

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4328570号  
(P4328570)

(45) 発行日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月19日(2009.6.19)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/004	(2006.01)    G03F 7/004 503A
G03F 7/038	(2006.01)    G03F 7/004 501
G03F 7/039	(2006.01)    G03F 7/038 601
H01L 21/027	(2006.01)    G03F 7/039 601 H01L 21/30 502R

請求項の数 8 (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2003-185174 (P2003-185174)
(22) 出願日	平成15年6月27日 (2003.6.27)
(65) 公開番号	特開2004-86188 (P2004-86188A)
(43) 公開日	平成16年3月18日 (2004.3.18)
審査請求日	平成18年4月5日 (2006.4.5)
(31) 優先権主張番号	特願2002-190581 (P2002-190581)
(32) 優先日	平成14年6月28日 (2002.6.28)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

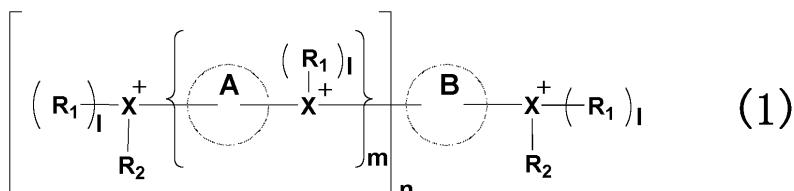
(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

(B) アルカリ可溶性樹脂及び

(C) 酸の作用により(B)成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤を含有し、

且つ(A)成分の化合物のレジスト組成物中の含量が、組成物の固形分を基準として、3.6~15質量%であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【化1】



一般式(1)中、  
Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてよい。

$R_1$  及び  $R_2$  は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。  $R_1$  が複数個ある場合に、複数個の  $R_1$  は、同一であっても異なるってもよい。複数個の  $R_2$  は、同一であっても異なるってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$  とが結合して環を形成してもよい。

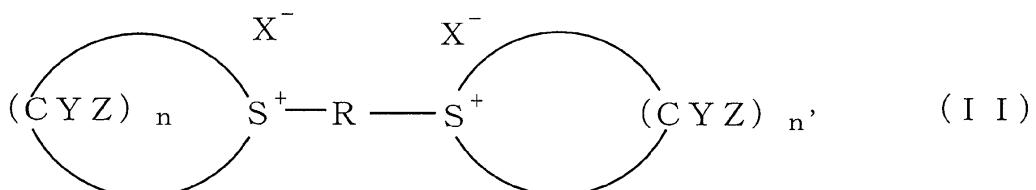
A 及び B は、各々独立に、X 間を連結する炭化水素構造を表す。但し、B に連結された  $n + 1$  個の X 間の少なくとも 1 つは同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なるってもよい。A の炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1 は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X に結合している  $R_1$  を括る 1 は 1 を表し、X が沃素原子の場合に X に結合している  $R_1$  を括る 1 は 0 を表す。 10

m は、0 ~ 10 の整数を表す。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

【化 2】



ここで、R は、化学結合又はリンカーであり；Y 及びZ は、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n 及びn' は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれの  $X^-$  は、同一又は異なる対アニオンである。

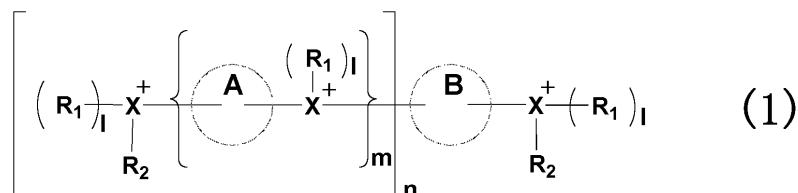
【請求項 2】

(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)及び

(D) 酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂 30  
を含有し、

且つ(A)成分の化合物のレジスト組成物中の含量が、組成物の固形分を基準として、3.6 ~ 15 質量%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 3】



40

一般式(1)中、

X は、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個の X は、同一であっても異なるってもよい。

$R_1$  及び  $R_2$  は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。  $R_1$  が複数個ある場合に、複数個の  $R_1$  は、同一であっても異なるってもよい。複数個の  $R_2$  は、同一であっても異なるってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$  とが結合して環を形成してもよい。

A 及び B は、各々独立に、X 間を連結する炭化水素構造を表す。但し、B に連結された  $n + 1$  個の X 間の少なくとも 1 つは同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なるってもよい。A の炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

50

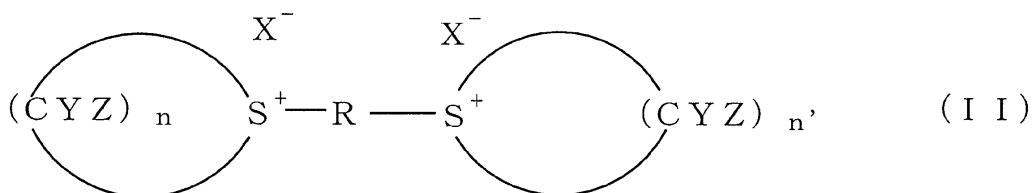
、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0～10の整数を表す。

nは、1～5の整数を表す。

## 【化4】



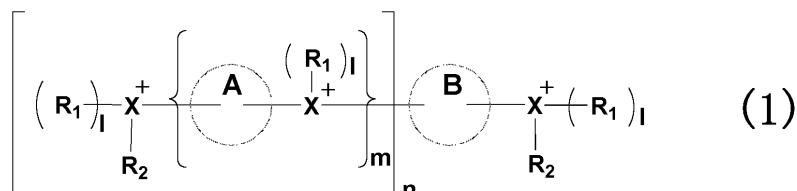
ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それらのX<sup>-</sup>は、同一又は異なる対アニオンである。

## 【請求項3】

(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)及び

(D1) 下記一般式(IV)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化5】



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

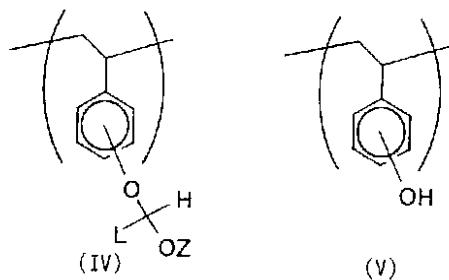
mは、0～10の整数を表す。

nは、1～5の整数を表す。

30

40

【化 6】



10

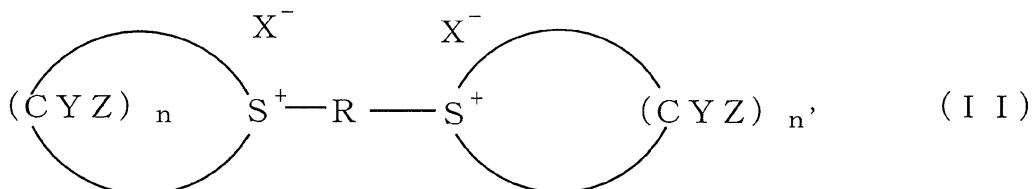
一般式(I V)中、

しは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

乙は、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

また、乙と乙が結合して5又は6員環を形成してもよい。

【化 7】



20

ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX<sup>-</sup>は、同一又は異なる対アニオンである。

## 【請求項 4】

30

一般式（IV）で表される繰り返し単位と、一般式（V）で表される繰り返し単位とのモル比が、一般式（IV）で表される繰り返し単位 / 一般式（V）で表される繰り返し単位 = 10 / 90 ~ 40 / 60 であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 5】

(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

### ( B ) アルカリ可溶性樹脂、

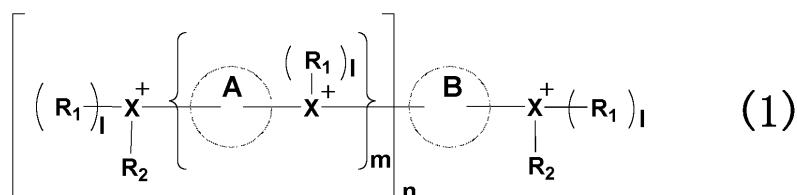
(C) 酸の作用により (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤及び

### (F) 含氮素鹽基性化合物

40

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 8 】



50

一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

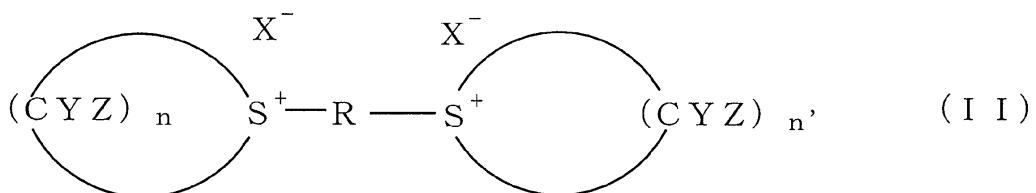
A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0~10の整数を表す。

nは、1~5の整数を表す。

【化9】



ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX<sup>-</sup>は、同一又は異なる対アニオンである。

【請求項6】

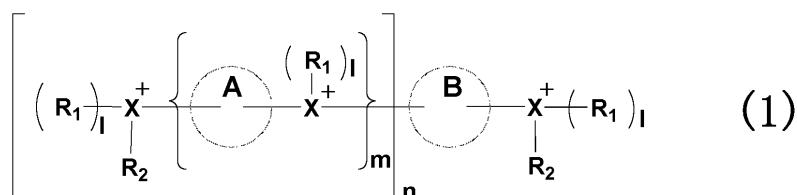
(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

(D) 酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂及び

(F) 含窒素塩基性化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化10】



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結された

10

20

30

40

50

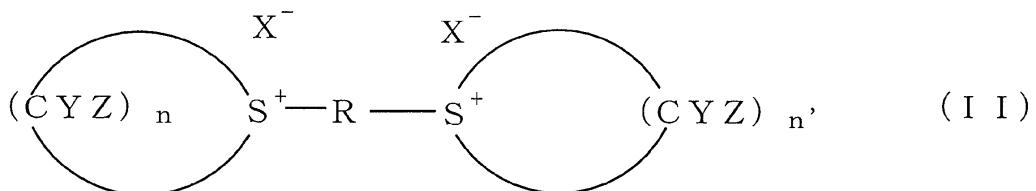
$n + 1$  個の X 間の少なくとも 1 つは同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。A の炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1 は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X に結合している R<sub>1</sub> を括る 1 は 1 を表し、X が沃素原子の場合に X に結合している R<sub>1</sub> を括る 1 は 0 を表す。

m は、0 ~ 10 の整数を表す。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

【化 1 1】



ここで、R は、化学結合又はリンカーであり；Y 及び Z は、それが独立して水素又は非水素置換基であり；n 及び n' は、それぞれ独立して 3 から 8 の整数であり；それぞれの X<sup>-</sup> は、同一又は異なる対アニオンである。

【請求項 7】

一般式 (1) に於いて、B がベンゼン環であり、且つ n = 1 で、m = 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の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 LSI 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ァブリケーションプロセスに好適に用いられるレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に、電子線、X 線、EUV 光を使用して高精細化したパターンを形成し得るレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジストが望まれている。

かかる電子線や X 線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学增幅型レジストが用いられている。

化学增幅型レジストの性能向上に対しては、これまで種々の検討がなされてきたが、特に酸発生剤の観点からは下記に示すような検討がなされてきた。特許文献 1 (特公平8-3635号公報) には有機ハロゲン化合物、特許文献 2 (特開平2-52348号公報) には Br、Cl が置換した芳香族化合物、特許文献 3 (特開平4-367864号公報)、特許文献 4 (特開平4-367864号公報) には

10

20

30

40

50

65号公報)にはBr、Clが置換されたアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特許文献5(特開平3-87746号公報)にはハロアルカンスルホネート化合物、特許文献6(特開平6-199770号公報)にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特許文献7(日本特許第2968055号公報)にはフェノール性ヒドロキシ基を有するトリフルオロメタンスルホネート化合物、特許文献8(特開2001-142200号公報)にはフェノール性ヒドロキシ基を有する特定のベンゼンスルホネート化合物、特許文献9(米国特許第5731364号明細書)には同一分子中に2つのカチオンを有するが、2つのカチオンが同一共役中にはないアリールスルホニウム等がそれぞれ開示されている。

しかしながら、これらの化合物の、いずれの組合せにおいても、超微細領域での良好なパターン形状、良好な孤立性能を同時に満足できるものではなかった。

10

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特公平8-3635号公報

##### 【特許文献2】

特開平2-52348号公報

##### 【特許文献3】

特開平4-367864号公報

##### 【特許文献4】

特開平4-367865号公報

##### 【特許文献5】

20

特開平3-87746号公報

##### 【特許文献6】

特開平6-199770号公報

##### 【特許文献7】

日本特許第2968055号公報

##### 【特許文献8】

特開2001-142200号公報

##### 【特許文献9】

米国特許第5731364号明細書

#### 【0005】

30

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に電子線、X線又はEUV光を用いた半導体素子の微細加工において良好なパターン形状、良好な孤立性能を同時に満足するレジスト組成物を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記目的が、特定構造の酸発生剤を用いることによって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、本発明は下記構成より成る。

#### 【0007】

40

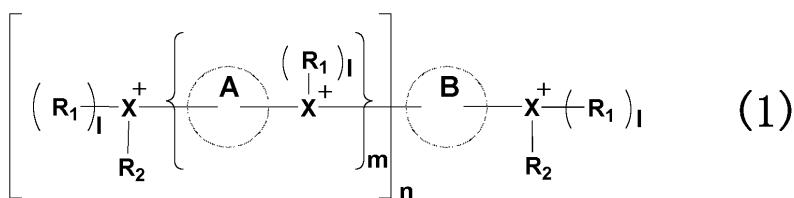
(A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

(B) アルカリ可溶性樹脂及び

(C) 酸の作用により(B)成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤を含有し、

且つ(A)成分の化合物のレジスト組成物中の含量が、組成物の固形分を基準として、3.6~15質量%であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

#### 【化12】



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

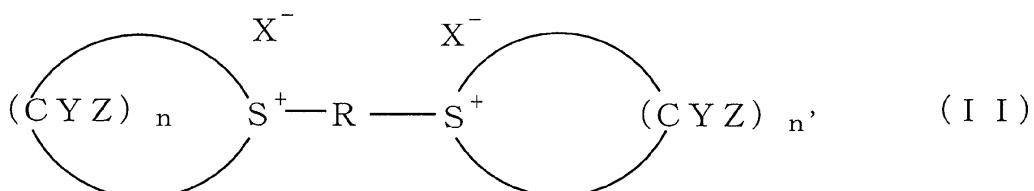
A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0~10の整数を表す。

nは、1~5の整数を表す。

### 【化13】



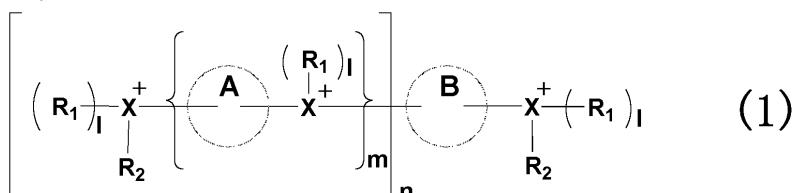
30

ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX<sup>-</sup>は、同一又は異なる対アニオンである。

(2) (A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く）及び  
(D) 酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有し、

且つ(A)成分の化合物のレジスト組成物中の含量が、組成物の固形分を基準として、3.6~15質量%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

### 【化14】



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよ

50

い。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

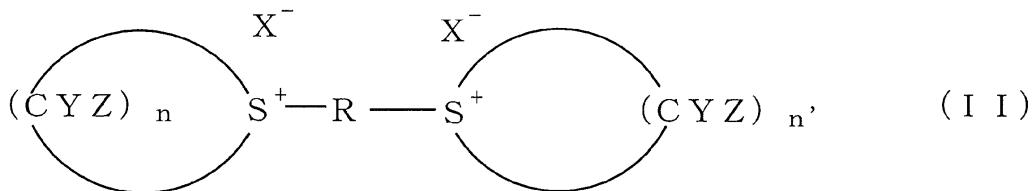
A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0~10の整数を表す。

nは、1~5の整数を表す。

【化15】



10

20

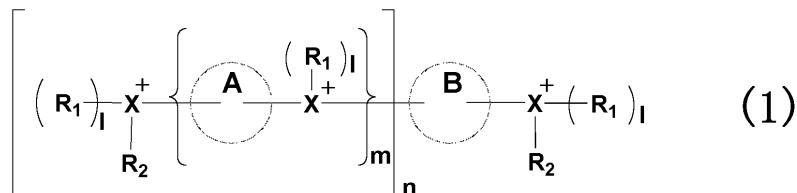
ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX-は、同一又は異なる対アニオンである。

(3) (A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(I I)で表される化合物を除く)及び

(D1) 下記一般式(I V)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

30

【化16】



一般式(1)中、

40

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なってもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

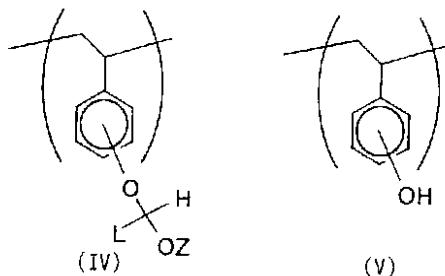
50

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0～10の整数を表す。

nは、1～5の整数を表す。

【化17】



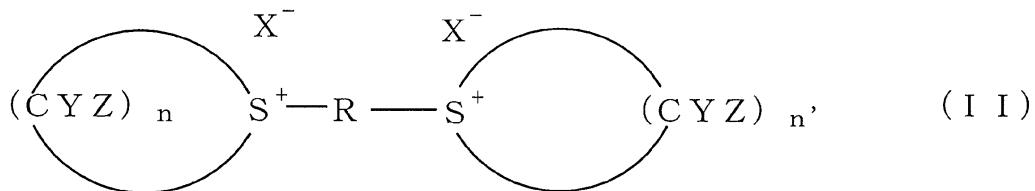
一般式(IV)中、

Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

また、ZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。

【化18】



ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX-は、同一又は異なる対アニオンである。

(4) 一般式(IV)で表される繰り返し単位と、一般式(V)で表される繰り返し単位とのモル比が、一般式(IV)で表される繰り返し単位/一般式(V)で表される繰り返し単位=10/90～40/60であることを特徴とする(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

(5) (A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

(B) アルカリ可溶性樹脂、

(C) 酸の作用により(B)成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤及び

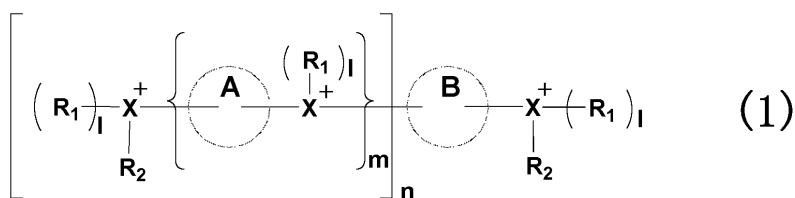
(F) 含窒素塩基性化合物

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化19】

30

40



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

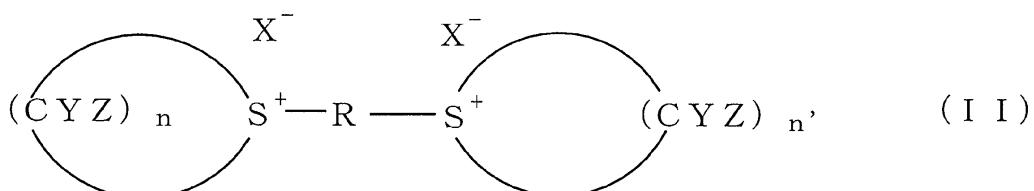
A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0~10の整数を表す。

nは、1~5の整数を表す。

【化20】



20

30

ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX-は、同一又は異なる対アニオンである。

(6) (A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、下記一般式(II)で表される化合物を除く)、

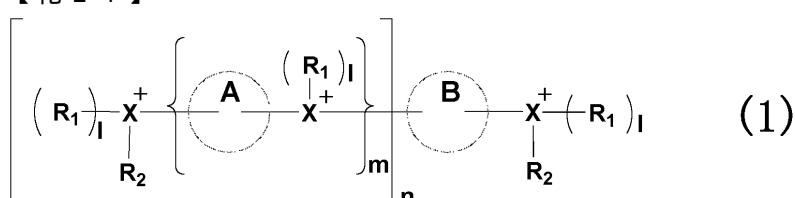
(D) 酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂及び

(F) 含窒素塩基性化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

40

【化21】



一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なっていてもよい。

50

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。

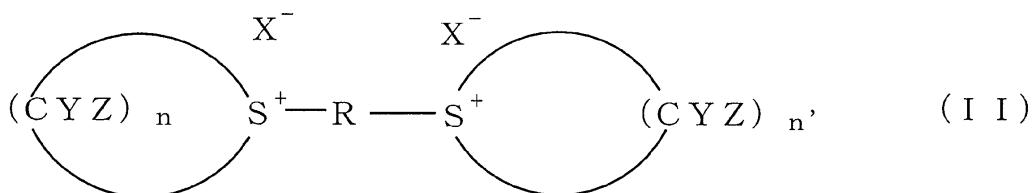
A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。Aの炭化水素構造は、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。

mは、0~10の整数を表す。

nは、1~5の整数を表す。

## 【化22】



ここで、Rは、化学結合又はリンカーであり；Y及びZは、それぞれが独立して水素又は非水素置換基であり；n及びn'は、それぞれ独立して3から8の整数であり；それぞれのX-は、同一又は異なる対アニオンである。

(7) 一般式(1)に於いて、Bがベンゼン環であり、且つn=1で、m=0であることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載のレジスト組成物。

(8) (1)~(7)のいずれかに記載の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。

## 【0027】

### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、前記一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、前記一般式(I I)で表される化合物を除く)を含有することを特徴とするが、その他の事項についても参考のために記載した。

本発明のレジスト組成物は、ネガ型及びポジ型のいずれであってもよい。

本発明のネガ型レジスト組成物は、一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂及び酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤を含有する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有するか、或いは一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂及び酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する溶解阻止化合物を含有する。

## 【0028】

[1] (A) 一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香

10

20

30

40

50

族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物  
本発明のレジスト組成物は、一般式(1)で表される部分構造と、脂肪族スルホン酸アニオン又は芳香族スルホン酸アニオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(但し、一般式(II)で表される化合物を除く)(以下、「酸発生剤(A)」ともいう)を含有するが、その他の酸発生剤についても参考のために記載した。

## 【0029】

一般式(1)中、Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なるっていてもよい。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のR<sub>1</sub>は、同一であっても異なるってもよい。複数個のR<sub>2</sub>は、同一であっても異なるってもよい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが結合して環を形成してもよい。A及びBは、各々独立に、X間を連結する炭化水素構造を表す。但し、Bに連結されたn+1個のX間の少なくとも1つは同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なるってもよい。1は、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は1を表し、Xが沃素原子の場合にXに結合しているR<sub>1</sub>を括る1は0を表す。mは、0~10の整数を表す。nは、1~5の整数を表す。

10

## 【0030】

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のアルキル基は、炭素数1~8個のアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基及び環状アルキル基のいずれでもよく、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

20

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のアリール基は、炭素数6~16個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等を挙げることができる。

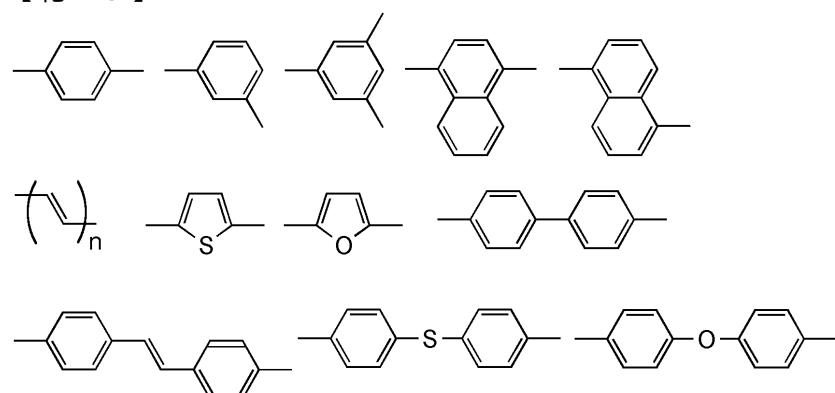
## 【0031】

AのX間を連結する炭化水素構造は、好ましくは、炭素数4~16個の、炭素-炭素からなる単結合、二重結合、三重結合の組み合わせから構成される炭化水素構造である。また、途中で酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。AのX間を連結する炭化水素構造として、より好ましくは共役構造、特に好ましくは芳香環構造が挙げられる。このような炭化水素構造の具体例としては、以下のものが挙げられる。

30

## 【0032】

## 【化13】



## 【0033】

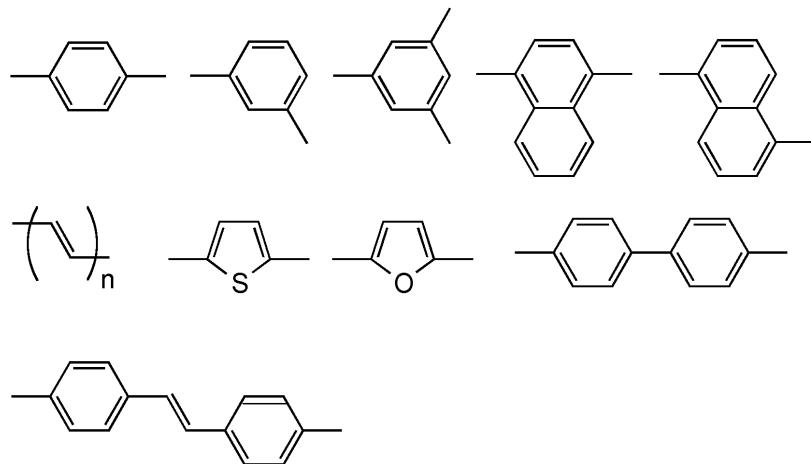
BのX間を連結する炭化水素構造は、好ましくは、炭素数4~16個の、炭素-炭素からなる単結合、二重結合、三重結合の組み合わせから構成される共役構造であり、より好ましくは芳香環構造である。このような炭化水素構造の具体例としては、以下のものが挙げられる。

50

尚、Bによって連結された  $n + 1$  個のX間の少なくとも1つが同一共役中にあるとは、 $n + 1$  個のXの内の少なくとも2つのXを連結している炭化水素構造Bが、多重結合が互いにただ1つの単結合を挟んで連なり、相互作用しあう状態、即ち共役構造を有することを指す。

【0034】

【化14】



10

【0035】

20

$R_1$ 、 $R_2$ 、A及びBは、置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5個の直鎖状、分岐状アルキル基、炭素数3～8個の環状アルキル基、炭素数1～3個の直鎖状、分岐状フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5個のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、フェニル基、ナフチル基、フェニルチオ基、フェノキシ基等を挙げることができる。

【0036】

一般式(1)で表される部分構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物は、該部分構造とともに対イオンを有する。

対イオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

30

【0037】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンに於ける脂肪族基としては、好ましくは炭素数1～30個の脂肪族基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、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、ボロニル基等を挙げることができる。

芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンに於ける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～30個の芳香族基、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。

40

【0038】

上記脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオンは、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオンは、置換基としてフッ素原子を有することが好ましい。

【0039】

50

酸発生剤 (A) は、A 及び B が共に芳香族環であることが好ましく、B がベンゼン環であり、且つ  $n = 1$  で、 $m = 0$  であることがより好ましい。

## 【0040】

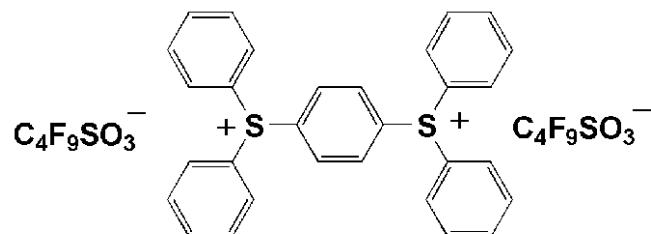
以下、一般式 (1) で表される部分構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、本発明で対象となる化合物は、(A-1) ~ (A10) 及び (A-12) ~ (A-19) である。

## 【0041】

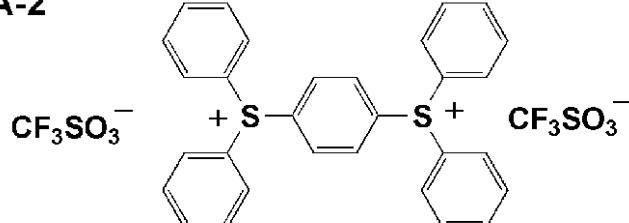
## 【化15】

## A-1



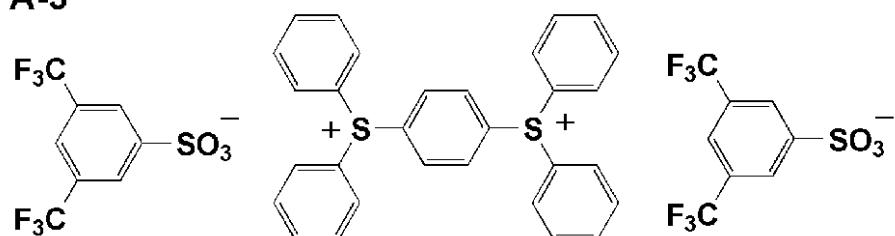
10

## A-2



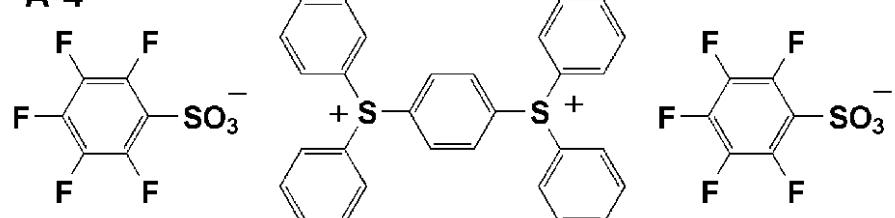
20

## A-3



30

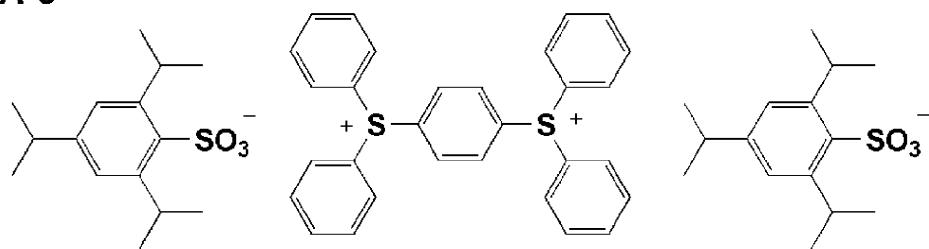
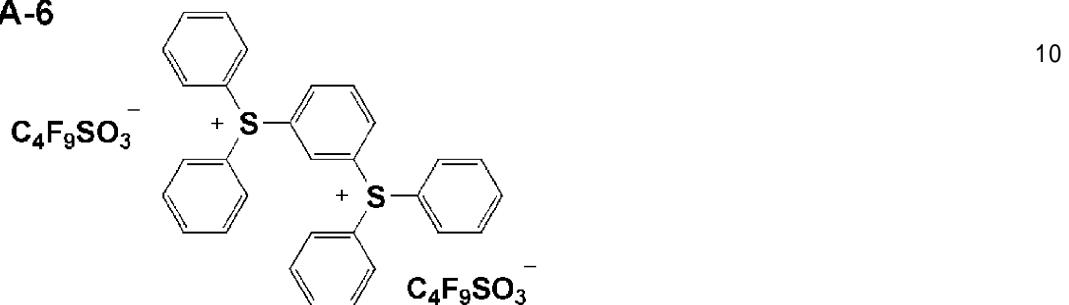
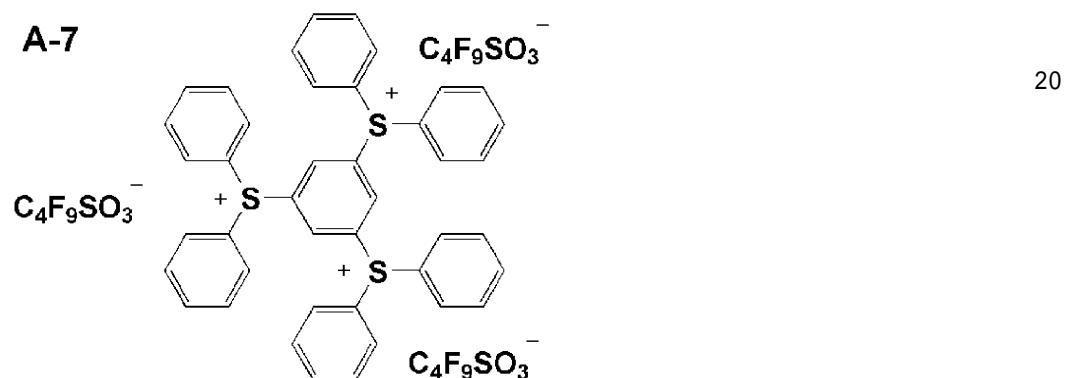
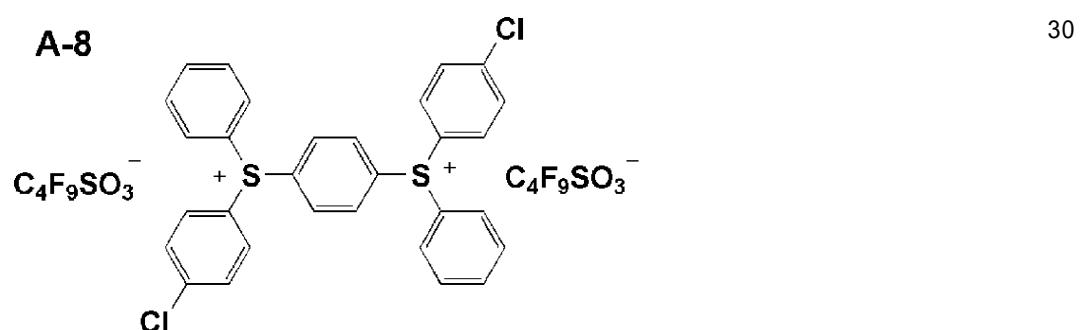
## A-4



40

## 【0042】

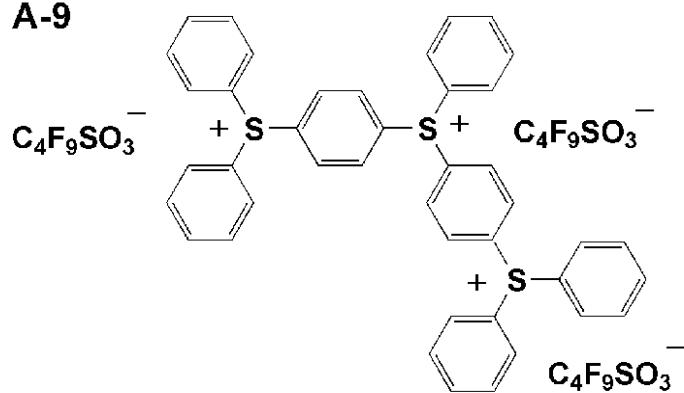
## 【化16】

**A-5****A-6****A-7****A-8**

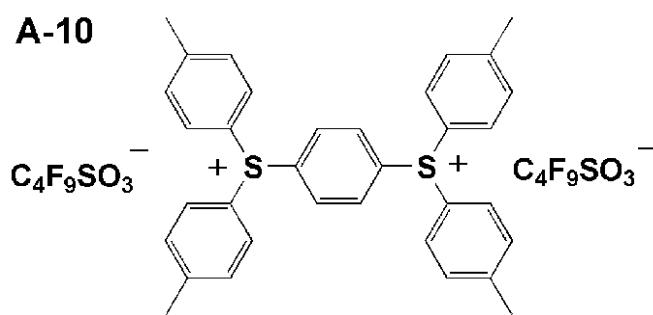
【0043】

【化17】

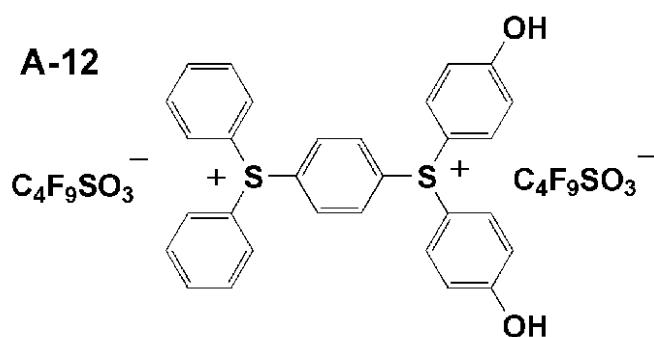
40

**A-9**

10

**A-10**

20

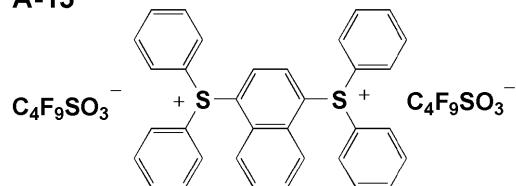
**A-12**

30

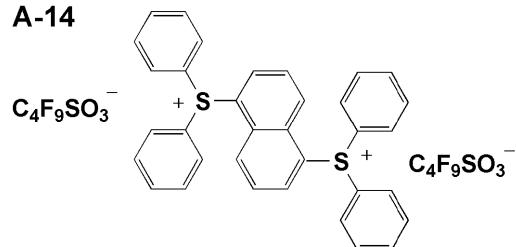
【0 0 4 4】

【化18】

A-13

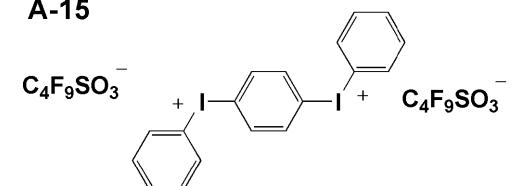


A-14



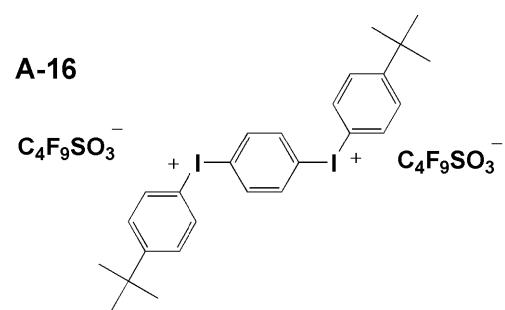
10

A-15



20

A-16

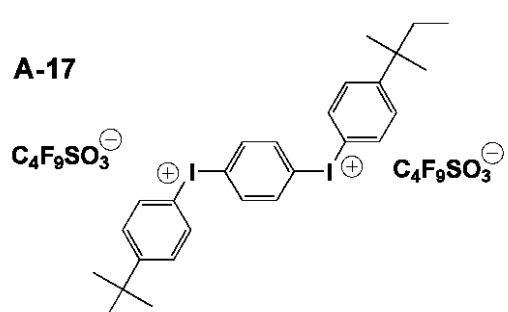


【 0 0 4 5 】

30

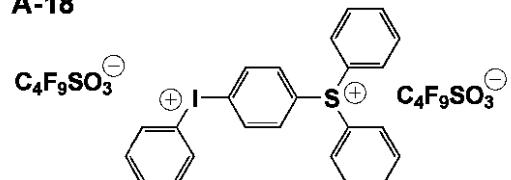
【 化 1 9 】

A-17



40

A-18

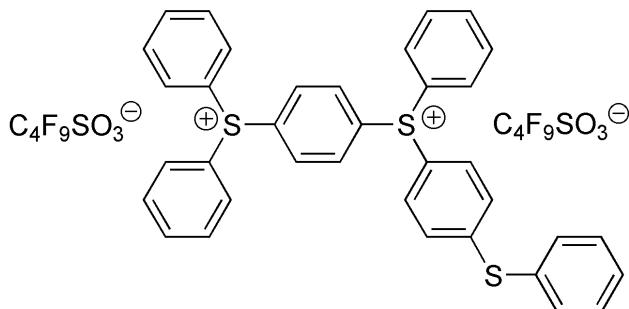


【 0 0 4 6 】

50

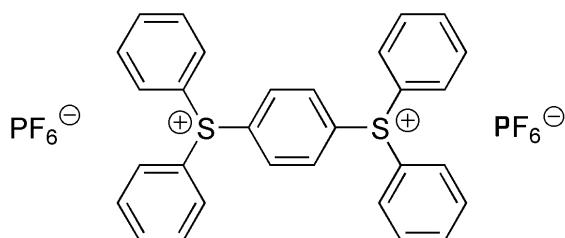
【 化 2 0 】

A-19



10

A-20



## 【0047】

酸発生剤(A)は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

20

## 【0048】

酸発生剤(A)のレジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、3.6~15質量%であり、好ましくは3.6~13質量%、更に好ましくは3.6~12質量%である。酸発生剤(A)の含量を3.6質量%以上にすることにより、孤立ラインパターンの解像力が低下することを防ぐことができ、酸発生剤(A)の含量を15質量%以下にすることにより、ネガ型ではラインパターンプロファイルがラウンドトップ形状になることを防ぐことができ、ポジ型では裾引き形状になることを防ぐことができる。

## 【0049】

## [2] (E)酸発生剤(A)以外の併用し得る酸発生剤

本発明においては、酸発生剤(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤(E)」ともいう)を更に併用してもよい。

30

酸発生剤(A)と併用し得る酸発生剤(E)との使用量は、モル比(酸発生剤(A)/酸発生剤(E))で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

そのような併用可能な酸発生剤(E)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活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

## 【0050】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

40

## 【0051】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

## 【0052】

50

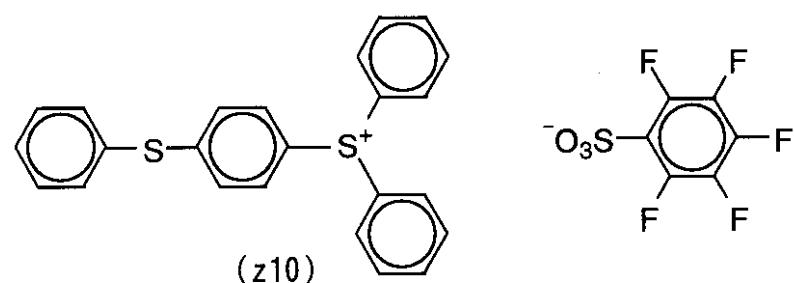
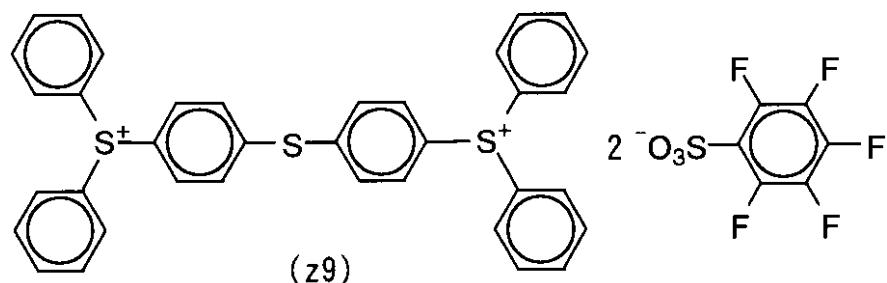
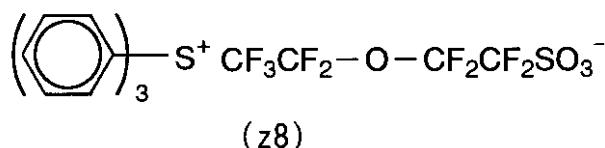
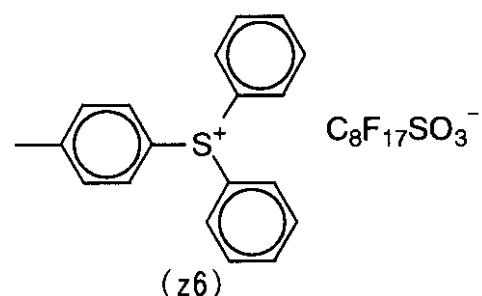
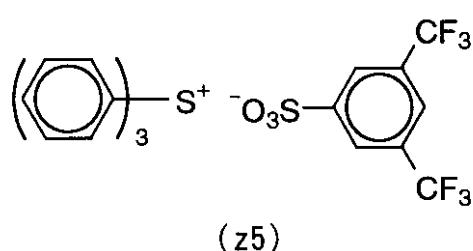
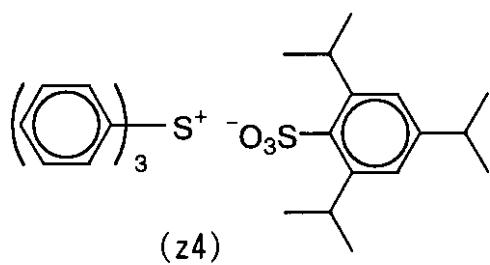
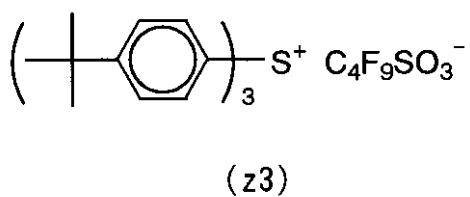
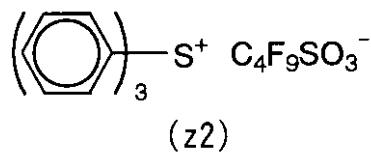
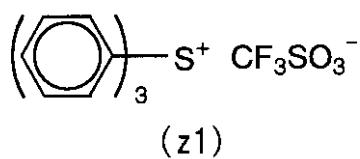
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0053】

併用してもよい酸発生剤(E)の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

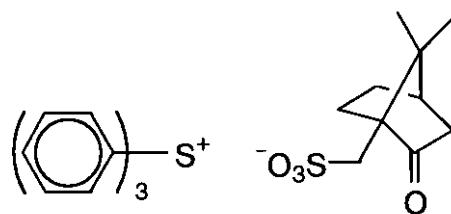
【0054】

【化21】

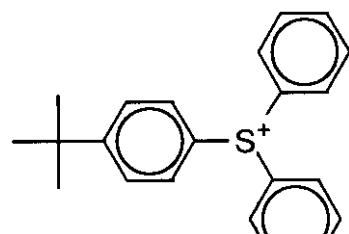


【0055】

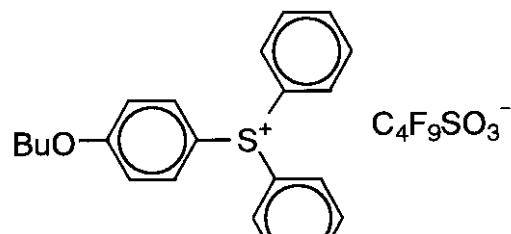
【化22】



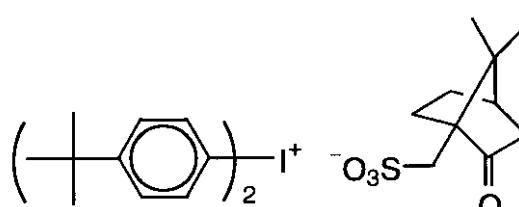
(z12)



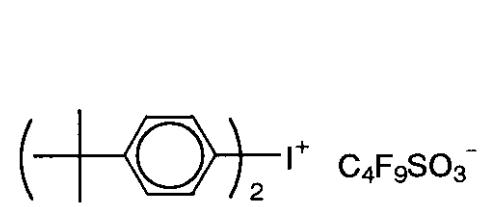
(z13)



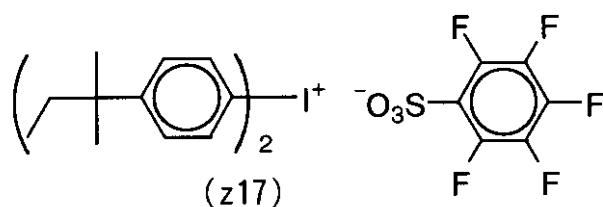
(z14)



(z15)



(z16)

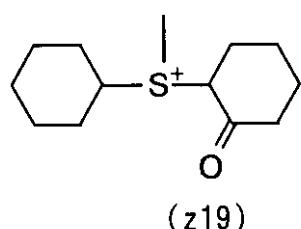


(z17)

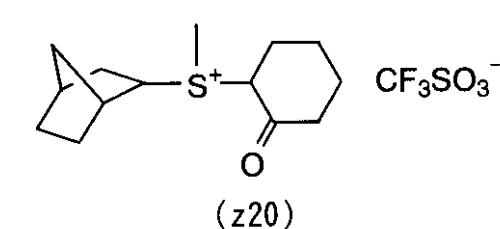
10

20

30



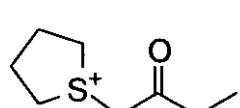
(z19)



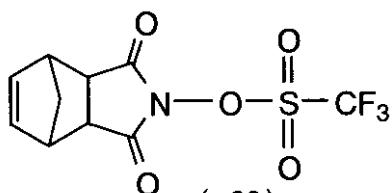
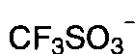
(z20)

【0056】  
【化23】

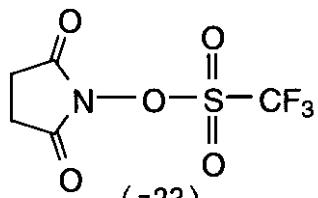
40



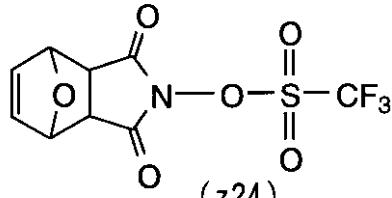
(z21)



(z22)

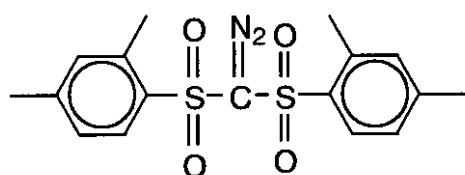


(z23)

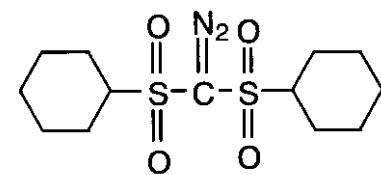


(z24)

10

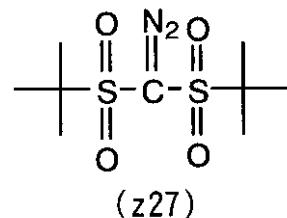


(z25)

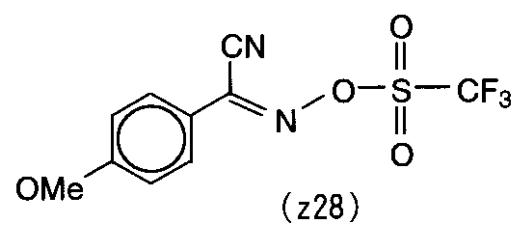


(z26)

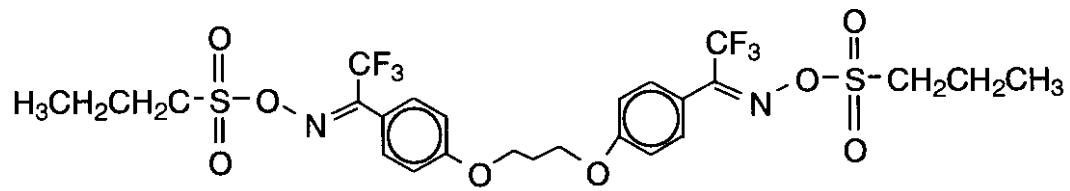
20



(z27)



(z28)

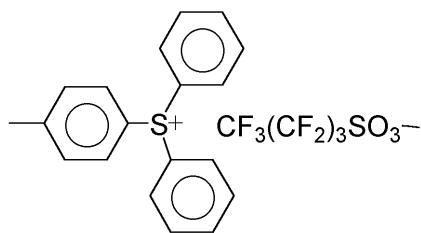


(z29)

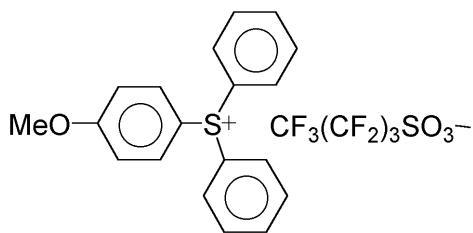
30

【 0 0 5 7 】

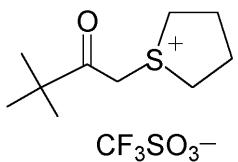
【 化 2 4 】



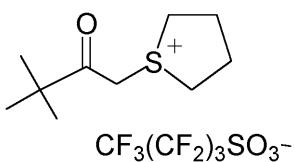
(z 33)



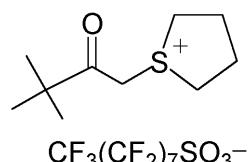
(z 34)



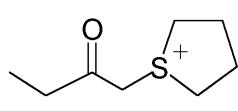
(z 35)



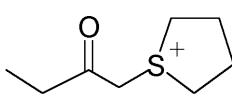
(z 36)



(z 37)



(z 38)



(z 39)

10

20

30

40

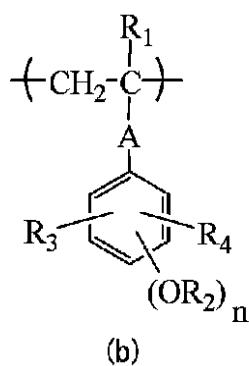
## 【0058】

## 【3】(B) アルカリ可溶性樹脂

本発明に於いて使用されるアルカリ可溶性樹脂は、これまでレジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。好ましくは下記一般式 (b) で表される繰り返し単位を有するフェノール樹脂を挙げることができる。

## 【0059】

## 【化25】



(b)

## 【0060】

一般式 (b) 中、R<sub>1</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

R<sub>2</sub>は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。尚、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が水素原子であるときは、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が一般式

50

(b) のベンゼン環上に置換基を構成しないことを意味する。

A は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基又は -O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>5</sub>-、-CO-O-R<sub>6</sub>-若しくは-CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。

【0061】

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。

R<sub>7</sub>は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 10

n は、1~3の整数を表す。また、複数のR<sub>2</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>若しくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0062】

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3~8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。 20

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のアルケニル基としては、例えば炭素数2~8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げができる。

【0063】

R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアリール基としては、例えば炭素数6~15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げができる。 30

【0064】

R<sub>2</sub>のアシル基としては、例えば炭素数1~8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ビバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げができる。

【0065】

A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。 40

A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2~6個のものが挙げられる。

【0066】

A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。

A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6~12個のものが挙げられる。

【0067】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を 50

有していてもよい。

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

【0068】

10

また、複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0069】

アルカリ可溶性樹脂は、一般式（b）で表される繰り返し単位のみからなる樹脂であっても良いが、更にレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0070】

20

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

【0071】

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、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

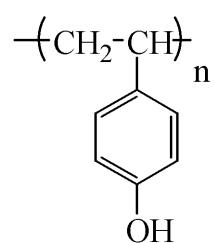
【0072】

30

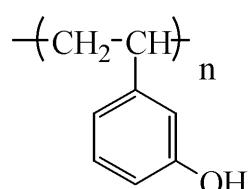
以下に一般式（b）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0073】

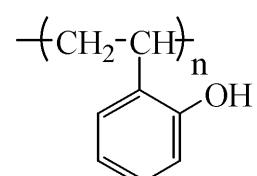
【化26】



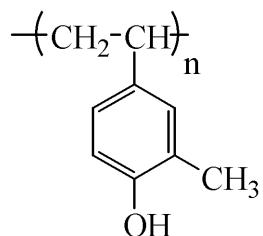
(1)



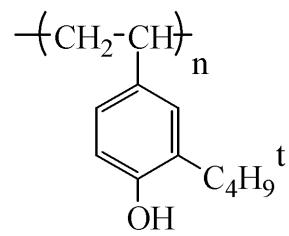
(2)



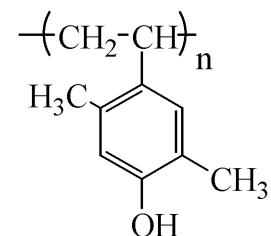
(3)



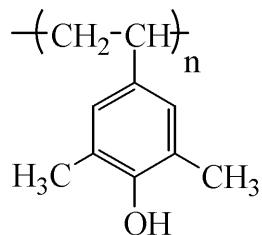
(4)



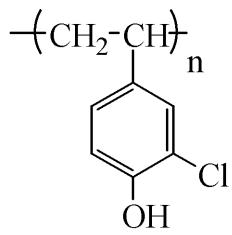
(5)



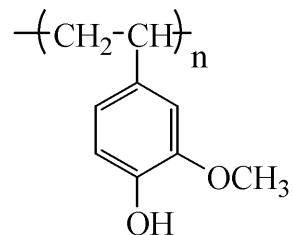
(6)



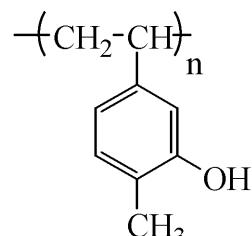
(7)



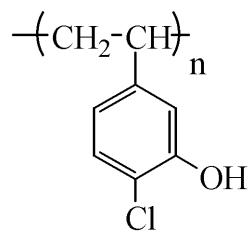
(8)



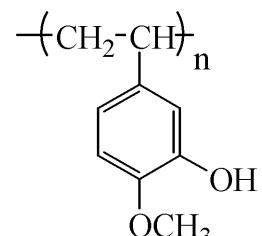
(9)



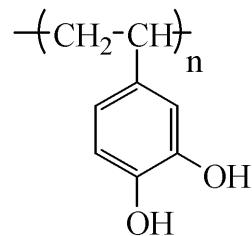
(10)



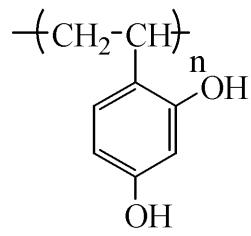
(11)



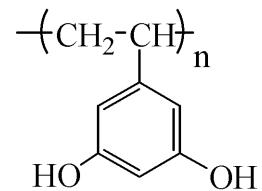
(12)



(13)



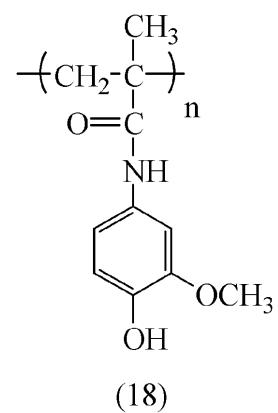
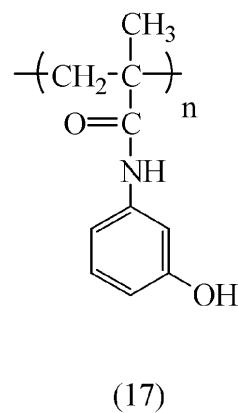
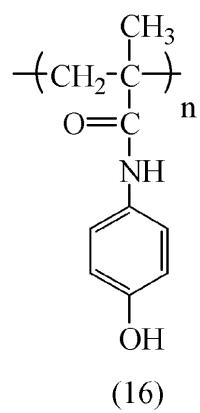
(14)



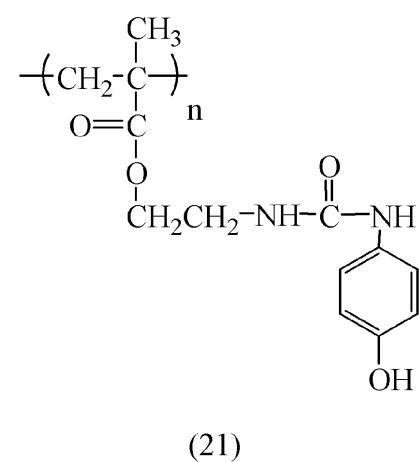
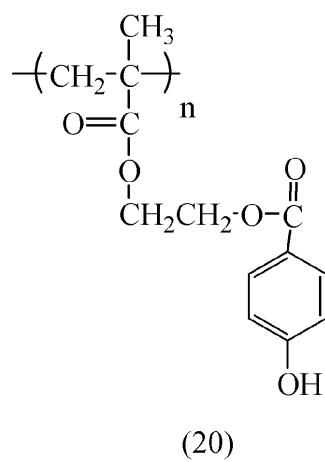
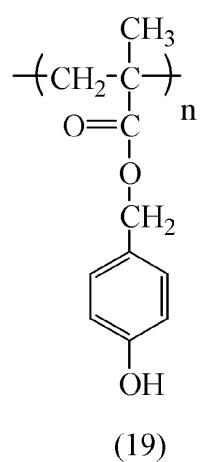
(15)

【 0 0 7 4 】

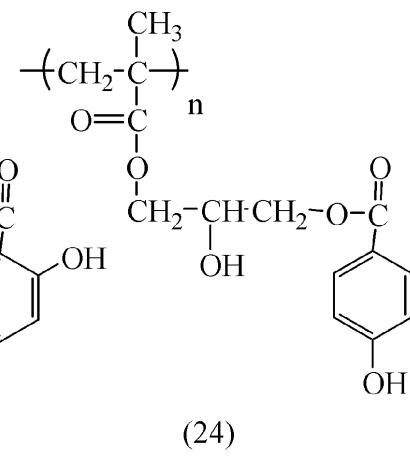
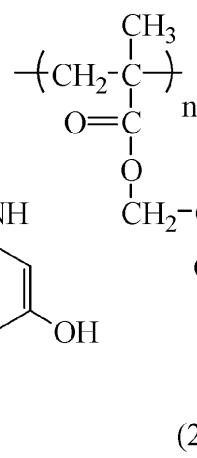
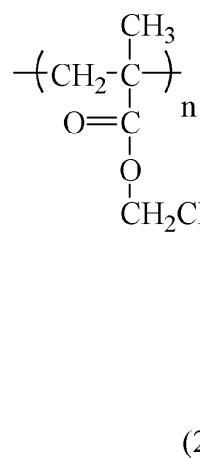
【 化 2 7 】



10



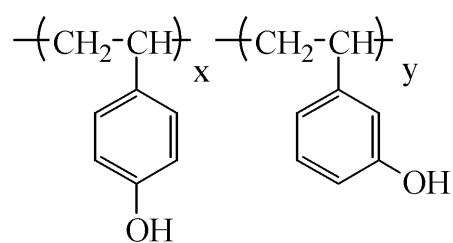
20



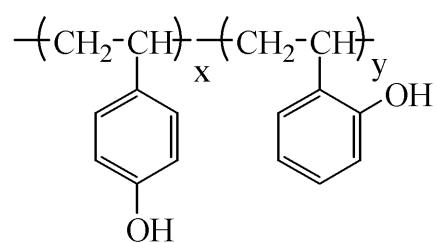
30

【 0 0 7 5 】  
【 化 2 8 】

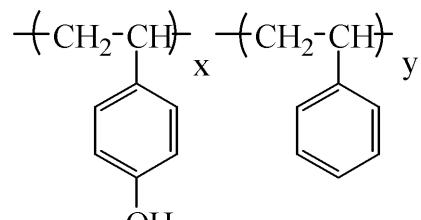
40



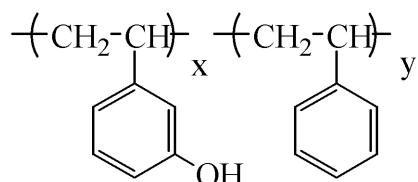
(25)



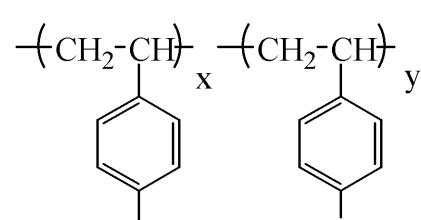
(26)



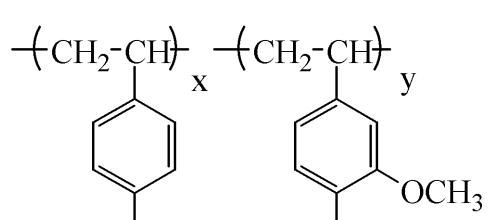
(27)



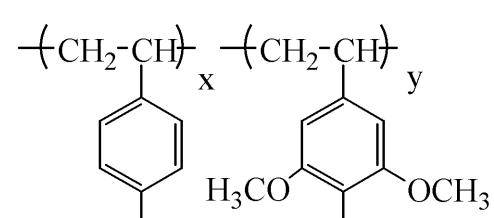
(28)



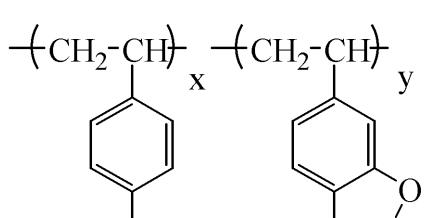
(29)



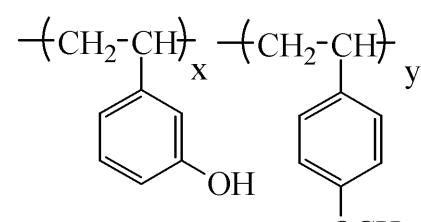
(30)



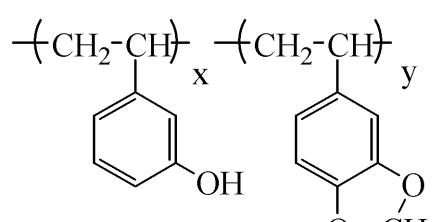
(31)



(32)

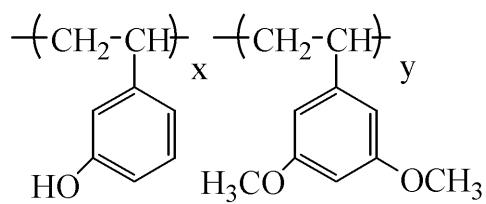


(33)

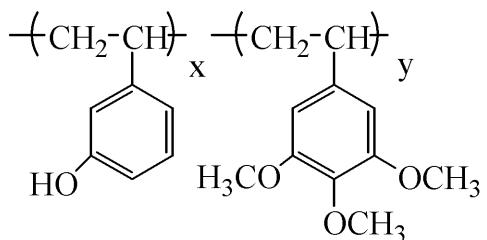


(34)

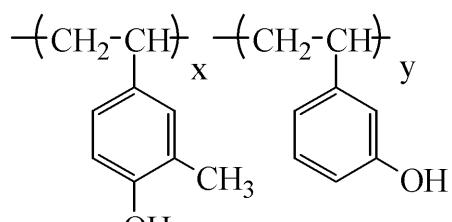
【 0 0 7 6 】  
【 化 2 9 】



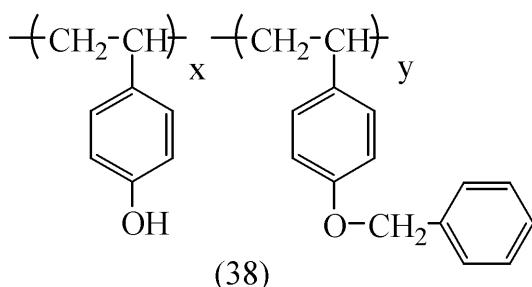
(35)



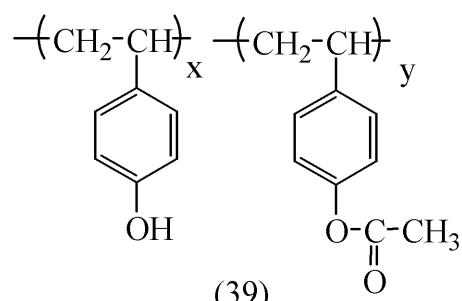
(36)



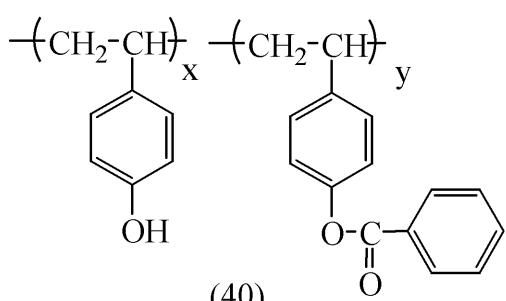
(37)



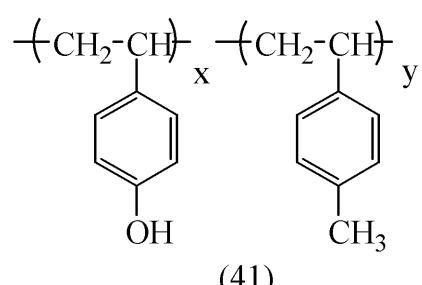
10



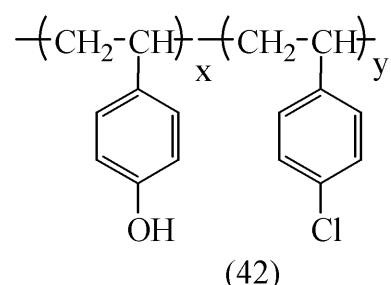
(39)



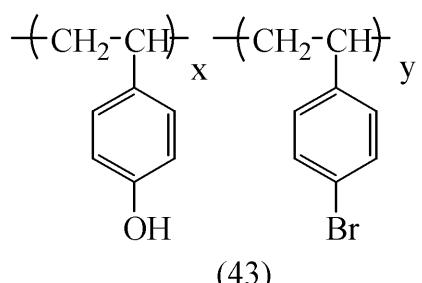
20



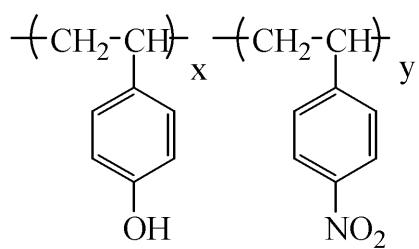
(41)



30

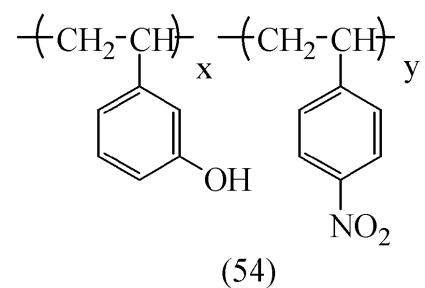
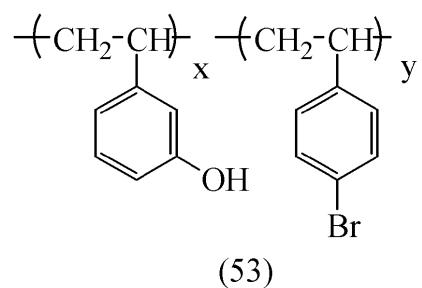
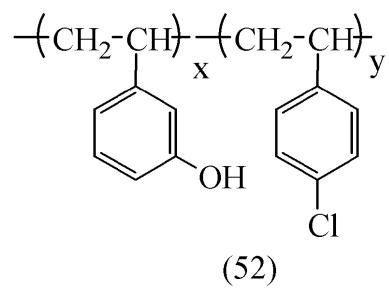
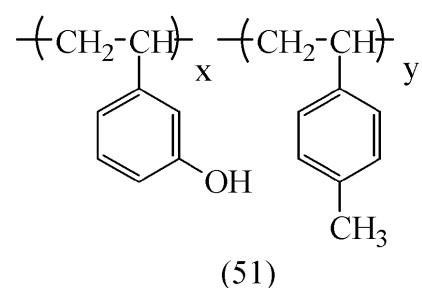
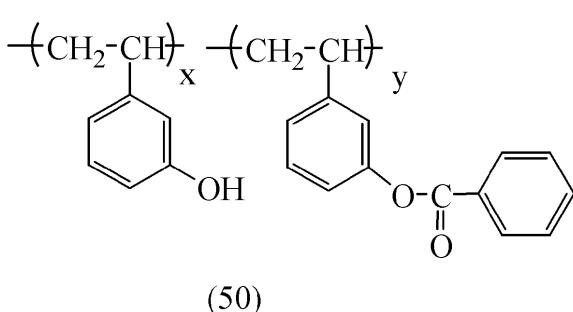
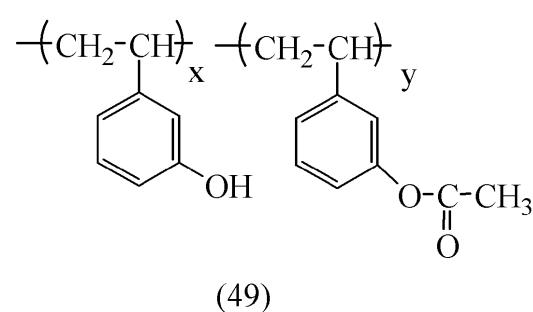
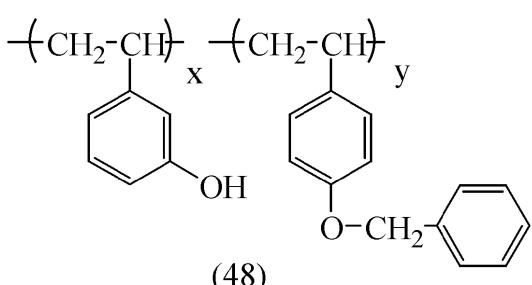
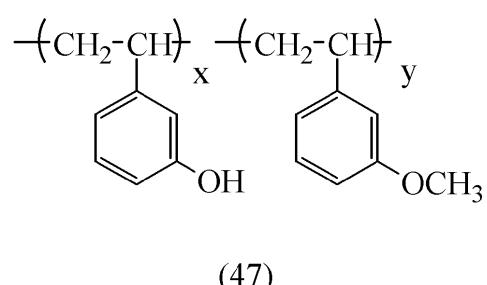
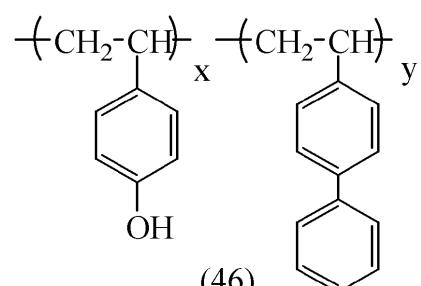
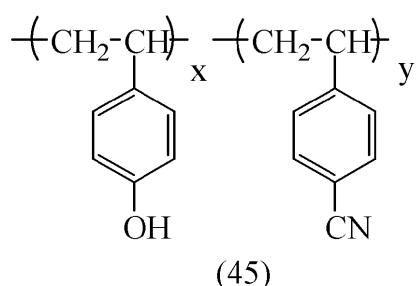


(43)

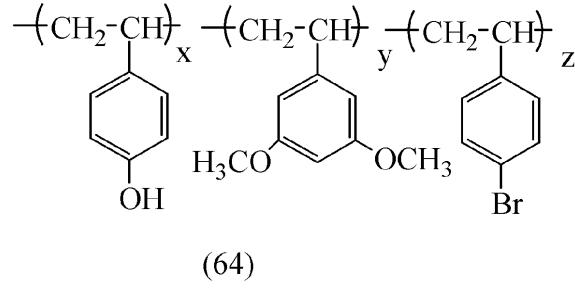
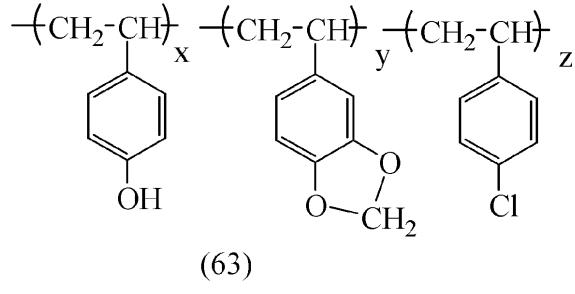
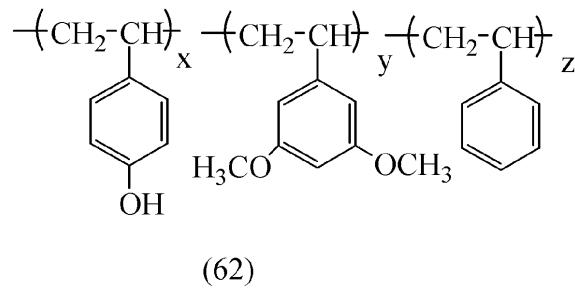
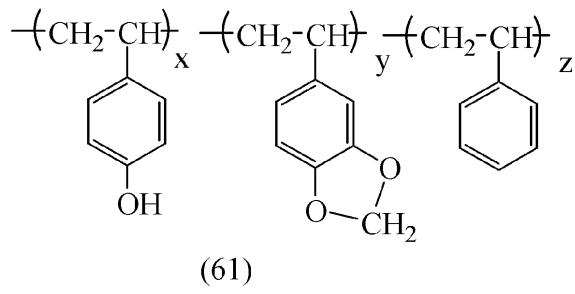
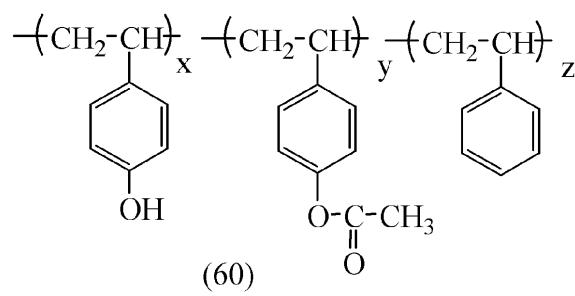
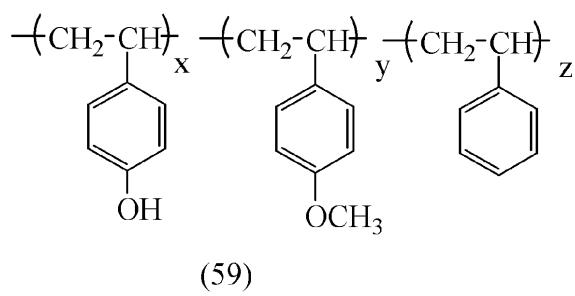
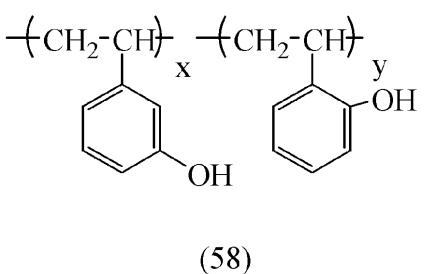
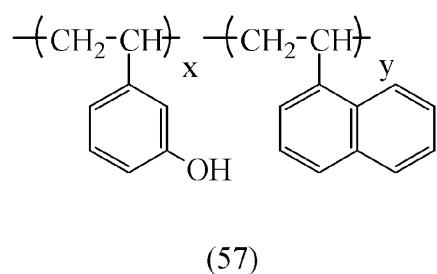
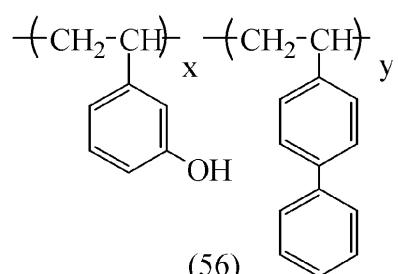
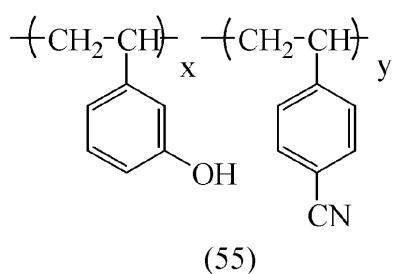


40

【0077】  
【化30】



【0078】  
【化31】



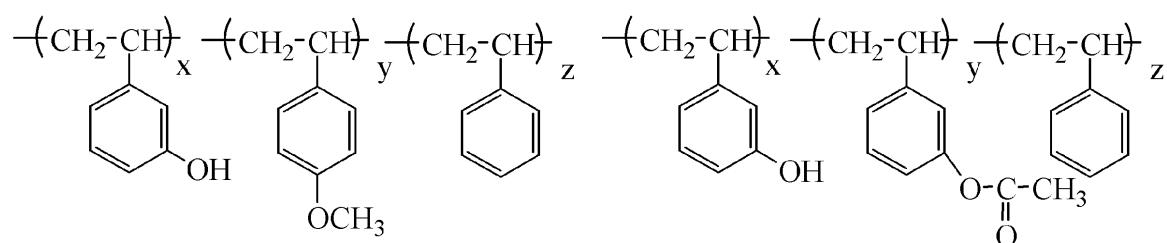
【0079】  
【化32】

10

20

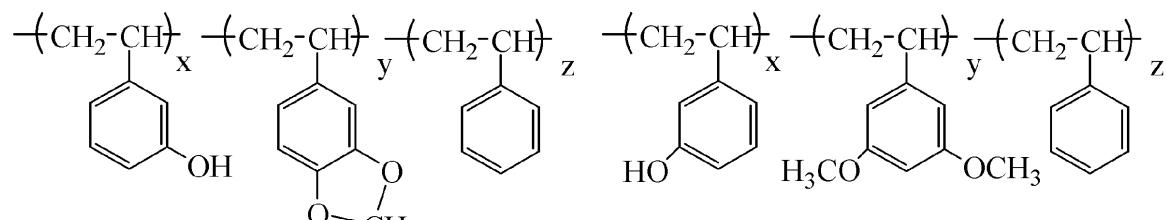
30

40



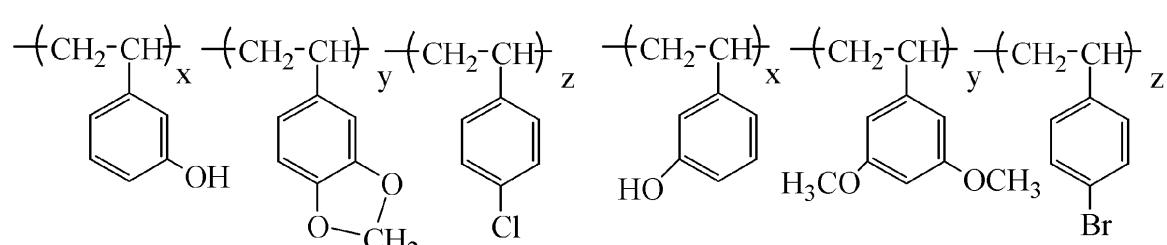
(65)

(66)



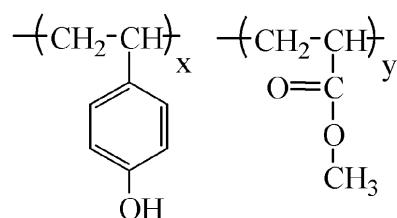
(67)

(68)

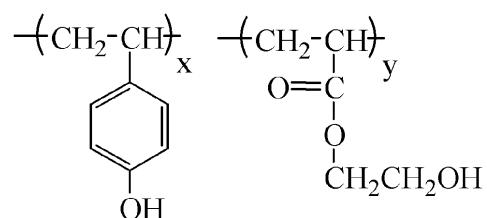


(69)

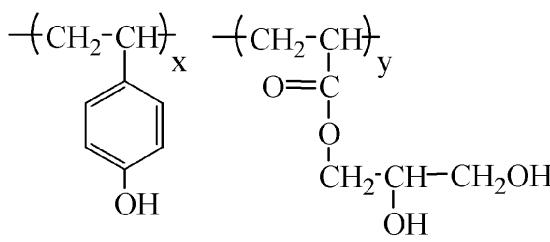
(70)



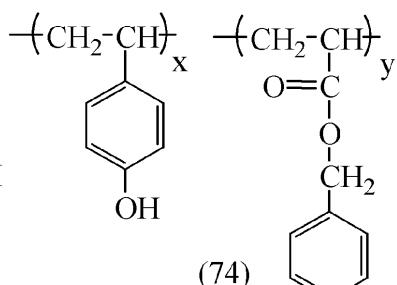
(71)



(72)

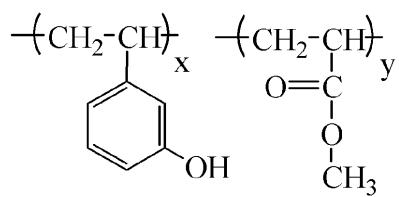


(73)

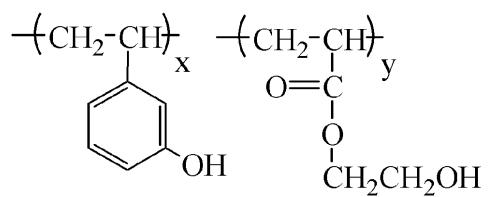


(74)

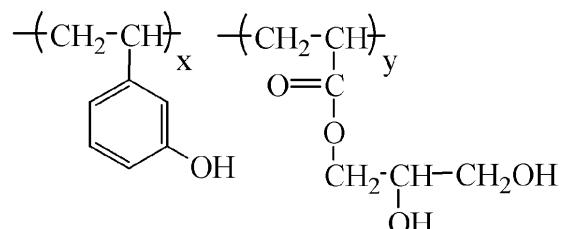
【0080】  
【化33】



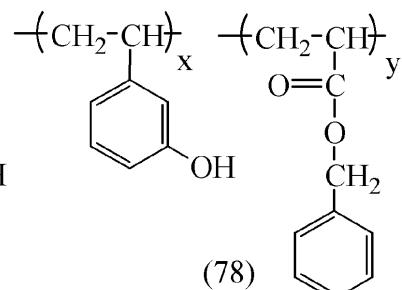
(75)



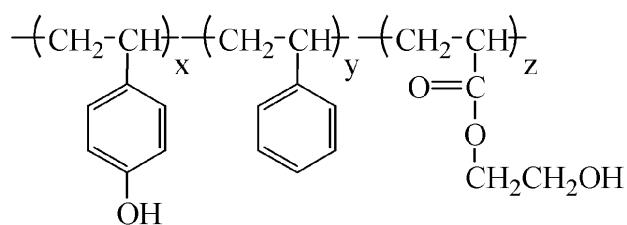
(76)



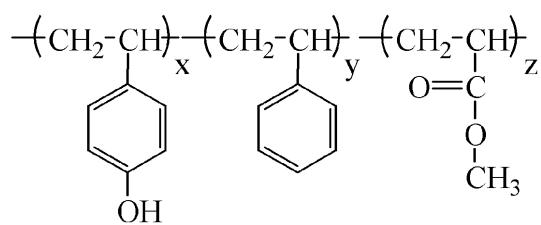
(77)



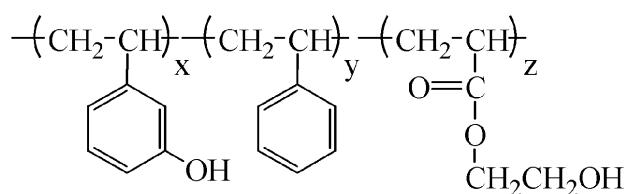
(78)



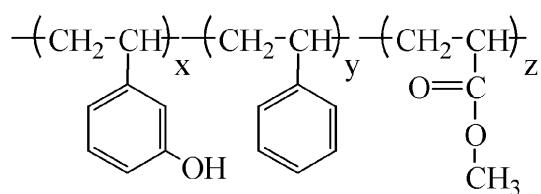
(79)



(80)



(81)



(82)

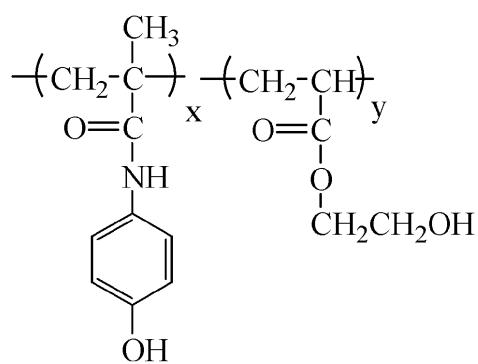
【 0 0 8 1 】

【 化 3 4 】

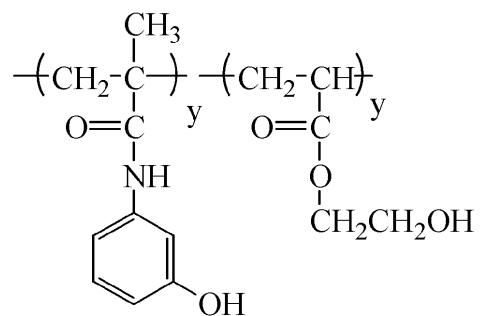
10

20

30

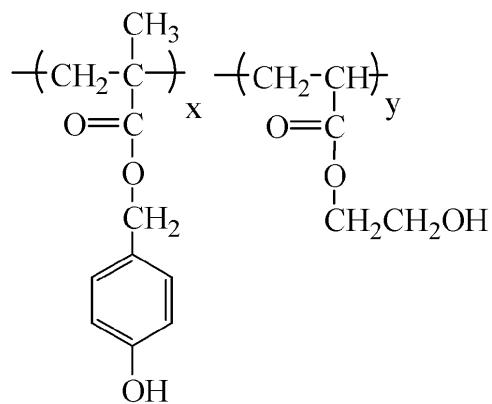


(83)

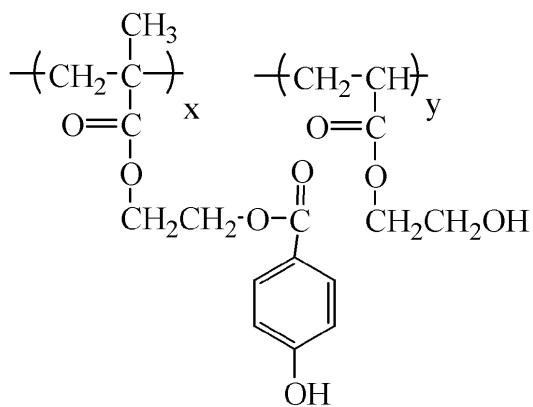


(84)

10

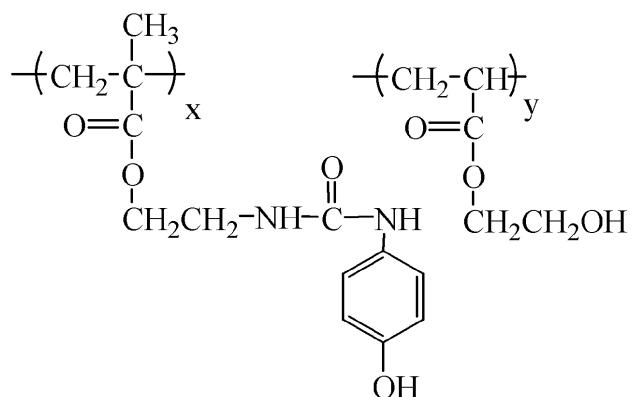


(85)

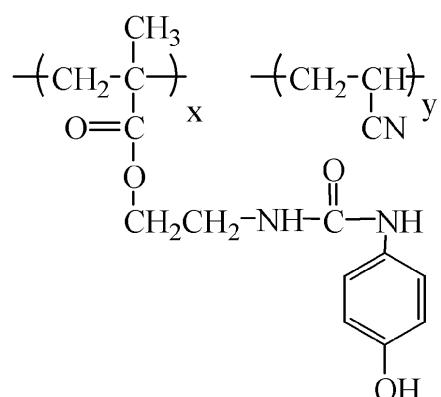


(86)

20



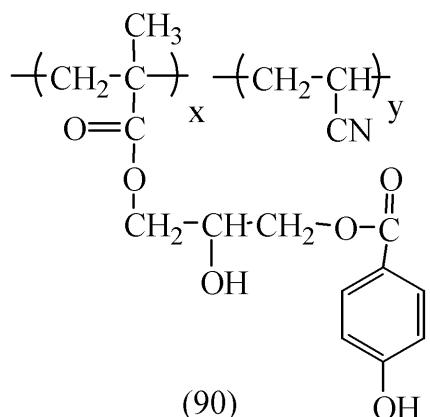
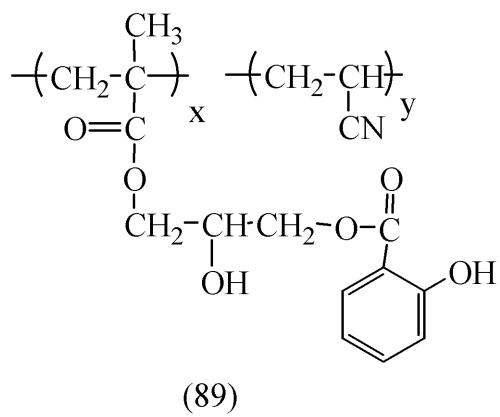
(87)

【0 0 8 2】  
【化 3 5】

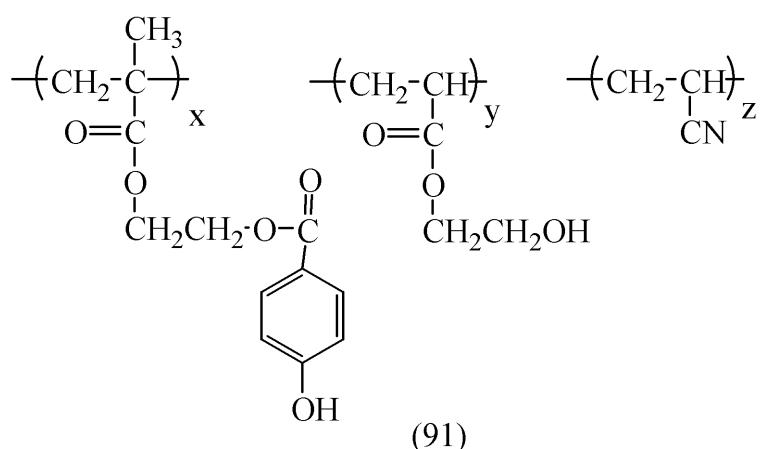
(88)

30

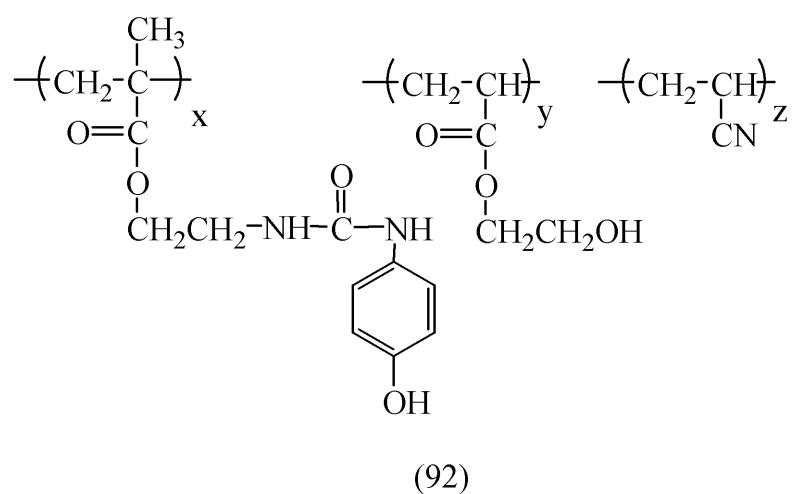
40



10



20



30

## 【0083】

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

## 【0084】

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

## 【0085】

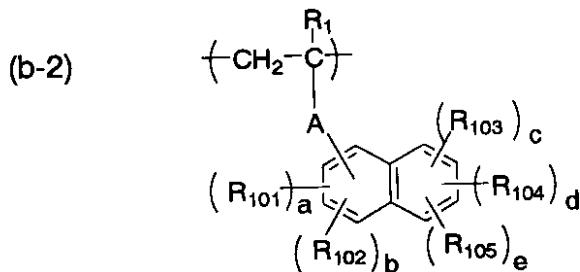
40

50

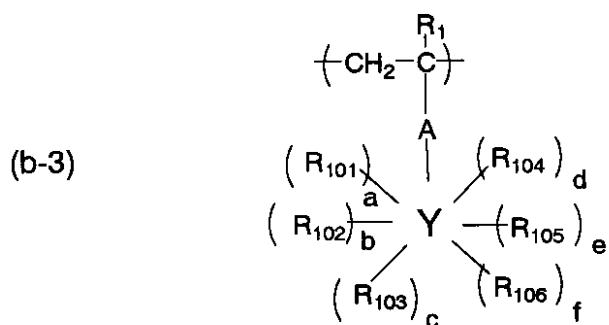
本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰返し単位のいずれかを有するものも好ましい。

【0086】

【化36】



10



20

【0087】

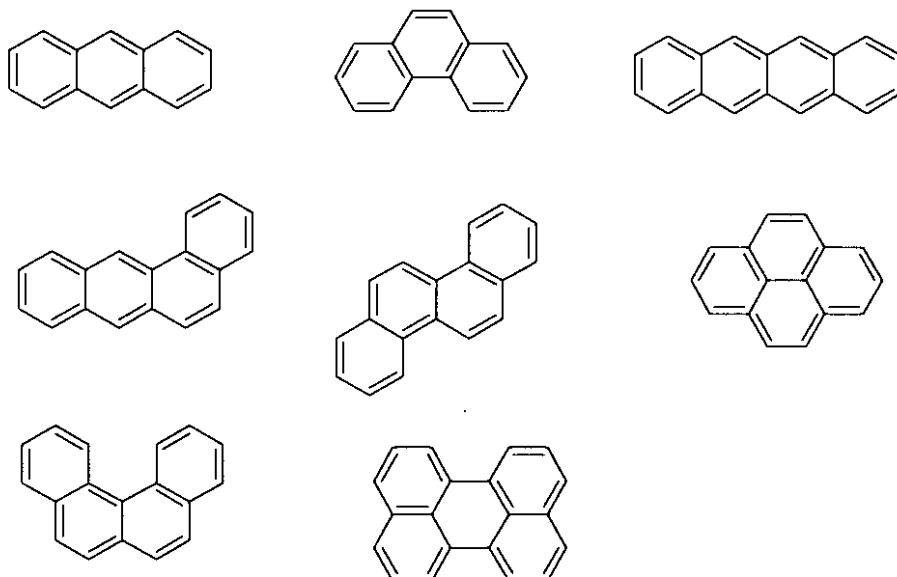
一般式 (b-2) 及び (b-3) 中、R<sub>1</sub> 及び A は、一般式 (b) の R<sub>1</sub> 及び A とそれ同義である。R<sub>101</sub> ~ R<sub>106</sub> は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくは N-ジアルキルアミノ基を表す。a ~ f は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

30

Y は、下記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

【0088】

【化37】



10

## 【0089】

$R_{101} \sim R_{106}$  のアルキル基及びアルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基のいずれでもよく、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、オクチル基等を挙げることができる。

20

$R_{101} \sim R_{106}$  のシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 30 個のシクロアルキル基が好ましく、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基等を挙げることができる。

$R_{101} \sim R_{106}$  のアルケニル基は、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基が好ましく、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等を挙げることができる。

30

$R_{101} \sim R_{106}$  のアリール基は、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基が好ましく、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。

$R_{101} \sim R_{106}$  のアラルキル基は、炭素数 7 ~ 12 個のアラルキル基が好ましく、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。

## 【0090】

$R_{101} \sim R_{106}$  は、置換基を有していてもよい。

$R_{101} \sim R_{106}$  が有していてもよい置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

40

## 【0091】

$R_{101} \sim R_{106}$  は、好ましくはヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルカルボニルオキシ基、フェニル基であり、より好ましくはヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等）、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、フェニル基である。a ~ f は、好

50

ましくは0～2の整数である。

【0092】

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

【0093】

本発明に於けるアルカリ可溶性樹脂は、単環式芳香族構造を有する繰り返し単位と、多環式芳香族構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体がより好ましい。

【0094】

一般式(b-2)及び/又は(b-3)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、3～50モル%とすることが好ましく、5～40モル%とすることがより好ましい。

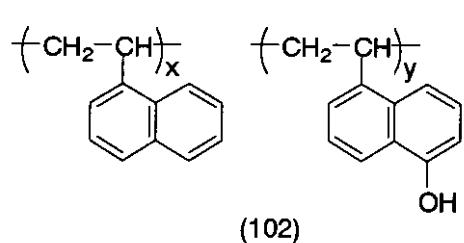
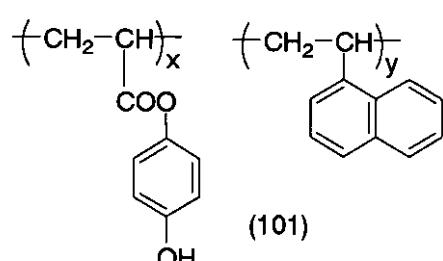
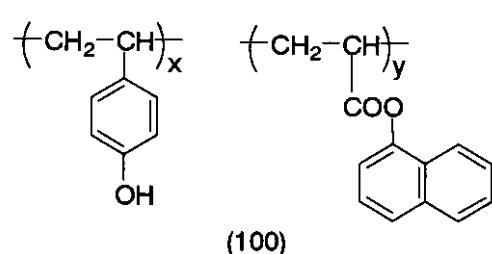
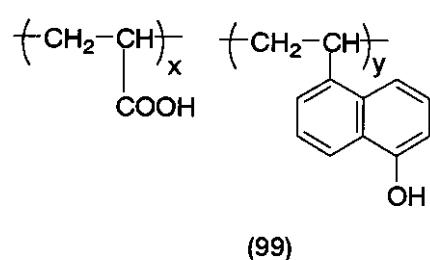
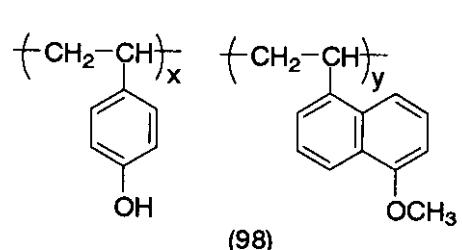
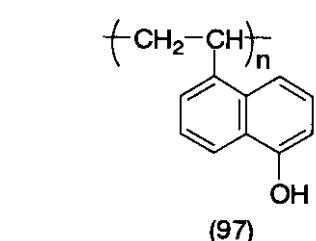
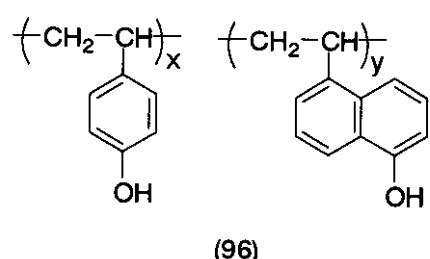
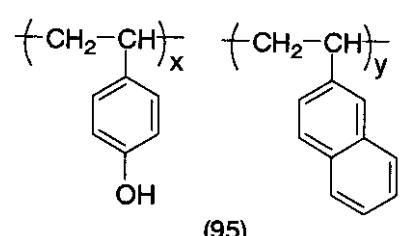
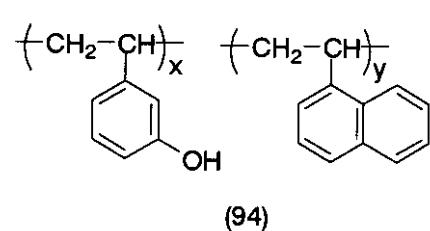
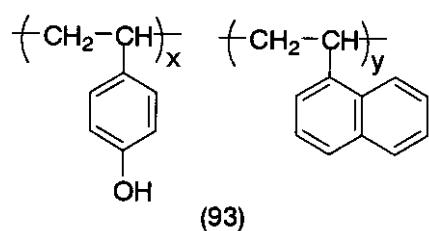
10

【0095】

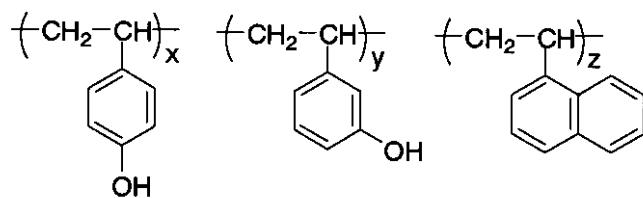
以下に、本発明で使用される縮合多環式芳香族構造を有するアルカリ可溶性樹脂の例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0096】

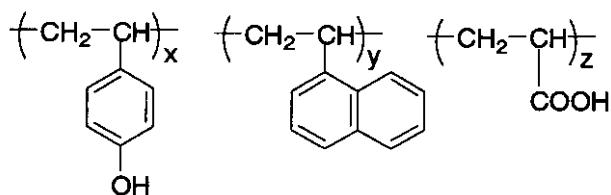
【化38】



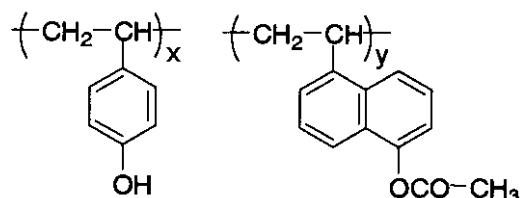
【 0 0 9 7 】  
【 化 3 9 】



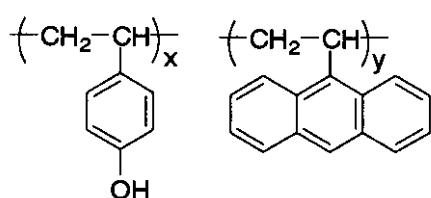
(103)



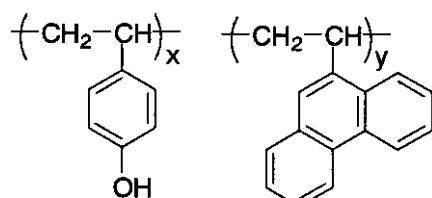
(104)



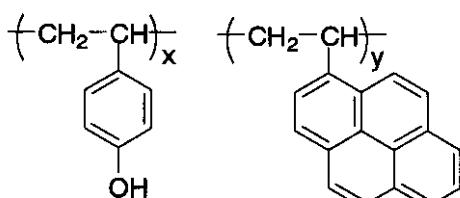
(105)



(106)



(107)



(108)

## 【0098】

アルカリ可溶性樹脂の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~50,000の範囲で使用される。ここで、重量平均分子量はゲルパーキュ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。

## 【0099】

アルカリ可溶性樹脂の分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

## 【0100】

アルカリ可溶性樹脂は、Macromolecules (1995), 28(11), 3787~3789, Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385~389, 特開平8-286375に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

アルカリ可溶性樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

## 【0101】

10

20

30

40

50

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サイド(TMAH)で測定(23)して20 /秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 /秒以上のものである。

【0102】

上記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。使用比率は上記アルカリ可溶性樹脂100質量部に対してそれ以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大100質量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

【0103】

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。 10

【0104】

アルカリ可溶性樹脂の添加量は、組成物の全固形分に対し、通常30~95質量%、好ましくは40~90質量%、更に好ましくは50~80質量%の範囲で使用される。

【0105】

[4](D)酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂  
本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」ともいう)である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。 20

【0106】

酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOH基、-OH基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基であり、酸の作用により分解し、-COOH基、-OH基が形成されることにより、酸分解性樹脂のアルカリ現像液中での溶解度を増大させる。

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。 30

【0107】

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

【0108】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23)して170A /秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A /秒以上のものである(Aはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。 40

【0109】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0110】

酸分解性樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-22386 50

0号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0111】

酸分解性樹脂の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0112】

p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、

p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、

4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、

m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、

o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、

p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、

クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、

4-t-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、

ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0113】

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、

p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、

t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、

スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、

スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、

スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、

t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、

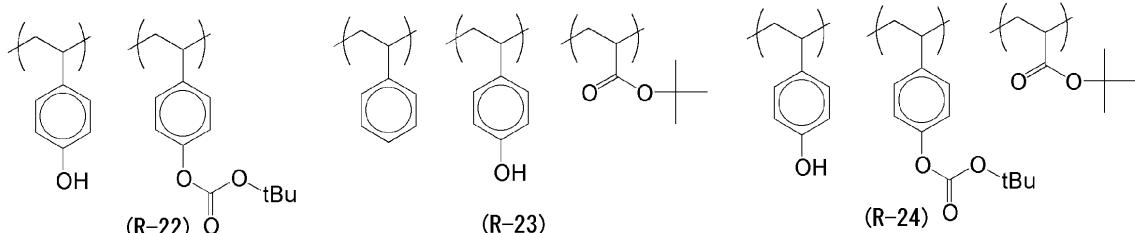
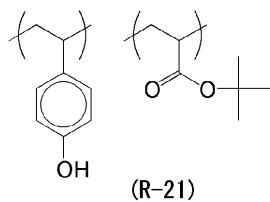
p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0114】

【化40】



10

## 【0115】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

## 【0116】

酸分解性樹脂としては、前記一般式(IV)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D1)が好ましい。一般式(IV)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D1)は、解像力及び感度が向上する点から好ましい。

20

## 【0117】

一般式(IV)中、Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。

20

## 【0118】

一般式(IV)のL及びZにおける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、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1~20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

30

## 【0119】

L及びZのアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。

## 【0120】

置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

40

## 【0121】

これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキ

50

シルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0122】

アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシリフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。

アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。

上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

10

【0123】

一般式(IV)におけるL及びZのアラルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げることができる。

アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げができる。LまたはZとしてのアラルキル基が有しうる置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

20

【0124】

上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシリ基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0125】

LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0126】

上記樹脂中の一般式(IV)で表される繰り返し単位と一般式(V)で表される繰り返し単位との比率は、好ましくは1/99～60/40であり、より好ましくは5/95～50/50であり、更に好ましくは10/90～40/60である。

30

【0127】

一般式(IV)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂(D1)は、他のモノマーから誘導される繰り返し単位を有していてよい。

他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げができるが、これらに限定されるものではない。

一般式(IV)及び一般式(V)の繰り返し単位と他のモノマーの繰り返し単位との比率は、モル比で、[(IV)+(V)]/[他のモノマー成分]=100/0～50/50、好ましくは100/0～60/40、更に好ましくは100/0～70/30である。

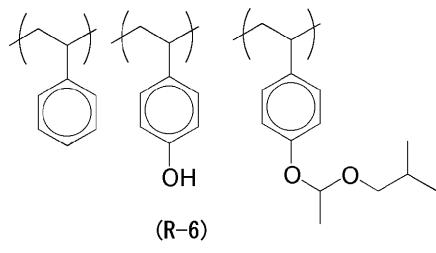
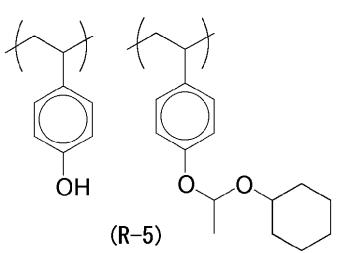
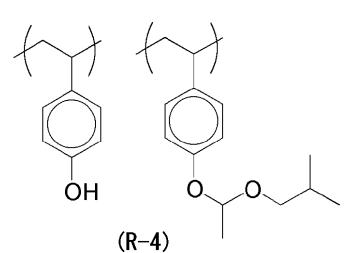
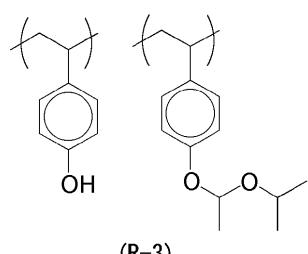
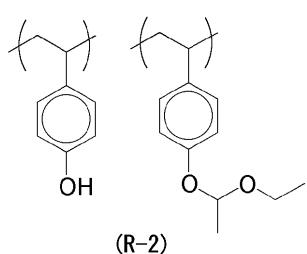
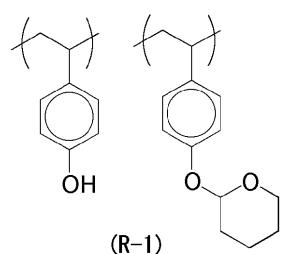
40

【0128】

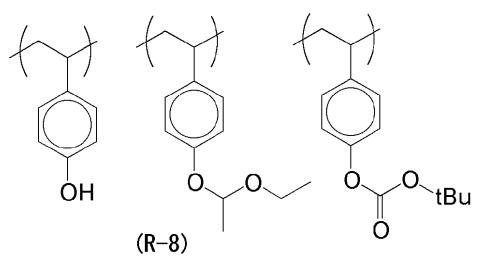
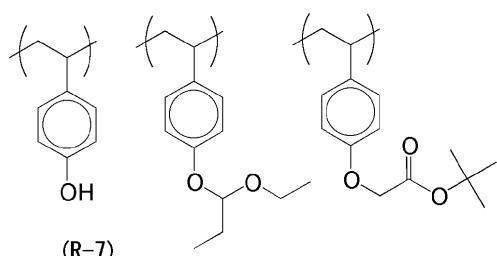
以下、一般式(IV)で表される繰り返し単位及び一般式(V)で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂(D1)の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0129】

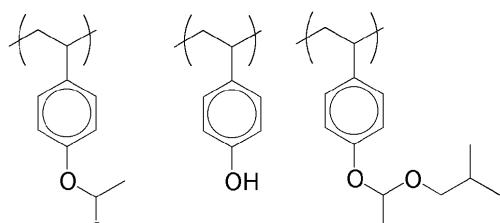
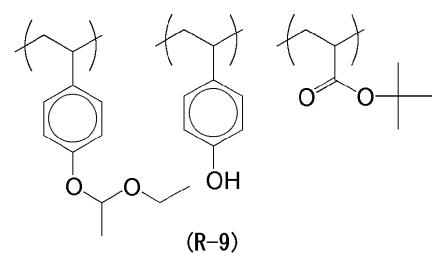
【化41】



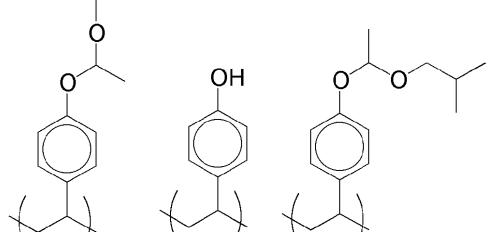
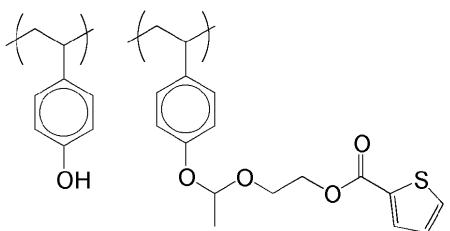
10



20



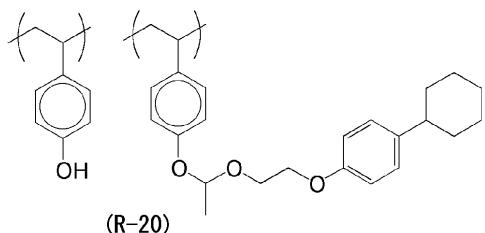
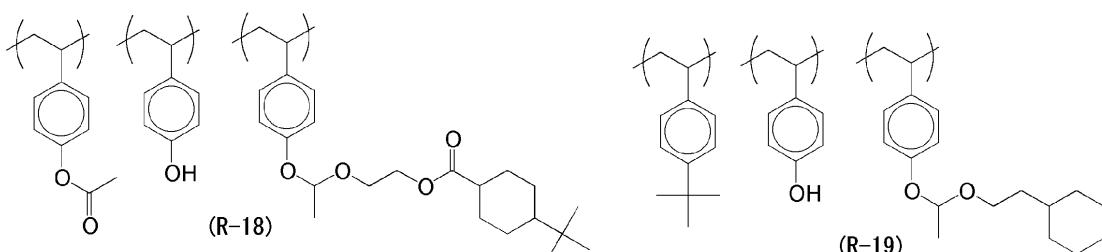
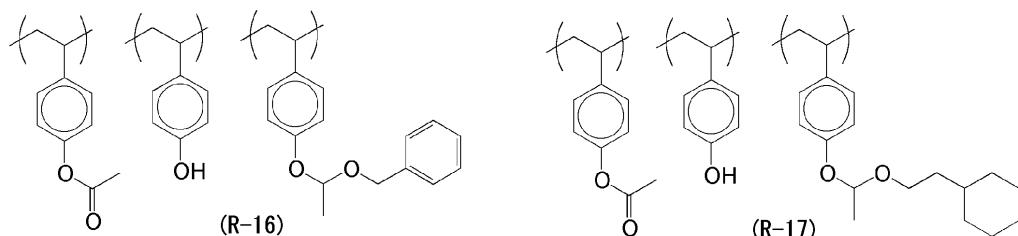
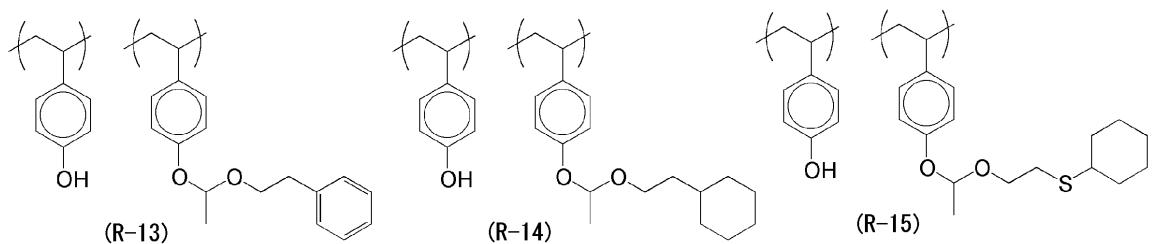
30



40

【 0 1 3 0 】

【 化 4 2 】



## 【0131】

30

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

## 【0132】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、B/(B+S)で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。

## 【0133】

本発明のポジ型レジスト組成物にArFエキシマレーザー光を照射する場合に、酸分解性樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

40

## 【0134】

本発明のポジ型レジスト組成物にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光を照射する場合に、酸分解性樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノ-ル基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノ-ル基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

## 【0135】

50

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。即ち、重量平均分子量は、耐熱性やドライエッティング耐性の点から1,000以上が好ましく、現像性、粘度の点から200,000以下が好ましい。

【0136】

本発明のポジ型レジスト組成物において、酸分解性樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0137】

[5](C)酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤

10

本発明のネガ型レジスト組成物には、アルカリ可溶性樹脂とともに酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤(以下、「架橋剤」ともいう)を使用する。ここでは公知の架橋剤を有効に使用することができる。

好ましくは、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

【0138】

更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

20

【0139】

具体的には、架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、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。

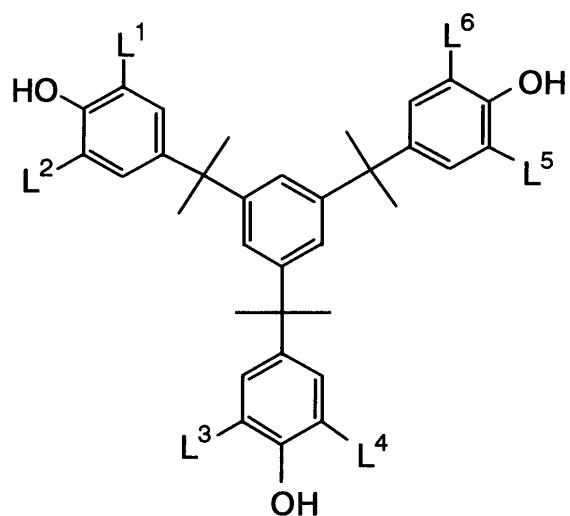
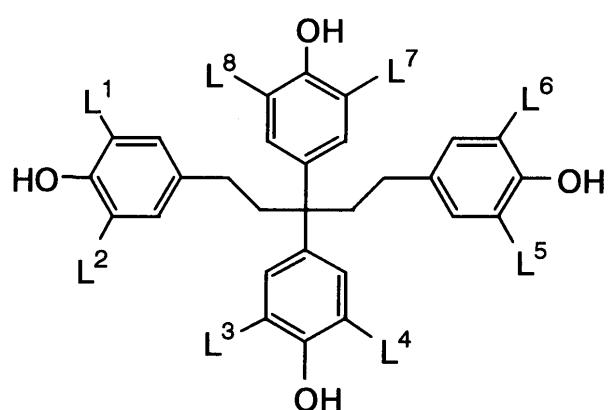
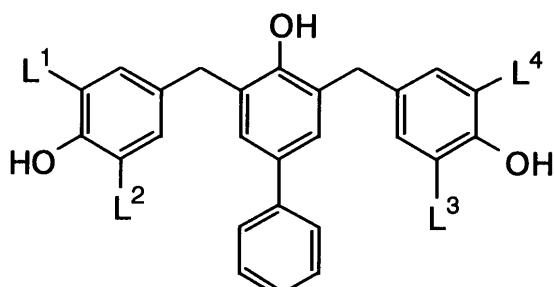
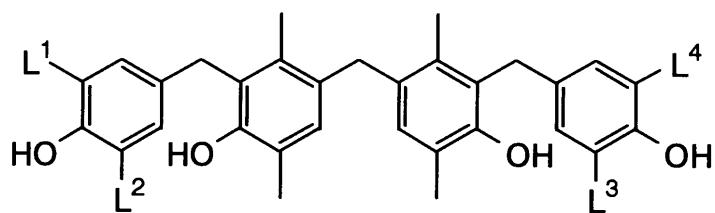
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-ブロポキシメチル基、i-ブロボキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

30

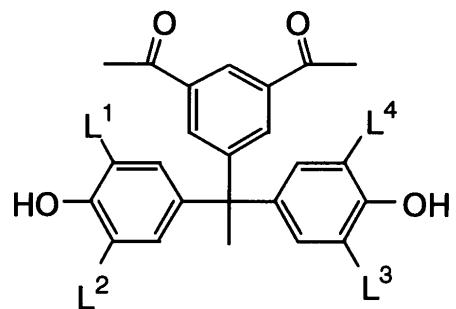
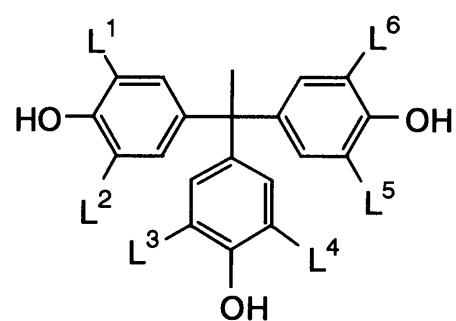
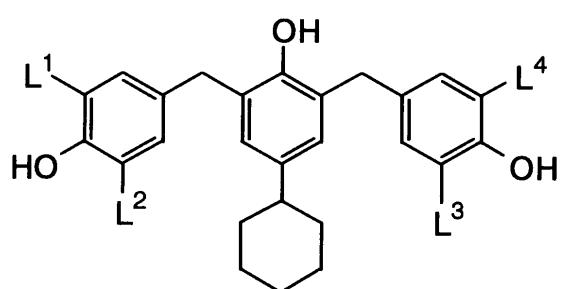
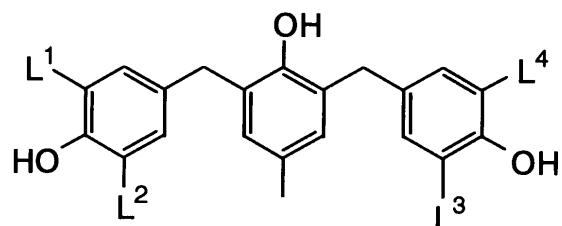
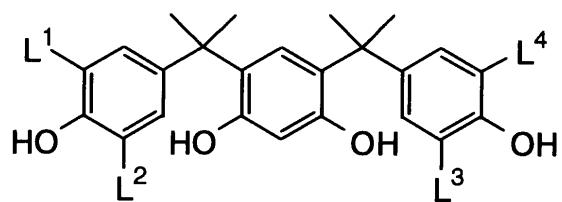
これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0140】

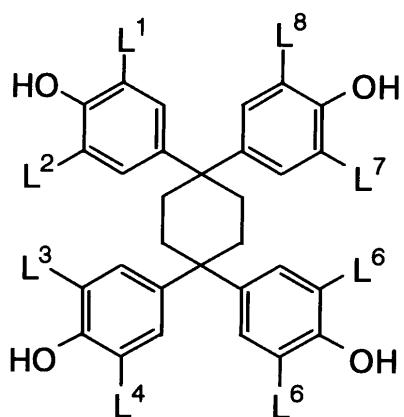
【化43】



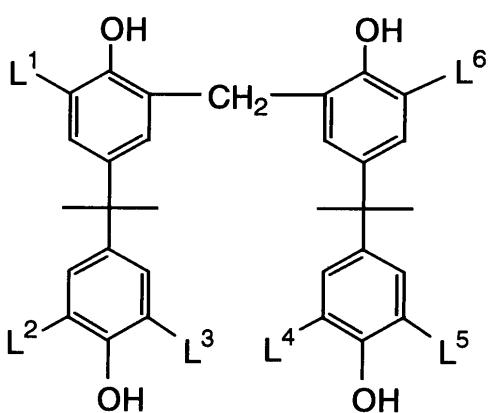
【0 1 4 1】  
【化 4 4】



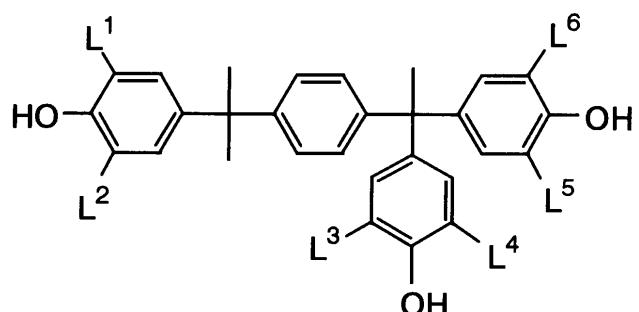
【0 1 4 2】  
【化45】



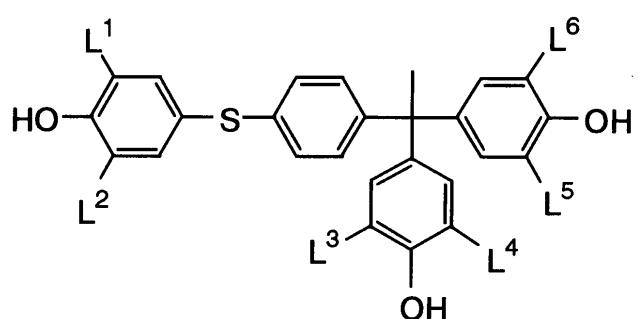
10



20

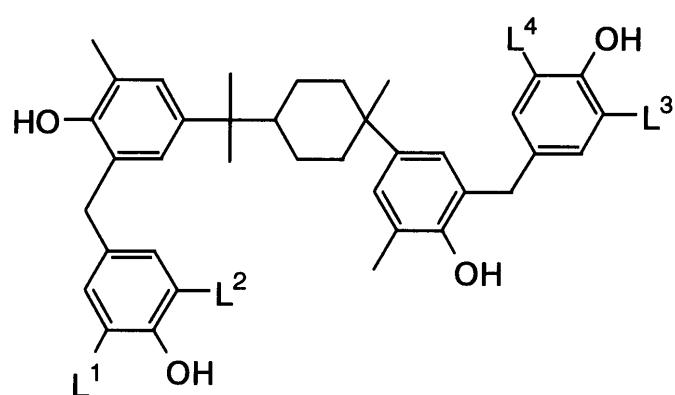
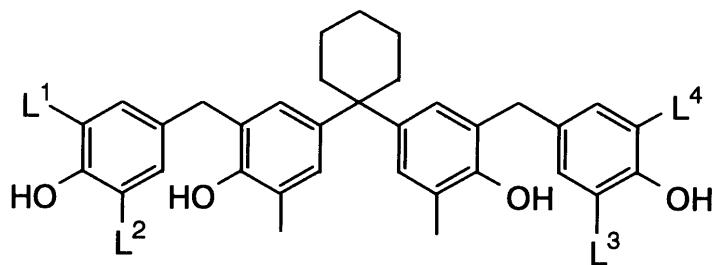


30



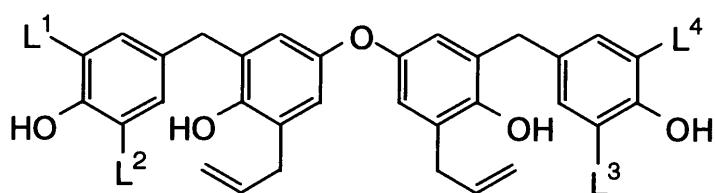
40

【 0 1 4 3 】  
 【 化 4 6 】

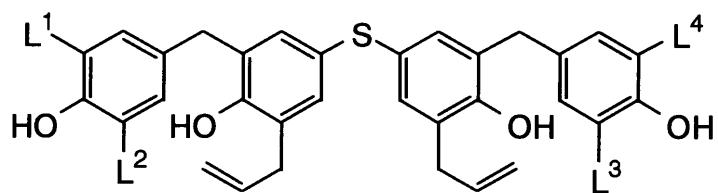


10

20

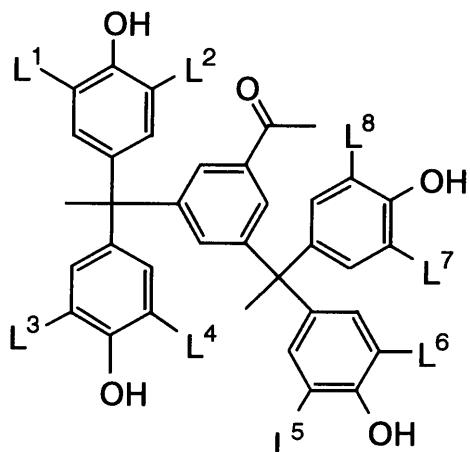
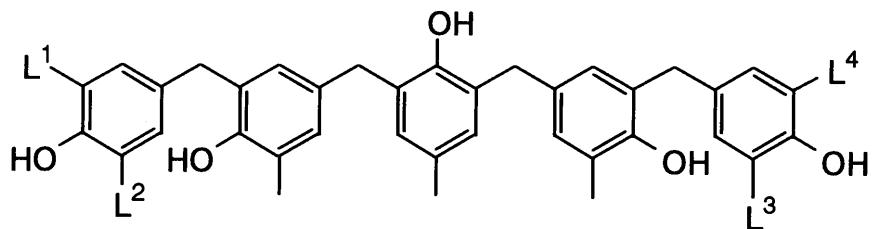


30

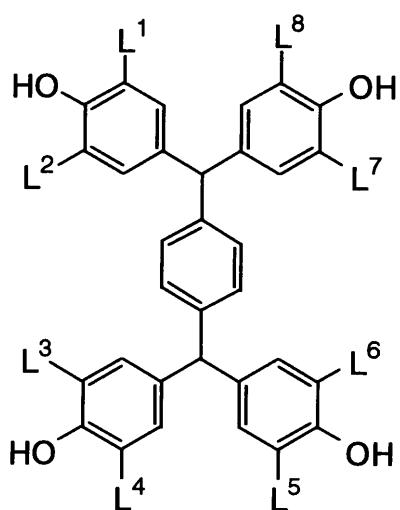


【 0 1 4 4 】

【 化 4 7 】



10



20

30

## 【0145】

(式中、L<sup>1</sup>～L<sup>8</sup>は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

40

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<sup>1</sup>～L<sup>8</sup>が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行なうことが好ましい。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。

## 【0146】

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

50

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

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

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

【 0 1 4 7 】

上記フェノール誘導体以外にも、下記の ( i ) 、 ( i i ) の化合物が架橋剤として使用できる。 10

( 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

( i i ) エポキシ化合物

【 0 1 4 8 】

架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3 ~ 6 5 質量 %、好ましくは 5 ~ 5 0 質量 % の添加量で用いられる。

【 0 1 4 9 】

本発明において、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 ) 、 ( i i ) を併用することもできる。 20

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 1 0 0 / 0 ~ 2 0 / 8 0 、好ましくは 9 0 / 1 0 ~ 4 0 / 6 0 、更に好ましくは 8 0 / 2 0 ~ 5 0 / 5 0 である。

【 0 1 5 0 】

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、歐州特許公開（以下、「E P - A」と記載する）第 0 , 1 3 3 , 2 1 6 号、西獨特許第 3 , 6 3 4 , 6 7 1 号、同第 3 , 7 1 1 , 2 6 4 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、E P - A 第 0 , 2 1 2 , 4 8 2 号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。 30

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。

【 0 1 5 1 】

( i i ) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール - ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第 4 , 0 2 6 , 7 0 5 号公報、英國特許第 1 , 5 3 9 , 1 9 2 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。 40

【 0 1 5 2 】

[ 6 ] 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する溶解阻止化合物  
酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）は、分子量 3 0 0 0 以下の化合物が好ましく、2 2 0 n m 以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996) に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基としては、酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明に係わるレジスト組成物を K r F エキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で 50

照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【0153】

溶解阻止化合物の添加量は、レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

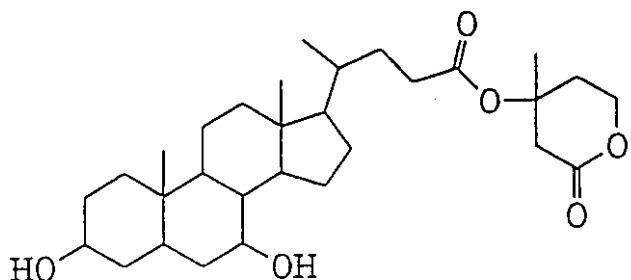
【0154】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

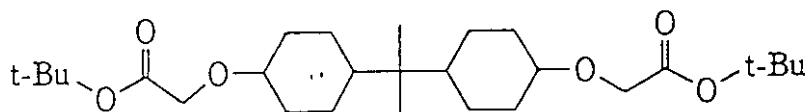
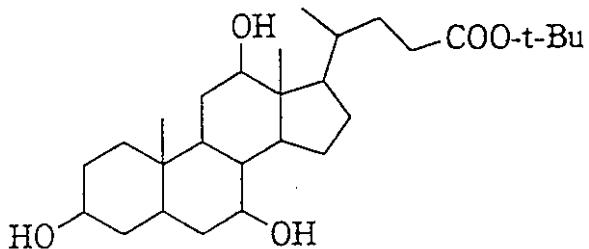
10

【0155】

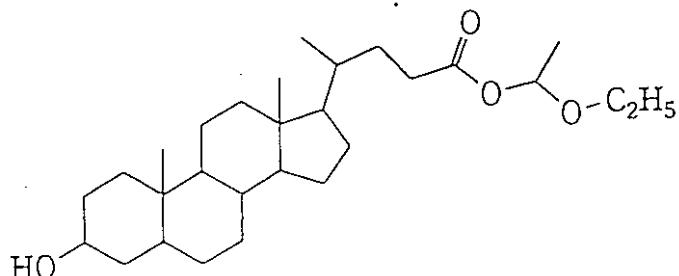
【化48】



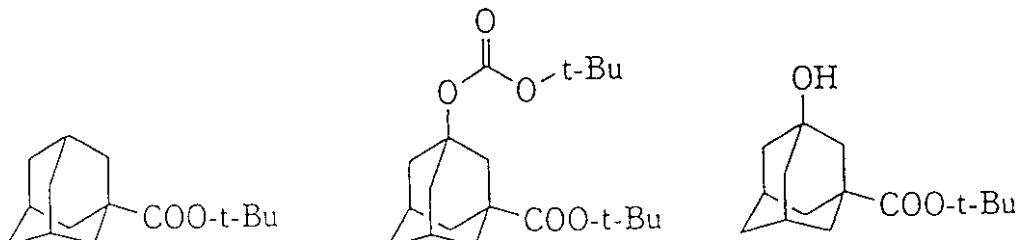
10



20



30



40

## 【0156】

[7] 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、さらに、含窒素塩基性化合物、染料、界面活性剤、可塑剤、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含有させることができる。

## 【0157】

[7-1] (F) 含窒素塩基性化合物

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

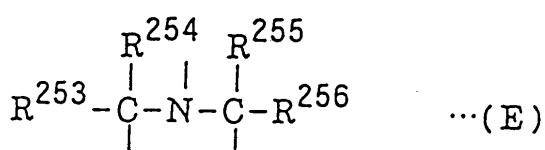
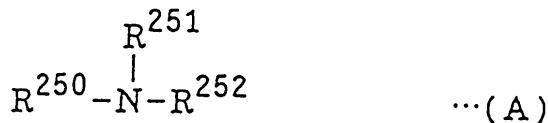
好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。式(B)

50

) ~ ( E ) は、環構造の一部であってもよい。

【 0 1 5 8 】

【化 4 9】



【 0 1 5 9 】

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。

【 0 1 6 0 】

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。

【 0 1 6 1 】

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

10

20

30

40

50

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、

【0162】

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。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。

【0163】

酸発生剤(A)と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤(A))/(含窒素塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。即ち、該モル比は、感度、解像力の点から2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りの抑制、解像力の点から300以下が好ましい。(酸発生剤(A))/(含窒素塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0164】

[7-2] 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。

【0165】

[7-3] 溶剤類

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

【0166】

[7-4] 界面活性剤類

上記溶剤に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオ

10

20

30

40

50

キシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

## 【0167】

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ EF 301, EF 303, EF 352 (新秋田化成(株)製)、メガファック F 171, F 173 (大日本インキ(株)製)、フロラード FC 430, FC 431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガード AG 710, サーフロン S-382, SC 101, SC 102, SC 103, SC 104, SC 105, SC 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、オルガノシロキサンポリマー KP 341 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロー No. 75, No. 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。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、2 質量部以下、好ましくは 1 質量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

## 【0168】

## [7-5] 可塑剤

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

## 【0169】

## [7-6] 光分解性塩基化合物

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

## 【0170】

## [7-7] 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平 4-151156 号、同 4-162040 号、同 5-197148 号、同 5-5995 号、同 6-194834 号、同 8-146608 号、同 10-83079 号、欧州特許 622682 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカルバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

## 【0171】

本発明のレジスト組成物は、基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.1 ~ 4.0  $\mu\text{m}$  が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0172】

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

## 【0173】

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

10

## 【0174】

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

20

## 【0175】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板等）上に、直接あるいは予めこれらの基板上に塗設した上記反射防止膜上に本発明のレジスト組成物を塗布し、次にエキシマレーザー光、電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、 rinsing、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで露光光源としては、電子線、X線、EUV光を露光光源とする装置が好適に用いられる。

## 【0176】

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

30

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

## 【0177】

40

## 【実施例】

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

尚、実施例21及び実施例37は、「参考例」と読み替えるものとする。

## 【0178】

<構成素材の合成>

## (1) 酸発生剤(A)

合成例1(酸発生剤(A-2)の合成)

塩化メチレン200ml中に、ヨードシルベンゼン17.6g(80mmol)を加え、攪拌した。得られた懸濁溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸14ml(160mmol)

50

1) を滴下し、3時間攪拌した。更に、ベンゼン6.24g(80mmol)を滴下し、2時間攪拌した。得られた沈殿物を濾過した後、エーテルで洗浄し、乾燥した。これにより、1,4-ビス[フェニル[(トリフルオロメタンスルホニル)オキシ]ヨード]ベンゼンを得た。

1,4-ビス[フェニル[(トリフルオロメタンスルホニル)オキシ]ヨード]ベンゼン31.6g(40mmol)、酢酸銅(II)360mg(2mmol)、ジフェニルスルフィド54.4ml(330mmol)を懸濁し、200で30分間攪拌した。これを室温になるまで冷まし、エーテルで洗浄、乾燥後、酸発生剤(A-2)を得た。

【0179】

(2) アルカリ可溶性樹脂

10

合成例1(アルカリ可溶性樹脂(29)の合成)

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

20

以下、同様にしてアルカリ可溶性樹脂を合成した。

【0180】

(3) 架橋剤

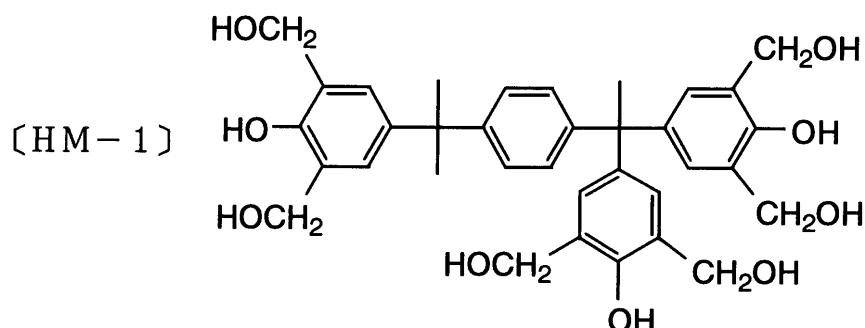
[HM-1]の合成

1-[(-メチル-)(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[(-)(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Triisp-P A)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体[HM-1]の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

30

【0181】

【化50】



【0182】

[MM-1]の合成

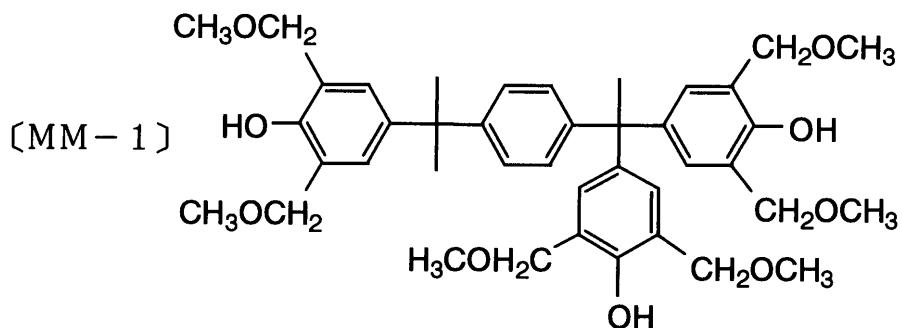
50

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体 [HM-1] 20 g を1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1m1を加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gをを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300m1を加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体 [MM-1] の白色固体22gを得た。純度は90%であった（液体クロマトグラフイー法）。

【0183】

【化51】

10



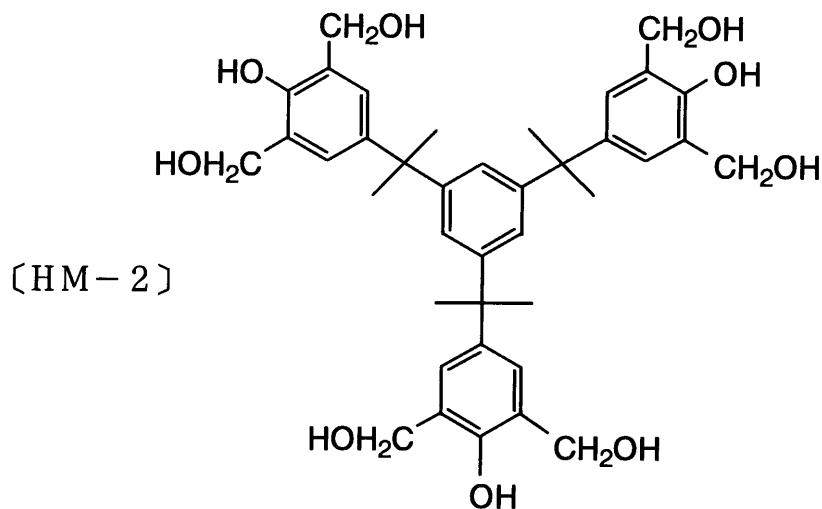
【0184】

20

さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0185】

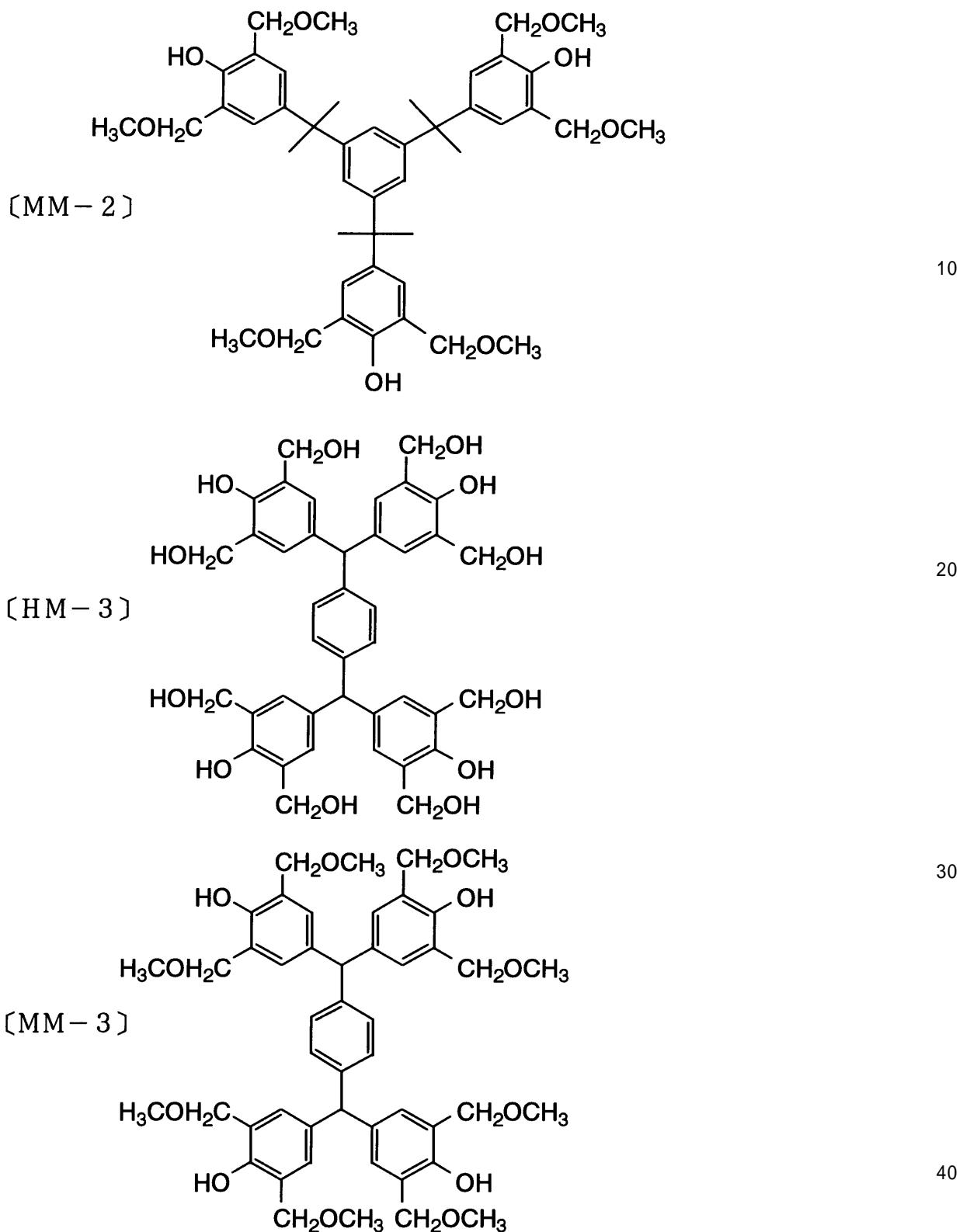
【化52】



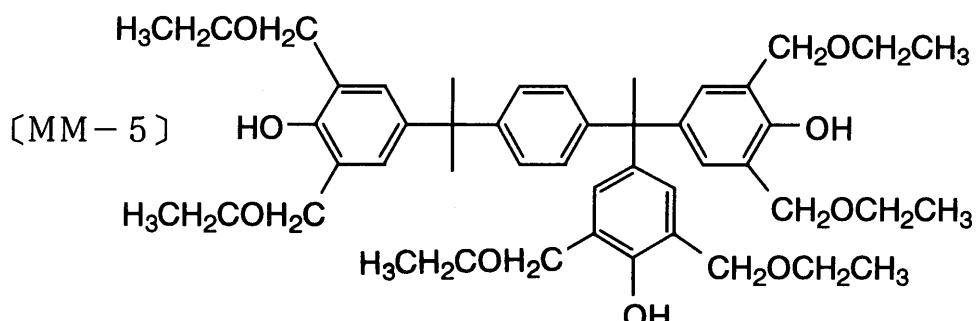
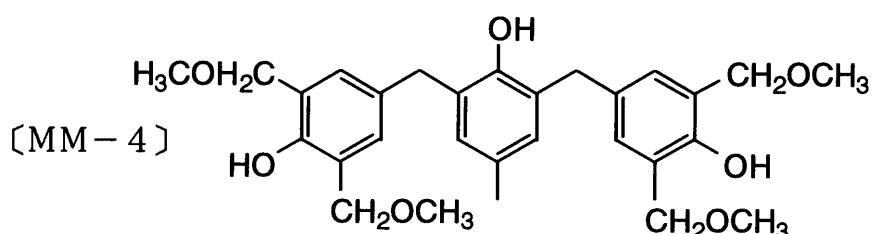
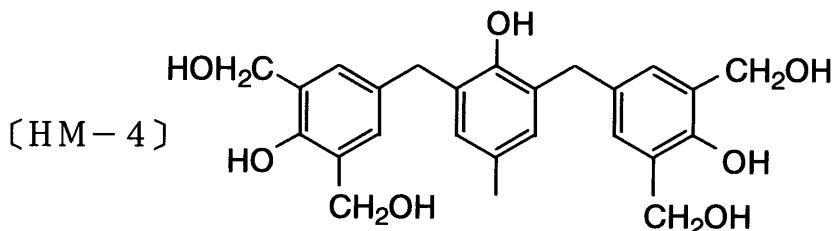
【0186】

【化53】

40



【 0 1 8 7 】  
【 化 5 4 】



## 【0188】

## (4) 酸分解性樹脂

## 合成例1 (酸分解性樹脂(R-20)の合成)

p-シクロヘキシルフェノール83.1g(0.5モル)を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムプロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。

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

## 【0189】

## 実施例1～25及び比較例1～4

下記表1～3に示すように、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤、含窒素塩基性化合物及び界面活性剤を溶剤に溶解させて溶液を調製し、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ネガ型レジスト溶液を得た。

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

## 【0190】

10

20

30

40

50

このレジスト膜に、電子線描画装置（日立製 H L 7 5 0、加速電圧 5 0 K e V）を用いて、照射を行った。照射後に、1 1 0 、9 0 秒間ホットプレート上で加熱し、2 . 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（T M A H）水溶液を用いて6 0 秒間浸漬した後、3 0 秒間、水でリノスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で、パタ - ンプロファイル、孤立性能について評価した。その結果を下記表4 ~ 5 に示す。

【 0 1 9 1 】

<パタ - ンプロファイル>

0 . 1 5  $\mu$  m (ライン : スペース = 1 : 1) を解像するときの最小露光量に於ける 0 . 1 5  $\mu$  m ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製 S - 4 3 0 0 ）を用いて観察した。

10

【 0 1 9 2 】

<孤立性能>

0 . 1 5  $\mu$  m (ライン : スペース = 1 : 1) を解像するときの最小露光量に於いて、孤立ラインパターン (ライン : スペース = 1 : 1 0) が解像する限界解像力を孤立性能とした。

【 0 1 9 3 】

【表 1 】

表 1

	アルカリ可溶性 樹脂 0.70g	酸発生剤	架橋剤	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 0.001g	溶剤 8.5g
実施例 1	(27) Mw=7500 x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	A-1 0.05g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 2	(1) Mw=11000 Mw/Mn=1.4	A-5 0.06g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 7.5g S-2 1.5g
実施例 3	(29) Mw=9200 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	A-3 0.06g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 4	(2) Mw=6000 Mw/Mn=1.12	A-4 0.07g	MM-2 0.20g	OE-2 0.002g	W-1	S-1 5.0g S-2 3.5g
実施例 5	(93) Mw=9000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.12	A-2 0.06g	MM-1 0.20g	OE-3 0.002g	—	S-1 8.5g
実施例 6	(94) Mw=12000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.0	A-6 0.04g	MM-3 0.25g	OE-3 0.002g	W-2	S-2 8.5g
実施例 7	(96) Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.2	A-7 0.05g	MM-4 0.30g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 8	(15) Mw=12800 Mw/Mn=1.8	A-9 0.07g	MM-1 0.30g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 9	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	A-13 0.05g	MM-1 0.25g	OE-2 0.002g	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 10	(2) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	A-6 0.04g	MM-1 0.25g	OE-4 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 11	(25) Mw=7800 x/y=80/20 Mw/Mn=1.9	A-1 0.06g	CL-1 0.25g	OE-4 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 12	(31) Mw=10500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.7	A-19 0.09g	MM-1 0.25g	OE-4 0.002g	W-1	S-1 2.0g S-2 6.5g

10

20

30

40

【0194】

【表2】

表2

	アルカリ可溶性 樹脂 0.70g	酸発生剤	架橋剤	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 0.001g	溶剤 8.5g	
実施例 13	(32) Mw=7500 x/y=95/5 Mw/Mn=2.0	A-16 0.07g	CL-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g	10
実施例 14	(33) Mw=4500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.6	A-15 0.05g	CL-1 0.25g	OE-2 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 15	(39) Mw=8000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.8	A-17 0.04g	MM-4 0.30g	OE-3 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 16	(28) Mw=13500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.5	A-1 0.04g	MM-4 0.30g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g	
実施例 17	(60) Mw=9500 x/y/z=90/5/5 Mw/Mn=2.0	A-1 0.07g	MM-1 0.20g	OE-3 0.002g	W-1	S-1 8.0g S-2 0.5g	20
実施例 18	(41) Mw=6000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.35	A-9 0.10g	MM-3 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 19	(93) Mw=9000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.6	A-19 0.07g	MM-2 0.20g	OE-2 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 20	(97) Mw=6800 Mw/Mn=2.2	A-8 0.04g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.0g S-2 0.5g	30
実施例 21	(1) Mw=1000 Mw/Mn=1.2	A-20 0.06g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g	
実施例 22	(95) Mw=6500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.9	A-2 0.05g	MM-1 0.25g	OE-2 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 23	(25) Mw=7800 x/y=80/20 Mw/Mn=1.9	A-1 0.03g	CL-1 0.25g	OE-4 0.002g	W-1	S-1 8.5g	40
実施例 24	(95) Mw=6500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.9	A-2 0.15g	MM-1 0.25g	OE-2 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g	
実施例 25	(97) Mw=6800 Mw/Mn=2.2	A-8 0.04g	MM-1 0.25g	—	W-2	S-1 8.0g S-2 0.5g	

【 0 1 9 5 】

【表3】

表3

	アルカリ可溶性 樹脂 0.70g	酸発生剤	架橋剤	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 0.001g	溶剤 8.5g
比較例 1	(29) Mw=9200 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	Z5 0.07g	MM-1 0.25g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
比較例 2	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	Z9 0.06g	MM-1 0.25g	OE-2 0.002 g	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g
比較例 3	(2) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	Z17 0.06 g	MM-1 0.25g	—	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g
比較例 4	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	Z9 0.05g Z10 0.02g	MM-1 0.25g	—	W-1	S-1 7.0g S-2 1.5g

## 【0196】

表中の略号は、以下の通りである。

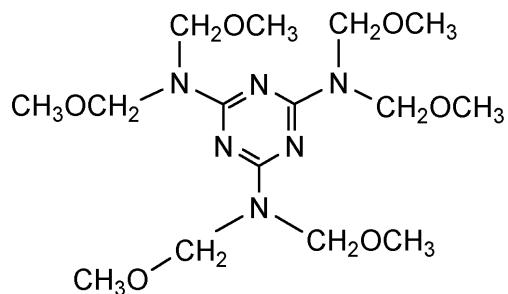
架橋剤 CL-1 の構造を以下に示す。

## 【0197】

## 【化55】

(架橋剤)

CL-1:



## 【0198】

含窒素塩基性化合物（いずれも東京化成（株）製）は、以下の通りである。

OE-1: 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン

OE-2: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

OE-3: 4-ジメチルアミノピリジン

OE-4: トリ-n-ブチルアミン

## 【0199】

界面活性剤は、以下の通りである。

W-1: メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）

W-2: シロキサンポリマーKP341（信越化学（株）製）

## 【0200】

溶剤は、以下の通りである。

S-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル

## 【0201】

## 【表4】

10

20

30

40

50

表4

	パターンプロファイル	孤立ラインパターン (ライン:スペース=1:10) 解像度 ( $\mu$ m)
実施例 1	矩形	0.050
実施例 2	矩形	0.050
実施例 3	矩形	0.050
実施例 4	矩形	0.050
実施例 5	矩形	0.055
実施例 6	矩形	0.050
実施例 7	矩形	0.050
実施例 8	矩形	0.050
実施例 9	矩形	0.050
実施例 10	矩形	0.050
実施例 11	矩形	0.055
実施例 12	矩形	0.050
実施例 13	矩形	0.050
実施例 14	矩形	0.050
実施例 15	矩形	0.050
実施例 16	矩形	0.050
実施例 17	矩形	0.050
実施例 18	矩形	0.050
実施例 19	矩形	0.050
実施例 20	矩形	0.050
実施例 21	矩形	0.050
実施例 22	矩形	0.050
実施例 23	やや裾引き	0.060
実施例 24	逆テーパー	0.060
実施例 25	矩形	0.070

【0202】

【表5】

表5

	パターンプロファイル	孤立ラインパターン (ライン:スペース=1:10) 解像度 ( $\mu$ m)
比較例 1	ラウンドトップ	0.100
比較例 2	ラウンドトップ	0.105
比較例 3	ラウンドトップ+裾引き	0.180
比較例 4	ラウンドトップ+裾引き	0.180

10

20

30

40

50

## 【0203】

表4～5から、本発明に係わるネガ型レジスト組成物は、パターンプロファイル、孤立性能に優れ、良好な性能を有していることがわかる。

## 【0204】

実施例26～40及び比較例5～8

下記表6～7に示すように、酸分解性樹脂、酸発生剤、含窒素塩基性化合物及び界面活性剤を溶剤に溶解させて溶液を調製し、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ポジ型レジスト溶液を得た。

得られたポジ型レジスト溶液を使用し、実施例1と同様にレジスト膜を形成し、パターンプロファイル、孤立性能を評価した。その結果を表8に示す。

10

## 【0205】

## 【表6】

表 6

	酸分解性樹脂 0.70g	酸発生剤	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 0.001g	溶剤 8.5g
実施例 26	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	A-5 0.06g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 27	R-24 Mw=9000 x/y/z=70/25/5 Mw/Mn=1.51	A-4 0.05g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 7.5g S-2 1.5g
実施例 28	R-17 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=2.05	A-3 0.05g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 29	R-13 Mw=6000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.10	A-5 0.07g	OE-4 0.002g	W-1	S-1 5.0g S-2 3.5g
実施例 30	R-2 Mw=9000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.23	A-2 0.06g	OE-3 0.002g	—	S-1 8.5g
実施例 31	R-8 Mw=12000 x/y/z=70/20/10 Mw/Mn=1.13	A-6 0.05g	OE-3 0.002g	W-2	S-2 8.5g
実施例 32	R-20 Mw=7000 x/y=85/15 Mw/Mn=2.2	A-1 0.05g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 33	R-21 Mw=7000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.13	A-1 0.10g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 7.0g S-2 1.5g
実施例 34	R-22 Mw=4000 x/y=70/30 Mw/Mn=2.50	A-19 0.06g	OE-2 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 35	R-14 Mw=5000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.15	A-4 0.05g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g
実施例 36	R-14 Mw=2500 x/y=59/41 Mw/Mn=1.15	A-2 0.06g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g
実施例 37	R-17 Mw=5000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.25	A-20 0.05g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 38	R-14 Mw=11000 x/y=91/9 Mw/Mn=1.30	A-2 0.06g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g
実施例 39	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	A-2 0.15g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g
実施例 40	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	A-8 0.04g	OE-1 0.002g	W-1	S-1 8.5g

10

20

30

40

【0206】

【表7】

表7

	酸分解性樹脂 0.70g	酸発生剤	含窒素 塩基性 化合物	界面 活性剤 0.001g	溶剤 8.5g
比較例 5	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	Z1 0.06g	OE-2 0.002g	W-1	S-1 8.5g
比較例 6	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	Z9 0.06g	OE-1 0.002g	W-2	S-1 8.5g
比較例 7	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	Z9 0.06g	—	W-1	S-1 8.5g
比較例 8	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	Z9 0.05g Z10 0.02g	—	W-1	S-1 8.5g

【0207】

表8

10

20

表8

	ハターンフローフィル	孤立抜けラインハターン (ライン:スペース=1:10) 解像度 ( $\mu$ m)
実施例26	矩形	0.060
実施例27	矩形	0.060
実施例28	矩形	0.050
実施例29	矩形	0.050
実施例30	矩形	0.050
実施例31	矩形	0.050
実施例32	矩形	0.050
実施例33	矩形	0.060
実施例34	矩形	0.060
実施例35	矩形	0.050
実施例36	やや逆ハターン	0.055
実施例37	やや裾引き	0.055
実施例38	やや裾引き	0.055
実施例39	逆ハターン	0.065
実施例40	やや裾引き	0.065
比較例5	やや裾引き	0.100
比較例6	やや裾引き	0.100
比較例7	裾引き	0.110
比較例8	裾引き	0.125

30

40

【0208】

50

表 8 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、パターンプロファイル、孤立性能が優れていることがわかる。

【 0 2 0 9 】

【発明の効果】

本発明により、活性光線又は放射線、特に電子線、X線、EUV光の照射によるパターン形成に関して、パターンプロファイル、孤立性能に優れたレジスト組成物を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平10-226658 (JP, A)

特開2003-195489 (JP, A)

Leuschner, R.; Guenther, E.; Falk, G.; Hammerschmidt, A.; Kragler, K.; Rangelow, I. W.; Zimmermann, J., Bilayer resist process for exposure with low-voltage electrons (STM-lithography), *Microelectronic Engineering*, 1996年 2月19日, (1996), 30(1-4), 447-450

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)