

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4352578号
(P4352578)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int. Cl.	F 1		
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G O 3 F	7/038	6 O 1
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F	7/004	5 O 1
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L	21/30	5 O 2 R

請求項の数 3 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2000-142750 (P2000-142750)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成12年5月16日(2000.5.16)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2001-324811 (P2001-324811A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成13年11月22日(2001.11.22)	(74) 代理人	100100985
審査請求日	平成18年10月23日(2006.10.23)		弁理士 福沢 俊明
		(72) 発明者	甲斐 敏之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内
		(72) 発明者	大田 芳久
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、非置換または置換の他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位とを有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) -ヒドロキシイソプロピル基および/または -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体を有する化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

(A) アルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、スチレンおよび炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基あるいはハロゲン原子により置換されたスチレン誘導体の群から選ばれる他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位とを有する樹脂であることを特徴とする、請求項1記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

さらに、(C) -ヒドロキシイソプロピル基および/または -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体を有する化合物以外の架橋剤を含有することを特徴とする、請求項1または請求項2記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ネガ型感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に好適な化学増幅型ネガ型レジストとして有用なネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅0.25 μm 以下の微細加工を安定的に行なうことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストについても、0.25 μm 以下の微細なレジストパターンを高精度に形成できることが求められており、その観点から、より波長の短い放射線を利用したリソグラフィが検討されている。

10

このような短波長の放射線としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm）およびArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が用いられており、近年、これらの放射線に対応できる種々のレジストが検討されている。そのようなレジストのうち特に注目されているものに、放射線の照射（以下、「露光」という。）によって酸が発生し、この酸の触媒作用により現像液に対する溶解性が変化する反応を利用する「化学増幅型レジスト」がある。

【0003】

20

ところで、レジストを用いて実際に集積回路を製造する際には、通常、感放射線性成分、被膜形成性成分等のレジスト構成成分を溶剤に溶解してレジスト溶液を調製し、該レジスト溶液を加工に供される基板上に塗布して、レジスト被膜を形成させたのち、該レジスト被膜に、所定のマスクを介して露光し、現像することにより、微細加工に適したレジストパターンを形成している。その際、パターン断面形状が微細加工の精度に重大な影響を与え、矩形の形状が好ましいとされている。

化学増幅型ネガ型レジストでは、露光部で例えば架橋反応を生起させることにより、現像液への溶解速度を低下させて、レジストパターンを形成しているが、従来の化学増幅型ネガ型レジストは、現像液に対する露光部と非露光部との間の溶解速度のコントラストが充分でないため、解像度が低く、またパターンの頭部形状が矩形にならず丸くなるという欠点がある。さらに、露光部における現像液に対する溶解速度の低下も十分でなく、レジストパターンが現像液により膨潤したり、蛇行したりする不都合もあった。

30

【0004】

前述したような従来の化学増幅型ネガ型レジストの問題を解決するものとして、特開平1-293339号公報および特開平2-15270号公報には、グリコールウリル樹脂等のアミノ樹脂を架橋剤とする化学増幅型ネガ型レジスト組成物が、特開平5-34922号公報には、部分水素添加フェノール樹脂と単核体比率を規定したグリコールウリル樹脂架橋剤とを含有する化学増幅型ネガ型レジスト組成物が、また特開平6-301200号公報には、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物からなる架橋剤を使用した化学増幅型ネガ型レジスト組成物がそれぞれ開示されている。しかしながら、これらのレジスト組成物では、線幅0.25 μm 以下の微細なレジストパターンを満足できるレベルで形成することが困難であった。

40

さらに近年、特に解像度を改善した化学増幅型ネガ型レジスト組成物として、アルカリ可溶性樹脂の分散度や低分子量成分の量等を規定した組成物が、特開平7-120924号公報、特開平7-311463号公報、特開平8-44061号公報、特開平8-292559号公報等に提案されている。しかしながら、これらのレジスト組成物も、通常のネガ型レジストの特性として重要な解像度、パターン形状およびフォーカス余裕度の面で未だ満足できない。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

50

本発明の課題は、通常濃度のアルカリ現像液に適用でき、通常のライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）において、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、かつフォーカス余裕度にも優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂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】

本発明によると、前記課題は、

(A) フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、非置換または置換の他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位とを有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) -

10

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における(A)成分は、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物(以下、「フェノール性不飽和化合物」という。)の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、非置換または置換の他のスチレン系化合物(以下、単に「他のスチレン系化合物」という。)の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位とを有するアルカリ可溶性樹脂(以下、「

20

樹脂(A)」という。)からなる。樹脂(A)において、フェノール性不飽和化合物としては、例えば、o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等を挙げることができる。これらのフェノール性不飽和化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0008】

他のスチレン系化合物における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-

30

【0009】

他のスチレン系化合物の具体例としては、スチレンのほか、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン誘導体類；p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-n-プロボキシスチレン、p-i-プロボキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン等のアルコキシル基で置換されたスチレン誘導体類；p-

40

フルオロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン誘導体類を挙げることができる。

【0010】

樹脂(A)は、さらに、フェノール性不飽和化合物および他のスチレン系化合物以外の重合性不飽和化合物(以下、単に「他の不飽和化合物」という。)の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を有することができる。

他の不飽和化合物としては、例えば、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-

50

ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の他の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0011】

(メタ)アクロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-クロロメチルアクリロニトリル、シアン化ピリデン等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド化合物；

(メタ)アクリル酸、けい皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；

マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド類；

N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物

等を挙げることができる。

これらの他の不飽和化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0012】

樹脂(A)の具体例としては、例えば、

p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/-メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-n-プロポキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-n-ブトキシスチレン共重合体等のビニルフェノール/他のスチレン系化合物共重合体類；

p-イソプロペニルフェノール/スチレン共重合体、p-イソプロペニルフェノール/-メチルスチレン共重合体等のイソプロペニルフェノール/他のスチレン系化合物共重合体類；

p-ビニルフェノール/スチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート共重合体等のビニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体類；

p-ビニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリロニトリル共重合体、p-イソプロペニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリロニトリル共重合体等のフェノール性不飽和化合物/スチレン/不飽和ニトリル化合物共重合体類

等を挙げることができる。

【0013】

これらの樹脂(A)のうち、特に、p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/-メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体等が好ましい。

【0014】

樹脂(A)において、フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率は、通常、50~95モル%、好ましくは60~90モル%、特に好ましくは70~85モル%である。この場合、フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率が50モル%未満では、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下し、レジストとしての現像性、解像度

10

20

30

40

50

等が損なわれる傾向があり、一方95モル%を超えると、アルカリ現像液による膨潤が起こりやすくなって、パターン形状が損なわれたり、パターン欠陥が発生したりするおそれがある。

また、樹脂(A)が他の不飽和化合物に由来する繰返し単位を有する場合、他の繰返し単位の含有率は、当該繰返し単位の種類により異なるが、通常、50モル%未満である。

【0015】

樹脂(A)の製造法としては、例えば、

(i) フェノール性不飽和化合物のフェノール性水酸基を保護したモノマー、例えば、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-アセトキシスチレン、p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン等と、他のスチレン系化合物とを、場合により他の不飽和化合物の存在下で、付加重合させたのち、酸触媒または塩基性触媒の存在下で、保護基を加水分解反応により脱離させる方法；

(ii) フェノール性不飽和化合物と他のスチレン系化合物とを、場合により他の不飽和化合物の存在下で、付加重合させる方法

等を挙げることができるが、(i)の方法が好ましい。

【0016】

前記付加重合は、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができるが、アニオン重合またはカチオン重合による方法が、得られる共重合体の分散度を小さくできる点で好ましい。

また、(i)の方法に使用される酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができ、塩基性触媒としては、例えば、トリアルキルアミン等の有機塩基や、水酸化ナトリウム等の無機塩基を挙げることができる。

【0017】

樹脂(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)が2,000~20,000、好ましくは3,000~10,000であり、かつMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)で定義される分散度が1.8以下、好ましくは1.3以下であることが望ましい。この場合、樹脂(A)のMwが2,000未満では、組成物の製膜性、レジストとしての感度等が低下する傾向があり、一方20,000を超えると、レジストとしての現像性、解像度等が低下する傾向があり、また分散度が1.8を超えると、レジストとしての解像度等が低下する傾向がある。

本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0018】

(B)成分

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

酸発生剤(B)としては、例えば、1 オニウム塩化合物、2 スルホンイミド化合物、3 ジアゾメタン化合物、4 ジスルホニルメタン化合物、5 ハロゲン含有化合物、6 スルホン化合物、7 スルホン酸エステル化合物等を挙げることができる。

以下に、これらの酸発生剤(B)の例を示す。

【0019】

1 オニウム塩：

オニウム塩としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができ、これらのうち、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が好ましい。

前記スルホニウム塩の具体例としては、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム

10

20

30

40

50

ート、ジフェニル - 4 - t - ブトキシフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタン
スルホネート、ジフェニル - 4 - t - ブトキシフェニルスルホニウム p - トルエンスルホ
ネート、ジフェニル - 4 - t - ブトキシフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネ
ート、

ビス (4 - フルオロフェニル) - フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート
、ビス (4 - フルオロフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメ
タンスルホネート、ビス (4 - フルオロフェニル) - 4 - メトキシフェニルスルホニウム
トリフルオロメタンスルホネート、

ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ
ート、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフル
オロメタンスルホネート、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メトキシフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【 0 0 2 3 】

ビス (4 - メトキシフェニル) ・ フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ
ート、ビス (4 - メトキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフル
オロメタンスルホネート、ビス (4 - メトキシフェニル) - 4 - メトキシフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリス (4 - フルオロフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス
(4 - ヒドロキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリス (4 - メトキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス
(4 - メトキシフェニル) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリス
(4 - メトキシフェニル) パーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリス (4 - メ
トキシフェニル) スルホニウム p - トルエンスルホネート、トリ (4 - メトキシフェニル)
スルホニウムベンゼンスルホネート、トリス (4 - メトキシフェニル) スルホニウム 10
- カンファースルホネート

等を挙げるることができる。

【 0 0 2 4 】

また、前記ヨードニウム塩の具体例としては、

ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4
- t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス (4
- t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス
(4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス (4 - t - ブ
チルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨ
ードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウ
ム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨ
ードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニ
ル) ヨードニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェ
ニル) ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、

【 0 0 2 5 】

ビス (3 , 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス
(3 , 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビ
ス (3 , 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネ
ート、ビス (3 , 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス (3
, 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス (3 , 4 - ジメチ
ルフェニル) ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス (3 , 4 - ジメチル
フェニル) ヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (3 , 4
- ジメチルフェニル) ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (3 , 4
- ジメチルフェニル) ヨードニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス (3
, 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジフェ
ニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフル
オロ

10

20

30

40

50

- n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p - トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、

【 0 0 2 6 】

4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウム p - トルエンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、

ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、

4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウム p - トルエンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、

【 0 0 2 7 】

ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4 - クロロフェニル)ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、

ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4 - トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム 10 - カンファースルホネート

等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

2 スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

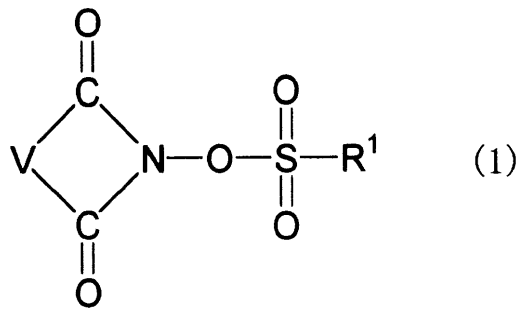
【化1】

10

20

30

40



〔式(1)において、Vはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

【0030】

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0031】

N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド

N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0032】

10

20

30

40

50

N - (n - オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (n - オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)フタルイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (p - トルエンズルホニルオキシ)ナフチルイミド、

10

【0033】

N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

20

N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

30

【0034】

N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

40

N - (ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0035】

50

N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

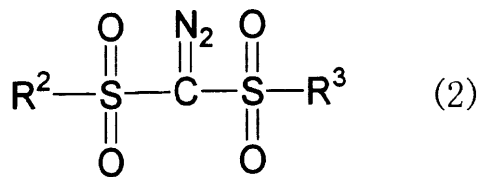
【 0 0 3 6 】

3 ジアゾメタン化合物：

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (2) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

【 化 2 】



〔 式 (2) において、R² および R³ は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す。 〕

【 0 0 3 8 】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、

ビス (トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 - メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 , 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 , 4 - ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - t - ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル・p - トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・1 , 1 - ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p - トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (3 , 3 - ジメチル - 1 , 5 - ジオキサスピロ [5 . 5] ドデカン - 8 - スルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 , 4 - ジオキサスピロ [4 . 5] デカン - 7 - スルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる

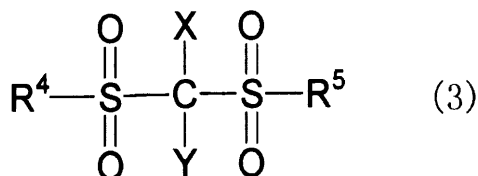
【 0 0 3 9 】

4 ジスルホニルメタン化合物：

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (3) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】



〔 式 (3) において、R⁴ および R⁵ は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪

10

20

30

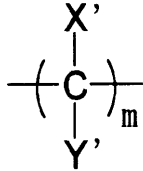
40

50

族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する他の1価の有機基を示し、XおよびYは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する他の1価の有機基を示し、かつXおよびYの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはXとYが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する炭素単環構造もしくは炭素多環構造を形成しているか、あるいはXとYが相互に連結して下記式

【0041】

【化4】



10

【0042】

(但し、X'およびY'は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したX'とY'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、mは2~10の整数である。) で表される基を形成している。]

20

【0043】

5 ハロゲン含有化合物：

ハロゲン化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、

トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、
、
、
-トリブロモメチルフェニルスルホン、2,2-ジメチル-3,3,3-トリブロモ-1-プロパノール、2,2-ビス(ブロモメチル)-1,3-プロパンジオール、2-(ブロモメチル)-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、ペンタエリトリールテトラブロマイド、ヘキサブロモ-n-ヘキサン類、ヘキサブロモ-n-ヘプタン類、ヘキサブロモシクロ-n-ドデカン類、テトラブロモ-o-クレゾール類、テトラブロモビスフェノールAビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)類、2,4-ジブロモ-2,4-ジメチル-3-ペンタノン等の臭素化合物；

30

ペンタエリトリールテトラクロライド、フェニル・ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニル・ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチル・ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等の塩素化合物；

ヘキサヨード-n-ヘキサン類、1,4-ジヨードベンゼン等のヨウ素化合物

等を挙げることができる。

40

【0044】

6 スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、
-ケトスルホン、
-スルホニルスルホン、これらの
-ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシル・フェニルスルホン、メシチル・フェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

7 スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げるこ

50

とができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガノールトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガノールトリス(メタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイン n -オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイン n -ドデカンスルホネート等を挙げることができる。

【0045】

これらの酸発生剤(B)のうち、1 オニウム塩化合物、2 スルホン酸イミド化合物が好ましく、さらに好ましくは1 オニウム塩化合物である。

10

本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0046】

本発明において、酸発生剤(B)の使用量は、樹脂(A)100重量部当り、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~12重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、レジストとしてのパターン断面形状が低下する傾向がある。

【0047】

(C)成分

20

本発明における(C)成分は、 α -ヒドロキシイソプロピル基および/または β -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体を有する化合物(以下、「化合物(C)」という。)からなる。ここで、「 α -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体」とは、 α -ヒドロキシイソプロピル基中の水酸基が、酸の作用により解離する酸解離性基で保護された基を意味する。

このような化合物(C)は、酸(例えば露光により発生した酸)の存在下で、樹脂(A)に例えば架橋反応を生起させ、その結果該樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する作用を示す成分である。

以下では、 α -ヒドロキシイソプロピル基のみを有する化合物を、「3級アルコール化合物(C1)」といい、 β -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体のみを有する化合物を、「酸解離性化合物(C2)」といい、さらに α -ヒドロキシイソプロピル基と β -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体との両方を有する化合物を、「3級アルコール誘導体(C3)」という。

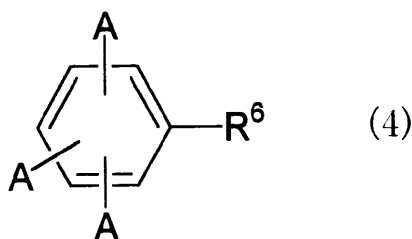
30

3級アルコール化合物(C1)としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物(以下、「ベンゼン系化合物(4)」という。)、下記一般式(5)で表される化合物(以下、「ジフェニル系化合物(5)」という。)、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「ナフタレン系化合物(6)」という。)、下記一般式(7)で表される化合物(以下、「フラン系化合物(7)」という。)等を挙げることができる。

【0048】

【化5】

40



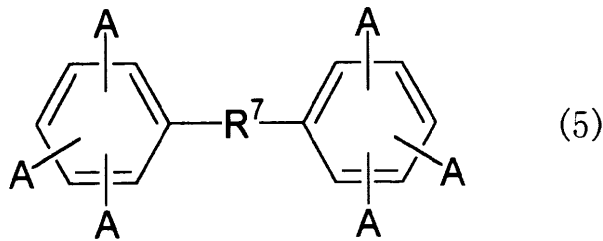
(一般式(4)において、各Aは相互に独立に α -ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を示し、かつ少なくとも1個のAが α -ヒドロキシイソプロピル基であり、R⁶は水

50

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

【 0 0 4 9 】

【化 6】

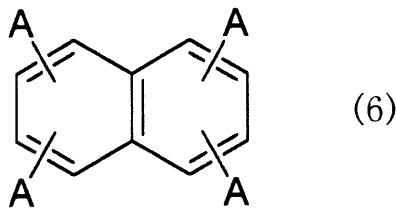


10

〔一般式(5)において、各 A は相互に独立に - ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を示し、かつ少なくとも 1 個の A が - ヒドロキシイソプロピル基であり、R⁷ は単結合、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、- O -、- CO - または - COO - を示す。〕

【 0 0 5 0 】

【化 7】

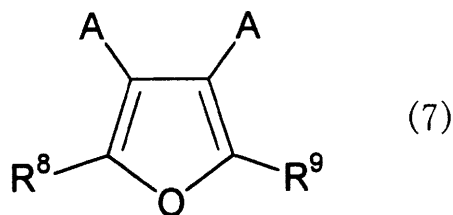


20

〔一般式(6)において、各 A は相互に独立に - ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を示し、かつ少なくとも 1 個の A が - ヒドロキシイソプロピル基である。〕

【 0 0 5 1 】

【化 8】



30

〔一般式(7)において、各 A は相互に独立に - ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を示し、かつ少なくとも 1 個の A が - ヒドロキシイソプロピル基であり、R⁸ および R⁹ は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ~ 5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

40

【 0 0 5 2 】

3 級アルコール化合物 (C 1) のうち、ベンゼン系化合物 (4) の具体例としては、

- ヒドロキシイソプロピルベンゼン、1, 3 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 2, 4 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン等の - ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；

3 - - ヒドロキシイソプロピルフェノール、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェノール、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェノール、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェノール等の - ヒドロキシイソプロピルフェノール類；

【 0 0 5 3 】

50

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

【0054】

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

【0055】

また、ジフェニル系化合物(5)の具体例としては、

3 - - ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 3', 4, 6, - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 4', 6, - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル等の - ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；

【0056】

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

10

20

30

40

50

4, 4', 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン等の - ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類；

【0057】

3 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、4 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 3' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 4, 4', 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル等の - ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル類；

【0058】

3 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 3' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、4, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 4, 4', 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 3', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン等の - ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン類；

【0059】

3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸フェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸フェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、安息香酸2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、

【0060】

10

20

30

40

50

2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、

2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル等の - ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等を挙げることができる。

10

【0061】

また、ナフタレン系化合物(6)の具体例としては、

1 - (- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2 - (- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、

1, 3 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 6 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 7 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2, 6 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2, 7 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、

20

1, 3, 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 7 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 7 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 5, 7 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン

等を挙げることができる。

【0062】

さらに、フラン系化合物(7)の具体例としては、

30

3 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - メチル - 3 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - メチル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - エチル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - n - プロピル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - イソプロピル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - n - ブチル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - t - ブチル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2 - n - ペンチル - 4 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5 - ジメチル - 3 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5 - ジエチル - 3 - (- ヒドロキシイソプロピル)フラン、3, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5 - ジメチル - 3, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5 - ジエチル - 3, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フラン

40

等を挙げることができる。

【0063】

3級アルコール化合物(C1)は、通常、以下の 1、2 等の方法により合成することができる。

1 1, 3 - ジアセチルベンゼン等のアセチル基含有化合物に、 CH_3MgBr 等のグリニヤール試薬を反応させて、メチル化したのち、加水分解する方法。

2 1, 3 - ジイソプロピルベンゼン等のイソプロピル基含有化合物を酸素等で酸化して、過酸化物を生成させたのち、還元する方法。

【0064】

50

次に、酸解離性化合物（C2）としては、例えば、前記3級アルコール化合物（C1）の具体例として挙げた各化合物における全ての - ヒドロキシイソプロピル基中のヒドロキシル基の水素原子を1種以上の酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。酸解離性化合物（C2）は、酸（例えば露光により発生した酸）の存在下で、その酸解離性基の少なくとも一部が解離することによって、 - ヒドロキシイソプロピル基を生成し、それにより樹脂（A）に例えば架橋反応を生起させ、その結果該樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する作用を示すものである。

【0065】

次に、3級アルコール誘導体（C3）としては、例えば、前記3級アルコール化合物（C1）の具体例として挙げた各化合物における一部の - ヒドロキシイソプロピル基中のヒドロキシル基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。この場合、ヒドロキシル基中の水素原子の酸解離性基による置換は、置換後に遊離の - ヒドロキシイソプロピル基が1個以上残存する限りでは、3級アルコール化合物（C1）中の任意の位置および任意の組み合わせの - ヒドロキシイソプロピル基に対して行うことができる。

3級アルコール誘導体（C3）は、遊離の - ヒドロキシイソプロピル基を有するとともに、その酸解離性基が、酸（例えば露光により発生した酸）の存在下で解離して - ヒドロキシイソプロピル基を生成するものであり、酸（例えば露光により発生した酸）の存在下で、樹脂（A）に例えば架橋反応を生起させ、その結果該樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する作用を示すものである。

【0066】

酸解離性化合物（C2）および3級アルコール誘導体（C3）における酸解離性基としては、例えば、3級アルコール化合物（C1）における - ヒドロキシイソプロピル基中の酸素原子と共にアセタール基を形成する基（以下、「アセタール系酸解離性基」という。）、アシル基、1-分岐アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

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

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

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

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

【0067】

化合物（C）としては、遊離の - ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する化合物が好ましく、さらに好ましくは、3級アルコール化合物（C1）として、 - ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有するベンゼン系化合物（4）、ジフェニル系化合物（5）のうち - ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する - ヒドロキシイソプロピルピフェニル類、 - ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有するナフタレン系化合物（6）であり、また3級アルコール誘導体（C3）として、ベンゼン系化合物（4）、 - ヒドロキシイソプロピルピフェニル類あるいはナフタレン系化合物（6）中の一部の - ヒドロキシイソプロピル基の - ヒドロキシル基を酸解離性基で保護したもので、遊離の - ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する化合物であり、特に好ましくは、 - ヒドロキシイ

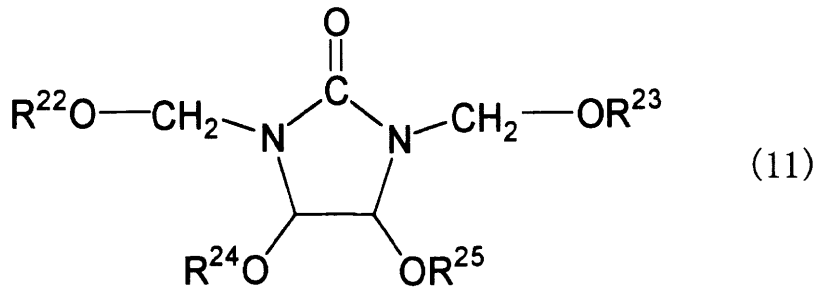
10

20

30

40

50



【 0 0 7 3 】

〔一般式(8)～(11)において、 $R^{10} \sim R^{25}$ は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【 0 0 7 4 】

前記N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物の具体例としては、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリル等を挙げることができる。

また、前記N-(アルコキシメチル)ウレア化合物の具体例としては、

N,N'-ジ(メトキシメチル)ウレア、N,N'-ジ(エトキシメチル)ウレア、N,N'-ジ(n-プロポキシメチル)ウレア、N,N'-ジ(i-プロポキシメチル)ウレア、N,N'-ジ(n-ブトキシメチル)ウレア、N,N'-ジ(t-ブトキシメチル)ウレア等を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

また、前記N-(アルコキシメチル)メラミン化合物の具体例としては、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(i-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(t-ブトキシメチル)メラミン等を挙げることができる。

また、前記N-(アルコキシメチル)エチレンウレア化合物の具体例としては、N,N-ジ(メトキシメチル)-4,5-ジ(メトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(エトキシメチル)-4,5-ジ(エトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(n-プロポキシメチル)-4,5-ジ(n-プロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(i-プロポキシメチル)-4,5-ジ(i-プロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(n-ブトキシメチル)-4,5-ジ(n-ブトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(t-ブトキシメチル)-4,5-ジ(t-ブトキシメチル)エチレンウレア等を挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

これらの他の架橋剤のうち、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物が好ましく、特に、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

前記他の架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 7 7 】

本発明において、化合物(C)と他の架橋剤との合計使用量は、樹脂(A)100重量部当り、通常、0.5～50重量部、好ましくは1～40重量部、さらに好ましくは2～30重量部である。この場合、前記合計使用量が0.5重量部未満では、樹脂(A)のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果が低下し、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行を来しやすくなる傾向があり、一方50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

10

20

30

40

50

また、他の架橋剤の使用割合は、レジストパターンを形成する際に使用される基板の種類等によって異なるが、化合物(C)と他の架橋剤との合計に対して、通常、95重量%以下である。

【0078】

その他の成分

酸拡散制御剤

本発明においては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を制御する作用などを有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして、解像性がさらに向上するとともに、露光後の引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

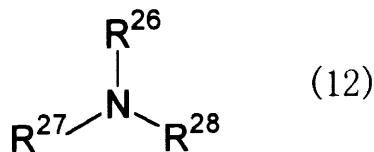
10

前記酸拡散制御剤としては、例えば、含窒素有機化合物や、露光により分解する塩基性化合物等を挙げることができる。

前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(12)

【0079】

【化13】



20

〔一般式(12)において、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの基はヒドロキシル基等の官能基で置換されていてもよい。〕

【0080】

で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

30

【0081】

含窒素化合物(I)としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、メチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチル、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、ジメチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

40

【0082】

含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメ

50

チルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2 - (3 - アミノフェニル) - 2 - (4 - アミノフェニル)プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、N - (2 - ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0083】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

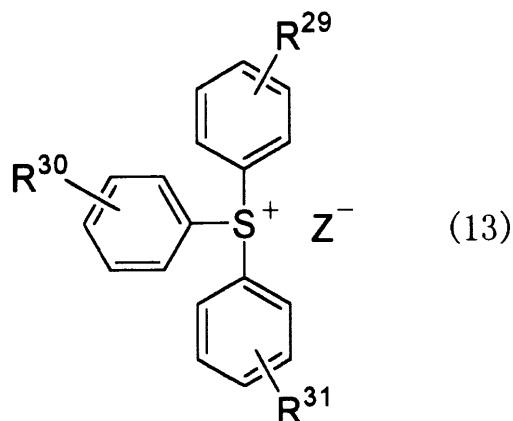
前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリ - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2, 2, 2 - トリピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0084】

また、露光により分解する塩基性化合物としては、例えば、下記一般式(13)で表されるスルホニウム化合物、下記一般式(14)で表されるヨードニウム化合物等を挙げることができる。

【0085】

【化14】



〔一般式(13)および一般式(14)において、R²⁹、R³⁰およびR³¹は相互に独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子を示し、R³²およびR³³は相互に独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基またはハロゲン原子

10

20

30

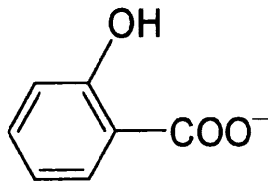
40

50

を示し、 Z^- は HO^- 、 $\text{R}-\text{COO}^-$ （但し、 R はアルキル基、アリール基もしくはアルカリール基を示す。）または下記式

【0086】

【化15】

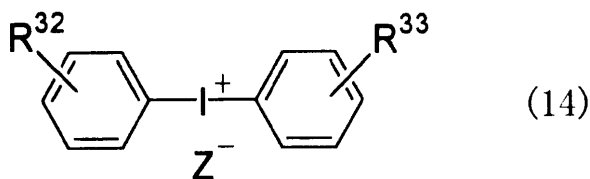


10

で表されるアニオンを示す。]

【0087】

【化16】



(14)

20

【0088】

露光により分解する塩基性化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムハイドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムハイドロオキシド、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキシド、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0089】

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部当たり、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部、さらに好ましくは0.01~3重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状、寸法忠実度等が劣化したり、PEDが長い場合パターン上層部においてパターン形状が劣化したりするおそれがあり、一方10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

40

【0090】

溶解制御剤

また、樹脂(A)のアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御し、アルカリ現像時の該樹脂の溶解速度を適度に減少させる作用を有する溶解制御剤を配合することができる。

このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の加熱、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

前記溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケト

50

ン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。

これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、使用される樹脂(A)の種類に応じて適宜調節されるが、樹脂(A)100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0091】

溶解促進剤

また、樹脂(A)のアルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、アルカリ現像時の該樹脂の溶解速度を適度に増大させる作用を有する溶解促進剤を配合することができる。

10

このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の加熱、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

前記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2～6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、ビスフェノール類、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン類等を挙げることができる。

これらの溶解促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解促進剤の配合量は、使用される樹脂(A)の種類に応じて適宜調節されるが、樹脂(A)100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0092】

増感剤

20

また、露光された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上する作用を有する増感剤を配合することができる。

このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、エオシン、ローズベンガラ等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂(A)100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0093】

界面活性剤

また、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する界面活性剤を配合することができる。

30

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子社製)、ペポール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業社製)等の各シリーズを挙げることができる。

40

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂(A)100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0094】

他の添加剤

さらに、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0095】

溶剤

50

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、通常、5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0096】

レジストパターンの形成

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することのできる放射線としては、酸発生剤(B)の種類に応じて、例えば、g線あるいはi線等の紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き放射線を挙げることができ、これらのうち遠紫外線が好ましい。

また、露光量等の露光条件は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。

本発明においては、露光部における架橋反応をより効率的に進行させるために、露光後ベークを行うことが好ましい。その加熱条件は、ネガ型感放射線樹脂組成物の配合組成等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、モノ-、ジ-もしくはトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ-もしくはトリ-アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【 0 0 9 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【 実施例 】

合成例

1, 3 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン (商品名 m - D I O L、三井化学 (株) 製、以下同様。) 2 0 g を無水テトラヒドロフランに溶解して 1 0 重量 % 溶液としたものに、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0 . 3 g を加えて溶解した。この溶液について、カールフィッシャー法にて水分が 5 0 0 p p m 以下であることを確認したのち、室温で攪拌しつつエチルビニルエーテル 1 5 g をゆっくり加え、室温で 8 時間反応させた。その後、反応液を多量の水で再沈精製して、沈殿物を減圧ろ過したのち、真空乾燥して、1, 3 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼンの水酸基を 1 - エトキシエチル基で保護した化合物 2 8 g を得た。この化合物を、化合物 (C - 5) とする。

10

【 0 0 9 8 】

実施例 1 ~ 2 1、比較例 1 ~ 6

表 1 ~ 3 (但し、部は重量に基ずく。) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 0 . 2 μ m のテフロン (登録商標) 製メンブランフィルターでろ過することにより異物を除去して、組成物溶液を調製した。

得られた各組成物溶液を、直径 8 インチのシリコンウエハー上に回転塗布したのち、9 0 0 に加熱して、膜厚 0 . 3 μ m のレジスト被膜を形成した。その後、各レジスト被膜に、マスクパターンを介して、K r F エキシマレーザー (波長 2 4 8 μ m) を露光した。また、実施例 1 9 および実施例 2 0 では、K r F エキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置 (出力 5 0 k e V) を用いて電子線を露光した。露光後、1 1 0 0 で 1 分間加熱したのち、2 . 3 8 重量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、パドル法により、2 3 0 0 で 6 0 秒間現像を行った。その後、水で 3 0 秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

20

各レジストの評価結果を、表 4 および表 5 に示す。

【 0 0 9 9 】

実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

30

M w および M w / M n

東ソー (株) 製高速 G P C 装置 H L C - 8 1 2 0 に、東ソー (株) 製 G P C カラム (G 2 0 0 0 H^{XL} : 2 本、G 3 0 0 0 H^{XL} : 1 本、G 4 0 0 0 H^{XL} : 1 本) を用い、流量 1 . 0 ミリリットル / 分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 4 0 0 の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

感度

設計寸法 0 . 1 8 μ m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により評価した。

解像度

最適露光量で露光したときに解像される最小のレジストパターンの寸法を測定して、解像度とした。

40

フォーカス余裕度

設計寸法が 0 . 1 8 μ m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) について、各レジスト被膜の最適露光量において焦点深度を振り、ラインパターンの線幅が (設計寸法 \pm 1 5 %) の範囲に入る焦点深度の広さを、フォーカス余裕度とした。フォーカス余裕度が広いレジストほど、プロセスマージンが高くなり、実デバイス製造時の歩留まりが高くなるため好ましい。

【 0 1 0 0 】

パターン断面形状

シリコンウエハー上に形成した線幅 0 . 1 8 μ m のライン・アンド・スペースパターン (

50

1 L 1 S) の方形状断面の下辺の寸法 L_a と上辺の寸法 L_b とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$0.90 \leq L_b / L_a \leq 1.10$

を満足し、しかもパターン頭部が丸くなく、かつ基板付近のパターンに“えぐれ”および“裾引き”が見られないパターン形状を、「矩形」として、下記基準で評価した。

○ $0.90 \leq L_b / L_a \leq 1.10$ を満足し、かつパターン形状が矩形。

○ $0.90 \leq L_b / L_a \leq 1.10$ を満足するが、パターン頭部が丸いか、あるいは基板付近のパターンに“えぐれ”あるいは“裾引き”が見られる。

× $L_b / L_a < 0.90$ または $L_b / L_a > 1.10$ であるか、あるいはパターンが形成できない。

10

【0101】

各実施例および比較例で用いた各成分は、以下の通りである。

樹脂 (A)

A-1: p-ビニルフェノール/スチレン共重合体 (共重合モル比 = 85 / 15、 $M_w = 5,100$ 、 $M_w / M_n = 1.13$)

A-2: p-ビニルフェノール/スチレン共重合体 (共重合モル比 = 75 / 25、 $M_w = 5,000$ 、 $M_w / M_n = 1.15$)

A-3: p-ビニルフェノール/スチレン共重合体 (共重合モル比 = 85 / 15、 $M_w = 3,200$ 、 $M_w / M_n = 1.11$)

A-4: p-ビニルフェノール/スチレン共重合体 (共重合モル比 = 75 / 25、 $M_w = 3,000$ 、 $M_w / M_n = 1.12$)

20

A-5: p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体 (共重合モル比 = 75 / 25、 $M_w = 3,100$ 、 $M_w / M_n = 1.15$)

a-1: ポリ(p-ビニルフェノール) ($M_w = 5,200$ 、 $M_w / M_n = 1.14$)

【0102】

酸発生剤 (B)

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2: ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-3: ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

30

B-4: N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]

ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

【0103】

化合物 (C)

C-1: 1,3-ビス(4-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン

C-2: 1,3,5-トリス(4-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン

C-3: 2,6-ビス(4-ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン

C-4: 4,4'-ビス(4-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル

C-5: 合成例で得た化合物

他の架橋剤

40

D-1: N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

【0104】

酸拡散制御剤

E-1: ジメチル-n-ドデシルアミン

E-2: トリフェニルスルホニウムサリチレート

E-3: 2-フェニルベンズイミダゾール

E-4: ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート

溶剤

F-1: 乳酸エチル(2-ヒドロキシプロピオン酸エチル)

F-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル、

50

F-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0105】

【表1】

表 1

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤(B) (部)	化合物(C) (部)	他の架橋剤 (部)	酸拡散制御 剤 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (10)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例2	A-1 (100)	B-1 (5)	C-2 (10)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例3	A-1 (100)	B-1 (5)	C-3 (7)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例4	A-1 (100)	B-1 (5)	C-4 (7)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例5	A-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (10)	D-1 (5)	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例6	A-1 (100)	B-1 (5)	C-2 (10)	D-1 (5)	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例7	A-1 (100)	B-2 (4)	C-1 (10)	D-1 (5)	E-2 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例8	A-1 (100)	B-2 (4)	C-2 (10)	D-1 (5)	E-2 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例9	A-1 (100)	B-4 (8)	C-1 (10)	—	E-3 (0.5)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例10	A-5 (100)	B-1 (5)	C-2 (10)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)

10

20

30

【0106】

【表2】

表 2

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤(B) (部)	化合物(C) (部)	他の架橋剤 (部)	酸拡散制御 剤 (部)	溶剤 (部)
実施例11	A-2 (100)	B-3 (5)	C-1 (5)	D-1 (5)	E-1 (0.7)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例12	A-2 (100)	B-3 (5)	C-2 (5)	D-1 (5)	E-1 (0.7)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例13	A-2 (100)	B-3 (4)	C-2 (5)	D-1 (5)	E-2 (0.7)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例14	A-3 (100)	B-2 (4)	C-2 (5)	D-1 (5)	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例15	A-2 (100)	B-3 (4)	C-1 (5)	D-1 (5)	E-4 (0.7)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例16	A-4 (100)	B-3 (4)	C-2 (1)	D-1 (7)	E-4 (0.7)	F-1 (600) F-3 (300)
実施例17	A-3 (100)	B-2 (4)	C-2 (1)	D-1 (7)	E-2 (0.7)	F-1 (600) F-3 (300)
実施例18	A-3 (100)	B-4 (8)	C-1 (1)	D-1 (7)	E-3 (0.4)	F-1 (600) F-3 (300)
実施例19	A-2 (100)	B-3 (10)	C-2 (3)	D-1 (10)	E-4 (0.4)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例20	A-3 (100)	B-1 (10)	C-2 (3)	D-1 (10)	E-2 (0.4)	F-1 (600) F-2 (300)
実施例21	A-1 (100)	B-1 (5)	C-5 (7)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)

【 0 1 0 7 】

【表 3】

表 3

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤(B) (部)	化合物(C) (部)	他の架橋剤 (部)	酸拡散制御 剤 (部)	溶剤 (部)
比較例 1	A-1 (100)	B-1 (5)	—	D-1 (5)	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
比較例 2	A-1 (100)	B-2 (4)	—	D-1 (5)	E-2 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)
比較例 3	A-2 (100)	B-3 (5)	—	D-1 (7)	E-4 (0.7)	F-1 (600) F-3 (300)
比較例 4	A-1 (100)	B-2 (2)	—	D-1 (5)	E-1 (0.5)	F-1 (600) F-2 (300)
比較例 5	A-4 (100)	B-3 (2)	—	D-1 (7)	E-2 (0.5)	F-1 (600) F-3 (300)
比較例 6	a-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (10)	—	E-1 (1.0)	F-1 (600) F-2 (300)

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

【 表 4 】

表 4

	感度	解像度 (μm)	フォーカス余裕度 (μm)	パターン断面形状
実施例 1	390 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例 2	430 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例 3	400 J/m^2	0.16	0.9	○
実施例 4	410 J/m^2	0.16	1.0	○
実施例 5	370 J/m^2	0.15	1.2	○
実施例 6	390 J/m^2	0.15	1.2	○
実施例 7	370 J/m^2	0.15	1.3	○
実施例 8	390 J/m^2	0.15	1.3	○
実施例 9	400 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例10	420 J/m^2	0.16	1.1	○
実施例11	360 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例12	350 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例13	350 J/m^2	0.15	1.2	○
実施例14	390 J/m^2	0.15	1.1	○
実施例15	350 J/m^2	0.15	1.3	○
実施例16	340 J/m^2	0.15	1.2	△
実施例17	350 J/m^2	0.15	1.2	△
実施例18	370 J/m^2	0.16	0.9	△
実施例19	$5 \mu\text{c}$	0.09	—	△
実施例20	$4 \mu\text{c}$	0.10	—	△
実施例21	500 J/m^2	0.15	1.0	○

10

20

30

40

【 0 1 0 9 】

【 表 5 】

表 5

	感度	解像度 (μm)	フォーカス余裕度 (μm)	パターン断面形状
比較例 1	$390\text{ J}/\text{m}^2$	0.16	1.0	×
比較例 2	$400\text{ J}/\text{m}^2$	0.16	1.0	×
比較例 3	$370\text{ J}/\text{m}^2$	0.16	1.0	×
比較例 4	$370\text{ J}/\text{m}^2$	0.18	0.5	△
比較例 5	$350\text{ J}/\text{m}^2$	0.18	0.5	△
比較例 6	$800\text{ J}/\text{m}^2$	0.18	0.9	×

10

【 0 1 1 0 】

【 発明の効果 】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ネガ型レジストとしたとき、通常濃度のアルカリ現像液に適用でき、通常のライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）において、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、かつフォーカス余裕度にも優れており、しかもエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き、遠紫外線以下の短波長放射線に対して対応できるものである。したがって、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 一戸 大吾

東京都中央区築地二丁目11番24号

ジェイエスアール株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2000-031020(JP,A)
特開平11-133606(JP,A)
国際公開第00/008525(WO,A1)
特開2000-010271(JP,A)
特開平11-095416(JP,A)
特開平10-268518(JP,A)
特開平07-104473(JP,A)
特開平11-167204(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038

G03F 7/004

H01L 21/027