

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-203452
(P2008-203452A)

(43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H025
G03F	7/095	(2006.01)	G03F	7/095		
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	501	
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501	
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 88 頁)

(21) 出願番号 特願2007-38338 (P2007-38338)
(22) 出願日 平成19年2月19日 (2007.2.19)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100099623
弁理士 奥山 尚一
(74) 代理人 100096769
弁理士 有原 幸一
(74) 代理人 100107319
弁理士 松島 鉄男
(74) 代理人 100114591
弁理士 河村 英文
(72) 発明者 島山 潤
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

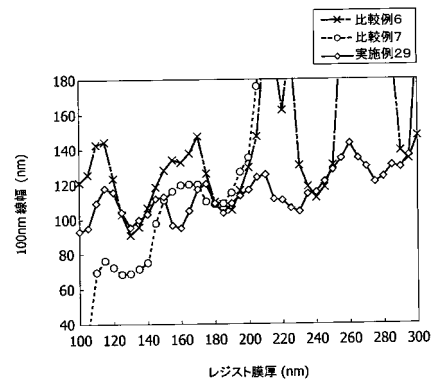
【課題】

本発明は、保護膜を形成したときのミキシング層の発生を抑え、露光現像後のブロップ欠陥の発生を抑えることができる、長期安定性と露光安定性に優れたレジスト材料、及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】

酸によってアルカリ溶解性が向上するベース樹脂となる第1の高分子化合物と、高分子添加剤として置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも1個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第2の高分子化合物とを含むレジスト材料、及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

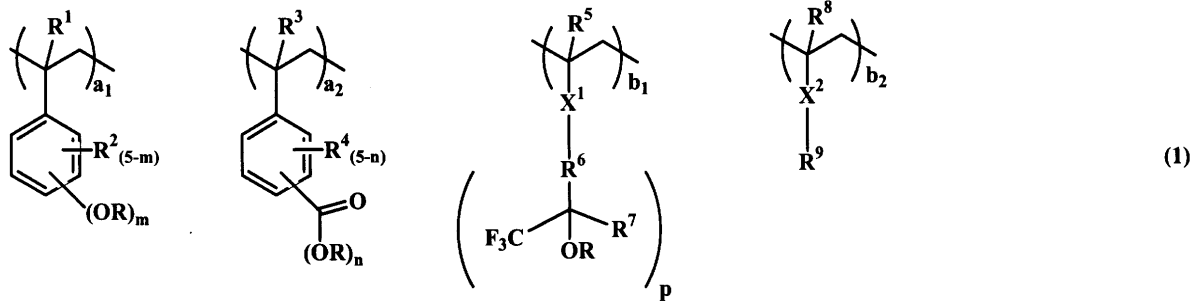
【請求項 1】

酸によってアルカリ溶解性が向上するベース樹脂となる第 1 の高分子化合物と、
高分子添加剤として置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも 1 個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第 2 の高分子化合物とを含むレジスト材料。

【請求項 2】

前記第 2 の高分子化合物が、下記一般式 (1) :

【化 1】

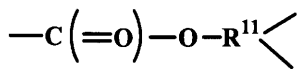


10

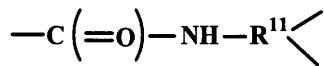
20

(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はヘキサフルオロイソプロパノール基である。 p は 1 又は 2 の整数であり、 $p = 1$ の場合、 X^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ - 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ - であり、 R^{10} は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $p = 2$ の場合、 X^1 は

【化 2】



又は



30

40

であり、 R^{11} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が 1 個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 X^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ - 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ - である。 R^6 は単結合、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、又は R^6 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を有していてもよい。 R^9 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されており、エーテル基、エステル基又はスルホンアミド基を有していてもよい。 R は同一又は非同一の水素原子又は酸不安定基である。 m は 0 ~ 2 の整数であり、 n は 1 又は 2 の整数である。 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 及び $0.2 < a_1 + a_2 + b_1 + b_2 < 1.0$ の関係を満たす数である。)

で示される繰り返し単位を含んでなる請求項 1 記載のレジスト材料。

50

【請求項 3】

化学増幅ポジ型レジスト材料である請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

【請求項 4】

前記第 1 の高分子化合物が、酸不安定基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシ基及び / 又はラクトン環を有する繰り返し単位とを含んでなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のレジスト材料。

【請求項 5】

更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤及び界面活性剤のいずれか 1 つ以上を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のレジスト材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理して得られるフォトレジスト膜であって、該フォトレジスト膜が、その表面に前記第 2 の高分子化合物からなる光吸収性の層を含んでなるレジスト表面反射防止機能を有するフォトレジスト膜。

10

【請求項 7】

少なくとも、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、得られた塗膜を加熱処理する加熱処理工程と、該加熱処理工程によって形成されたフォトレジスト膜を高エネルギー線で露光する露光工程と、該露光工程後に現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

【請求項 8】

前記高エネルギー線の波長が、180 ~ 250 nm である請求項 7 に記載のパターン形成方法。

20

【請求項 9】

前記露光工程が、液体を介して露光する液浸露光により行われる請求項 7 又は 8 に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

前記液浸露光において、前記フォトレジスト膜と投影レンズの間に前記液体を挿入し、該液体を介して露光する請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

前記加熱処理工程後で前記露光工程前に、前記フォトレジスト膜上に保護膜を設ける工程をさらに含み、前記液浸露光において、該保護膜と前記投影レンズの間に前記液体を挿入し、該液体を介して露光する請求項 10 に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 12】

前記保護膜が、トリフルオロメチルヒドロキシ基を有する高分子化合物を含むアルカリ可溶性保護膜である請求項 11 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】

前記液体が、水である請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工、例えば波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを光源とし、基板からの反射光を抑えるための自己反射防止機能を有するレジスト材料、および投影レンズとウエハーの間に水を挿入する液浸フォトリソグラフィで用いるレジスト材料、及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関するものである。

40

【背景技術】**【0002】**

近年、LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

50

【0003】

これまでレジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)又はi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。そして、更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、64Mビット(加工寸法が0.25µm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。

【0004】

しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2µm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィが本格的に検討されてきた。

10

【0005】

当初ArFリソグラフィは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせて65nmノードデバイスの検討が行われている。

【0006】

次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF₂リソグラフィが候補に挙がった。しかしながら、投影レンズに高価なCaF₂単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジストのエッチング耐性低下等の種々の問題により、F₂リソグラフィの先送りと、ArF液浸リソグラフィの早期導入が提唱された(非特許文献1)。

20

【0007】

ArF液浸リソグラフィにおいて、投影レンズとウエハーの間に水を含浸させることが提案されている。193nmにおける水の屈折率は1.44であり、NA1.0以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上はNAを1.35にまで上げることができる。NAの向上分だけ解像力が向上し、NA1.2以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで45nmノードの可能性が示されている(非特許文献2)。

30

【0008】

ここで、レジスト膜の上に水が存在することによる様々な問題が指摘された。即ち、レジスト組成物中の光酸発生剤や、光照射により発生した酸、クエンチャーとしてレジスト膜に添加されているアミン化合物が接触している水に溶出してしまうこと(リーチング)によるパターン形状変化、フォトレジスト膜の水膨潤によるパターン倒れなどが挙げられる。

特に、レジスト組成物の水への溶出については、当初は露光装置の投影レンズへの汚染防止の観点から検討が開始され、複数の露光装置メーカーより溶出量規格が提案された。

この問題を解決する方法として、レジスト膜と水との間にパーフルオロアルキル化合物から成る保護膜を設けることが有効であることが提案されている(非特許文献3)。

40

これらの保護膜を形成することで、フォトレジスト膜と水との直接的な接触を避けることができるため、フォトレジスト組成物の水への溶出を抑えることが可能となる。

【0009】

しかし、上記パーフルオロアルキル化合物から成る保護膜は、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられており、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、フォトレジスト膜の現像前に、この保護膜をフロンで剥離しなければならないため、従来装置に保護膜専用の塗布、及び剥離用ユニットを増設しなければならないことや、フロン系溶剤のコストがかさむことなど実用面での問題が大きかった。

【0010】

50

これら溶剤剥離型の保護膜使用に伴う実用面での欠点を軽減する手段として、アルカリ現像液可溶型の保護膜が提案されている（特許文献1）。

【0011】

このようなアルカリ現像液可溶型の保護膜は、フォトレジスト膜の現像工程で同時に溶解除去ができるため、保護膜剥離工程の追加や専用の剥離ユニットを必要としないという点で画期的であるといえる。

【0012】

一方、現在までに上市されているA r F液浸露光装置は、いずれもレジスト膜の形成された基板全体を水中に浸漬するのではなく、投影レンズとウエハーとの間に部分的に水を保持し、ウエハーの載ったステージを300～550mm毎秒の速度で走査しながら露光する方式となっている。このように高速な走査により、投影レンズとウエハーとの間に水を保持していることができず、走査後のフォトレジスト表面又は保護膜表面に液滴を残してしまうという問題が生じている。このように液滴を残すとパターン形成不良を誘発すると考えられている。

10

【0013】

露光走査後のフォトレジスト表面又は保護膜表面への液滴残りを解消するためには、これらの塗布膜上での水の動き易さを改善する必要がある。液浸露光による欠陥数を減少させるためには、フォトレジスト膜又は保護膜上の水滴を移動させた時の後退接触角を高くすることが有効であることが示されている（非特許文献4）。後退接触角の測定方法としては、基板を傾ける転落法と水を吸い込む吸引法が挙げられるが、転落法が一般的に用いられている。

20

【0014】

現像後のレジスト膜上に発生するブロップと呼ばれる残渣欠陥が問題となっている。これは、現像後のリンス時に析出した保護膜あるいはレジスト材料がレジスト膜上に再付着したものと考えられており、現像後のレジスト膜の疎水性が高い場合に顕著に発生する。保護膜を用いた液浸リソグラフィー用のレジストにおいて、保護膜とレジスト膜との混合によって、現像後のレジスト膜表面に疎水性の高い保護膜が残存し、レジスト膜上にブロップ欠陥が発生する。現像後に保護膜が残らないように、保護膜とレジスト膜とのミキシングを防いでやる必要がある。

30

【0015】

現像後の親水性を向上させるアルカリ溶解性基としては、フェノール性水酸基を有するヒドロキシスチレンを共重合したK r Fレジストが実績として挙げられる。

ここで、マスクブランクス用のフォトレジスト材料において、長時間の真空中露光において感度が変化することが問題となっている。また、塗布後数ヶ月ほどの長期の安定性が求められている。

【0016】

真空中の安定性の向上に対しては、酸不安定基のアセタールと3級エステルを組み合わせることによる改善方法が示されている（特許文献2）。一方、レジスト材料の塗布後長期間の放置でアミン成分がレジスト膜表面に吸着することによって感度や形状が変動すると考えられ、塗布後の安定性向上のためにはフォトレジスト材料を塗布したマスクブランクスを保管するケース自体にアミン除去フィルターを装着する方法や、レジスト膜表面に保護膜を形成する方法、レジスト膜の表面改質によってアミン吸着を防止する方法が考えられる。

40

【0017】

波長13.5nmの真空紫外線（EUV）リソグラフィーにおける露光中フォトレジスト膜から発生するアウトガスが光学系の反射ミラーや反射型マスクに吸着して、反射率が低下する問題が指摘されている。フォトレジストベースポリマーの酸不安定基の脱保護反応における活性化エネルギーを上げたり、酸不安定基をバルキーなものに変えて脱保護後の酸不安定基の膜からの蒸散を防いだり、酸発生剤（PAG）をポリマー化したりする検討が行われているが、未だ十分ではない。

50

基板がSi基板などの反射が高い基板の場合、ArFエキシマレーザーなどのリソグラフィを行うと、入射光と基板からの反射光が重なり合って定在波が発生する。垂直入射光の場合、低在波の発生によりパターン側壁に $\lambda/2n$ (λ : 露光波長、 n 膜の屈折率) の周期的な凹凸が発生し、段差上などでレジストの膜厚が変動すると寸法が変動する。低在波を抑えるためにレジスト上層 (ARCOR法、特許文献3、特許文献4、及び特許文献5)、あるいは下層 (BARC法、特許文献6) に反射防止膜を設ける。レジスト下層の反射防止膜は定在波低減に非常に効果的であるが、イオン打ち込み (イオンプランテーション) 工程などでは現像後のレジストパターンのスペース部分に覗いた基板の上にイオンを打ち込むために、レジストスペースパターン上にレジスト下層反射防止膜が存在すると、下層反射防止膜上で打ち込まれたイオンが停止してしまい、基板にイオンをドーピングすることが出来ない。一方、レジスト上層反射防止膜プロセスは基盤上に直接レジストを塗布することが可能であるためにイオン打ち込み工程に用いることが出来る。レジスト上層反射防止膜は、基板と投影レンズの間が大気または窒素などのドライ露光の場合はレジストの屈折率の平方根の低屈折率材料の膜を所定の膜厚で設けることによって定在波を打ち消すことが出来る。ただし、このような理想的な低屈折率の材料が無い場合、レジスト上層反射防止膜は下層反射防止膜ほどの定在波低減効果はない。低在波を抑える最も古典的な手法としては、レジストに吸収剤を添加する方法である。この方法は、レジスト上層あるいは下層の反射防止膜を必要としないために最もシンプルかつ安価なプロセスであり好適である。但しこの方法では吸光剤がレジスト膜の深さ方向に対して均一に分布するために、吸収の影響で基板面に近いほど光エネルギーが弱くなるために、現像後のレジストパターンがテーパー形状になったり、膜減り形状になったりしてパターン形状が劣化する問題点がある。

レジスト上層反射防止膜に光吸収を持たせることによって、反射防止効果が高まることは非特許文献5に述べられている。これによると、光吸収のあるレジスト上層反射防止膜を使えばレジストの平方根よりも大きな値でも十分な反射防止効果を達成することが出来る。そこで、芳香族系ポリマーを使って屈折率を下げ、吸収を持たせた反射防止膜が提案されている (非特許文献6)。

【0018】

- 【特許文献1】特開2005-264131号公報
- 【特許文献2】特開2006-48029号公報
- 【特許文献3】特開昭62-62520公報
- 【特許文献4】特開昭62-62521公報
- 【特許文献5】特開昭60-38821号公報
- 【特許文献6】特開昭62-159143号公報
- 【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix
- 【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724
- 【非特許文献3】2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography
- 【非特許文献4】2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et., al.
- 【非特許文献5】半導体・集積回路技術第45回シンポジウム講演論文集 p62
- 【非特許文献6】Proc. SPIE Vol. 6153-28 New 193-nm top antireflective coatings for superior swing reduction (2006)
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 9 】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、フェノール基を有するポリマー型のフッ素系界面活性剤を添加することによって、フォトレジスト膜表面に親水性の高いフェノール基の層を形成し、これによってその上に保護膜層を形成した時のレジスト膜と保護膜とのミキシング層の発生を抑え、露光現像後のレジスト表面の親水性を高めることによってブロップ欠陥の発生を抑えることができるレジスト材料、更に前記界面活性剤による表面の改質によって塗布後の長期安定性と真空中の露光安定性に優れたマスクブランクス用レジスト材料、真空中のアウトガスの発生を低減したEUVレジスト材料、あるいは光吸収性の高いフェノール基を有する層をレジスト表面に形成することによる上層反射防止機能を有するレジスト材料及びこのような材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

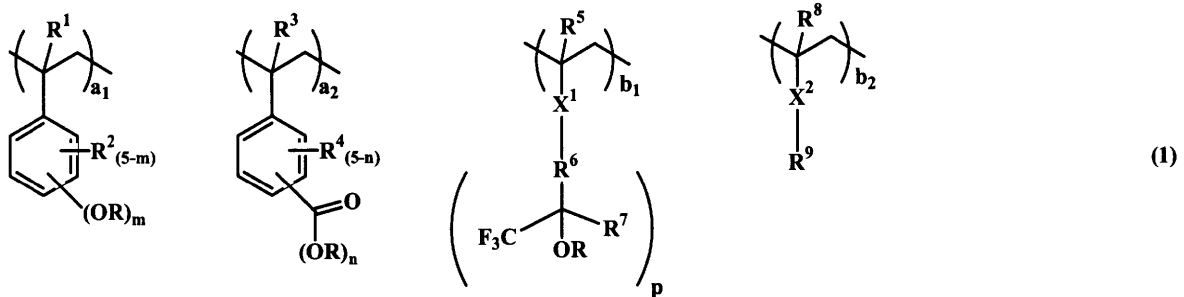
本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、酸によってアルカリ溶解性が向上するベース樹脂となる第1の高分子化合物と、高分子添加剤として置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも1個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第2の高分子化合物とを含むことを特徴とするレジスト材料を提案するものである。

酸によってアルカリ溶解性が向上するベース樹脂とは、カルボキシル基、フェノール基、ヘキサフルオロイソプロパノール基等のアルカリ可溶性基の水素原子を、酸不安定基で置換した繰り返し単位を有するものを示し、例えば、ヒドロキシスチレン、(メタ)アクリル酸、ヘキサフルオロイソプロパノール基を有する繰り返し単位のヒドロキシ基の水素原子を酸不安定基で置換した繰り返し単位を含む高分子化合物である。なお、(メタ)アクリル酸は、メタクリル酸及び/又はアクリル酸を意味する。

20

この場合、上記置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも1個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第2の高分子化合物が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含んでなることを特徴とするレジスト材料とすることが好ましい。

【化3】

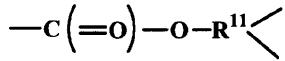


30

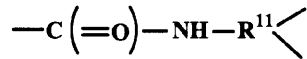
(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はヘキサフルオロイソプロパノール基である。 p は1又は2の整数であり、 $p=1$ の場合、 X^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ であり、 R^{10} は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $p=2$ の場合、 X^1 は

40

【化4】



又は



であり、 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が1個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 X^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ である。 R^6 は単結合、又は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、又は R^6 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を有していてもよい。 R^9 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、エーテル基、エステル基又はスルホンアミド基を有していてもよい。 R は同一又は非同一の水素原子又は酸不安定基である。 m は0～2の整数であり、 n は1又は2の整数である。 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.2 < a_1 + a_2 + b_1 + b_2 < 1.0$ の関係を満たす数である。) 10 20

これらのレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、レジスト膜表面（基板とは反対側）にフェノール基が配向されているために、該膜表面上に保護膜を形成した時のミキシング層が形成されない。また、現像後のレジスト膜表面の親水性が高いためにブロップ欠陥の発生を抑えることができる。さらに、レジスト膜表面に光吸収性の高いフェノール基を多く有する膜が形成されるために、反射と定在波の発生を抑えることができる。

【0021】

この場合、前記レジスト材料が、化学増幅ポジ型レジスト材料であり、ベース樹脂となる第1の高分子化合物が、酸不安定基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシ基及びノ又はラクトン環を有する繰り返し単位とを含んでなるものであることが好ましい。 30

このような化学増幅ポジ型レジスト材料であれば、ベース樹脂となる第1の高分子化合物がヒドロキシ基及びノ又はラクトン環を有する繰り返し単位を含むことで、基板との高い密着性を実現できる。更に、酸不安定基を有する繰り返し単位を含むことで、露光時に酸発生剤が発生する酸により酸不安定基を脱離させて、レジスト露光部を現像液に溶解させるように変換することにより、極めて高精度なパターンを得ることができる。

また、前記レジスト材料が、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、及び界面活性剤のいずれか1つ以上を含有するものであることが好ましい。

このように、更に有機溶剤を配合することによって、例えば、レジスト材料の基板等への塗布性を向上させることができるし、塩基性化合物を配合することによって、レジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し、解像度を一層向上させることができるし、溶解制御剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができるし、解像度を一層向上させることができるし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。 40

【0022】

本発明のレジスト材料を基板上に塗布し、加熱処理後レジスト膜表面層に、置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも1個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第2の高分子化合物からなる光吸収性の層を形成することによってレジスト表面反射防止機能を有するフォトレジスト膜を提供できる。

また、少なくとも、前記レジスト材料を基板上に塗布する工程と、得られた塗膜を加熱 50

処理する加熱処理工程と、該加熱処理工程によって形成されるフォトレジスト膜を高エネルギー線で露光する露光工程と、該露光工程後に現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法が提供できる。

もちろん、露光工程後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてもよいことは言うまでもない。

この場合、前記高エネルギー線を波長180～250nmの範囲のものとすることが好ましい。

また、前記露光工程は、好ましくは液体を介して露光する液浸露光により行うことができ、該液浸露光において、フォトレジスト膜と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して露光することができる。

好ましくは、前記液浸露光において、加熱処理工程後で露光工程前にフォトレジスト膜上に保護膜を設ける工程をさらに含み、該保護膜と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して露光することもできる。フォトレジスト膜上に設ける保護膜として、トリフルオロメチルヒドロキシ基を有する高分子化合物を含むアルカリ可溶性保護膜を用いることができる。

また、好ましくは、前記液体として水を用いることができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、レジスト膜表面を親水性化することによって、現像後レジスト膜上のブロップ欠陥の発生を防止できる。また、液浸露光用のレジスト保護膜とのミキシングを防止することによってパターン形状の劣化を防ぐことができる。

しかも、上記フォトレジスト膜は、水に対して高い後退接触角を有するため、液浸露光時の走査後にフォトレジスト膜の表面に液滴が残りやすく、膜表面に残存する液滴が誘発するパターン形成不良を低減することができる。

従って、本発明のレジスト材料を用いれば、液浸リソグラフィーにおけるコストを削減して、かつ、欠陥の少ない微細なパターンを高精度で形成することができる。

また、本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、光吸収の高いヒドロキシスチレンの繰り返し単位を有する膜を表面に形成することによって自己形成型の反射防止膜としての機能を有し、高反射基板上での定在波抑制効果が高い特徴も有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

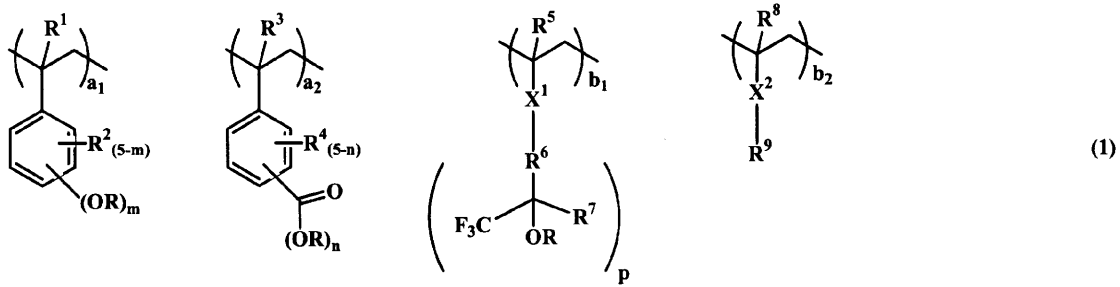
以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者らは、上述した問題を解決するため鋭意検討及び研究を重ねた結果、好ましくは、フォトレジスト膜の上に保護膜を設けて、該保護膜と投影レンズの間に水を挿入する液浸リソグラフィー工程において、特定の高分子化合物（高分子添加剤）を配合して成るフォトレジスト膜が、（１）保護膜層とフォトレジスト膜層とのインターミキシングを防止し、及び、（２）現像後のレジスト表面をより親水性化させることによって欠陥の発生を防止する効果と、光吸収がある高分子添加剤がレジスト表面に配向することによって自己形成型レジスト上層反射防止膜としての機能を有することを見出し、高分子化合物（高分子添加剤）の組成、配合を種々検討した結果、本発明を完成させた。

【0025】

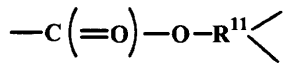
即ち、本発明は酸によってアルカリ溶解性が向上する脂環構造を有するベース樹脂となる第1の高分子化合物と、高分子添加剤として、置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン、又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位と少なくとも1個のフッ素原子を有する繰り返し単位とを含んでなる第2の高分子化合物、最も好ましくは、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含んでなる第2の高分子化合物とを含むことを特徴とするレジスト材料である。

【化5】

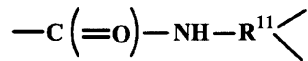


(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 R^2 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はヘキサフルオロイソプロパノール基である。 p は1又は2の整数であり、 $p=1$ の場合、 X^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ であり、 R^{10} は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $p=2$ の場合、 X^1 は

【化6】



又は



であり、 R^{11} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が1個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 X^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}$ である。 R^6 は単結合、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、又は R^6 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を有していてもよい。 R^9 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、エーテル基、エステル基又はスルホンアミド基を有していてもよい。 R は同一又は非同ーの水素原子又は酸不安定基である。 m は0~2の整数であり、 n は1又は2の整数である。 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 は、 $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 \leq a_2 < 1$ 、 $0 \leq b_1 < 1$ 、 $0 \leq b_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1$ 、 $0.2 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 \leq 1$ の関係を満たす数である。))

【0026】

上記一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物を添加したレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、フォトレジスト膜表面が、一般式(1)で示される親水性のフェノール基とフルオロアルキル基を有する高分子型の界面活性剤によって被われていることが特徴である。本発明のフォトレジスト材料は、フォトレジスト成膜後フェノール基を有する高分子型の界面活性剤がフォトレジスト膜表面に配向し、より親水性のフォトレジスト表面が形成される。液浸リソグラフィーの場合は、フォトレジスト膜形成後に保護膜の塗布を行うことが好ましい。保護膜はアルカリ溶解性と撥水性を両立させるために、トリフルオロメチルヒドロキシ基を有する高分子化合物を含むことが好ましく、レジスト膜を溶解させない炭素数4以上の高級アルコール、エーテル、アルカン、又はフッ

10

20

30

40

50

素原子を有する溶媒に溶解しているものが使われる。本発明のフェノール基とフルオロアルキル基を有する高分子型の界面活性剤は、前記保護膜用溶媒に全く溶解しないため、保護膜とフォトレジスト膜との間にインターミキシングを防止するバリヤ層を形成する。このために、保護膜を使った場合と使わない場合とで現像後のレジストパターン形状に変化が無く、良好なパターンを得ることができる。また、前記フォトレジスト表面に配向したフェノール基とフルオロアルキル基を有する高分子型の界面活性剤の膜によって、塗布後の長期安定性と真空中の露光安定性に優れたマスクブランクス用レジスト膜、真空中のアウトガスの発生を低減したEUVレジスト膜、あるいは光吸収性の高いフェノール基を有する層をレジスト表面に形成することによる上層反射防止機能を有するフォトレジスト膜を形成することが出来る。

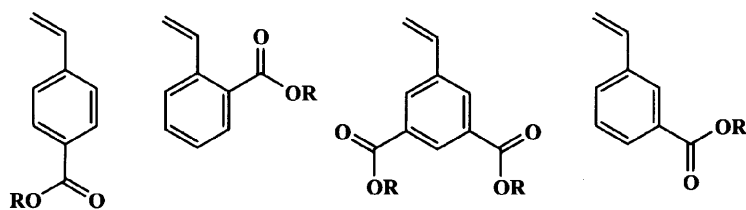
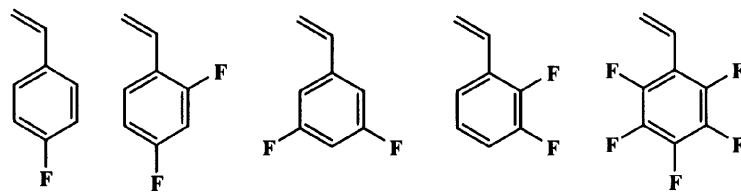
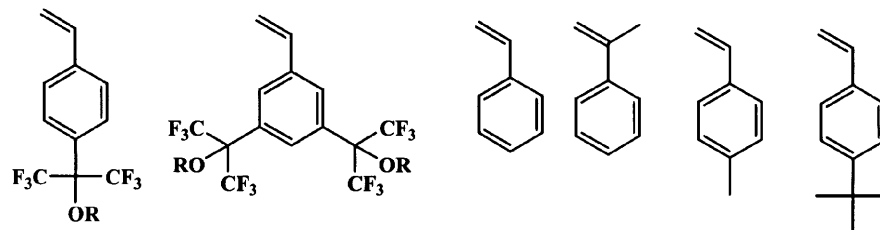
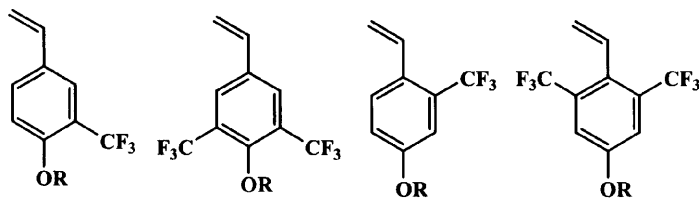
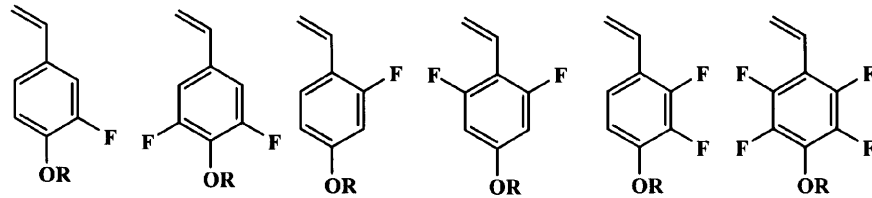
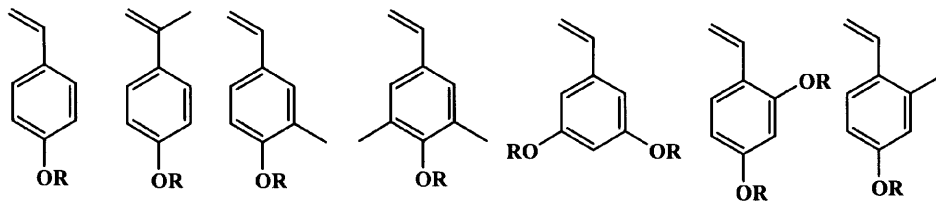
10

【 0 0 2 7 】

上記一般式(1)中の組成比 a_1 、 a_2 で示される置換又は非置換のスチレン、ヒドロキシスチレン又はカルボキシスチレンからの繰り返し単位を得るための重合性モノマーは、具体的には下記に例示することができる。

【 0 0 2 8 】

【化7】



(式中、Rは前述と同様である。)

【0029】

モノマーの段階ではヒドロキシ基をアセチル基や、アセタール基などで置換しておいて、重合後の脱保護反応によってヒドロキシ基にすることができる。ヒドロキシ基がアセチル基で置換されている場合、重合後のアルカリ加水分解でアセチル基を脱保護化してヒドロキシ基にし、ヒドロキシ基がアセタールなどの酸不安定基で置換されていて、酸触媒による加水分解で脱保護化してヒドロキシ基にする。

【0030】

10

20

30

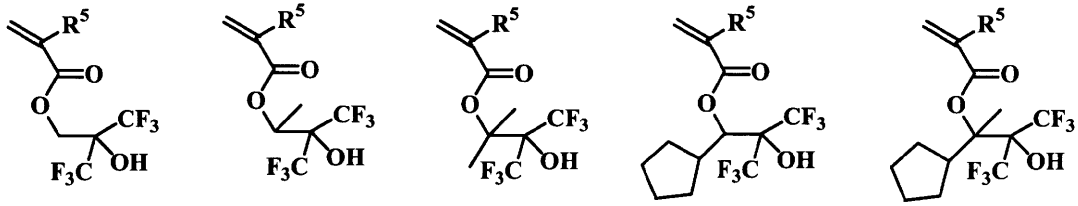
40

50

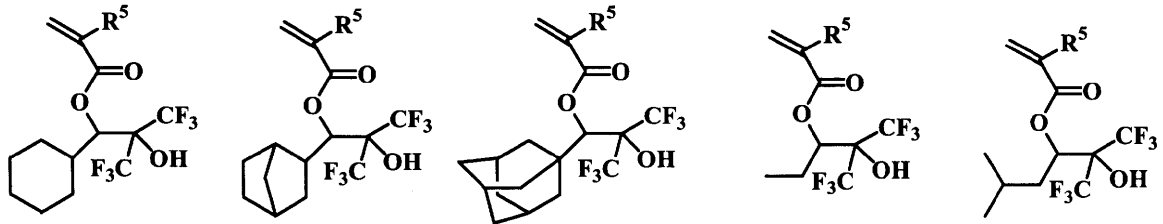
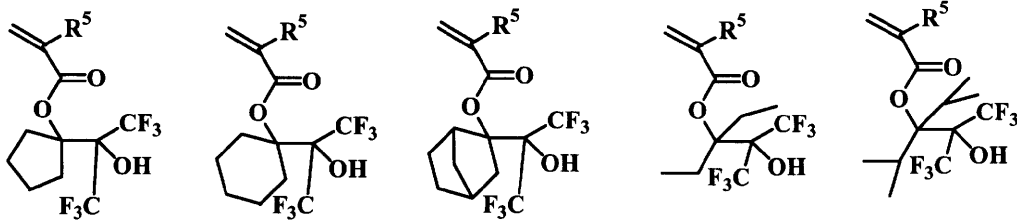
次に、一般式(1)中の組成比 b_1 で示される トリフルオロメチルアルコール基を有する繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記に例示することができる。

【0031】

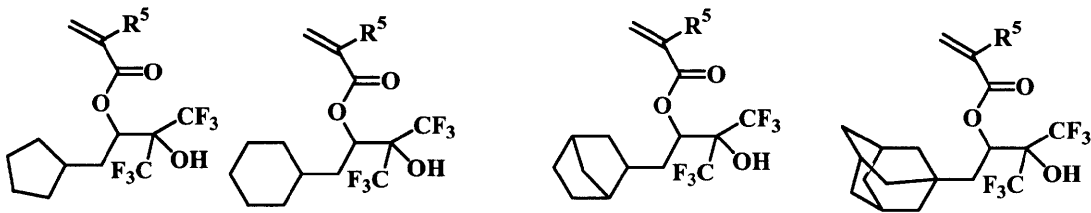
【化8】



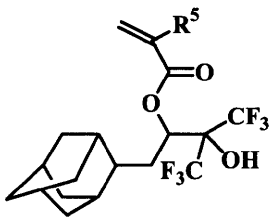
10



20



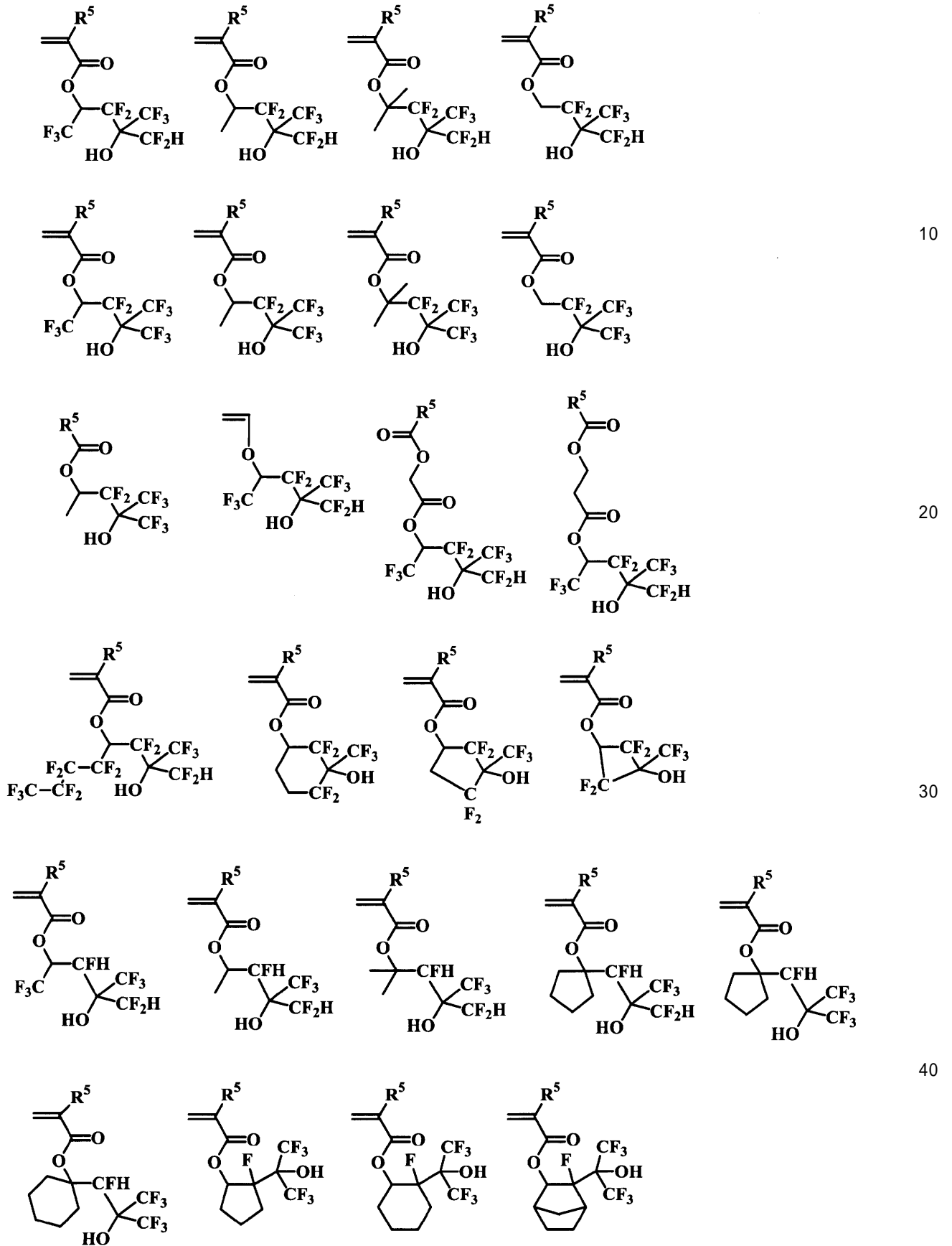
30



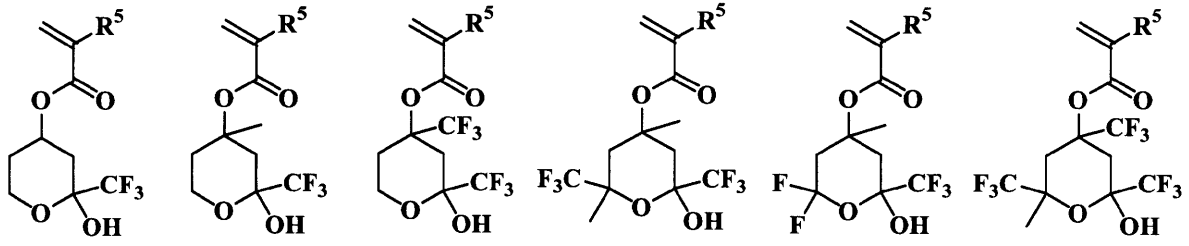
40

【0032】

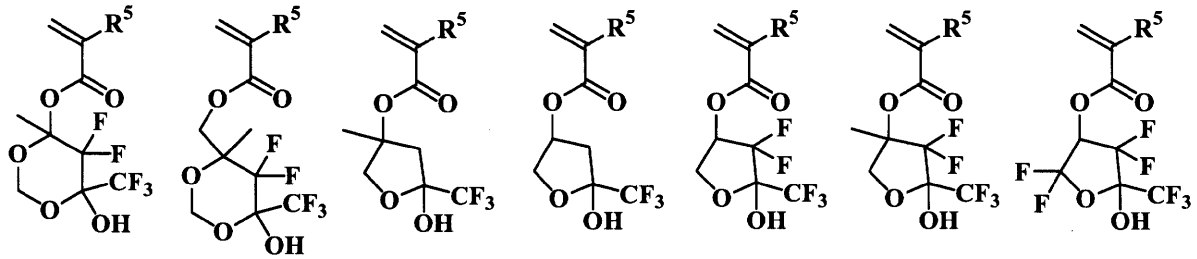
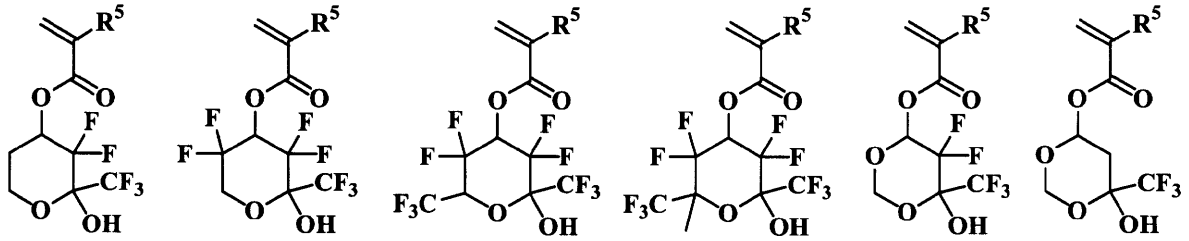
【化9】



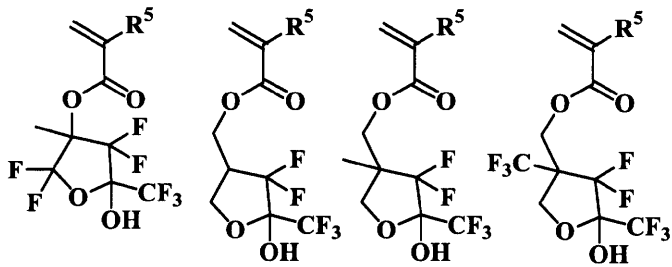
【化 1 0】



10



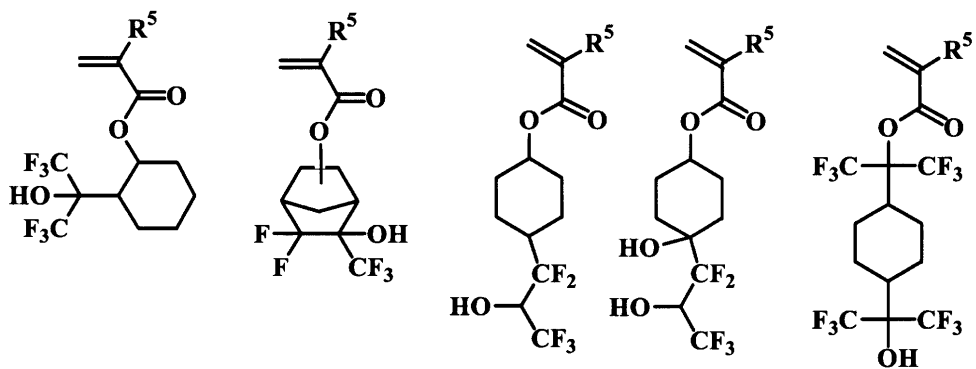
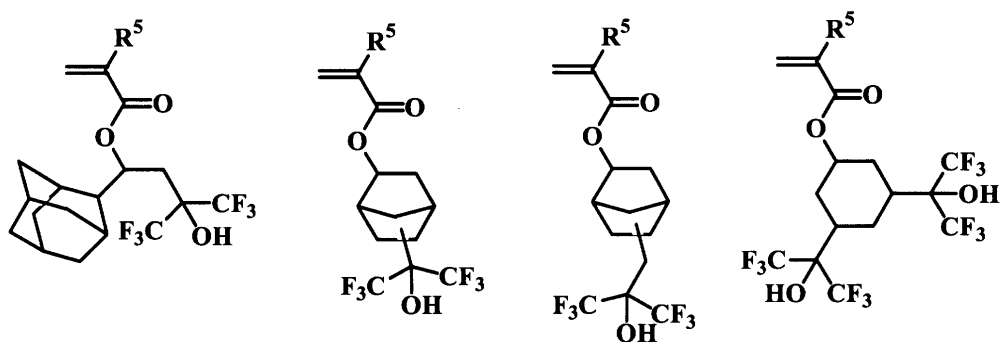
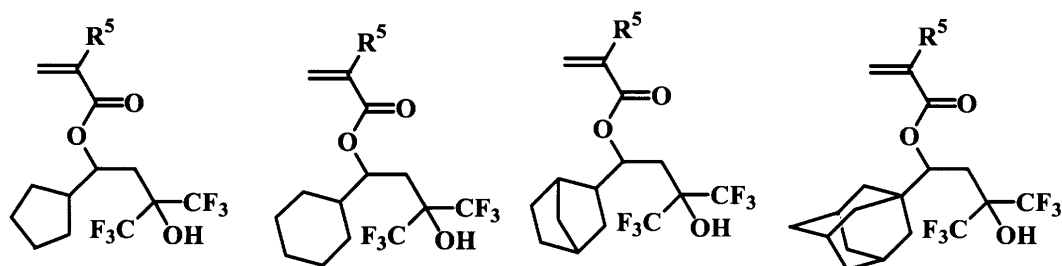
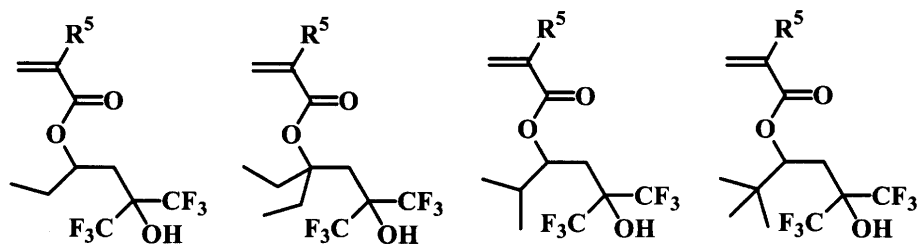
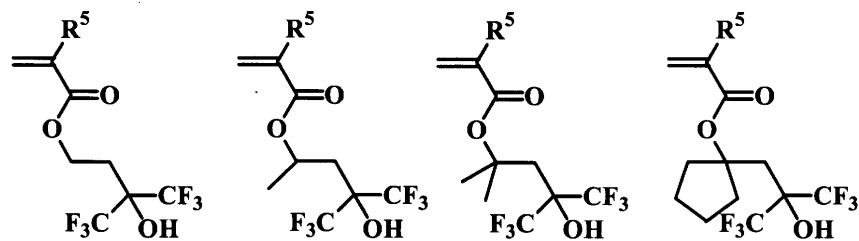
20



30

【 0 0 3 4】

【化 1 1】



10

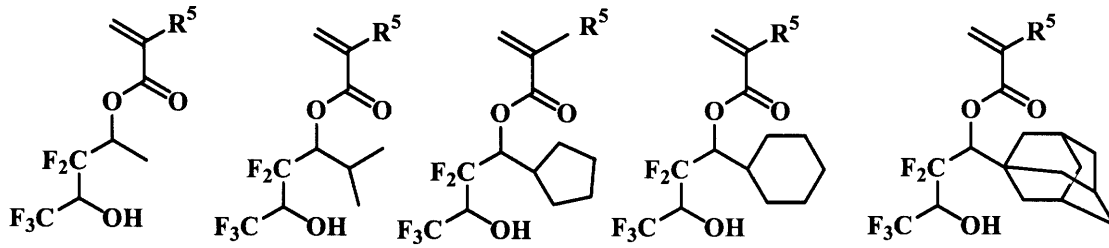
20

30

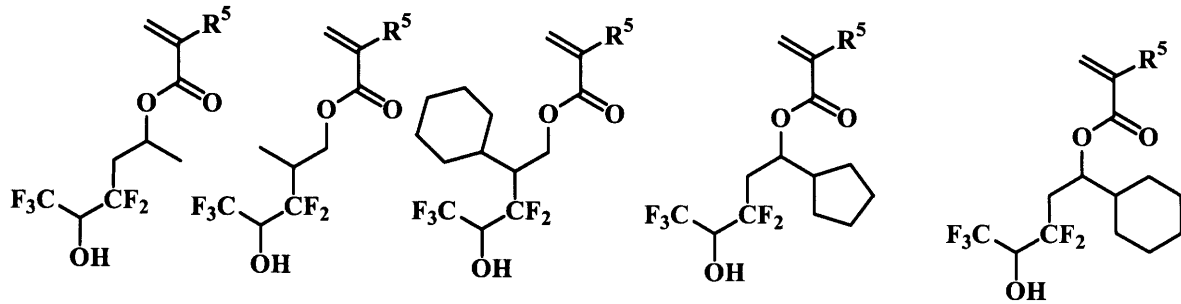
40

【 0 0 3 5 】

【化 1 2】



10



20

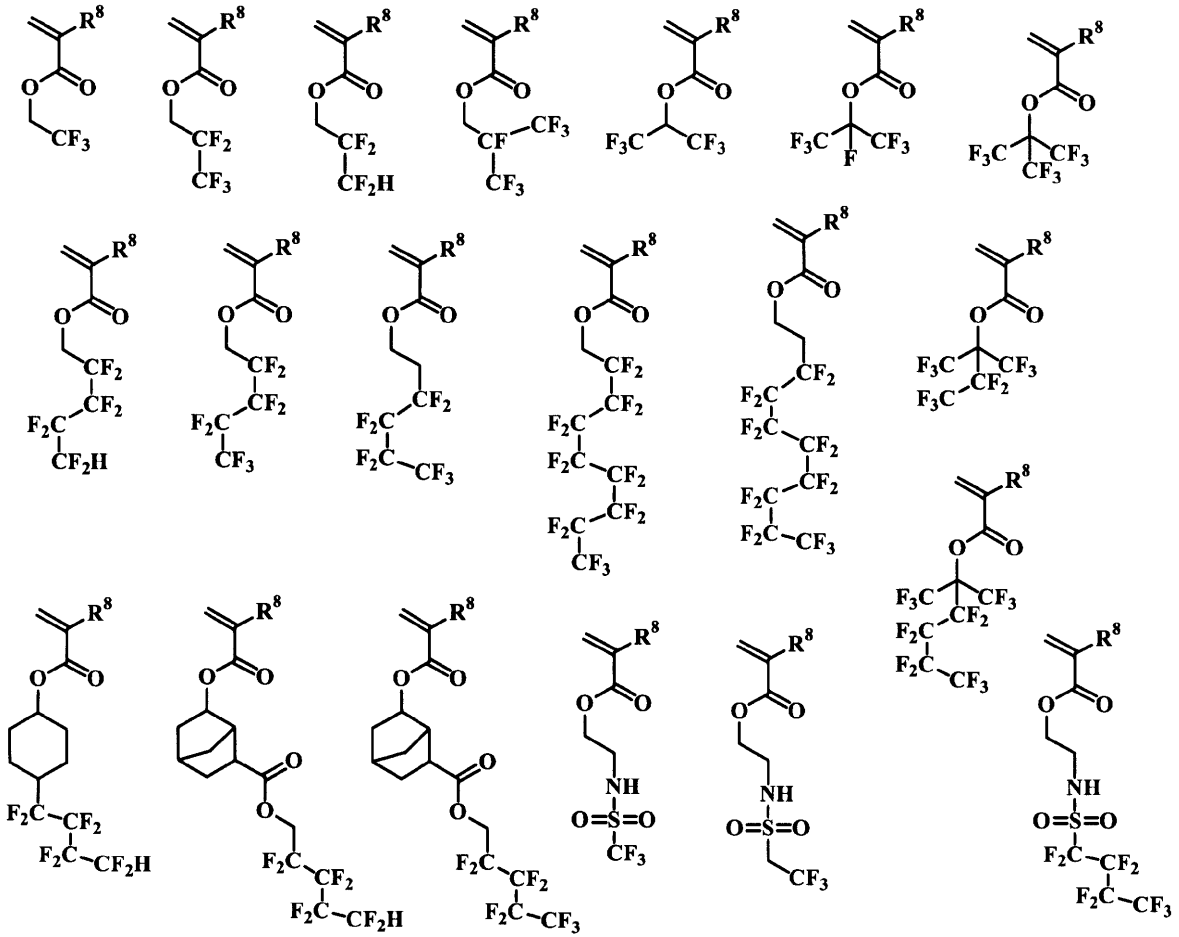
(式中、 R^5 は前述と同様である。)

【0036】

更に、上記一般式(1)中の組成比 b_2 で示されるフッ素で置換されたアルキル基を有する繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記の具体例を挙げることができる。

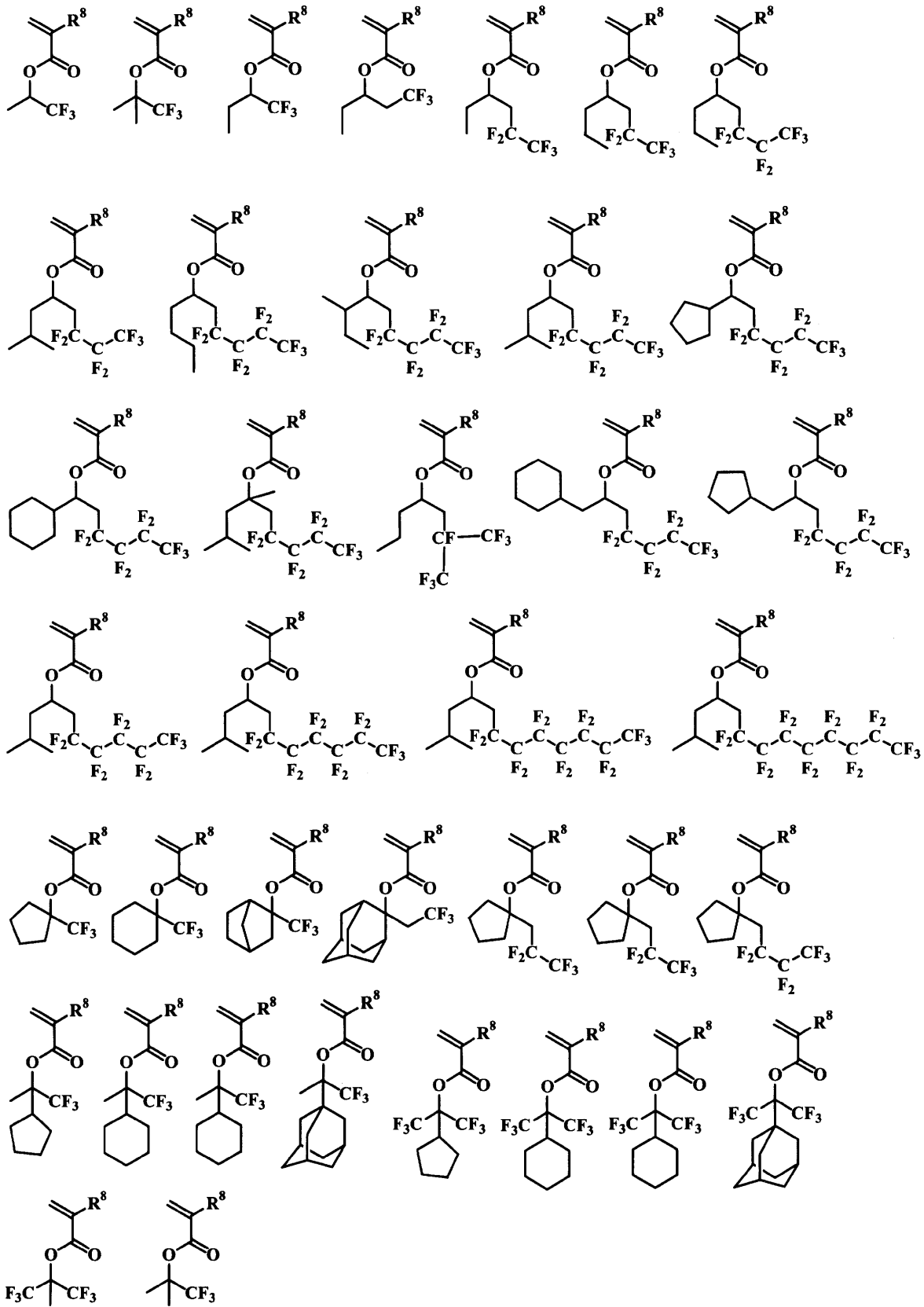
【0037】

【化 1 3】



【 0 0 3 8 】

【化 1 4】



10

20

30

40

(式中、R⁸は前述と同様である。)

【0039】

本発明の第2の高分子化合物は、上記一般式(1)の組成比 a₁、a₂、b₁及びb₂で示される繰り返し単位に加え、アルカリ溶解性を向上させたり、現像後のレジストの親水性

50

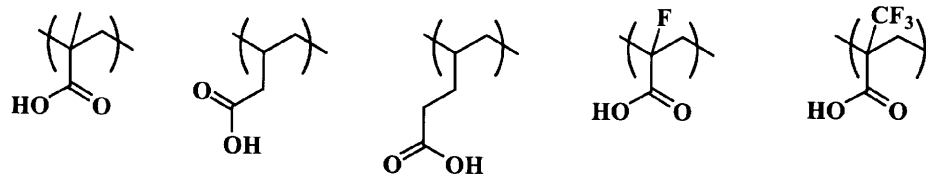
を向上させる目的でカルボキシル基を有する組成比 c で示される繰り返し単位を含むことができる。

【0040】

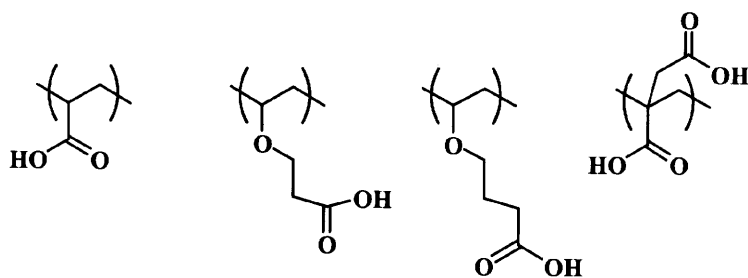
カルボキシル基を有する組成比 c で示される繰り返し単位としては、具体的には下記に例示することができる。

【0041】

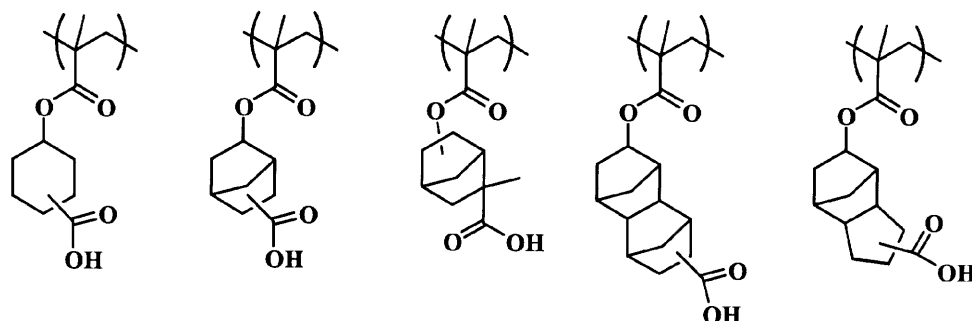
【化15】



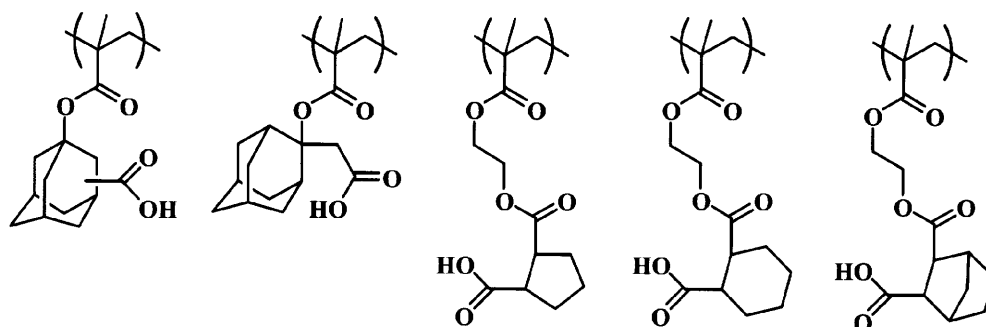
10



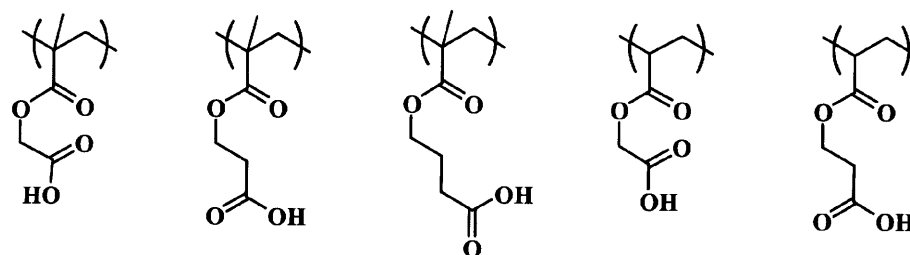
20



30

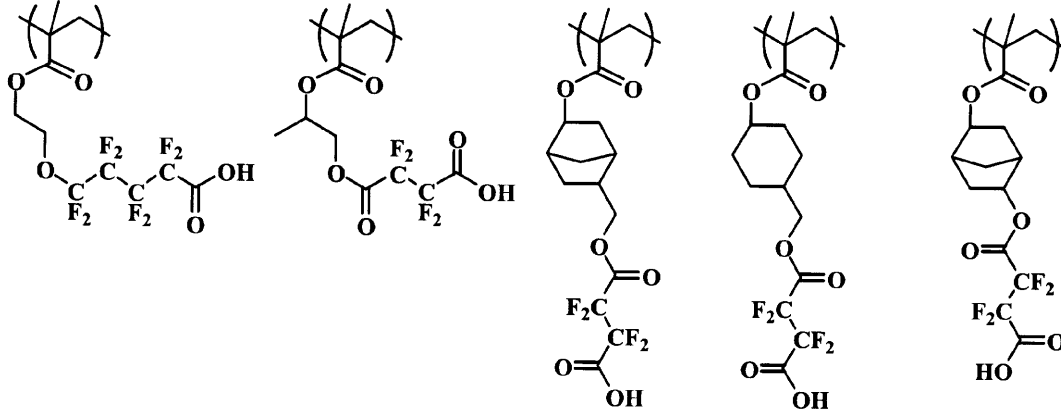
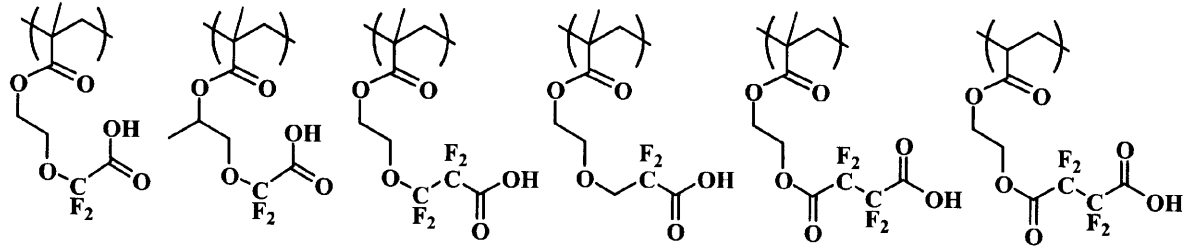


40



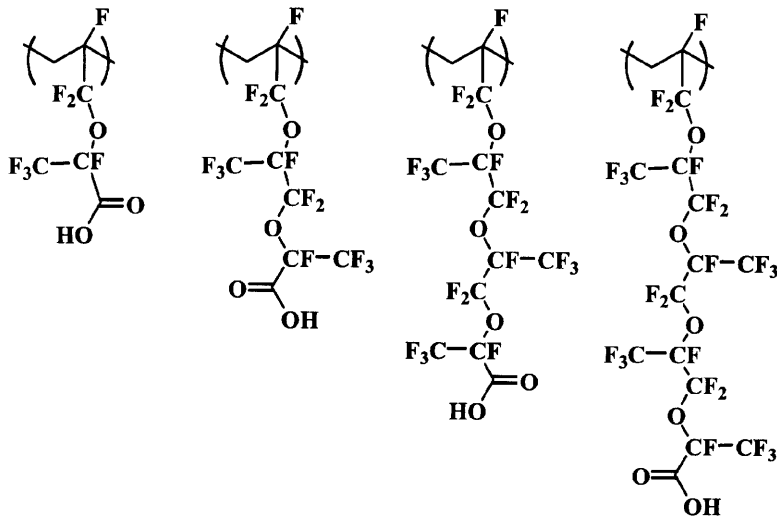
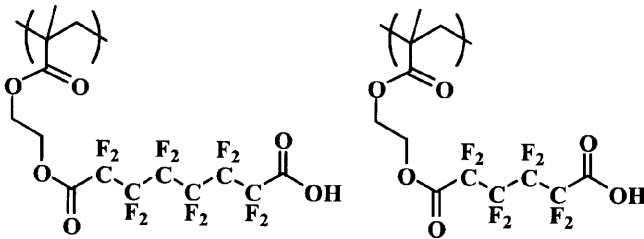
【0042】

【化 1 6】



10

20



30

40

【 0 0 4 3 】

また、第 2 の高分子化合物は、上記一般式 (1) の組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位に加え、レジストベースポリマーとの混用性を向上させたり、レジスト表面の膜減りを抑えたりする目的のために、ラクトン環を有する組成比 d で示される繰り返し単位や、酸不安定基を有する組成比 e で示される繰り返し単位を含むことができる。ラクトン環を有する繰り返し単位 (組成比 d) や、酸不安定基を有する繰り返し単位 (組成比 e) としては、レジストベースポリマーに用いられているものを使うことができる。

50

ラクトン環を有する繰り返し単位（組成比 d ）として具体的には後述する組成比 a_1 、及び組成比 b_1 で示される繰り返し単位として例示するものを挙げるができるがこれらに限定されるものではない。また、酸不安定基を有する繰り返し単位（組成比 e ）として具体的には後述する組成比 d_1 で示される繰り返し単位として例示するものを挙げるができるがこれらに限定されるものではない。

【0044】

レジスト材料に添加される上記一般式（1）の組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位を含んでなる第2の高分子化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量としては、1,000～100,000、好ましくは2,000～30,000であるが、これらに限定されるものではない。分子量が1,000以上であれば界面活性剤としてレジスト表面に配向する十分な機能を有し、ポリマーのガラス転移点が高いために、レジスト材料に添加したときに酸拡散が過度に増大するようなことが起きづらい。また、分子量が100,000以下であれば、該高分子化合物のアルカリ現像液への溶解速度が十分大きいため、これを含したフォトレジスト膜を用いてパターン形成した場合に、樹脂の残渣が基板に付着するおそれが少ない。

10

【0045】

また、上記の一般式（1）の組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位を含んでなる第2の高分子化合物は、各々1種類の高分子化合物としてレジスト材料に配合してもよいし、共重合比率や分子量、あるいは種類の異なるモノマー同士を共重合した2種類以上の高分子化合物を任意の割合で混合してレジスト材料に配合してもよい。

20

【0046】

組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 の共重合比率は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 + b_1 + b_2 < 1.0$ 、好ましくは $0 < a_1 < 0.9$ 、 $0 < a_2 < 0.9$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.9$ 、 $0 < b_1 < 0.95$ 、 $0 < b_2 < 0.95$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 0.9$ 、 $0 < a_1 + a_2 + b_1 + b_2 < 1.0$ である。

【0047】

また、上記組成比 c 、 d 、 e は、 $0 < c < 0.8$ 、特に $0 < c < 0.7$ 、 $0 < d < 0.8$ 、特に $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.8$ 、特に $0 < e < 0.7$ とすることができ、 $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + c + d + e = 1$ である。

30

【0048】

なお、ここで、例えば $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 = 1$ とは、組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位を含む高分子化合物において、組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位を含む高分子化合物の合計量が全組成の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 < 1$ とは、組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位を含む高分子化合物の合計量が全組成の合計量に対して100モル%未満で、組成比 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 で示される繰り返し単位以外に他の繰り返し単位を含んでいることを示す。

40

【0049】

上記第2の高分子化合物のレジスト材料への配合比は、添加する高分子化合物の合計質量がレジスト材料のベース樹脂100質量部に対して0.1～50質量部、好ましくは0.5～10質量部がよい。これが0.1質量部以上であれば、フォトレジスト膜表面の親水性が向上する。また、これが50質量部以下であれば、フォトレジスト膜のアルカリ現像液への溶解速度が小さく、形成した微細パターンの高さが十分に保たれる。

【0050】

また、前記レジスト材料は、ベース樹脂となる第1の高分子化合物を含有するが、化学増幅ポジ型レジスト材料である場合は、第1の高分子化合物は少なくとも酸不安定基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシ基及び/又はラクトン環を有する繰り返し単位を含むベース樹脂を含むものであることが好ましい。

50

【 0 0 5 1 】

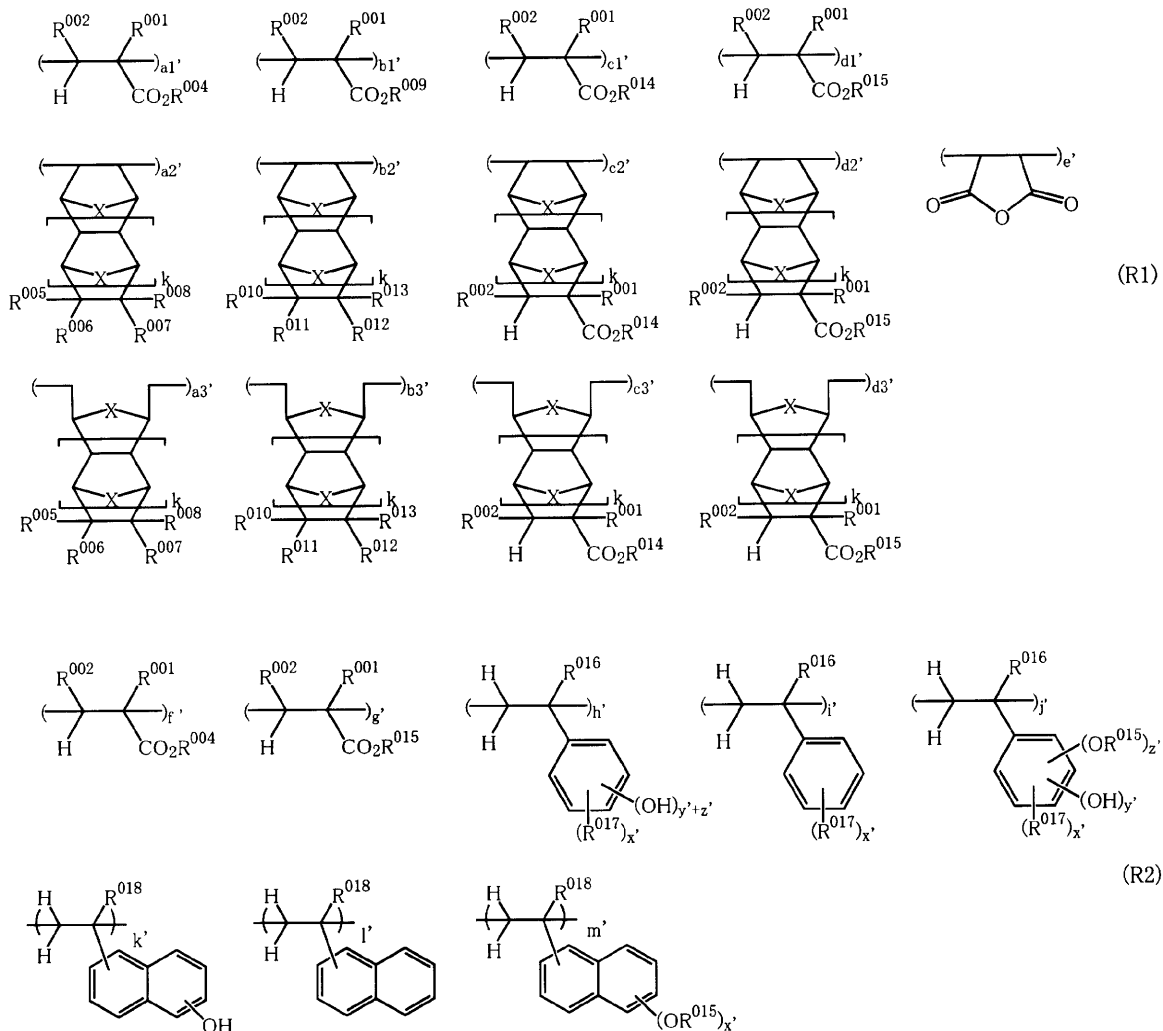
このような化学増幅ポジ型レジスト材料であれば、ベース樹脂となる第1の高分子化合物がヒドロキシ基及び/又はラクトン環を有する繰り返し単位を含むことで、基板との高い密着性を実現できる。更に、酸不安定基を有する繰り返し単位を含むことで、露光時に酸発生剤が発生する酸により酸不安定基を脱離させて、レジスト露光部を現像液に溶解させるように変換することにより、極めて高精度なパターンを得ることができる。

【 0 0 5 2 】

上記ベース樹脂となる第1の高分子化合物としては、下記式(R1)及び/又は下記式(R2)で示されるGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量1,000~100,000、好ましくは3,000~30,000の高分子化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

上記式中、 R^{001} は、水素原子、メチル基又は $-CH_2CO_2R^{003}$ を示す。

R^{002} は、水素原子、メチル基又は $-CO_2R^{003}$ を示す。

R^{003} は、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチ

50

ルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。

【0055】

R^{004} は、水素原子、炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルシクロヘキシル、ジ(ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)シクロヘキシル等が例示できる。

10

【0056】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシプトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシプトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルシクロヘキシルオキシカルボニル、ジ(ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)シクロヘキシルオキシカルボニル等が例示できる。

20

炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。

【0057】

$R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的には R^{003} で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

30

【0058】

R^{009} は、炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。

40

【0059】

$R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカル

50

ポニル等を例示できる。炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には R⁰⁰³ で例示したものと同様のものが例示できる。

【 0 0 6 0 】

R⁰¹⁰ ~ R⁰¹³ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には R⁰¹⁰ ~ R⁰¹³ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ~ 15 の - C O₂ - 部分構造を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数 1 ~ 15 の - C O₂ - 部分構造を含有する 2 価の炭化水素基としては、具体的には 1 - オキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1 - オキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル等の他、上記 - C O₂ - 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基で例示したのから水素原子を 1 個除いたもの等を例示できる。炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的には R⁰⁰³ で例示したのから水素原子を 1 個除いたもの等を例示できる。

10

【 0 0 6 1 】

R⁰¹⁴ は、炭素数 7 ~ 15 の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ [3 . 3 . 1] ノニル、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

【 0 0 6 2 】

R⁰¹⁵ は、酸不安定基を示し、具体例については後述する。

20

X は、 - C H₂ 又は酸素原子を示す。

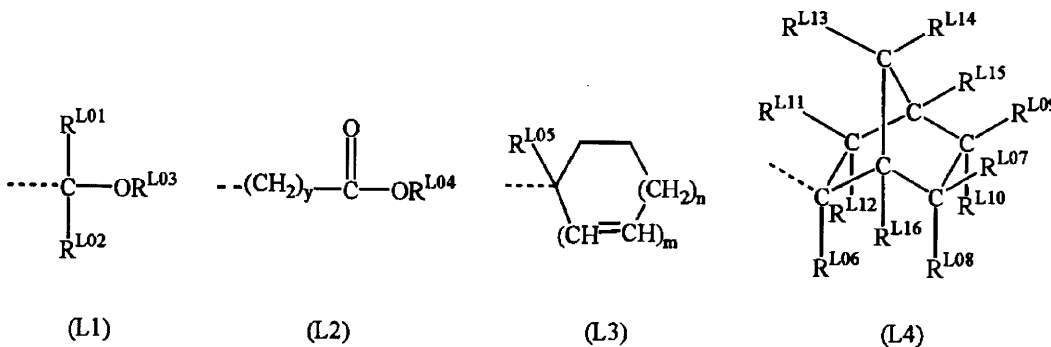
k は、0 又は 1 の数である。

【 0 0 6 3 】

R⁰¹⁵ の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式 (L 1) ~ (L 4) で示される基、炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 8 】



30

40

【 0 0 6 5 】

上記式中、破線は結合手を示す。

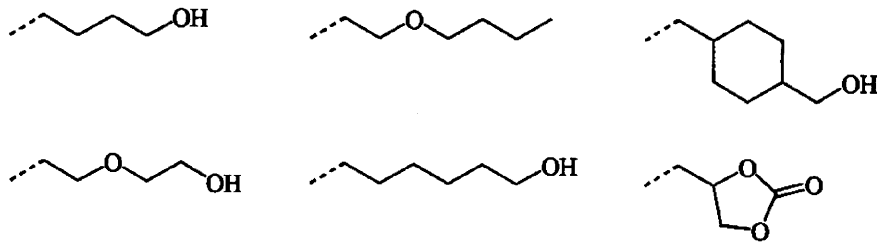
また、式 (L 1) において、R^{L01} 及び R^{L02} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、アダマンチル基等が例示できる。R^{L03} は炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には、

50

直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上記 R^{L01} 及び R^{L02} と同様のものが例示でき、置換アルキル基としては下記の基等が例示できる。

【0066】

【化19】



10

【0067】

R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 及び R^{L03} はそれぞれ炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0068】

式 (L2) において、 R^{L04} は炭素数 4 ~ 20、好ましくは炭素数 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (L1) で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的には tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には 3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が例示できる。y は 0 ~ 6 の整数である。

20

30

【0069】

式 (L3) において、 R^{L05} は炭素数 1 ~ 10 の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示し、置換されていてもよいアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ピシクロ[2.2.1]ヘプチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの、又はこれらのメチレン基の一部が酸素原子又は硫黄原子に置換されたもの等が例示でき、置換されていてもよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。m は 0 又は 1、n は 0, 1, 2, 3 のいずれかであり、 $2m + n = 2$ 又は 3 を満足する数である。

40

【0070】

式 (L4) において、 R^{L06} は炭素数 1 ~ 10 の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示し、具

50

体的には R^{L05} と同様のもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに結合して環を形成していてもよく（例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等）、その場合には環を形成する基は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の炭化水素基を示し、具体的には上記 1 価の炭化水素基で例示したもから水素原子を 1 個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等）。

10

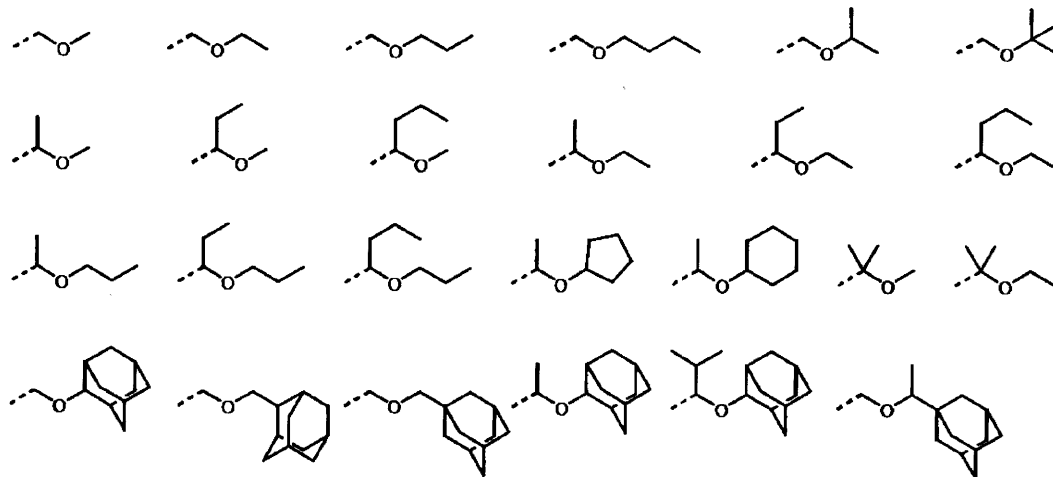
【0071】

上記式 (L1) で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0072】

20

【化20】



30

【0073】

上記式 (L1) で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

40

【0074】

上記式 (L2) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

50

【 0 0 7 5 】

上記式 (L 3) の酸不安定基としては、具体的には 1 - メチルシクロペンチル、1 - エチルシクロペンチル、1 - n - プロピルシクロペンチル、1 - イソプロピルシクロペンチル、1 - n - ブチルシクロペンチル、1 - s e c - ブチルシクロペンチル、1 - シクロヘキシルシクロペンチル、1 - (4 - メトキシ - n - ブチル) シクロペンチル、1 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) シクロペンチル、1 - (7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) シクロペンチル、1 - メチルシクロヘキシル、1 - エチルシクロヘキシル、3 - メチル - 1 - シクロペンテン - 3 - イル、3 - エチル - 1 - シクロペンテン - 3 - イル、3 - メチル - 1 - シクロヘキセン - 3 - イル、3 - エチル - 1 - シクロヘキセン - 3 - イル等が例示できる。

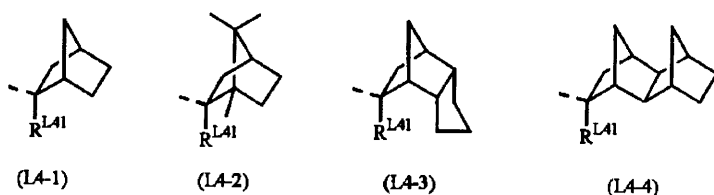
10

【 0 0 7 6 】

上記式 (L 4) の酸不安定基としては、下記式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) で示される基が特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

【 化 2 1 】



20

【 0 0 7 8 】

前記一般式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) 中、破線は結合位置及び結合方向を示す。R^{L4}はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、t e r t - アミル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

【 0 0 7 9 】

前記一般式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) には、エナンチオ異性体 (e n a n t i o m e r) やジアステレオ異性体 (d i a s t e r e o m e r) が存在しえるが、前記一般式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) は、これらの立体異性体の全てを代表して表す。これらの立体異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

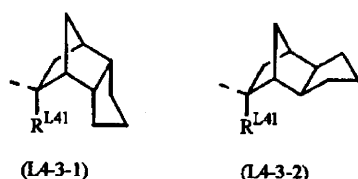
30

【 0 0 8 0 】

例えば、前記一般式 (L 4 - 3) は下記一般式 (L 4 - 3 - 1)、(L 4 - 3 - 2) で示される基から選ばれる 1 種又は 2 種の混合物を代表して表すものとする。

【 0 0 8 1 】

【 化 2 2 】



40

(式中、R^{L41}は前述と同様である。)

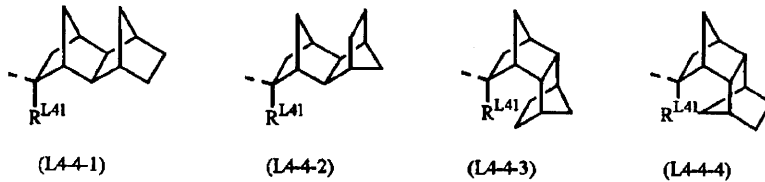
【 0 0 8 2 】

また、上記一般式 (L 4 - 4) は下記一般式 (L 4 - 4 - 1) ~ (L 4 - 4 - 4) で示される基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物を代表して表すものとする。

【 0 0 8 3 】

50

【化23】



(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0084】

10

上記一般式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)は、それらのエナンチオ異性体及びエナンチオ異性体混合物をも代表して示すものとする。

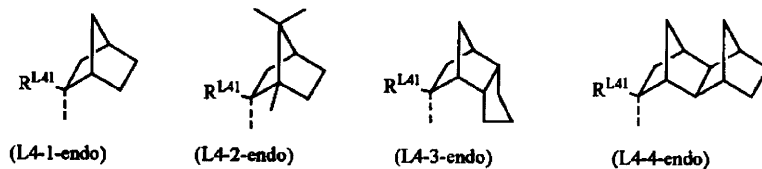
【0085】

なお、式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向がそれぞれビシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される(特開2000-336121号公報参照)。これらビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する三級exo-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記一般式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)で示されるendo-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50%以上であることが好ましく、exo比率が80%以上であることが更に好ましい。

20

【0086】

【化24】



30

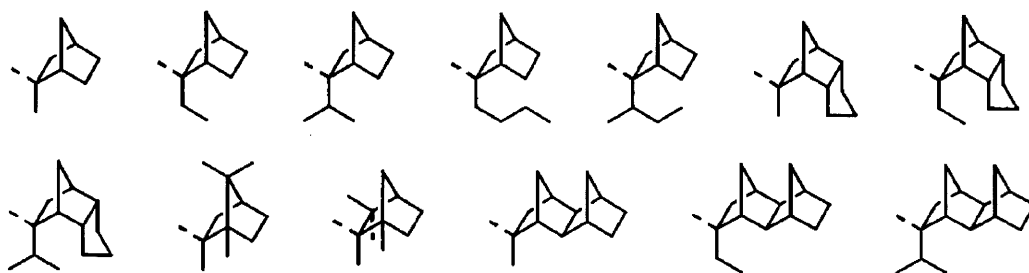
(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0087】

上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0088】

【化25】



40

【0089】

また、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、具体的には R^{L04} で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

【0090】

50

前記 (R 2) 中、 R^{016} 及び R^{018} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{017} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0091】

前記 (R 1) において、 a_1' 、 a_2' 、 a_3' 、 b_1' 、 b_2' 、 b_3' 、 c_1' 、 c_2' 、 c_3' 、 d_1' 、 d_2' 、 d_3' 、 e' は 0 以上 1 未満の数であり、 $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' + c_1' + c_2' + c_3' + d_1' + d_2' + d_3' + e' = 1$ を満足する。前記 (R 2) において、 f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' 、 k' 、 l' 、 m' は 0 以上 1 未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' + k' + l' + m' = 1$ を満足する。 x' 、 y' 、 z' は 0 ~ 3 の整数であり、 $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ 、 $1 \leq y' + z' \leq 3$ を満足する。

10

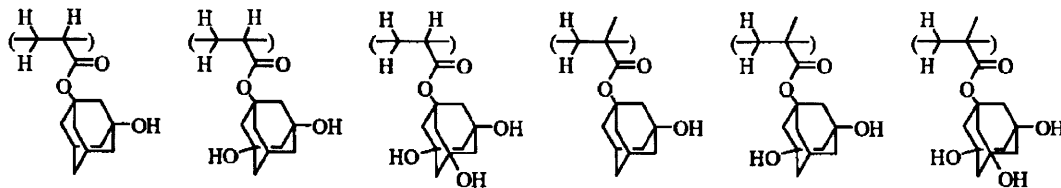
更に、インデン類、ノルボルナジエン類、アセナフチレン類、ビニルエーテル類を共重合することもできる。

【0092】

上記式 (R 1) において、組成比 a_1' で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0093】

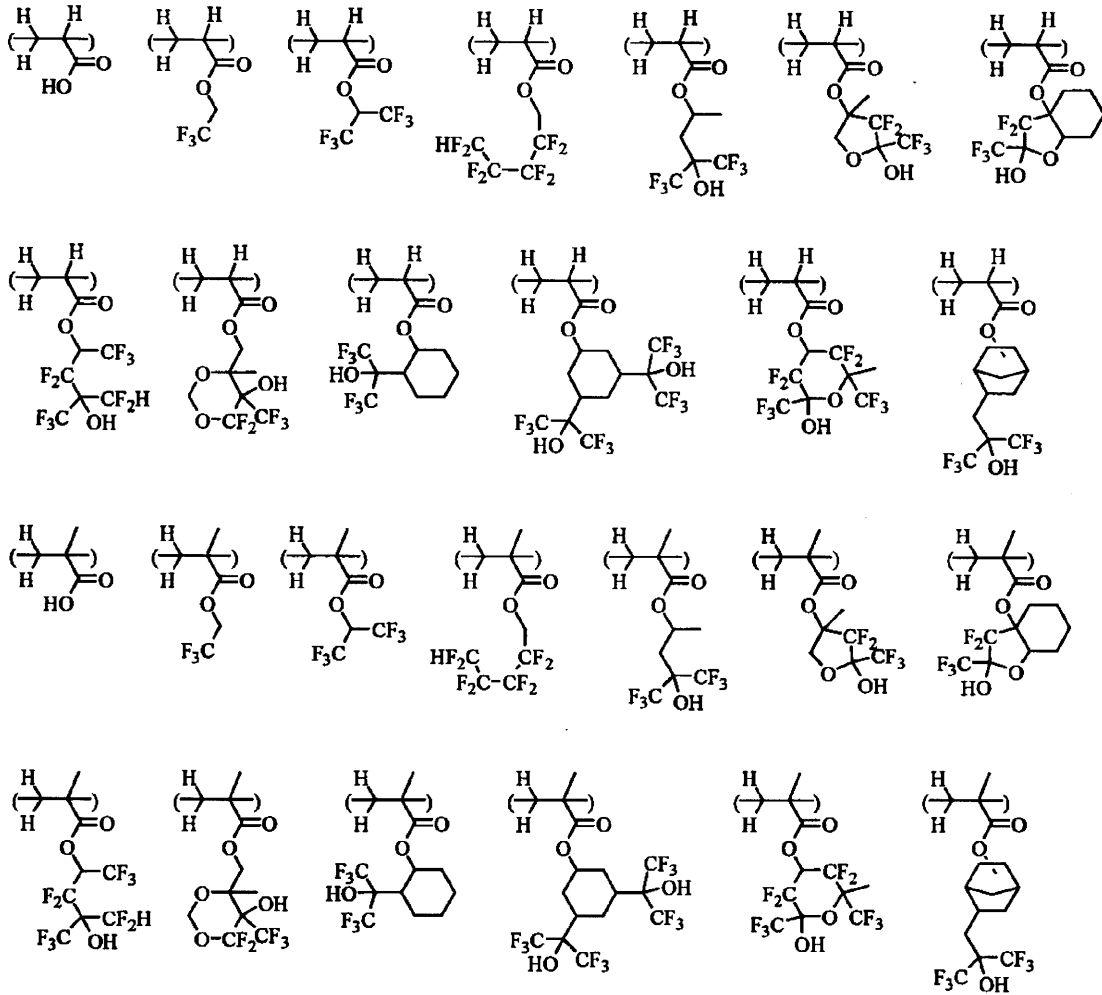
【化26】



20

【0094】

【化 2 7】



10

20

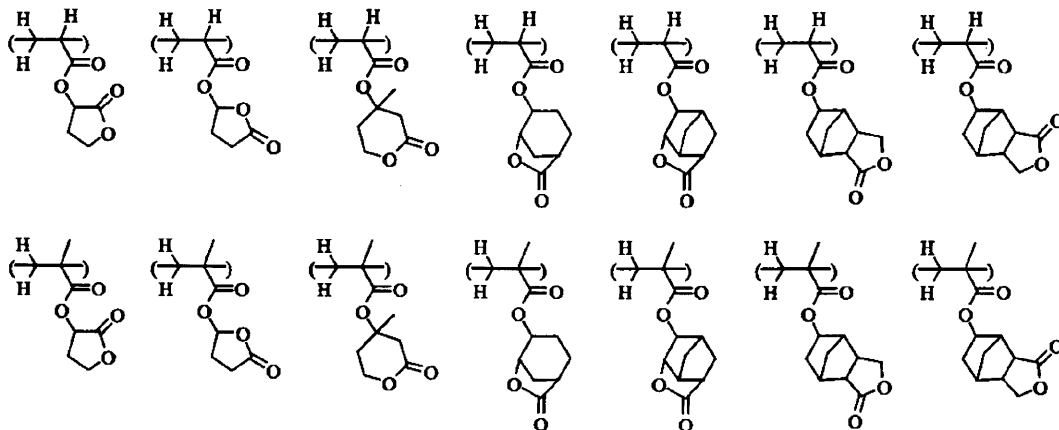
【 0 0 9 5】

30

上記式 (R 1) において、組成比 b 1 ' で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 9 6】

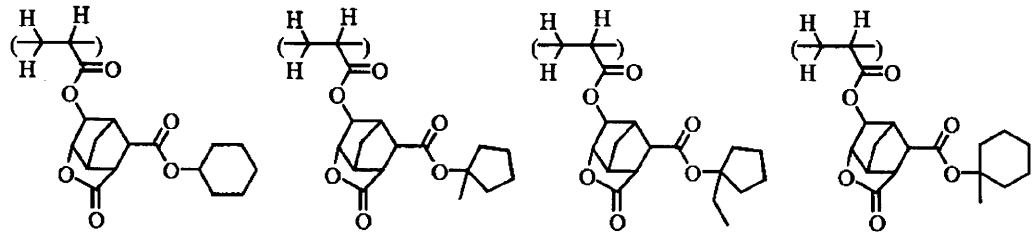
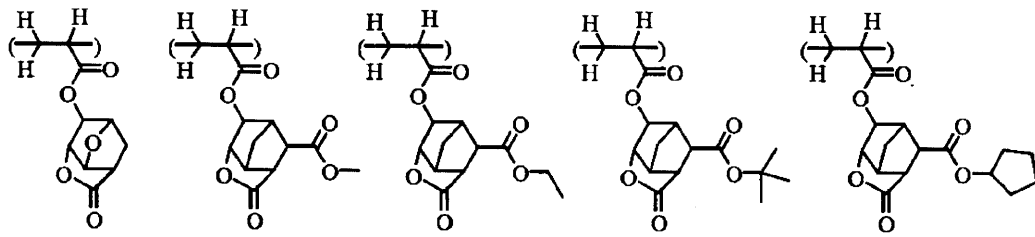
【化 2 8】



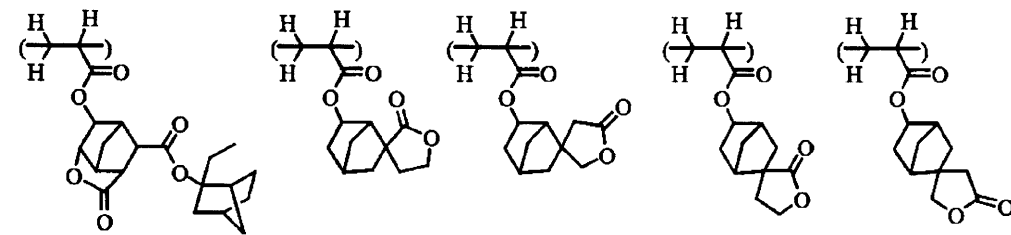
40

【 0 0 9 7】

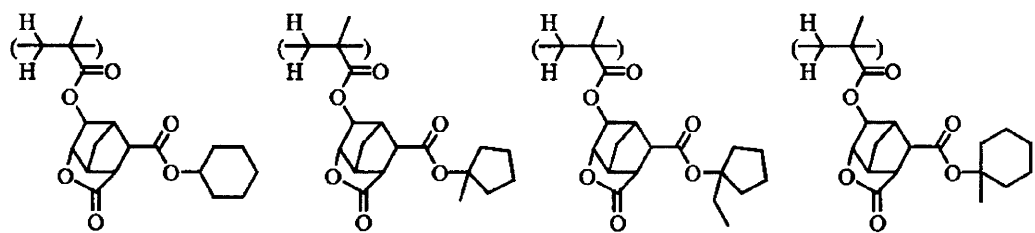
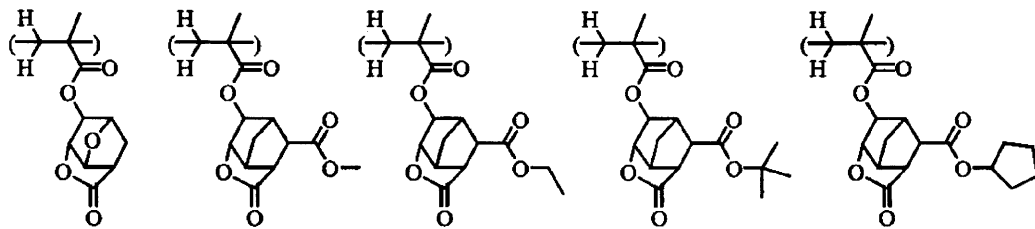
【化 2 9】



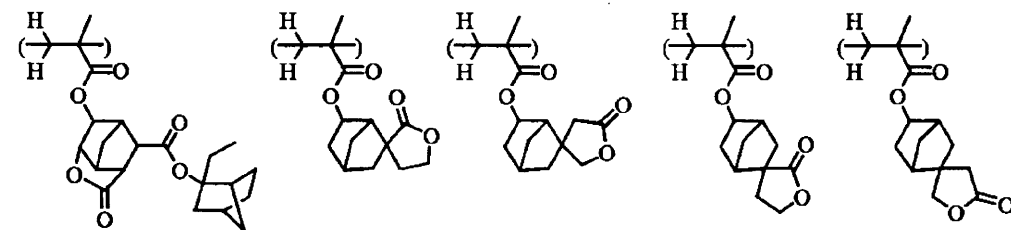
10



20



30



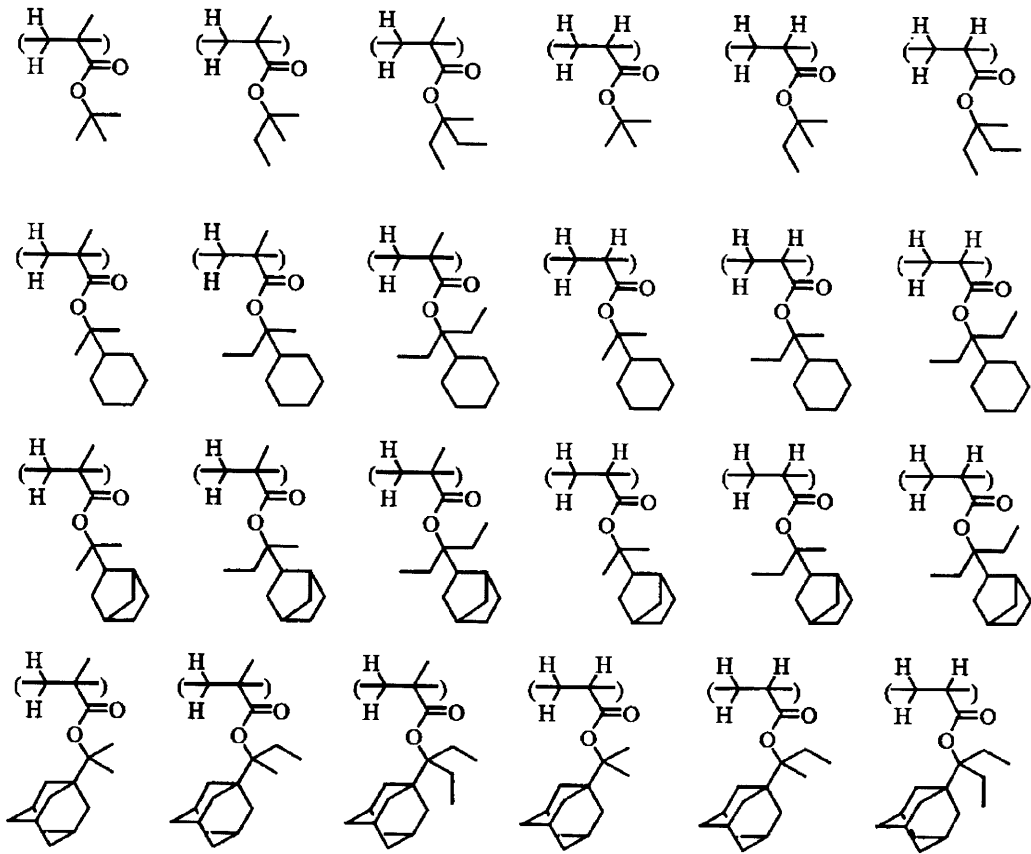
40

【0098】

上記式(R1)において、組成比d1'で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

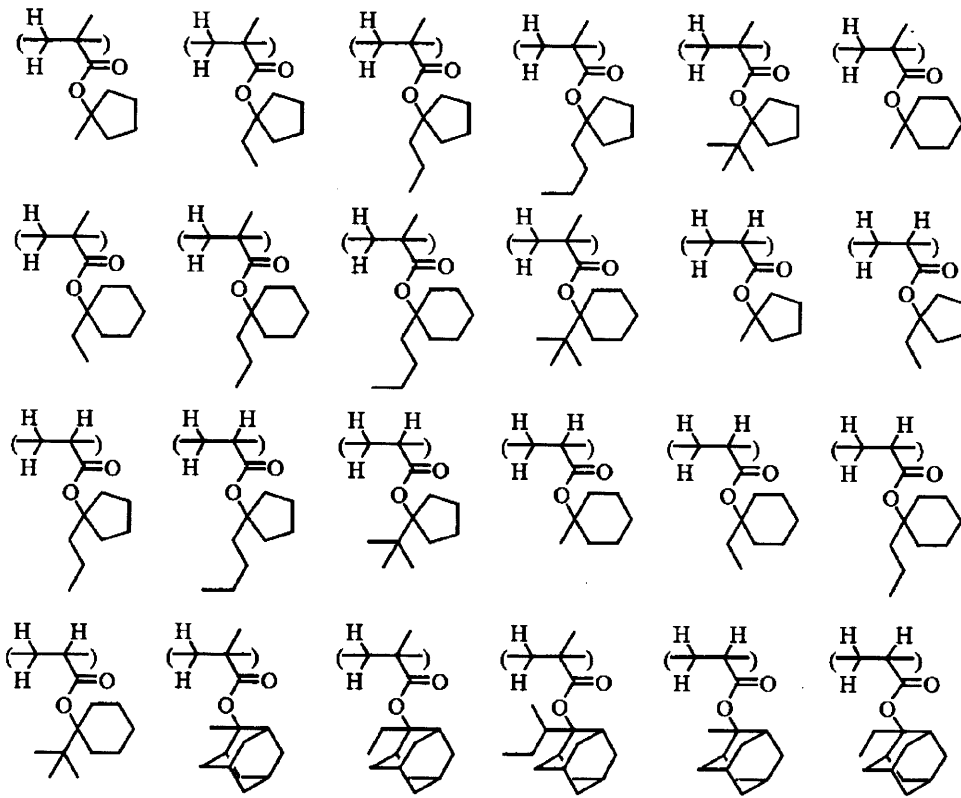
【0099】

【化 3 0】



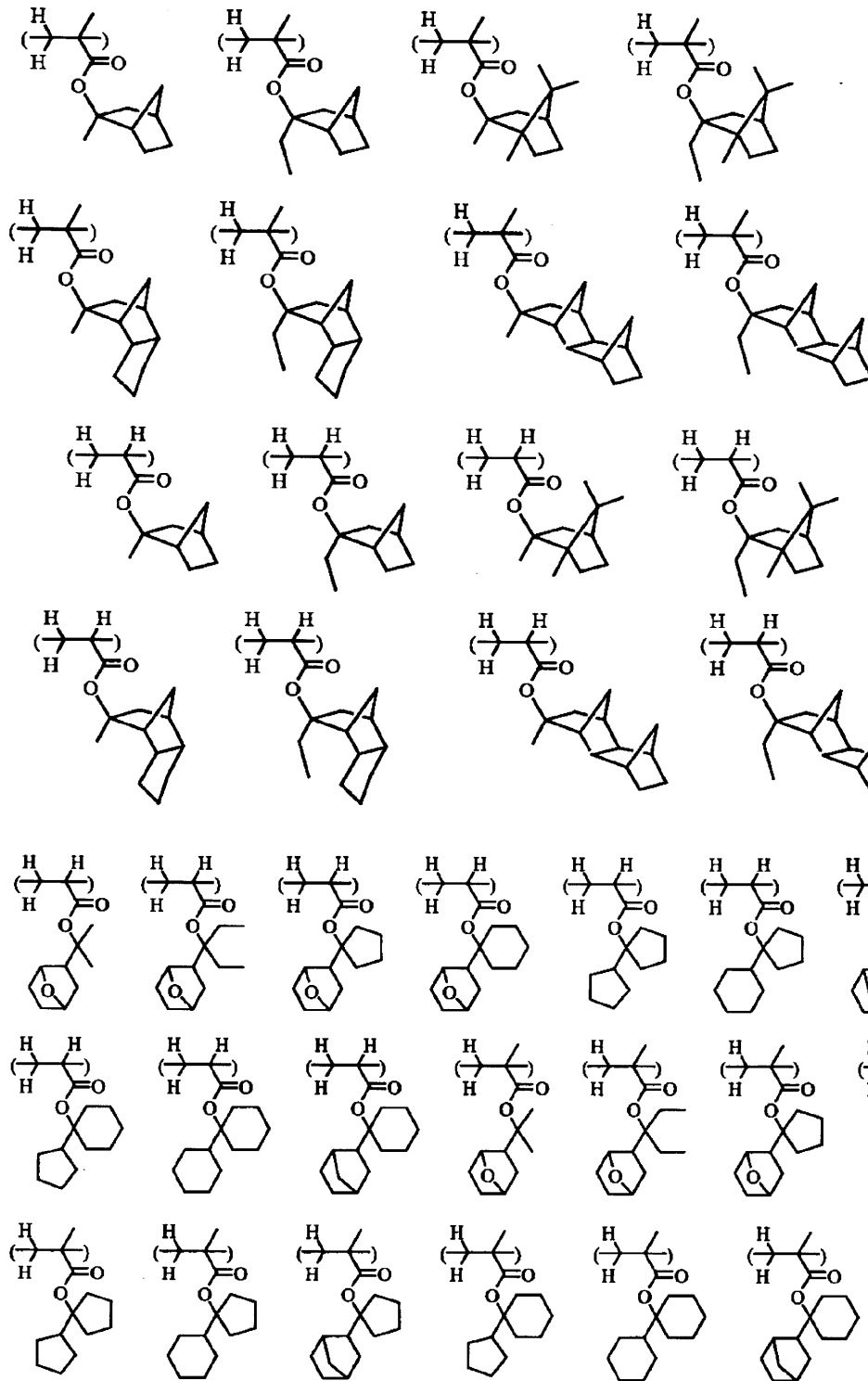
【 0 1 0 0】

【化 3 1】



【 0 1 0 1 】

【化 3 2】



10

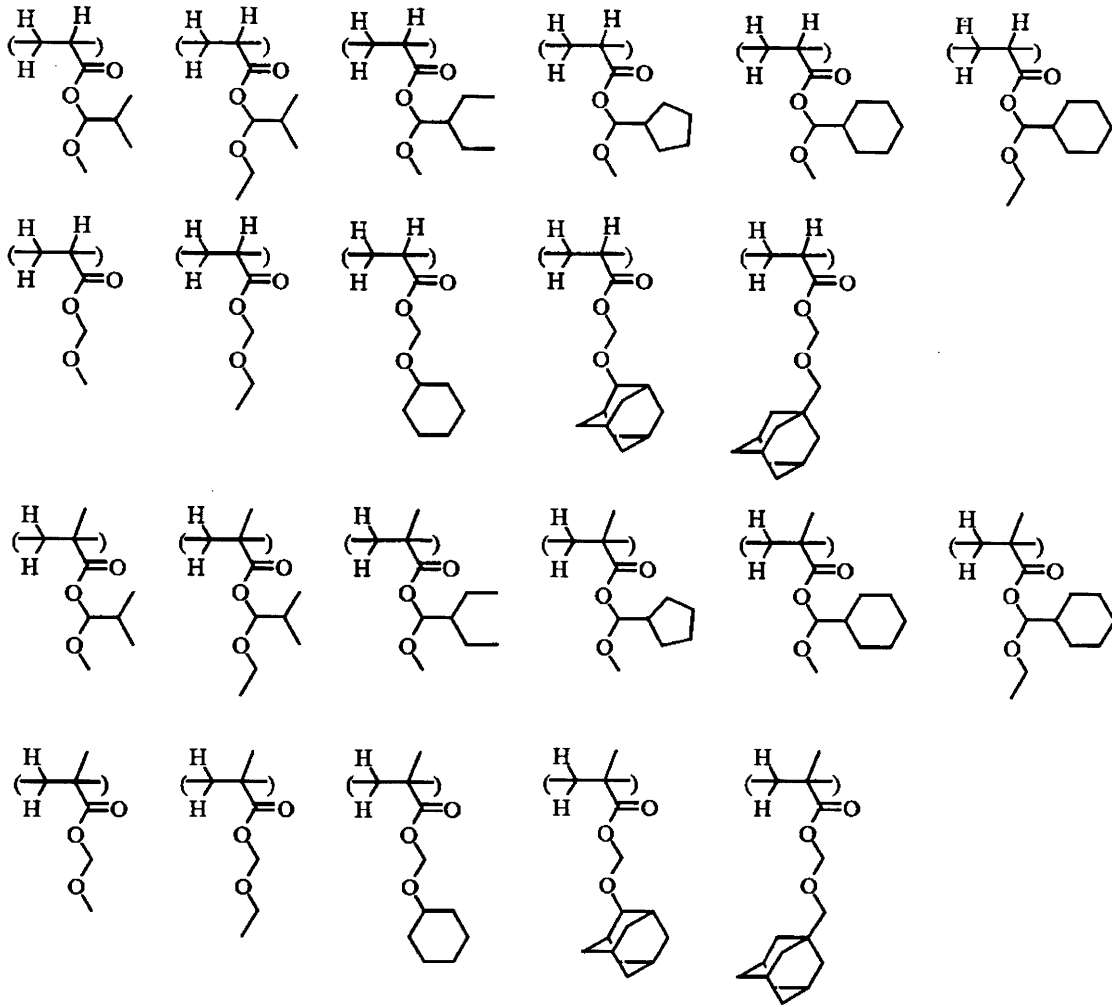
20

30

40

【 0 1 0 2 】

【化 3 3】



10

20

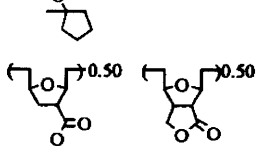
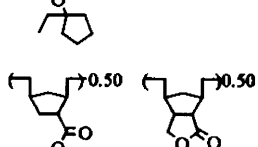
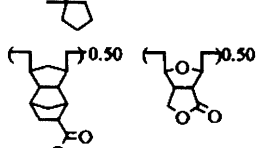
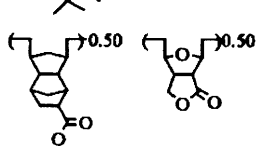
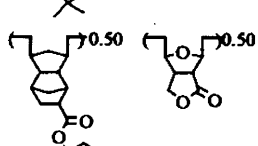
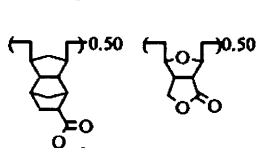
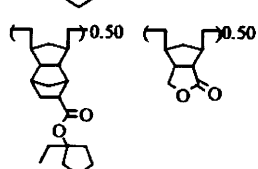
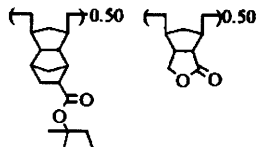
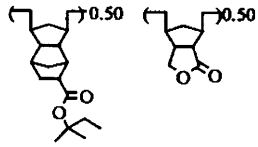
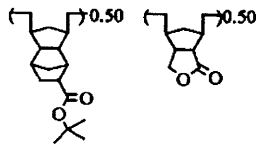
【0103】

30

上記式 (R1) において、組成比 a_3' 、 b_3' 、 c_3' 、 d_3' で導入される繰り返し単位で構成される高分子化合物として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0104】

【化 3 4】



10

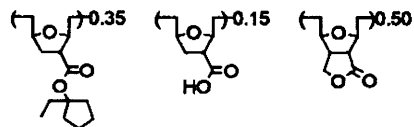
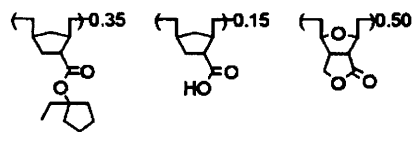
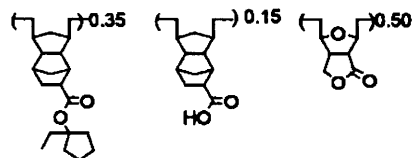
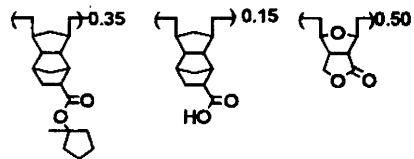
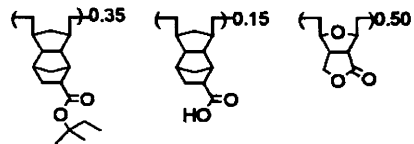
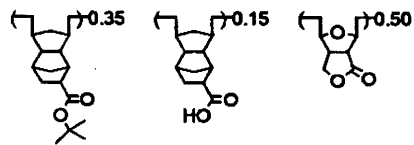
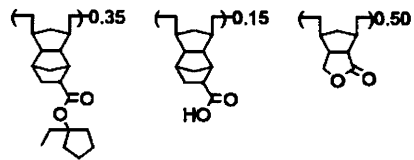
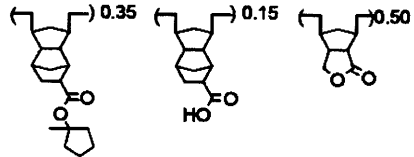
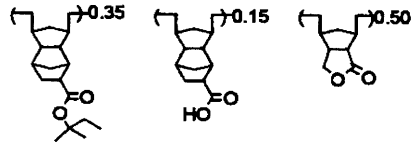
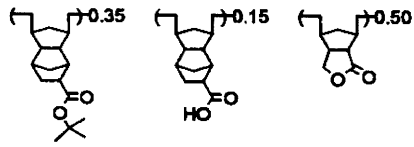
20

30

40

【 0 1 0 5 】

【化 3 5】



10

20

30

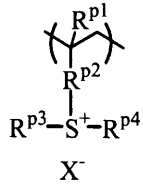
40

【 0 1 0 6】

更に、下記一般式 (P A) に示される感光性のスルホニウム塩を有する繰り返し単位を (R 1) や (R 2) に含有することもできる。

【 0 1 0 7】

【化 3 6】



(PA)

10

(上式中、 $\text{R}^{\text{P}1}$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^{\text{P}2}$ はフェニレン基、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{P}5}-$ 、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{G}-\text{R}^{\text{P}5}-$ である。Gは酸素原子又はNH、 $\text{R}^{\text{P}5}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 $\text{R}^{\text{P}3}$ 、 $\text{R}^{\text{P}4}$ はそれぞれ独立して炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基、又はチオフェニル基を表す。 X^- はスルホネート、トリフレート、位がフッ素化された炭素数3~30のエーテル基、エステル基、ラクトン環、カルボニル基を有していてもよいスルホネート等の非求核性対向イオンを表す。)

【0108】

20

なお、上記ベース樹脂を構成する第1の高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0109】

本発明のレジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料として機能するために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。以下に詳述するがこれらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

30

【0110】

スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートあるいはビス(置換アルキルスルホニル)イミド、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2

40

50

- フェニルエチルチアシクロペンタニウム、4 - n - ブトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム、2 - n - ブトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4 - (4' - トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビパロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル)エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカ - 3 - エン - 8 - イル)エタンスルホネート等が挙げられ、ビス(置換アルキルスルホニル)イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、1, 3 - プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられ、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドとしてはトリストリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【0111】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートあるいはビス(置換アルキルスルホニル)イミド、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウム、4 - tert - ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリアルヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4 - (4 - トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビパロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペン

10

20

30

40

50

タフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アダマンタンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート等が挙げられ、ビス (置換アルキルスルホニル) イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、1, 3 - プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられ、トリス (置換アルキルスルホニル) メチドとしてはトリストリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス (エチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 - メチルプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - メチルプロピルスルホニル) 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 (パーフルオロイソプロピルスルホニル) 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 (4 - メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - アセチルオキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - メタンスルホニルオキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - (4 - トルエンスルホニルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - メチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - メチル - 5 - イソプロピル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、4 - メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert - ブチルカルボニル - 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2 - ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4 - メチルフェニルスルホニル 2 - ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert - ブトキシカルボニル - 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニル - カルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【 0 1 1 3 】

N - スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフル

10

20

30

40

50

オロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - ナフトイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アセチルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてをトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、 4 - フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、 2 - ベンゾイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - ナフトイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アセチルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、 2 , 4 - ジニトロベンジルスルホネート、 2 - ニトロベンジルスルホネート、 2 , 6 - ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペン

10

20

30

40

50

タフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサニルカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル)エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカ - 3 - エン - 8 - イル)エタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

10

20

【0117】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4 - メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2 - ナフチルスルホニル)メタン、2, 2 - ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2 - ビス(2 - ナフチルスルホニル)プロパン、2 - メチル - 2 - (p - トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2 - シクロヘキシルカルボニル) - 2 - (p - トルエンスルホニル)プロパン、2, 4 - ジメチル - 2 - (p - トルエンスルホニル)ペンタン - 3 - オン等が挙げられる。

【0118】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤は、特許第2906999号公報や特開平9 - 301948号公報に記載の化合物を挙げることができ、具体的にはビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - 2, 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (メタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (トリフルオロメタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (10 - カンファースルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (トリフルオロメタンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (10 - カンファースルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (p - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - ニオキシム等が挙げられる。

30

40

【0119】

50

また、米国特許第 6 0 0 4 7 2 4 号明細書記載のオキシムスルホネート、特に (5 - (4 - トルエンスルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) フェニルアセトニトリル、(5 - (1 0 - カンファースルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) フェニルアセトニトリル、(5 - n - オクタンスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) フェニルアセトニトリル、(5 - (4 - トルエンスルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(5 - (1 0 - カンファースルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(5 - n - オクタンスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) (2 - メチルフェニル) アセトニトリル等が挙げられ、更に米国特許第 6 9 1 6 5 9 1 号明細書記載の (5 - (4 - (4 - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) フェニルアセトニトリル、(5 - (2 , 5 - ビス (4 - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニル) オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) フェニルアセトニトリル等が挙げられる。

10

【 0 1 2 0 】

米国特許第 6 2 6 1 7 3 8 号明細書、特開 2 0 0 0 - 3 1 4 9 5 6 号公報記載のオキシムスルホネート、特に 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (メチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニル - ブタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリルスルホナート)、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - 1 0 - カンホリルスルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニル) スルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチル) スルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチル) スルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) スルホナート、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 0 - カンホリル) スルホ

20

30

40

50

ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム -
 O - メチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エ
 タノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ -
 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチル)スルホナ
 ート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシ
 ム - O - (2 - ナフチル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6
 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート、
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシ
 ム - O - (1 - ナフチル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6
 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチル)スルホナート、2,
 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチル
 スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エタノン
 オキシム - O - メチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメト
 キシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオ
 ロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - メチルフェニル)ス
 ルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキ
 シム - O - (4 - メトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4
 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - ドデシルフェニル)スルホナ
 ート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O
 - オクチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル)
 - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフ
 ルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - ドデシルフェ
 ニル)スルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エ
 タノンオキシム - O - オクチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チ
 オメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチル)スルホナート、2, 2,
 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホ
 ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム -
 O - フェニルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - クロロフェニル) -
 エタノンオキシム - O - フェニルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフ
 ルオロ - 1 - (フェニル) - ブタノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート
 、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナ
 ート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホ
 ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム -
 O - メチルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (フェニル - 1, 4 -
 ジオキサ - プト - 1 - イル)フェニル] - エタノンオキシム - O - メチルスルホナ
 ート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスルホ
 ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスル
 ホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム
 - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニル
 フェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、1, 3 - ビス[1 - (4 -
 フェノキシフェニル) - 2, 2, 2 - トリフルオロエタノンオキシム - O - スルホニル]
 フェニル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニルオキシフェニル] -
 エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 -
 メチルカルボニルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナ
 ート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [6H, 7H - 5, 8 - ジオキソナフト - 2 - イル] - エ
 タノンオキシム - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メ
 トキシカルボニルメトキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホ
 ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (メトキシカルボニル) - (4 - アミノ - 1 - オ
 キサ - ペンタ - 1 - イル) - フェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホ
 ナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [3, 5 - ジメチル - 4 - エトキシフェニル] - エ
 タ

10

20

30

40

50

ノンオキシム - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [2 - チオフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、及び 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [1 - ジオキサ - チオフェン - 2 - イル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメタンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (トリフルオロメタンスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - プロパンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (1 - プロパンスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - ブタンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (1 - ブタンスルホネート) 等が挙げられ、更に米国特許第 6 9 1 6 5 9 1 号明細書記載の 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホネート) 等が挙げられる。

10

20

30

40

【 0 1 2 1 】

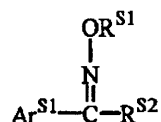
特開平 9 - 9 5 4 7 9 号公報、特開平 9 - 2 3 0 5 8 8 号公報あるいは文中の従来技術として記載のオキシムスルホネート - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チェニルアセトニトリル、 - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - [(4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 - (トシルオキシイミノ) - 3 - チェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

下記式で示されるオキシムスルホネート (例えば WO 2 0 0 4 / 0 7 4 2 4 2 に具体例記載) が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

【化 3 7】



(上式中、R^{S1}は置換又は非置換の炭素数1～10の八口アルキルスルホニル又は八口ベンゼンスルホニル基を表す。R^{S2}は炭素数1～11の八口アルキル基を表す。Ar^{S1}は置換又は非置換の芳香族基又はヘテロ芳香族基を表す。)

【0124】

具体的には、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ペンチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ブチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ヘキシル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ペンチル]-4-ピフェニル、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ブチル]-4-ピフェニル、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシミノ)-ヘキシル]-4-ピフェニルなどが挙げられる。

10

20

【0125】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の化合物、特にビス(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(ベンゼンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(メタンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(ブタンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(10-カンファースルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ)イミノ-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(ベンゼンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(メタンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(ブタンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(10-カンファースルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ)イミノ-m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

30

40

【0126】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート、グリオキシム誘導体である。より好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネートである。具体的にはトリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-(4'-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリフェニル

50

スルホニウム - 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4 - (4' - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホネート、トリス (4 - メチルフェニル) スルホニウム、カンファースルホネート、トリス (4 - tert - ブチルフェニル) スルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - 1 - ブタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - 1 - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、ビス (tert - ブチルスルホニル) 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 (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - メチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 - メチル - 5 - イソプロピル - 4 - (n - ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4 - tert - ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、N - カンファースルホニルオキシ - 5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、N - p - トルエンスルホニルオキシ - 5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ペンチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ブチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ヘキシル] - フルオレン等が挙げられる。

【0127】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料における光酸発生剤の添加量はいずれでもよいが、レジスト材料中のベース樹脂 100 質量部に対して 0.1 ~ 20 質量部、好ましくは 0.1 ~ 10 質量部である。光酸発生剤が 20 質量部以下であれば、フォトレジスト膜の透過率が十分大きく、解像性能の劣化が起こるおそれが少ない。上記光酸発生剤は、単独でも 2 種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0128】

また、本発明のレジスト材料に、酸により分解し、酸を発生する化合物 (酸増殖化合物) を添加してもよい。

これらの化合物については J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43 - 44, 45 - 46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29 - 30 (1996) において記載されている。

【0129】

酸増殖化合物の例としては、tert - ブチル 2 - メチル 2 - トシロキシメチルアセトアセテート、2 - フェニル 2 - (2 - トシロキシエチル) 1, 3 - ジオキソラン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。公知の光酸発生剤の中で安定性、特に熱安定性に劣る化合物は酸増殖化合物的な性質を示す場合が多い。

【0130】

本発明のレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂 100 質量部に対して 2 質量部以下、好ましくは 1 質量部以下である。2 質量部以下であれば、拡散が制御され解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こるおそれが少ない

。

【0131】

本発明のレジスト材料は、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、架橋剤及び界面活性剤のいずれか1つ以上を含有することができる。

【0132】

本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、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、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メ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、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

10

20

【0133】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100質量部に対して200~3,000質量部、特に400~2,500質量部が好適である。

【0134】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物として含窒素有機化合物を1種又は2種以上配合することができる。

含窒素有機化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。含窒素有機化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

30

【0135】

このような含窒素有機化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素有機化合物、スルホニル基を有する含窒素有機化合物、水酸基を有する含窒素有機化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素有機化合物、アルコール性含窒素有機化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。

【0136】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジ

40

50

ドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N - ジメチルメチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ - sec - ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

【0137】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、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、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2 - ニトロアニリン、3 - ニトロアニリン、4 - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、3, 5 - ジニトロアニリン、N, N - ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p - トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、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等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - tert - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、4 - ピロリジノピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

20

30

40

【0138】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素

50

化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2 , 4 - キノリンジオール、3 - インドールメタノールヒドレート、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、N - エチルジエタノールアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、2 , 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル) ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル) フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド類としては、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、1 - シクロヘキシルピロリドン等が例示される。イミド類としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。カーバメート類としては、N - t - ブトキシカルボニル - N , N - ジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、オキサゾリジノン等が例示される。

10

20

【 0 1 3 9 】

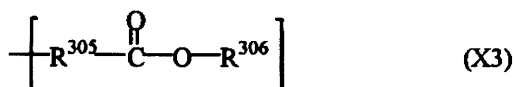
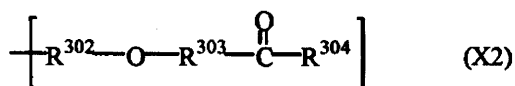
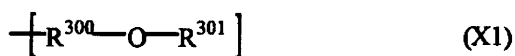
更に、下記一般式 (B) - 1 で示される含窒素有機化合物が例示される。



(上式中、n は 1、2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式 (X 1) ~ (X 3) で表すことができる。側鎖 Y は同一又は非同一の、水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基又はヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。)

【 0 1 4 0 】

【 化 3 8 】



30

【 0 1 4 1 】

上記一般式 (X 1) ~ (X 3) 中、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 個あるいは複数個含んでもよい。

40

【 0 1 4 2 】

R³⁰³ は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶ は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 個あるいは複数個含んでもよい。

【 0 1 4 3 】

一般式 (B) - 1 で表される化合物として具体的には、トリス (2 - メトキシメトキシエチル) アミン、トリス { 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 -

50

(2 - メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2 - {2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス(2 - ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2 - アセトキシエチル)アミン、トリス(2 - プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2 - メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2 - (2 - オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2 - メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2 - エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (4 - ヒドロキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - メトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - ブチルビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - ブチルビス[2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N - メチルビス(2 - アセトキシエチル)アミン、

N - エチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - メチルビス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N - エチルビス [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N - エチルビス [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - パレロラクトンが例示される。

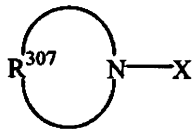
【 0 1 4 4 】

更に、下記一般式 (B) - 2 に示される環状構造を持つ含窒素有機化合物が例示される。

【 0 1 4 5 】

10

【 化 3 9 】



(B)-2

(上式中、X は前述の通り、 R^{307} は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【 0 1 4 6 】

20

一般式 (B) - 2 として具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル]

30

モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - (1 - ピロリジニル) メチル - - ブチロラクトン、 - ピペリジノ - - ブチロラクトン、 - モルホリノ - -

40

パレロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - モルホリノエチル、ヘキサン酸 2 - モルホリノエチル、オクタン酸 2 - モルホリノエチル、デカン酸 2 - モルホリノエチル、ラウリン酸 2 - モルホリノエチル、ミリスチン酸 2 - モルホリノエチル、パルミチン酸 2 - モルホリノエチル、ステアリン酸 2 - モルホリノエチルが例示される。

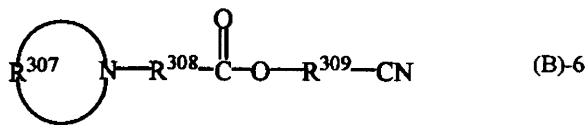
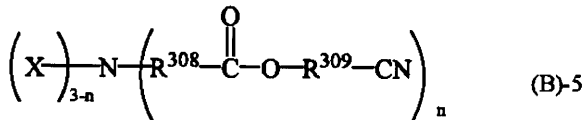
【 0 1 4 7 】

50

更に、一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物が例示される。

【 0 1 4 8 】

【 化 4 0 】



10

(上式中、X、R³⁰⁷、n は前述と同様であり、R³⁰⁸、R³⁰⁹ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

20

【 0 1 4 9 】

上記一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物として具体的には、3 - (ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - エチル - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テトラヒドロフルフリル - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - シアノメチル - 3 - アミノプロピオン

30

40

50

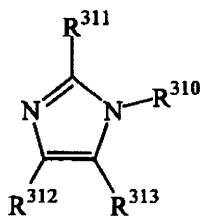
酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミノアセトニトリル、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N , N - ビス (シアノメチル) アミノアセトニトリル、1 - ピロリジンプロピオニトリル、1 - ピペリジンプロピオニトリル、4 - モルホリンプロピオニトリル、1 - ピロリジンアセトニトリル、1 - ピペリジンアセトニトリル、4 - モルホリンアセトニトリル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N , N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、N , N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、N , N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、1 - ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4 - モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピロリジンプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、1 - ピペリジンプロピオン酸 (2 - シアノエチル)、4 - モルホリンプロピオン酸 (2 - シアノエチル) が例示される。

【 0 1 5 0 】

更に、下記一般式 (B) - 7 で表されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有する含窒素有機化合物が例示される。

【 0 1 5 1 】

【 化 4 1 】



(B)-7

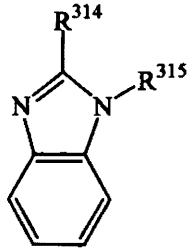
(上式中、R³¹⁰は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基のいずれかを 1 個あるいは複数個含む。R³¹¹、R³¹²、R³¹³はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

【 0 1 5 2 】

更に、下記一般式 (B) - 8 で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する含窒素有機化合物が例示される。

【 0 1 5 3 】

【化 4 2】



(B)-8

(上式中、 R^{314} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。 R^{315} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基のいずれかを一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基のいずれかを一つ以上含んでいてもよい。)

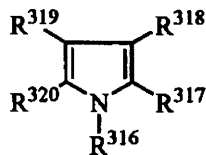
10

【0154】

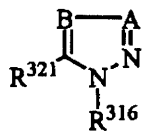
更に、下記一般式(B)-9及び(B)-10で示される極性官能基を有する含窒素複素環化合物が例示される。

【0155】

【化 4 3】



(B)-9



(B)-10

(上式中、Aは窒素原子又はC- R^{322} である。Bは窒素原子又はC- R^{323} である。 R^{316} は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基のいずれかを一つ以上含む。 R^{317} 、 R^{318} 、 R^{319} 、 R^{320} はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基であるか、又は R^{317} と R^{318} 、 R^{319} と R^{320} はそれぞれ結合してベンゼン環、ナフタレン環あるいはピリジン環を形成してもよい。 R^{321} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基である。 R^{322} 、 R^{323} はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基である。 R^{321} と R^{323} は結合してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。)

30

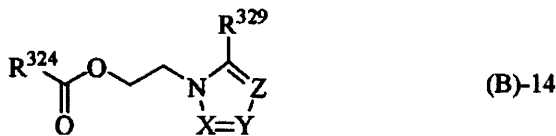
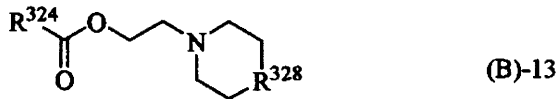
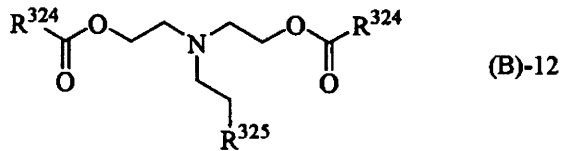
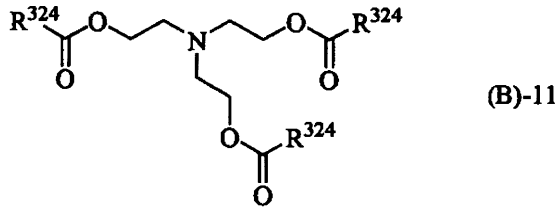
40

【0156】

更に、下記一般式(B)-11～(B)-14で示される芳香族カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物が例示される。

【0157】

【化 4 4】



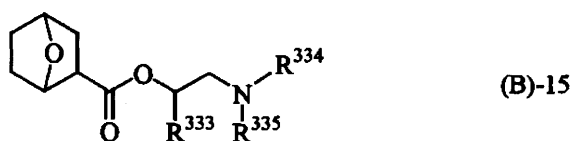
(上式中、 R^{324} は炭素数6～20のアリール基又は炭素数4～20のヘテロ芳香族基であって、水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアシルオキシ基、又は、炭素数1～10のアルキルチオ基で置換されていてもよい。 R^{325} は CO_2R^{326} 、 OR^{327} 又はシアノ基である。 R^{326} は一部のメチレン基が酸素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基である。 R^{327} は一部のメチレン基が酸素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアシル基である。 R^{328} は単結合、メチレン基、エチレン基、硫黄原子又は $-O(CH_2CH_2O)_n-$ 基である。 $n=0, 1, 2, 3$ 又は4の整数である。 R^{329} は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基である。 X は窒素原子又は CR^{330} である。 Y は窒素原子又は CR^{331} である。 Z は窒素原子又は CR^{332} である。 R^{330} 、 R^{331} 、 R^{332} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はフェニル基であるか、又は R^{330} と R^{331} 又は R^{331} と R^{332} が結合して、炭素数6～20の芳香環又は炭素数2～20のヘテロ芳香環を形成してもよい。)

【0158】

更に、下記一般式(B)-15で示される7-オキサノルボルナン-2-カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物が例示される。

【0159】

【化 4 5】



(上式中、 R^{333} は水素、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{334} 及び R^{335} はそれぞれ独立に、エーテル、カルボニル、エステル、アルコール、スルフィド、ニトリル、アミン、イミン、アミドなどの極性官能基を一個又は複数個含んでいてもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数

10

20

30

40

50

7 ~ 20のアラルキル基であって、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。R³³⁴とR³³⁵は互いに結合して、炭素数2 ~ 20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成してもよい。)

【0160】

なお、含窒素有機化合物の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0.001 ~ 2質量部、特に0.01 ~ 1質量部が好適である。配合量が0.001質量部以上であれば十分な配合効果が得られ、2質量部以下であれば感度が低下するおそれが少ない。

【0161】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

10

【0162】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラド「FC-430」、「FC-431」、「FC-4430」(いずれも住友スリーエム社製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(いずれも旭硝子社製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業社製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業社製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業社製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラド「FC-430」(住友スリーエム社製)、「KH-20」、「KH-30」(いずれも旭硝子社製)、「X-70-093」(信越化学工業社製)が挙げられる。

20

【0163】

本発明のレジスト材料には、必要に応じ、任意成分として更に、溶解制御剤、カルボン酸化合物、アセチレンアルコール誘導体などの他の成分を添加してもよい。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0164】

本発明のレジスト材料に添加することができる溶解制御剤としては、重量平均分子量が100 ~ 1,000、好ましくは150 ~ 800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0 ~ 100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50 ~ 100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

30

【0165】

なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

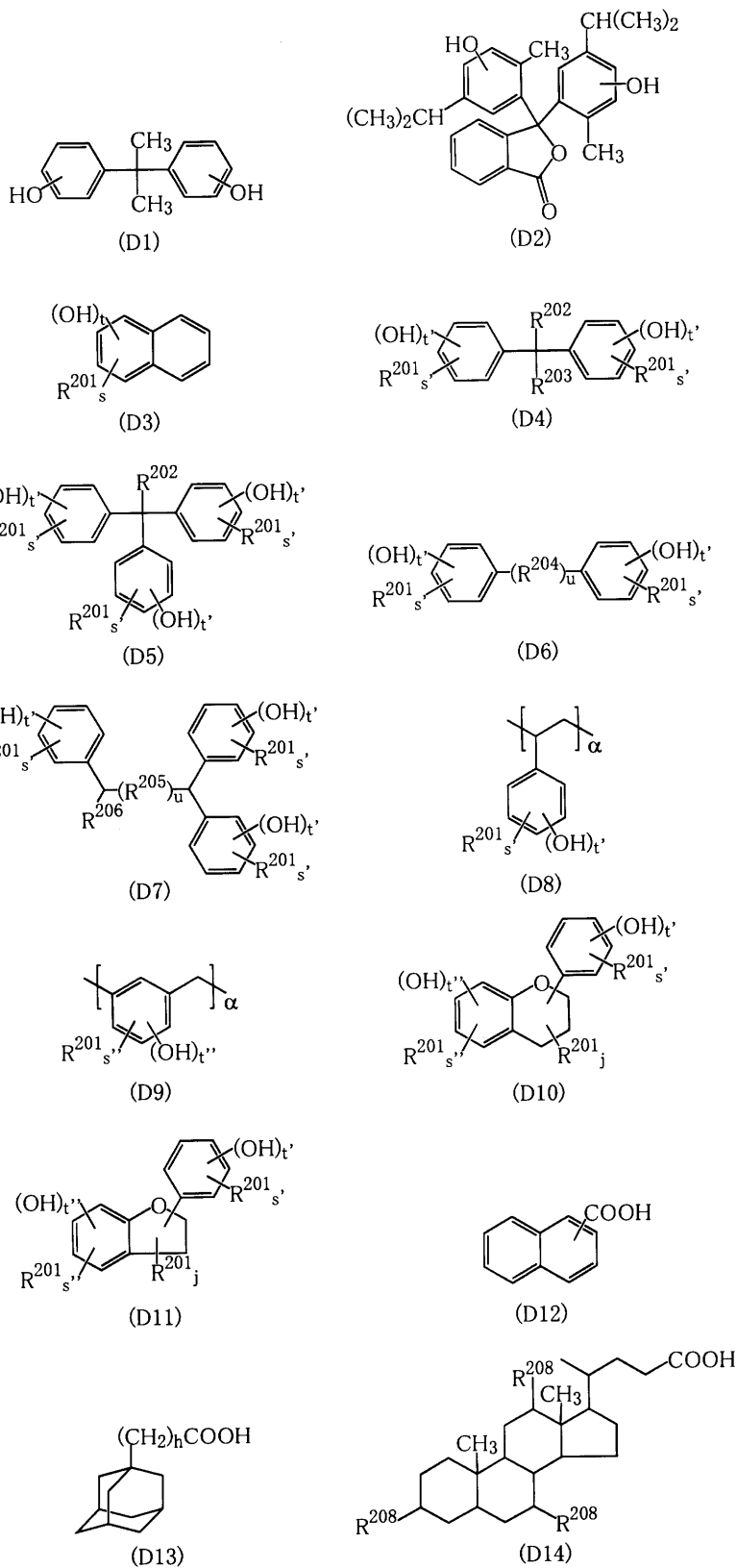
40

【0166】

この場合、上述のフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1) ~ (D14)で示されるものが好ましい。

【0167】

【化 4 6】



10

20

30

40

【 0 1 6 8】

上式中、 R^{201} と R^{202} は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示し、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

50

【0169】

R^{203} は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、又は $-(R^{207})_hCOOH$ （式中、 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 h は0又は1である。）を示し、例えば、 R^{201} 、 R^{202} と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ が挙げられる。

【0170】

R^{204} は、 $-(CH_2)_i-$ （ i は2～10の整数である。）、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示し、例えば、エチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

R^{205} は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示し、例えば、メチレン基、あるいは R^{204} と同様なものが挙げられる。

【0171】

R^{206} は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示し、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0172】

R^{208} は、水素原子又は水酸基を示す。

j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1の整数である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。は式(D8)、(D9)の化合物の重量平均分子量を100～1,000とする数である。

【0173】

溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には前記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

【0174】

上記溶解制御剤の配合量は、レジスト材料中のベース樹脂100質量部に対し、0～50質量部、好ましくは0～40質量部、より好ましくは0～30質量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が50質量部以下であれば、パターン膜の膜減りが生じて、解像度が低下するおそれが少ない。

【0175】

なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0176】

本発明のレジスト材料に添加することができるカルボン酸化合物としては、例えば下記[I群]及び[II群]から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED(Post Exposure Delay)安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【0177】

[I群]

下記一般式(A1)～(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ （ R^{401} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基）により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $-R^{401}-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

[II群]

下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

10

20

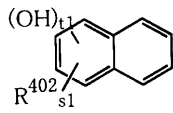
30

40

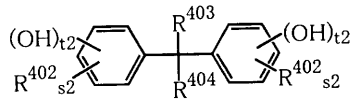
50

【 0 1 7 8 】

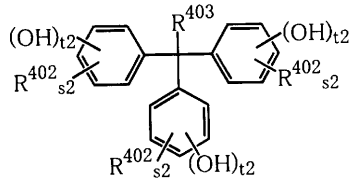
【 化 4 7 】



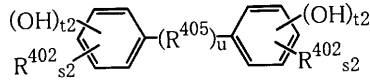
(A1)



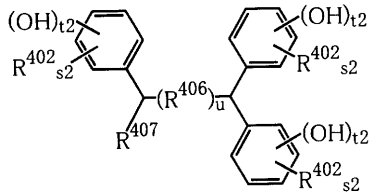
(A2)



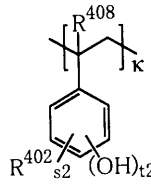
(A3)



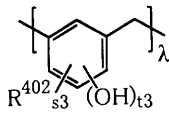
(A4)



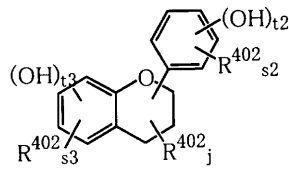
(A5)



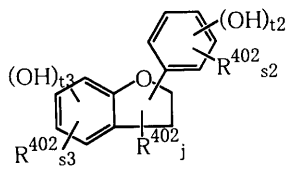
(A6)



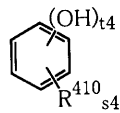
(A7)



(A8)



(A9)



(A10)

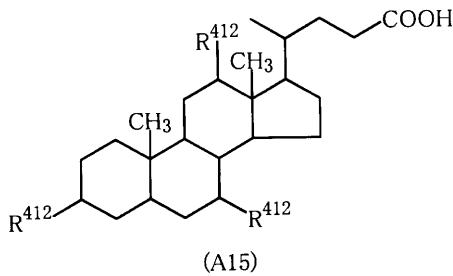
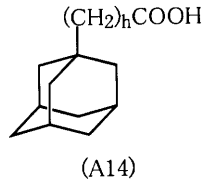
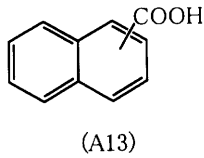
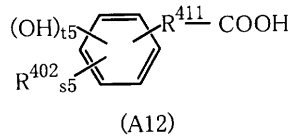
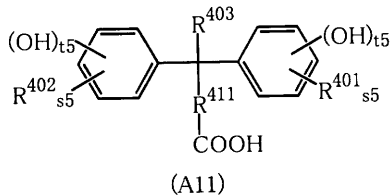
10

20

30

【 0 1 7 9 】

【化 4 8】



10

20

【 0 1 8 0】

上式中、 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。

R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、又は $-(R^{409})_h-COOR'$ 基 (式中、 R^{409} は下記に示す通りであり、 R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$ を表し、 h は 0 ~ 6 の整数である。)を示す。

R^{405} は $-(CH_2)_i-$ (i は 2 ~ 10 の整数である。)、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。

30

R^{406} は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。

R^{407} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。

R^{409} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

R^{410} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基 (式中、 R^{411} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)を示す。

R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。

j は 0 ~ 3 の数であり、 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 は、それぞれ $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。

40

s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。

u は、 $1 \leq u \leq 4$ を満足する数であり、 h は、 $1 \leq h \leq 4$ を満足する数である。

i は式 (A 6) の化合物を重量平均分子量 1,000 ~ 5,000 とする数である。

h は式 (A 7) の化合物を重量平均分子量 1,000 ~ 10,000 とする数である。

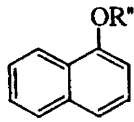
【 0 1 8 1】

本発明のレジスト材料に添加することができるカルボン酸化合物として、具体的には下記一般式 (A I - 1) ~ (A I - 14) 及び (A I I - 1) ~ (A I I - 10) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

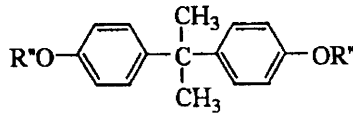
50

【 0 1 8 2 】

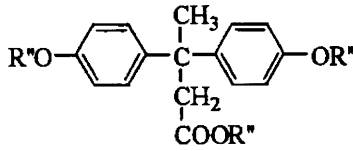
【 化 4 9 】



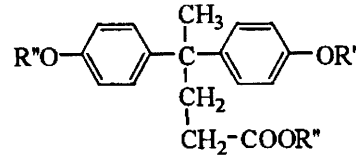
(AI-1)



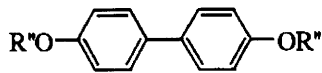
(AI-2)



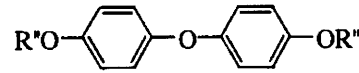
(AI-3)



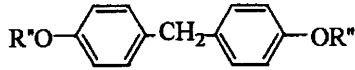
(AI-4)



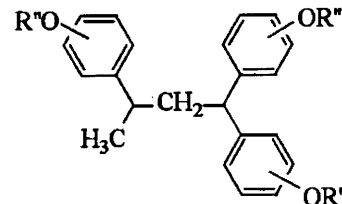
(AI-5)



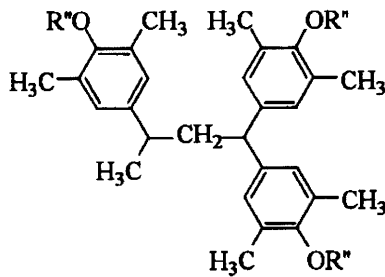
(AI-6)



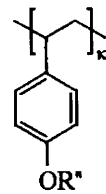
(AI-7)



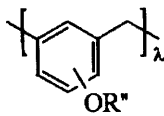
(AI-8)



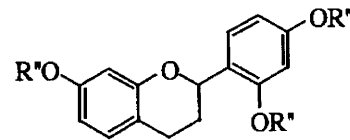
(AI-9)



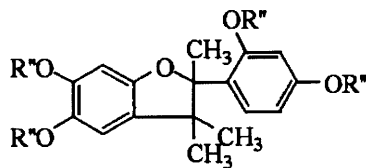
(AI-10)



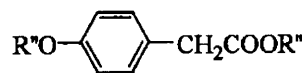
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)



(AI-14)

10

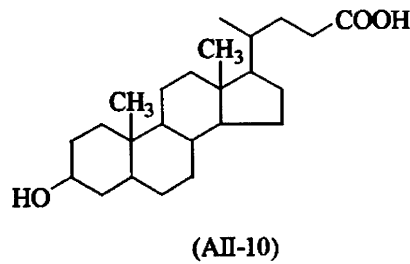
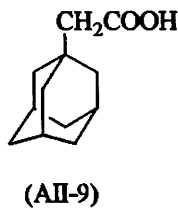
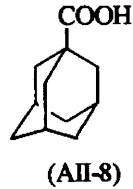
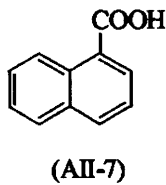
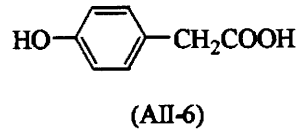
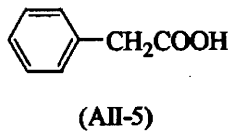
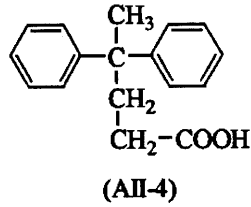
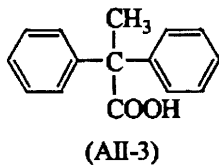
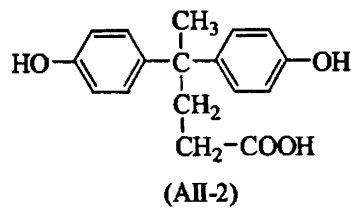
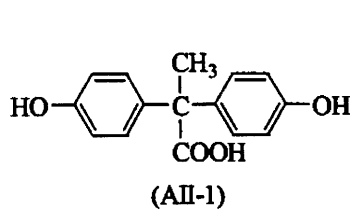
20

30

40

【 0 1 8 3 】

【化50】



10

20

30

40

(上式中、R' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' の10～100モル%はCH₂COOH基である。 と は上記と同様の意味を示す。)

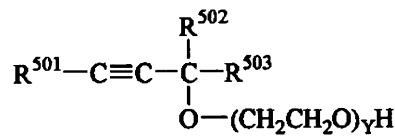
なお、上記カルボン酸化合物の添加量は、ベース樹脂100質量部に対して0～5質量部、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。5質量部以下であればレジスト材料の解像度が低下するおそれが少ない。

【0184】

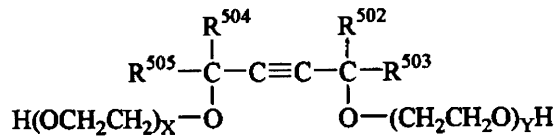
本発明のレジスト材料に添加することができるアセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0185】

【化 5 1】



(S1)



(S2)

(上式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Y は 0 又は正数を示し、 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ を満足する。)

10

【0186】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール 61、サーフィノール 82、サーフィノール 104、サーフィノール 104E、サーフィノール 104H、サーフィノール 104A、サーフィノール TG、サーフィノール PC、サーフィノール 440、サーフィノール 465、サーフィノール 485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノール E1004 (日信化学工業社製) 等が挙げられる。

【0187】

20

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物 100 質量% 中 0.01 ~ 2 質量%、より好ましくは 0.02 ~ 1 質量% である。0.01 質量% 以上であれば塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られ、2 質量% 以下であればレジスト材料の解像性が低下するおそれが少ない。

【0188】

本発明のレジスト材料は、液浸露光を採用したパターン形成方法に用いることができるが、この場合、フォトレジスト膜上に保護膜を形成し、フォトレジスト膜と液体との間に保護膜を介在して液浸露光を行うことが好ましいが、本発明のレジスト膜上に適用する保護膜としては、トリフルオロメチルアルコール基をアルカリ溶解性基として有する高分子化合物をベースとするアルカリ可溶型保護膜が好ましく用いられる。トリフルオロメチルアルコール基を有する高分子化合物は、一般式 (1) 中の組成比 b_1 で示される繰り返し単位を形成するモノマーと同様のモノマーの重合によって得ることができる。また、水の浸透を防いだり、後退接触角を向上させるために組成比 b_2 で示される繰り返し単位を形成するモノマーと同様のモノマーを共重合してもよい。更には、下記に挙げられるトリフルオロメチルアルコール基によるアルカリ溶解性基を有するモノマーを重合してもよい。

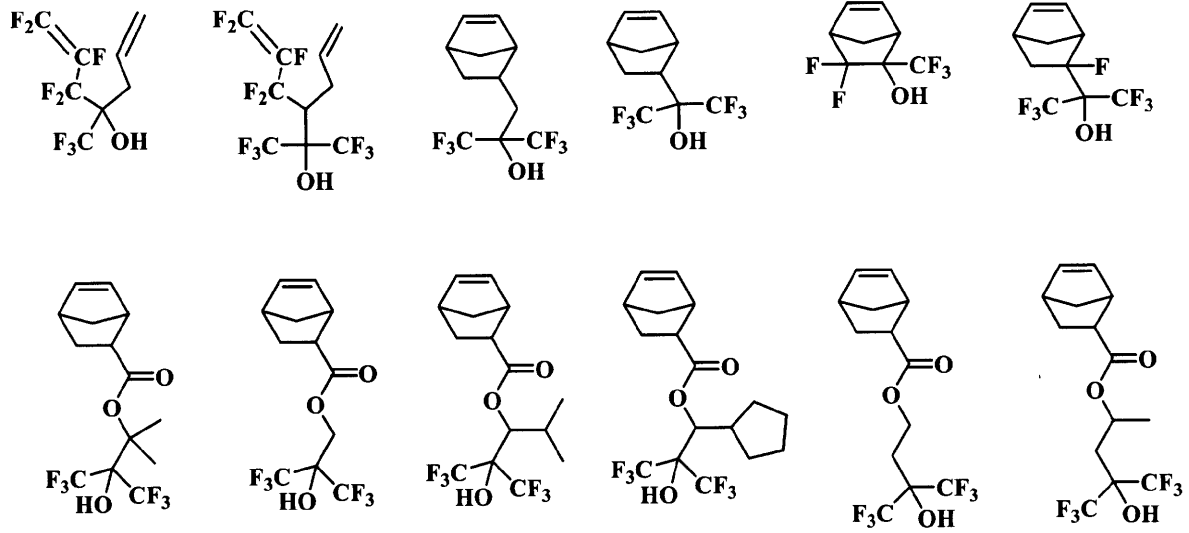
30

なお、保護膜の厚さは、好ましくは、10 ~ 500 μm であり、より好ましくは 20 ~ 300 μm である。フォトレジスト膜の厚さは、好ましくは 10 ~ 1000 μm であり、より好ましくは 20 ~ 500 μm である。

【0189】

40

【化 5 2】



10

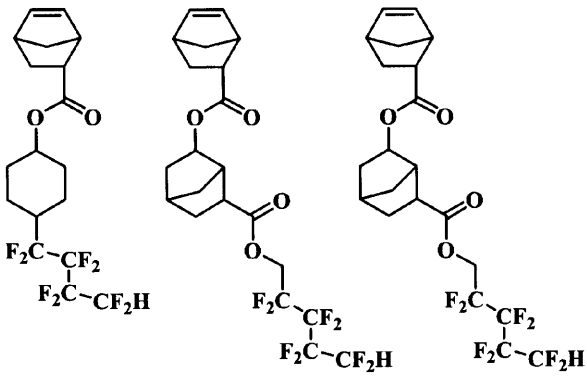
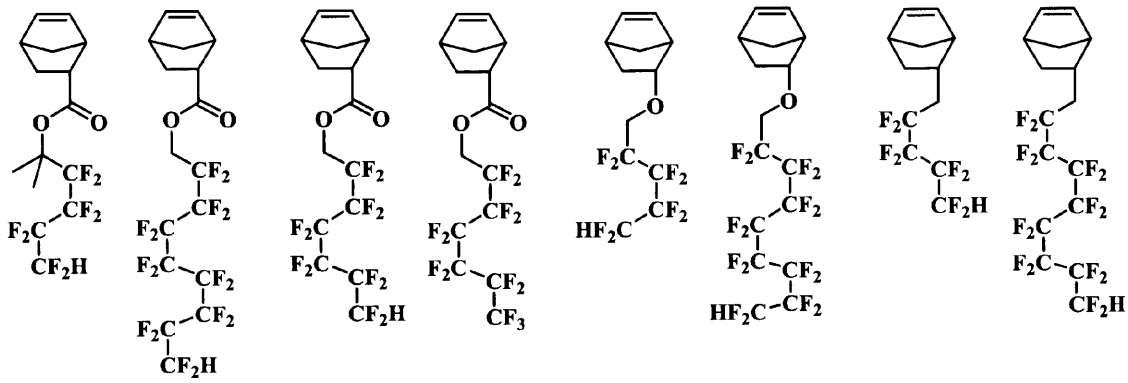
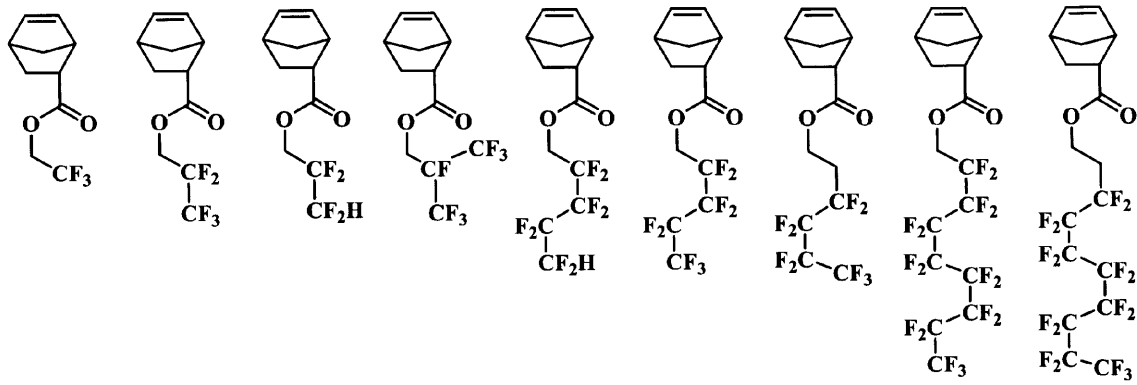
【 0 1 9 0 】

また、撥水性基を有するモノマーとして、下記に挙げられるモノマーを重合してもよい。

20

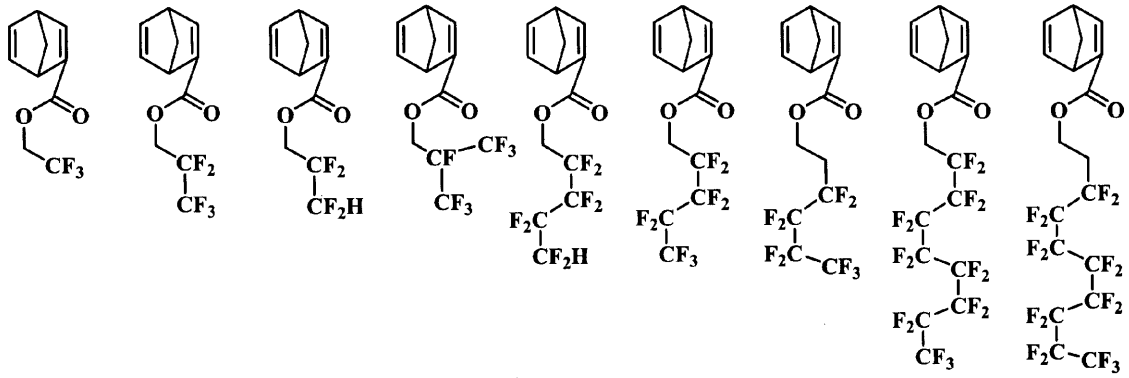
【 0 1 9 1 】

【化 5 3】

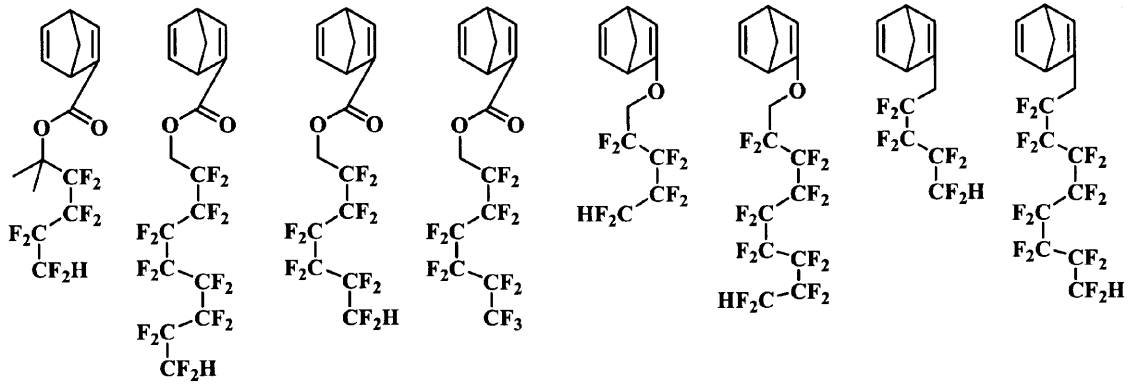


【 0 1 9 2 】

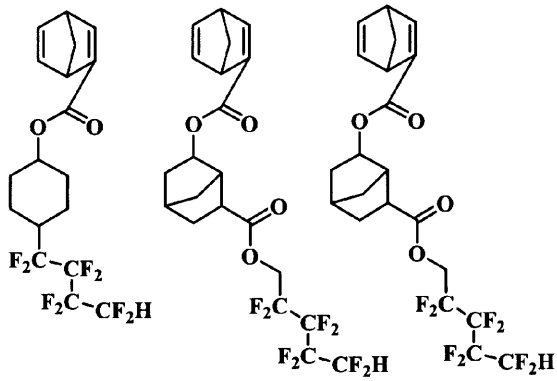
【化 5 4】



10



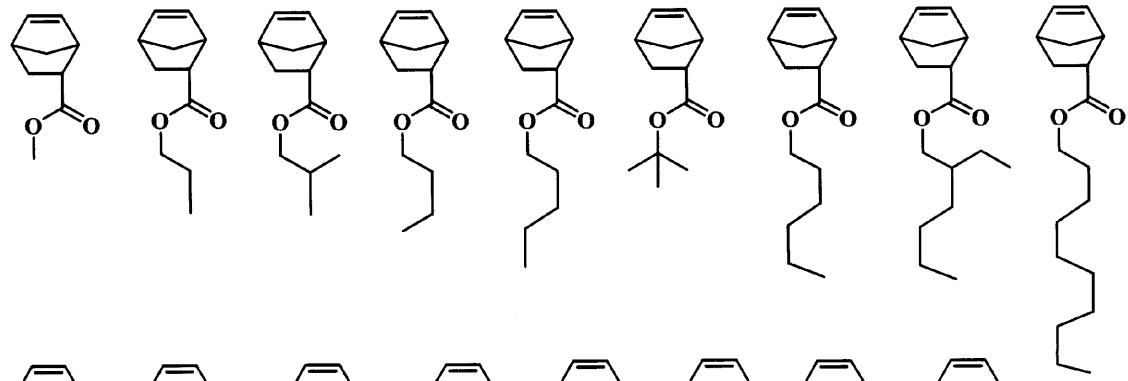
20



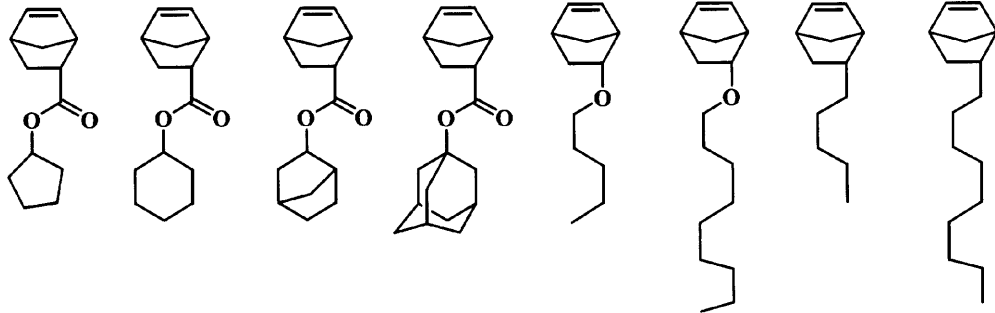
30

【 0 1 9 3 】

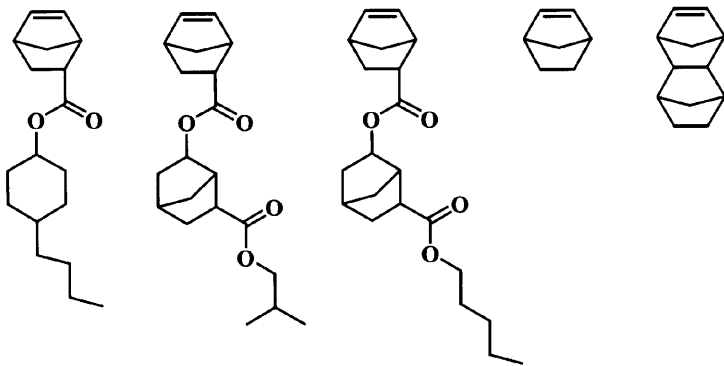
【化 5 5】



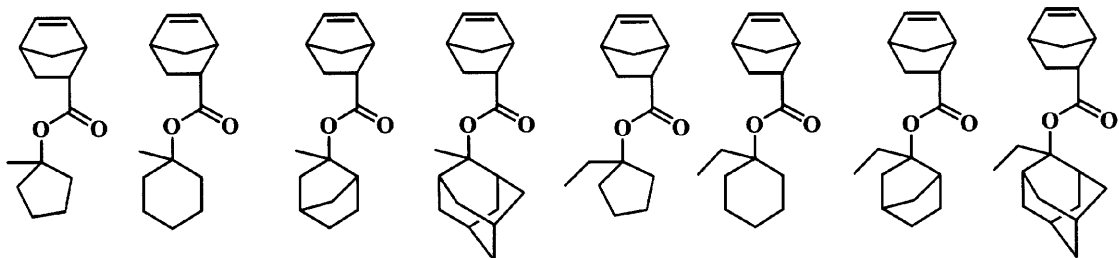
10



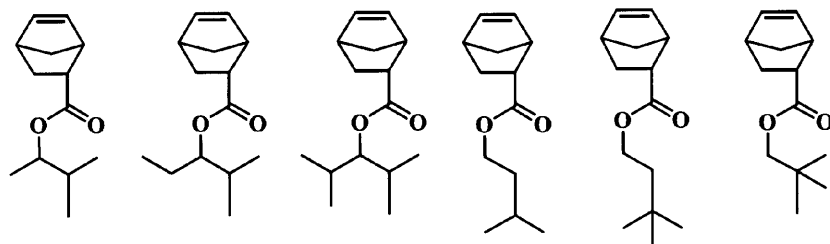
20



30

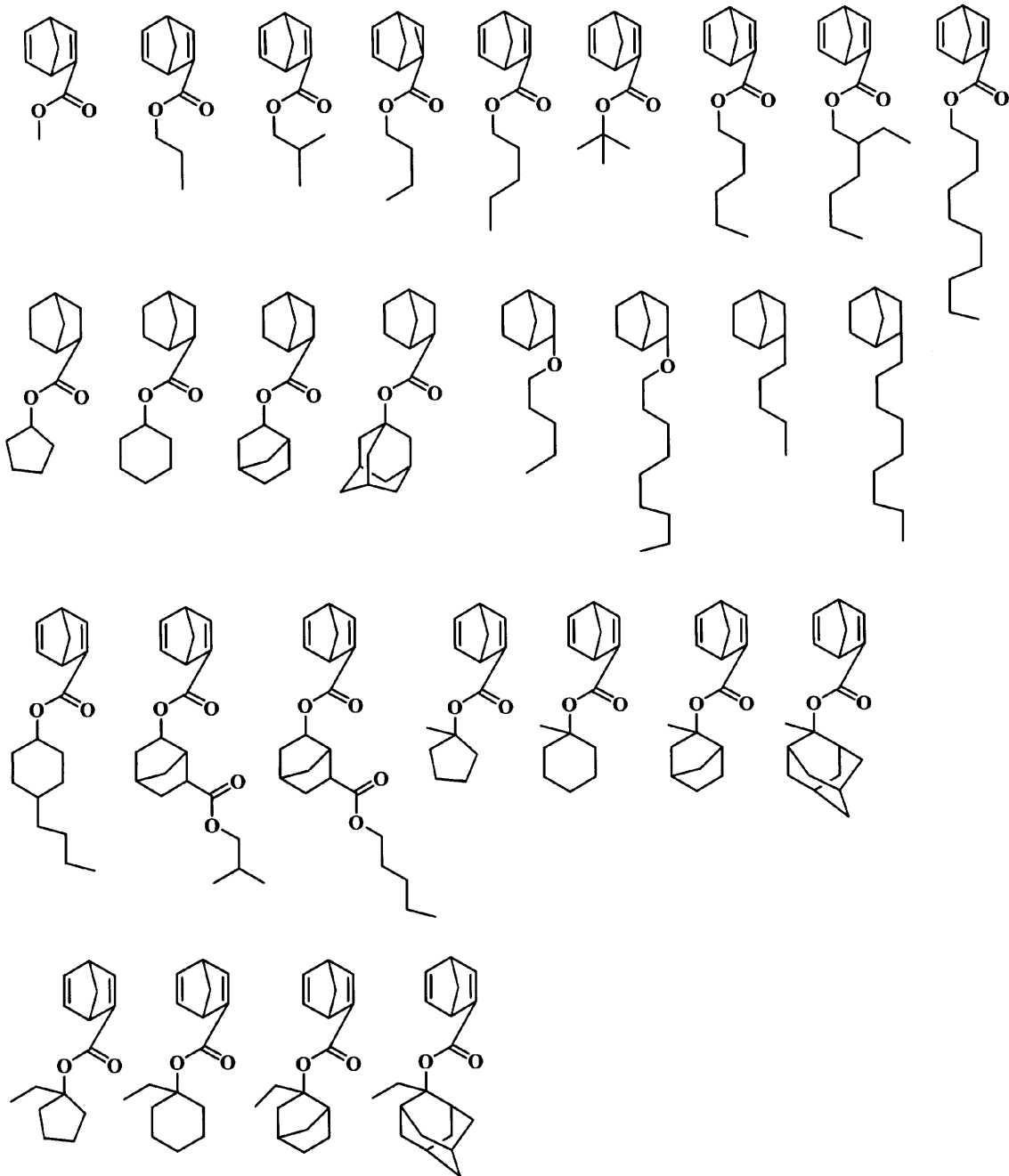


40



【 0 1 9 4 】

【化 5 6】



10

20

30

【0195】

この場合、トリフルオロメチルアルコール基を有するモノマーの使用割合をA、組成比 b_2 で示される繰り返し単位を形成するモノマーと同様のモノマーの使用割合をB、撥水性基を有するモノマーの使用割合をCとし、 $A + B + C = 100$ モル%とした場合、Aは10～100モル%、特に30～100モル%、Bは0～90モル%、特に0～70モル%、Cは0～90モル%、特に0～70モル%として(共)重合させた高分子化合物を保護膜材料とすることが好ましい。

40

【0196】

なお、保護膜の2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中のアルカリ溶解速度は50nm/秒以上、好ましくは100nm/秒以上である。保護膜用のベースポリマーに用いる高分子化合物の重量平均分子量は1,000～100,000の範囲が好ましく用いられる。

【0197】

50

保護膜用の溶媒としては、特に限定されないが、レジスト層を溶解させる溶媒は好ましくない。例えば、レジスト溶媒として用いられるシクロヘキサノン、メチル - 2 - n - アミルケトン等のケトン類、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類、プロピ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、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、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メ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、酢酸 *tert* - ブチル、プロピオン酸 *tert* - ブチル、プロピレングリコールモノ - *tert* - ブチルエーテルアセテート等のエステル類などは好ましくない。

10

【0198】

レジスト層を溶解しない溶媒としては、炭素数4以上の高級アルコール、トルエン、キシレン、アニソール、ヘキサン、シクロヘキサン、エーテルなどの非極性溶媒を挙げることができる。特に炭素数4以上の高級アルコールが好ましく用いられ、具体的には1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert* - ブチルアルコール、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、*tert* - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペタノール、シクロペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - ジエチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペタノール、2 - メチル - 2 - ペタノール、2 - メチル - 3 - ペタノール、3 - メチル - 1 - ペタノール、3 - メチル - 2 - ペタノール、3 - メチル - 3 - ペタノール、4 - メチル - 1 - ペタノール、4 - メチル - 2 - ペタノール、4 - メチル - 3 - ペタノール、シクロヘキサノール、エーテル化合物としては、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキサノールエーテルが挙げられる。

20

【0199】

一方、フッ素系の溶媒もレジスト層を溶解しないので好ましく用いることができる。このようなフッ素置換された溶媒を例示すると、2 - フルオロアニソール、3 - フルオロアニソール、4 - フルオロアニソール、2, 3 - ジフルオロアニソール、2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、5, 8 - ジフルオロ - 1, 4 - ベンゾジオキサン、2, 3 - ジフルオロベンジルアルコール、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロパノール、2', 4' - ジフルオロプロピオフェノン、2, 4 - ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル - 3 - ヒドロキシ - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 2 - メチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル - 3 - (トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、5 - エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 7, 7 - ジメチル - 4, 6 - オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンタン - 2, 4 - ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5

30

40

50

、5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペンタノン、イソプロピル 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ (2 - メチル - 3 - オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 2, 4 - ヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペンタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロ - 1 - デカノール、パーフルオロ (2, 5 - ジメチル - 3, 6 - ジオキサニオニック) 酸メチルエステル、2 H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサノナン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロノナン - 1, 2 - ジオール、1 H, 1 H, 9 H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、1 H, 1 H - パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール、2 H - パーフルオロ - 5, 8, 11, 14 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ - 2, 5, 8 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロウンデカン - 1, 2 - ジオール、トルフルオロブタノール 1, 1, 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2, 4 - ヘキサンジオン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2 - ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1, 3 - ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1 - トリフルオロ - 5, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサンジオン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1 - ブタノール、2 - トリフルオロメチル - 2 - プロパノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - ブタノールなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0200】

本発明は、上記のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、得られた塗膜を加熱処理する加熱処理工程と、該加熱処理工程によって形成されたフォトレジスト膜を高エネルギー線で露光する露光工程と、該露光工程後に現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。このとき、高エネルギー線を波長 180 ~ 250 nm の範囲のものとするのが好ましい。

また、前記露光工程は、液体を介して露光する液浸露光により行うことができ、例えば、180 ~ 250 nm の範囲の露光波長を用い、前記フォトレジスト膜と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して露光することができる。なお、液浸露光に用いる液体としては、水等が挙げられる。

【0201】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。

例えば、集積回路製造用の基板 (Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 低誘電率膜等) 上にスピニング等の手法で膜厚が 10 ~ 200 nm となるようにレジスト材料を塗布し、これをホットプレート上で 50 ~ 150、1 ~ 10 分間、好ましくは 60 ~ 140、1 ~ 5 分間プリベークしてフォトレジスト膜を形成する。

【0202】

集積回路製造用基板とフォトレジストの間に反射防止膜を設けることによって、基板反射を抑えることができる。反射防止膜はアモルファスカーボンやSiONのような無機膜や、スピニングによって成膜する有機膜が挙げられるが、後者が広く用いられている。

【0203】

液浸露光によって投影レンズのNAが1を超え、レジスト及び反射防止膜への光の入射角が大きくなることにより従来型の1層の反射防止膜では反射制御が困難になってきており、2層の反射防止膜が提案されている。また、レジスト膜の薄膜化に伴ってエッチングのマージンが低下するため、レジストの下層に珪素を含む膜を成膜し、その下の集積回路製造用の基板上に炭素密度の高い下層膜を成膜する3層プロセスが提案されている。

10

このようにフォトレジスト下の膜としては多種多様かつ多層の膜が成膜される。

【0204】

フォトレジスト膜を形成後、該フォトレジスト膜の上に非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト保護膜材料をスピニング法などで成膜する。膜厚は10～500nmの範囲が好ましい。露光方法はレジスト保護膜と投影レンズの間が空気あるいは窒素などの気体であるドライ露光でもよいが、レジスト保護膜と投影レンズ間が液体で満たされている液浸露光でもよい。液浸露光では水が好ましく用いられる。液浸露光において、ウエハー裏面への水の回り込みや、基板からの溶出を防ぐために、ウエハーエッジや裏面のクリーニングの有無、及びそのクリーニング方法は重要である。例えばレジスト保護膜をスピニング後に40～130の範囲で10～300秒間ベークすることによって溶媒を揮発させる。レジスト膜や、ドライ露光の場合はスピニング時にエッジクリーニングを行うが、液浸露光の場合、親水性の高い基板面が水に接触すると、エッジ部分の基板面に水が残ることがあり、好ましいことではない。そのためレジスト保護膜のスピニング時にはエッジクリーニングをしない方法も挙げられる。露光後、ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10～300秒間現像を行う。アルカリ現像液は2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。PEB前に、レジスト膜上に水が残っている場合がある。水が残っている状態でPEBを行うと、水がレジスト中の酸を吸い出してしまい、パターン形成ができなくなる。PEB前に保護膜上の水を完全に除去するため、PEB前のスピンドライ、膜表面の乾燥空気や窒素によるパージ、あるいは露光後のポストソーキングによって膜上の水を乾燥あるいは回収する必要がある。

20

30

【0205】

ベースとなるレジスト材料の種類は、特に限定されない。ポジ型でもネガ型でもよく、通常の水素系の単層レジスト材料でもよく、珪素原子などを含んだバイレイヤーレジスト材料でもよい。KrF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂としてポリヒドロキシシスチレン又はポリヒドロキシシスチレン-(メタ)アクリレート共重合体の、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基の水素原子の一部又は全てが酸不安定基で置換された重合体が好ましく用いられる。

【0206】

ArF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂としてナフタレン以外の芳香族を含まない構造が必須であり、具体的にはポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、及びこれらの2つ以上の、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子重合体が好ましく用いられる。

40

【0207】

50

上述したように、本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、保護膜に対してミキシング層を形成しづらく、現像後の親水性が高いために残渣などの欠陥の発生がない。

【0208】

マスクブランク用レジスト材料としては、ノボラック、ヒドロキシスチレンベースの樹脂が主に用いられる。これらの樹脂のヒドロキシ基を酸不安定基で置換されたものがポジ型として、架橋剤を添加したものがネガ型として用いられる。ヒドロキシスチレンと（メタ）アクリル誘導体、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、ヒドロキシビニルナフタレン、ヒドロキシビニルアントラセン、インデン、ヒドロキシインデン、アセナフチレン、ノルボルナジエン類を共重合したポリマーをベースとしてもよい。

10

マスクブランク用レジスト膜として用いる場合、 SiO_2 、 Cr 、 CrO 、 CrN 、 MoSi 等のマスクブランク基板上に本発明のレジスト材料を塗布し、フォトレジスト膜を形成する。フォトレジストとブランク基板の間にSOG膜と有機下層膜を形成し、3層構造を形成してもよい。

レジスト膜を形成後、電子ビーム描画機で露光する。露光後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、アルカリ現像液で10～300秒間現像を行う。

下地が高反射基板の場合、反射防止膜が必要になる。反射防止膜としてはレジストの下層側に設ける反射防止膜（BARC）と、レジスト上層に設ける反射防止膜（TARC）がある。イオンインプラのマスクとしてレジストパターンを用いる工程の場合、現像後のレジストのスペース部分にイオンを打ち込む。スペース部は基板が露出している必要があり、レジストの下層にBARCを用いることが出来ない。この時は反射を抑えるためにTARCを用いることになるが、本発明のフォトレジスト表面に形成された吸収層は反射防止膜としての機能を有するため、1回の塗布で自己形成的に反射防止膜を形成できるため、TARCの必要がない。

20

【実施例】

【0209】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0210】

30

（高分子化合物の調製）

レジスト材料に添加される第2の高分子化合物（高分子添加剤）として、各々のモノマーを組み合わせ、イソプロピルアルコール溶媒下で共重合反応を行い、ヘキサンに晶出し、更にヘキサンで洗浄を繰り返した後に単離、乾燥して以下に示す組成の高分子化合物を得た。得られた高分子化合物の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量及び分散度はゲルパーミエーションクロマトグラフにより確認した。

なお、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を表す。

【0211】

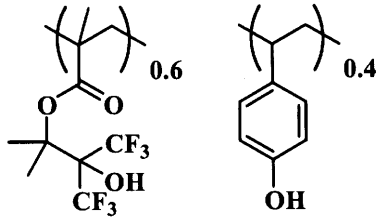
ポリマー1（Polymer 1）

分子量（ M_w ）= 8,300

分散度（ M_w/M_n ）= 1.85

40

【化 5 7】



Polymer 1

10

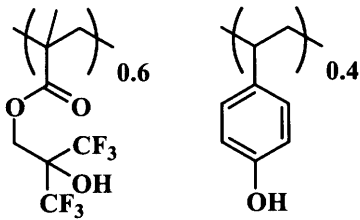
【 0 2 1 2 】

ポリマー 2 (Polymer 2)

分子量 (Mw) = 8 , 1 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 2

【化 5 8】



Polymer 2

20

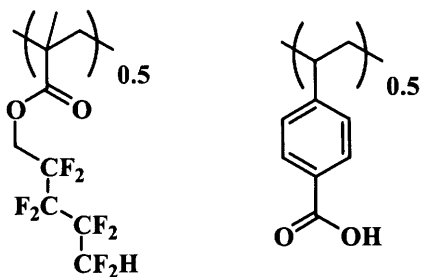
【 0 2 1 3 】

ポリマー 3 (Polymer 3)

分子量 (Mw) = 8 , 2 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 6 8

【化 5 9】



Polymer 3

40

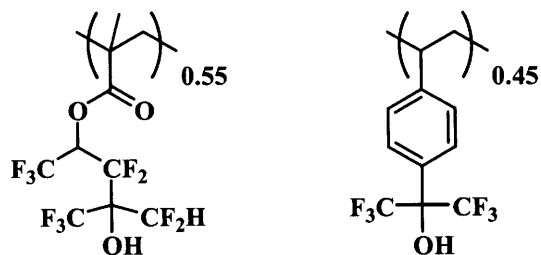
【 0 2 1 4 】

ポリマー 4 (Polymer 4)

分子量 (Mw) = 8 , 0 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 0

【化 6 0】



Polymer 4

10

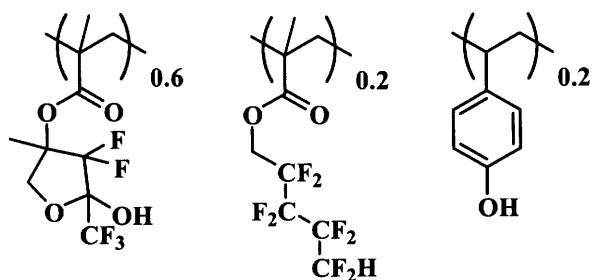
【 0 2 1 5】

ポリマー 5 (Polymer 5)

分子量 (Mw) = 8 , 1 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 7 4

【化 6 1】



Polymer 5

20

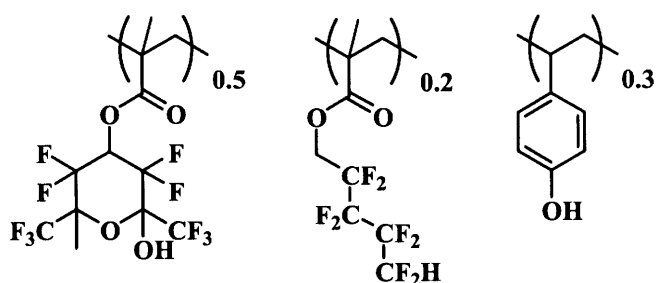
【 0 2 1 6】

ポリマー 6 (Polymer 6)

分子量 (Mw) = 8 , 1 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 2

【化 6 2】



Polymer 6

40

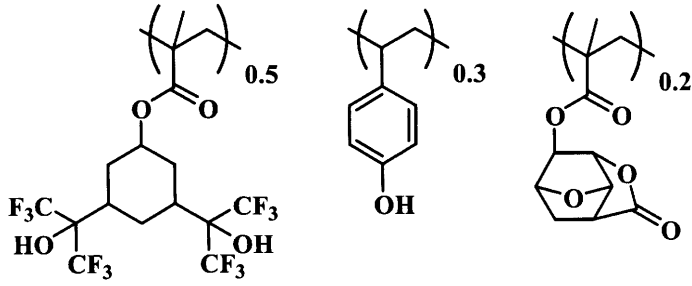
【 0 2 1 7】

ポリマー 7 (Polymer 7)

分子量 (Mw) = 8 , 5 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 2

【化 6 3】



Polymer 7

10

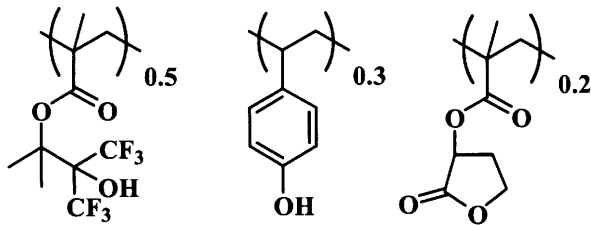
【 0 2 1 8 】

ポリマー 8 (P o l y m e r 8)

分子量 (M w) = 8 , 3 0 0

分散度 (M w / M n) = 1 . 7 8

【化 6 4】



Polymer 8

20

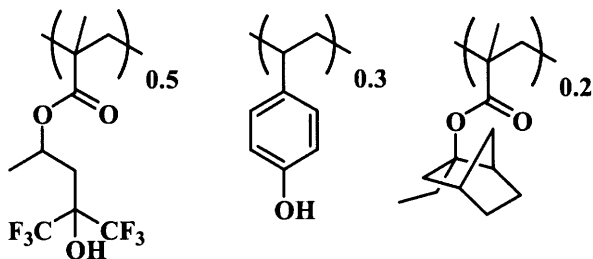
【 0 2 1 9 】

ポリマー 9 (P o l y m e r 9)

分子量 (M w) = 8 , 6 0 0

分散度 (M w / M n) = 1 . 8 9

【化 6 5】



Polymer 9

40

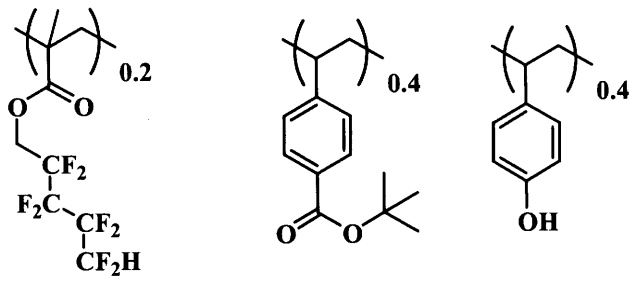
【 0 2 2 0 】

ポリマー 10 (P o l y m e r 10)

分子量 (M w) = 9 , 9 0 0

分散度 (M w / M n) = 1 . 6 1

【化 6 6】



Polymer 10

10

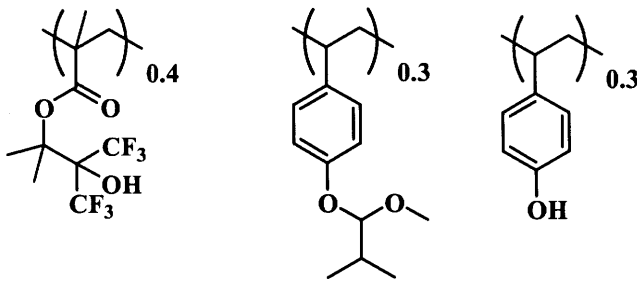
【 0 2 2 1】

ポリマー 11 (Polymer 11)

分子量 (Mw) = 10,400

分散度 (Mw / Mn) = 1.82

【化 6 7】



Polymer 11

20

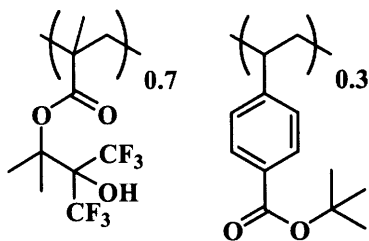
【 0 2 2 2】

ポリマー 12 (Polymer 12)

分子量 (Mw) = 5,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.63

【化 6 8】



Polymer 12

40

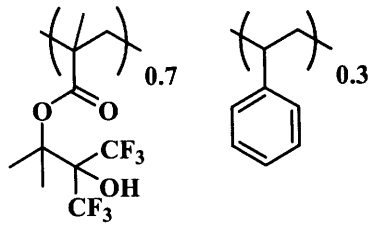
【 0 2 2 3】

ポリマー 13 (Polymer 13)

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.73

【化 6 9】

**Polymer 13**

10

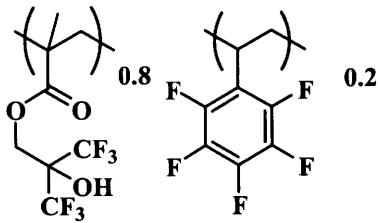
【 0 2 2 4】

ポリマー 14 (Polymer 14)

分子量 (Mw) = 7 , 8 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 8

【化 7 0】

**Polymer 14**

20

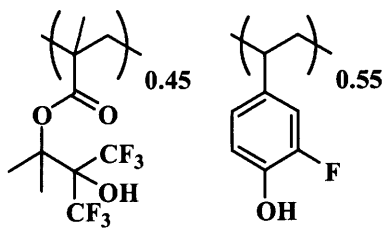
【 0 2 2 5】

ポリマー 15 (Polymer 15)

分子量 (Mw) = 9 , 3 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 9 2

【化 7 1】

**Polymer 15**

40

【 0 2 2 6】

(母材レジスト材料の調製)

下記に示した組成で、ベース樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物及び有機溶剤を混合、溶解後にそれらをテフロン（登録商標）製フィルター（孔径 0 . 2 μ m）で濾過し、母材レジスト材料（レジスト 1）を調製した。

レジスト 1

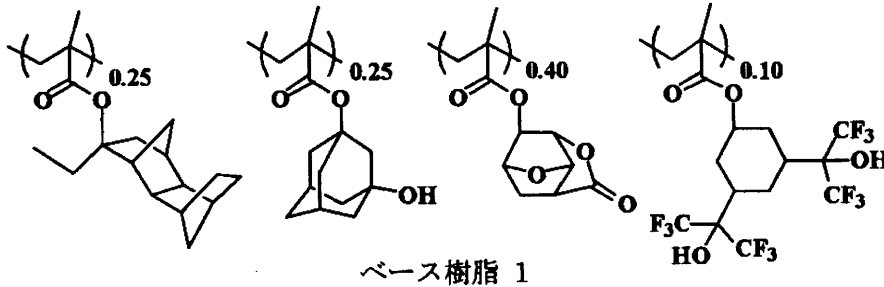
50

混合組成：ベース樹脂 1 (100 質量部)、光酸発生剤 (5 質量部)、塩基性化合物 (1 質量部)、有機溶剤 1 (1,330 質量部)、有機溶剤 2 (570 質量部)

【0227】

ベース樹脂 1：

【化72】



ベース樹脂 1

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.76

10

光酸発生剤 (PAG1)：ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム
塩基性化合物 (クエンチャー1)：2-シクロヘキシルカルボキシエチルモルホリン
有機溶剤 1：酢酸 1-メトキシイソプロピル
有機溶剤 2：シクロヘキサノン

20

【0228】

(保護膜材料の調製)

下記に示した組成で、ベース樹脂 (TC用ポリマー 1、TC用ポリマー 2、TC用ポリマー 3)、有機溶剤を混合、溶解後にそれらをテフロン (登録商標) 製フィルター (孔径 0.2 μm) で濾過し、保護膜材料 (TC1、TC2、TC3) を調製した。

TC1

混合組成：TC用ポリマー 1 (100 質量部)、有機溶剤 3 (2,600 質量部)、有機溶剤 4 (260 質量部)

30

TC2

混合組成：TC用ポリマー 2 (100 質量部)、有機溶剤 3 (2,600 質量部)、有機溶剤 4 (260 質量部)

TC3

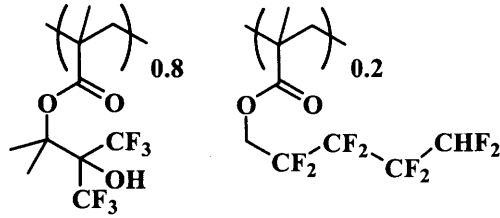
混合組成：TC用ポリマー 3 (100 質量部)、有機溶剤 3 (2,600 質量部)、有機溶剤 4 (260 質量部)

【0229】

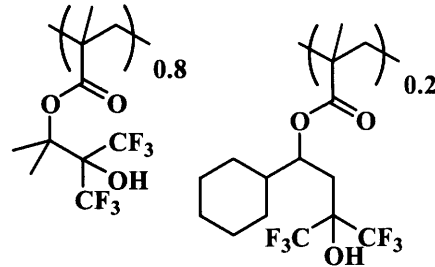
TC用ポリマー 1、TC用ポリマー 2、TC用ポリマー 3：

【化 7 3】

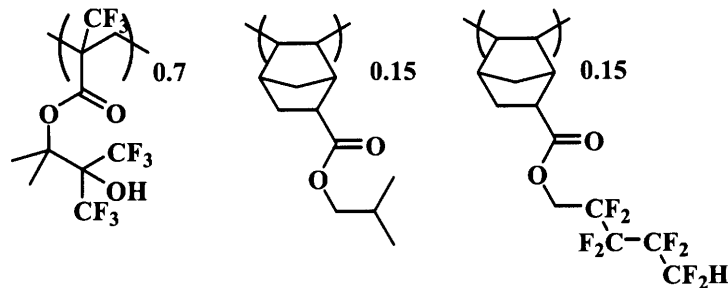
T C用ポリマー 1

Mw7,600
Mw/Mn1.62

T C用ポリマー 2

Mw8,300
Mw/Mn1.68

T C用ポリマー 3

Mw8,100
Mw/Mn1.45

有機溶剤 3 : イソアミルエーテル
有機溶剤 4 : 2 - メチル - 1 - ブタノール
【 0 2 3 0 】

[実施例 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 4]

上記の母材レジスト材料に前記調製した高分子化合物 (ポリマー 1 ~ 1 1) を任意の比率で配合し、レジスト溶液 1 ~ 1 1 を調製した。下記表 1 に高分子化合物と母材レジスト材料の組み合わせ、及び配合比率を示す。なお、高分子化合物の配合比率はレジストのベース樹脂 1 0 0 質量部に対する混合質量部で表記する。

【 0 2 3 1 】

現像後のパターン形状観察と現像後の接触角の測定

S i 基板の上に作製した反射防止膜 A R C - 2 9 A の 8 7 n m 膜厚上に上記で得られたレジスト溶液 1 ~ 1 2 を塗布し、1 1 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 5 0 n m のレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、1 0 0 で 6 0 秒間ベークし、膜厚 5 0 n m の保護膜 (T C - 1、T C - 2、T C - 3) を形成した。ニコン社製 A r F スキャナー S 3 0 7 E (N A 0 . 8 5 0 . 9 3 4 / 5 輪帯照明、6 % ハーフトーン位相シフトマスク) で露光し、1 1 0 で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベーク (P E B) を行い、2 . 3 8 質量 % T M A H 現像液で 6 0 秒間現像を行った。ウエハーを分割し、7 5 n m ラインアンドスペースのパターン形状を比較した。

比較例 1 ~ 3 としては、前記調製した高分子化合物 (ポリマー 1 ~ 1 5) を添加しないレジスト溶液 1 2 を塗布し、上記と同様のプロセスでの露光を行った。比較例 4 では前記調製した高分子化合物 (ポリマー 1 ~ 1 5) を加えず、かつ保護膜を適用しないプロセスでの露光を行った。

接触角計 D r o p M a s t e r 5 0 0 (協和界面科学社製) を用いて、現像後のフォトレジスト膜上に 5 μ L の水滴をディスペンスした時の接触角を測定した。結果を表 1

10

20

30

40

50

に示す。

【 0 2 3 2 】

【 表 1 】

	レジスト溶液	母材 レジスト材料	保護膜材料	第2の高分子化合物 (添加量)	現像後 パターン形状	現像後接触角 (度)
実施例 1	レジスト溶液1	レジスト1	TC1	Polymer 1 (5質量部)	矩形	56
実施例 2	レジスト溶液2	レジスト1	TC1	Polymer 2 (5質量部)	矩形	52
実施例 3	レジスト溶液3	レジスト1	TC1	Polymer 3 (5質量部)	矩形	56
実施例 4	レジスト溶液4	レジスト1	TC1	Polymer 4 (5質量部)	矩形	58
実施例 5	レジスト溶液5	レジスト1	TC1	Polymer 5 (5質量部)	矩形	58
実施例 6	レジスト溶液6	レジスト1	TC1	Polymer 6 (5質量部)	矩形	58
実施例 7	レジスト溶液7	レジスト1	TC1	Polymer 7 (5質量部)	矩形	52
実施例 8	レジスト溶液8	レジスト1	TC1	Polymer 8 (5質量部)	矩形	55
実施例 9	レジスト溶液9	レジスト1	TC1	Polymer 9 (5質量部)	矩形	58
実施例 10	レジスト溶液10	レジスト1	TC1	Polymer 10 (5質量部)	矩形	57
実施例 11	レジスト溶液11	レジスト1	TC1	Polymer 11 (5質量部)	矩形	55
実施例 12	レジスト溶液1	レジスト1	TC2	Polymer 1 (5質量部)	矩形	54
実施例 13	レジスト溶液1	レジスト1	TC3	Polymer 1 (5質量部)	矩形	56
比較例 1	レジスト溶液12	レジスト1	TC1	—	頭丸形状	66
比較例 2	レジスト溶液12	レジスト1	TC2	—	頭丸形状	62
比較例 3	レジスト溶液12	レジスト1	TC3	—	頭丸形状	64
比較例 4	—	レジスト1	—	—	矩形	61

10

20

30

40

【 0 2 3 3 】

実施例 1 と比較例 1 のレジスト溶液を、0.02 ミクロンサイズの高密度ポリエチレンフィルターで精密濾過した。TC-1 も同様に精密濾過した。

8 インチの Si 基板上に作製した日産化学工業社製反射防止膜 ARC-29A の 87 nm 膜厚上にレジスト溶液を塗布し、110 で 60 秒間ベークして膜厚 150 nm のレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜 TC-1 を塗布し、100 で 60 秒間ベークした。ニコン社製 ArF スキャナー S307E (NA0.85 0.93、Cr マスク) でウエハ全面を 20 mm 角の面積でオープンフレームの露光部と未露光部を交互に露光するチェッカーフラッグ露光を行い、110 で 60 秒間ポストエクスポージャーベ

50

ーク (P E B) を行い、 2 . 3 8 質量 % T M A H 現像液で 3 0 秒間現像を行った。

チェッカーフラッグの未露光部分の欠陥個数を東京精密社製欠陥検査装置 W i n W i n - 5 0 - 1 2 0 0 を用いてピクセルサイズ 0 . 1 2 5 ミクロンで計測した。結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 4 】

【表 2】

	レジスト溶液	欠陥数(個)
実施例1	レジスト溶液1	5
比較例1	レジスト溶液12	8,000以上

10

【 0 2 3 5 】

[実施例 1 4 ~ 2 8 、 比較例 5]

電子ビーム描画評価

描画評価では、ラジカル重合で合成した下記 E B 用ポリマーを用いて、前記調整した高分子化合物 (ポリマー 1 ~ 1 5) 、下記に示す P A G 及びクエンチャー 2 を、下記表 3 に示される組成で溶解させたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 、乳酸エチル (E L) 溶液を 0 . 2 μ m サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

20

得られたポジ型レジスト材料を直径 6 インチ の S i 基板上に、クリーントラック M a r k 5 (東京エレクトロン社製) を用いてスピコートし、ホットプレート上で、 1 1 0 ° C で 6 0 秒間プリベークして 2 0 0 n m のレジスト膜を作製した。これに、日立製作所製 H L - 8 0 0 D を用いて H V 電圧 5 0 k e V で真空チャンバー内描画を行った。その後真空チャンバー内に 2 0 時間放置し、描画場所を変えて更に追加で描画を行った。

描画後直ちにクリーントラック M a r k 5 (東京エレクトロン社製) を用いてホットプレート上で、 9 0 ° C で 6 0 秒間ポストエクスポジュアベーク (P E B) を行い、 2 . 3 8 質量 % の T M A H 水溶液で 3 0 秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

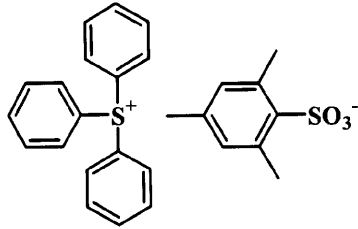
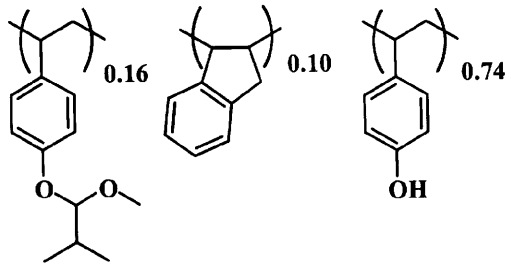
30

日立製作所製測長 S E M (S - 7 2 8 0) を用いて現像直前に露光した場所において、 0 . 1 2 μ m のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量における 0 . 1 2 μ m のラインアンドスペースのライン寸法を測定し、これから 2 0 時間前に露光した場所の同一露光量の 0 . 1 2 μ m ラインアンドスペースのライン寸法を引いて真空放置における寸法変動量を求めた。寸法変動量において、プラスは真空中放置によってレジスト感度が高感度化、マイナスは低感度化に変動であることを示す。結果を表 3 に示す。

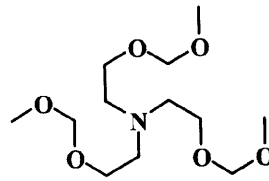
【 0 2 3 6 】

【化 7 4】

EBレジストポリマー
Mw13,600
Mw/Mn1.86



PAG 2



Quencher 2

10

20

【 0 2 3 7 】

【表 3】

	ベース樹脂 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	溶解阻止 ・制御剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	第2の 高分子化合物 (質量部)	寸法変動 (nm)
実施例 14	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 1 (5)	-1
実施例 15	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 2 (5)	-1
実施例 16	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 3 (5)	-1
実施例 17	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 4 (5)	-1
実施例 18	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 5 (5)	-2
実施例 19	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 6 (5)	-1
実施例 20	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 7 (5)	-1
実施例 21	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 8 (5)	-1
実施例 22	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 9 (5)	-1
実施例 23	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 10 (5)	-1
実施例 24	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 11 (5)	-1
実施例 25	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 12 (5)	-1
実施例 26	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 13 (5)	-1
実施例 27	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 14 (5)	-1
実施例 28	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	Polymer 15 (5)	-1
比較例 5	EBレジスト ポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 2 (0.4)	-	PGMEA(700) EL(300)	-	-9

10

20

30

40

【 0 2 3 8 】

[実施例 29、比較例 6, 7]

反射防止効果評価実施例

実施例 29 としては、下記に示すレジストポリマー 5 g、PAG 0.35 g、クエンチャー 0.76 g、ポリマー 12 の 1 g を 45 g のプロピレングリコールモノエチルエーテ

50

ルアセテート (P G M E A) 溶液に溶解し、0.2ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。ヘキサメチルジシラザン (H M D S) ベーパーブライム処理した S i 基板上レジスト溶液を回転塗布し、110 で60秒ベークしてレジスト膜を作製した。この時、回転数を変えて膜厚200~300nm膜厚のレジスト膜を作成した。レジスト上層反射防止膜を形成する場合は、レジスト膜上に保護膜を回転塗布し、100 で60秒間ベークした。

比較例6としてはポリマー12を加えない組成のレジスト調整、ろ過し、上記と同様のプロセスで膜を形成した。比較例7としては、下記に示すレジストポリマー5g、PAG0.35g、クエンチャー0.76g、上記EBレジストポリマー1gを45gのプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (P G M E A) 溶液に溶解し、0.2ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。

次にニコン社製ArFスキャナーS307E (N A 0 . 8 5 0 . 9 3 4 / 3 輪帯照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク) で露光し、100 で60秒間ベーク (P E B) を行い、2.38質量% T M A H 現像液で30秒間現像を行った。

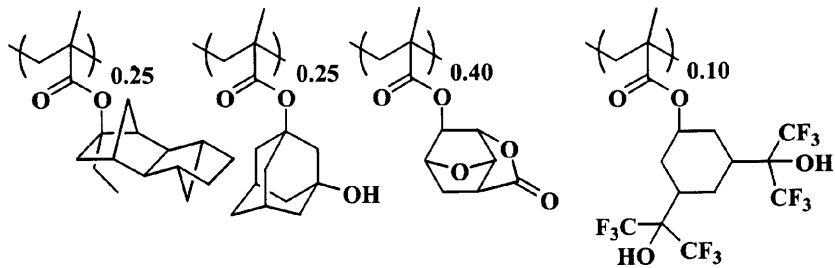
実施例29においては露光量38mJ/cm²、比較例6及び7においては33mJ/cm²の一定露光量でレジストの膜厚を変化させた時の100nmLSの寸法を測長SEM (日立製作所社製、S-9380) で測長した。

結果を図1に示す。

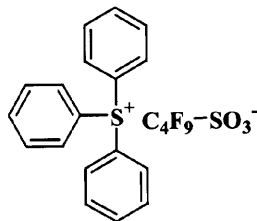
【0239】

【化75】

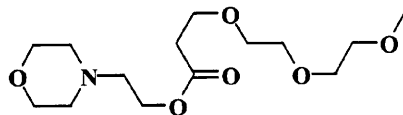
レジストポリマー
Mw7,600
Mw/Mn1.76



PAG



クエンチャー



【0240】

本発明の吸収基を有するフッ素系ポリマーを添加したレジストは、添加していない場合に比べてレジスト膜厚を変動させたときの寸法変動の振幅が小さく優れた反射防止効果を有している。また、フッ素を含有していないヒドロキシスチレン系レジストをブレンドした場合、膜厚変動における寸法振幅は小さくなるものの、膜厚増加による寸法増加のバルク効果が極めて大きくなる。フルオロアルキル基を共重合することによって吸収性基がレジスト表面に配向するが、フルオロアルキル基がない場合は吸収性基がレジスト膜全体に分布するためにバルク効果が大きくなっている。

【0241】

10

20

30

40

50

上記表 2 から明らかなように、本発明による高分子化合物を配合したレジストは、保護膜を適用したときの現像後欠陥数が劇的に少なくなった。

上記表 3 から明らかなように、本発明による高分子化合物を配合したレジストは、EB 露光後の真空中放置による寸法変動が小さく、真空中の安定性が向上していることが明らかになった。

図 1 から明らかなように、本発明による高分子化合物を配合したレジストは、基板からの反射を効率よく低減することが出来る。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

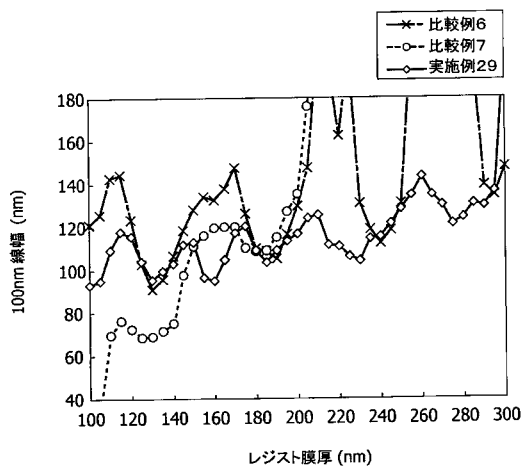
10

【図面の簡単な説明】

【0242】

【図 1】一定露光量でレジスト膜厚を変化させた時の 100nmLS の寸法変動を示したものである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 裕次

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA11 AB16 AC04 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00

CC20 DA02 DA13 DA34 FA01 FA10 FA12 FA17