

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4079729号
(P4079729)

(45) 発行日 平成20年4月23日 (2008. 4. 23)

(24) 登録日 平成20年2月15日 (2008. 2. 15)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006. 01)

G O 3 F 7/038 6 O 1

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 7 (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2002-262880 (P2002-262880)
 (22) 出願日 平成14年9月9日 (2002. 9. 9)
 (65) 公開番号 特開2004-101819 (P2004-101819A)
 (43) 公開日 平成16年4月2日 (2004. 4. 2)
 審査請求日 平成17年4月13日 (2005. 4. 13)

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

最終頁に続く

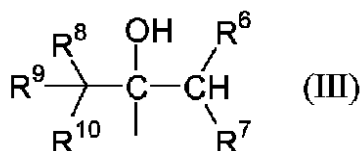
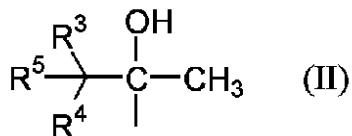
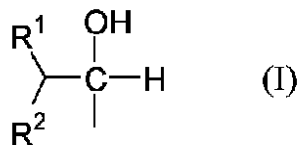
(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) アルカリ可溶性樹脂 (但し、ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体を除く)、
 (B) 電子線又はEUVの照射により酸を発生する化合物、
 (C) 一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される基を 2 ~ 6 個有する化合物を少なくとも1種、及び、
 (D) 架橋剤
 含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 1】



R¹ ~ R¹⁰は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、R³ ~ R⁵又はR⁶ ~ R¹⁰が、同時に水素原子となることはない。

【請求項 2】

該架橋剤が、分子内にベンゼン環原子団を 3 ~ 5 個含み、ヒドロキシメチル基及び / 又はアルコキシメチル基をそのベンゼン環原子団に 2 個以上有するフェノール誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

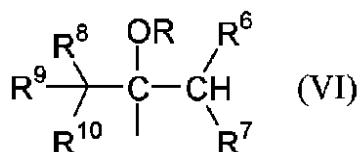
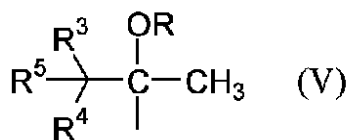
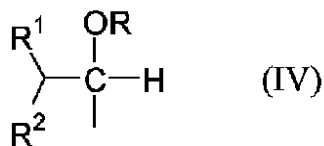
【請求項 3】

(A) アルカリ可溶性樹脂、

(B) 電子線又は E U V の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C') 一般式 (I V) ~ (V I) のいずれかで表される基を有する化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 2】

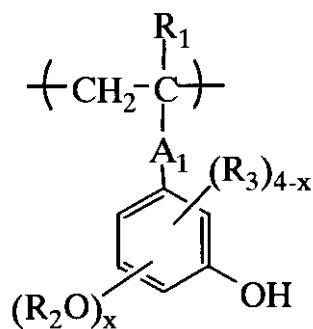


R¹ ~ R¹⁰は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、R³ ~ R⁵又はR⁶ ~ R¹⁰が、同時に水素原子となることはない。R は酸解離性基である。

【請求項 4】

(A) 成分の樹脂が、一般式 (a) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【化 3】



(a)

式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、オキシアルキル基、又はハロアルキル基を表す。 x は0～3の整数を表す。 R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又はアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。また複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成してもよい。 A_1 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_6-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_7)-\text{R}_8-$ を表す。 R_5 、 R_6 及び R_8 は、同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【請求項 5】

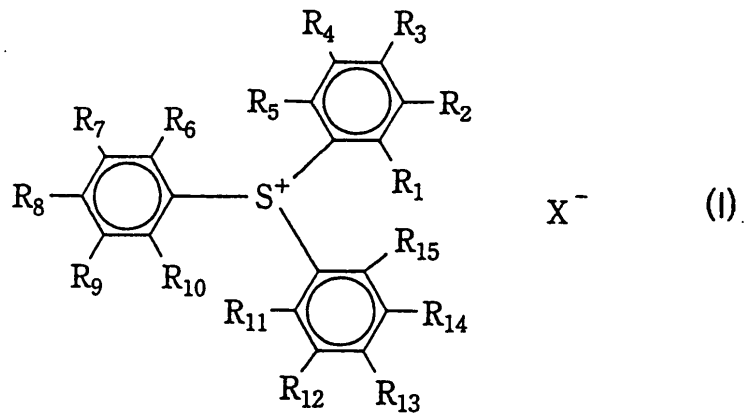
(B) 成分の酸発生剤が、下記一般式 (I) ~ (III) で表わされる化合物のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

10

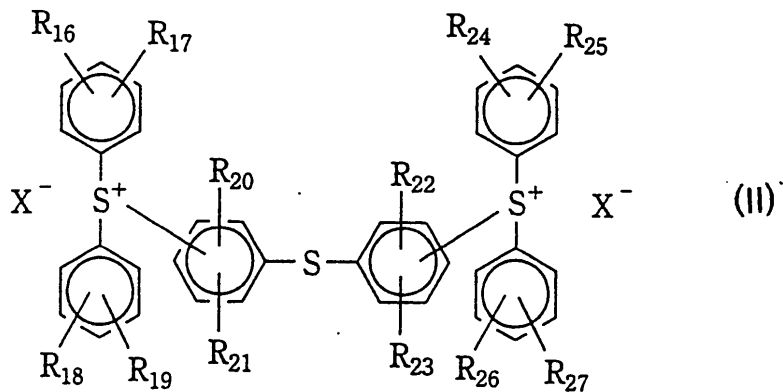
20

30

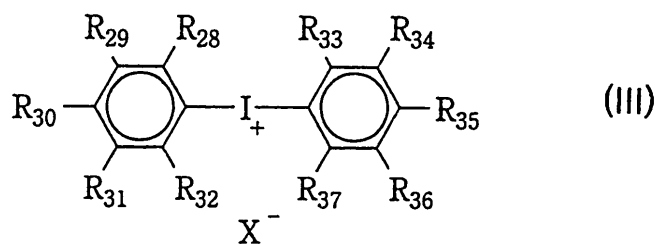
【化 4】



10



20



30

〔一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される二つ以上は互いに直接末端で結合しあい、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあって環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。

40

X^- は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、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中から選択される酸である。又はその酸は、アルキル基、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からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機基を有する。〕

【請求項 6】

更に、架橋剤として分子内にベンゼン環原子団を 3 ~ 5 個含み、ヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基をそのベンゼン環原子団に 2 個以上有するフェノール誘導体を含有することを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

50

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、電子線又は E U V (Extreme Ultraviolet : 波長約 13 nm) の照射によるパターン形成のためのネガ型レジスト組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

特に電子線あるいは X 線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。

20

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

これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられ、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、及び酸架橋剤を含有する化学増幅型組成物が有効に使用されている。

30

【0004】

従来より化学増幅型ネガレジストについては、部分アルキルエーテル化されたポリビニルフェノール、ビニルフェノールとスチレンの共重合体、ノボラック樹脂、単分散ポリビニルフェノール等種々のアルカリ可溶性樹脂、また、酸発生剤についても、有機ハロゲン化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、C l、B r を含有する酸発生剤、ジアゾスルホン化合物、ジアゾスルホン化合物、トリアジン化合物、スルホネート化合物等種々の酸発生剤が検討されてきたが、電子線照射下での感度と解像性・レジスト形状のトレードオフを十分克服できるものではなかった。

40

【0005】

更に、架橋剤についても従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられてきているが、これらの架橋剤は、熱に対して不安定であり、レジスト液とした時の保存安定性に問題があり、更に電子線照射下での高感度と高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を満足できるものではなかった。

【0006】

特許文献 1 (特開 2001 - 324811 号) では、解像度、パターン形状、フォーカス余裕度に優れるネガ型レジスト組成物として、 - ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物を含有するレジスト組成物を記載している。

特許文献 2 (特開平 4 - 165359 号) は、熱安定性、感度、解像性に優れた組成物と

50

して、芳香環に直接結合した炭素に水酸基を有する二級又は三級アルコールを含有する放射線性感応性組成物を記載している。

【0007】

しかしながら、いずれも、レジスト液の保存安定性及びレジスト膜の引き置き経時安定性において十分満足のいくものではなかった。レジスト膜の引き置き経時安定性（Post Coating Delay 安定性）とは、基板にレジスト組成物を塗布後、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性である。

従って、感度、解像度とともに、レジスト液の保存安定性及びレジスト膜の引き置き経時安定性に優れたネガ型レジスト組成物が望まれていた。

【0008】

【特許文献1】

特開2001-324811号公報

【特許文献2】

特開平4-165359号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、半導体素子の微細加工における性能向上及び技術の課題を解決することであり、電子線又はEUVの照射によるパターン形成において、高い感度及び解像度とともに、レジスト液の保存安定性及び引き置き経時安定性に優れたネガ型レジスト組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下の構成である。

【0011】

(1)(A)アルカリ可溶性樹脂、

(B)電子線又はEUVの照射により酸を発生する化合物（但し、ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体を除く）、

(C)一般式(I)~(III)のいずれかで表される基を2~6個有する化合物を少なくとも1種、及び、

(D)架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

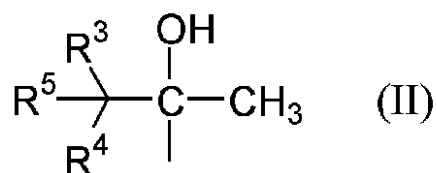
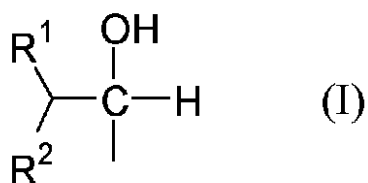
【0012】

【化5】

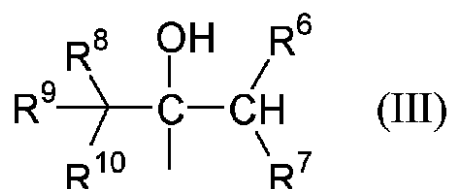
10

20

30



10



【 0 0 1 3 】

20

R¹ ~ R¹⁰は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、R³ ~ R⁵又はR⁶ ~ R¹⁰が、同時に水素原子となることはない。

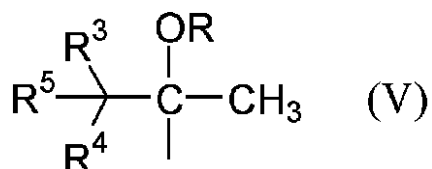
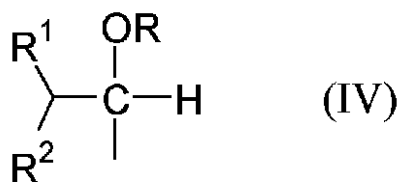
【 0 0 1 4 】

(2) (A) アルカリ可溶性樹脂、
(B) 電子線又はEUVの照射により酸を発生する化合物、及び、
(C') 一般式(IV) ~ (VI)で表される基を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

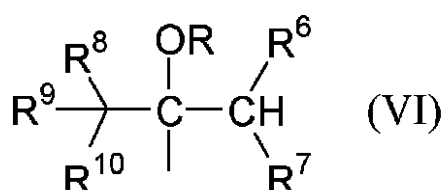
【 0 0 1 5 】

【 化 6 】

30



40



【 0 0 1 6 】

50

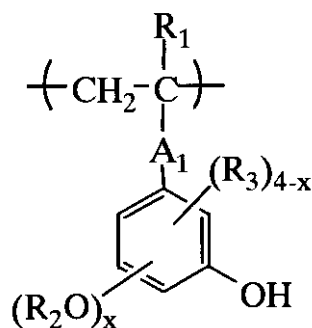
$R^1 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、 $R^3 \sim R^5$ 又は $R^6 \sim R^{10}$ が、同時に水素原子となることはない。 R は酸解離性基である。

【0017】

(3)(A)成分の樹脂が、一般式(a)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0018】

【化7】



(a)

【0019】

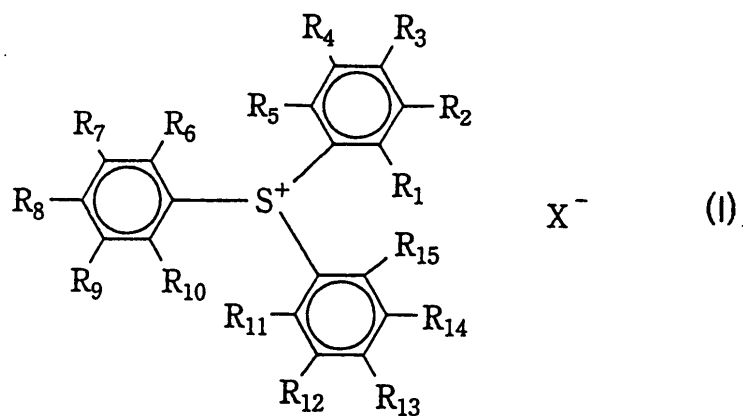
式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。 x は0～3の整数を表す。 R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。また複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成しても良い。 A_1 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 、又は $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。 R_5 、 R_6 及び R_8 は、同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0020】

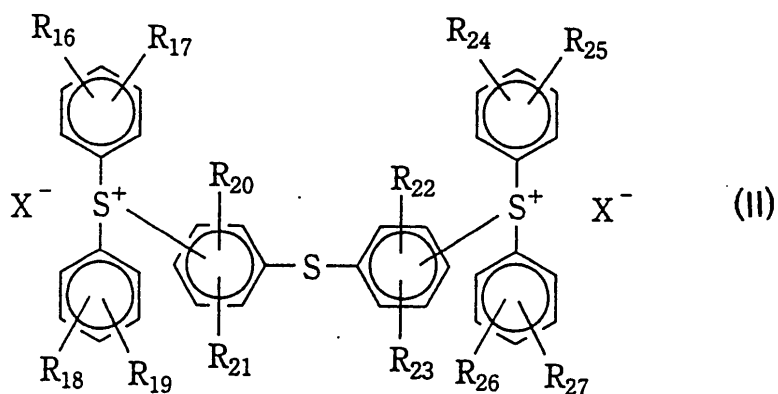
(4)(B)成分の酸発生剤が、下記一般式(I)～(III)で表わされる化合物のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0021】

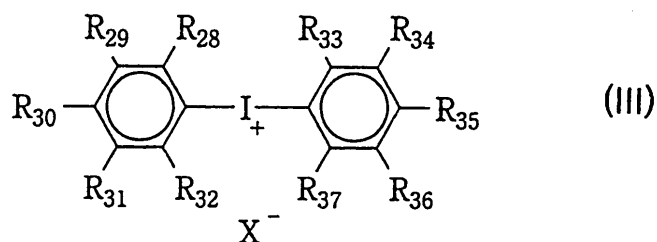
【化8】



10



20



30

【 0 0 2 2 】

〔一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される二つ以上は互いに直接末端で結合しあい、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあって環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。

40

X^- は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、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中から選択される酸である。又はその酸は、アルキル基、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からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機基を有する。〕

【 0 0 2 3 】

(5) 更に、架橋剤として酸により架橋する架橋剤が分子内にベンゼン環原子団を 3 ~ 5 個含み、ヒドロキシメチル基及び / 又はアルコキシメチル基をそのベンゼン環原子団に 2 個以上有するフェノール誘導体を含むことを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれ

50

かに記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 2 4 】

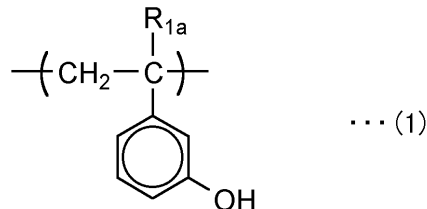
尚、更に以下の態様が好ましい。

【 0 0 2 5 】

(6) (A) 成分の樹脂が一般式 (1) で表される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 0 2 6 】

【 化 9 】



10

【 0 0 2 7 】

式 (1) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

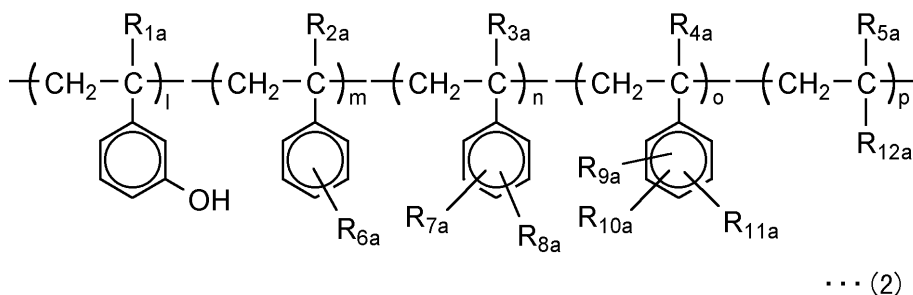
【 0 0 2 8 】

(7) (A) 成分の樹脂が、下記一般式 (2) で表わされる樹脂であることを特徴とする
上記 (6) に記載のネガ型レジスト組成物。

20

【 0 0 2 9 】

【 化 1 0 】



30

【 0 0 3 0 】

式 (2) 中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{5a}$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{6a} \sim \text{R}_{11a}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基あるいはアルコキシ基、水酸基又は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_{14a}$ を表す。 R_{14a} は、水素原子または炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。)を表す。

R_{12a} は、 $-\text{COOR}_{15a}$ (R_{15a} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す)を表す。

$0 < l \leq 100$

40

$0 \leq m, n, o, p < 100$

$l + m + n + o + p = 100$

【 0 0 3 1 】

(8) 有機塩基性化合物を含むことを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(9) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含むことを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(1 0) 下記溶剤 A 群から選択される少なくとも 1 種と下記溶剤 B 群から選択される少なくとも 1 種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤 A 群から選択される少なくとも 1 種と下記溶剤 C 群から選択される少なくとも 1 種を含有する混合溶剤を含有することを特徴とする

50

上記(1)～(9)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C群： - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について説明する。

〔1〕アルカリ可溶性樹脂(A成分)

本発明において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、水不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂である。

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

【0033】

アルカリ可溶性樹脂として具体的には、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、ポリ-o-ヒドロキシスチレン、ポリ-m-ヒドロキシスチレン、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

上記のアルカリ可溶性樹脂の中でも、好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びポリ-o-ヒドロキシスチレン、ポリ-m-ヒドロキシスチレン、ポリ-p-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。

【0034】

上記のノボラック樹脂は、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。

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。

【0035】

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

10

20

30

40

50

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、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 α -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。

10

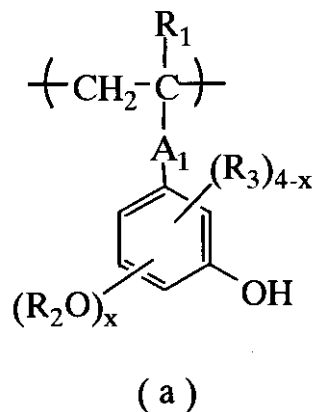
これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0036】

本発明において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式(a)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0037】

【化11】



20

【0038】

式中、 R_1 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。

x は0~3の整数を表す。

R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。

R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。

40

また複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成しても良い。

【0039】

A_1 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 、又は $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。 R_5 、 R_6 、 R_8 は、同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基を表す。 R_7 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0040】

50

$R_1 \sim R_3$ 、 R_7 のアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。

$R_2 \sim R_3$ 、 R_7 のシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、また、単環型でも多環型でも良い。単環型としては炭素数 3 ~ 8 個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、
-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0041】

$R_2 \sim R_3$ のアルケニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 8 個のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を挙げることができる。

$R_2 \sim R_3$ 、 R_7 のアリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 15 個のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

$R_2 \sim R_3$ 、 R_7 のアラルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 12 個のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0042】

R_1 のオキシアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 4 個のオキシアルキル基であり、例えばヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、もしくはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のアシル基が置換したオキシメチル基、オキシエチル基、オキシプロピル基、オキシブチル基等を挙げることができる。

R_1 のハロアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 4 個のハロアルキル基であり、例えばクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を挙げることができる。 R_2 のアシル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 10 個のアシル基であり、例えばホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

【0043】

A_1 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 8 個のアルキレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。

アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 6 個のアルケニレン基であり、例えばエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。

シクロアルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 5 ~ 8 個のシクロアルキレン基であり、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。

アリーレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 12 個のアリーレン基であり、例えばフェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0044】

これらの基が有してもよい置換基としては、例えば、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。アリール基、アリーレン基等のアリール部位については、更にアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基等）を挙げることができる。

【0045】

また、複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 が結合して形成してもよい環としては、4～7員環のヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子）を含有してもよい環であり、形成した構造として、具体的にはベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、ベンゾチオフェン環等を好ましく挙げることができる。

【0046】

一般式（a）で表される繰り返し単位を有する樹脂は、他の共重合モノマーに由来する繰り返し単位を有していても良い。

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

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

10

20

30

40

50

チルアクリルアミド、N - 2 - アセトアミドエチル - N - アセチルアクリルアミドなど；

【 0 0 5 1 】

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

10

【 0 0 5 2 】

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

20

【 0 0 5 3 】

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

30

【 0 0 5 4 】

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

40

【 0 0 5 5 】

クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、

50

マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【 0 0 5 6 】

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

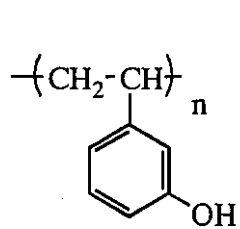
本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、70モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下である。

【 0 0 5 7 】

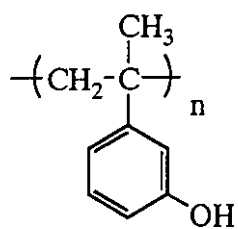
以下に一般式 (a) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

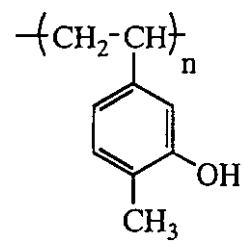
【 化 1 2 】



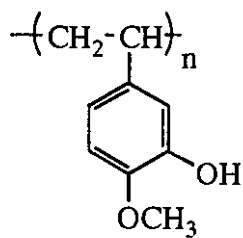
(1)



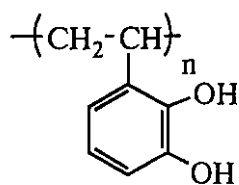
(2)



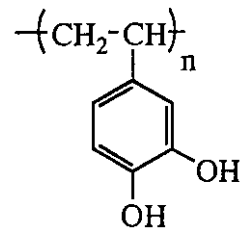
(3)



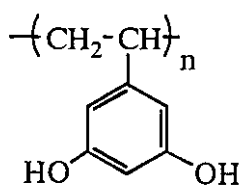
(4)



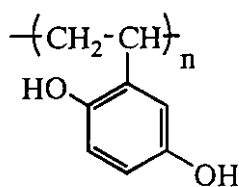
(5)



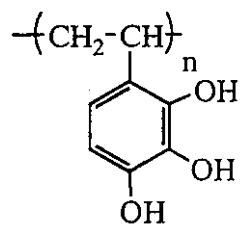
(6)



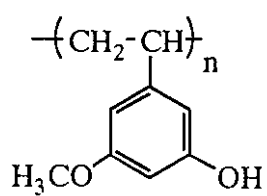
(7)



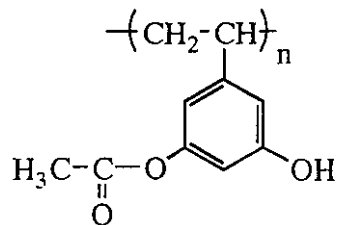
(8)



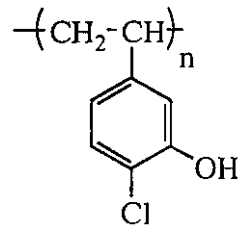
(9)



(10)



(11)



(12)

【 0 0 5 9 】

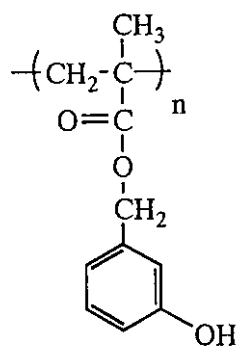
【 化 1 3 】

10

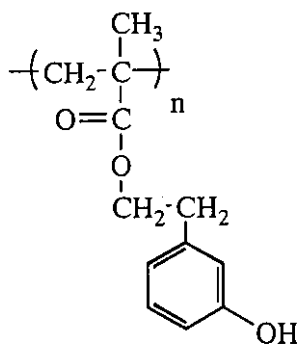
20

30

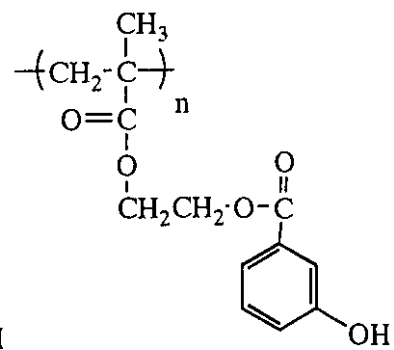
40



(13)

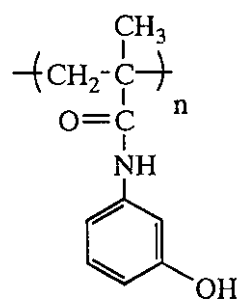


(14)

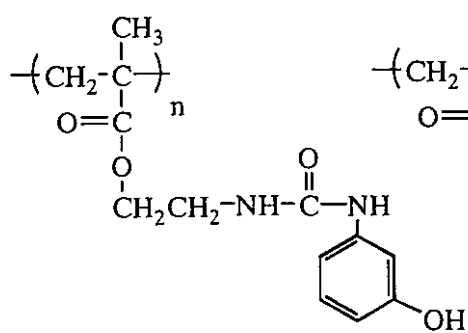


(15)

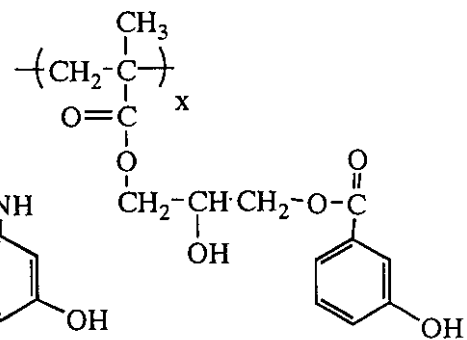
10



(16)



(17)

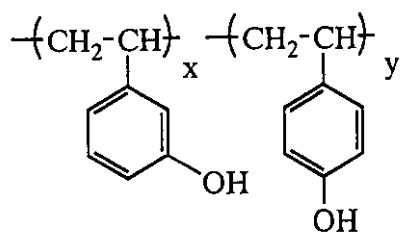


(18)

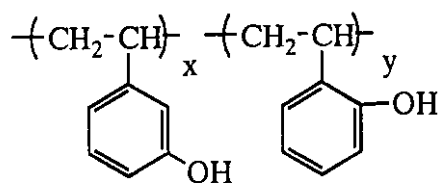
20

【 0 0 6 0 】

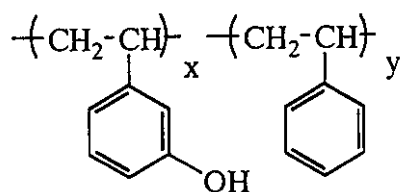
【 化 1 4 】



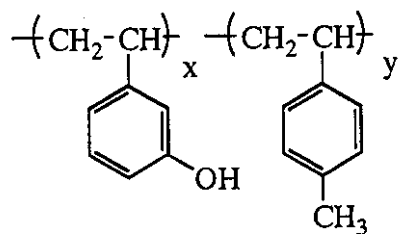
(19)



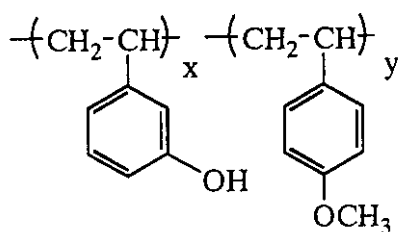
(20)



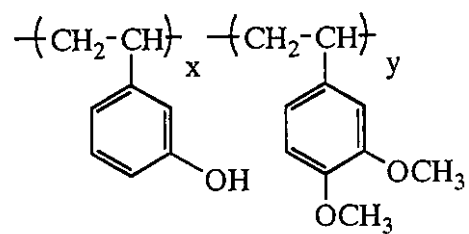
(21)



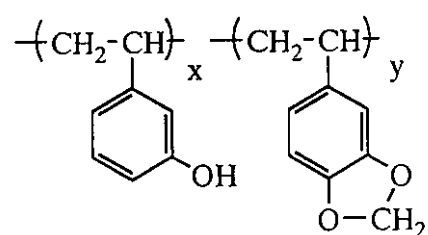
(22)



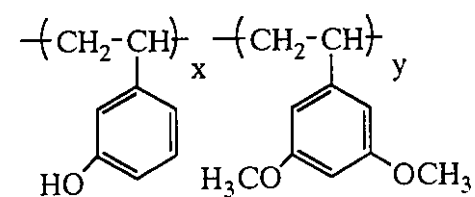
(23)



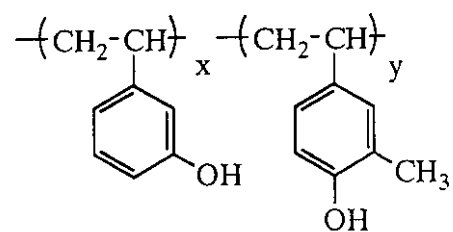
(24)



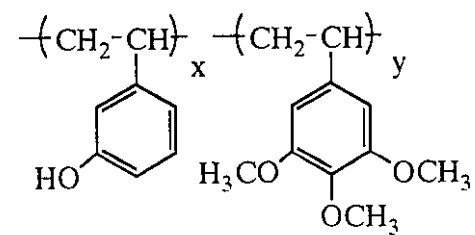
(25)



(26)



(27)



(28)

【 0 0 6 1 】

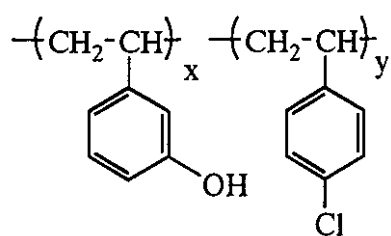
【 化 1 5 】

10

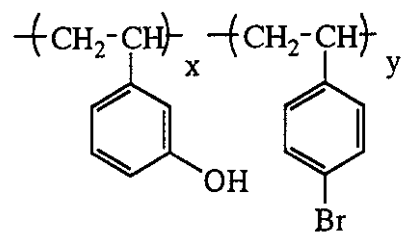
20

30

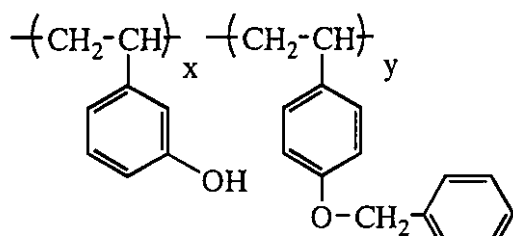
40



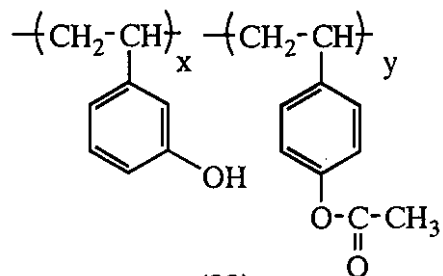
(29)



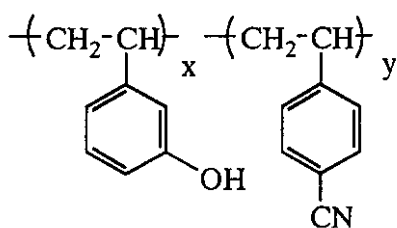
(30)



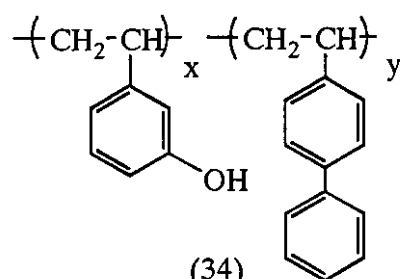
(31)



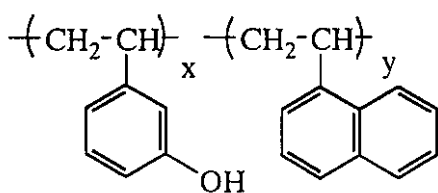
(32)



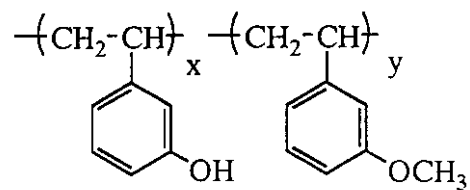
(33)



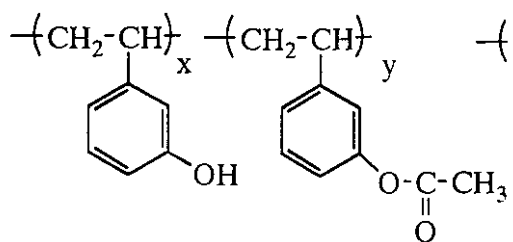
(34)



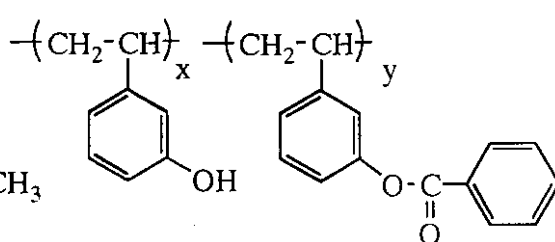
(35)



(36)



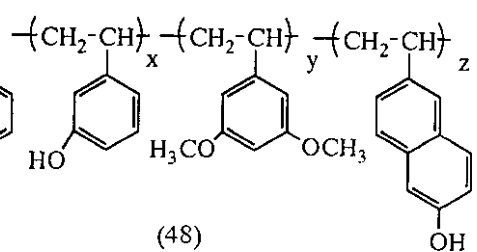
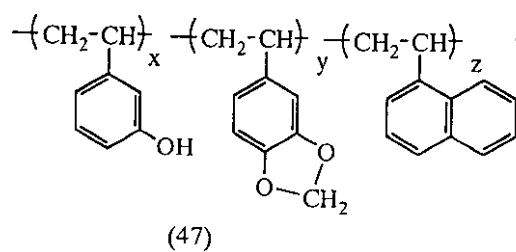
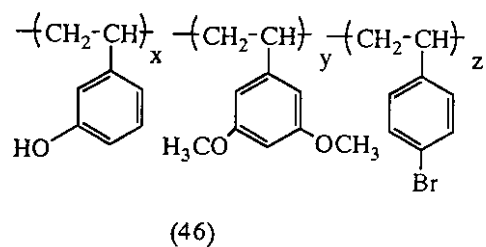
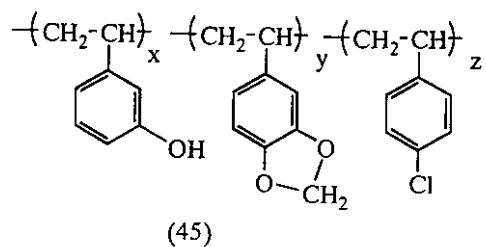
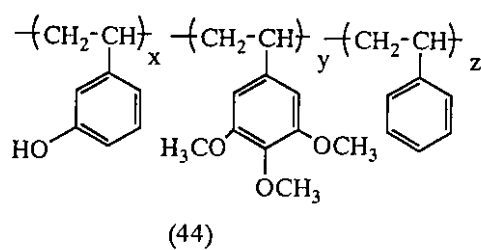
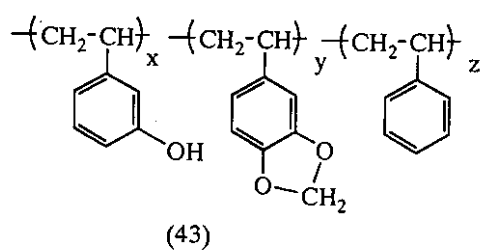
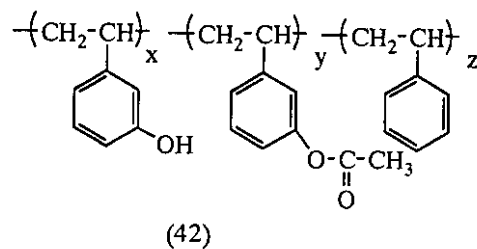
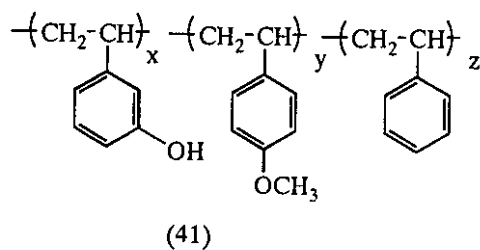
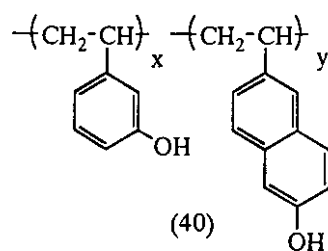
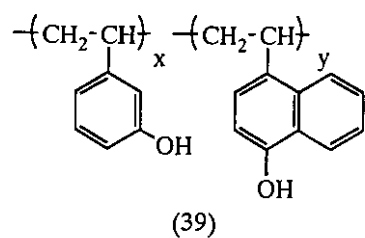
(37)



(38)

【 0 0 6 2 】

【 化 1 6 】



【 0 0 6 3 】

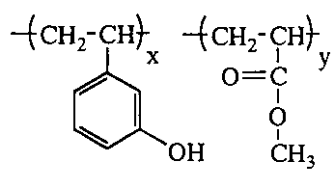
【 化 1 7 】

10

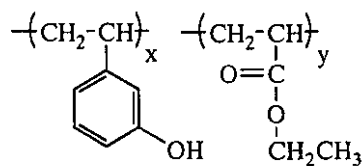
20

30

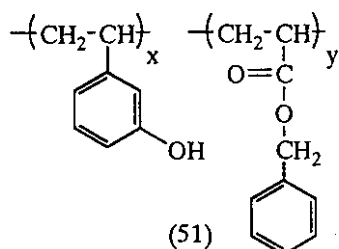
40



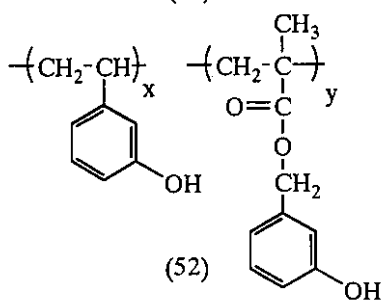
(49)



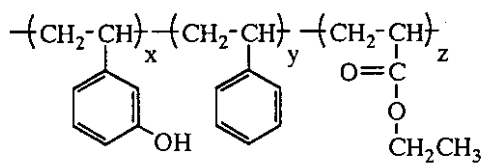
(50)



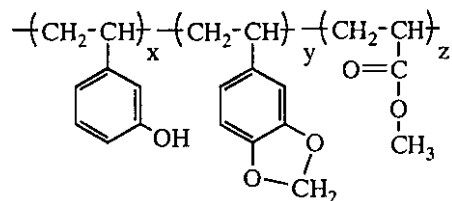
(51)



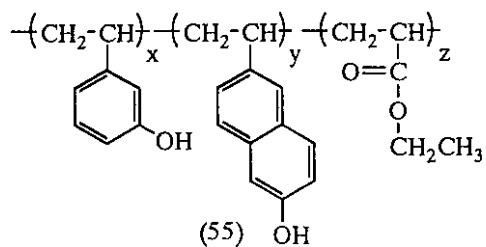
(52)



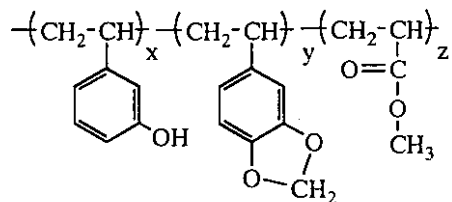
(53)



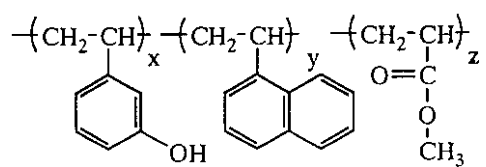
(54)



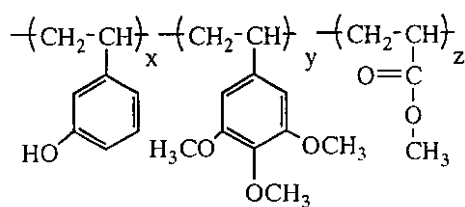
(55)



(56)



(57)



(58)

【 0 0 6 4 】

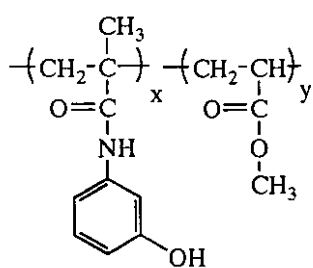
【化 1 8】

10

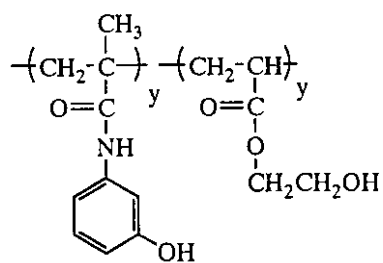
20

30

40

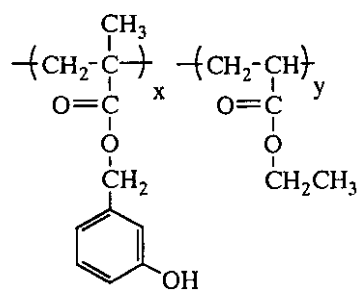


(59)

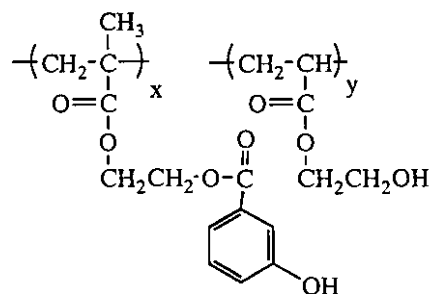


(60)

10

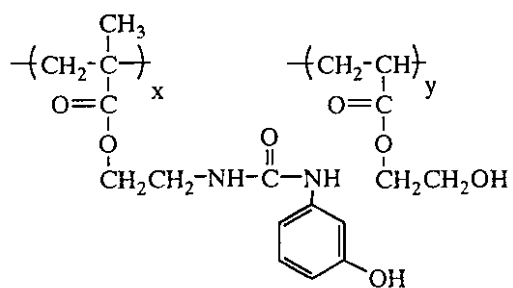


(61)

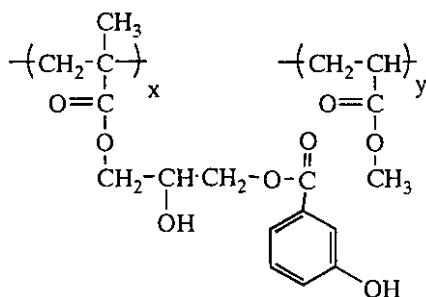


(62)

20



(63)

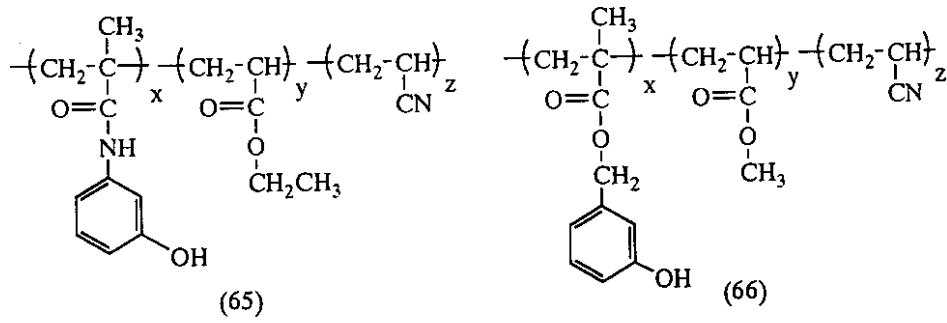


(64)

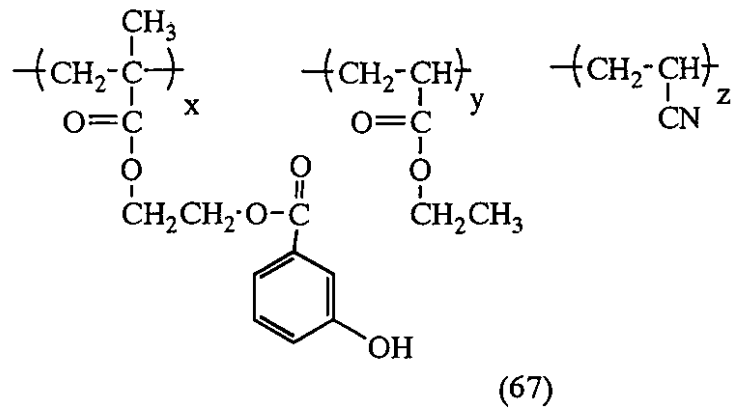
30

【 0 0 6 5 】

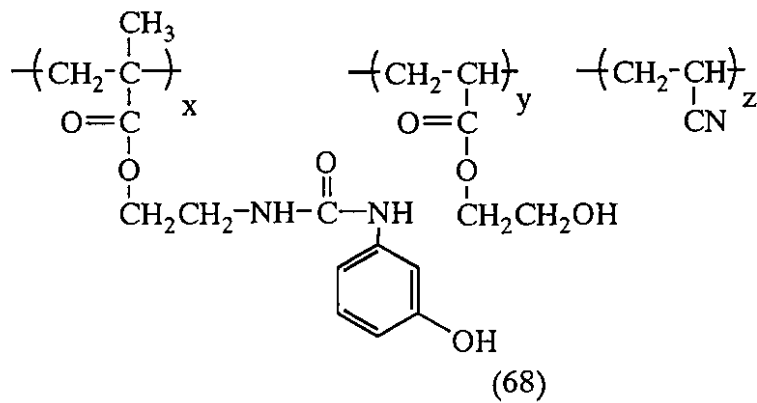
【 化 1 9 】



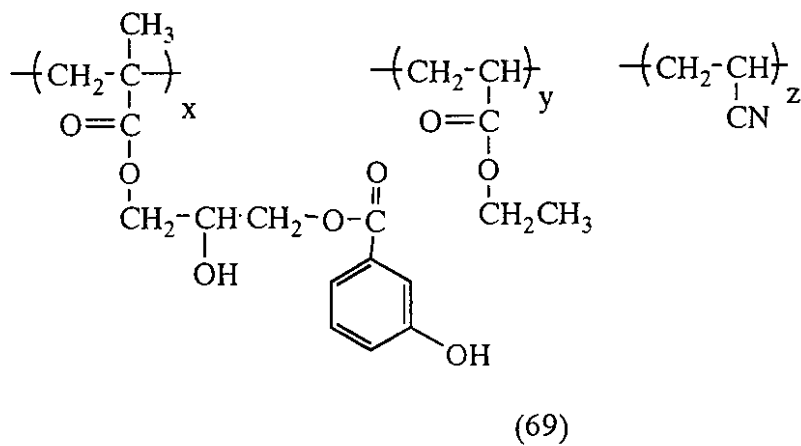
10



20



30



40

【 0 0 6 6 】

上記具体例中の n は正の整数を表す。x、y、z は樹脂組成のモル比を表し、2 成分からなる樹脂では、x = 30 ~ 95、y = 5 ~ 70、好ましくは x = 50 ~ 90、y = 10 ~ 50 の範囲で使用される。3 成分からなる樹脂では、x = 30 ~ 90、y = 5 ~ 65、z

50

= 5 ~ 65、好ましくは $x = 50 \sim 90$ 、 $y = 5 \sim 45$ 、 $z = 5 \sim 45$ の範囲で使用される。

【0067】

本発明に用いられる樹脂は、例えば特開平4-195138号、特開平4-350657号、特開平4-350658号、特開平6-41222号、特開平6-65333号の各明細書、Polym. J., 18巻, 1037頁(1986年)、Polym. J., 22巻, 386頁(1990年)、Makromol. Chem. Suppl., 15巻, 167頁(1989年)等に記載された方法により合成することができる。即ち、所謂リビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。またラジカル重合で合成された樹脂を溶解性の良溶剤、貧溶剤を組み合わせ、分子量分別するか、ゲルクロマトグラフィーにより分画することによっても得ることができる。

10

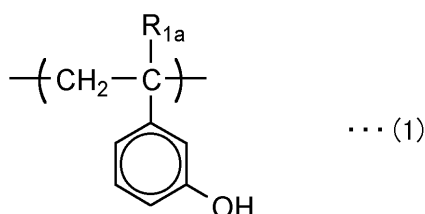
これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0068】

尚、一般式(a)で表される繰り返し単位を含有する樹脂として、一般式(1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂が好ましい。

【0069】

【化20】



20

【0070】

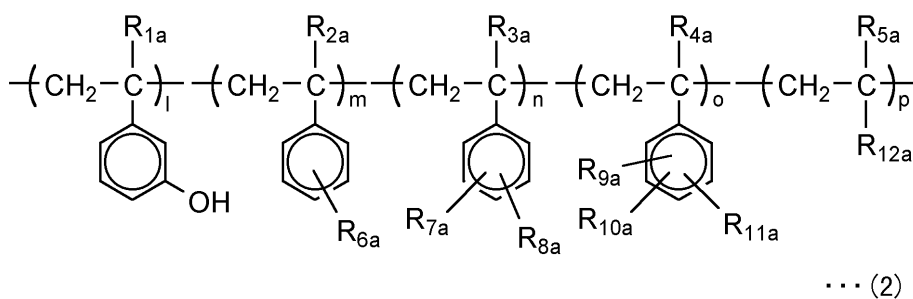
式(1)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

【0071】

更に、下記一般式(2)で表わされる樹脂が好ましい。

【0072】

【化21】



40

【0073】

式(2)中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{5a}$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{6a} \sim \text{R}_{11a}$ は、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基あるいはアルコキシ基、水酸基又は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_{14a}$ を表す。 R_{14a} は、水素原子または炭素数1~4個のアルキル基を表す。)を表す。

R_{12a} は、 $-\text{COOR}_{15a}$ (R_{15a} は、水素原子又は炭素数1~4個のアルキル基を表す)を表す。

$$0 < l \quad 100$$

$$0 \quad m, n, o, p < 100$$

$$l + m + n + o + p = 100$$

50

【 0 0 7 4 】

上記一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、他の繰返し構造単位を含んでいてもよい。このような他の共重合成分としては、下記モノマー(4)～(7)に相当する繰返し構造単位が好ましい。

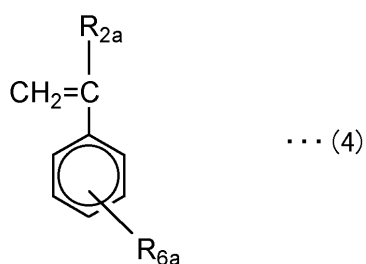
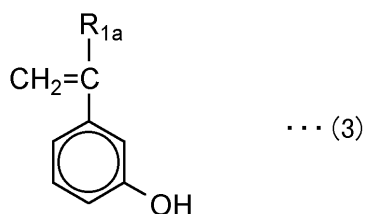
【 0 0 7 5 】

一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、下記モノマー(3)、必要により(4)～(7)をラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

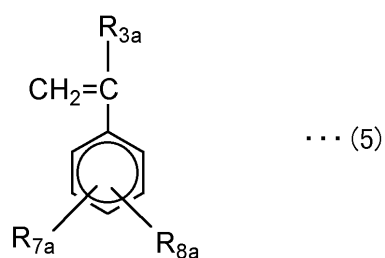
【 0 0 7 6 】

【 化 2 2 】

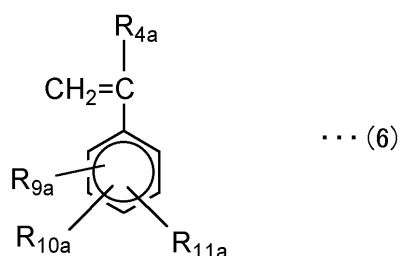
10



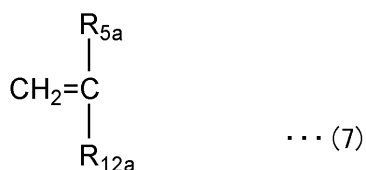
20



30



40



【 0 0 7 7 】

上記において、 $R_{1a} \sim R_{12a}$ は、前記と同義である。

上記の内、分子内に水酸基を有するモノマーを使用する場合は、あらかじめ水酸基を保護しておき重合後に保護基を外す方法が好ましい。

本発明において、前記一般式(1)で表される繰返し構造単位の樹脂中の含有量として

50

は、本発明の効果が発現できうる量であればいずれでもよいが、具体的には全繰返し単位に対して好ましくは30～100モル%であり、より好ましくは50～90モル%である。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、好ましくは一般式(2)で表わされるものである。これにより、本発明の効果がより顕著になる。

一般式(2)の $R_{1a} \sim R_{5a}$ は、水素原子もしくはメチル基である。 $R_{6a} \sim R_{11a}$ 、 R_{14a} 、 R_{15a} の炭素数1～4個のアルキル基あるいはアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が、またアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。

10

R_{16a} は、炭素数1～10個の置換されていてもよい分岐状あるいは環状のアルキル基(具体的には、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。)、炭素数6～20個の置換されていてもよいアリール基(具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、ハロゲン置換フェニル基、ニトロ置換フェニル基等が挙げられる。)、炭素数7～20個の置換されていてもよいアラルキル基(具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。)を表す。

【0078】

20

一般式(2)において、 $0 < l \leq 100$ であるが、好ましくは $30 < l \leq 100$ であり、より好ましくは $50 < l \leq 90$ である。 m 、 n 、 o 、 p については、 $0 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p < 100$ であるが、好ましくは $20 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p \leq 70$ であり、より好ましくは $30 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p \leq 50$ である。 $l + m + n + o + p = 100$ 。

【0079】

本発明において使用するアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。さらに好適なのは2,000～20,000の範囲である。

感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、2,000～9,000の範囲であり、より好ましくは2,500～9,000の範囲であり、さらに好ましくは3,000～9,000の範囲である。

30

また、アルカリ可溶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、1.0～1.5となる(単分散ポリマー)ほうが現像残さが少なくなり好ましい。感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、1.0～1.4であり、より好ましくは1.0～1.3であり、さらに好ましくは1.0～1.2である。

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

【0080】

本発明における、分子量分布(M_w/M_n)が1.0～1.4、好ましくは1.0～1.3、より好ましくは1.0～1.2のアルカリ可溶性樹脂は、公知のリビングアニオン重合によって合成でき、また、分子量分別によっても得ることができる。リビングアニオン重合については、新実験化学講座19(丸善)高分子化学(I)59頁～73頁に記載されており、分子量分別については、新実験化学講座19(丸善)高分子化学(II)522～527頁に記載されている。

40

【0081】

式(a)の繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は式(a)の繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して他のアルカリ可溶性樹脂を通常100質量部まで併用することができる。

50

【0082】

併用できるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、上述した、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、ポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-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*-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、*o*-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0083】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂の総量は、レジスト組成物の全質量（溶媒を除く）を基準として、通常30～90質量%、好ましくは50～80質量%である。

【0084】

〔2〕酸発生剤（B成分）

アルカリ可溶性樹脂とともに酸発生剤を用いる。アルカリ可溶性樹脂とともに用いられる酸発生剤は、電子線はEUV (Extreme Ultraviolet)の照射により酸を発生する化合物であればいずれの化合物でも用いることができる。

20

そのような酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている電子線又はEUVの照射により酸を発生する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。

例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、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、ジスルホン化合物を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、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。

30

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0085】

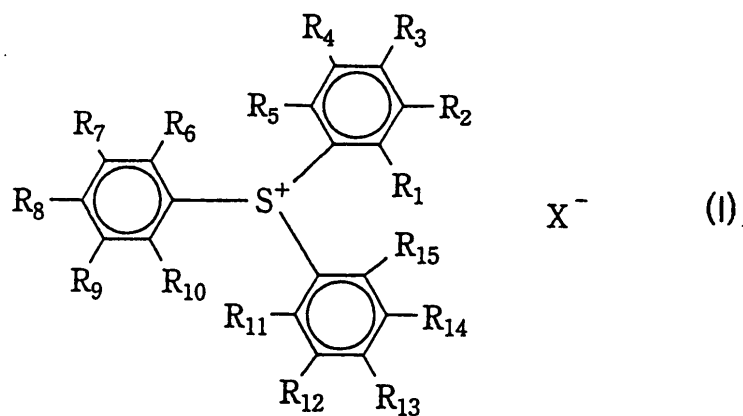
本発明においては、前記一般式(I)～一般式(III)で示されるオニウム塩化合物を使用することが好ましい。

また、フッ素原子を有する有機酸を発生するオニウム塩化合物を使用することも好ましい。

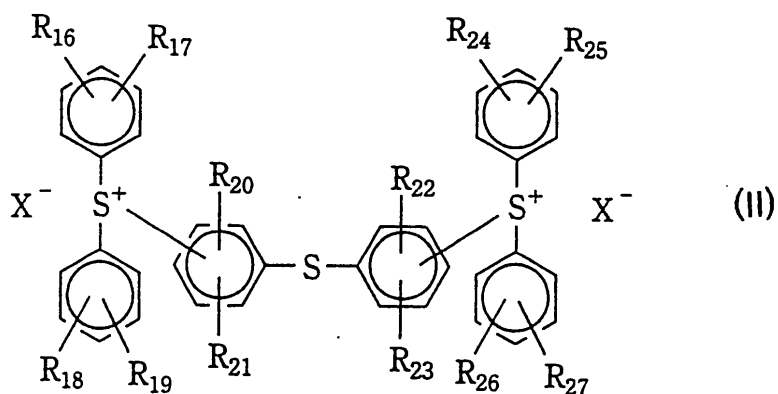
40

【0086】

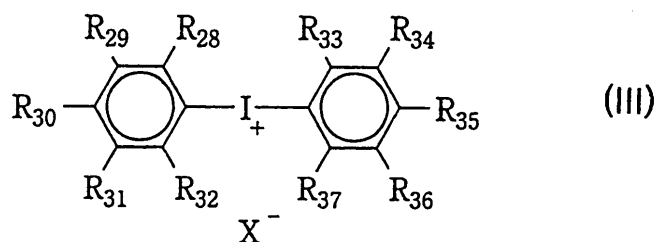
【化23】



10



20



30

【 0 0 8 7 】

一般式 (I) ~ 一般式 (III) 中の $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、 $-S-R_{38}$ で示すことができる基である。 $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基など、例えば炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数 3 ~ 8 個のアルキル基を挙げることができる。

40

$R_1 \sim R_{37}$ が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。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。

【 0 0 8 8 】

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

50

$R_1 \sim R_{37}$ が表す - S - R_{38} 中の R_{38} は、アルキル基、又はアリール基である。 R_{38} が表すアルキル基の範囲としては、例えば $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。

R_{38} が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数6～14個のアリール基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_{38}$ が表すアルキル基以下、アリール基までは、いずれも基の一部に更に置換基を結合して炭素数を増やしていてもよく、置換基を有していなくてもよい。更に結合していてもよい置換基としては、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個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等も挙げることができる。その他、ハロゲン原子でもよい。たとえば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0089】

一般式(I)中の $R_1 \sim R_{15}$ で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成していてもよい。環は、 $R_1 \sim R_{15}$ で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のうちの2つ以上が結合して形成する環構造としては、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、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式(II)中の $R_{16} \sim R_{27}$ についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてもよい。一般式(III)中の $R_{28} \sim R_{37}$ についても同様である。

一般式(I)～(III)は X^- を有する。一般式(I)～(III)が有する X^- は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、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中から選択される酸である。酸には1以上のフッ素原子が置換していることがより好ましい。又はその酸は、アルキル基、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、からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有する。更に、その有機基は少なくとも1個のフッ素原子を更に置換していることがより好ましい。また、上記の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、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

【0090】

X^- のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数1～12のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。好ましくは1～25個のフッ素原子が置換している。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ることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が1～12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。好ましくは1～25個のフッ素原子が置換している。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ることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が 2 ~ 12、1 ~ 23 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が 1 ~ 12、1 ~ 25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4 - トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

10

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が 1 ~ 12、1 ~ 25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4 - トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が 1 ~ 12 であって、1 ~ 25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

20

【 0 0 9 2 】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基としては、炭素数が 6 ~ 14、1 ~ 9 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4 - トリフロロメチルフェニル基、ヘptaフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4 - フロロフェニル基、2, 4 - ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラルキル基としては、炭素数が 7 ~ 10、1 ~ 15 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

30

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が 2 ~ 13、1 ~ 25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【 0 0 9 3 】

このようなアニオンの中で、最も好ましい X^- はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

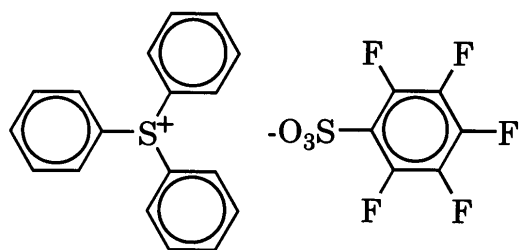
また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

40

以下に、これらの一般式 (I) ~ (III) で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

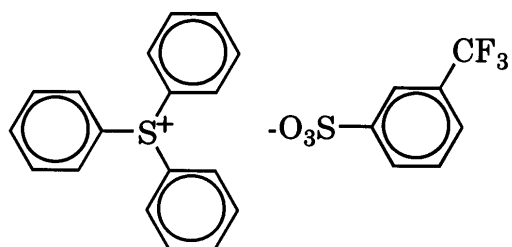
【 0 0 9 4 】

【 化 2 4 】



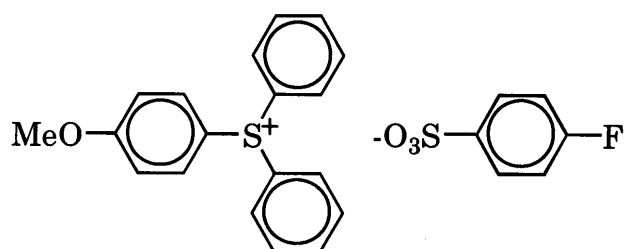
(I-1)

10



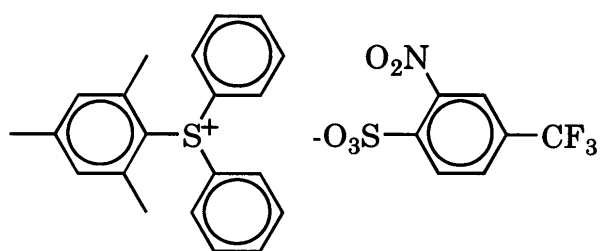
(I-2)

20



(I-3)

30

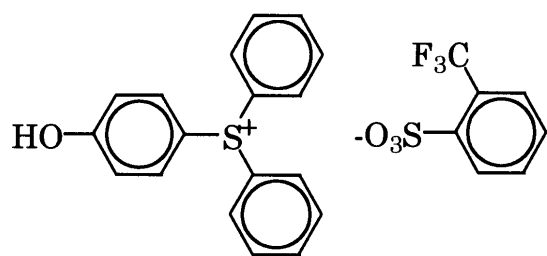


(I-4)

【 0 0 9 5 】

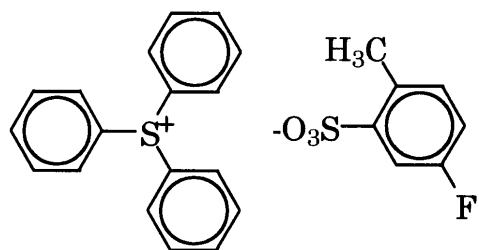
【 化 2 5 】

40



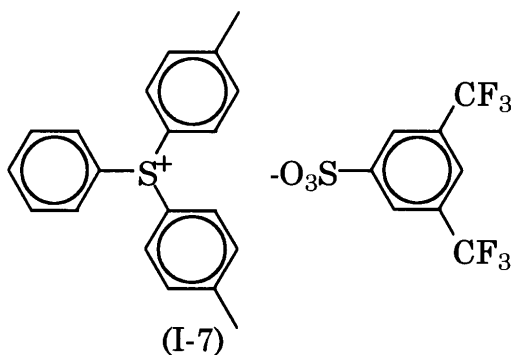
(I-5)

10



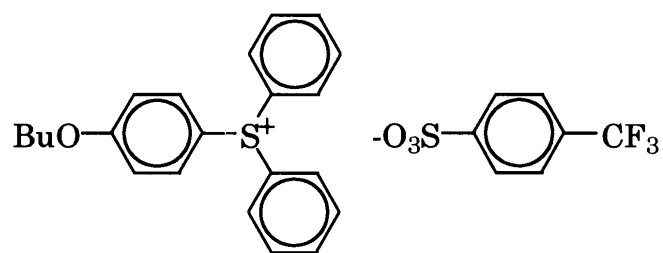
(I-6)

20



(I-7)

30

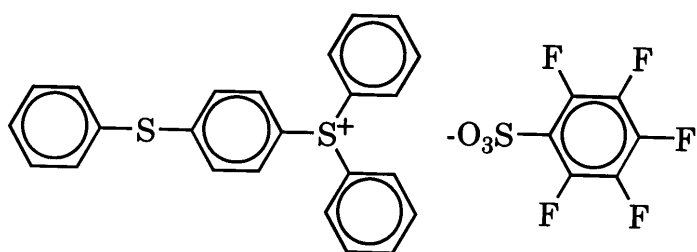


(I-8)

【 0 0 9 6 】

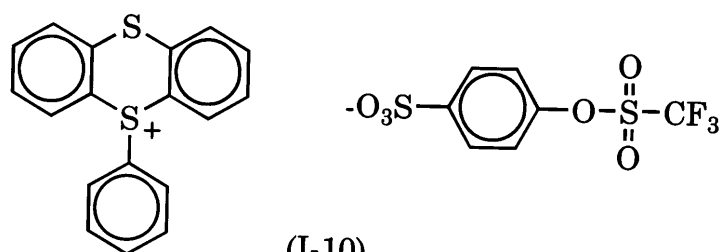
【 化 2 6 】

40



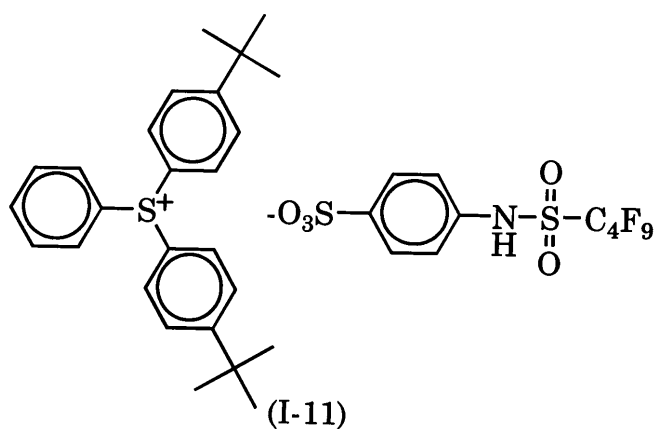
(I-9)

10



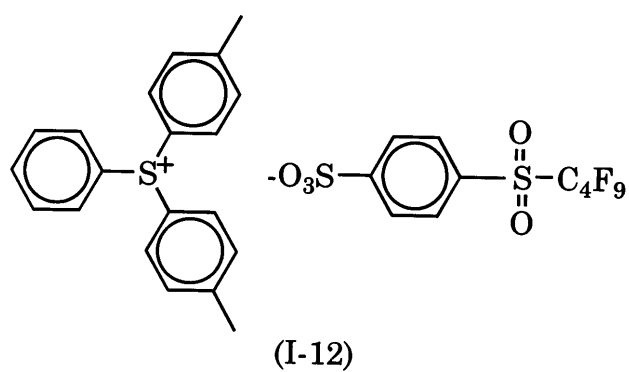
(I-10)

20



(I-11)

30

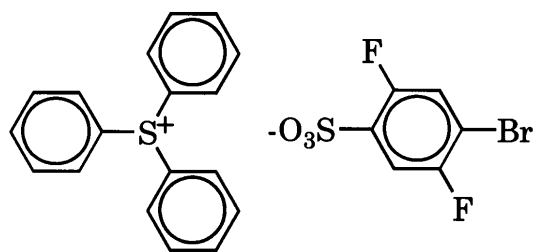


(I-12)

40

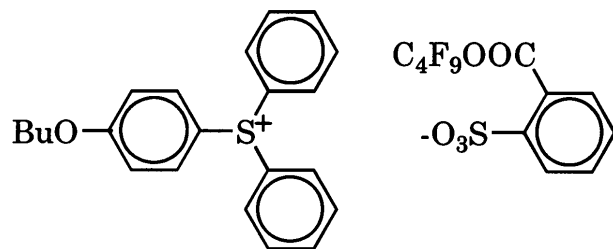
【 0 0 9 7 】

【 化 2 7 】



(I-13)

10

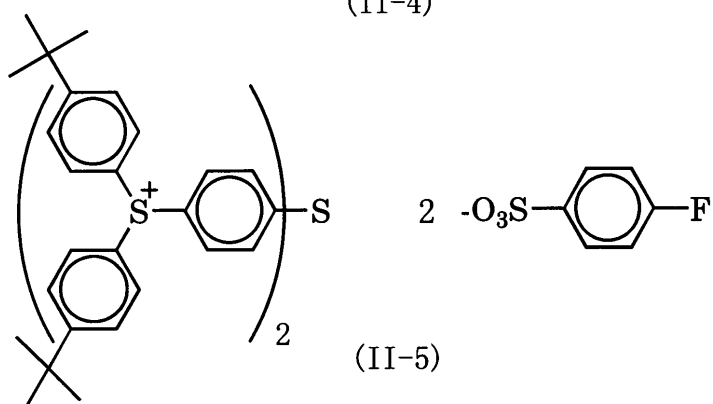
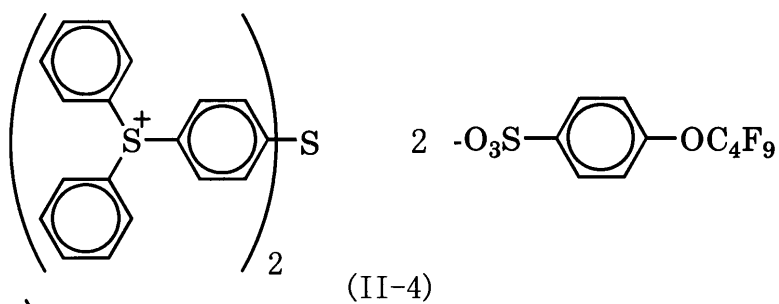
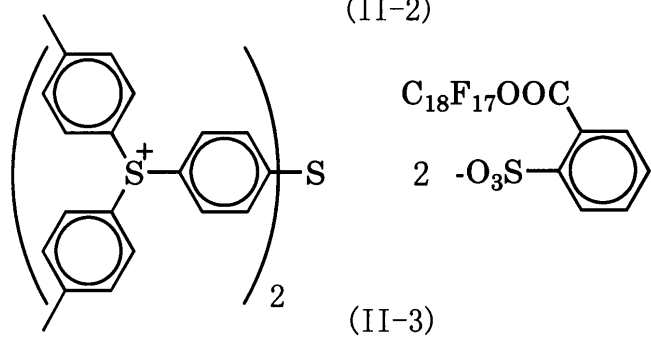
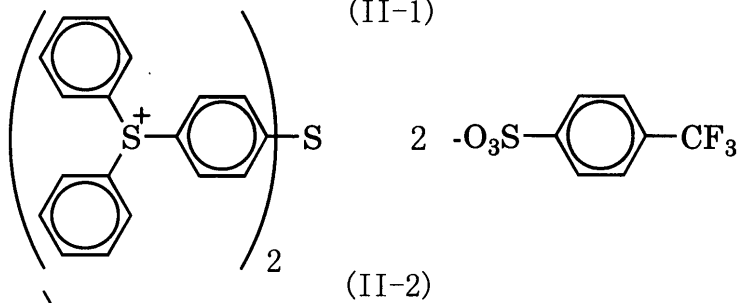
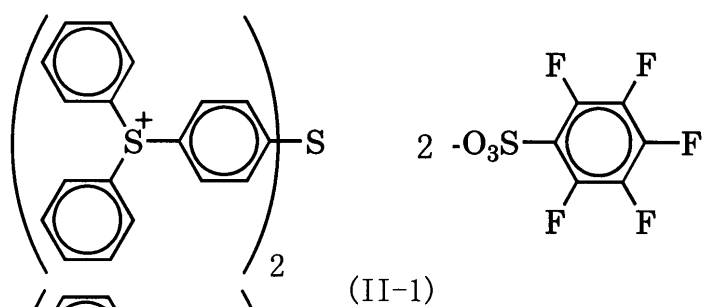


(I-14)

20

【 0 0 9 8 】

【 化 2 8 】



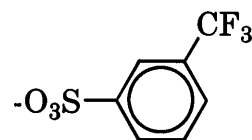
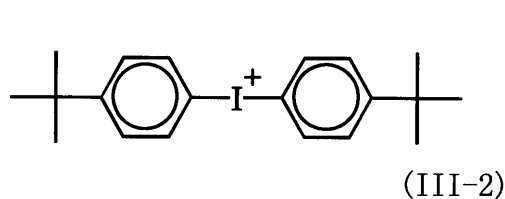
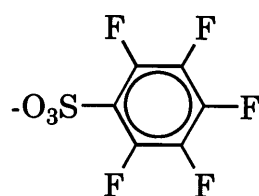
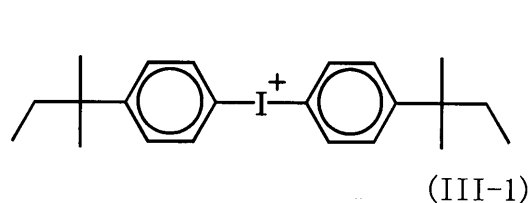
【 0 0 9 9 】
【 化 2 9 】

10

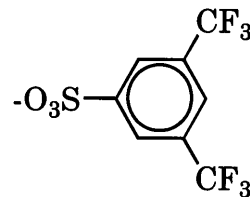
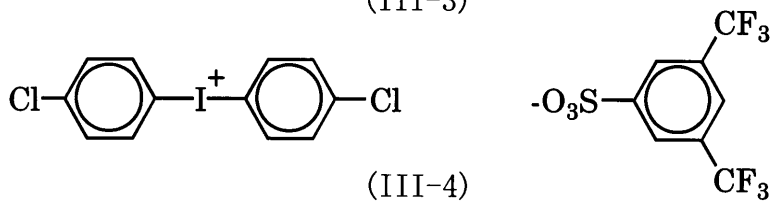
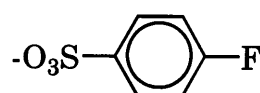
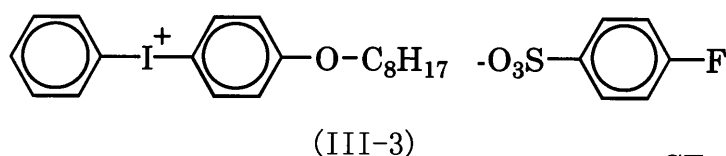
20

30

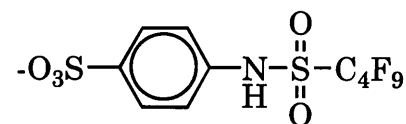
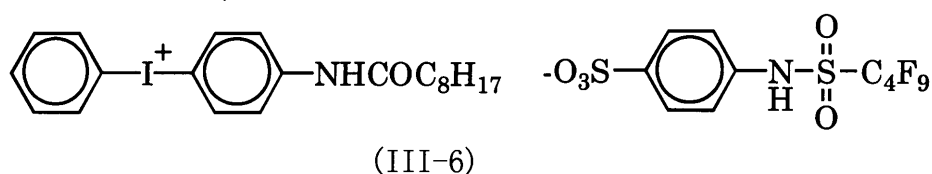
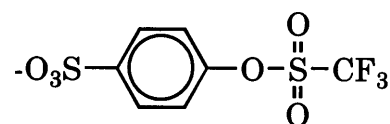
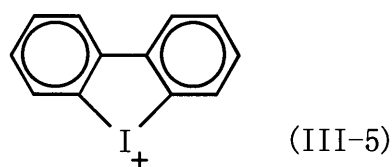
40



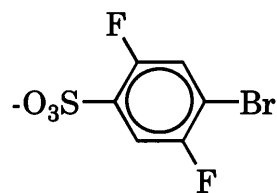
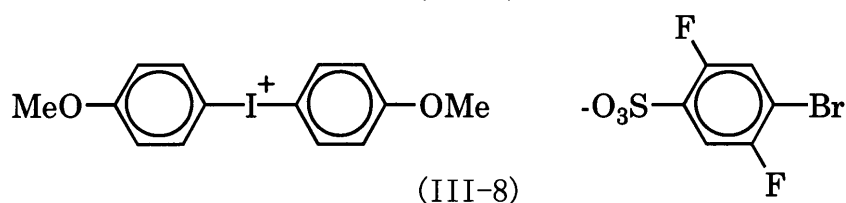
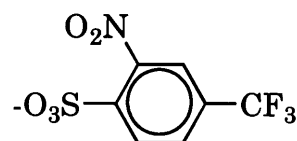
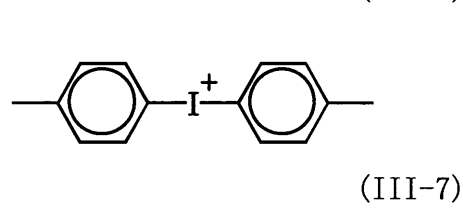
10



20



30



40

【 0 1 0 0 】

一般式 (I)、一般式 (II) の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と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。別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸 / 五酸化ニリンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のいずれの方法でも、フェニル

50

スルホキシドは、置換基をベンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基がなくともよい。

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

本発明で使用する酸発生剤の含有量は、ネガ型レジスト組成物の全固形分に対し、0.1～20質量%が適当であり、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【0101】

(他の光酸発生剤)

本発明においては、上記一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物以外に、あるいはこれらと共に、電子線又はEUVの照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いることができる。一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物とともに電子線又はEUVの照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いる場合には、電子線又はEUVの照射により分解して酸を発生する他の化合物の比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

【0102】

(3) 一般式(I)～(VI)の構造を有する化合物(C及びC'成分)

本発明のネガ型レジスト組成物は、一般式(I)～(III)のいずれかで表される基を2～6個有する化合物(C成分)及び一般式(IV)～(VI)のいずれかで表される基を有する化合物(C'成分)のいずれか少なくともひとつを含有する。

尚、一般式(IV)～(VI)のいずれかで表される基を有する化合物(C'成分)が好ましい。

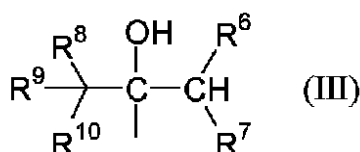
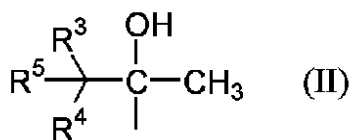
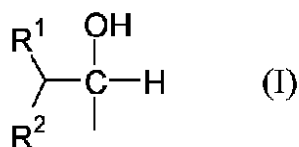
本発明におけるC成分及びC'成分は、酸(例えば露光により発生した酸)の存在下で、樹脂(A)に例えば架橋反応を生起させ、その結果、該樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する作用を示す成分である。

【0103】

まず、一般式(I)～(III)のいずれかで表される基を有する化合物(C成分)について説明する。

【0104】

【化30】



【0105】

R¹～R¹⁰は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、R³～R⁵又はR⁶～R¹⁰が、同時に水素原子となることはない。

【 0 1 0 6 】

R¹ ~ R¹⁰のアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【 0 1 0 7 】

アラルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【 0 1 0 8 】

アリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

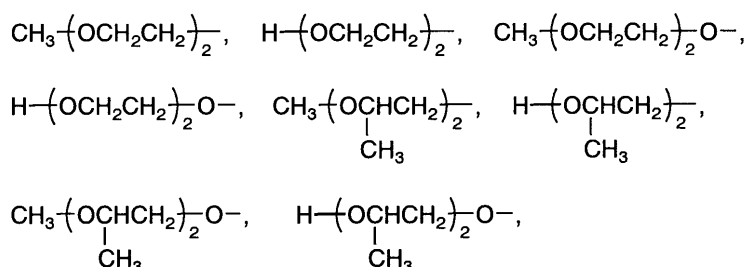
ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 20、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等、アリール基の環を構成する炭素原子をヘテロ原子で置き換えたものが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

オリゴアルキレンオキシ基は、置換基を有していてもよく、また、末端がエーテル化されていてもよく、好ましくは、炭素数 2 ~ 35 であり、例えば、下記のようなオリゴエチレンオキシ基、オリゴプロピレンオキシ基が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

【 化 3 1 】



【 0 1 1 1 】

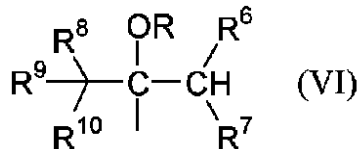
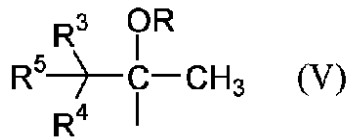
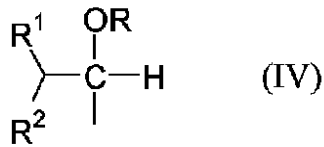
上記のアルキル基、アラルキル基、複素環基、オリゴアルキレンオキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）等が挙げられる。アリール基、アラルキル基、複素環基については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

次に、一般式 (I V) ~ (V I) で表される基を有する化合物 (C' 成分) について説明する。

【 0 1 1 3 】

【 化 3 2 】



【 0 1 1 4 】

R¹ ~ R¹⁰は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又は、オリゴアルキレンオキシ基を表す。但し、R³ ~ R⁵又はR⁶ ~ R¹⁰が、同時に水素原子となることはない。Rは酸解離性基である。

【 0 1 1 5 】

R¹ ~ R¹⁰の詳細は、一般式 (I) ~ (III) におけるものと同様である。

Rの酸解離性基は、電子線またはEUVの照射により酸発生剤から発生した酸により解離する基であり、より具体的には、Rと結合している酸素原子とともにアセタールを形成する基、アシル基、1 - 分岐アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

アセタールを形成する基としては、例えば、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - n - プロポキシエチル基、1 - i - プロポキシエチル基、1 - n - ブトキシエチル基、1 - フェニルオキシエチル基、1 - ベンジルオキシエチル基、2 - テトラヒドロフラニル基、2 - テトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等を挙げることができる。

前記1 - 分岐アルコキシカルボニル基としては、例えば、イソプロポキシカルボニル基、sec - ブトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基、1, 1 - ジメチルプロポキシカルボニル基等を挙げることができる。

さらに、前記以外の酸解離性基としては、例えば、置換メチル基 (メトキシメチル基、エトキシメチル基等)、1 - 置換エチル基 (1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基等)、1 - 置換プロピル基 (1 - メトキシプロピル基、1 - エトキシプロピル基等)、シリル基 (トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等)、ゲルミル基 (トリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基等)、脂環基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基等) 等を挙げることができる。

【 0 1 1 6 】

C成分が有する一般式 (I) ~ (III) で表される基の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

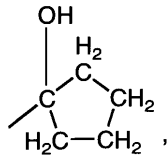
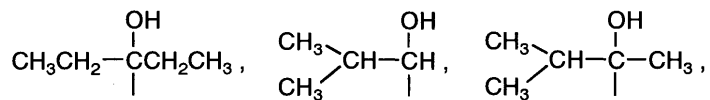
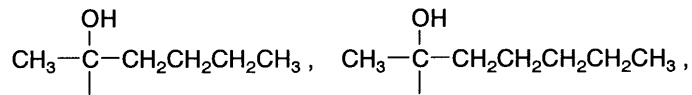
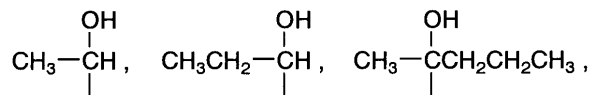
【 化 3 3 】

10

20

30

40



10

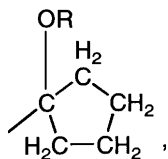
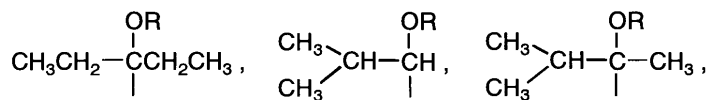
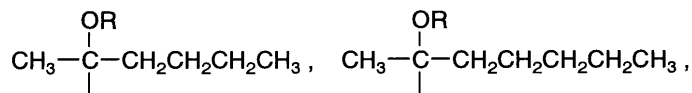
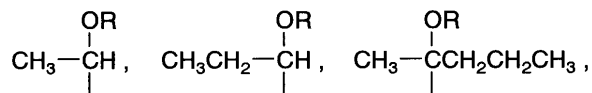
【 0 1 1 8 】

C'成分が有する一般式(IV)～(VI)で表される基の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

【 化 3 4 】

20



30

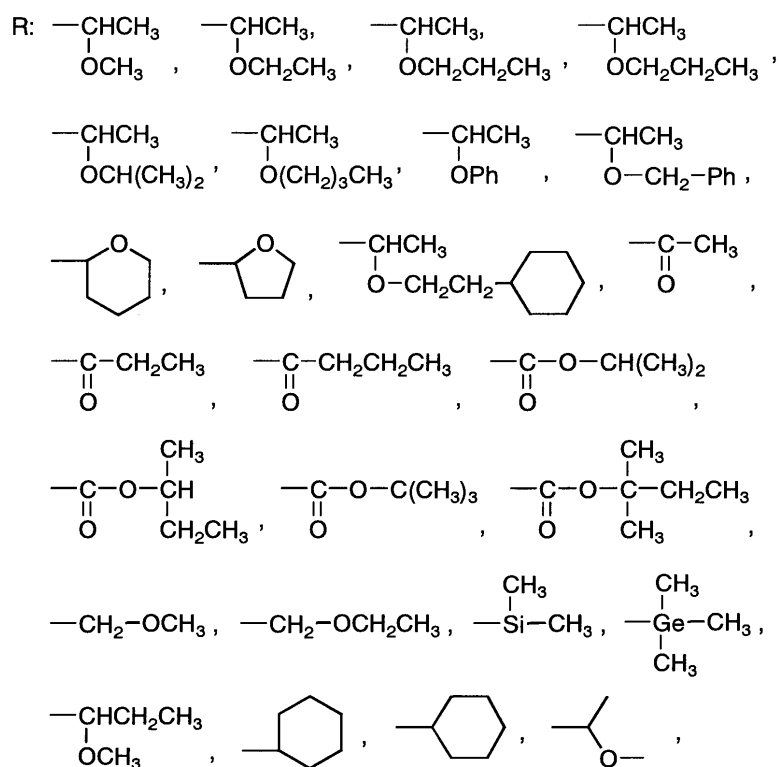
【 0 1 2 0 】

上記におけるR(酸解離性基)としては以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

【 化 3 5 】

40



10

20

【 0 1 2 2 】

C成分としての一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)で表される基を有する化合物及びC'成分としての一般式(Ⅳ)～(Ⅵ)で表される基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(i)で表される化合物(以下、「ベンゼン系化合物(i)」という。)、下記一般式(ii)で表される化合物(以下、「ジフェニル系化合物(ii)」という。)、下記一般式(iii)で表される化合物(以下、「ナフタレン系化合物(iii)」という。)、下記一般式(iv)で表される化合物(以下、「フラン系化合物(iv)」という。)等を挙げることができる。

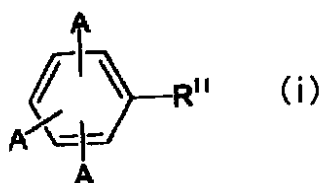
30

【 0 1 2 3 】

尚、下記各一般式におけるAが上記一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)のいずれかで表される基であるとき、その化合物はC成分であり、Aが上記一般式(Ⅳ)～(Ⅵ)で表される基であるとき、その化合物はC'成分である。

【 0 1 2 4 】

【 化 3 6 】



40

【 0 1 2 5 】

〔一般式(i)において、Aは、各々独立に、上記一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)のいずれかで表される基または水素原子を表し、但し、複数あるAのうちの少なくともひとつは、上記一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)のいずれかで表される基である。〕

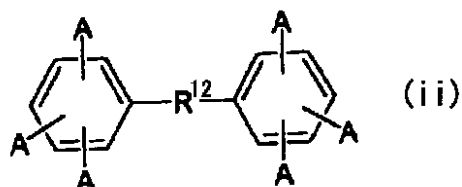
R¹¹は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニル基または炭素数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。

〕

【 0 1 2 6 】

50

【化 3 7】



【 0 1 2 7】

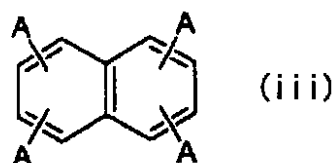
〔一般式 (ii) において、A は、各々独立に、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基または水素原子を表し、但し、複数ある A のうちの少なくともひとつは、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基である。〕

10

R¹² は単結合、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、- O -、- C O - または - C O O - を示す。〕

【 0 1 2 8】

【化 3 8】



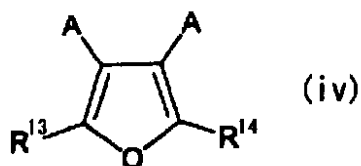
20

【 0 1 2 9】

〔一般式 (iii) において、A は、各々独立に、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基または水素原子を表し、但し、複数ある A のうちの少なくともひとつは、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基である。〕

【 0 1 3 0】

【化 3 9】



30

【 0 1 3 1】

〔一般式 (iv) において、A は、各々独立に、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基または水素原子を表し、但し、ふたつの A のうちの少なくともひとつは、上記一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表される基である。〕

R¹³ および R¹⁴ は、各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【 0 1 3 2】

40

以下、代表として上記各一般式における A が上記一般式 (I) で表される 1 - ヒドロキシエチルであるときの C 成分の化合物の具体例を挙げる。

A が他の一般式 (I) ~ (VI) で表される基である場合の化合物例としては、下記の具体例において 1 - ヒドロキシエチルを他の一般式 (I) ~ (VI) で表される基で置き換えて得られる化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 3】

ベンゼン系化合物 (i) の具体例としては、1 - ヒドロキシエチルベンゼン、1, 3 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 4 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 2, 4 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ベンゼン等の 1 - ヒドロキシエチルベンゼン類；3 - 1 - ヒドロキシエ

50

チルフェノール、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェノール、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) フェノール、2 , 4 , 6 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) フェノール等の 1 - ヒドロキシエチルフェノール類 ;

【 0 1 3 4 】

3 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・メチルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・メチルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・エチルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・n - プロピルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・イソプロピルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・n - ブチルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・t - ブチルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・n - ペンチルケトン、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・メチルケトン、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・エチルケトン、2 , 4 , 6 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・メチルケトン等の (1 - ヒドロキシエチル) フェニル・アルキルケトン類 ;

【 0 1 3 5 】

3 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸メチル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸メチル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸エチル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸 n - プロピル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸イソプロピル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸 n - ブチル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸 t - ブチル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸 n - ペンチル、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸メチル、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸エチル、2 , 4 , 6 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸メチル等の 4 - (1 - ヒドロキシエチル) 安息香酸アルキル類等を挙げることができる。

【 0 1 3 6 】

また、ジフェニル系化合物 (i i) の具体例としては、3 - (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 3 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 4 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、4 , 4 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、2 , 4 , 6 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 3 ' , 5 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 4 ' , 5 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、2 , 3 ' , 4 , 6 , - テトラキス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、2 , 4 , 4 ' , 6 , - テトラキス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラキス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、2 , 3 ' , 4 , 5 ' , 6 - ペンタキス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル、2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 6 , 6 ' - ヘキサキス (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル等の (1 - ヒドロキシエチル) ビフェニル類 ;

【 0 1 3 7 】

3 - (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、4 - (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、1 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 2 - フェニルエタン、1 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 2 - フェニルプロパン、2 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 2 - フェニルプロパン、1 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 3 - フェニルプロパン、1 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 4 - フェニルブタン、1 - (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) - 5 - フェニルペンタン、3 , 5 - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、3 , 3 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、3 , 4 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、4 , 4 ' - ビス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、1 , 2 - ビス (4 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) エタン、1 , 2 - ビス (4 - (1 - ヒドロキシプロピルフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (4 - (1 - ヒドロキシプロピルフェニル) プロパン、1 , 3 - ビス (4 - (1 - ヒドロキシプロピルフェニル) プロパン、2 , 4 , 6 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、3 , 3 ' , 5 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、3 , 4 ' , 5 - トリス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェニルメタン、2 , 3 ' , 4 , 6 - テトラキス (1 - ヒドロキシエチル) ジフェ

10

20

30

40

50

ニルメタン、2, 4, 4', 6 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルメタン、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルメタン、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルメタン等の(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルアルカン類；

【0138】

3 - (1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 3' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 3', 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 4', 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 6 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、2, 4, 4', 6 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル等の(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルエーテル類；

【0139】

3 - (1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、4 - (1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 3' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 4' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、4, 4' - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 3', 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 4', 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 6 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、2, 4, 4', 6 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、3, 3', 5, 5' - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン等の(1 - ヒドロキシエチル)ジフェニルケトン類；

【0140】

3 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸フェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸フェニル、安息香酸3 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、安息香酸4 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸フェニル、3 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸4 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸4 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、安息香酸3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸フェニル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸4 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、安息香酸2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、

【0141】

2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸4 - (1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸2, 4, 6 - トリス

10

20

30

40

50

(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、4 - (1 - ヒドロキシエチル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸 3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、3, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)フェニル等の(1 - ヒドロキシエチル)安息香酸フェニル類等を挙げることができる。

【0142】

また、ナフタレン系化合物(iii)の具体例としては、1 - (1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、2 - (1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 3 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 4 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 5 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 6 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 7 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、2, 6 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、2, 7 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 3, 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 3, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 3, 7 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 4, 6 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 4, 7 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン、1, 3, 5, 7 - テトラキス(1 - ヒドロキシエチル)ナフタレン等を挙げることができる。

【0143】

さらに、フラン系化合物(iv)の具体例としては、3 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - メチル - 3 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - メチル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - エチル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - n - プロピル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - イソプロピル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - n - ブチル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - t - ブチル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2 - n - ペンチル - 4 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2, 5 - ジメチル - 3 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、2, 5 - ジエチル - 3 - (1 - ヒドロキシエチル)フラン、3, 4 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フラン、2, 5 - ジメチル - 3, 4 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フラン、2, 5 - ジエチル - 3, 4 - ビス(1 - ヒドロキシエチル)フラン等を挙げることができる。

【0144】

C成分としての化合物が、式(I) ~ (III)で表される基を2 ~ 6個有する場合、レジスト組成物の性能が特に向上する。

更に好ましくは、式(I) ~ (III)で表される基を2 ~ 6個有するベンゼン系化合物、式(I) ~ (III)で表される基を2 ~ 6個有するヒドロキシアシルキルビフェニル類、式(I) ~ (III)で表される基を2 ~ 6個有するナフタレン類である。

C'成分としては、式(IV) ~ (VI)で表される基を2 ~ 6個有する化合物がより好ましい。化合物が式(IV) ~ (VI)で表される基を2 ~ 6個有する場合、レジスト組成物の性能が特に向上する。

更に好ましくは、式(IV) ~ (VI)で表される基を2 ~ 6個有するベンゼン系化合物、式(IV) ~ (VI)で表される基を2 ~ 6個有するヒドロキシアシルキルビフェニル類、式(IV) ~ (VI)で表される基を2 ~ 6個有するナフタレン類である。

C及びC'成分は、各々単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、C成分とC'成分とを併用することもできる。

【0145】

C成分の化合物は、例えば、対応するケトンあるいはアルデヒドの酸化反応、ケトン、アルデヒド、エステル、グリニヤール試薬との反応などにより合成することができる。

C'成分の化合物は、C成分の化合物を定法により保護することにより合成することができる。

【0146】

本発明のネガ型レジスト組成物におけるC成分及びC'成分の化合物の添加量は、総量として、ネガ型レジスト組成物の全固形分に対し、一般的に5～50質量%、好ましくは7～40質量%、より好ましくは10～30質量%である。

【0147】

〔4〕架橋剤（D成分）

本発明のネガ型レジスト組成物では、酸により架橋する化合物（以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する）を含有することもできる。

架橋剤としては、フェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。尚、フェノール誘導体の分子量は、好ましくは1200以下、より好ましくは250～1000、特に好ましくは250～800である。

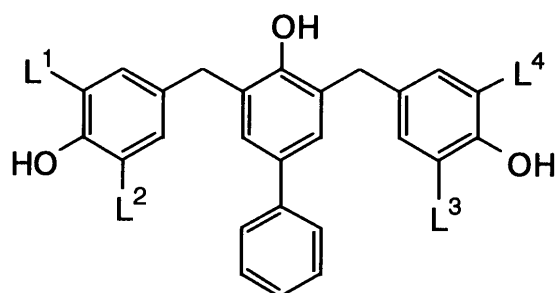
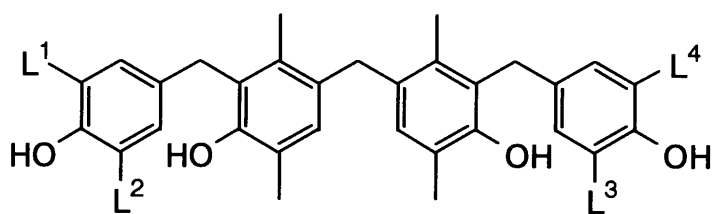
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2

【0148】

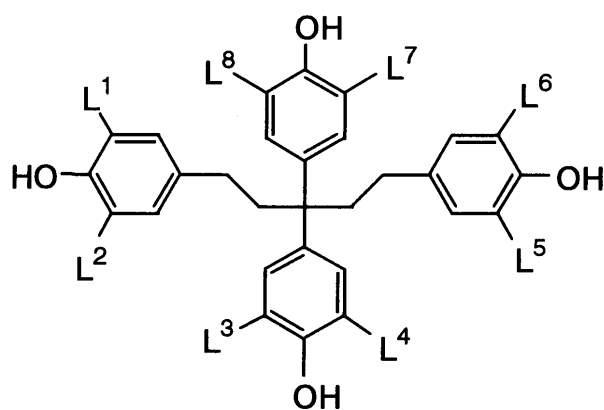
【化40】

10

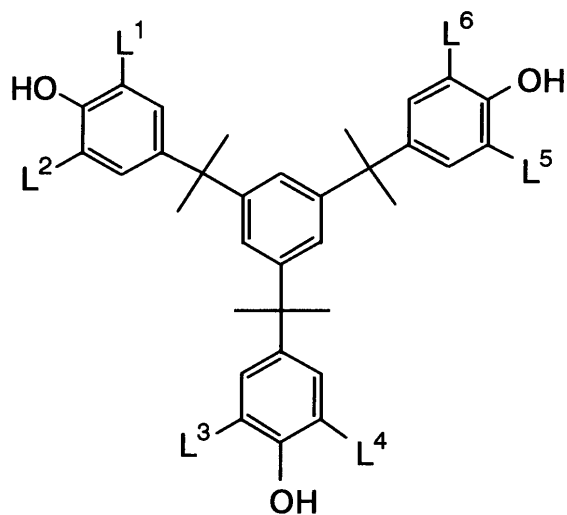
20



10



20

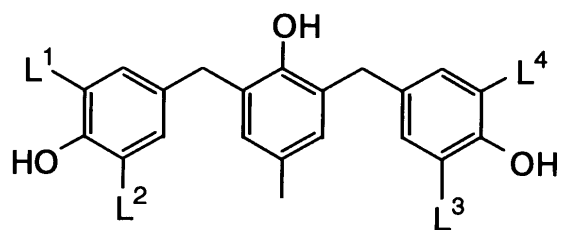
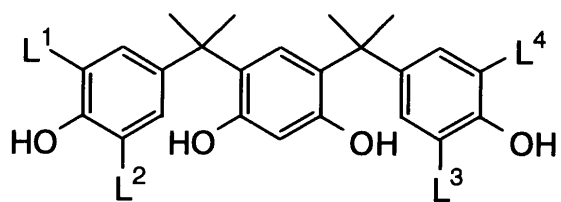


30

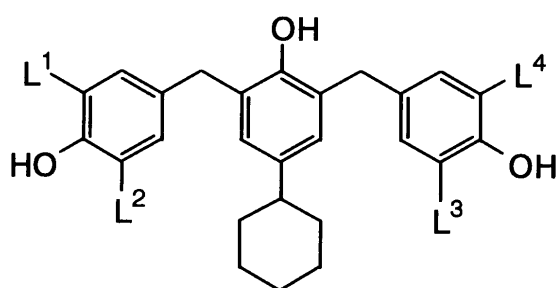
40

【 0 1 4 9 】

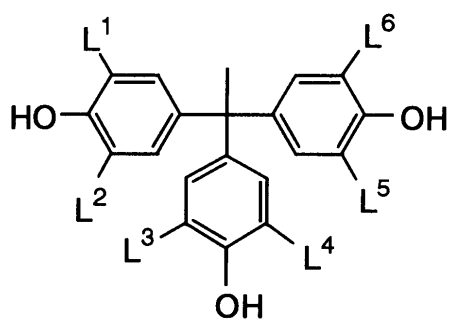
【 化 4 1 】



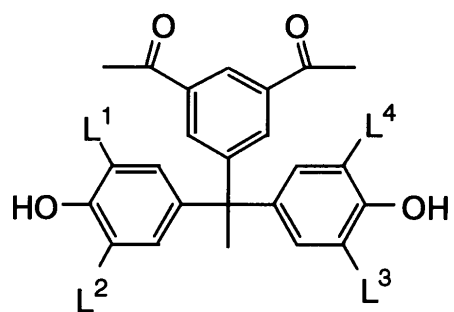
10



20



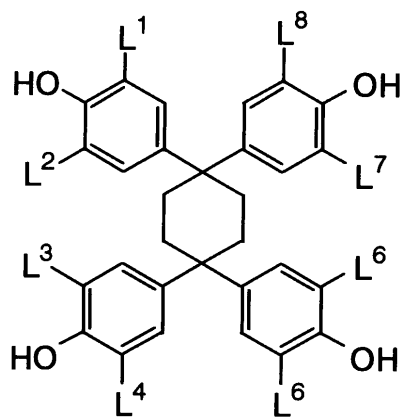
30



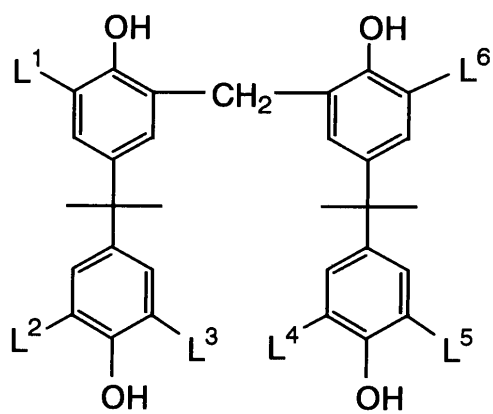
40

【 0 1 5 0 】

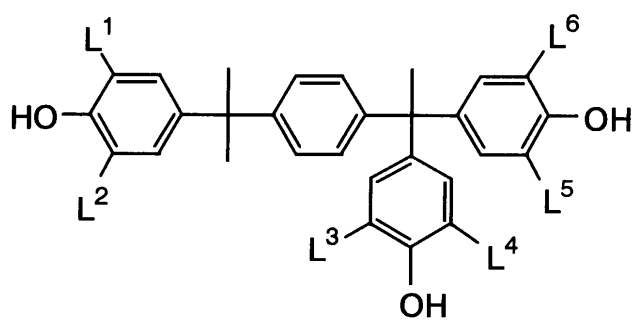
【 化 4 2 】



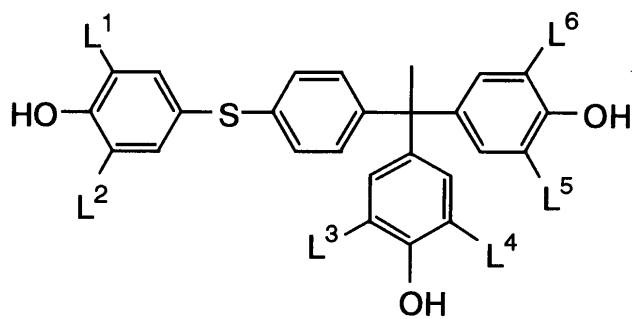
10



20



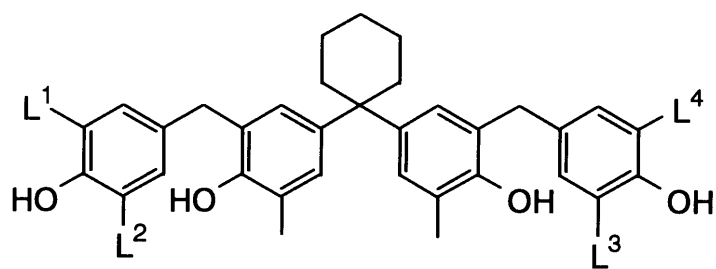
30



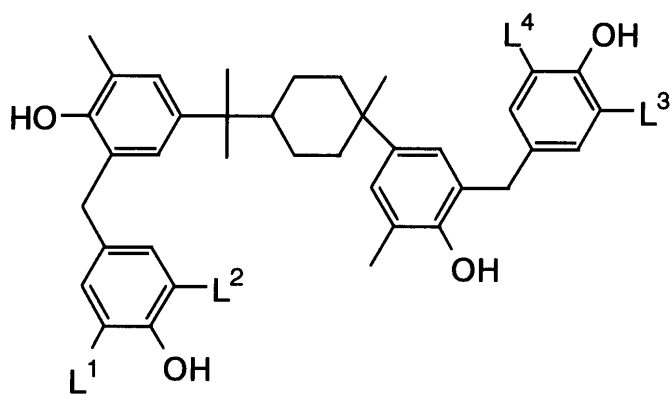
40

【 0 1 5 1 】

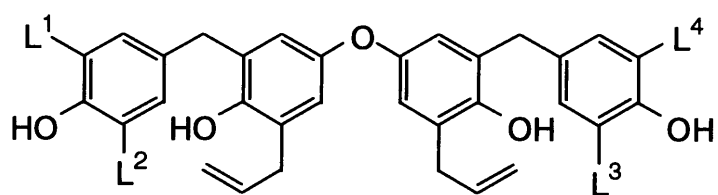
【 化 4 3 】



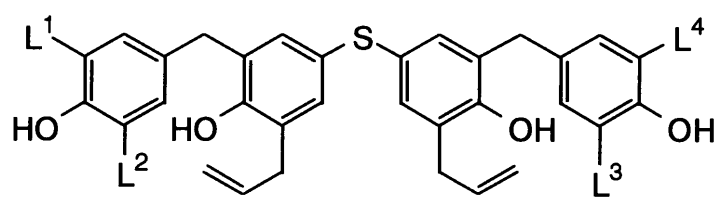
10



20

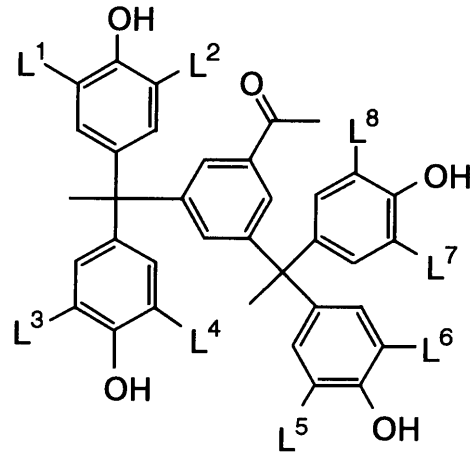
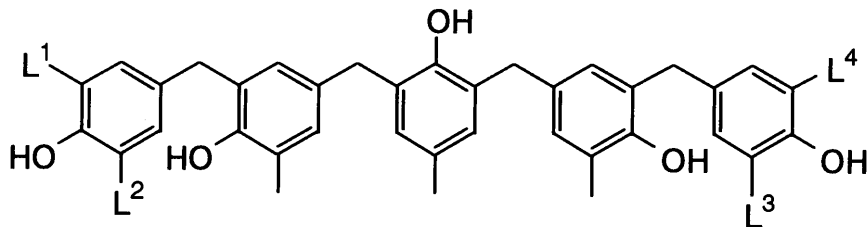


30



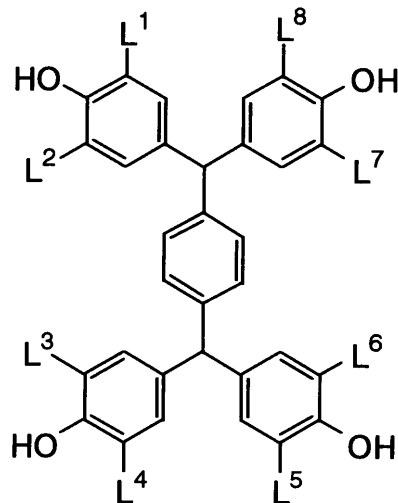
【 0 1 5 2 】

【 化 4 4 】



10

20



30

【 0 1 5 3 】

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

40

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

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することが

50

できる。

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

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

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

10

(ii) エポキシ化合物

【0154】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

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

20

に開示されたベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくはN - アシルオキシメチル基を有するメラミン - ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN - アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0155】

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

30

【0156】

本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。

上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤(i)、(ii)を併用することもできる。

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

【0157】

架橋剤の添加量は、架橋剤/(C成分+C'成分+架橋剤)の質量比として、一般的に3/100~97/100、好ましくは5/100~95/100、より好ましくは7/100~93/100である。

40

【0158】

(5) 溶剤(E成分)

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶かして支持体上に塗布する。

溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 γ - ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピ

50

ン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

溶剤の添加量は、塗布する塗膜の厚みにより適宜設定できるが、80 ~ 97 質量%が好ましい。

【0159】

尚、本発明のネガ型レジスト組成物は、溶剤として、以下の(E)混合溶剤を使用することが好ましい。

(E)成分としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートのうち少なくとも1種(A群の溶剤ともいう)と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキルのうち少なくとも1種(B群の溶剤ともいう)及び/又は - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート(C群の溶剤ともいう)とを含有する混合溶剤である。

10

即ち、(E)成分としては、A群の溶剤とB群の溶剤との組み合わせ、A群の溶剤とC群の溶剤との組み合わせ、A群の溶剤とB群の溶剤とC群の溶剤との組み合わせを用いる。

【0160】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピ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エチルエーテルプロピオネートを好ましく挙げる事ができる。

20

【0161】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、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エチルエーテルを好ましく挙げる事ができる。

乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げる事ができる。

酢酸エステル溶剤としては酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシルを好ましく挙げる事ができ、より好ましくは酢酸ブチルである。

鎖状ケトンとしてはヘプタノンが挙げられ、ヘプタノンとしては、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノンを挙げる事ができ、好ましくは2 - ヘプタノンである。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルを好ましく挙げる事ができる。

30

【0162】

上記A群の溶剤とB群の溶剤の使用質量比率(A:B)は、90:10 ~ 15:85が好ましく、より好ましくは85:15 ~ 20:80であり、更に好ましくは80:20 ~ 25:75である。

上記A群の溶剤とC群の溶剤の使用質量比率(A:C)は、99.9:0.1 ~ 75:25が好ましく、より好ましくは99:1 ~ 80:20であり、更に好ましくは97:3 ~ 85:15である。

【0163】

この3種の溶剤を組み合わせる場合には、C群の溶剤の使用質量比率は、全溶剤に対して0.1 ~ 25 質量%が好ましく、より好ましくは1 ~ 20 質量%、更に好ましくは3 ~ 17 質量%である。

40

本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3 ~ 25 質量%溶解することが好ましく、より好ましくは5 ~ 22 質量%であり、更に好ましくは7 ~ 20 質量%である。

【0164】

本発明の組成物は、上記各成分を本発明の(E)成分の混合溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明では、(E)成分の混合溶剤に加えて他の溶剤を適宜混合してもよい。このような他の溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノ

50

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、トルエン、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N,N',N'-テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル等が好ましく、これらの溶媒を(d)の混合溶剤に加えて、1種以上混合して使用してもよい。これらの他の溶剤の添加量は、(E)成分の混合溶剤の100質量部に対して、通常100質量部以下である。

【0165】

〔6〕本発明の組成物に使用される他の成分

10

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に有機塩基性化合物、界面活性剤、染料などを含有させることができる。

1. 有機塩基性化合物

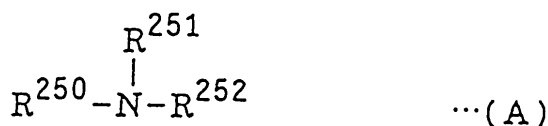
本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましい。

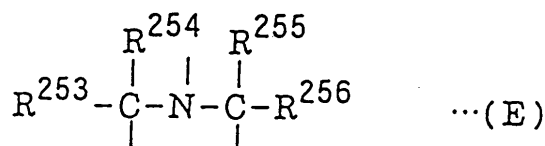
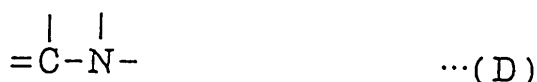
【0166】

【化45】

20



30



40

【0167】

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

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

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

50

【 0 1 6 8 】

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

10

【 0 1 6 9 】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4, 5 - ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。これら含窒素塩基性化合物の添加は、レジスト膜の引き置き経時安定性(PCD安定性及びPED安定性)を改善する効果がある。

30

ここで、PCD(Post Coating Delay)安定性とは、基板にレジスト組成物を塗布後、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性であり、また、PED(Post Exposure Delay)安定性とは、照射後に加熱操作を行うまでの間、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性である。

40

【 0 1 7 0 】

2. 界面活性剤類

本発明のネガ型レジスト組成物には、界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸

50

エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。

10

【0171】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、0.001~2質量部、好ましくは0.01~1質量部である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。これらの界面活性剤の添加により、レジスト膜の面内均一性が増し、解像力が向上する効果がある。

【0172】

尚、界面活性剤としては、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

20

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

30

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(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0173】

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

40

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアル

50

キレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

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

【0174】

界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、通常0.0001～2質量%、好ましくは0.001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%、特に好ましくは0.01～1質量%である。

【0175】

3. 染料

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

【0176】

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

本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液（通常1～10質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

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

【0177】

【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

10

20

30

40

50

るものではない。

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性樹脂

1) 3 - t - ブトキシスチレン 17.6 g を乾燥 THF 27 g に加えた後、窒素気流下 70 に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤 V - 601 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V - 601 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩酸酸性溶液下で分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P - 1) を得た。THF 溶媒 GPC 測定により、分子量 (Mw: ポリスチレン換算)、分子量分散度 (Mw / Mn) を求めた。

10

2) モノマーを変更した以外は、ほぼ同様にして (P - 2) ~ (P - 4)、(P - 6)、(P - 7)、(P - 11) を得た。

【0178】

3) 3 - アセトキシスチレン 16.2 g を乾燥 THF 24 g に加えた後、窒素気流下 70 に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤 V - 60 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V - 60 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩基性条件溶液下で加水分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P - 5) を得た。

20

【0179】

4) 上記 1) と同様にして得たポリマー (P - 1) 12 g を、乾燥プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、 γ -シクロヘキシルエチルビニルエーテル 1.0 g、p - トルエンスルホン酸 10 mg を加え、室温にて 1 時間攪拌し、トリエチルアミンを加えた。

反応液を水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥して (P - 9) を得た。

5) 上記 4) に類似の方法で、試薬に応じて常法により (P - 8)、(P - 10) を得た。

【0180】

30

6) 3 - ヒドロキシスチレン 11.3 g, 4 - t - ブトキシスチレン 5.3 g を乾燥 THF 30 g に加えた後、窒素気流下 70 に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤 V - 601 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V - 601 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P - 12) を得た。

7) 上記 6) と同様にして、(p - 13) を得た。

【0181】

8) 3 - t - ブトキシスチレン 17.6 g を - 78 の脱気乾燥 THF 中、s - ブチルリチウムを開始剤としてリビングアニオン重合した。3 時間の反応後、脱気したメタノールで反応を終了した。更に、大量のメタノール中に投入し、析出した粉体をろ過して集め、更に再沈殿精製を 2 度繰り返し、減圧乾燥して樹脂を得た。常法により、塩酸酸性下、t - ブトキシ基を分解してポリマー (P - 21) を得た。

40

9) 開始剤量を調節して同様な操作を行い、ポリマー (P - 22) を得た。

10) モノマーとしてそれぞれ、10 質量%、20 質量%、30 質量% を 4 - t - ブトキシスチレンに置き換え、開始剤量を調節して、8) と同様の操作を行い、それぞれポリマー (P - 23) ~ (P - 28) を得た。

11) 3 - t - ブトキシスチレン / 4 - t - ブトキシスチレン = 60 / 40 (質量比) の混合物をモノマー原料として、1) と同様の操作を行い、ポリマーを得た。得られたポリマーのアセトン希薄溶液からの分別沈殿を行い、ポリマー (P - 29) を得た。

50

12) 開始剤量を調節して11)と同様の操作を行い、ポリマー(P-30)を得た。

13) モノマーの20モル%を3,4-ジ-*t*-ブトキシスチレンに置き換え、開始剤量を調節して8)と同様の操作を行い、ポリマー(P-31)、(P-32)を得た。

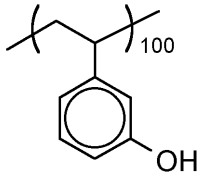
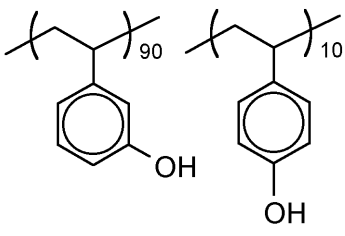
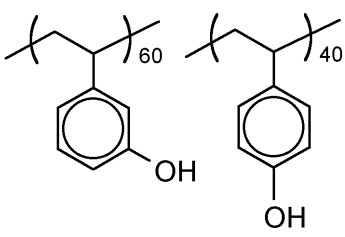
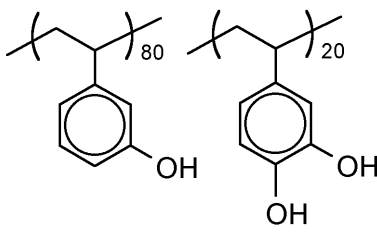
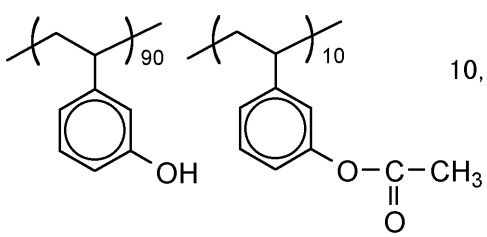
14) 開始剤量を調節して8)と同様の操作を行い得たポリマーを定法によりそれぞれ保護して、それぞれポリマー(P-33)、(P-34)、(P-37)~(P-40)を得た。

15) 上記10)と同様に、モノマーを一部置き換え、開始剤量を調節して、8)と同様な操作を行い、それぞれポリマー(P-35)、(P-36)、(P-41)~(P-44)を得た。

【0182】

10

【化46】

| | Mw | Mw/Mn |
|--|--------|-------|
| P-1  | 10,000 | 1.7 |
| P-2  | 8,000 | 1.8 |
| P-3  | 12,000 | 2.0 |
| P-4  | 9,000 | 2.2 |
| P-5  | 10,000 | 1.9 |

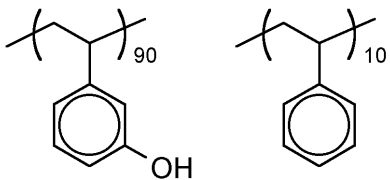
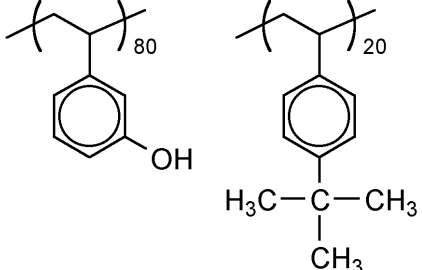
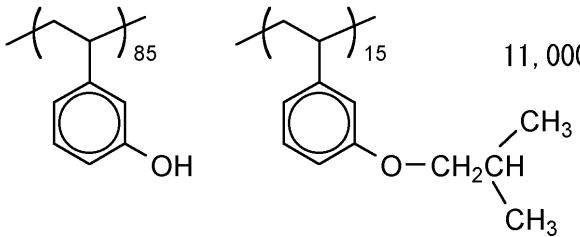
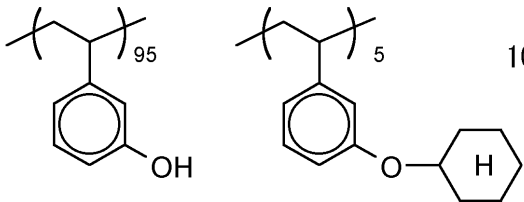
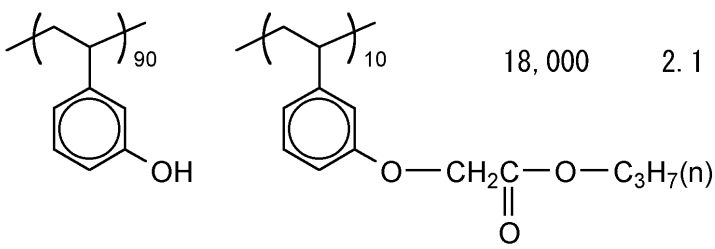
20

30

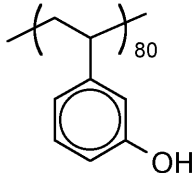
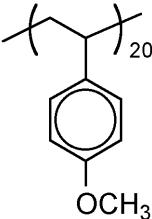
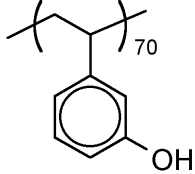
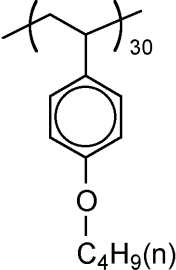
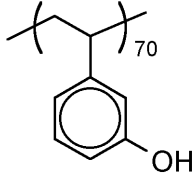
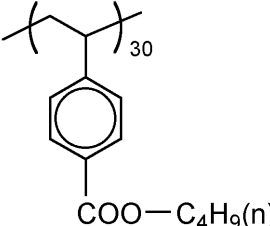
40

【0183】

【化47】

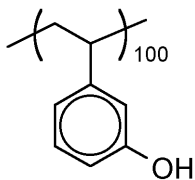
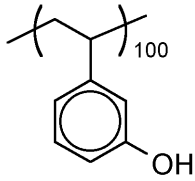
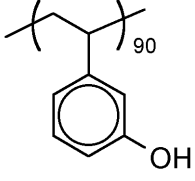
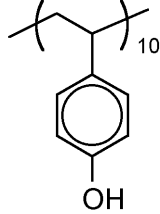
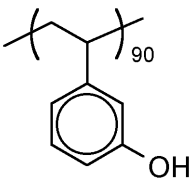
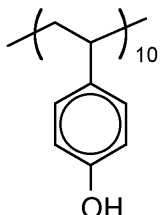
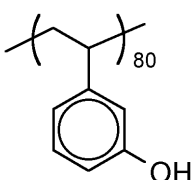
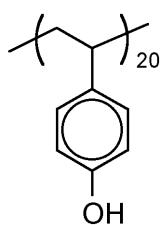
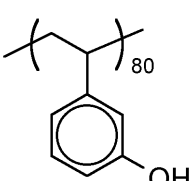
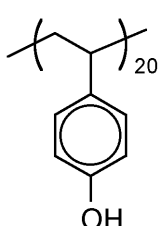
| | | | Mw | Mw/Mn | |
|------|--|--|--------|-------|----|
| P-6 |  | | 13,000 | 2.3 | |
| P-7 |  | | 15,000 | 2.3 | 10 |
| P-8 |  | | 11,000 | 1.8 | 20 |
| P-9 |  | | 10,000 | 2.0 | |
| P-10 |  | | 18,000 | 2.1 | 30 |

【化 4 8】

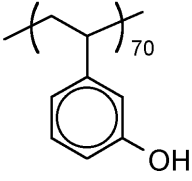
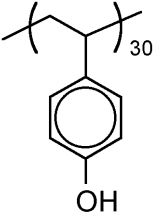
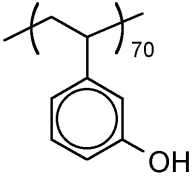
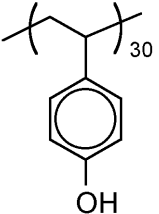
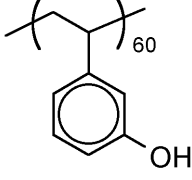
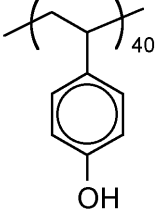
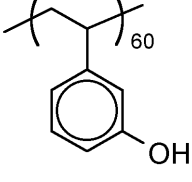
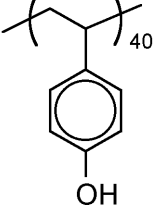
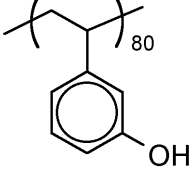
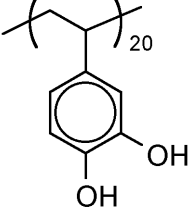
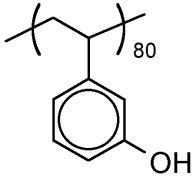
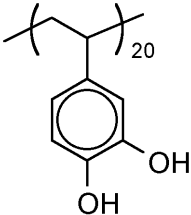
| | | | Mw | Mw/Mn | |
|------|--|--|--------|-------|----|
| P-11 |  |  | 20,000 | 1.9 | |
| P-12 |  |  | 16,000 | 1.6 | 10 |
| P-13 |  |  | 14,000 | 1.8 | 20 |

【 0 1 8 4 】

【 化 4 9 】

| | | Mw | Mw/Mn | |
|------|---|--------|-------|----|
| P-21 |  | 5,500 | 1.1 | |
| P-22 |  | 11,000 | 1.1 | 10 |
| P-23 |   | 7,000 | 1.1 | |
| P-24 |   | 13,000 | 1.1 | 20 |
| P-25 |   | 8,000 | 1.2 | 30 |
| P-26 |   | 15,000 | 1.2 | |

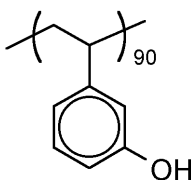
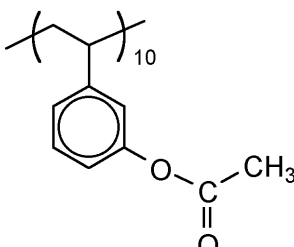
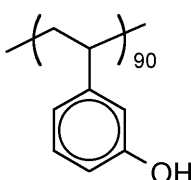
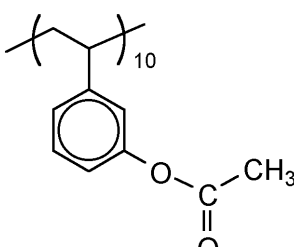
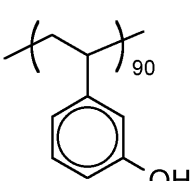
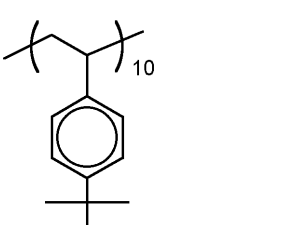
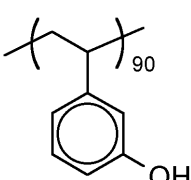
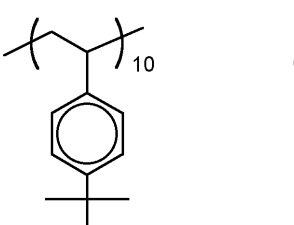
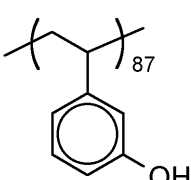
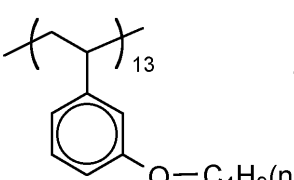
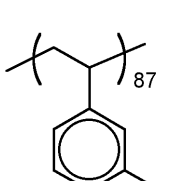
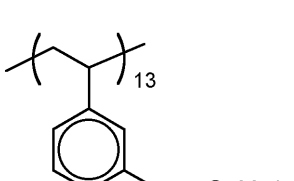
【 0 1 8 5 】
【 化 5 0 】

| | | | Mw | Mw/Mn | |
|------|---|---|--------|-------|----|
| P-27 |  |  | 8,500 | 1.3 | |
| P-28 |  |  | 16,000 | 1.3 | 10 |
| P-29 |  |  | 9,000 | 1.35 | 20 |
| P-30 |  |  | 17,000 | 1.35 | |
| P-31 |  |  | 4,500 | 1.1 | 30 |
| P-32 |  |  | 10,000 | 1.1 | |

【 0 1 8 6 】

【 化 5 1 】

40

| | | | Mw | Mw/Mn | |
|------|---|---|-------|-------|----|
| P-33 |  |  | 3,000 | 1.1 | |
| P-34 |  |  | 6,000 | 1.1 | 10 |
| P-35 |  |  | 3,200 | 1.2 | 20 |
| P-36 |  |  | 6,500 | 1.2 | |
| P-37 |  |  | 2,700 | 1.1 | 30 |
| P-38 |  |  | 5,500 | 1.1 | 40 |

【 0 1 8 7 】

【 化 5 2 】

| | | | Mw | Mw/Mn | |
|------|--|--|-------|-------|----|
| P-39 | | | 2,300 | 1.1 | |
| P-40 | | | 4,800 | 1.1 | 10 |
| P-41 | | | 2,100 | 1.2 | 20 |
| P-42 | | | 4,300 | 1.2 | |
| P-43 | | | 3,800 | 1.1 | 30 |
| P-44 | | | 7,700 | 1.1 | 40 |

【 0 1 8 8 】

(2) 酸発生剤

1) ペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド 25 g を氷冷下メタノール 100 ml に溶解させ、これに 25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 100 g をゆっくり加え

た。室温で3時間攪拌するとペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0189】

2) トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成

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

10

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

【0190】

(3) C'成分の合成

1,3-ビス(3-ヒドロキシ-3-ペンチル)ベンゼン20gを無水テトラヒドロフランに溶解して10質量%溶液としたものに、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩0.3gを加えて溶解した。この溶液について、カルフィッシャー法にて水分が500ppm以下であることを確認したのち、室温で攪拌しつつエチルビニルエーテル15gをゆっくり加え、室温で8時間反応させた。その後、反応液を多量の水で再沈精製して、沈殿物を減圧ろ過したのち、真空乾燥して、1,3-ビス(3-ヒドロキシ-3-ペンチル)ベンゼンの水酸基を1-エトキシエチル基で保護した化合物28gを得た。この化合物を、化合物(C'-1)とする。

20

【0191】

2. 実施例

(1) レジストの塗設

30

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表1に示す組成のレジスト組成物の溶液を調製した。

各試料溶液を0.1μmのフィルターで濾過したのち、スピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0192】

【表1】

表 1

| | 樹脂 (100 部) | 光酸 発生剤 (7 部) | (C)成分 (部) | 架橋剤 (部) | 塩基性 化合物 (0.13 部) | 界面 活性剤 (0.1 部) | 溶剤 (部) |
|-----------|---------------|--------------------|---------------|-------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 参考例 1 | P-1 | PAG I-1 | C-1 (27) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 2 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (27) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 3 | P-1 | PAG I-1 | C-3 (27) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 4 | P-1 | PAG I-1 | C-4 (27) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 5 | P-1 | PAG I-1 | C'-1 (20) | D-1 (7) | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 6 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-1 (7) | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 7 | P-1 | PAG I-1 | C-1 (20) | D-1 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 8 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-1 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 9 | P-1 | PAG I-1 | C'-1 (27) | — | E-3 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 10 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (22) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 11 | P-1 | PAG I-1 | C-1 (20) | D-1 (7) | E-4 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 12 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-1 (7) | E-4 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 実施例 13 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-1 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 実施例 14 | P-1 | PAG I-1 | C'-1 (20) | D-1 (7) | E-3 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 実施例 15 | P-1 | PAG I-1 | C-2 (15) | D-1 (12) | E-4 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 17 | P-21 | PAG I-1 | C-1 (22) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 18 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (22) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 19 | P-21 | PAG I-1 | C-3 (22) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 20 | P-21 | PAG I-1 | C-4 (22) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 21 | P-21 | PAG I-1 | C'-1 (20) | D-2 (7) | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |

10

20

30

【 0 1 9 3 】

【 表 2 】

表 1 (続き)

| | 樹脂 (100 部) | 光酸 発生剤 (7 部) | (C)成分 (部) | 架橋剤 (部) | 塩基性 化合物 (0.13 部) | 界面 活性剤 (0.1 部) | 溶剤 (部) |
|-----------|---------------|--------------------|---------------|-------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 実施例 22 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-2 (7) | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 23 | P-21 | PAG I-1 | C-1 (20) | D-2 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 24 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-2 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 25 | P-21 | PAG I-1 | C'-1 (23) | — | E-3 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 参考例 26 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (23) | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 27 | P-21 | PAG I-1 | C-1 (20) | D-2 (7) | E-4 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 実施例 28 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-2 (7) | E-4 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 実施例 29 | P-21 | PAG I-1 | C-2 (20) | D-2 (7) | E-2 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 実施例 30 | P-21 | PAG I-1 | C'-1 (20) | D-2 (7) | E-3 | S-1 | F-1(600) F-3(300) |
| 比較例 1 | P-21 | PAG I-1 | G-1 | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |
| 比較例 2 | P-21 | PAG I-1 | G-2 | — | E-1 | S-1 | F-1(600) F-2(300) |

10

20

【 0 1 9 4 】

表 1 において使用した略号は下記の内容を示す。

酸発生剤 P A G I - 1 は、先に例示したものである。

【 0 1 9 5 】

化合物 (C)

C - 1 : 1 , 3 - ビス (3 - ヒドロキシ - 3 - ペンチル) ベンゼン

C - 2 : 1 , 3 , 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 3 - ペンチル) ベンゼン

C - 3 : 2 , 6 - ビス (3 - ヒドロキシ - 3 - ペンチル) ナフタレン

C - 4 : 4 , 4' - ビス (3 - ヒドロキシ - 3 - ペンチル) ビフェニル

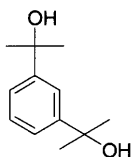
C' - 1 : 合成例で得た化合物

30

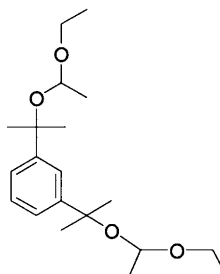
【 0 1 9 6 】

【 化 5 3 】

G-1



G-2



40

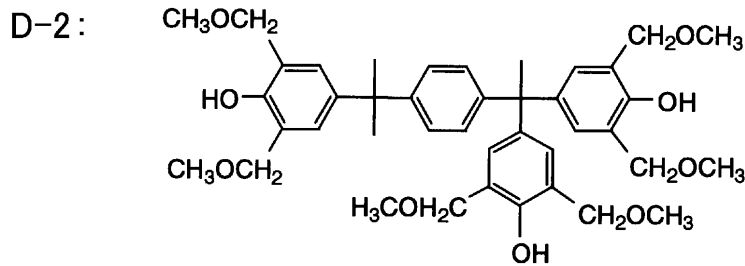
【 0 1 9 7 】

他の架橋剤

D - 1 : N , N , N , N - テトラ (メトキシメチル) グリコールウリル

【 0 1 9 8 】

【 化 5 4 】



【 0 1 9 9 】

酸拡散抑制剤については、以下のとおりである。

10

E - 1 : ジメチル - n - ドデシルアミン

E - 2 : トリフェニルスルホニウムサリチレート

E - 3 : 2 - フェニルベンズイミダゾール

E - 4 : ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート

【 0 2 0 0 】

溶剤については以下のとおりである。

F - 1 : 乳酸エチル (2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル)

F - 2 : 3 - エトキシプロピオン酸エチル

F - 3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 2 0 1 】

20

界面活性剤については、以下のとおりである。

S - 1 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

S - 2 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

S - 3 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

S - 4 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

S - 5 : サーフロン S - 3 8 2 (旭硝子 (株) 製)

【 0 2 0 2 】

(2) レジストパターンの作製

このレジスト膜に電子線描画装置 (加速電圧 5 0 K e V) を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ 1 1 0 の真空吸着型ホットプレートで 6 0 秒間加熱を行い、 2 . 3 8 質量 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 水溶液で 6 0 秒間浸漬し、 3 0 秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

30

【 0 2 0 3 】

(3) 感度は、 0 . 2 0 μ m ライン (ライン : スペース = 1 : 1) を解像する時の最小照射量を感度とし、その照射量における限界解像力 (ラインとスペースが分離解像) を解像力とした。 0 . 2 0 μ m ライン (ライン : スペース = 1 : 1) が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射量を感度とした。

【 0 2 0 4 】

[引き置き経時安定性 (P C D)]

40

上記 (1) の方法で塗設されたレジスト膜を電子線描画装置内で 1 2 0 分放置した後、 (2) の方法によりレジストパターンを形成した。 (3) の方法により求めた最小照射量 (この場合は、レジスト膜形成後、ただちに照射) と同一の照射量で解像できる最小のパターンサイズを求め、このサイズと (3) で得られた限界解像力との差が 5 % 以内であるものを P C D 安定性合格とした。

【 0 2 0 5 】

[保存安定性]

上記のように調製したネガ型レジスト組成物溶液 (塗液) について調液直後と、 2 3 で一ヶ月放置した後において、上記 (1) ~ (3) に従い評価した感度及び解像度の変化がともに 1 % 以内であるものを、そうでないものを × とした。

50

表 1 のレジストの性能評価結果を表 2 に示した。

【 0 2 0 6 】

【表 3】

表 2

| 実施例 | 感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | 解像度 (μm) | 引き置き 安定性 (PCD) | 保存 安定性 |
|--------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------|
| 参考例 1 | 6 | 0.08 | ○ | ○ |
| 参考例 2 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 参考例 3 | 6 | 0.08 | ○ | ○ |
| 参考例 4 | 7 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 6 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 7 | 7 | 0.06 | ○ | ○ |
| 実施例 8 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 9 | 8 | 0.07 | ○ | ○ |
| 参考例 10 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 11 | 6 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 12 | 7 | 0.06 | ○ | ○ |
| 実施例 13 | 8 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 14 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 15 | 6 | 0.06 | ○ | ○ |
| 参考例 17 | 6 | 0.07 | ○ | ○ |
| 参考例 18 | 7 | 0.07 | ○ | ○ |
| 参考例 19 | 8 | 0.08 | ○ | ○ |
| 参考例 20 | 7 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 21 | 6 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 22 | 6 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 23 | 7 | 0.06 | ○ | ○ |
| 実施例 24 | 6 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 25 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 参考例 26 | 6 | 0.07 | ○ | ○ |
| 実施例 27 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 28 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 29 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例 30 | 7 | 0.08 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | 5 | 0.09 | × | × |
| 比較例 2 | 6 | 0.10 | × | × |

【 0 2 0 7 】

表 2 の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例に比べ全ての特性において優れていることが判る。

【 0 2 0 8 】

また、実施例において界面活性剤を S - 1 から、それぞれ S - 2、S - 3、S - 4、S - 5 に変更して実施したところ同等の性能が得られた。

【 0 2 0 9 】

【発明の効果】

本発明のネガ型レジスト組成物により、感度、解像力に優れ、レジスト液の保存安定性、レジスト膜の引き置き安定性に優れた特性を有するネガ型感光性組成物を提供できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 1 6 5 3 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 9 6 4 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 3 1 9 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 4 2 6 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 2 9 4 0 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/00-7/42