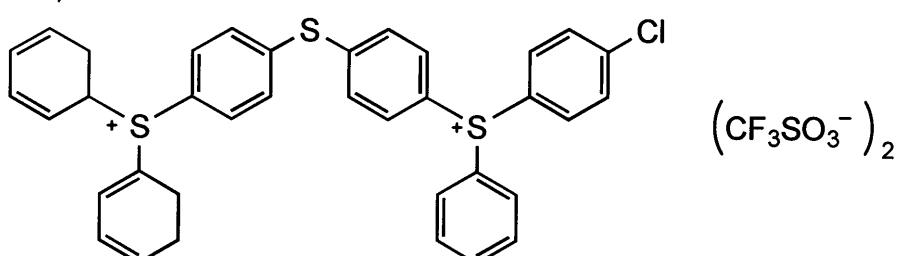
【0051】

【化27】

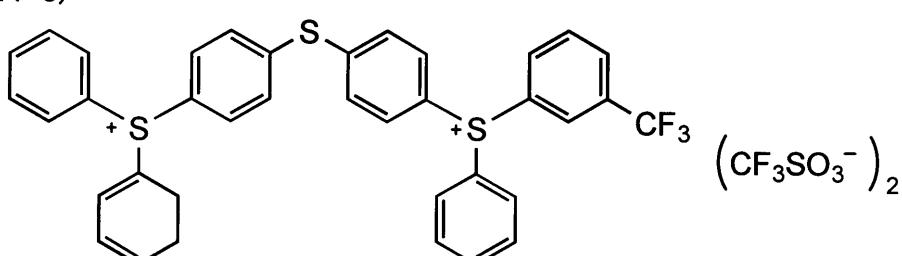
(II-1)



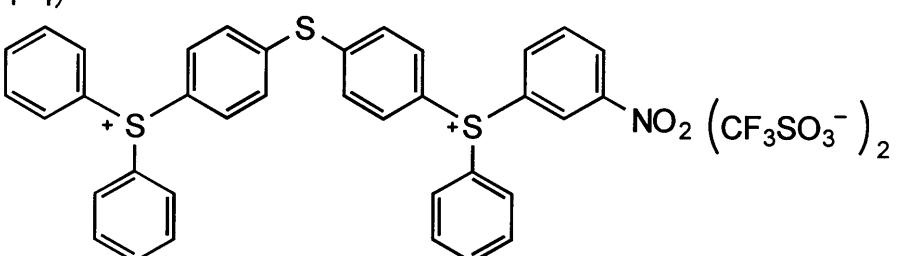
(II-2)



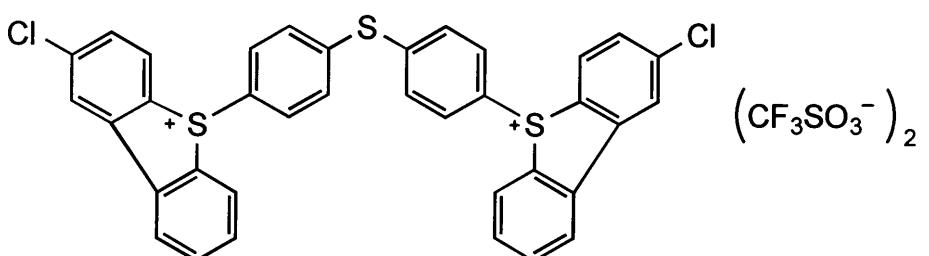
(II-3)



(II-4)

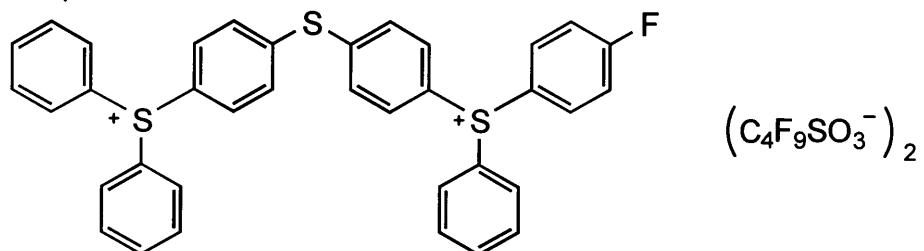


(II-5)

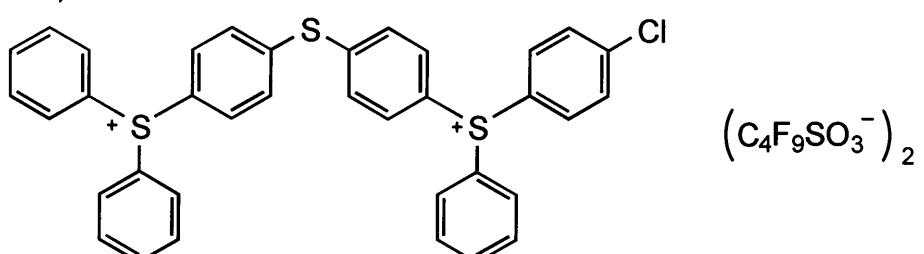


【0052】  
【化28】

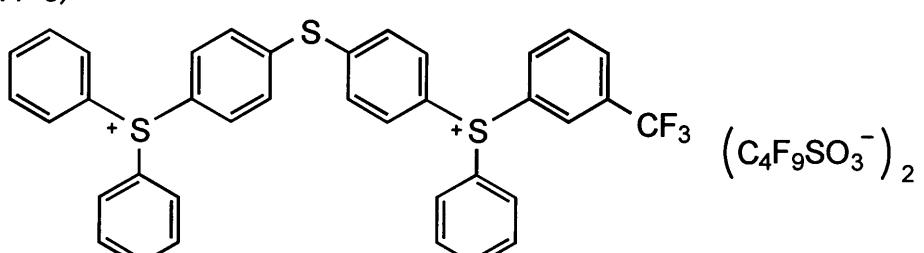
(II-6)



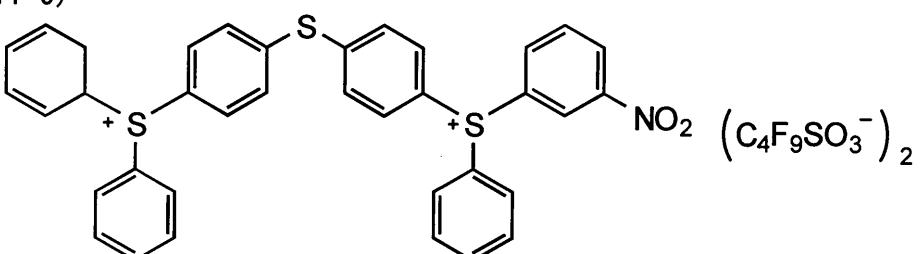
(II-7)



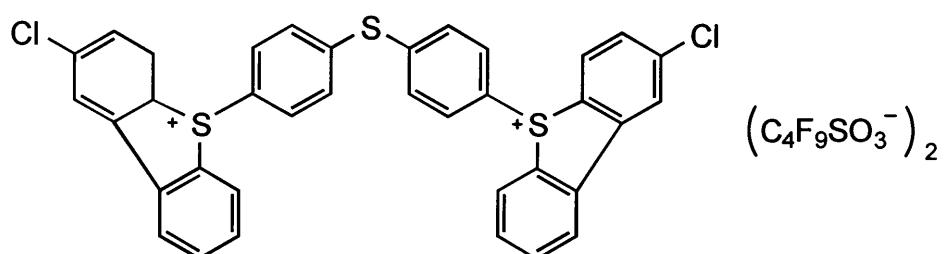
(II-8)



(II-9)



(II-10)



【0 0 5 3】

【化 2 9】

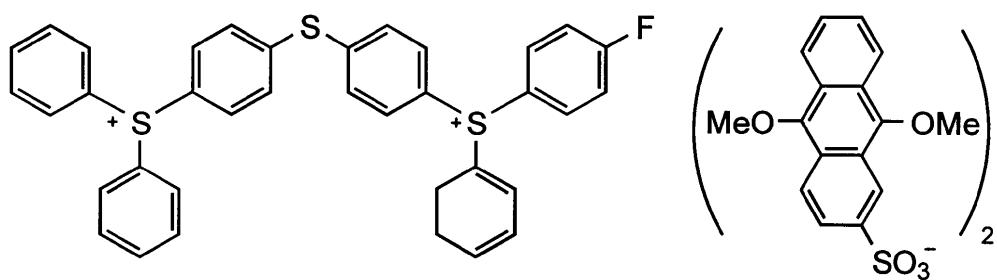
10

20

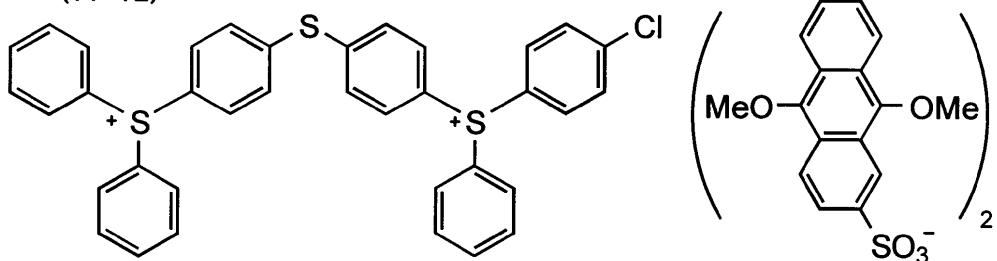
30

40

(II-11)

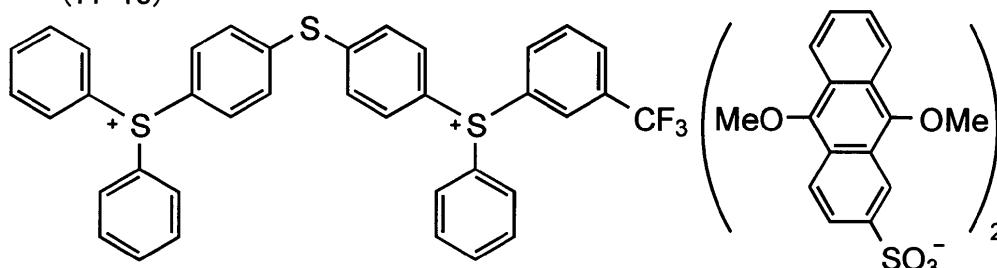


(II-12)



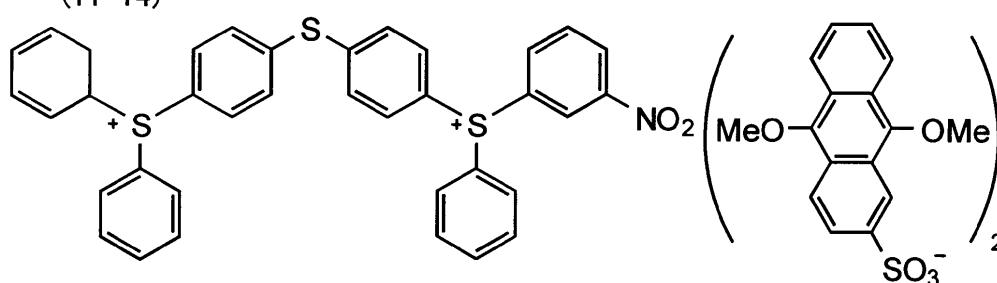
10

(II-13)



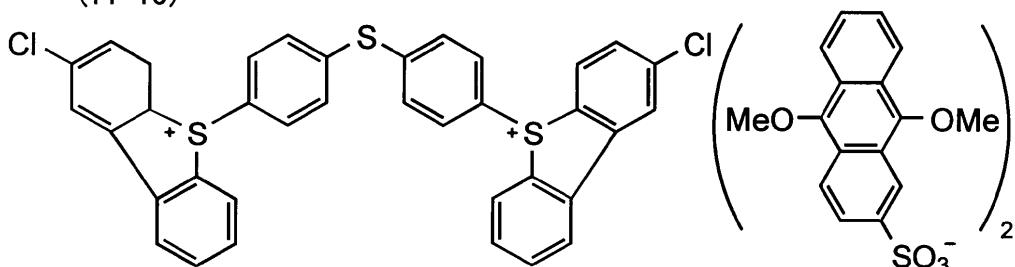
20

(II-14)



30

(II-15)

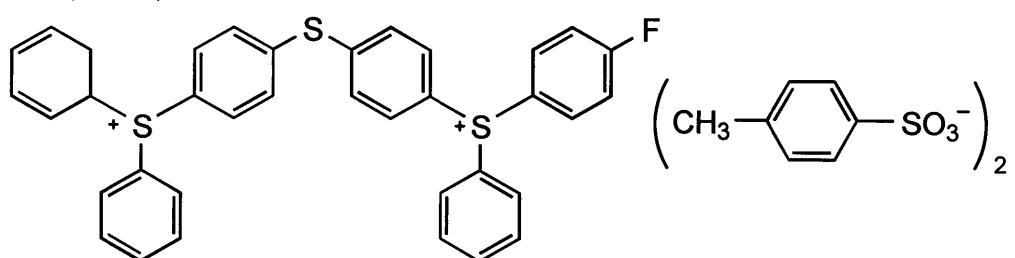


40

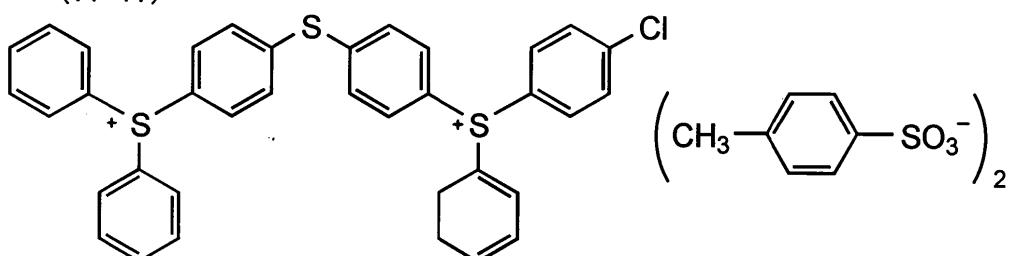
【 0 0 5 4 】

【 化 3 0 】

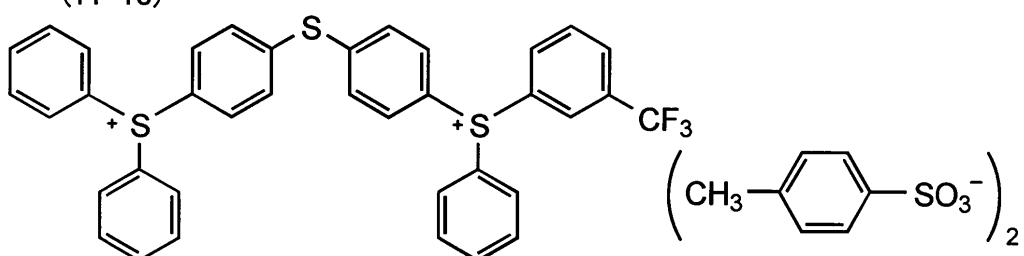
(II-16)



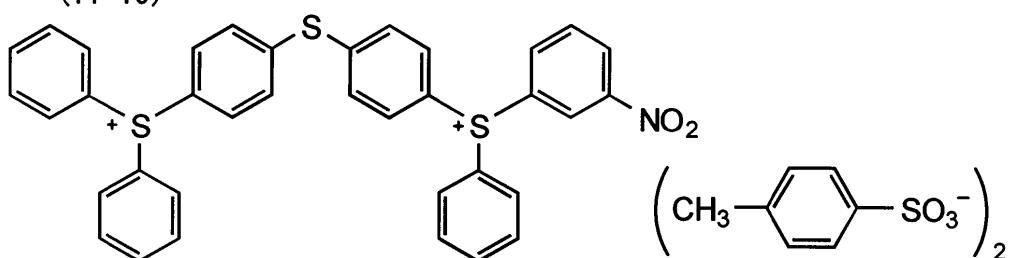
(II-17)



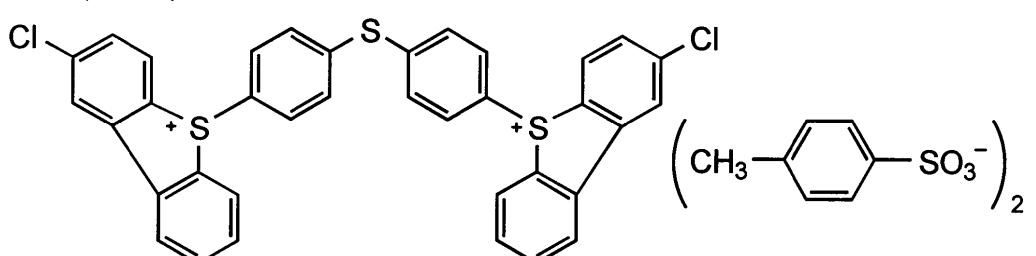
(II-18)



(II-19)



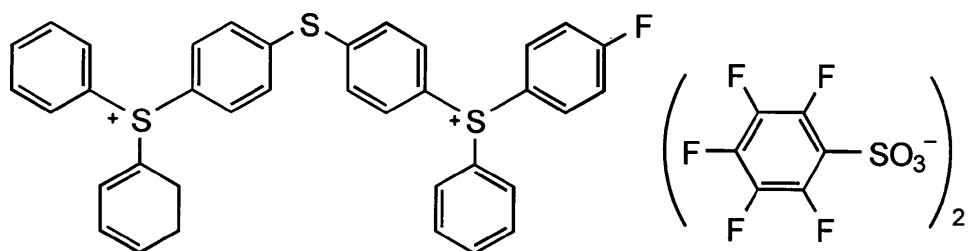
(II-20)



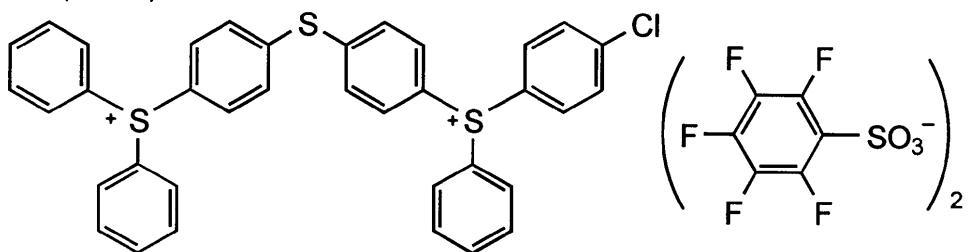
【0 0 5 5】

【化 3 1】

(II-21)

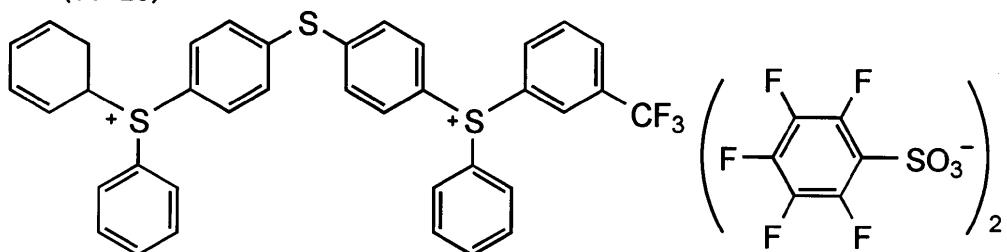


(II-22)



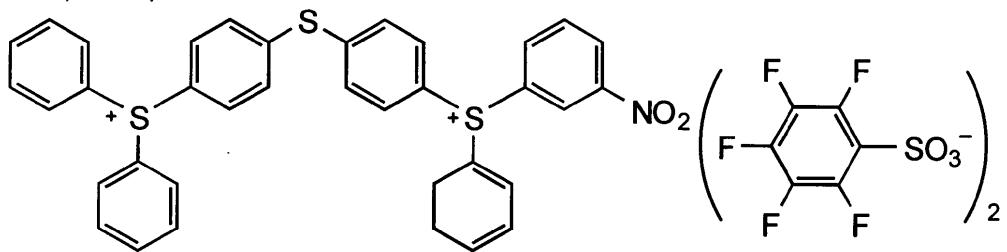
10

(II-23)



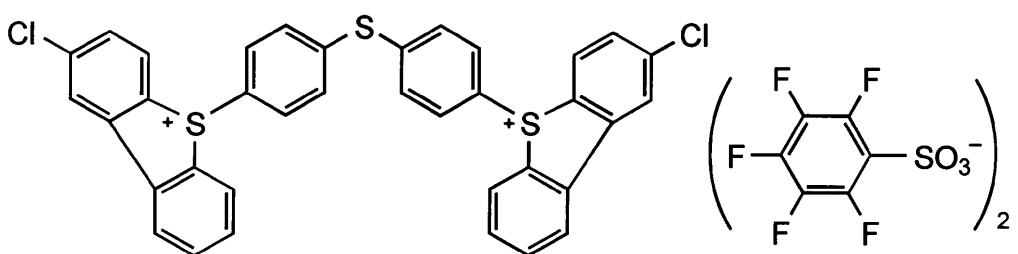
20

(II-24)



30

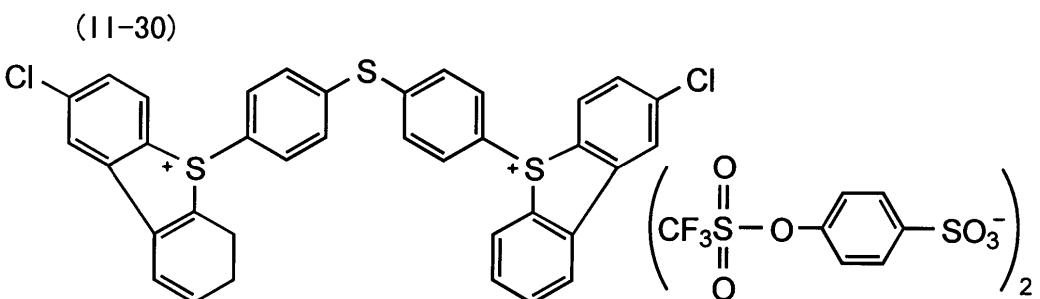
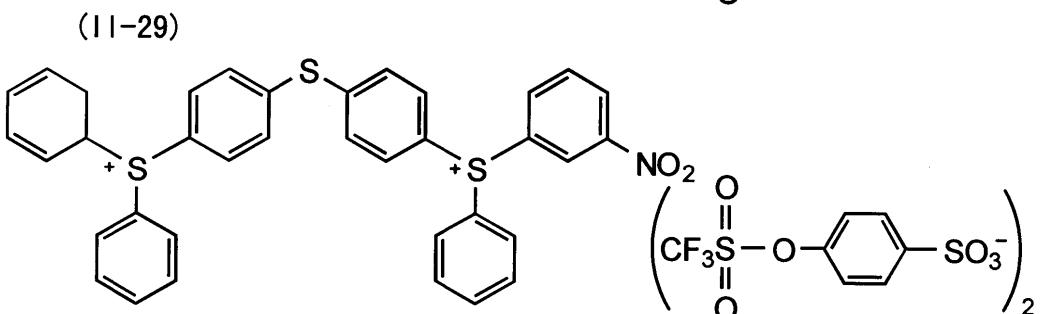
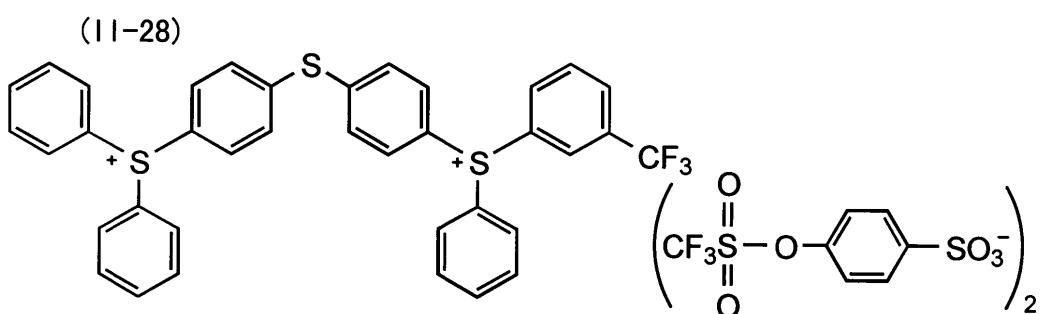
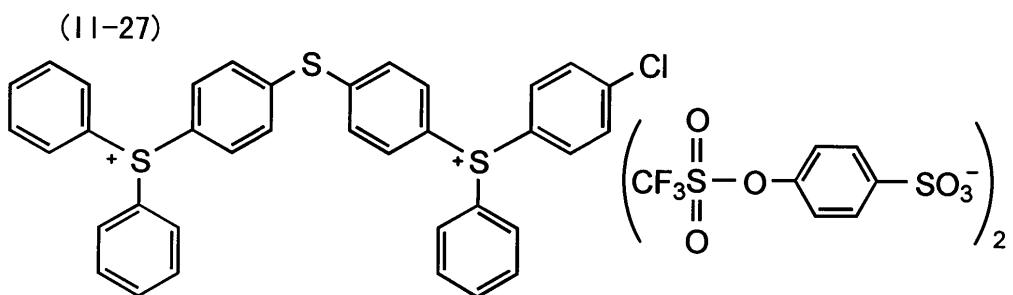
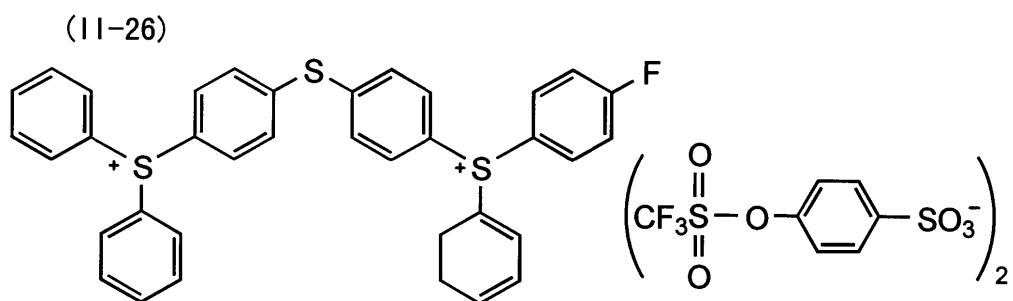
(II-25)



40

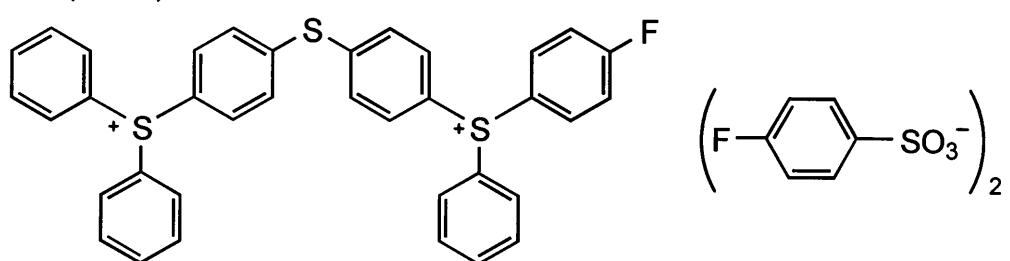
【0056】

【化32】

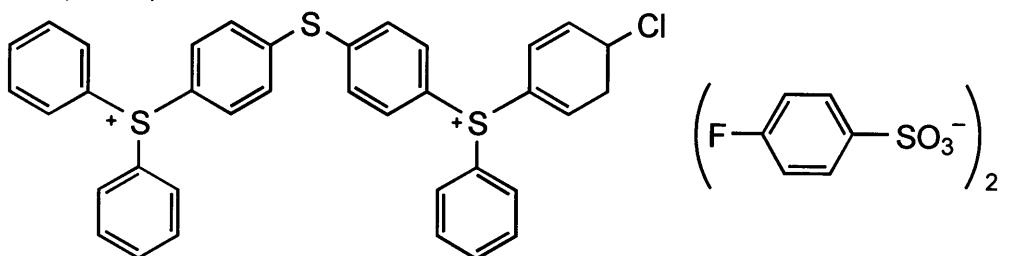


【 0 0 5 7 】  
【 化 3 3 】

(II-31)

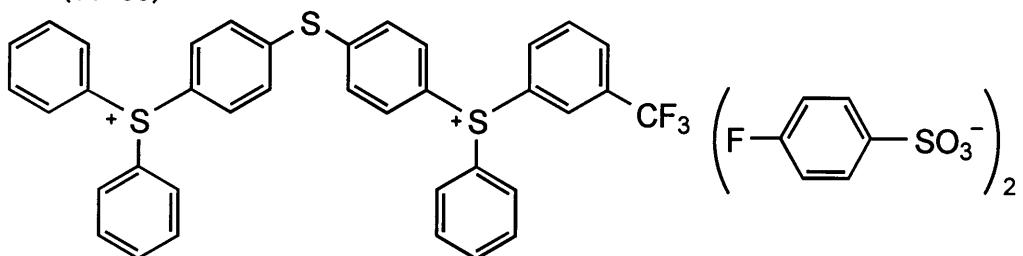


(II-32)



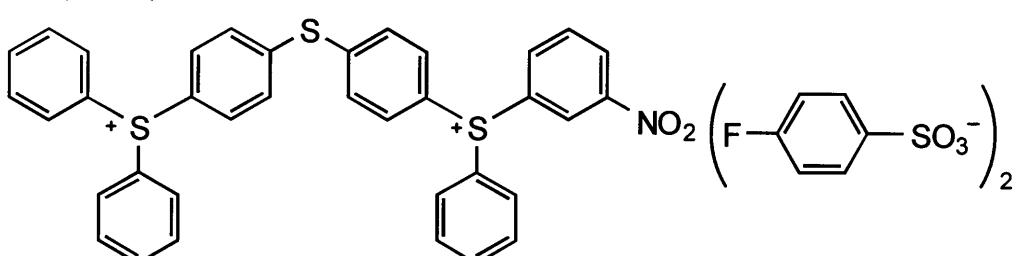
10

(II-33)



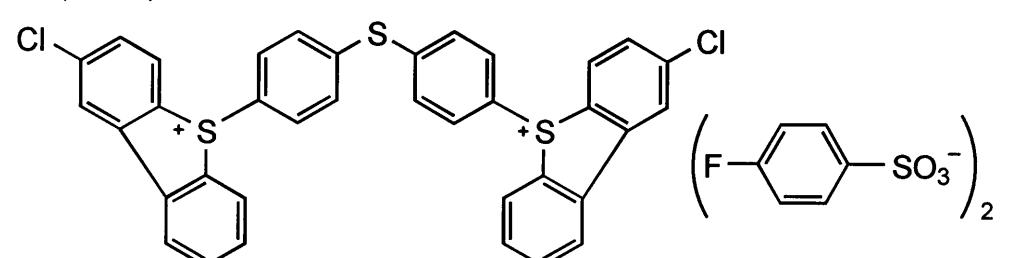
20

(II-34)



30

(II-35)

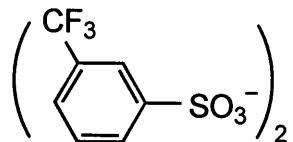
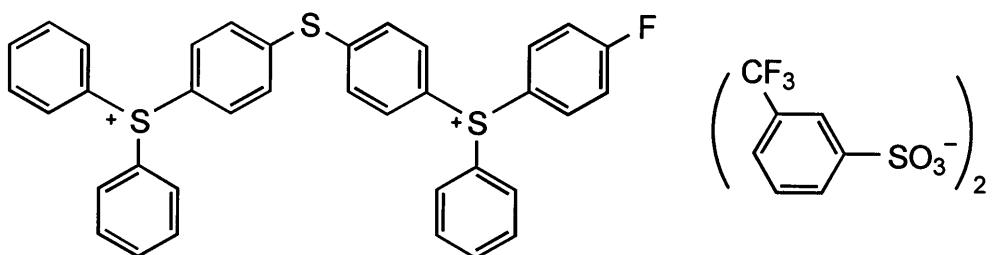


40

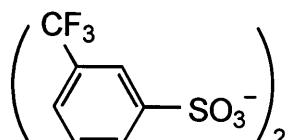
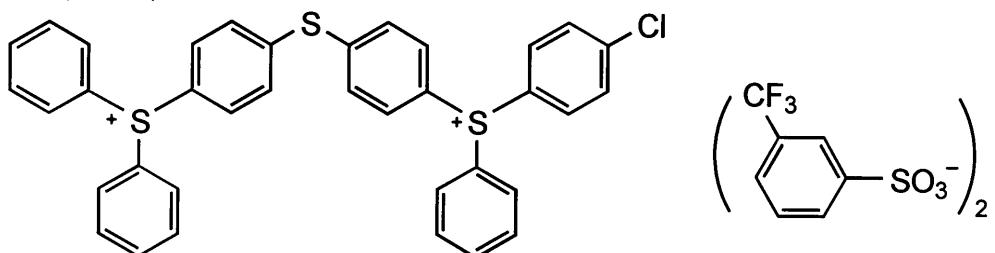
【0058】

【化34】

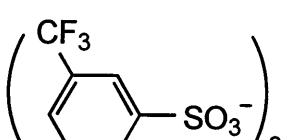
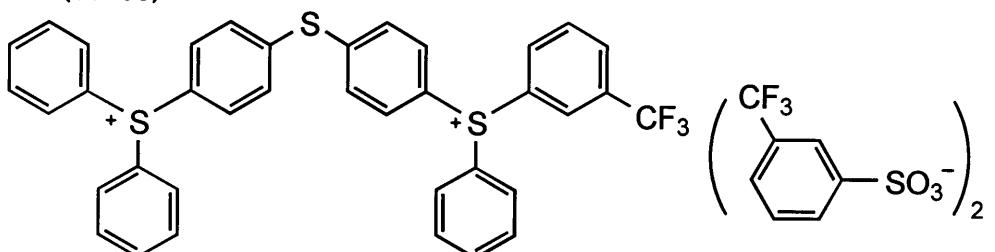
(II-36)



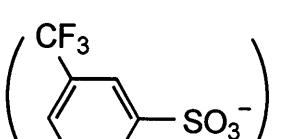
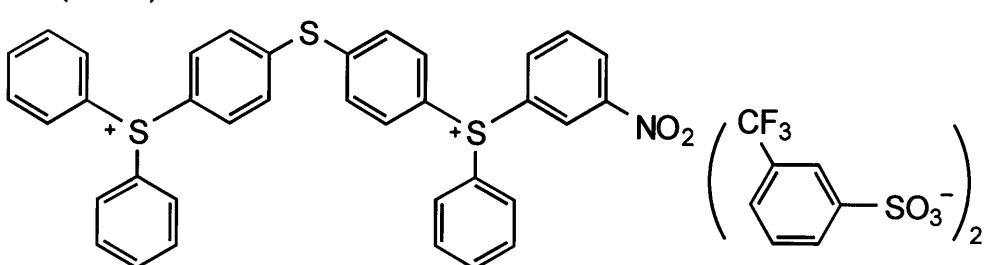
(II-37)



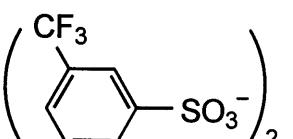
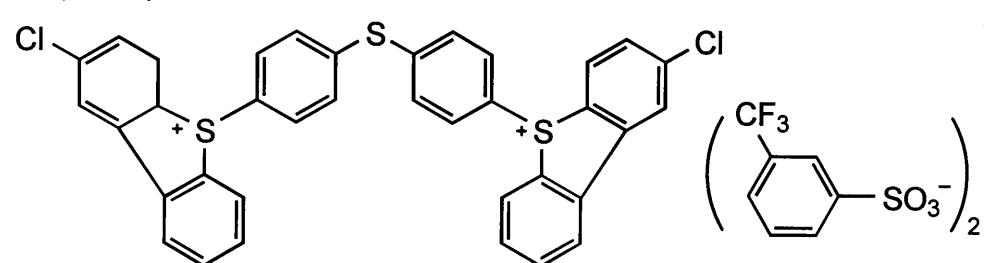
(II-38)



(II-39)



(II-40)



## 【0059】

一般式 (III) で表される成分 (a) の具体例を以下に示す。

## 【0060】

## 【化35】

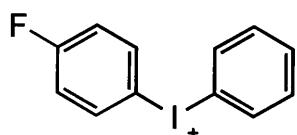
10

20

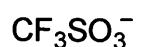
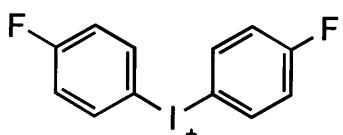
30

40

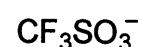
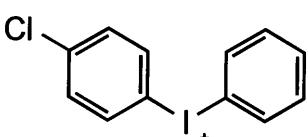
(III-1)



(III-2)

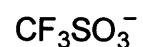
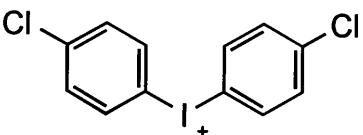


(III-3)

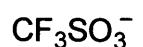
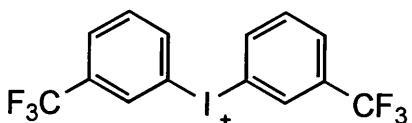


10

(III-4)

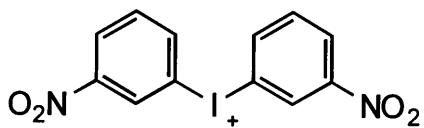


(III-5)

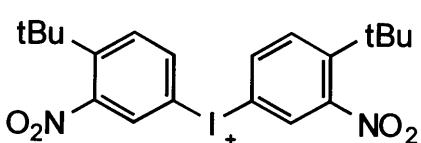


20

(III-6)

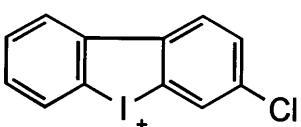


(III-7)

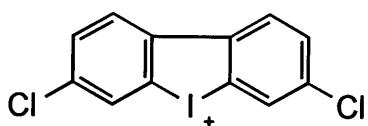


30

(III-8)



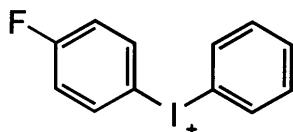
(III-9)



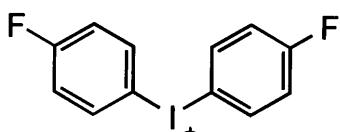
40

【0 0 6 1】  
【化 3 6】

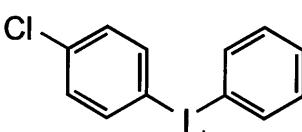
(III-10)



(III-11)

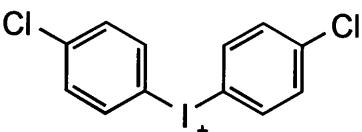


(III-12)

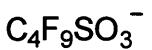
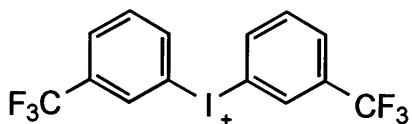


10

(III-13)

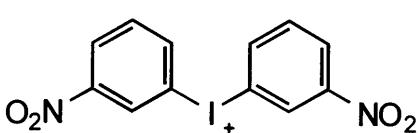


(III-14)

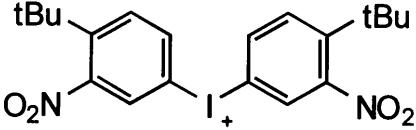


20

(III-15)

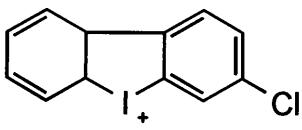


(III-16)

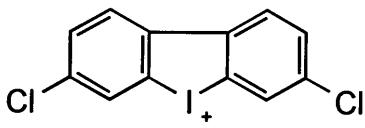


30

(III-17)



(III-18)

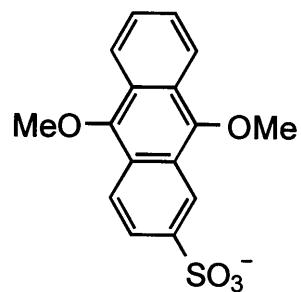
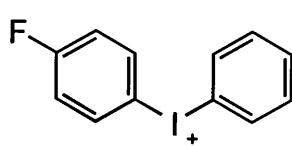


40

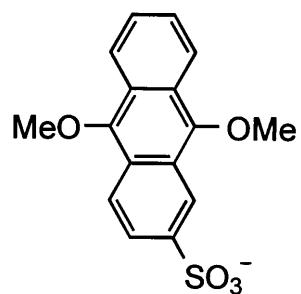
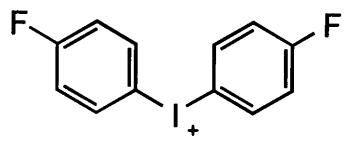
【 0 0 6 2 】

【 化 3 7 】

(III-19)

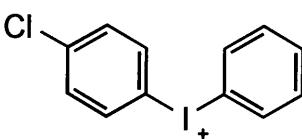


(III-20)



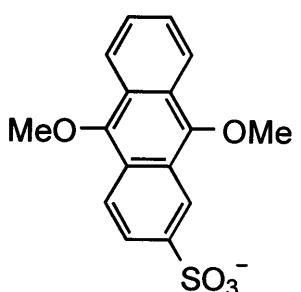
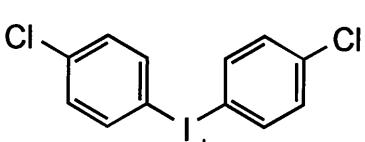
10

(III-21)



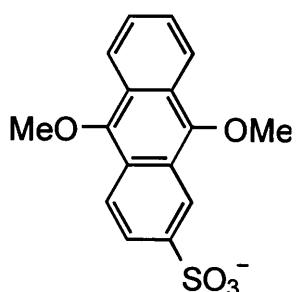
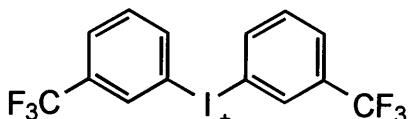
20

(III-22)



30

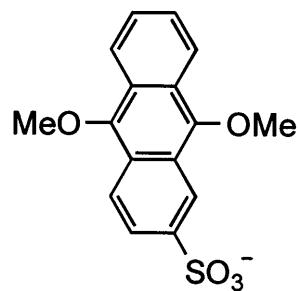
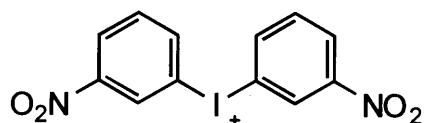
(III-23)



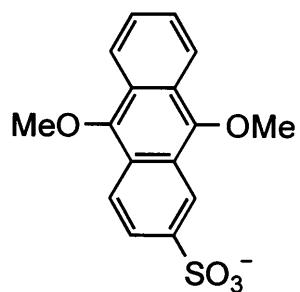
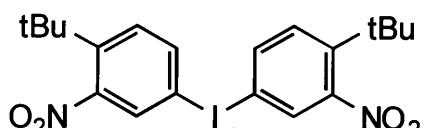
40

【 0 0 6 3 】  
【 化 3 8 】

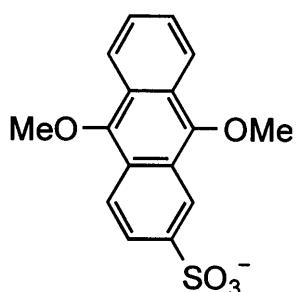
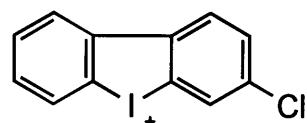
(III-24)



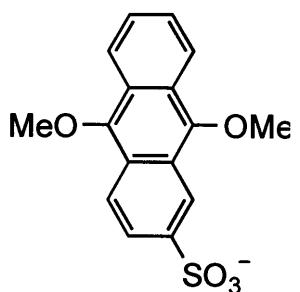
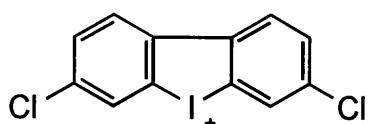
(III-25)



(III-26)



(III-27)



【 0 0 6 4 】

【 化 3 9 】

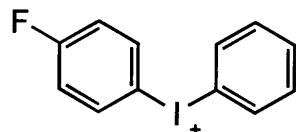
10

20

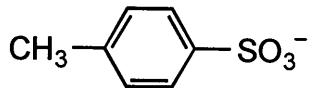
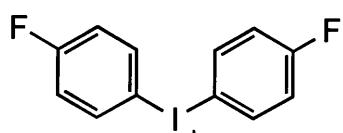
30

40

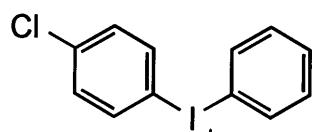
(III-28)



(III-29)



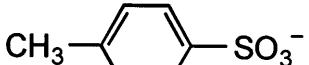
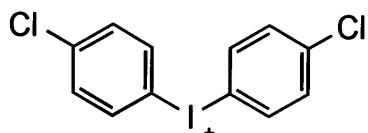
(III-30)



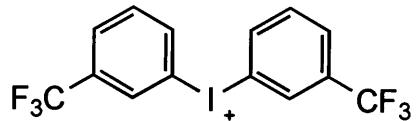
10



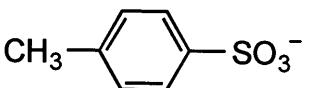
(III-31)



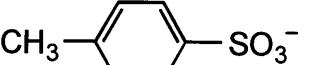
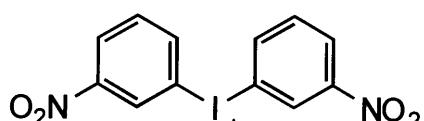
(III-32)



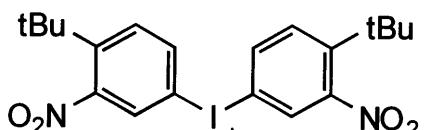
20



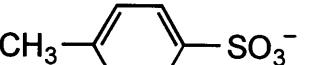
(III-33)



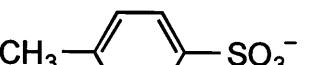
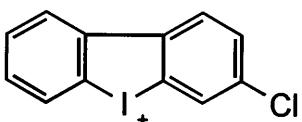
(III-34)



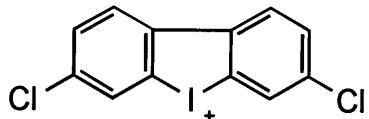
30



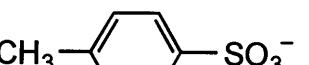
(III-35)



(III-36)



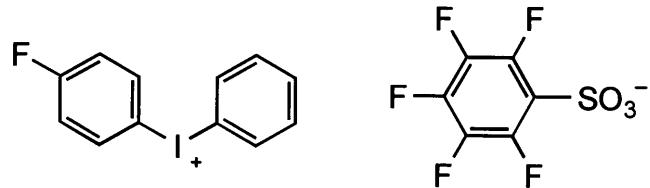
40



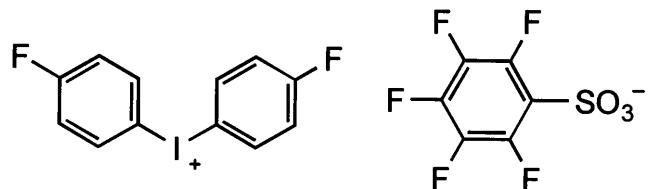
【 0 0 6 5 】

【 化 4 0 】

(III-37)

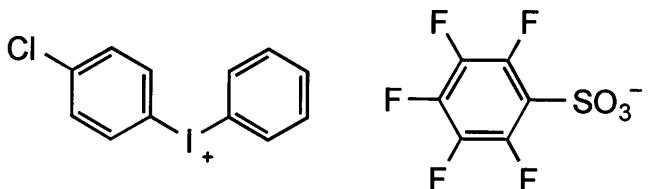


(III-38)



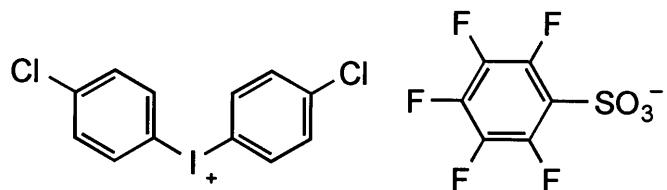
10

(III-39)



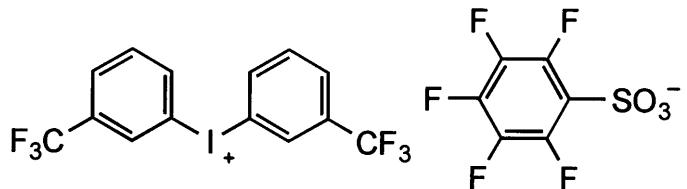
20

(III-40)



30

(III-41)

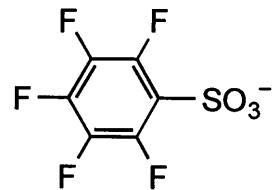
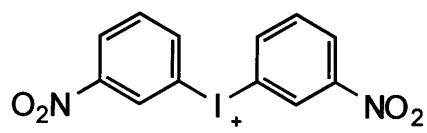


【 0 0 6 6 】

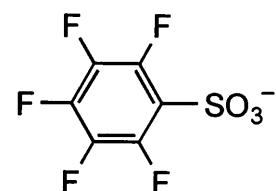
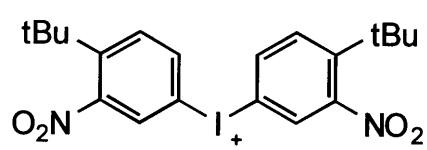
【 化 4 1 】

40

(III-42)

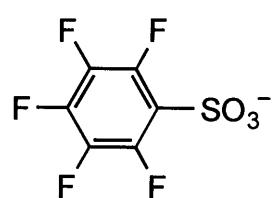
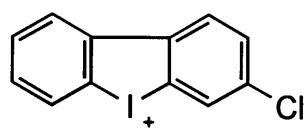


(III-43)



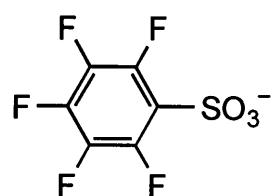
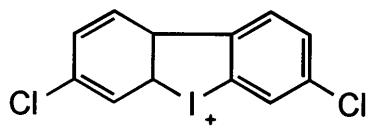
10

(III-44)



20

(III-45)

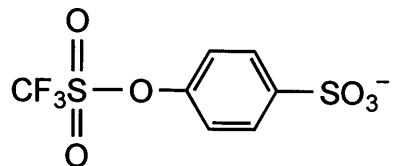
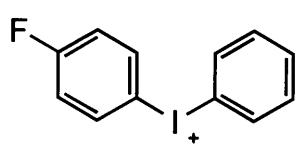


30

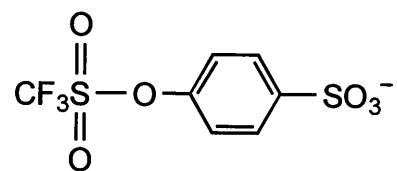
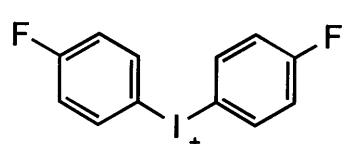
【0 0 6 7】

【化42】

(III-46)

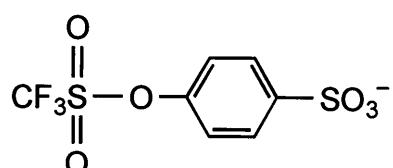
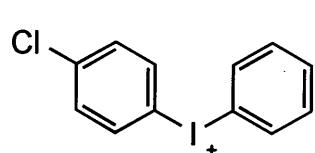


(III-47)



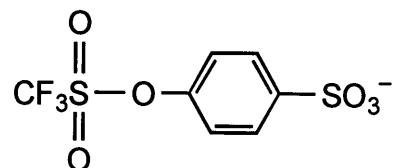
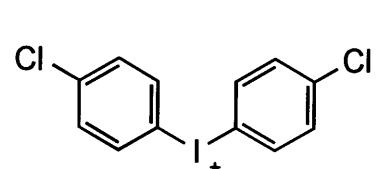
10

(III-48)



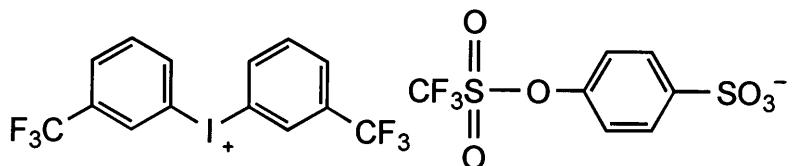
20

(III-49)



30

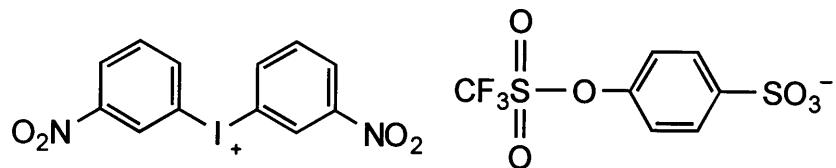
(III-50)



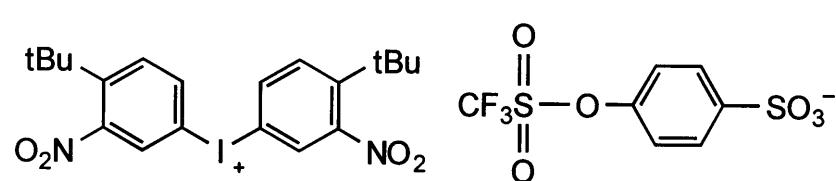
【 0 0 6 8 】

【 化 4 3 】

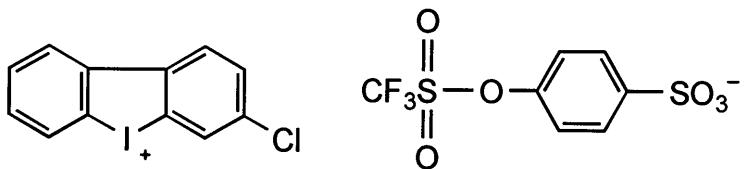
(III-51)



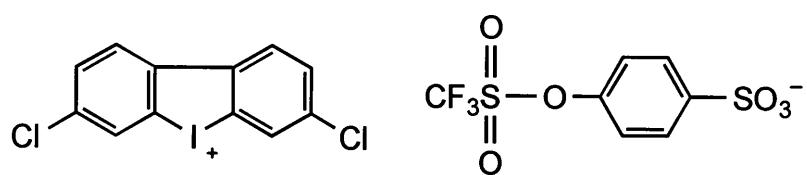
(III-52)



(III-53)



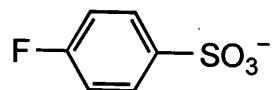
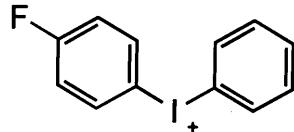
(III-54)



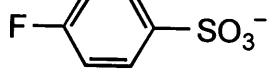
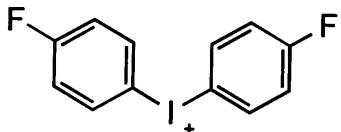
【 0 0 6 9 】

【 化 4 4 】

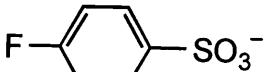
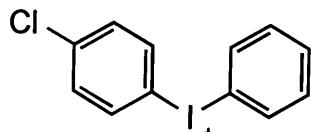
(III-55)



(III-56)

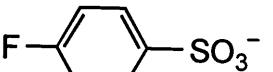
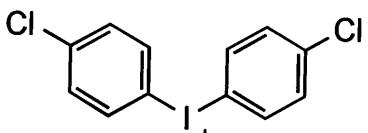


(III-57)

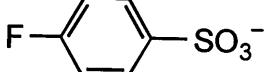
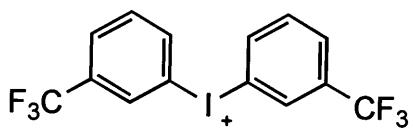


10

(III-58)

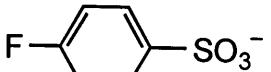
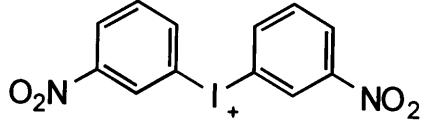


(III-59)

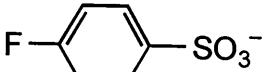
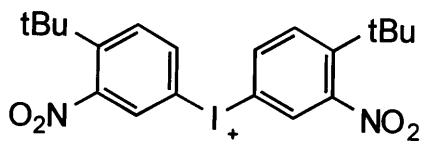


20

(III-60)

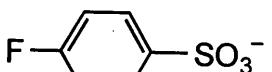
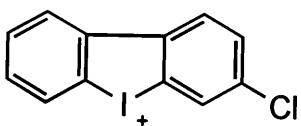


(III-61)

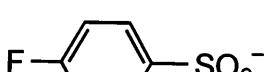
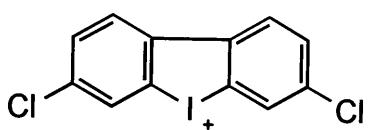


30

(III-62)



(III-63)

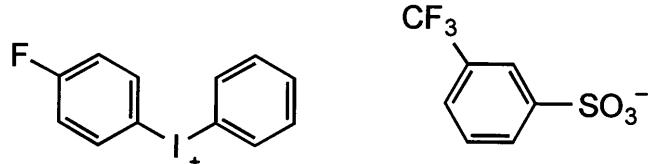


40

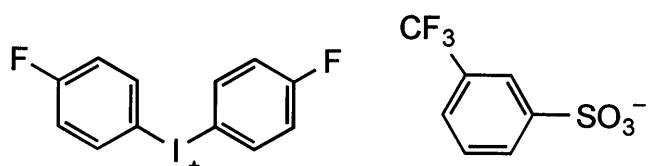
【0070】

【化45】

(III-64)

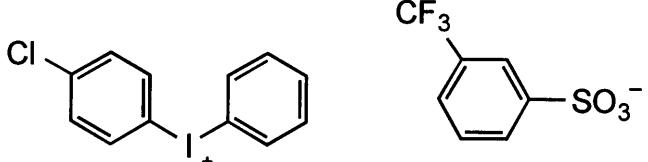


(III-65)



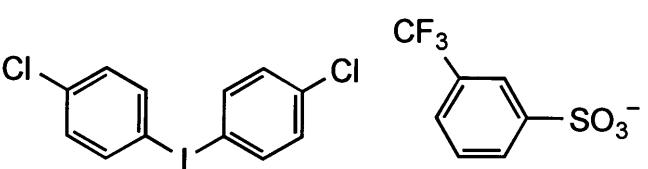
10

(III-66)



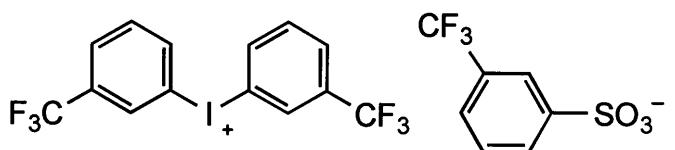
20

(III-67)



30

(III-68)

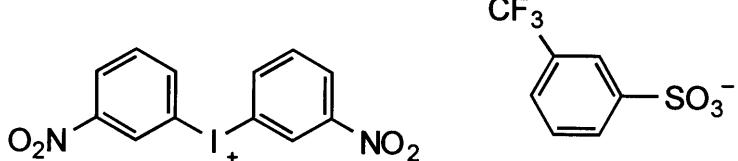


40

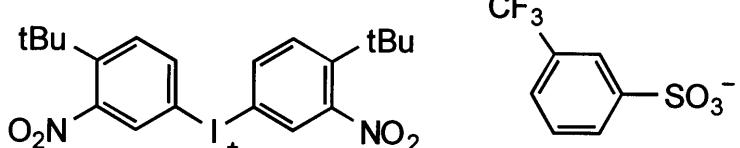
【0 0 7 1】

【化 4 6】

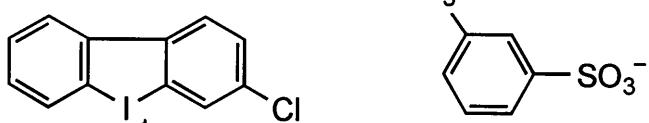
(III-69)



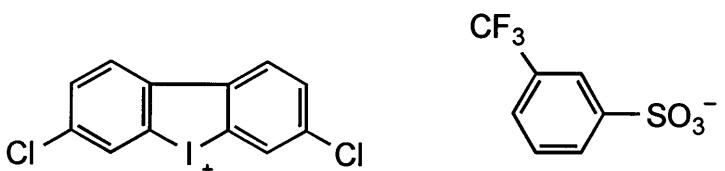
(III-70)



(III-71)



(III-72)



## 【0072】

成分(a)は、1種あるいは2種以上を併用して用いてよい。

成分(a)の含量は、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物における全組成物の固形分に対し、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

## 【0073】

一般式(I)、(II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムプロミド等のアリールグリニヤール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、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、置換あるい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と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等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又は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等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。

式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。

また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを

10

20

30

40

50

加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

#### 【0074】

##### 〔II〕成分(a)以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分(a)以外に、エネルギー線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

本発明の成分(a)と併用しうるエネルギー線の照射により分解して酸を発生する化合物の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。そのような併用可能な酸発生化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されているエネルギー線の照射により酸を発生する公知の化合物及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。

#### 【0075】

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 2,992号、特願平3-140,140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)、欧洲特許第104,143号、米国特許第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.Crive llo 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.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877(1979)、欧洲特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049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.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧洲特許第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 50

.Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧洲特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平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61-16654号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

#### 【0076】

また、これらのエネルギー線の照射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又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., Makromo I.Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al., Makromol.Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello 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。

#### 【0077】

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、欧洲特許第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。

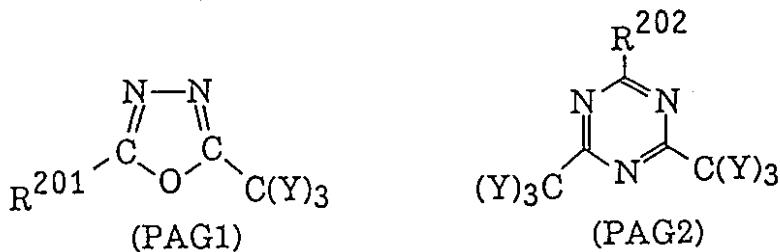
#### 【0078】

上記併用可能なエネルギー線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

#### 【0079】

#### 【化47】



#### 【0080】

式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0081】

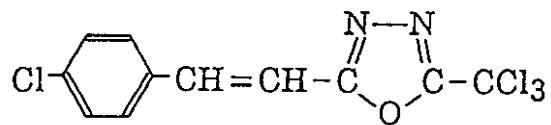
#### 【化48】

10

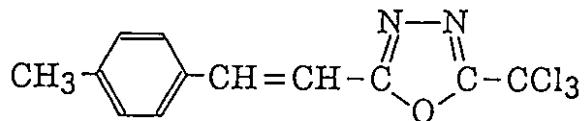
20

30

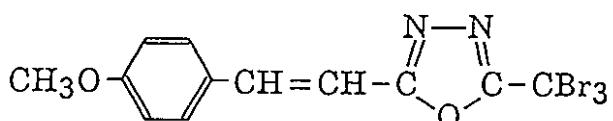
40



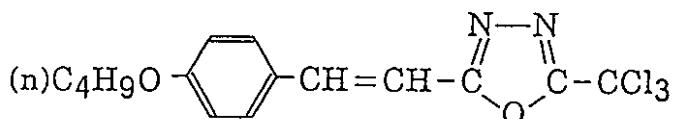
(PAG1-1)



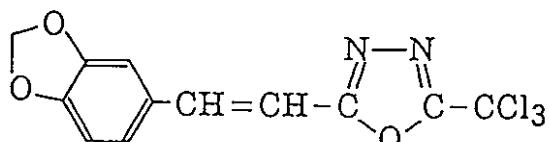
(PAG1-2)



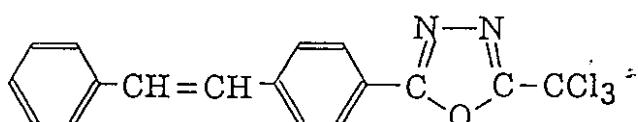
(PAG1-3)



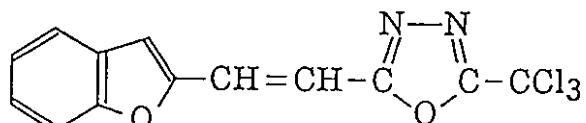
(PAG1-4)



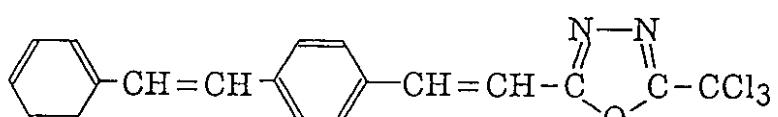
(PAG1-5)



(PAG1-6)



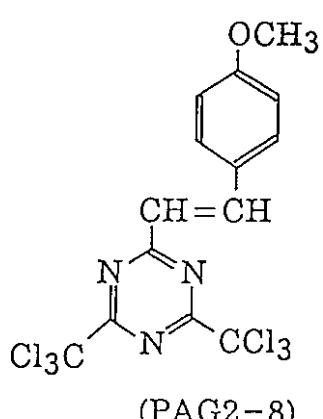
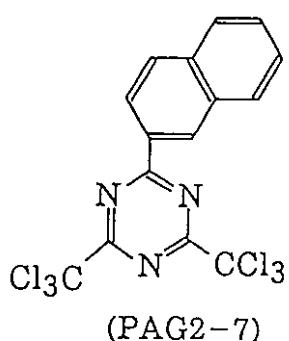
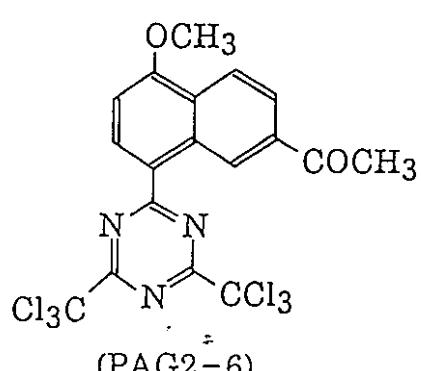
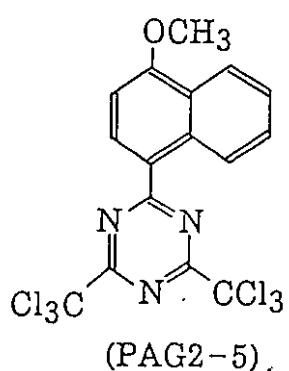
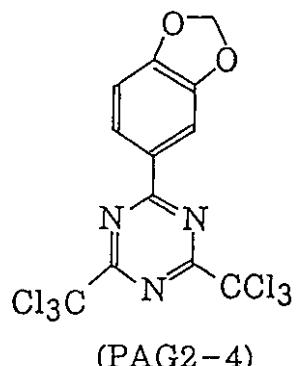
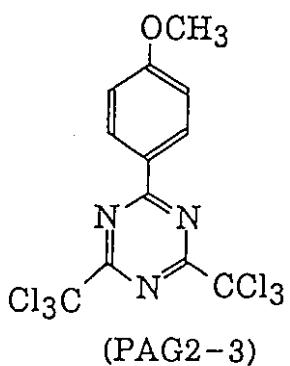
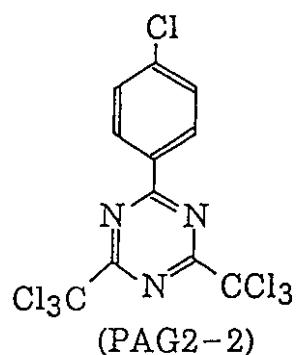
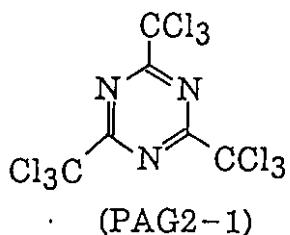
(PAG1-7)



(PAG1-8)

【 0 0 8 2 】

【 化 4 9 】



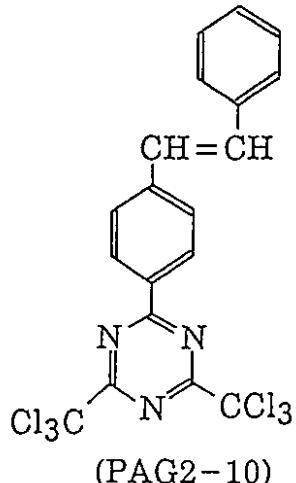
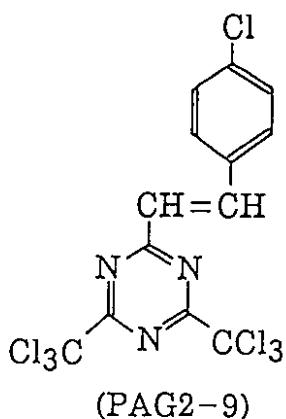
【0083】  
【化50】

10

20

30

40



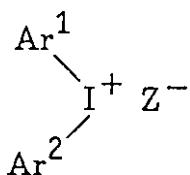
10

## 【0084】

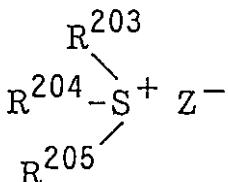
(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

## 【0085】

## 【化51】



(PAG3)



(PAG4)

20

## 【0086】

ここで式 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup> は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、メルカプト基が挙げられる。

30

## 【0087】

R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup> は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

## 【0088】

Z<sup>-</sup> は対アニオンを示し、例えば BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

40

## 【0089】

また R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup> のうちの 2 つ及び Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup> はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

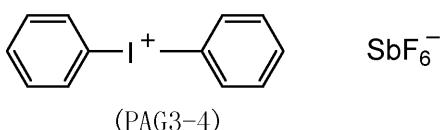
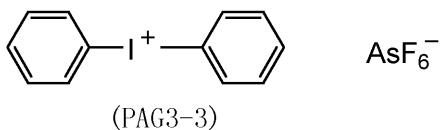
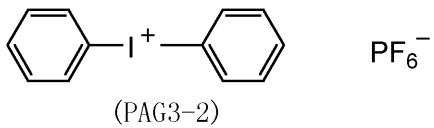
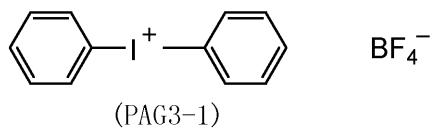
## 【0090】

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

## 【0091】

50

【化52】

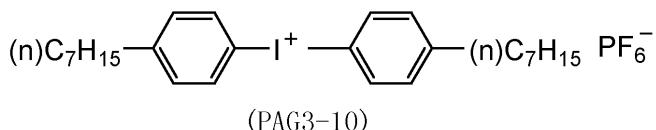
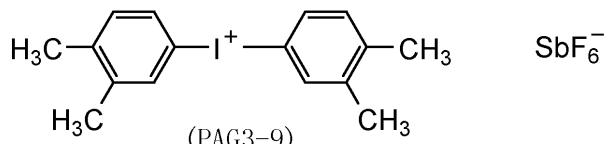
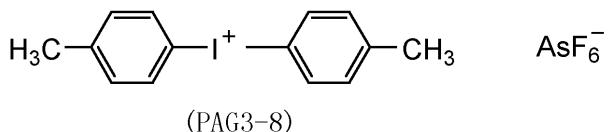
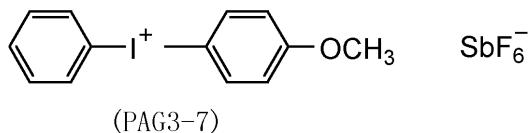
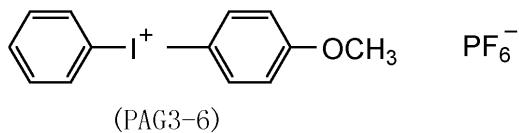
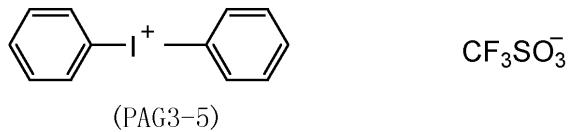


10

20

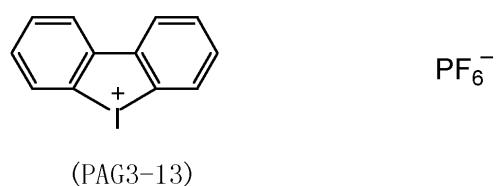
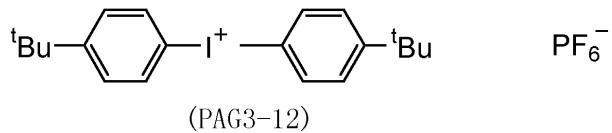
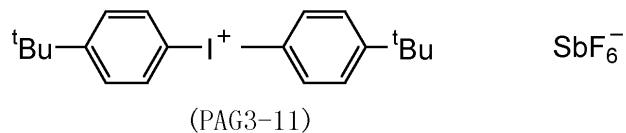
【0092】

【化53】



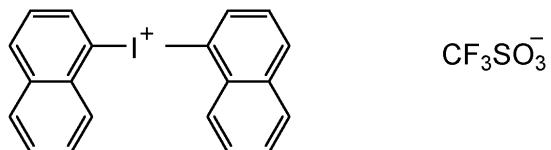
【 0 0 9 3 】

【 化 5 4 】

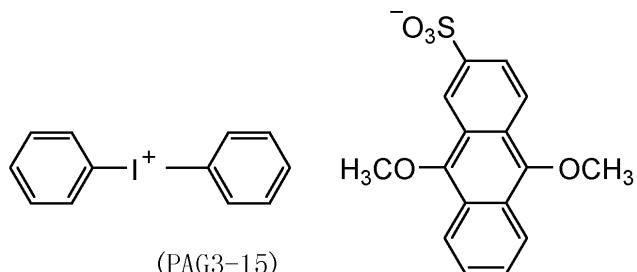


【 0 0 9 4 】

【 化 5 5 】

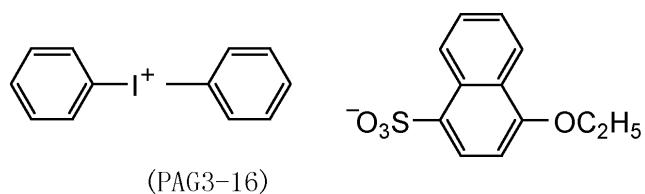


(PAG3-14)



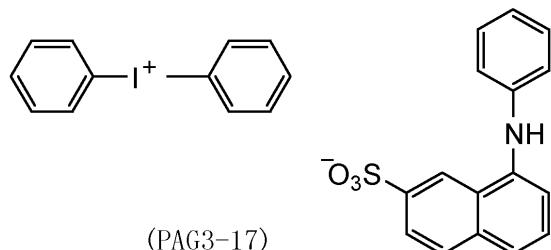
10

(PAG3-15)



20

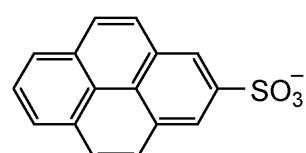
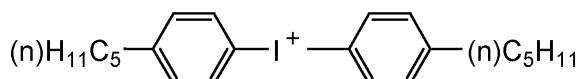
(PAG3-16)



30

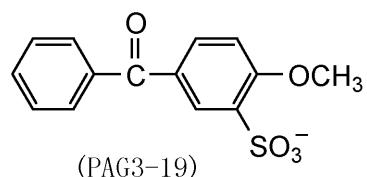
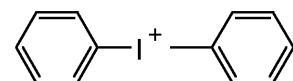
【 0 0 9 5 】

【 化 5 6 】



40

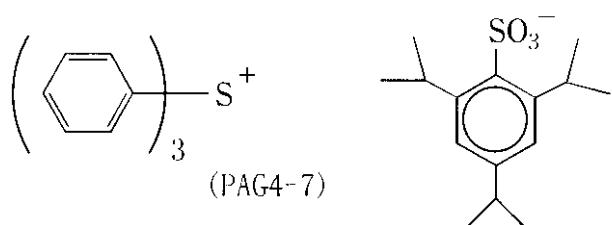
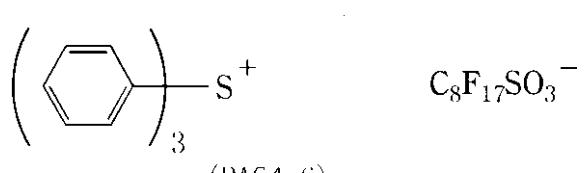
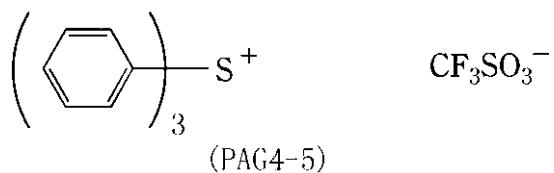
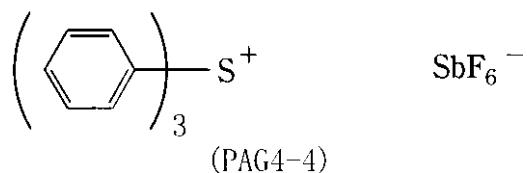
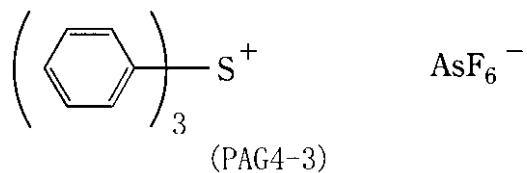
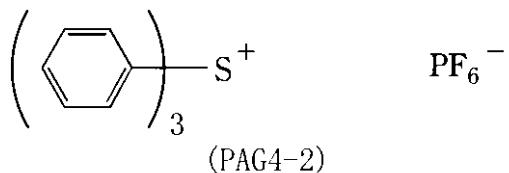
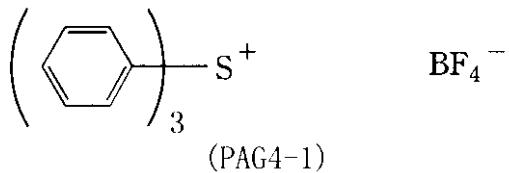
(PAG3-18)



50

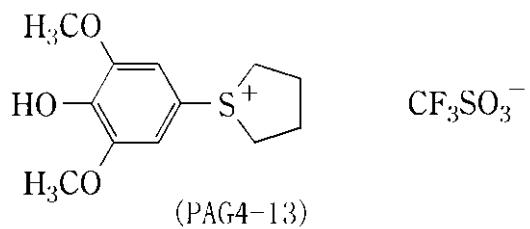
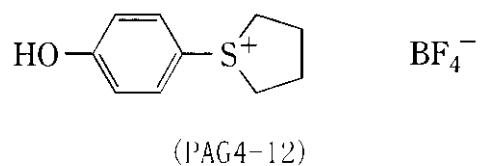
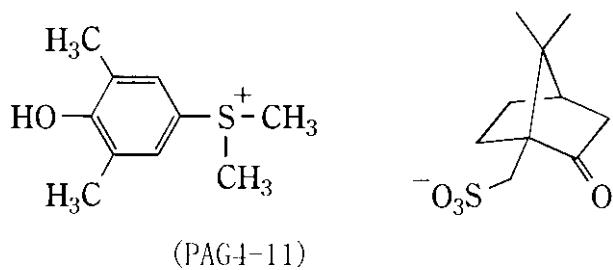
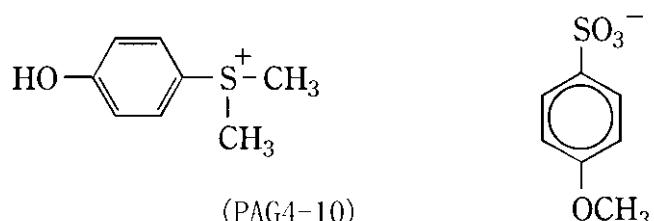
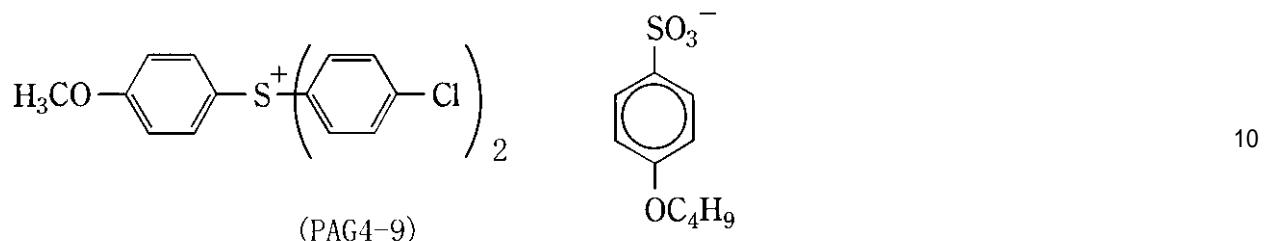
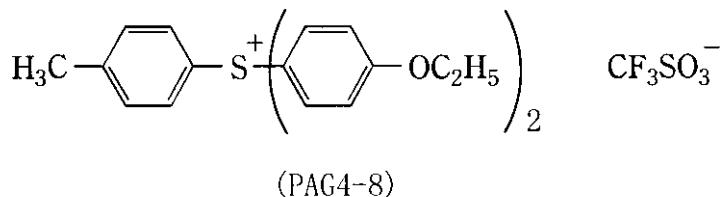
【0096】

【化57】

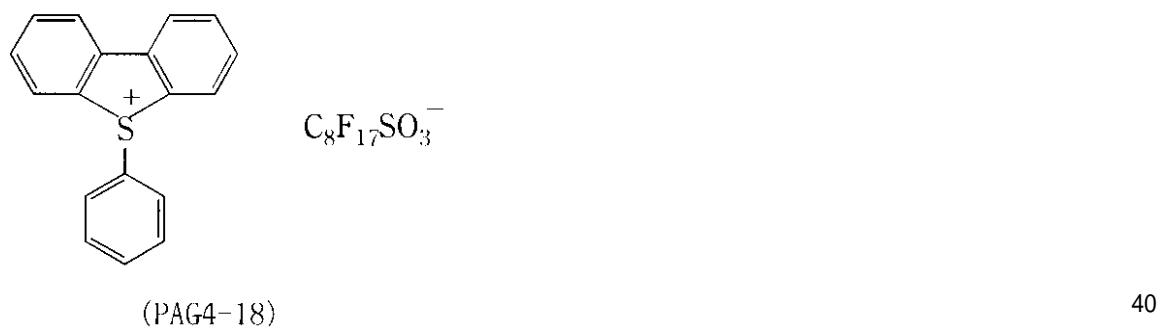
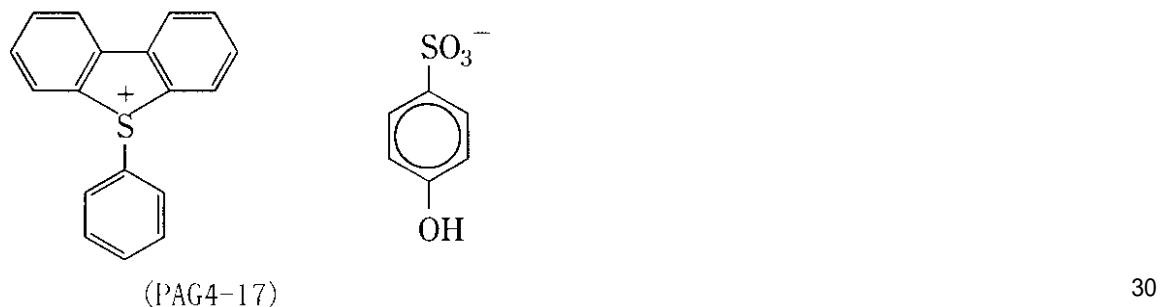
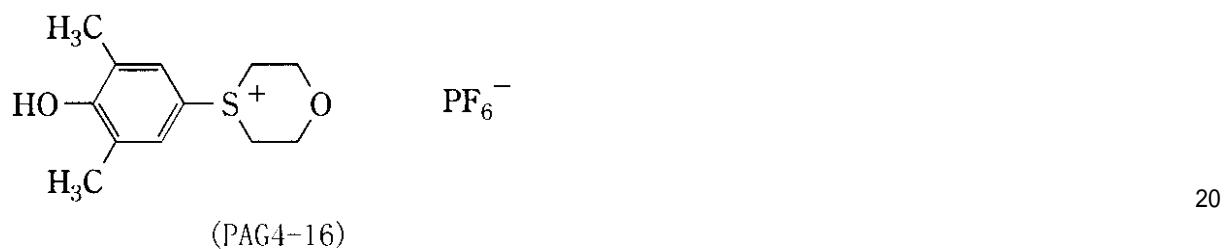
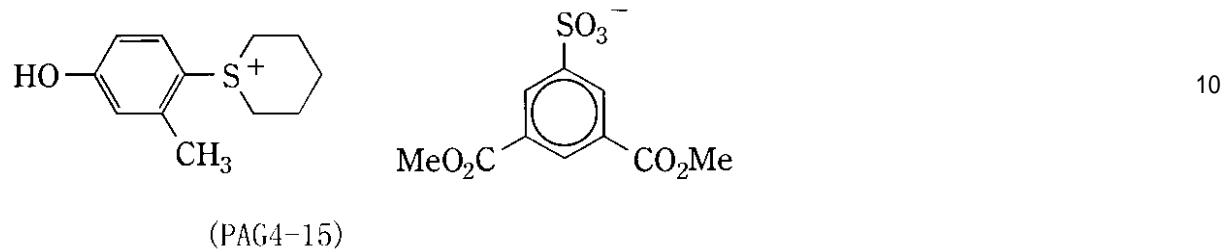
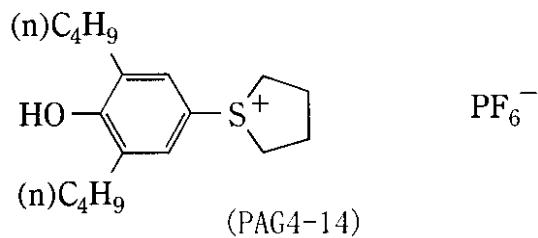


【0097】

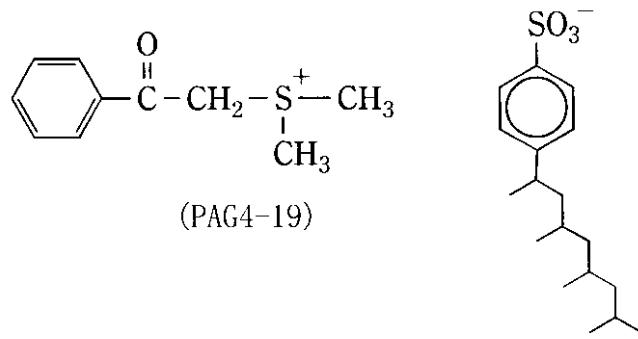
【化58】



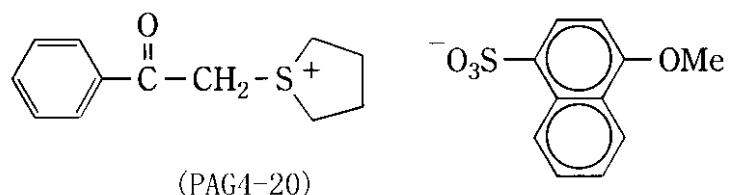
【0098】  
【化59】



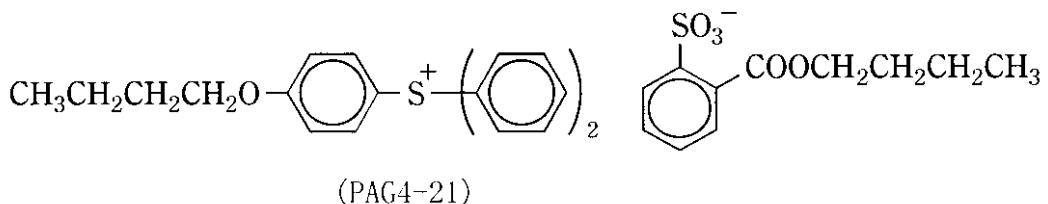
【 0 0 9 9 】  
 【 化 6 0 】



10

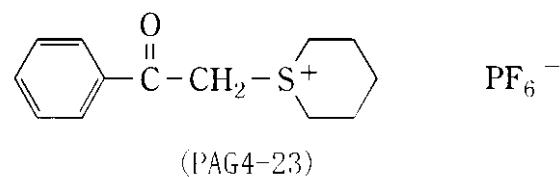
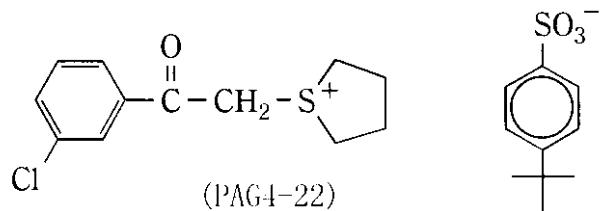


(PAG4-20)



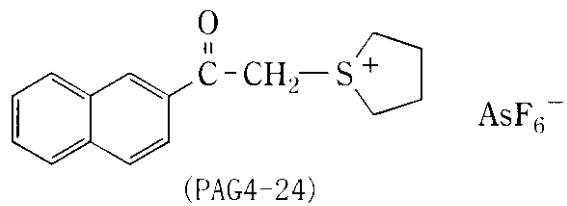
20

(PAG4-21)



30

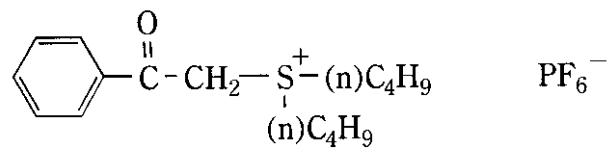
(PAG4-23)



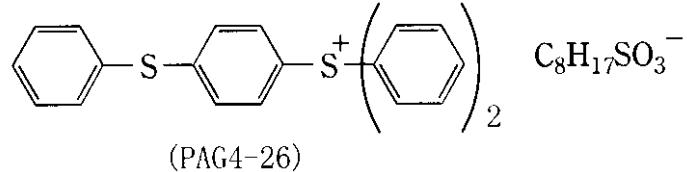
40

(PAG4-24)

【 0 1 0 0 】  
【 化 6 1 】

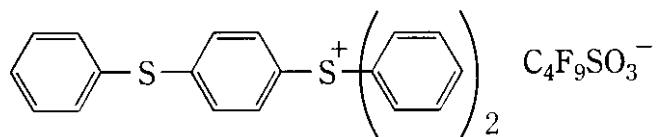


(PAG4-25)

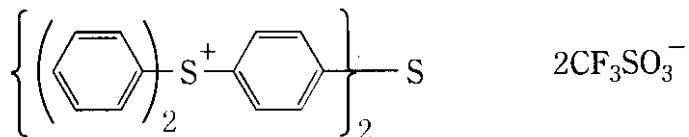


(PAG4-26)

10

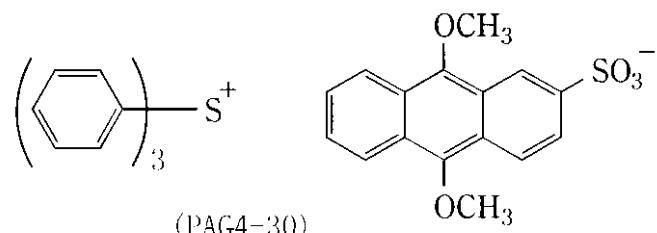
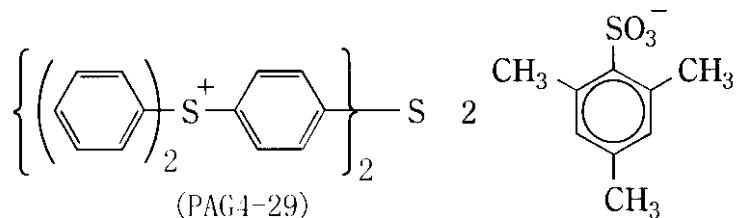


(PAG4-27)



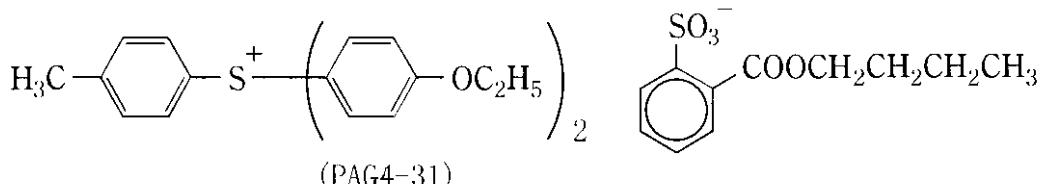
20

(PAG4-28)



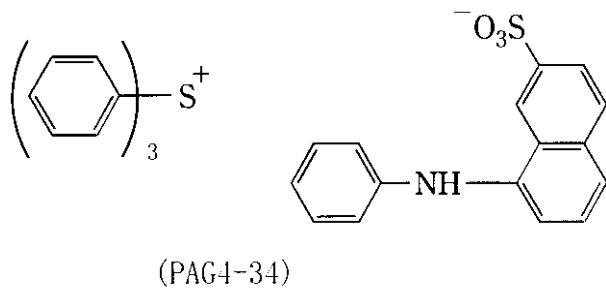
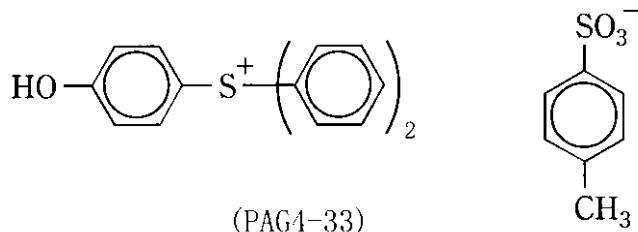
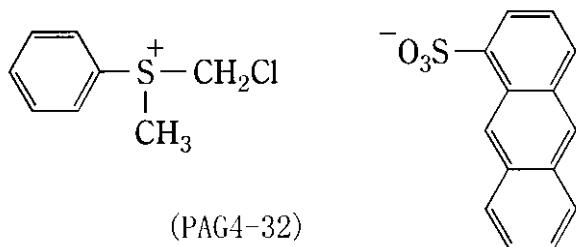
30

(PAG4-30)



40

【0 1 0 1】  
【化 6 2】



## 【0102】

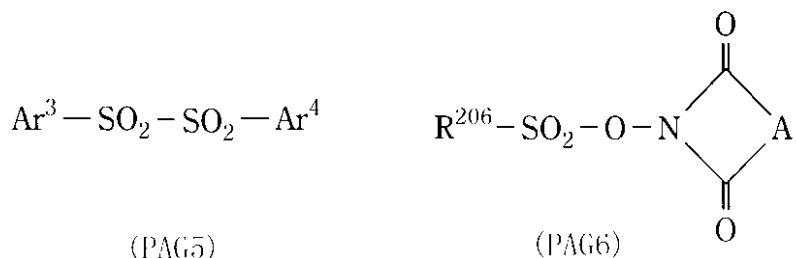
一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W. Knapczyk et al., J.Am.Chem.Soc., 91, 145(1969)、A.L. Maycock et al., J.Org.Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J.Am.Chem.Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al., J.Polym.Chem.Ed., 18, 2677(1980)、米国特許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

## 【0103】

(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【0104】

## 【化63】



## 【0105】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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

10

20

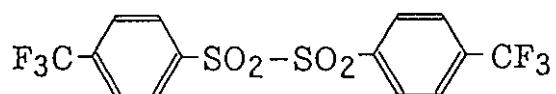
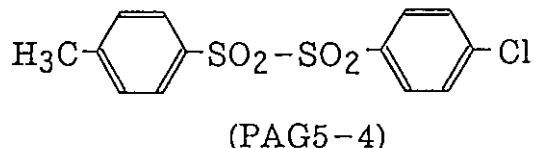
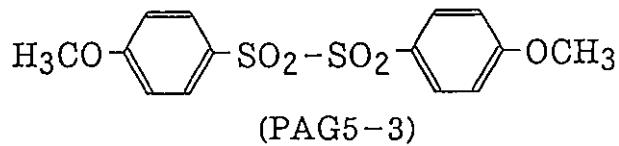
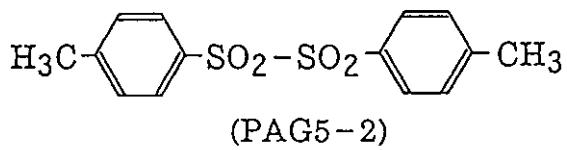
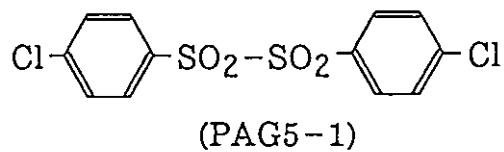
30

40

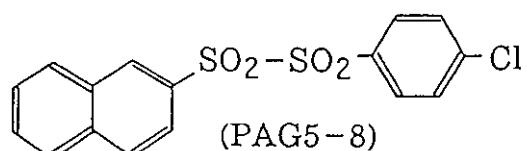
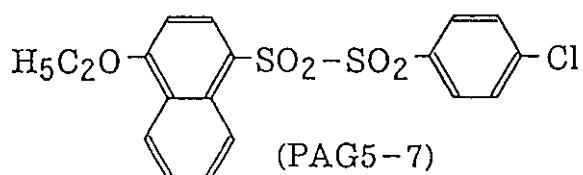
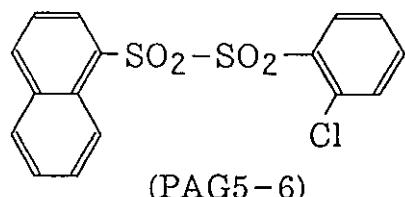
50

【0106】

【化64】



(PAG5-5)



【0107】

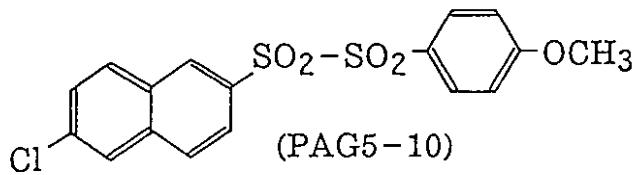
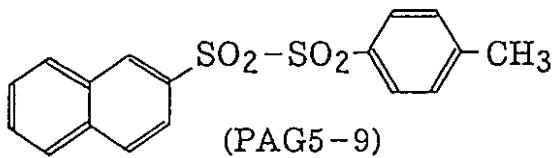
【化65】

10

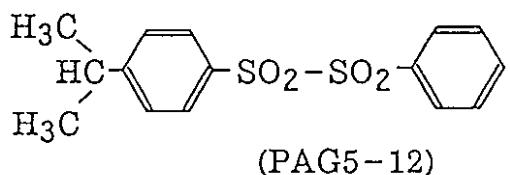
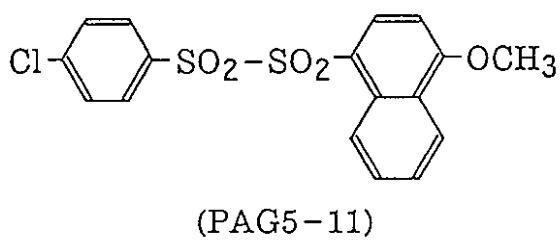
20

30

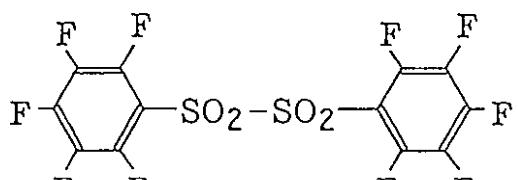
40



10

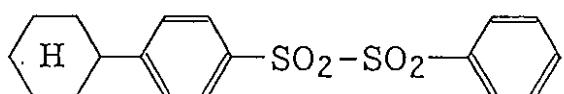


20



30

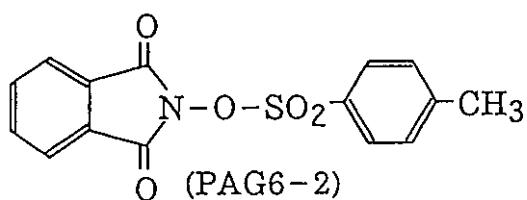
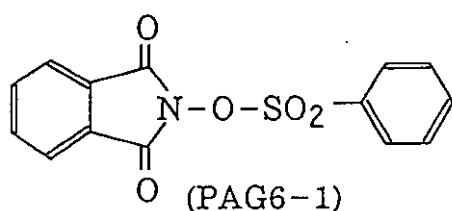
(PAG5-13)



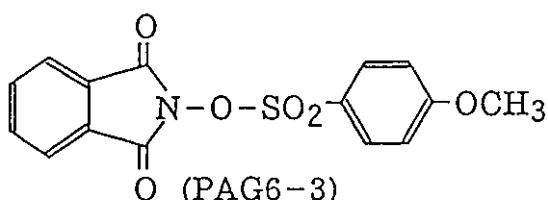
(PAG5-14)

40

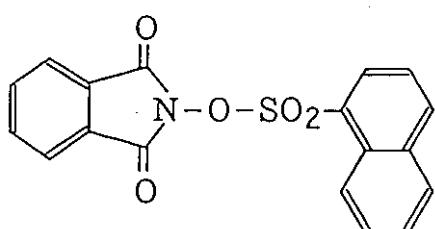
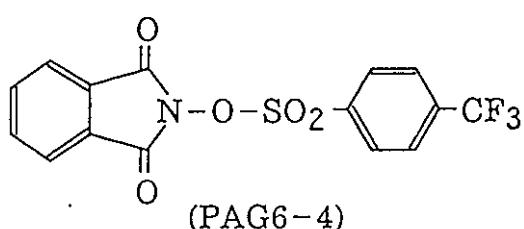
【0108】  
【化66】



10

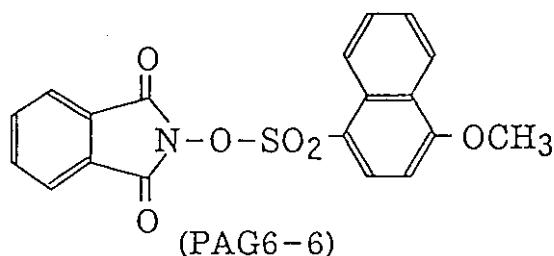


20



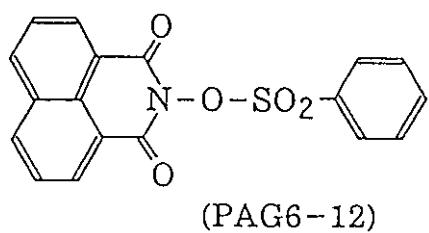
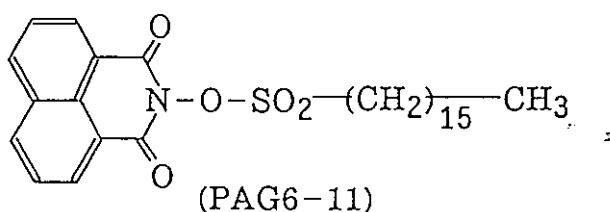
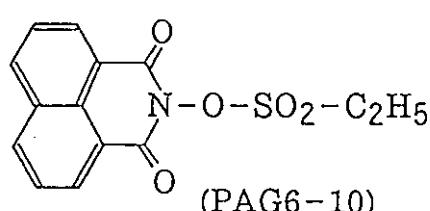
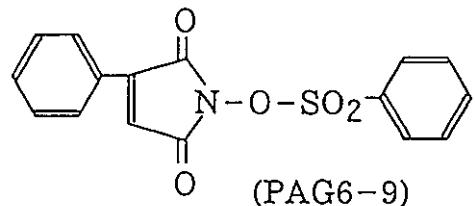
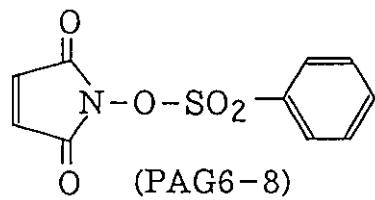
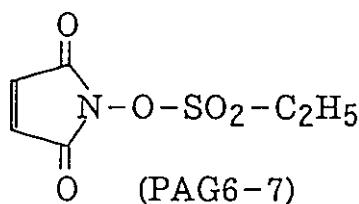
30

(PAG6-5)

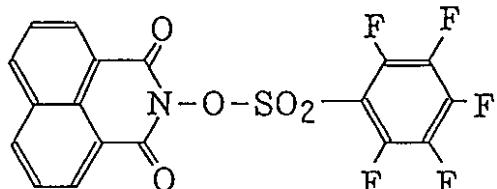
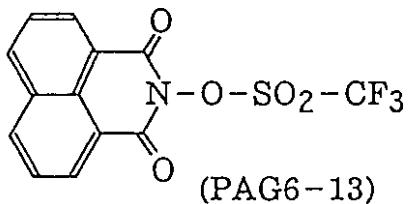


40

【 0 1 0 9 】  
【 化 6 7 】

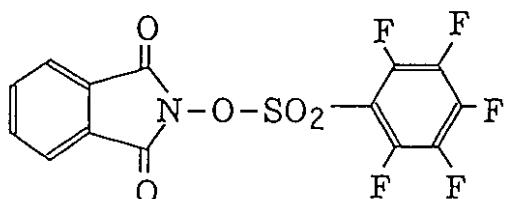


【 0 1 1 0 】  
【 化 6 8 】



10

(PAG6-14)



20

(PAG6-15)

**【0111】**

【III】(b)酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「成分(b)」ともいう）

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物において用いられる酸により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂（成分(b)）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。

30

酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOA<sup>0</sup>、-O-B<sup>0</sup>基であり、更にこれらを含む基としては、-R<sup>0</sup>-COOA<sup>0</sup>、又は-A<sub>r</sub>-O-B<sup>0</sup>で示される基が挙げられる。ここでA<sup>0</sup>は、-C(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)、-Si(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)もしくは-C(R<sup>04</sup>)(R<sup>05</sup>)-O-R<sup>06</sup>基を示す。B<sup>0</sup>は、A<sup>0</sup>又は-CO-O-A<sup>0</sup>基を示す(R<sup>0</sup>、R<sup>01</sup>~R<sup>06</sup>、及びA<sub>r</sub>は後述のものと同義）。

**【0112】**

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。

40

**【0113】**

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、好ましくは-R<sup>0</sup>-COOHもしくは-A<sub>r</sub>-OH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。

**【0114】**

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

50

ムハイドロオキサイド( TMAH )で測定( 23 )して 170 A / 秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 330 A / 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、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o - , m - , p - ポリ( ヒドロキシスチレン )及びこれらの共重合体、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、- 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ボラック樹脂である。

#### 【 0115 】

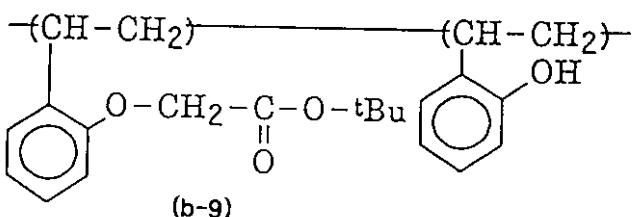
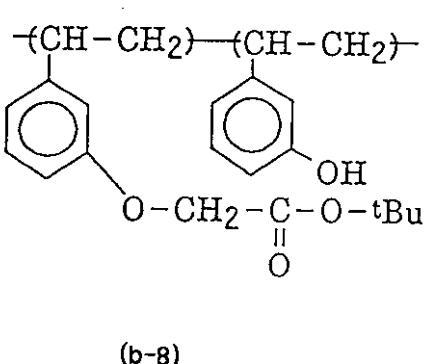
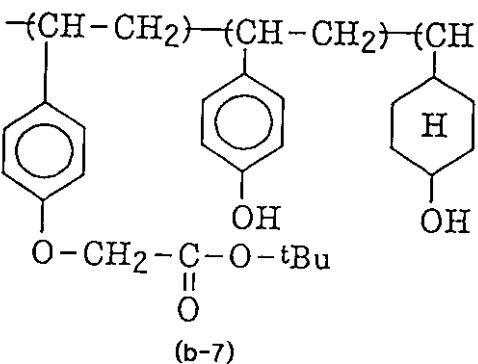
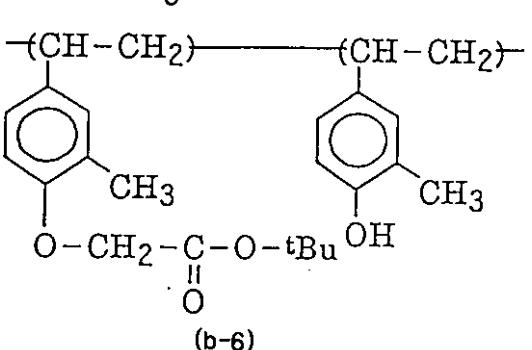
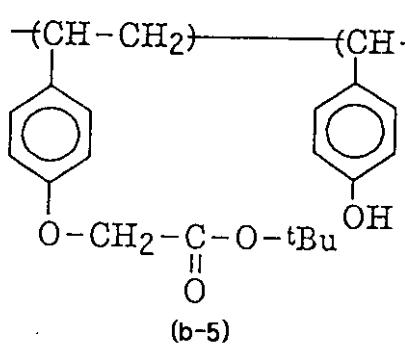
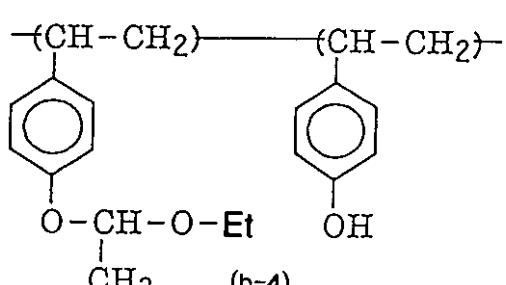
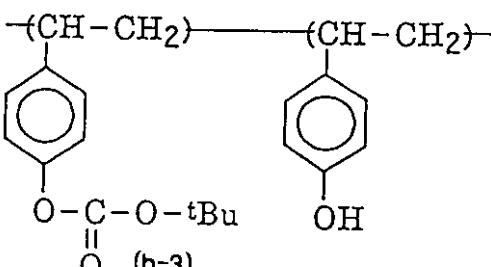
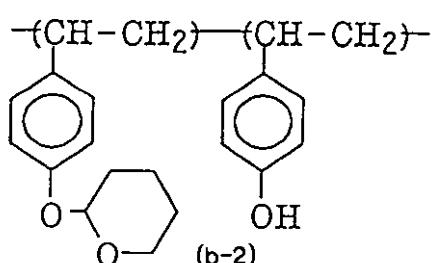
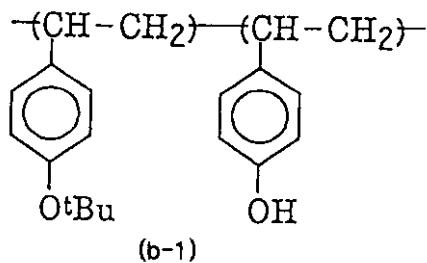
本発明に用いられる成分( b )は、欧洲特許 254853 号、特開平 2 - 25850 号、  
同 3 - 223860 号、同 4 - 251259 号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。  
10

#### 【 0116 】

本発明に使用される成分( b )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。

#### 【 0117 】

#### 【 化 69 】



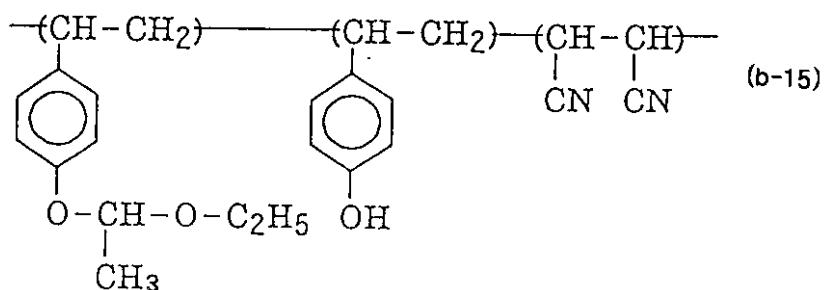
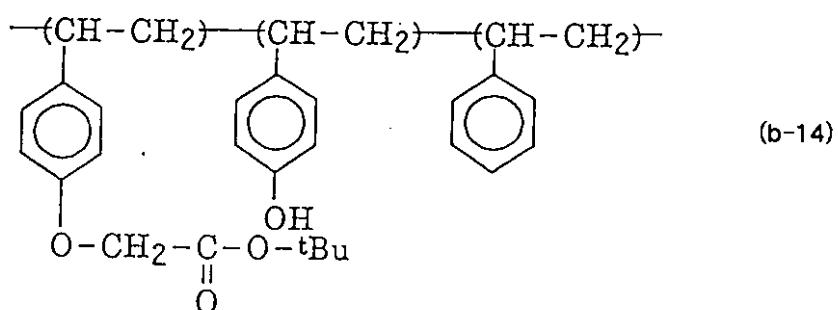
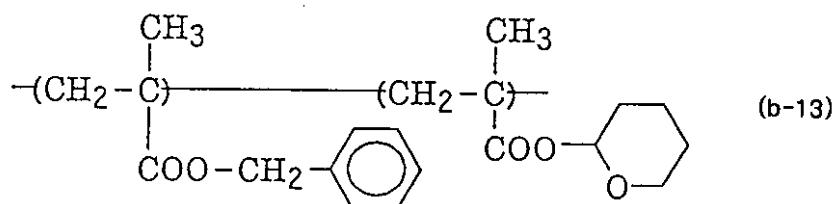
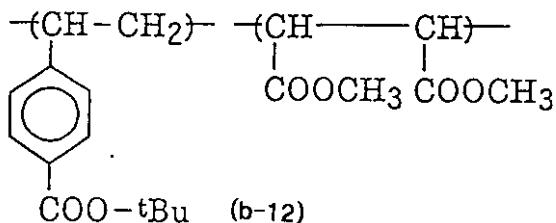
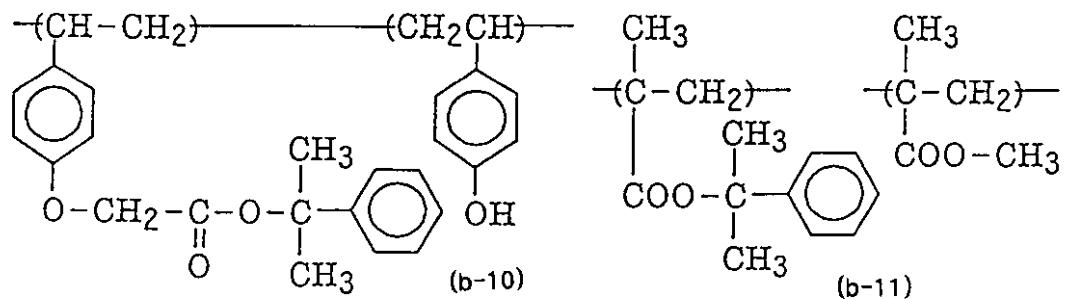
10

20

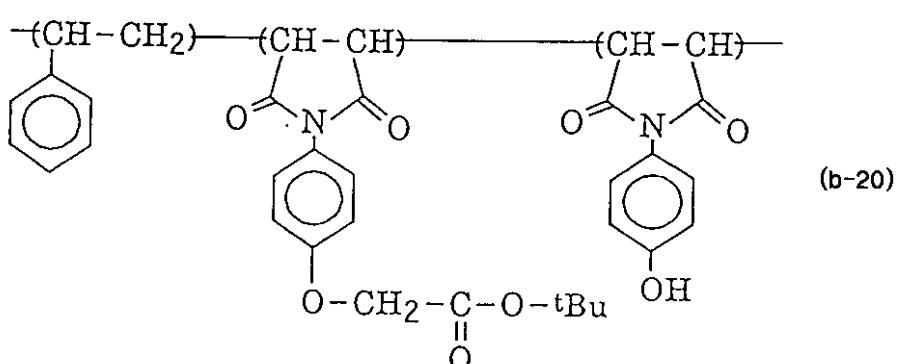
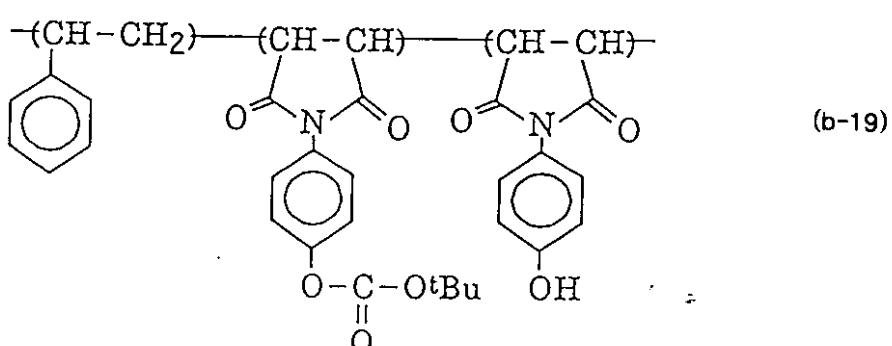
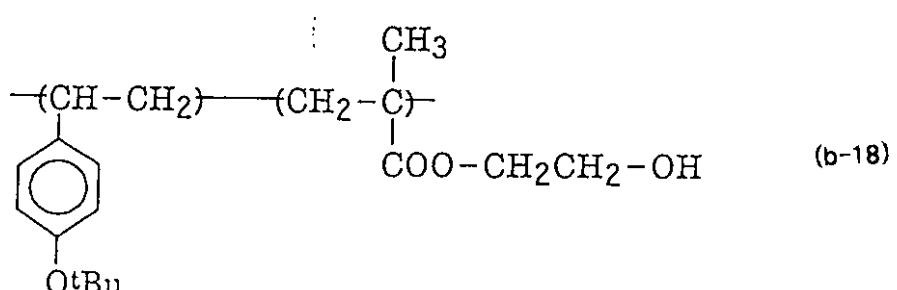
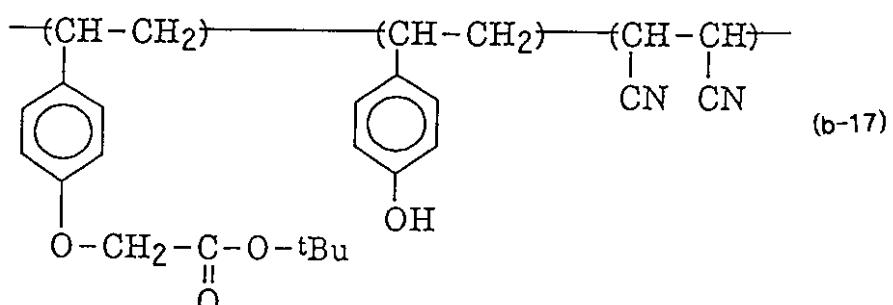
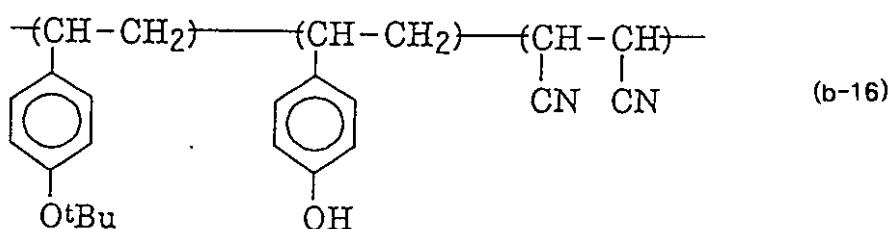
30

40

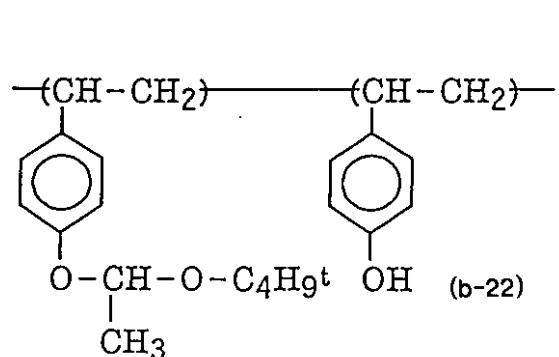
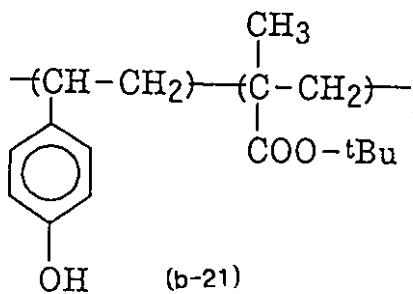
【 0 1 1 8 】  
【 化 7 0 】



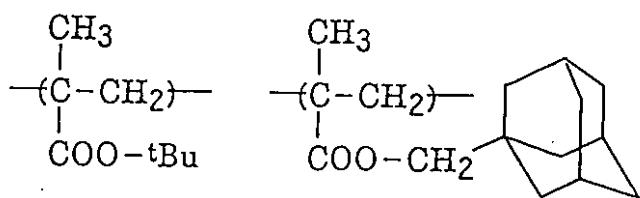
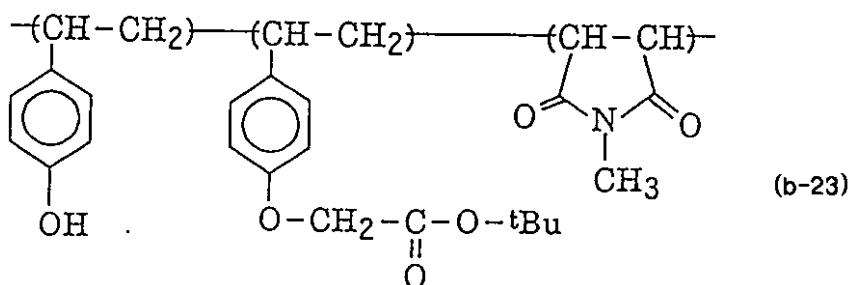
【 0 1 1 9 】  
【 化 7 1 】



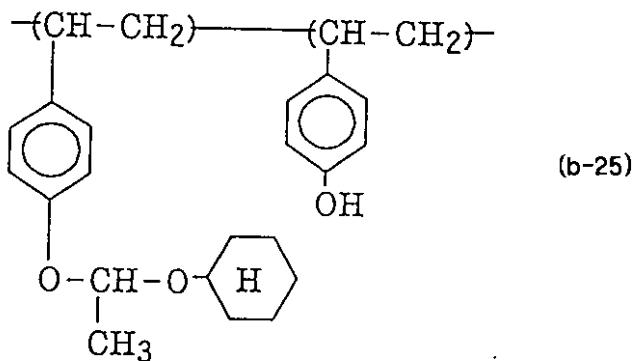
【0120】  
【化72】



10



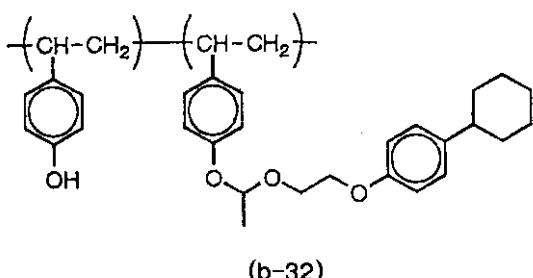
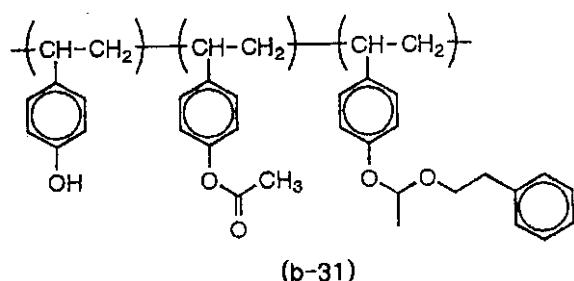
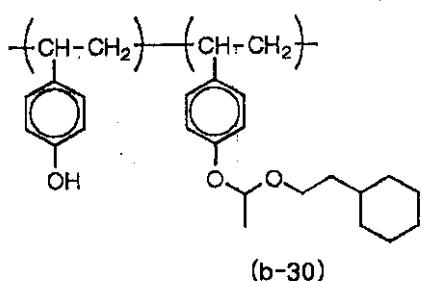
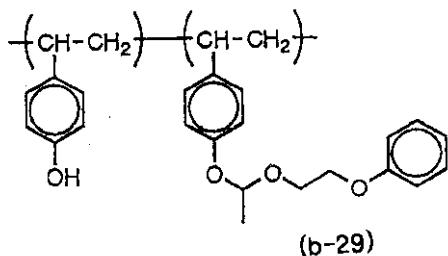
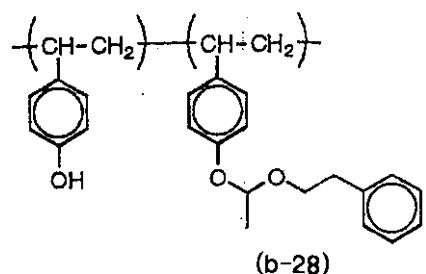
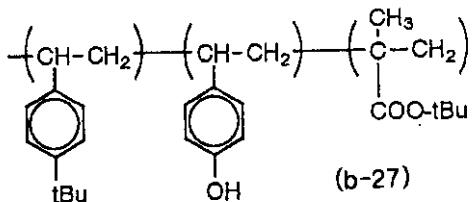
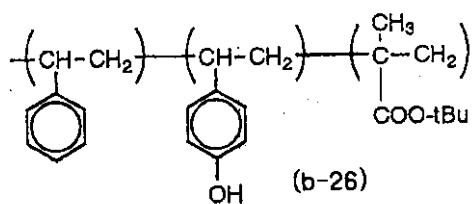
20



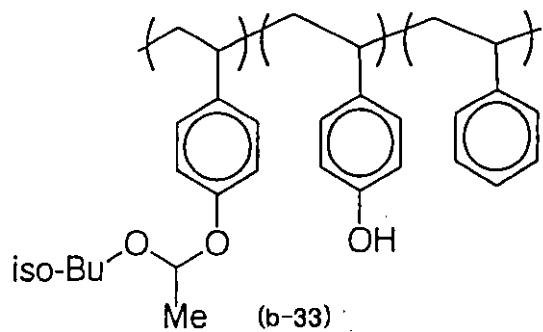
30

【0 1 2 1】

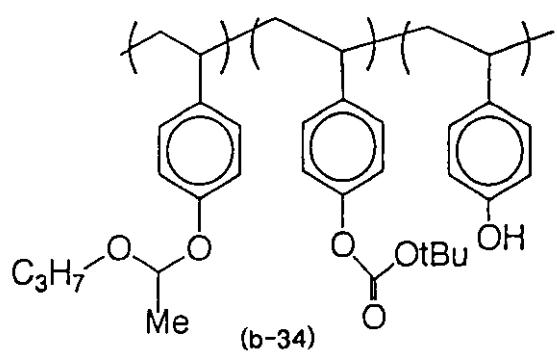
【化73】



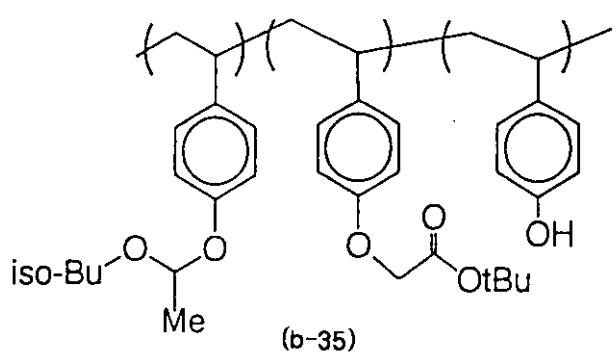
【 0 1 2 2 】  
【 化 7 4 】



10



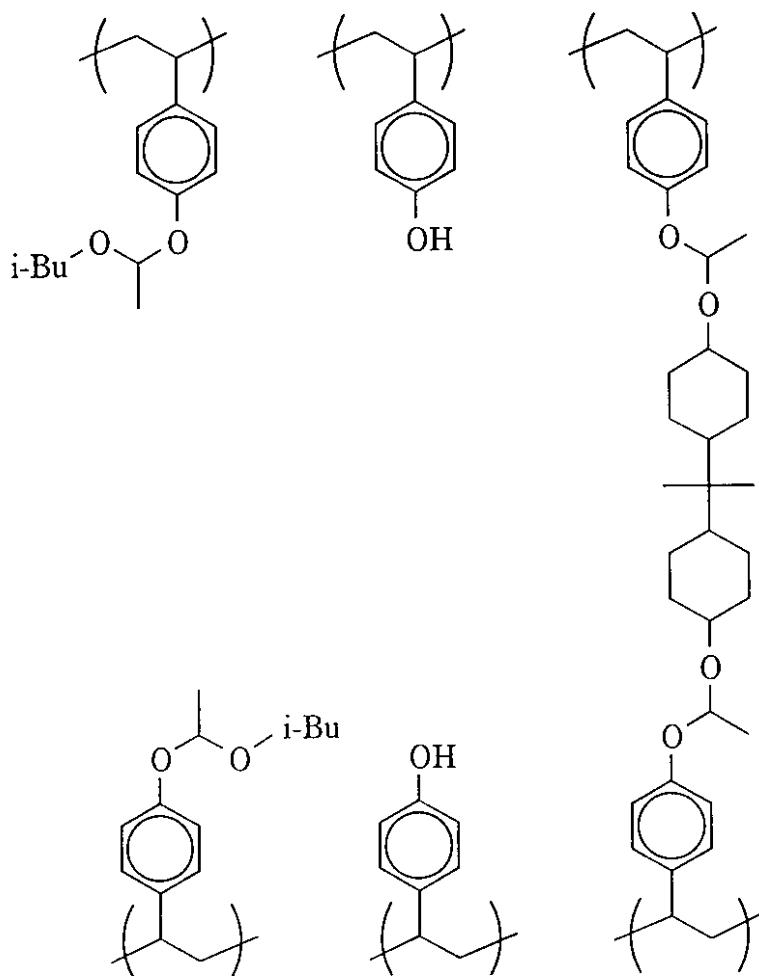
20



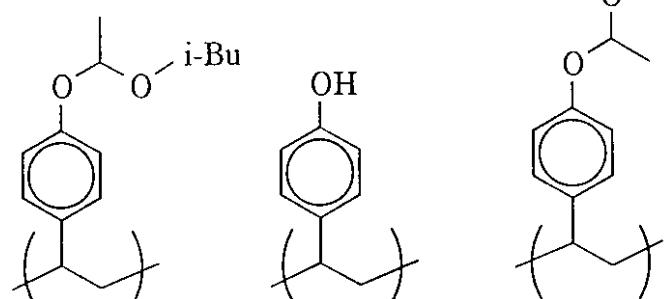
30

【 0 1 2 3 】

【 化 7 5 】

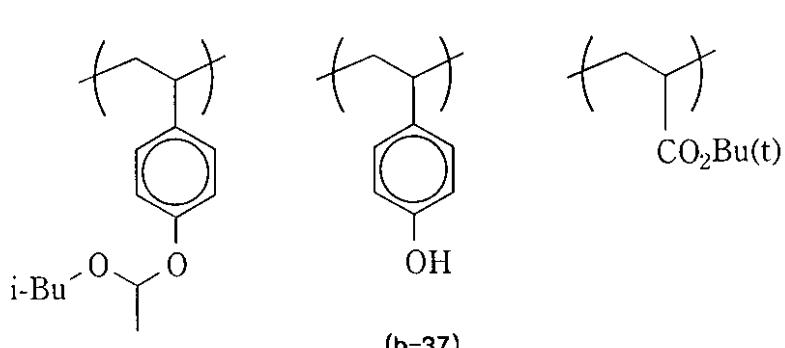


10



20

(b-36)



30

(b-37)

40

## 【0124】

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あることがあるので好ましくない。

## 【0125】

成分（b）の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きくなる傾向になり、

50

200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう傾向となる。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分子量分布( $M_w / M_n$ )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であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

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。

#### 【0126】

また、成分(b)は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。本発明におけるこれら成分の使用量は全組成物の固形分に対し、40~99重量%、好ましくは60~95重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。

#### 【0127】

同様に後記する(d)酸分解性低分子溶解阻止化合物を本発明の組成物に配合してもよい。この場合、該溶解阻止化合物の含量は、全組成物の固形分に対し、3~45重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%である。

#### 【0128】

(IV)(e)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(以下「(e)成分」ともいう。)

次に本発明のポジ型電子線又はエネルギー線レジスト組成物に用いることができる(e)成分であるフッ素系界面活性剤とシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤のいずれか、あるいは両方を含有することができる。これにより、本発明の効果がより顕著になる。

これらの(e)成分として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)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。

#### 【0129】

(e)成分の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.00001~2重量%、好ましくは0.0001~1重量%である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0130】

(V)(c)低分子酸分解性溶解阻止化合物(以下「(c)成分」ともいう)

本発明において、(c)成分を用いてもよい。(c)成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物である。

本発明の組成物に配合される好ましい(c)成分は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。

より好ましい(c)成分は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において

10

20

30

40

50

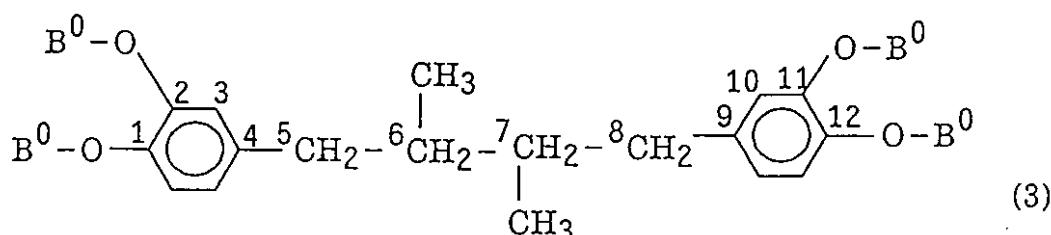
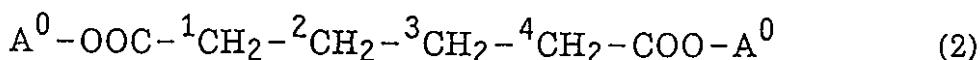
、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも 9 個、好ましくは少なくとも 10 個、更に好ましくは少なくとも 11 個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は 50 個、更に好ましくは 30 個である。

(c) 成分である酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を 3 個以上、好ましくは 4 個以上有する場合、また酸分解性基を 2 個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1), (2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子 4 個であり、化合物(3)では結合原子 12 個である。

【0131】

【化76】



酸分解性基:  $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0132】

また、(c) 成分である酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は 3,000 以下であり、好ましくは 300 ~ 3,000、更に好ましくは 500 ~ 2,500 である。

【0133】

本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち  $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$  基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は  $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$  で示される基が挙げられる。

ここで  $\text{A}^0$  は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$  もしくは  $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$  基を示す。 $\text{B}^0$  は、 $\text{A}^0$  又は  $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$  基を示す。

$\text{R}^{01}$ 、 $\text{R}^{02}$ 、 $\text{R}^{03}$ 、 $\text{R}^{04}$  及び  $\text{R}^{05}$  は、それぞれ同一でも相異してもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 $\text{R}^{06}$  はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$  の内少なくとも 2 つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 、及び  $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$  の内の 2 つの基が結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^0$  は置換基を有していてもよい 2 値以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}$  は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい 2 値以上の芳香族基を示す。

10

20

30

40

50

## 【0134】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシリル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、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・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

## 【0135】

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級アルキルエースル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

## 【0136】

(c) 成分としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、-R<sup>0</sup>-COO-A<sup>0</sup>もしくはB<sup>0</sup>基で結合し、保護した化合物が含まれる。

## 【0137】

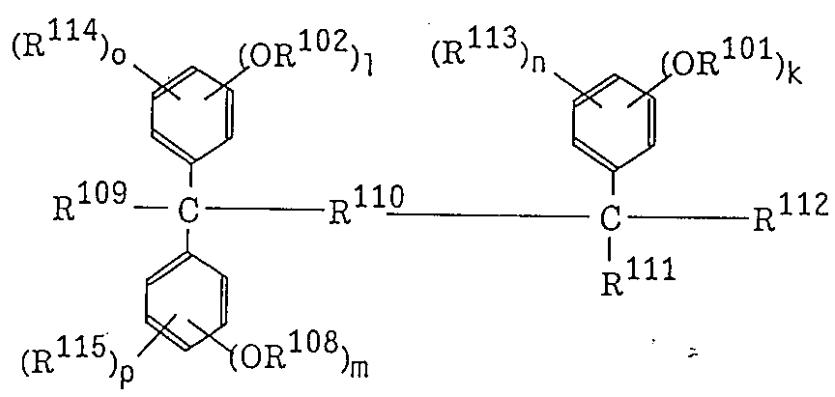
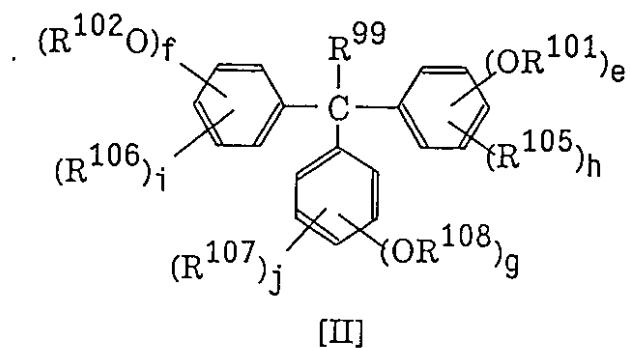
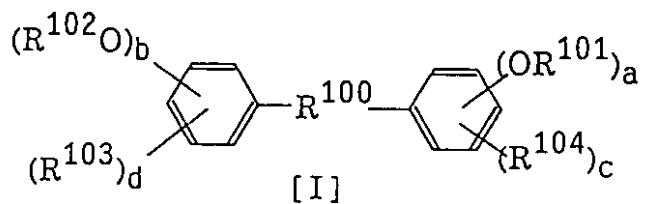
更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-20252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

## 【0138】

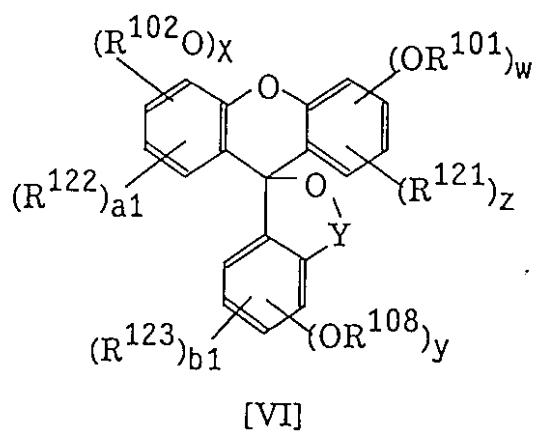
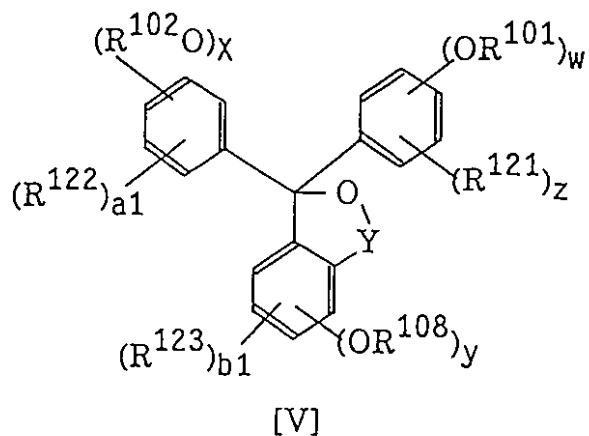
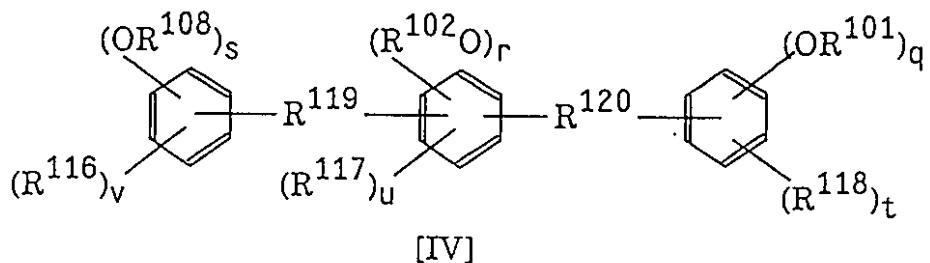
より具体的には、一般式[I]~[XVII]で表される化合物が挙げられる。

## 【0139】

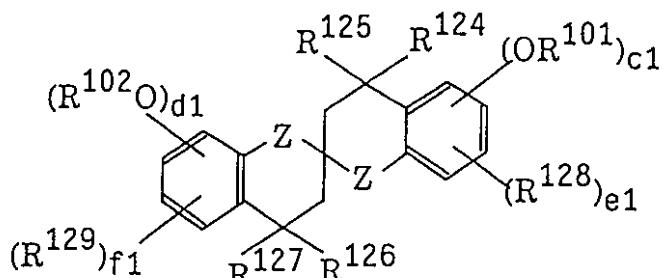
## 【化77】



【0 1 4 0】  
【化78】

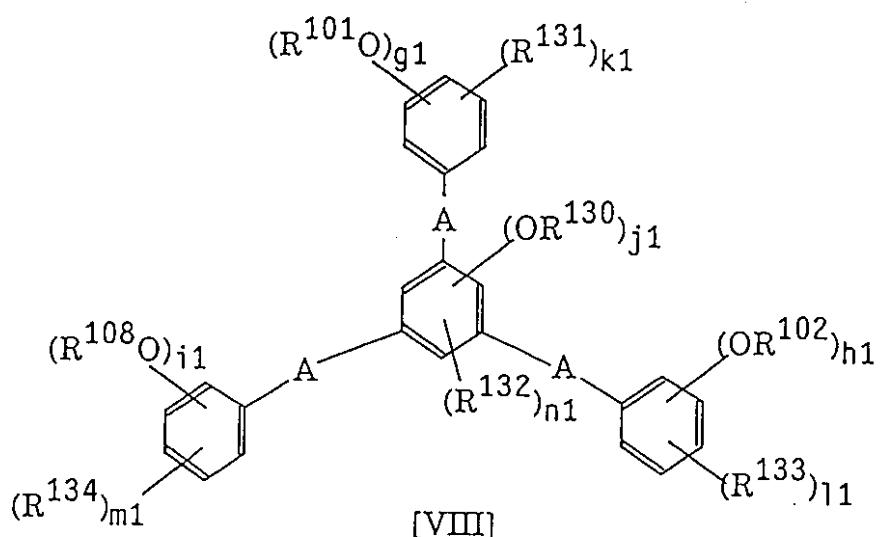


【 0 1 4 1 】  
【 化 7 9 】

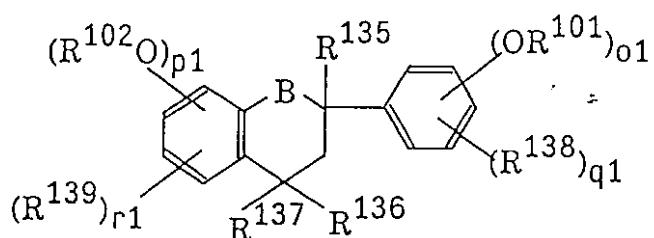


[VII]

10



20



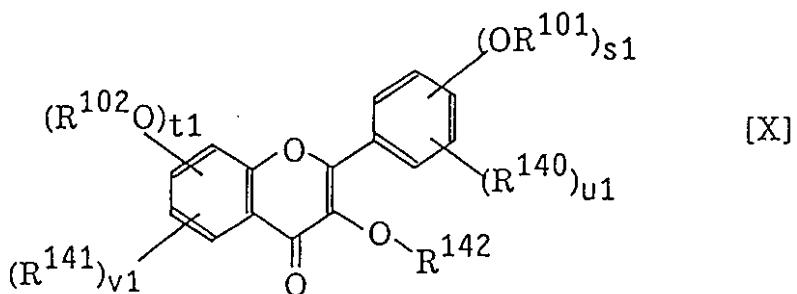
[IX]

30

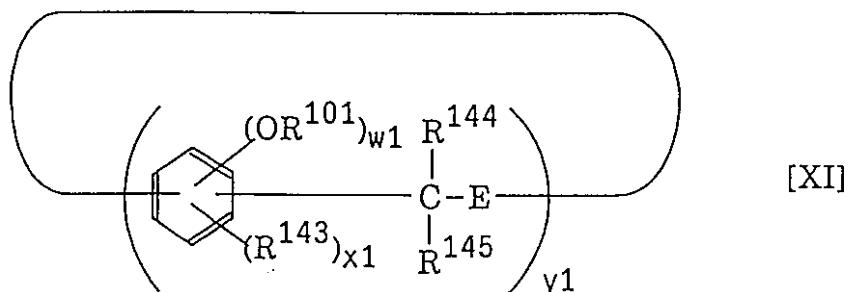
【0 1 4 2】

【化 8 0】

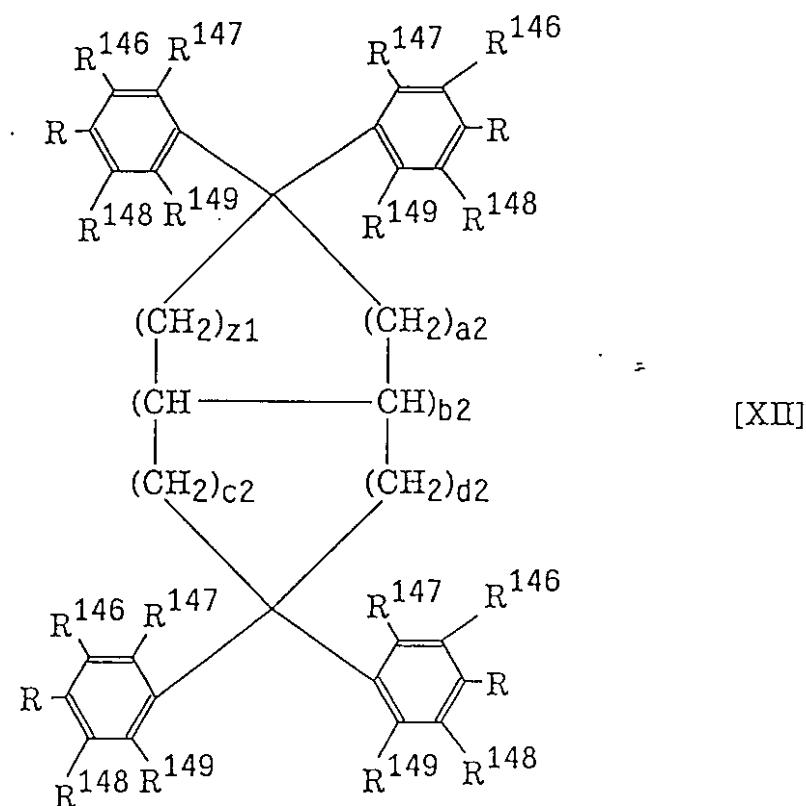
40



10



20



## 【0143】

ここで、

$R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{130}$ ：同一でも異なっていてもよく、水素原子、 $-R^0-C$   
 $O-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し  
 $R^0$ 、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 及び $R^{03}$ の定義は前記と同じである。

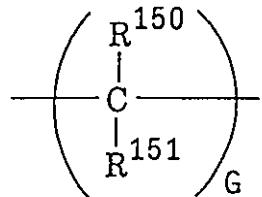
## 【0144】

$R^{100}$ ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ ， 50

- S O - , - S O<sub>2</sub> - , - S O<sub>3</sub> - , もしくは

【0145】

【化81】



10

【0146】

ここで、G = 2 ~ 6 但し、G = 2 の時はR<sup>150</sup>、R<sup>151</sup>のうち少なくとも一方はアルキル基、

R<sup>150</sup>、R<sup>151</sup>：同一でも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、- OH、- COOH、- CN、ハロゲン原子、- R<sup>152</sup> - COOR<sup>153</sup> もしくは - R<sup>154</sup> - OH、

R<sup>152</sup>、R<sup>154</sup>：アルキレン基、

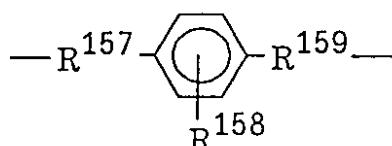
R<sup>153</sup>：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R<sup>99</sup>、R<sup>103</sup> ~ R<sup>107</sup>、R<sup>109</sup>、R<sup>111</sup> ~ R<sup>118</sup>、R<sup>121</sup> ~ R<sup>123</sup>、R<sup>128</sup> ~ R<sup>129</sup>、R<sup>131</sup> ~ R<sup>134</sup>、R<sup>138</sup> ~ R<sup>141</sup> 及びR<sup>143</sup>：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、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、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは - N (R<sup>155</sup>) (R<sup>156</sup>) (ここで、R<sup>155</sup>、R<sup>156</sup> : H、アルキル基、もしくはアリール基)

R<sup>110</sup>：単結合、アルキレン基、もしくは

【0147】

【化82】



30

【0148】

R<sup>157</sup>、R<sup>159</sup>：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、- O - , - S - , - CO - , もしくはカルボキシル基、

R<sup>158</sup>：水素原子、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、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1-t-ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

40

【0149】

R<sup>119</sup>、R<sup>120</sup>：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1 ~ 4のアルキル基を指す、

R<sup>124</sup> ~ R<sup>127</sup>：同一でも異なってもよく、水素原子もしくはアルキル基、

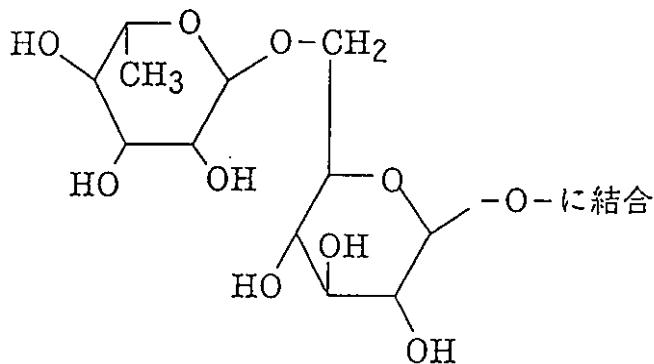
R<sup>135</sup> ~ R<sup>137</sup>：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R<sup>142</sup>：水素原子、- R<sup>0</sup> - COO - C (R<sup>01</sup>) (R<sup>02</sup>) (R<sup>03</sup>) 又は - CO - O - C (R<sup>01</sup>) (R<sup>02</sup>) (R<sup>03</sup>)、もしくは

【0150】

50

## 【化83】



10

## 【0151】

$R^{144}$ 、 $R^{145}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

$R^{146}$ ～ $R^{149}$ ：同一でも異なっていてもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Y：-CO-，もしくは-SO<sub>2</sub>-、

Z，B：単結合，もしくは-O-、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z，a1～y1：複数の時、( )内の基は同一又は異なっていてもよい、

a～q、s，t，v，g1～i1，k1～m1，o1，q1，s1，u1：0もしくは1～5の整数、

r，u，w，x，y，z，a1～f1，p1，r1，t1，v1～x1：0もしくは1～4の整数、

j1，n1，z1，a2，b2，c2，d2：0もしくは1～3の整数、

z1，a2，c2，d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1：3～8の整数、

(a+b)，(e+f+g)，(k+l+m)，(q+r+s)，(w+x+y)，(c1+d1)，(g1+h1+i1+j1)，(o1+p1)，  
(s1+t1)≥2、

(j1+n1)≤3、

(r+u)，(w+z)，(x+a1)，(y+b1)，(c1+e1)，(d1+f1)，(p1+r1)，(t1+v1)，(x1+w1)≤4

、但し一般式[V]の場合は(w+z)，(x+a1)≤5、

(a+c)，(b+d)，(e+h)，(f+i)，(g+j)，(k+n)，(l+o)，(m+p)，(q+t)，(s+v)，(g1+k1)，  
(h1+l1)，(i1+m1)，(o1+q1)，(s1+u1)≤5、

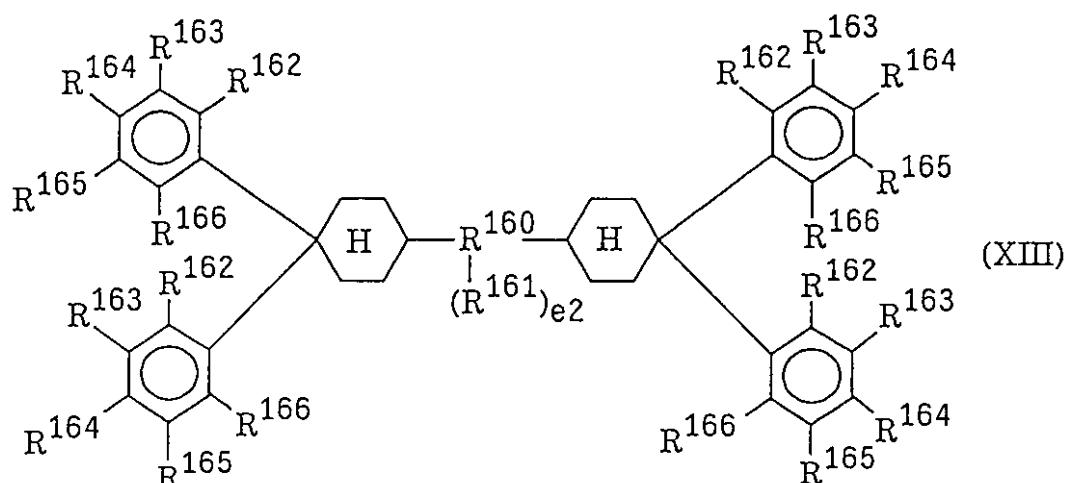
30

40

を表す。

## 【0152】

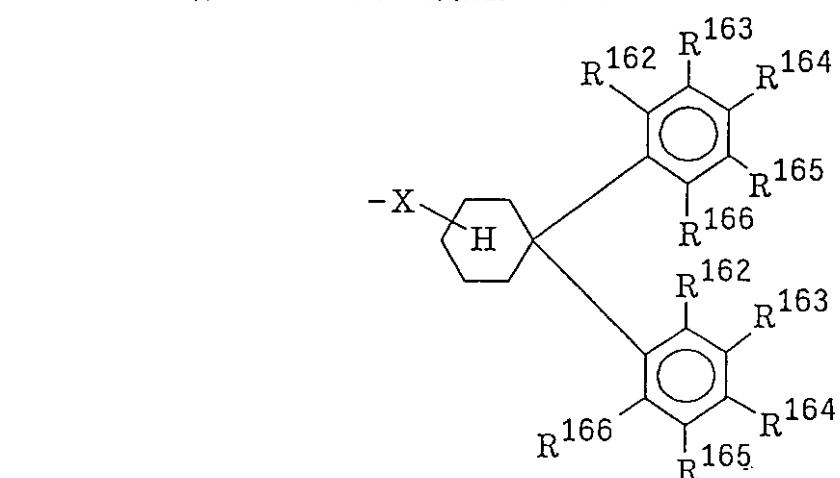
## 【化84】



ここで、

$R^{160}$  : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$  もしくは  $-S-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}$

$R^{161}$  : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$  : 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

X : 2価の有機基、

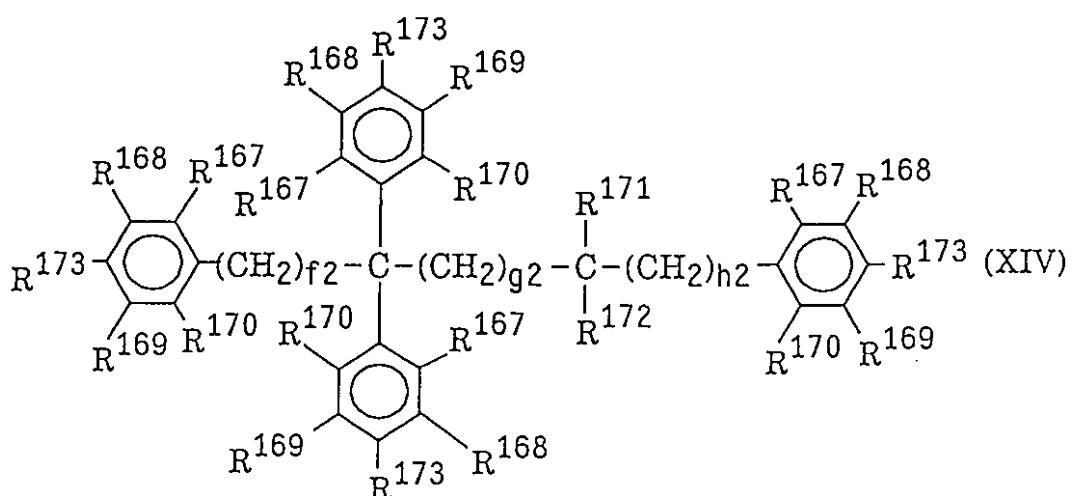
e2 : 0もしくは1、を表わす。

【0153】

【化85】

30

40



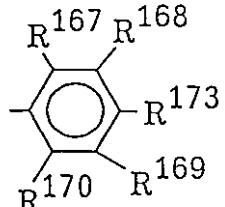
10

ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$  : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

20

$R^{171}, R^{172}$  : 水素原子、アルキル基もしくは



$R^{173}$  : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

30

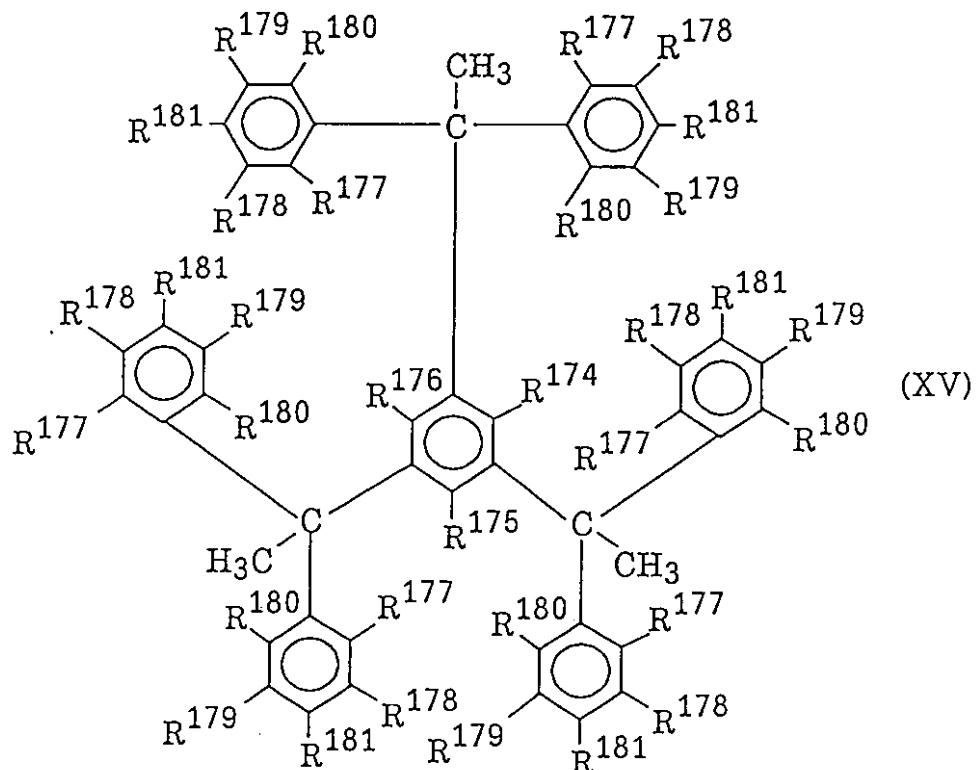
$f_2, h_2$  : 0もしくは1、

$g_2$  : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0154】

【化86】



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$ : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

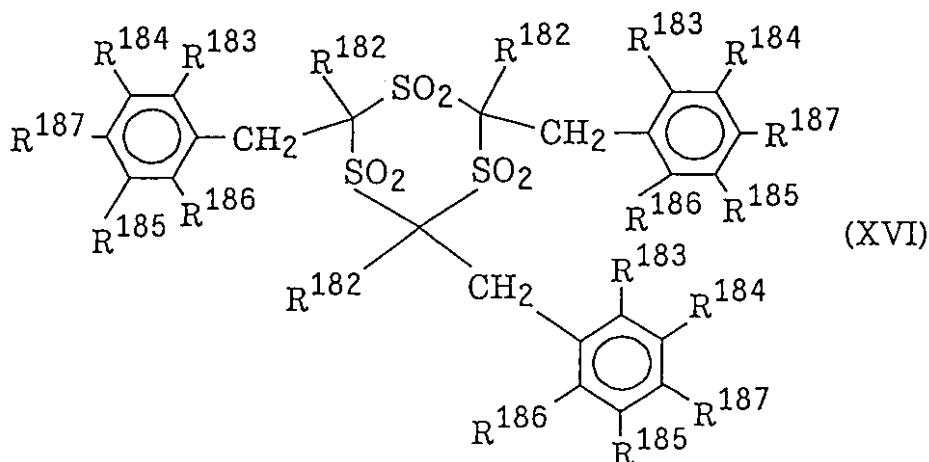
$R^{181}$ : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0155】  
【化87】

30

40



ここで、

$R^{182}$  : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく  
ても良い、

$R^{183} \sim R^{186}$  : 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル  
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同  
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

$R^{187}$  : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も  
しくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その  
他は水酸基である、

を表す。

【0156】

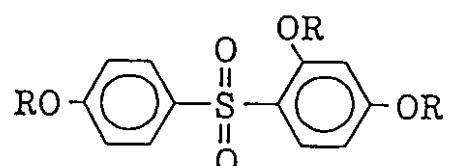
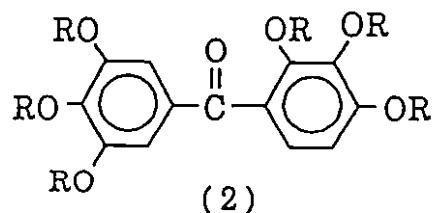
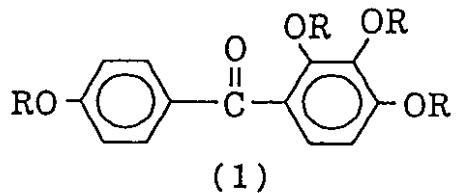
好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0157】

【化88】

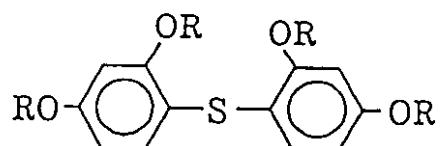
20

30



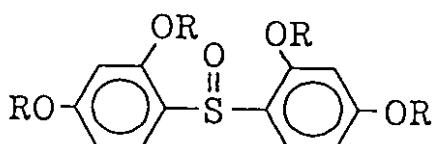
(3)

10



(4)

20



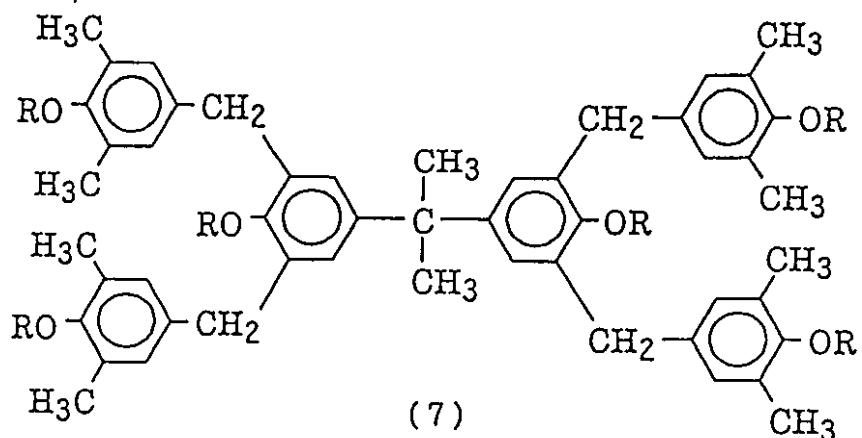
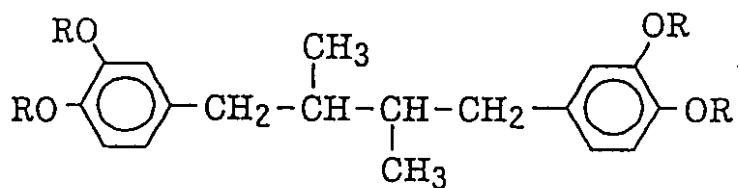
(5)

30

【0158】

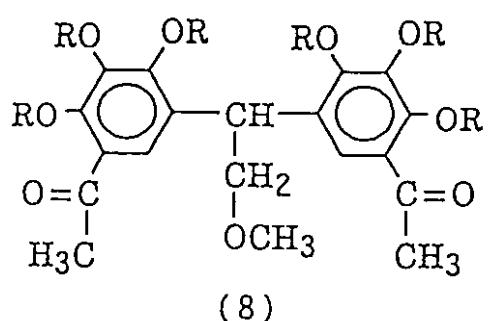
【化89】

40

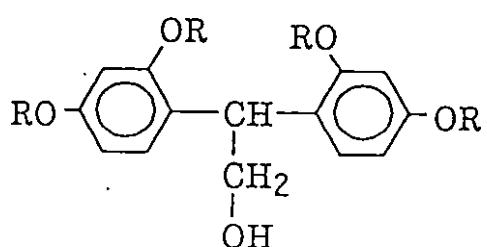


10

20

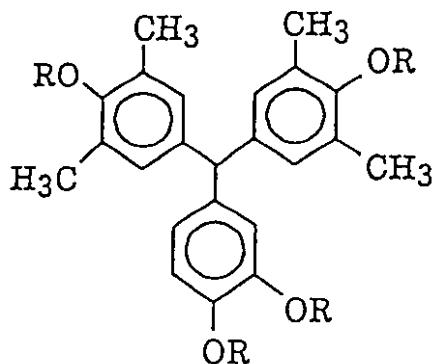


30



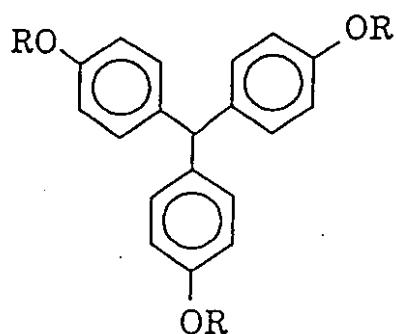
40

【 0 1 5 9 】  
【 化 9 0 】



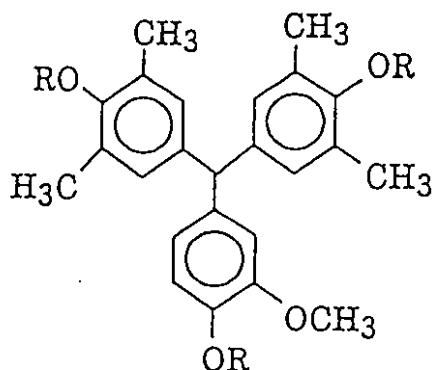
(10)

10



(11)

20

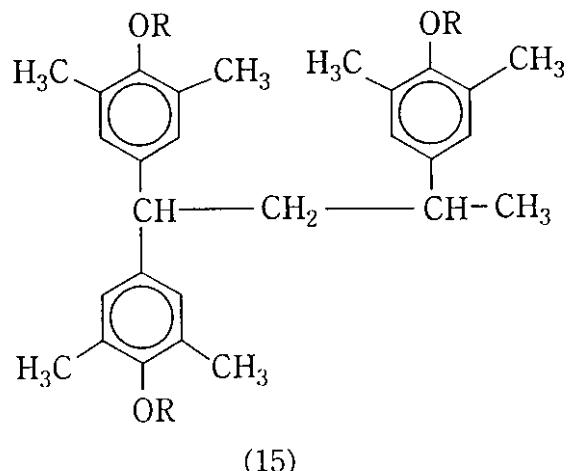
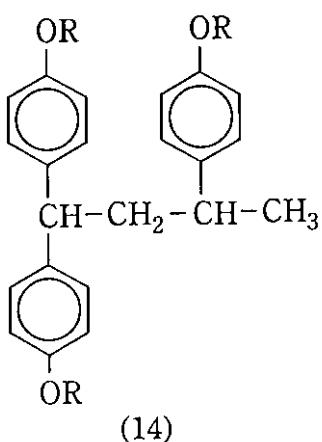
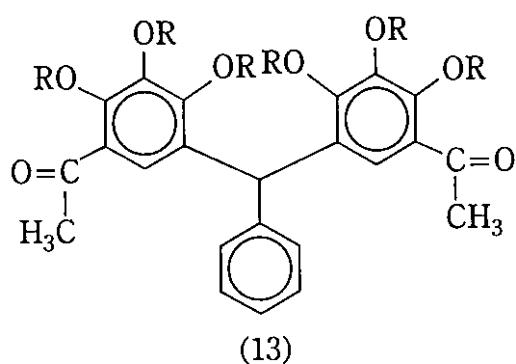


(12)

30

【 0 1 6 0 】  
【 化 9 1 】

40



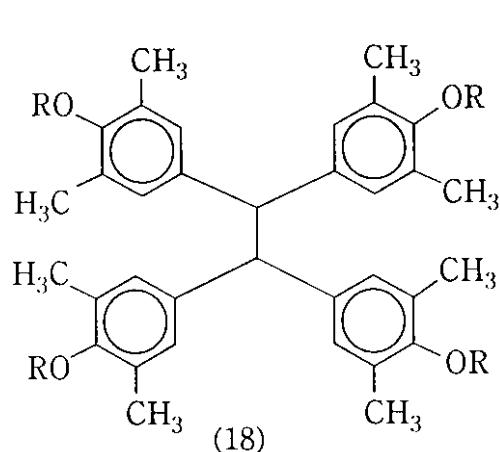
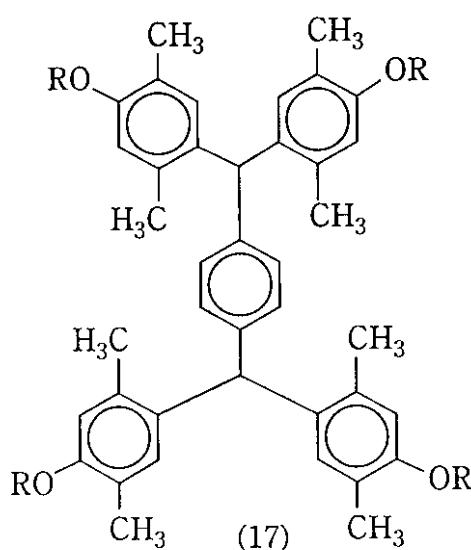
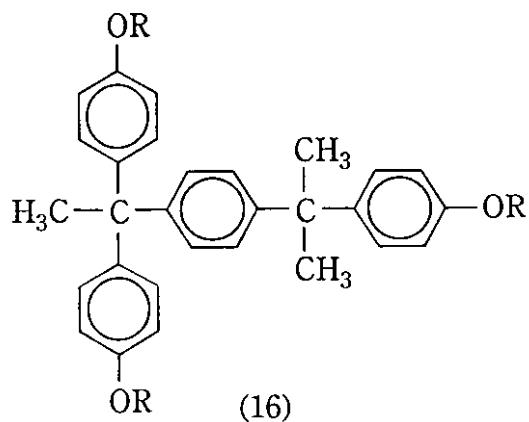
【0161】  
【化92】

10

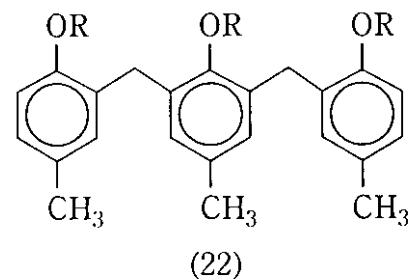
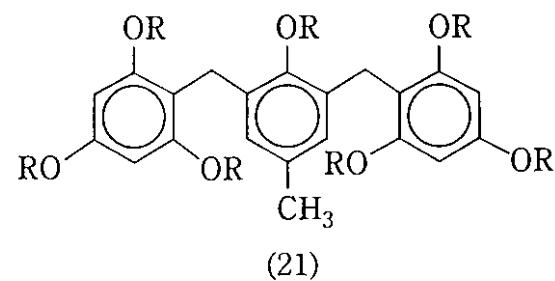
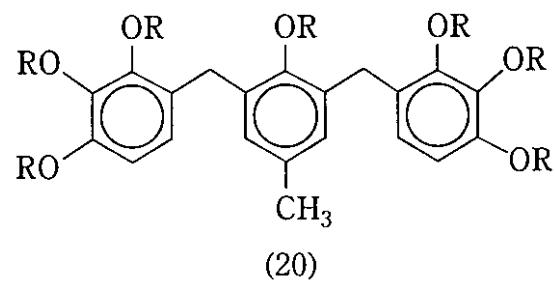
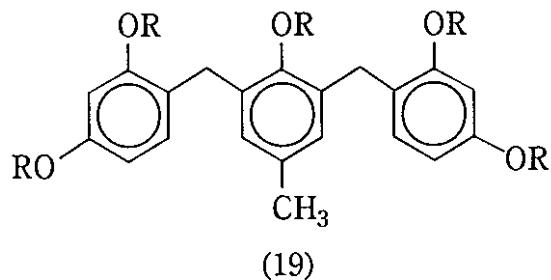
20

30

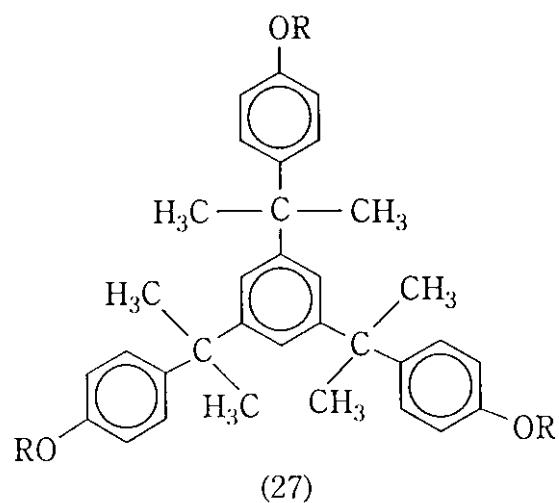
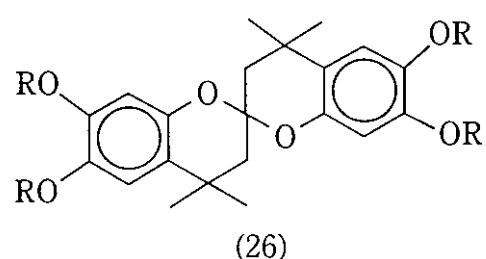
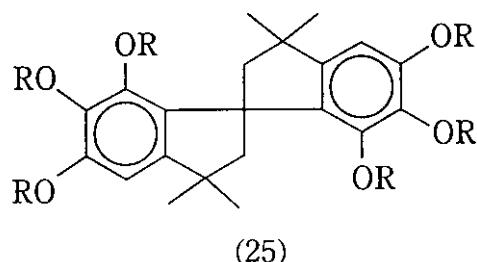
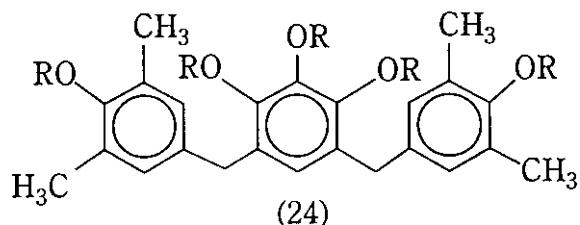
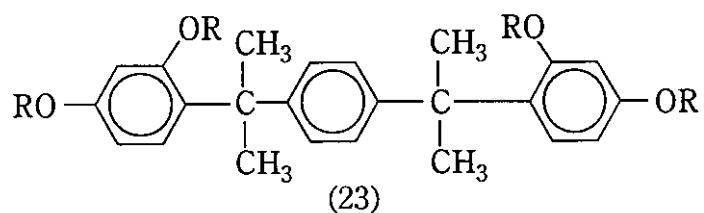
40



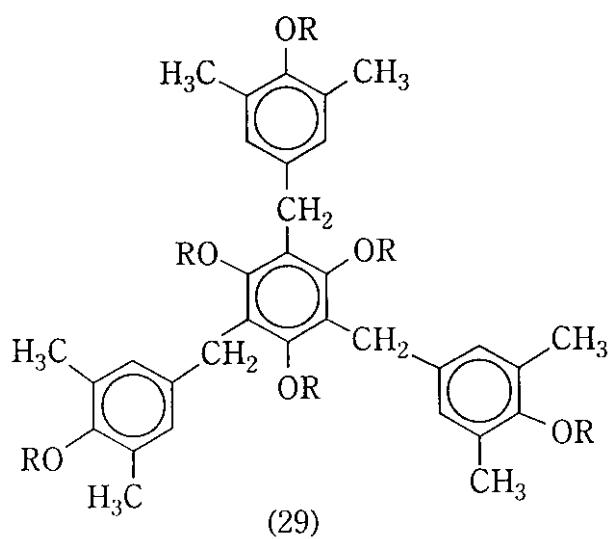
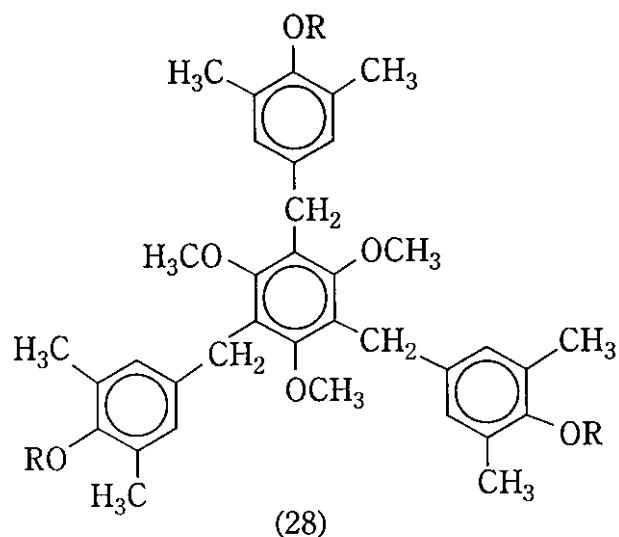
【 0 1 6 2 】  
【 化 9 3 】



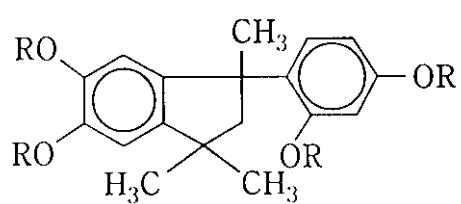
【 0 1 6 3 】  
【 化 9 4 】



【 0 1 6 4 】  
【 化 9 5 】

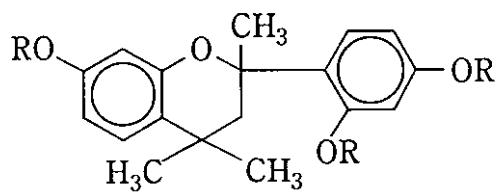


30

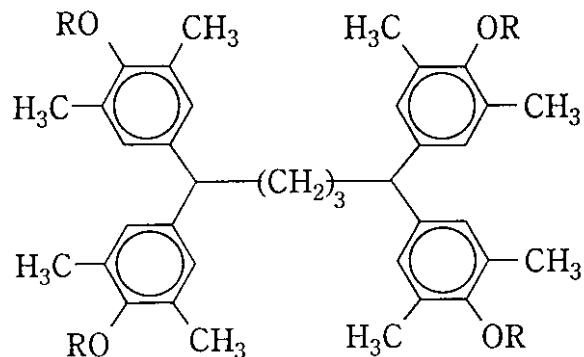


40

【 0 1 6 5 】  
【 化 9 6 】

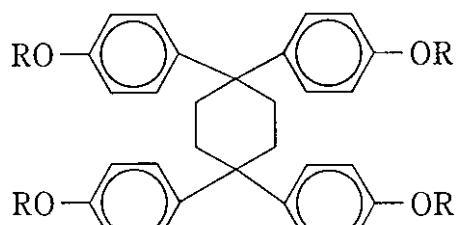


(31)



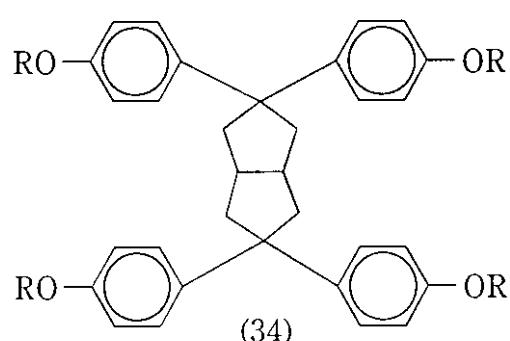
(32)

10



(33)

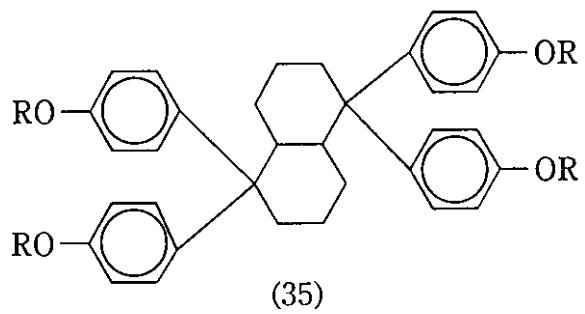
20



【 0 1 6 6 】  
【 化 9 7 】

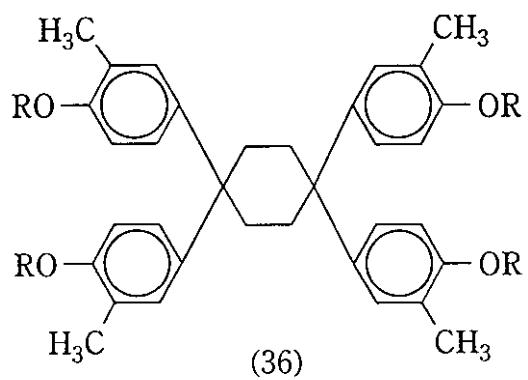
30

40



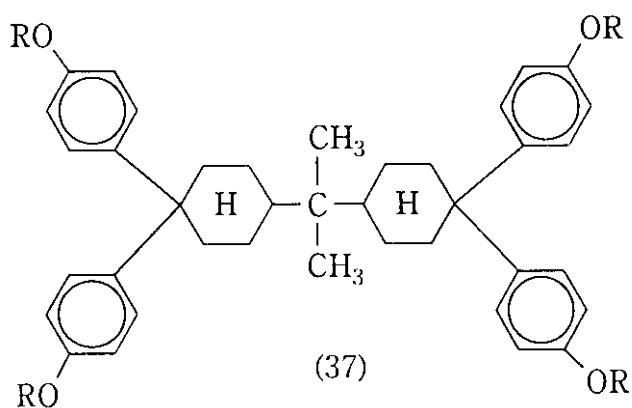
(35)

10



(36)

20

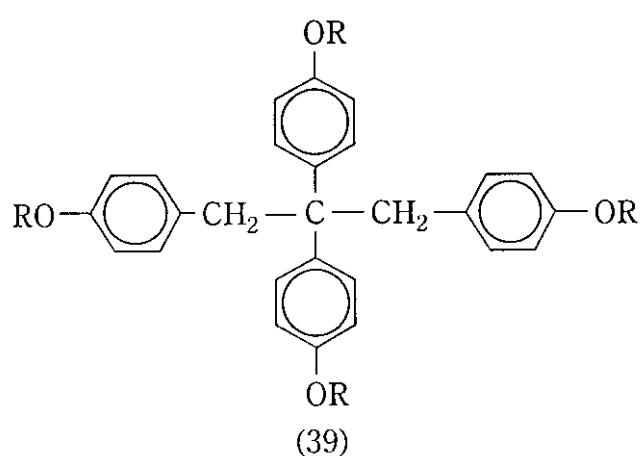
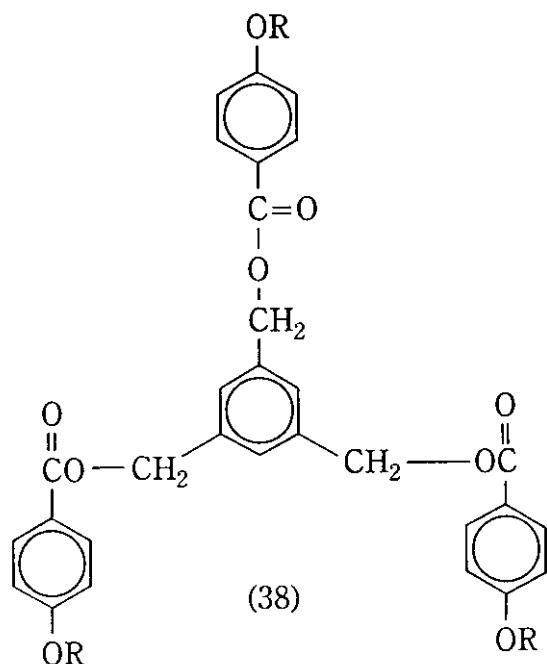


(37)

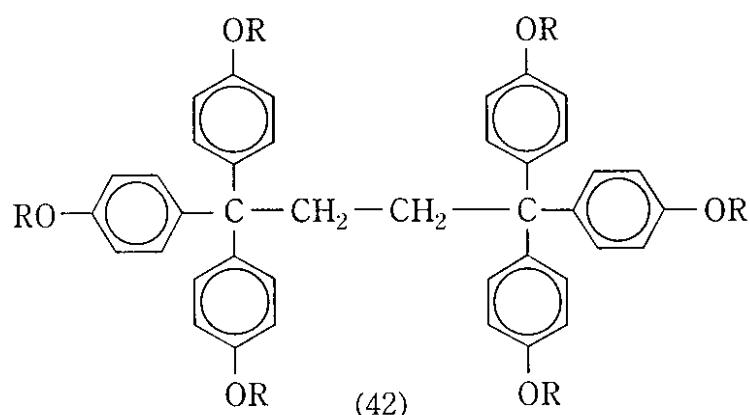
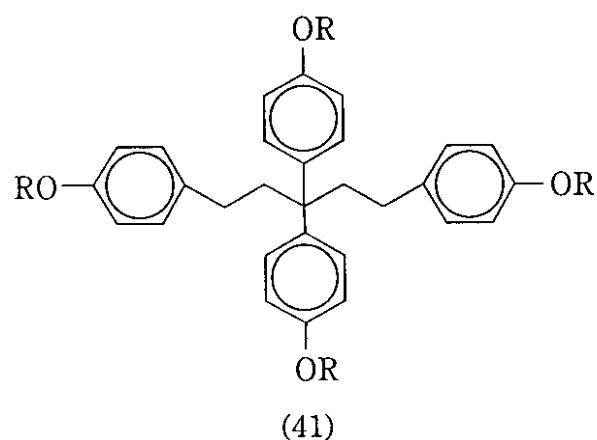
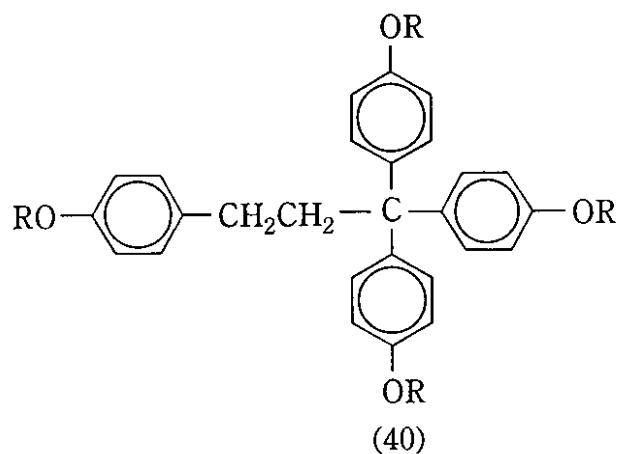
30

【0 1 6 7】

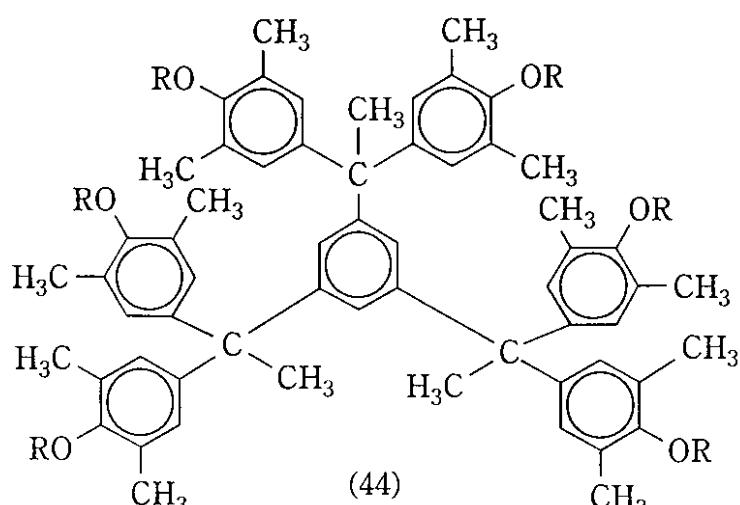
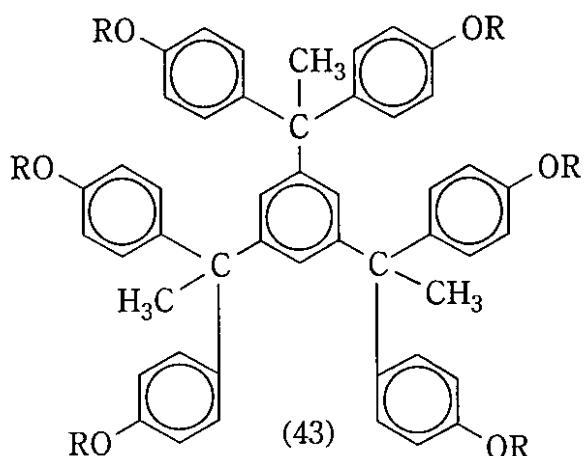
【化98】



【 0 1 6 8 】  
【 化 9 9 】



【 0 1 6 9 】  
【 化 1 0 0 】

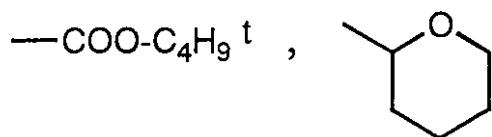


【0170】

化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、

【0171】

【化101】



【0172】

を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0173】

(V)(d)水に不要で、アルカリ現像液に可溶な樹脂(以下、「(d)成分」あるいは「(d)アルカリ可溶性樹脂」ともいう)

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物において、(d)成分として、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を用いることができる。(d)成分を用いる場合、上記(b)

)成分である酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を配合する必要は必ずしもない。勿論、(b)成分との併用を排除するものではない。

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

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

#### 【0174】

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

#### 【0175】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

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

#### 【0176】

10

20

30

40

50

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

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは5000～100000である。

ここで、重量平均分子量はゲルパーク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。

本発明に於けるこれらの(d)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。  
10

(d)アルカリ可溶性樹脂の使用量は、ポジ型電子線又はX線レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、40～97重量%、好ましくは60～95重量%である。

#### 【0177】

##### 【V】本発明に使用されるその他の成分

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

#### 【0178】

本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。  
20

#### 【0179】

このフェノール化合物の好ましい添加量は(d)アルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。  
30

#### 【0180】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することができる。

フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

#### 【0181】

レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3,4,5-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2,4-ビフェニルテトロール、4,4-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2,4,4-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2,4,4-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(メチルベンジリデン)ビスフェノール、-, -, -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、-, -, -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-50

テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[ , , -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げができる。

## 【0182】

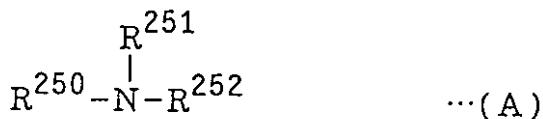
本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げができる。

## 【0183】

## 【化102】

10

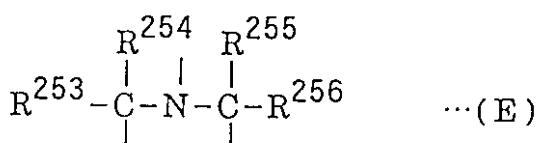


ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>およびR<sup>252</sup>は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>254</sup>とR<sup>255</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

20



30



(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>およびR<sup>256</sup>は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

40

## 【0184】

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。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

50

、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ーゾル、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、アシリル基、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。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、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、2,4,5-トリフェニルイミダール等が挙げられ、中でも好ましくは、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、2,4,5-トリフェニルイミダール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### 【0185】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせてに用いることができる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では該化合物の添加効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

#### 【0186】

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

#### 【0187】

上記溶媒に上記(e)成分であるフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン

10

20

30

40

50

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ィ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ィ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、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリマー No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げができる。

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。 10

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせて添加することもできる。

#### 【0188】

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

#### 【0189】

本発明の電子線又はX線レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノー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等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。 20

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 【0190】

#### 【実施例】

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

#### 〔合成例1：ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体の合成〕

常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)及びスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100m1に溶解した。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1200m1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、テトラヒドロフラン150m1に溶解した。 25

これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、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200m1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/スチレン)共重合体を得た。 40

#### 【0191】

#### 〔合成例2：樹脂例(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120m1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、 50

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。

## 【0192】

10

## 〔合成3：樹脂例(b-3)の合成〕

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本管達社製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。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(b-3)が得られた。

## 【0193】

## 〔合成4：樹脂例(b-33)の合成〕

p-シクロヘキシリルフェノール83.1g(0.5モル)を300ml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150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムプロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のク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-シクロヘキシリルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。

20

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)20g, 4-シクロヘキシリルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥すると樹脂例(b-33)が得られた。

## 【0194】

30

樹脂例(b-4)、(b-28)、(b-30)も対応する幹ポリマーとビニルエーテルを用いて、同様の方法により合成した。

## 【0195】

## (溶解阻止剤化合物の合成例-1：化合物例16の合成)

1-[4-メチル-4-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[4',4"-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びプロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮、精製し、化合物例16(Rは全て-CH<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基)70gを得た。

40

## 【0196】

## (溶解阻止剤化合物の合成例-2：化合物41の合成)

1,3,3,5-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン44gをN,N-ジメチルアセトアミド250mlに溶解させ、これに炭酸カリウム70.7g、次いでプロモ酢酸t-ブチル90.3gを加え120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例41(Rはすべて-CH<sub>2</sub>COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(t))が87g得られた。

## 【0197】

## (溶解阻止剤化合物の合成例-3：化合物例43の合成)

, , , , , , , -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,

50

5 - トリエチルベンゼン 20 g をジエチルエーテル 400 ml に溶解させた。この溶液に窒素雰囲気下で 3,4 - ジヒドロ - 2H - ピラン 42.4 g、触媒量の塩酸を加え、24 時間還流した。反応終了後少量の水酸化ナトリウムを加えた後ろ過した。ろ液を濃縮し、これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例 43 (R はすべて THP 基) が 55.3 g 得られた。

#### 【0198】

実施例 1 ~ 15、比較例下記表 1 に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.2 g に溶解させ、これを 0.1 μm のテフロンフィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。このように調製された組成物につき、下記方法により現像欠陥数及びレジストの画像性能を評価した。感度、解像力、現像欠陥数、PEB 温度依存性の評価結果を表 2 に示した。  
10

尚、実施例 6、7 は参考例である。

#### 【0199】

(現像欠陥数の評価方法)

##### (1) 現像欠陥数 - I

感光性樹脂組成物をスピンドルコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°で 60 秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.8 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、電子線描画装置（加速電圧 50 keV、ビーム径 0.12 μm）で露光し、露光後直ぐに 110°で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2.38 重量% 濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23°で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリノスした後、乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA2112 機 (KLA テンコール (株) 製) により現像欠陥数を測定した (Threshold12、Pixel Size = 0.39)。  
20

##### (2) 現像欠陥数 - II

上記 (1) 現像欠陥数 - I において、露光しない以外は、加熱、現像、リノス、乾燥したサンプルについて同様に行い現像欠陥数を測定した。

#### 【0200】

(画像評価法)

上記 (1) 現像欠陥数 - I と同様に、0.8 μm のレジスト膜を形成し、この膜について 30、露光、加熱、現像、リノス、乾燥した。

その後、膜厚を膜厚計により測定し、残膜率を算出した。さらに、形成された 0.2 μm コンタクトホールパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、プロファイルを調べた。

#### 【0201】

(感度評価法)

感度は 0.40 μm のマスクパターンを再現する露光量 (μC/cm<sup>2</sup>) でもって評価した。

##### (解像力評価法)

解像力は 0.40 μm のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力 (μm) を表す。  
40

##### (PEB 温度依存性)

PEB 温度を 10°高くした場合に、限界解像力が低下しないものを、限界解像力の低下が 0.01 μm であるものを、限界解像力の低下が 0.02 μm 以上であるものを × とした。

#### 【0202】

【表 1】

表1

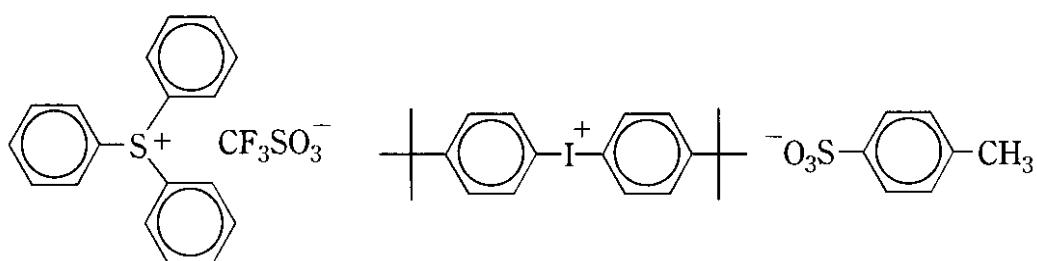
	酸発生剤	バインダー	界面活性剤	溶解阻止剤
実施例 1	I-54 0.09g	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
2	I-54 0.09g	b-3 1.71g	W-2 0.01g	
3	I-54 0.09g	b-3 1.71g	W-3 0.01g	
4	I-54 0.09g	b-3 1.71g	W-4 0.01g	
5	I-54 0.09g	b-3 1.71g	W-5 0.01g	
6	I-2 0.09g	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
7	I-41 0.09g	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
8	II-21 0.09g	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
9	III-38 0.09g	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
10	I-54 0.09g	b-21 1.71g	W-1 0.01g	
11	I-54 0.09g	b-22 1.71g	W-1 0.01g	
12	I-54 0.09g	b-28 1.71g	W-1 0.01g	
13	I-54 0.09g	PHS/St 1.37g	W-1 0.01g	43 0.34g
14	I-54 0.09g	PHS 1.37g	W-1 0.01g	41 0.34g
15	I-54 0.09g	b-3 1.37g	W-1 0.01g	41 0.34g
比較例 101	PAG-1	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
102	PAG-2	b-3 1.71g	W-1 0.01g	
103	PAG-1	PHS 1.37g	W-1 0.01g	41 0.34g
104	PAG-2	PHS 1.37g	W-1 0.01g	41 0.34g
105	PAG-1	b-28 1.71g	W-1 0.01g	

## 【0203】

酸発生剤 P A G - 1、P A G - 2 は、下記の通りである。

## 【0204】

## 【化103】



PAG-1

PAG-2

## 【0205】

界面活性剤 (W-1)、(W-2)、(W-3)、(W-4)、(W-5) は次の通りである。

10

20

30

40

50

W - 1 : メガファック F 176 (大日本インキ(株)製)

W - 2 : メガファック R 08 (大日本インキ(株)製)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 341 (信越化学工業(株)製)

W - 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W - 5 : T R O Y S O L S - 366 (T R O Y C h e m i c a l 社製)

#### 【0206】

使用したバインダー樹脂の組成、物性等は以下の通りである。

(b - 3) : p - ヒトロキシスチレン / p - t - プトキシカルボキシスチレン共重合体 (モル比 : 80 / 20)、重量平均分子量 13000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.4

(b - 4) : p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - エトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 70 / 30)、重量平均分子量 12000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.3

(b - 21) : p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体 (モル比 : 70 / 30)、重量平均分子量 16000、分子量分布 (Mw / Mn) 2.0

(b - 22) : p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - t - プトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85 / 15)、重量平均分子量 12000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.1

(b - 28) : p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - フェネチルオキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85 / 15)、重量平均分子量 12000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.2

(b - 29) : p - ヒドロキシスチレン / p - (1 - フェノキシエトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85 / 15)、重量平均分子量 13000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.2

(P H S) : ポリ - p - ヒドロキシスチレン (日本曹達(株)製、商品名 V P - 15000)

(P H S / S t : 合成例 1 で合成したもの) : p - ヒドロキシスチレン / スチレン (モル比 : 80 / 20)、重量平均分子量 26000、分子量分布 (Mw / Mn) 1.9

#### 【0207】

【表 2】

表2

	感度 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	パターン プロファイル	現像欠陥 I	現像欠陥 II	PEB 温度 依存性
実施例 1	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
2	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
3	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
4	5~10	0.10~0.12	矩形	5 以下	7 以下	○
5	5 以下	0.10 以下	矩形	7 以下	10 以下	○
6	5 以下	0.10~0.12	矩形	5 以下	7 以下	○
7	5~10	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
8	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
9	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
10	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
11	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
12	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
13	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
14	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
15	5 以下	0.10 以下	矩形	5 以下	7 以下	○
比較例 101	15~20	0.14~0.16	やや逆テーパー	20~50	30~70	△
102	15~20	0.14~0.16	やや逆テーパー	20~50	30~70	△
103	15~20	0.14~0.16	やや逆テーパー	20~50	30~70	△
104	15~20	0.14~0.16	やや逆テーパー	20~50	30~70	△
105	15~20	0.14~0.16	やや逆テーパー	20~50	30~70	△

## 【0208】

表2に示された結果から以下のことが明らかである。

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物は、高解像力で、矩形なパターンプロファイルを与え、現像欠陥が少なく、PEB温度依存性が小さい。また、照射線源をX線とした場合も同様の優れた効果が観察された。

## 【0209】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物は、高解像力であり、矩形形状の優れたパターンプロファイルを与えることができ、しかも現像欠陥が少なく、PEB温度依存性が小さい。

10

20

30

40

---

**フロントページの続き**

(72)発明者 阿出川 豊  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平08-027094 (JP, A)  
特開平11-038627 (JP, A)  
特開平11-167199 (JP, A)  
特開平10-282669 (JP, A)  
特開平11-109612 (JP, A)  
特開平10-333326 (JP, A)  
特開平09-054436 (JP, A)  
特開平10-048814 (JP, A)  
国際公開第97/027515 (WO, A1)  
特開平11-015161 (JP, A)  
国際公開第00/008525 (WO, A1)  
特開平06-043653 (JP, A)  
特開平06-236035 (JP, A)  
特開平06-236036 (JP, A)  
特開平06-266110 (JP, A)  
特開平06-123972 (JP, A)  
特開平06-123970 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)