

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4849268号
(P4849268)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int. Cl.	F I		
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039	601	
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11	501	
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	501	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004	503A	
CO8F 220/38 (2006.01)	H01L 21/30	502R	
請求項の数 13 (全 94 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2007-271429 (P2007-271429)
 (22) 出願日 平成19年10月18日(2007.10.18)
 (65) 公開番号 特開2009-98509 (P2009-98509A)
 (43) 公開日 平成21年5月7日(2009.5.7)
 審査請求日 平成21年10月27日(2009.10.27)

(73) 特許権者 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 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (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

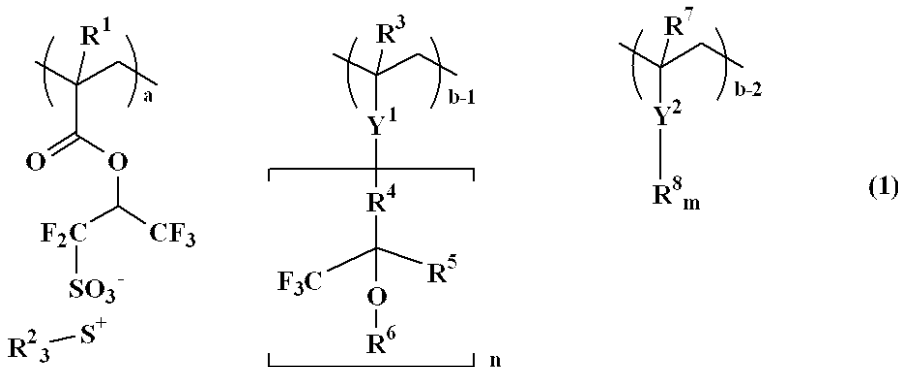
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【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高分子化合物と、下記一般式(1)で示される高分子材料とを含有することを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(式中、R¹、R³、R⁷はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。nは1又は2であり、n=1の場合、Y¹は単結合、-O-R⁹-、-C(=O)-O-R⁹-又は-C(=O)-NH-R⁹-、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、R⁹は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数7~20のアルケニレン基であり、エステル基又

はエーテル基を有していてもよい。n = 2 の場合、Y¹は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、又は炭素数 7 ~ 20 のアルケニレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基である。m は 1 又は 2 であり、m = 1 の場合、Y²はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、- O - R¹⁰ -、- C(=O) - O - R¹⁰ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁰ -、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していても良く、R¹⁰は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、又は炭素数 7 ~ 20 のアルケニレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。m = 2 の場合、Y²はフェニレン基、- O - R¹⁰ -、- C(=O) - O - R¹⁰ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁰ - (但し、R¹⁰は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はフェニレン基) から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基であり、R²は同一又は異種の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミノ基、2 重結合、又はハロゲン原子を有していてもよく、R²同士が結合してこれらが結合する硫黄原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。R⁴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、R⁵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 R⁴と結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 10 の非芳香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。R⁶は水素原子又は酸不安定基である。R⁸はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、該アルキル基はその水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されており、またエーテル基、エステル基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。a、b - 1、b - 2 は、0 < a < 1.0、0 < (b - 1) < 1.0、0 < (b - 2) < 1.0、0 < (b - 1) + (b - 2) < 1.0、0.5 ≤ a + (b - 1) + (b - 2) ≤ 1.0 である。) 10

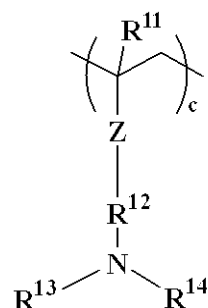
【請求項 2】

上記一般式 (1) で示される繰り返しに加えて、アミノ基を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 1 記載のレジスト材料。

【請求項 3】

アミノ基を有する繰り返し単位 c が下記一般式 (2) で示されることを特徴とする請求項 2 記載のレジスト材料。 30

【化 2】



(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。Zは単結合、フェニレン基、- O - R¹⁵ -、- C(=O) - O - R¹⁵ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁵ -、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していても良く、R¹⁵は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環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。R¹³、R¹⁴は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は - SO₂ - R¹⁶で、R¹⁴と R¹³が結合してこれらが結合する硫黄原子と共に炭素数 3 ~ 10 の環を形成していても良く、R¹⁶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り、フッ素で置換されていても良い。0 < c < 1.0 である。) 40

【請求項 4】

化学増幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 5】

前記ベース樹脂としての高分子化合物が、酸不安定基を有する繰り返し単位、及びヒドロキシ基及びノ又はラクトン環の密着性基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 6】

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を特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、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。

【請求項 8】

前記高エネルギー線を波長 180 ~ 250 nm の範囲のものとすることを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

前記高エネルギー線で露光する工程を液体を介して露光する液浸露光により行うことを特徴とする請求項 7 又は 8 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、フォトレジスト膜と液体の間に保護膜を設けることを特徴とする請求項 9 記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

前記液浸露光において、フォトレジスト膜と液体の間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ベースとするアルカリ可溶型保護膜を用いることを特徴とする請求項 10 記載のパターン形成方法。

【請求項 12】

前記液浸露光において、180 ~ 250 nm の範囲の露光波長を用い、前記レジスト材料と保護膜を塗布した基板と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して前記基板を露光することを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】

前記液体として水を用いることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項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た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。

【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。

【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 (436 nm) もしくは i 線 (365 nm) 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、64 Mビット (加工寸法が 0.25 μm 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 (365 nm) に代わって短波長の Kr

10

20

30

40

50

F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ーが本格的に検討されてきた。

【0005】

当初ArFリソグラフィーは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ーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの本格適用は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リソグラフィーが候補に挙がった。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の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リソグラフィーの先送りと、ArF液浸リソグラフィーの早期導入が提唱された（非特許文献1：Proc. SPIE Vol. 4690 xxx (2002)参照）。

【0007】

ArF液浸リソグラフィーにおいて、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：Proc. SPIE Vol. 5040 p724参照）。

【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。

【0009】

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。

【0010】

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3：2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography参照）。

【0011】

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。

【0012】

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等が用いられており、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

10

20

30

40

50

きかった。

【0013】

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：特開2005-264131号公報参照）。

【0014】

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。

【0015】

一方、現在までに上市されているArF液浸露光装置は、いずれもレジスト膜の塗布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。

【0016】

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4：2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et., al.参照）。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。

【0017】

現像後のレジスト膜上に発生するブロップとよ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用レジストにおいて、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。

【0018】

レジストパターンのラインエッジラフネスが問題になっている。微細化が進行すると共に現像後のフォトレジストのエッジラフネスがエッチング後のエッジラフネスに反映し、デバイス特性に支障を来すことが指摘されている。レジストのエッジラフネスを低減するためにポリマー分子量の最適化、狭分子量ポリマー及びこれを重合するためのリビングアニオン重合やリビングラジカル重合、重合速度を均一化させるための滴下重合法や重合速度の速いラクトンモノマーを重合速度のやや遅いアクリルにすることによる重合速度の均一化、ヘキサフルオロアルコール基を密着性基として有する繰り返し単位の導入による現像時の膨潤防止などのポリマーからの改善が提案されている。酸発生剤とクエンチャーの塩基化合物の増量によるコントラストアップも有効な手段ではあるが、酸発生剤の増量は透明性が低下するためにレジスト形状がテーパーになったり、酸拡散距離が増大するために依る露光マージンの低下やマスクエラーファクター（MEEF）の増大などの問題を孕んでいる。

【0019】

10

20

30

40

50

電子線露光リソグラフィーにおいて、露光中のレジストのチャージアップが問題になっている。チャージアップを防ぐために、フォトレジスト上に水溶性の帯電防止膜を形成することが行われている。帯電防止膜としては、水溶性ポリマーにスルホン酸のアミン塩等が添加された材料が用いられている。電子ビーム露光で発生したマイナス電荷は、帯電防止膜を通してウエハーチャックのアースへと移動し放出されていく。ところが、フォトレジスト膜上に帯電防止膜を形成する場合、帯電防止膜を塗布するという新たなプロセスの追加と、帯電防止膜材料のコストが増えることとなり、好ましくない。帯電防止膜を必要としない帯電防止機能を有するフォトレジストの開発が望まれている。

【0020】

ラインアンドスペースパターンの周辺部が露光される明パターンと、周辺部が露光されない暗パターンとでパターンの形状が異なることが報告されている。パターンの周辺部が露光されていると周辺部から発生した酸がPEB中に蒸発しパターン部分までも覆いつくすことでラインパターンの膜減りが生じる。一方、周辺部が露光されていない場合は周辺部からの酸の供給が無く、逆にアミンの蒸発によってラインパターンが頭張り形状となるのである。

10

【0021】

この形状の違いはダークブライツ差とよばれ、液浸リソグラフィーだけでなくドライリソグラフィーや電子線等の真空中のリソグラフィーにおいても同様の現象が発生する。レジスト上に保護膜を付けることによってダークブライツ差を低減できる（非特許文献5：Proc. SPIE Vol. 5753 p261 (2005)）。

20

【0022】

【特許文献1】特開2005-264131号公報

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix (2002)

【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

30

【非特許文献5】非特許文献：Proc. SPIE Vol. 5753 p261 (2005)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、塗布後のフォトレジスト表面の改質によって、表面に酸発生剤となるスルホニウム塩とクエンチャーとなるアミノ基を有する膜を形成し、これによってラインエッジラフネスを改善し、バークによる蒸発の心配がないポリマー型の酸とアミンによってダークブライツ差を低減させ、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、更に、電子線レジストとした場合は、レジスト膜表面が電荷を帯びることによって電子線露光中に発生したチャージアップを防ぐ効果を与えるレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0024】

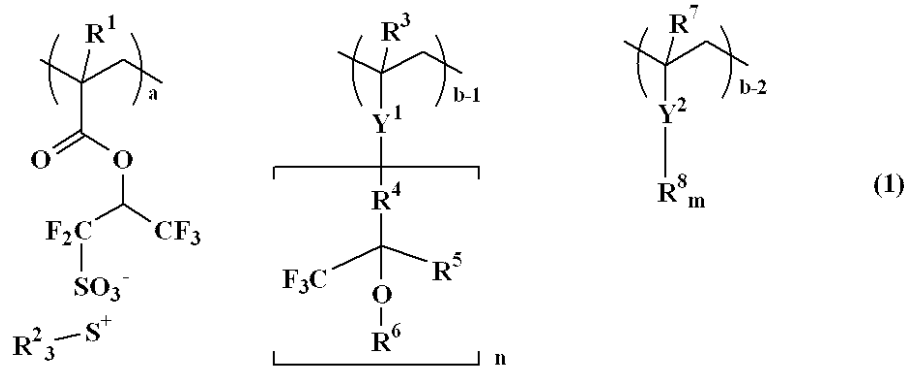
本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、下記レジスト材料及びこれを用いてなるパターン形成方法を提案するものである。

50

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高分子化合物と、下記一般式 (1) で示される高分子材料とを含有することを特徴とするレジスト材料。

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^3 、 R^7 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 n は1又は2であり、 $n=1$ の場合、 Y^1 は単結合、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$ 又は $-C(=O)-NH-R^9-$ 、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、 R^9 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数7~20のアルケニレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $n=2$ の場合、 Y^1 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数7~20のアルケニレン基から水素原子が1個脱離した3価の基である。 m は1又は2であり、 $m=1$ の場合、 Y^2 はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{10}-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}-$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}-$ 、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していてもよく、 R^{10} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数7~20のアルケニレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $m=2$ の場合、 Y^2 はフェニレン基、 $-O-R^{10}-$ 、 $-C(=O)-O-R^{10}-$ 又は $-C(=O)-NH-R^{10}-$ (但し、 R^{10} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はフェニレン基)から水素原子が1個脱離した3価の基であり、 R^2 は同一又は異種の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミノ基、2重結合、又はハロゲン原子を有していてもよく、 R^2 同士が結合してこれらが結合する硫黄原子と共に炭素数3~20の環を形成してもよい。 R^4 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^5 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^4 と結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~10の非芳香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^6 は水素原子又は酸不安定基である。 R^8 はフッ素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、該アルキル基はその水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されており、またエーテル基、エステル基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。 a 、 $b-1$ 、 $b-2$ は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < (b-1) < 1.0$ 、 $0 < (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0.5 < a + (b-1) + (b-2) < 1.0$ である。)

20

30

40

請求項 2 :

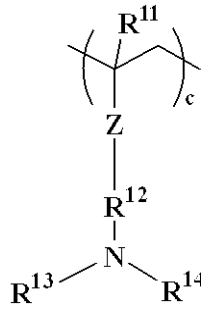
上記一般式(1)で示される繰返しに加えて、アミノ基を有する繰返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

請求項 3 :

アミノ基を有する繰返し単位 c が下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項2記載のレジスト材料。

50

【化 2】



(2)

(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示す。Zは単結合、フェニレン基、 $-O-R^{15}-$ 、 $-C(=O)-O-R^{15}-$ 又は $-C(=O)-NH-R^{15}-$ 、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していても良く、 R^{15} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環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。 R^{13} 、 R^{14} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は $-SO_2-R^{16}$ で、 R^{14} と R^{13} が結合してこれらが結合する窒素原子と共に炭素数3~10の環を形成していても良く、 R^{16} 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り、フッ素で置換されていても良い。 $0 < c < 1.0$ である。)

10

請求項 4 :

化学増幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

20

請求項 5 :

前記ベース樹脂としての高分子化合物が、酸不安定基を有する繰り返し単位、及びヒドロキシ基及び/又はラクトン環の密着性基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

請求項 6 :

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を特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

請求項 7 :

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、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。

30

請求項 8 :

前記高エネルギー線を波長 180 ~ 250 nm の範囲のものとすることを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

請求項 9 :

前記高エネルギー線で露光する工程を液体を介して露光する液浸露光により行うことを特徴とする請求項 7 又は 8 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、フォトレジスト膜と液体の間に保護膜を設けることを特徴とする請求項 9 記載のパターン形成方法。

40

請求項 11 :

前記液浸露光において、フォトレジスト膜と液体の間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ベースとするアルカリ可溶型保護膜を用いることを特徴とする請求項 10 記載のパターン形成方法。

請求項 12 :

前記液浸露光において、180 ~ 250 nm の範囲の露光波長を用い、前記レジスト材料と保護膜を塗布した基板と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して前記基板を露光することを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

請求項 13 :

50

前記液体として水を用いることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトリソレジスト膜は、レジスト膜表面の酸と塩基の濃度を高めることによってコントラストを高めてラインエッジラフネスやダークブライツ差を低減し、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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

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、上記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、ドライ露光及びフォトリソレジスト膜の上に保護膜を用いて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工程、並びに電子ビームリソグラフィにおいて、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リソレジスト膜が、（1）表面の酸と塩基の濃度が上がることによって現像後のレジストパターンのラインエッジラフネスが低減し、（2）保護膜層とフォトリソレジスト膜層とのインターミキシングを防止し、及び、（3）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し、（4）レジスト表面の吸収が増大することによって基板反射による定在波を低減する効果を見出し、（5）ダークブライツ差を低減する高分子化合物（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ものである。

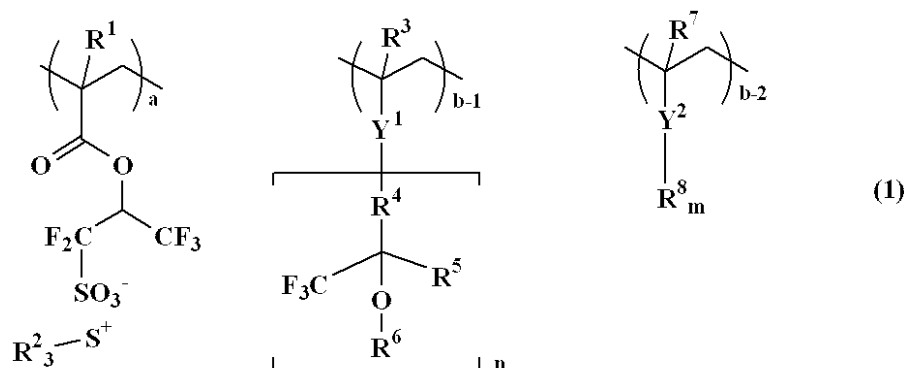
【0027】

即ち、本発明は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高分子化合物と、高分子添加剤として酸発生剤となるスルホニウム塩と、好ましくはクエンチャーとなるアミノ基を有する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共重合した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。

【0028】

酸発生剤となるスルホニウム塩を有する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は、下記一般式（1）で示されるものが好ましい。

【化 3】



（式中、 R^1 、 R^3 、 R^7 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 n は 1 又は 2 であり、 $n = 1$ の場合、 Y^1 は単結合、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$ 又は $-C(=O)-NH-R^9-$ 、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、 R^9 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、又は炭素数 7 ~ 20 のアルケニレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $n = 2$ の場合、 Y^1 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、又は炭素数 7 ~ 20 のアルケニレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基である。 m は 1 又は 2 であり、 $m = 1$ の場合、 Y^2 はフェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{10}-$ 、 $-C(=O)$

10

20

30

40

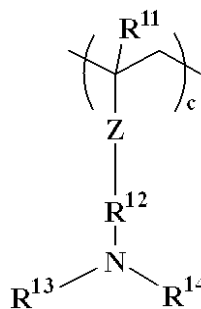
50

- O - R¹⁰ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁰ - 、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していても良く、R¹⁰は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、又は炭素数 7 ~ 20 のアルケニレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。m = 2 の場合、Y²はフェニレン基、- O - R¹⁰ - 、- C(=O) - O - R¹⁰ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁰ - (但し、R¹⁰は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はフェニレン基) から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基であり、R²は同一又は異種の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミノ基、2 重結合、又はハロゲン原子を有していてもよく、R²同士が結合してこれらが結合する硫黄原子と共に炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。R⁴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、R⁵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 R⁴と結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 10 の非芳香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。R⁶は水素原子又は酸不安定基である。R⁸はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、該アルキル基はその水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されており、またエーテル基、エステル基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。a、b - 1、b - 2 は、0 < a < 1.0、0 < (b - 1) < 1.0、0 < (b - 2) < 1.0、0 < (b - 1) + (b - 2) < 1.0、0.5 ≤ a + (b - 1) + (b - 2) ≤ 1.0 である。) 10

【0029】

また、上記繰り返し単位(1)、即ち(a)、(b - 1)、(b - 2)の単位と共重合できるアミノ基を有する繰り返し単位cは、下記一般式(2)で示されるものが好ましい。

【化4】



(2)

(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。Zは単結合、フェニレン基、- O - R¹⁵ - 、- C(=O) - O - R¹⁵ - 又は - C(=O) - NH - R¹⁵ - 、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、フッ素原子を有していても良く、R¹⁵は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環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。R¹³、R¹⁴は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は - SO₂ - R¹⁶で、R¹⁴とR¹³が結合してこれらが結合する窒素原子と共に炭素数 3 ~ 10 の環を形成していても良く、R¹⁶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り、フッ素で置換されていても良い。0 < c < 1.0 である。) 40

【0030】

本発明は、フォトレジスト材料として一般式(1)で示される酸発生剤となるスルホニウム塩とフルオロアルキル基を有する高分子型の界面活性剤を添加することが特徴である。フォトレジスト成膜後、酸発生剤となるスルホニウム塩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、フォトレジスト膜表面に配向することによって、酸発生剤濃度が高いフォトレジスト表面が形成される。更にアミノ基を有する繰り返し単位を共重合している場合は、露光後に酸とアミンの高い濃度のレジスト表面を形成することができ、現 50

像後のレジストパターンのエッジラフネスを低減することができる。フォトレジスト膜形成後、液浸露光を行う場合は、上層に保護膜の塗布を行う。保護膜はアルカリ溶解性と撥水性を両立させるために、 -CF_3 - 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ベースとし、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、フッ素原子等から選ばれる溶媒に溶解しているものが好適に使われる。本発明の酸発生剤となるスルホニウム塩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なく、良好なパターンを得ることができる。

【0031】

上記一般式(1)で示される繰り返し単位aを得るための重合性モノマーは、下記一般式(3)に例示することができる。

【化5】



【0032】

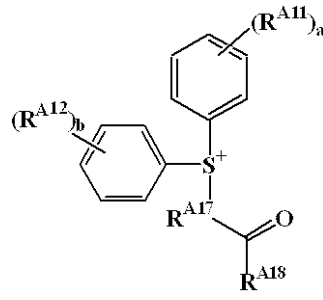
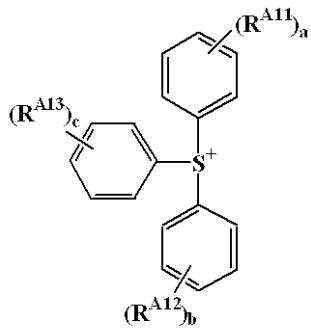
ここで R^1 、 R^2 は前述の通りである。式中、 $\text{R}_3^+ - \text{S}^+$ で示されるカチオン部分は具体的には下記に例示することができる。

【0033】

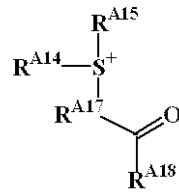
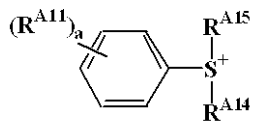
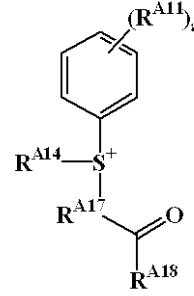
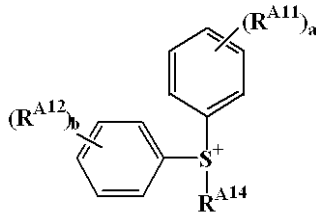
10

20

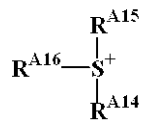
【化6】



10



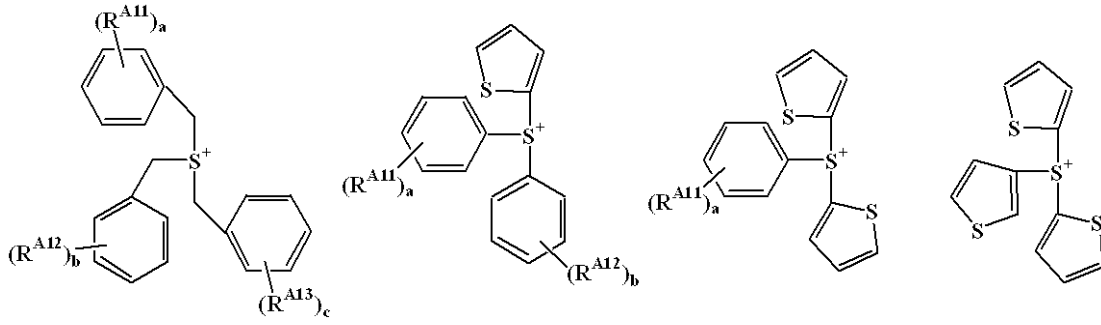
20



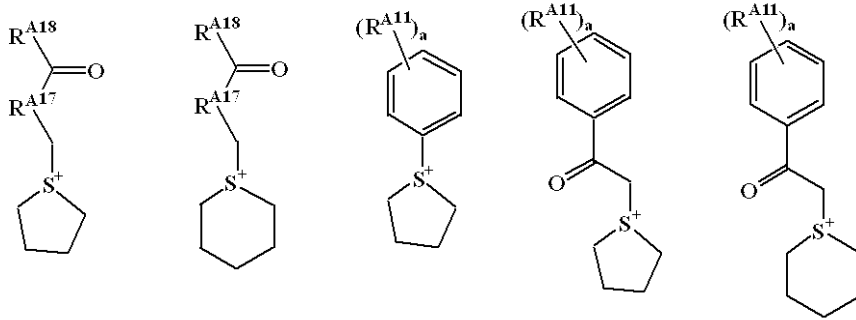
【0034】

30

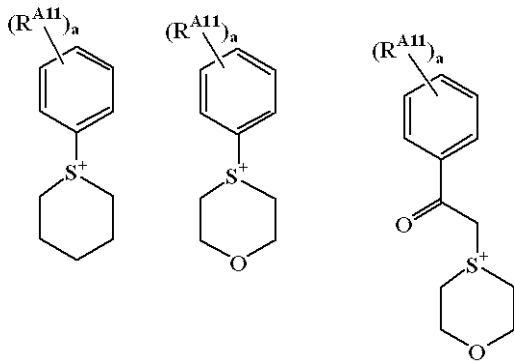
【化7】



10



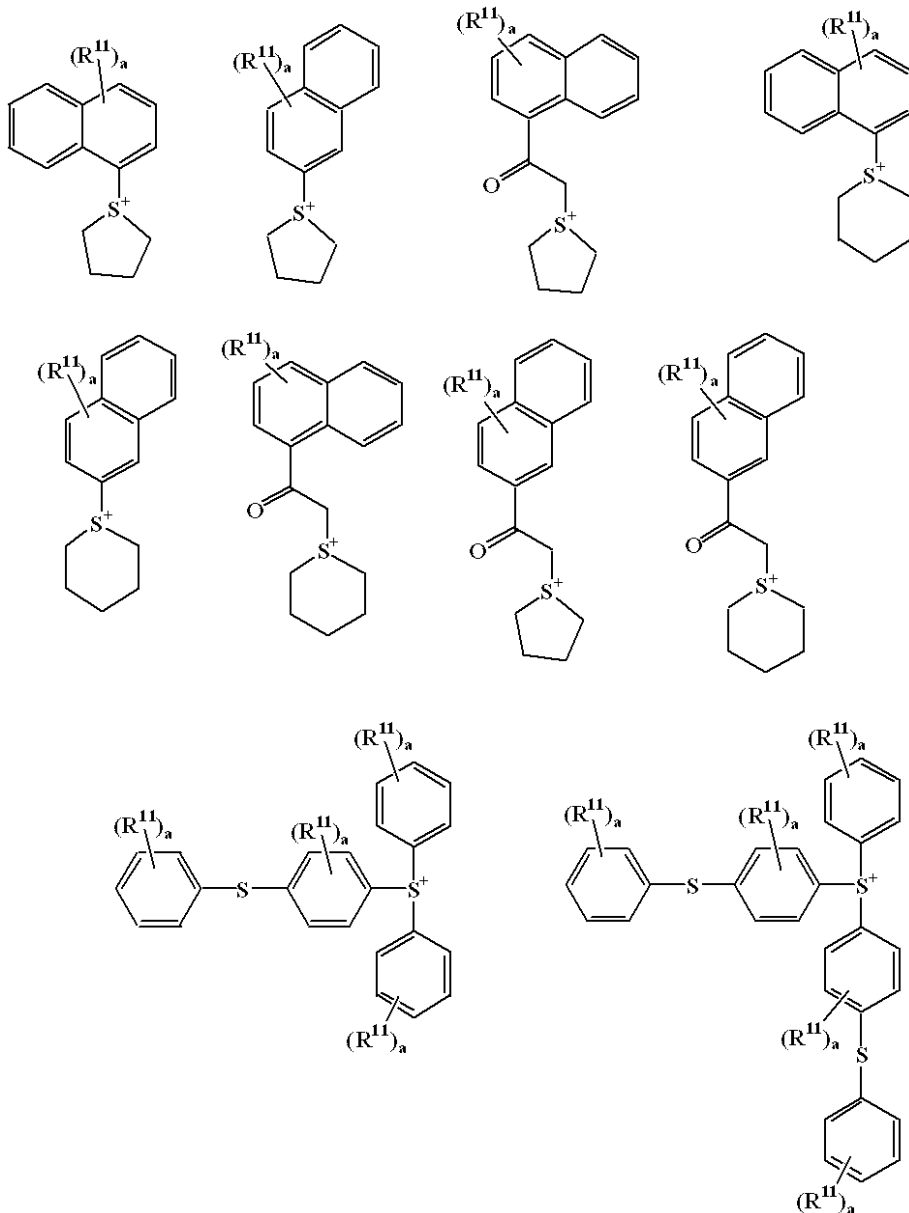
20



30

【0035】

【化 8】



10

20

30

【 0 0 3 6 】

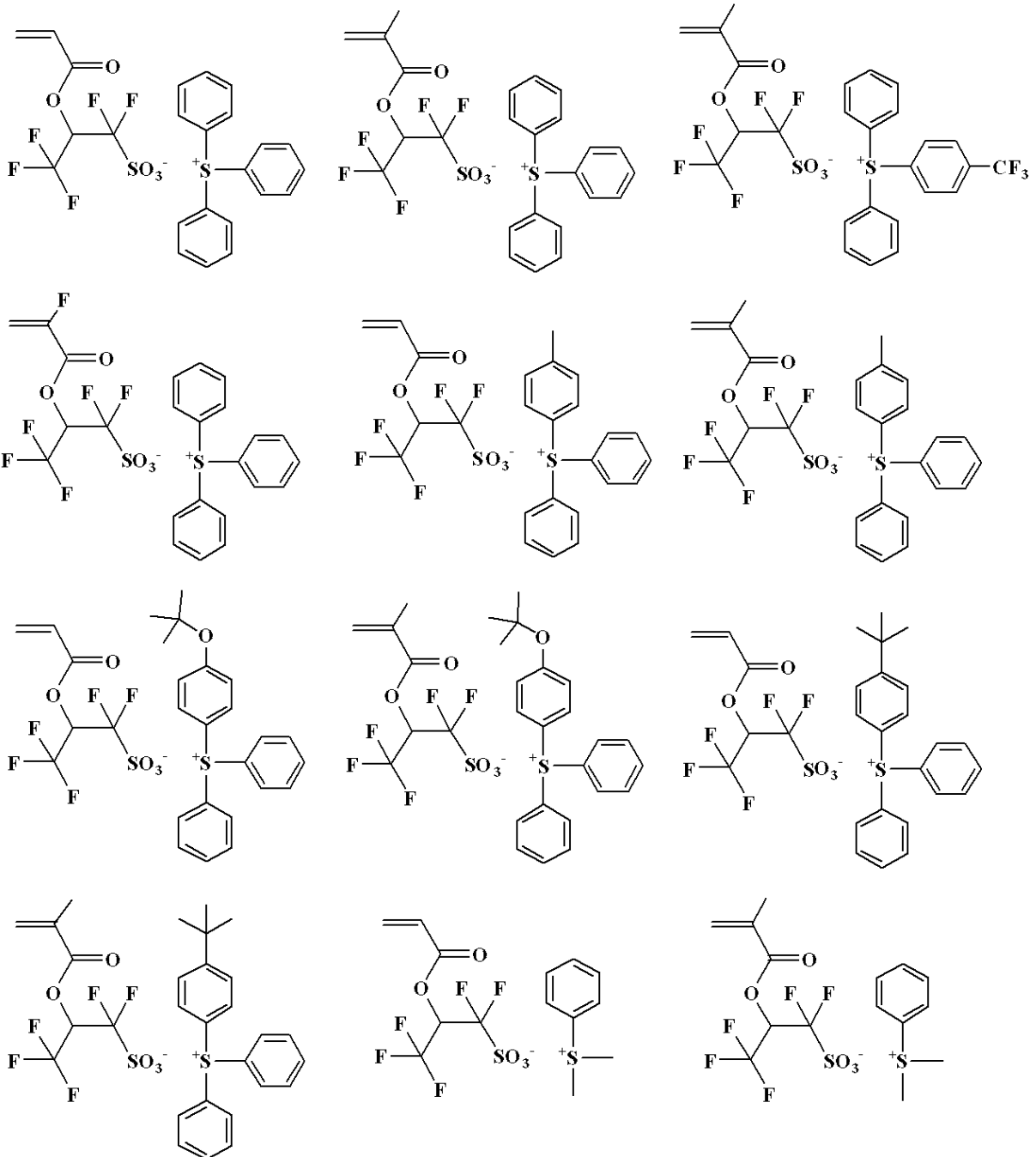
ここで、 R^{A11} 、 R^{A12} 、 R^{A13} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のエステル基(-COO-)、カルボニル基又はラクトン環を含むアルキル基又はパーフルオロアルキル基である。 R^{A14} 、 R^{A15} 、 R^{A16} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基、又はラクトン環を含んでいてもよく、 R^{A17} はメチレン基、 R^{A18} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{A17} と R^{A18} が結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～10の非芳香環を形成してもよい。a、b、cは0～5の整数である。

40

【 0 0 3 7 】

上記一般式(1)中繰り返し単位aで示される化合物として、具体的には下記のを例示できる。

【化9】



10

20

30

【0038】

本発明の共重合ポリマーに用いられるスルホニウム塩を合成するためには、前記重合性不飽和結合を有するスルホン酸アニオンと既知のスルホニウム塩のハライドあるいはアルキルスルホネート、アリールスルホネート等のアニオンを交換して合成する方法が挙げられる。

40

【0039】

スルホニウム塩（スルホニウムカチオン）の合成は既知であり、特に限定されるものではないが、スルホキシドと芳香族化合物の五酸化二リン/メタンスルホン酸やフッ化水素、硫酸による縮合反応（特開昭53-44533号公報、同61-212554号公報）や、ジアリールスルホキシドとアリールグリニヤ試薬をトリアルキルシリルハライド存在下で反応させる方法（特開平9-323970号公報）、過剰のアリールグリニヤ試薬存在下で塩化チオニル、次いでトリアルキルシリルハライドと反応させる方法等（特開平8-311018号公報）、フェナシルクロリドあるいはクロロアセトンとジアルキルスルフ

50

イドや環状アルキレンスルフィドを反応させる方法（特開2001-354669号公報、特開2003-321466号公報）、ナフトール、フェノール等の水酸基含有芳香族化合物とジアルキルスルフィド、環状アルキレンスルフィドを反応させる方法（特開2002-229192号公報）などが挙げられる。ここで上記のスルホニウム塩のアニオンにはその共役酸の酸強度が高すぎないものを用いることが好ましい。例えばアニオンとして塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン等のハロゲン化物イオン、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、10-カンファースルホネート等のアルキルスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等のアリールスルホネートを有するスルホニウム塩を用いることが好適である。この場合アニオンにトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロ-1-ブタンスルホネート、パーフルオロ-1-オクタンスルホネート等のパーフルオロアルキルスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩と上記の重合性2重結合を有するスルホン酸アニオンのアニオン交換反応は定量的に進まないことが多い。

10

【0040】

具体的には上記のように既存の方法で合成したスルホニウム塩、特にアニオンにハロゲン化物イオン、アルキルスルホネート、アリールスルホネートを有するスルホニウム塩と前記重合性不飽和結合を有するスルホン酸のナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン等の金属イオン塩あるいはアンモニウム、トリエチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩をジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン等の水との分離が可能な有機溶剤と水の存在下で攪拌し、アニオン交換反応を行うことができる。

20

【0041】

本発明の上記一般式(1)で示される重合性アニオンを有するスルホニウム塩の合成方法について更に述べると、本発明者らによって合成されたトリフェニルスルホニウム 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を(メタ)アクリロイルクロリドや(メタ)アクリル酸無水物等で塩基性条件下、反応させることにより、重合性アニオンを有する上記一般式(1)のスルホニウム塩を得ることができる。

【0042】

トリフェニルスルホニウム 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の合成を簡単に述べると以下の通りである。

30

中井らにより1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを出発原料として開発された1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン-2-イルベンゾエートに代表される1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン-2-イル脂肪族カルボン酸エステルあるいは芳香族カルボン酸エステルを亜硫酸水素ナトリウムあるいは亜硫酸ナトリウムとアゾビスイソブチロニトリルや過酸化ベンゾイル等のラジカル開始剤存在下、溶剤として水あるいはアルコール及びその混合物中で反応させることにより、対応する1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-アシルオキシプロパンスルホン酸塩あるいは1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-アレーンカルボニルオキシプロパンスルホン酸塩を得た後に、適宜スルホニウム塩とイオン交換することにより、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-アシルオキシプロパンスルホネートあるいはトリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-アレーンカルボニルオキシプロパンスルホネートを得ることができ、更にスルホネートのカルボン酸エステル部位を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いて加水分解又はアルコールと塩基を用いて加溶媒分解することで、目的のトリフェニルスルホニウム 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を得ることができる。トリフェニルスルホニウム以外のスルホニウム塩の合成も同様に行うことができる。

40

【0043】

重合性アニオンを合成する反応は、公知の方法により容易に進行するが、トリフェニルスルホニウム 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

50

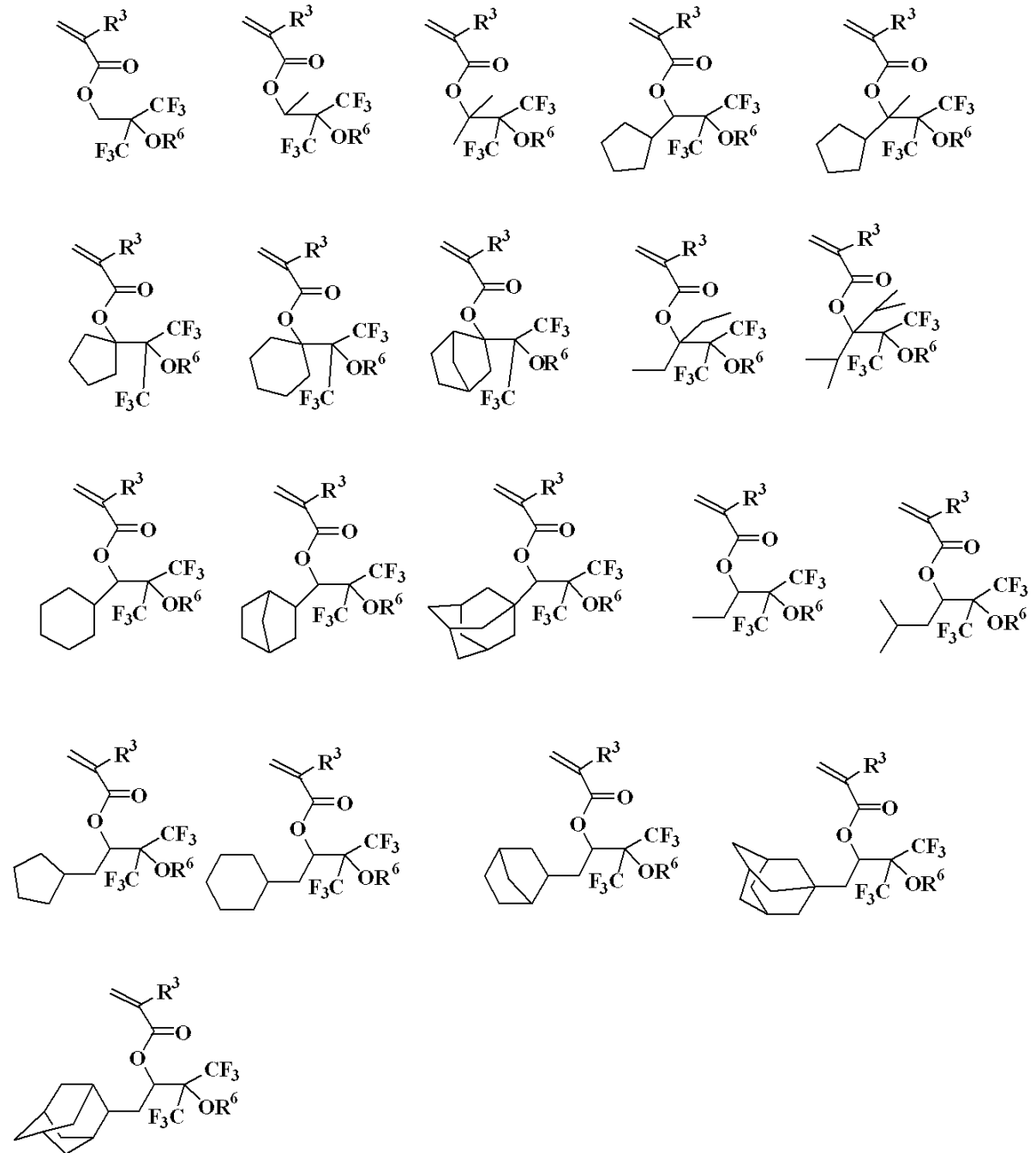
ート等のスルホニウム塩を塩化メチレン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の溶媒中に溶解し、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の塩基とアクリロイルクロリド、アクリル酸無水物、メタクロイルクロリド、メタクリル酸無水物等の酸クロリドあるいは酸無水物を順次又は同時に加え、必要に応じ、冷却あるいは加熱するなどして行うのがよい。

【0044】

次に、一般式(1)中の(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。

【0045】

【化10】



【0046】

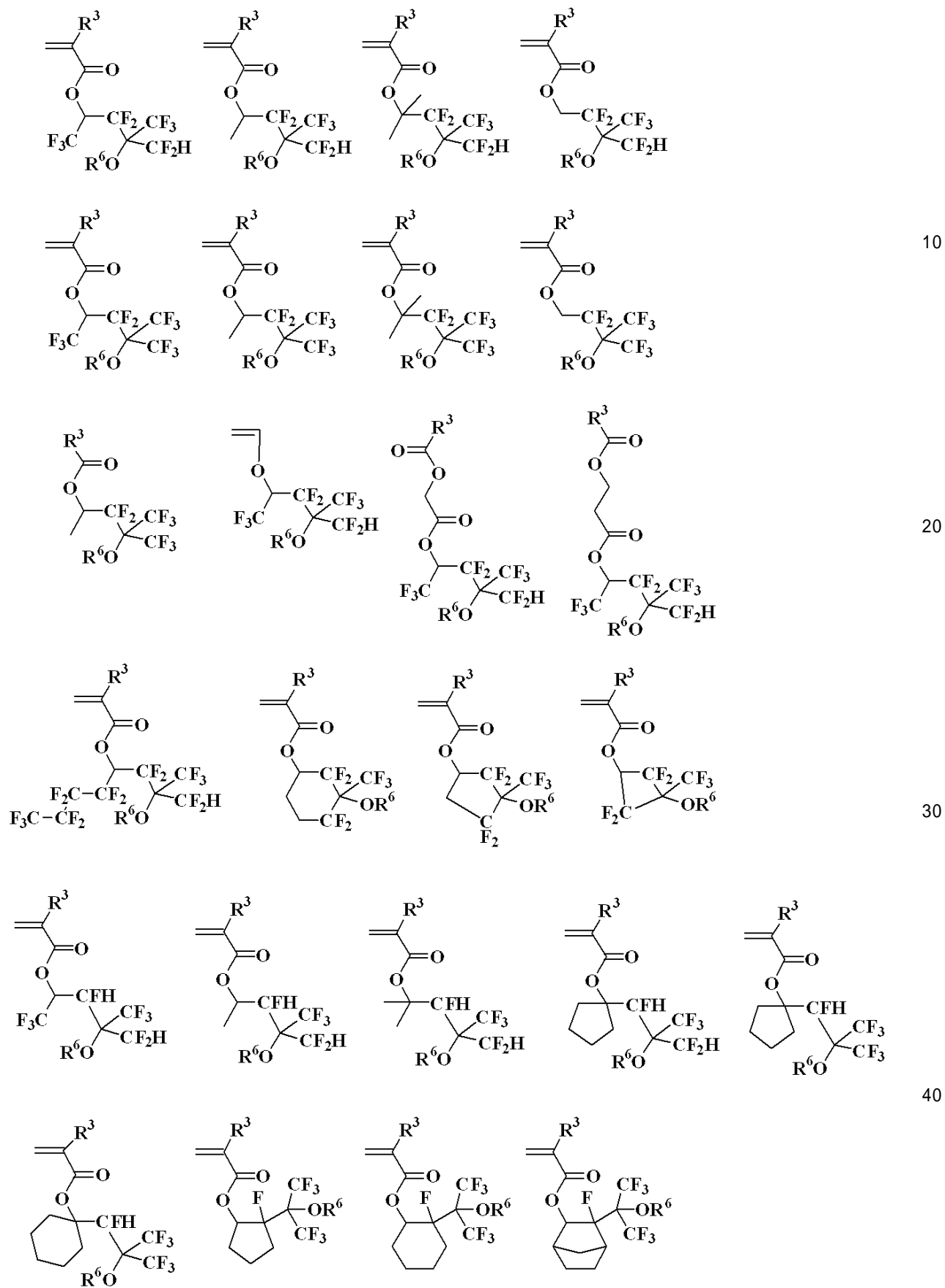
10

20

30

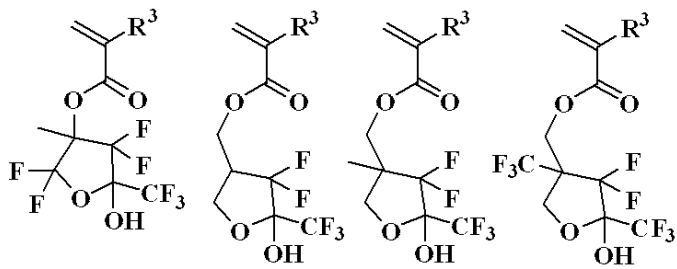
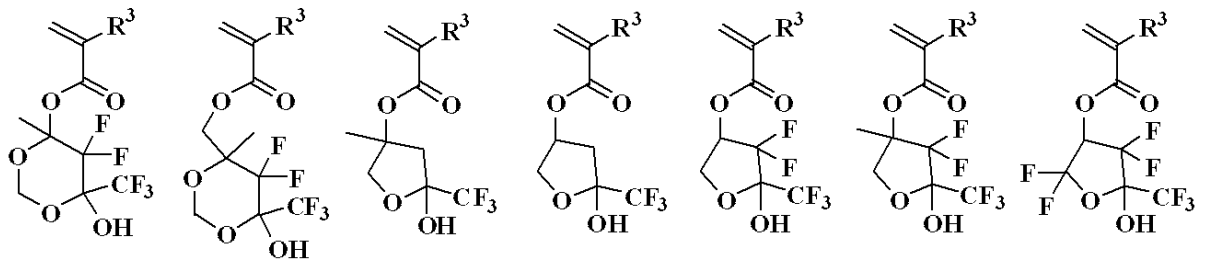
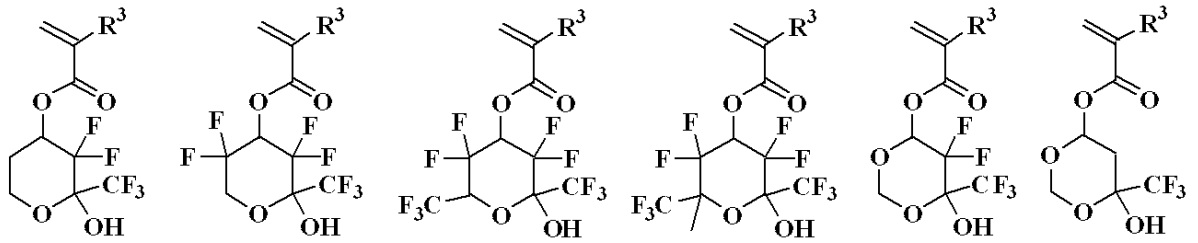
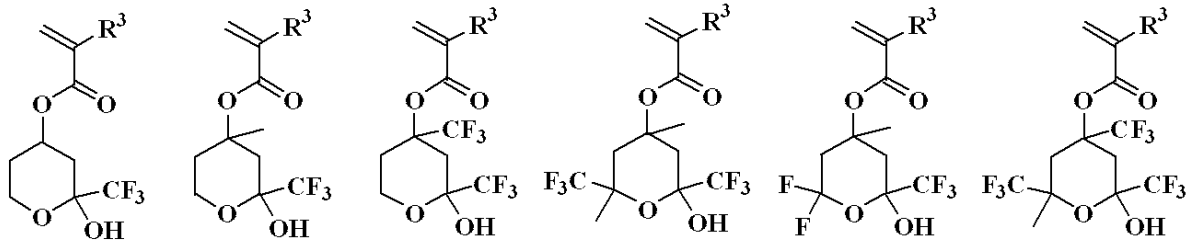
40

【化 1 1】



【 0 0 4 7 】

【化 1 2】



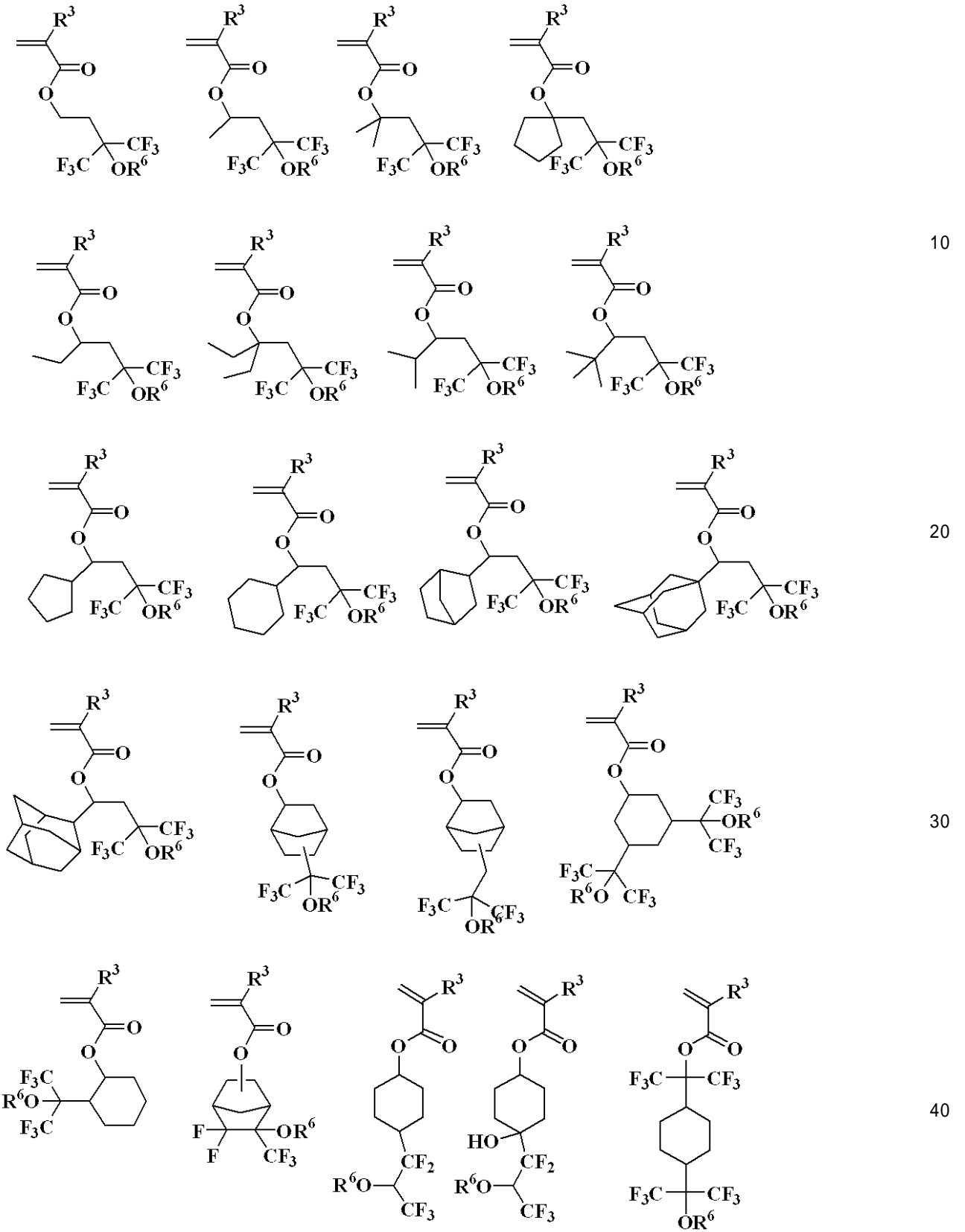
【 0 0 4 8 】

10

20

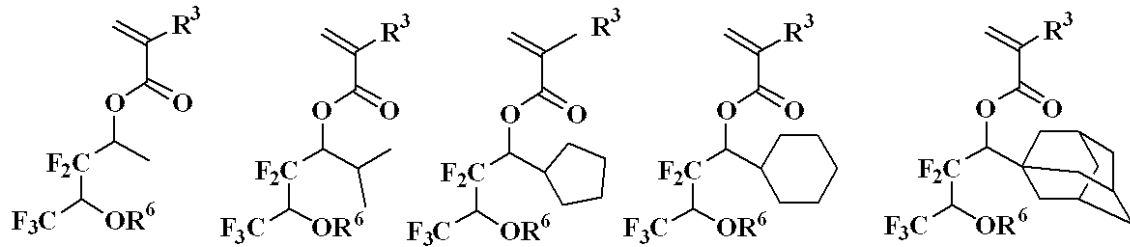
30

【化 1 3】

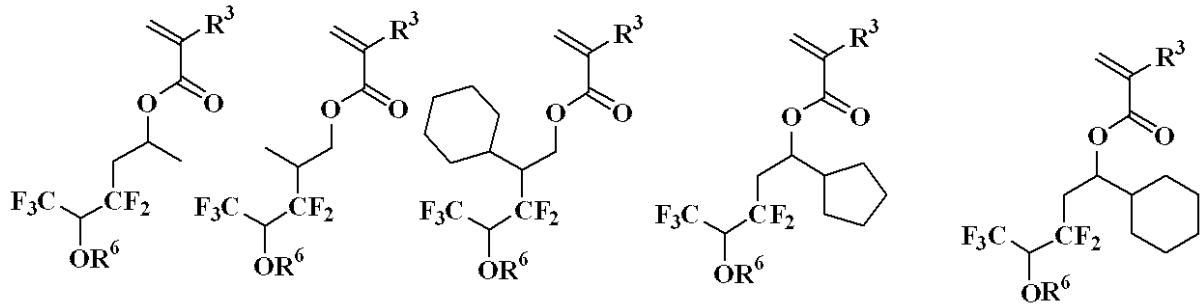


【 0 0 4 9 】

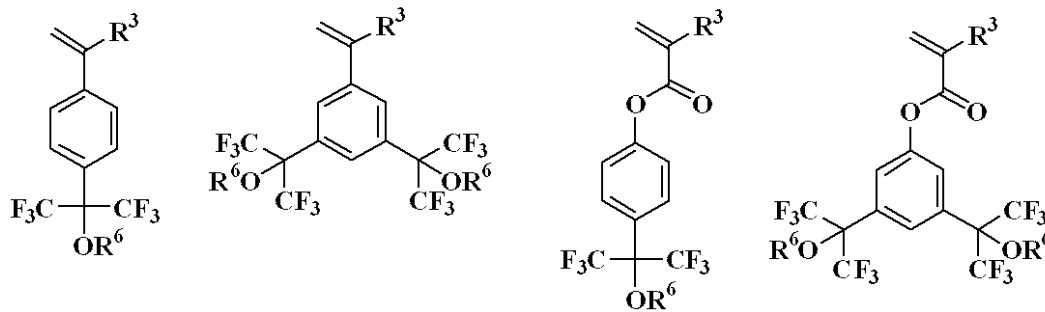
【化14】



10



20



30

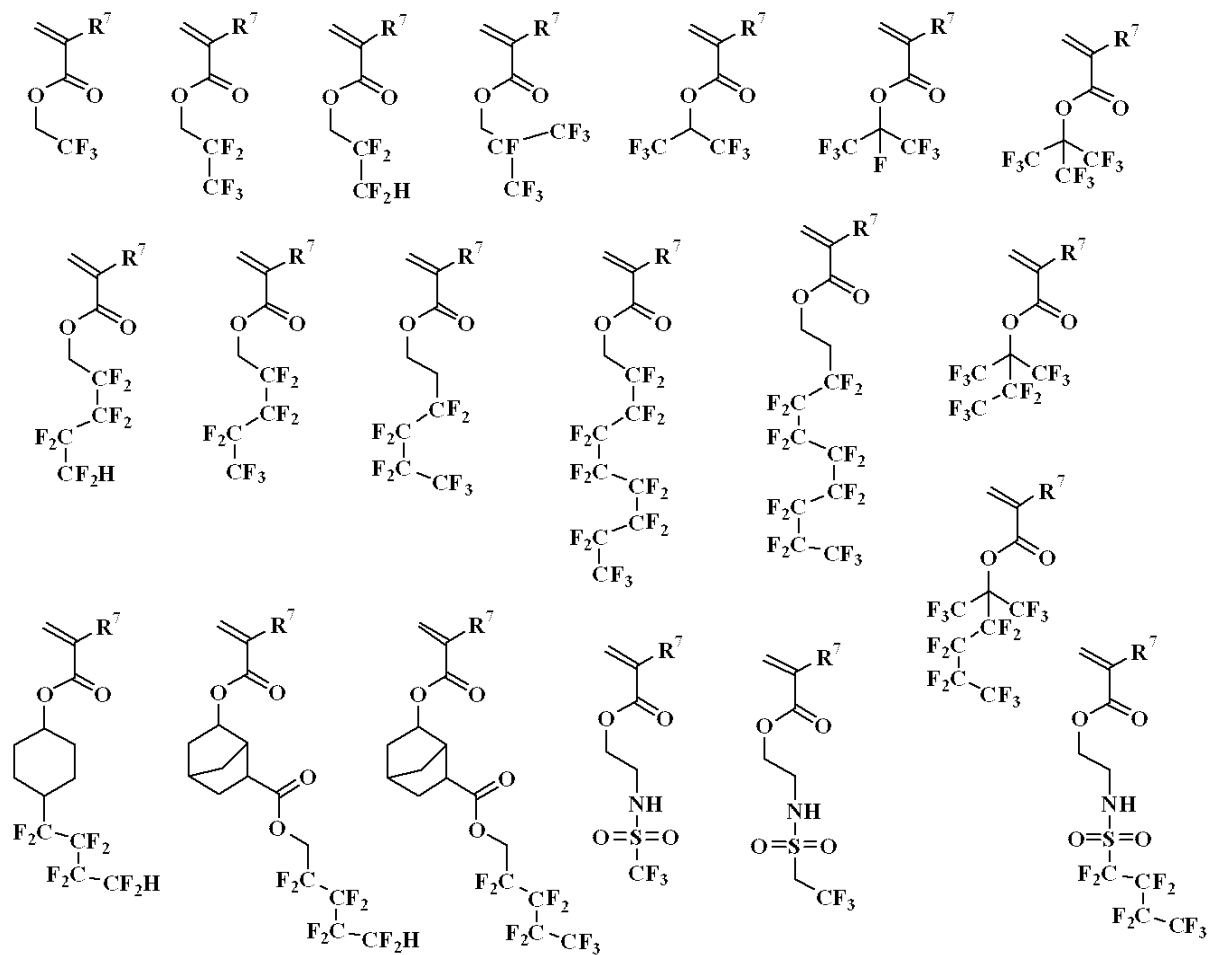
(式中、R³、R⁶は前述と同様である。)

【0050】

上記一般式(1)で示される繰り返し単位(b-2)としては、下記の具体例を挙げる
ことができる。

【0051】

【化 1 5】

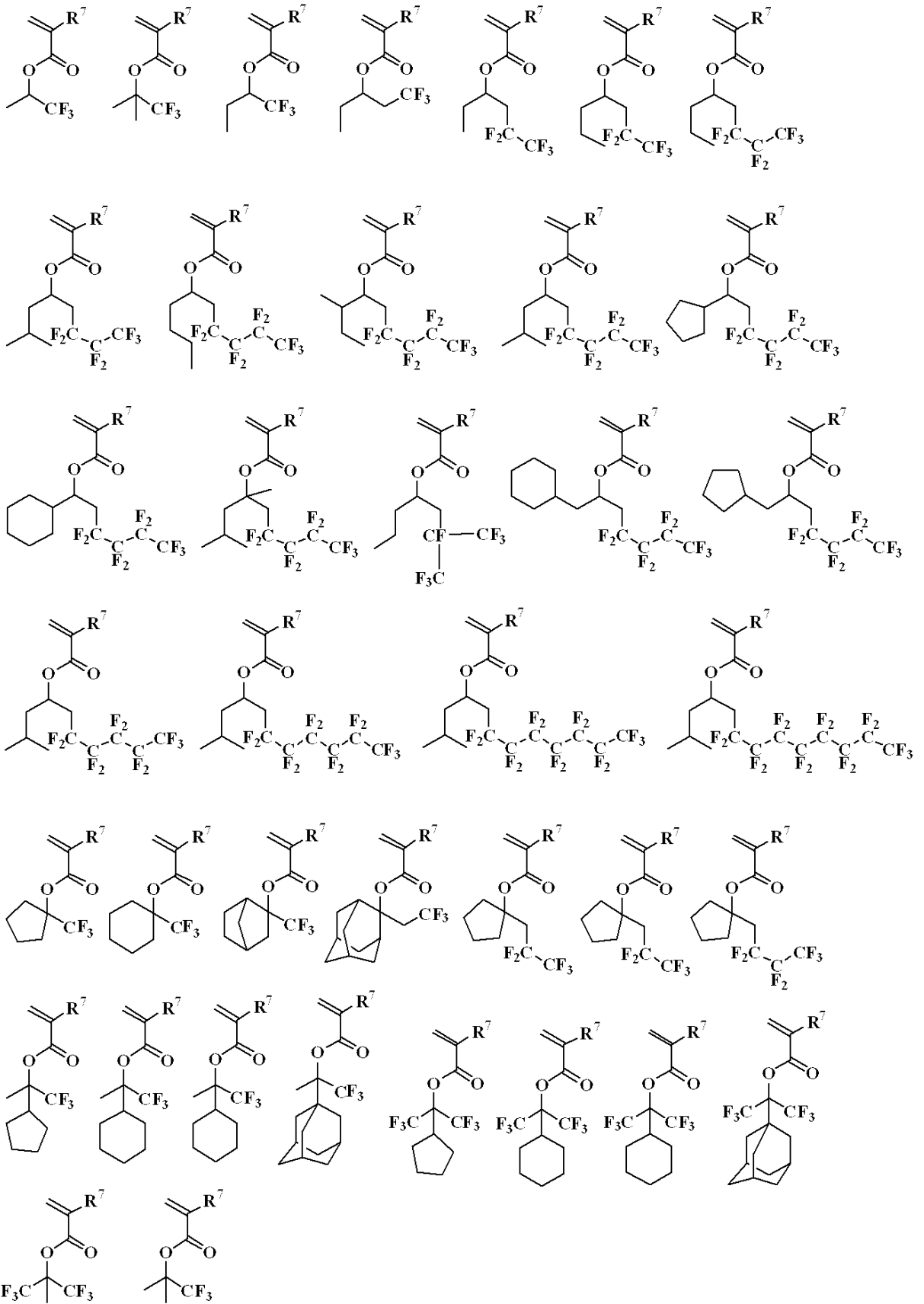


10

20

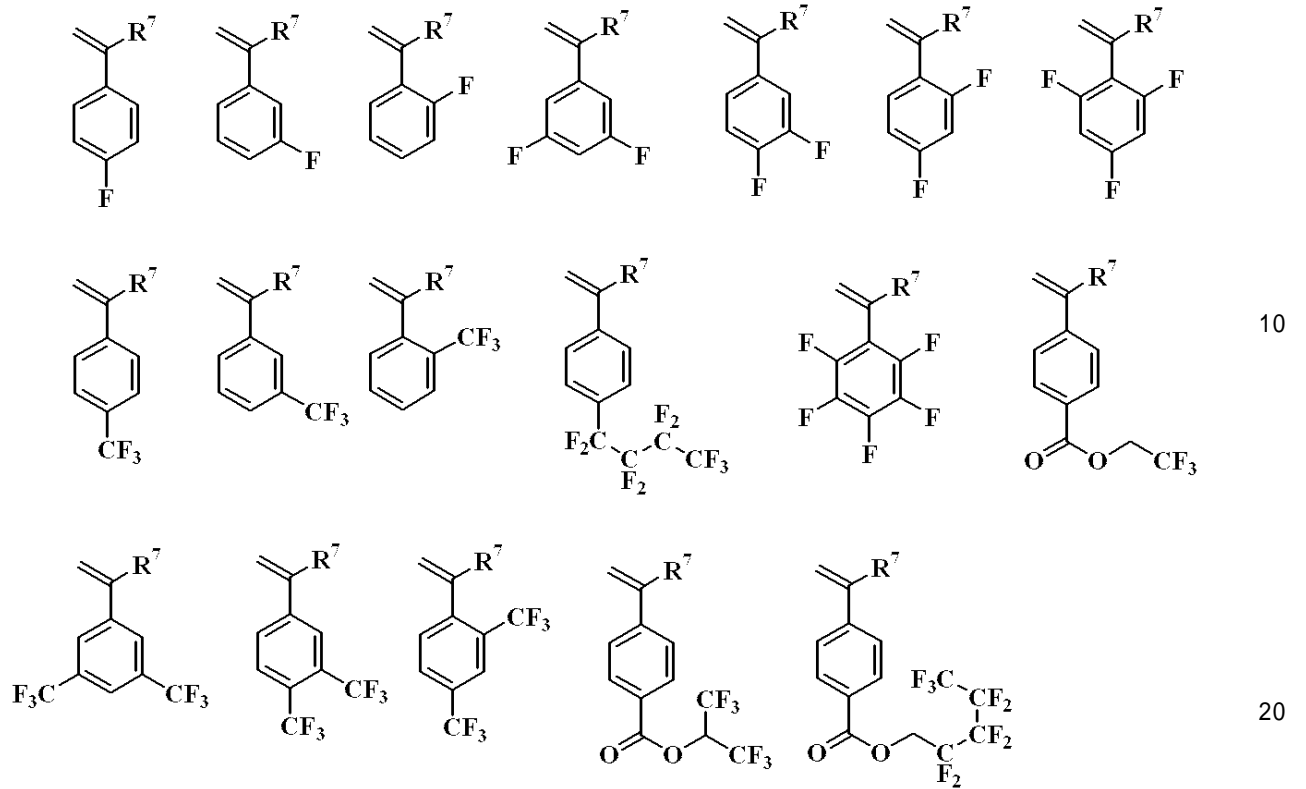
【 0 0 5 2】

【化 16】



【 0 0 5 3 】

【化 17】



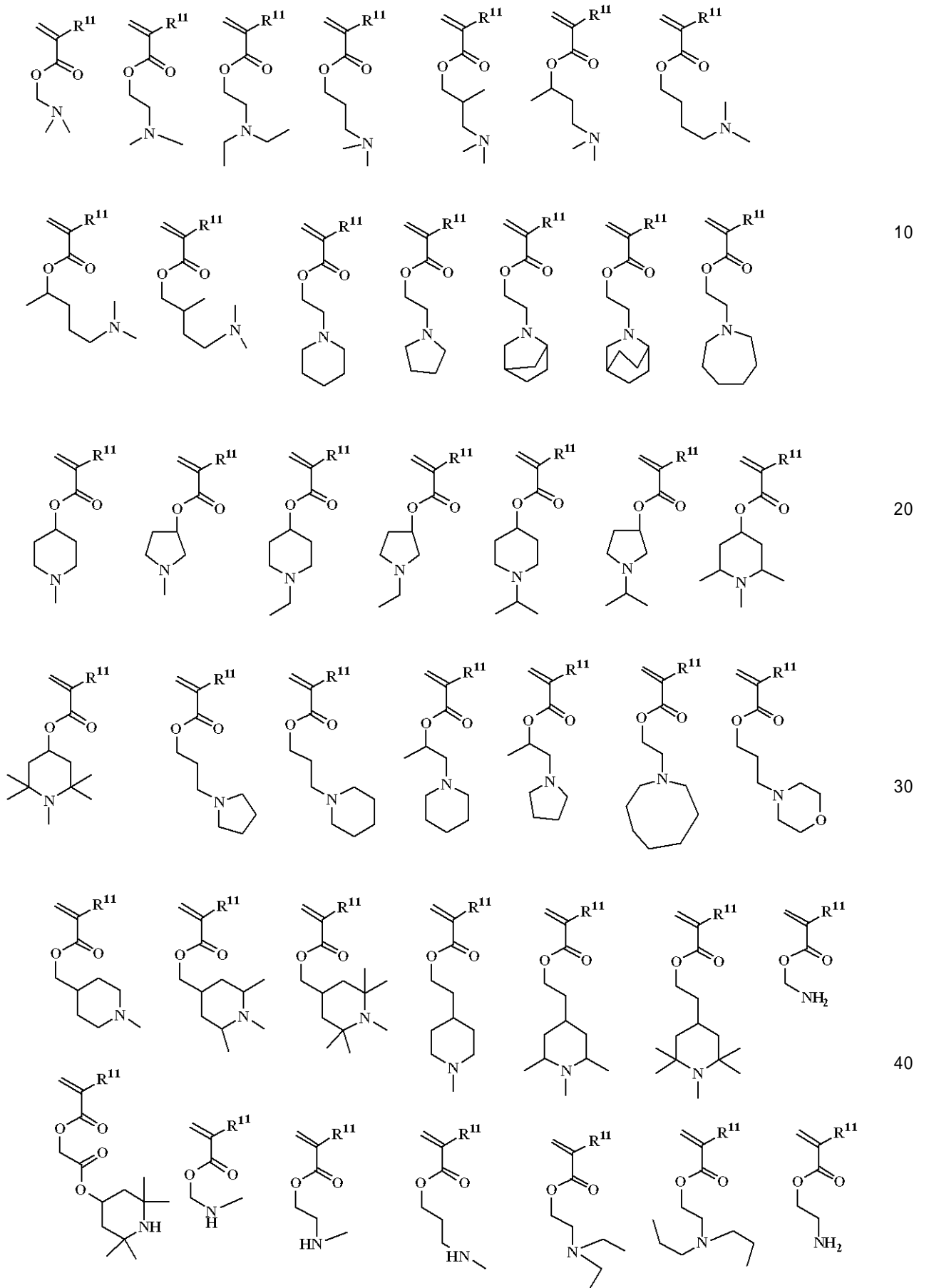
(式中、R⁷は前述と同様である。)

【0054】

上記一般式(2)で示される繰り返し単位c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。

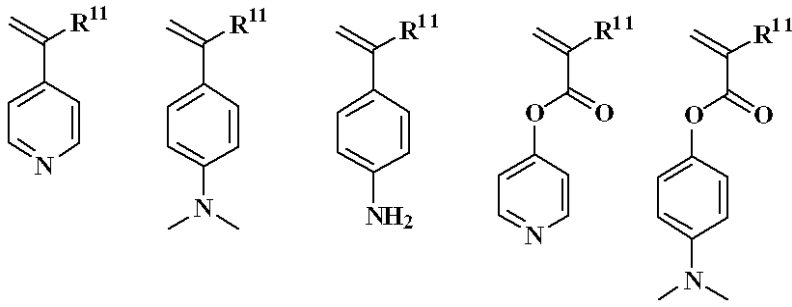
【0055】

【化 1 8】



【 0 0 5 6 】

【化 19】



(式中、 R^{11} は前述の通りである。)

10

【0057】

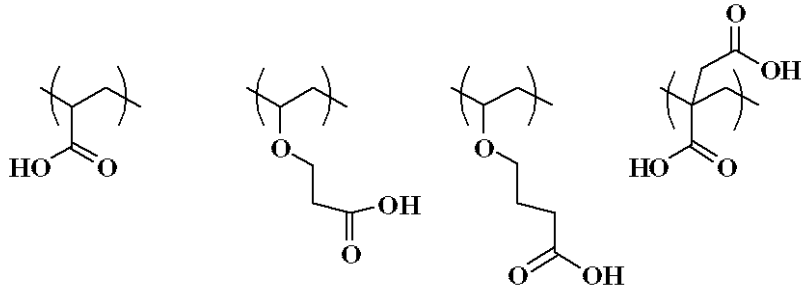
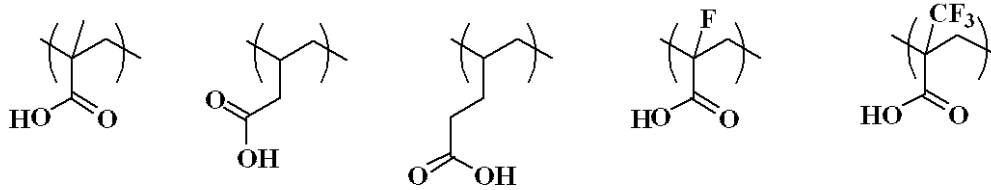
本発明のレジスト材料に添加する高分子化合物としては、上記一般式(1)中のa、(b-1)、(b-2)、更に必要により一般式(2)のcで示される繰り返し単位を含むが、アルカリ溶解性を向上させたり、現像後のレジストの親水性を向上させる目的でカルボキシル基を有する繰り返し単位dを共重合することができる。

【0058】

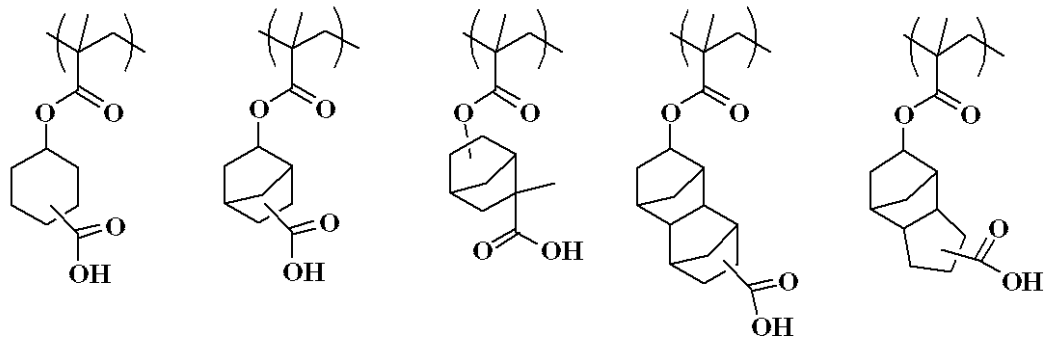
カルボキシル基を有する繰り返し単位dとしては、具体的には下記に例示することができる。

【0059】

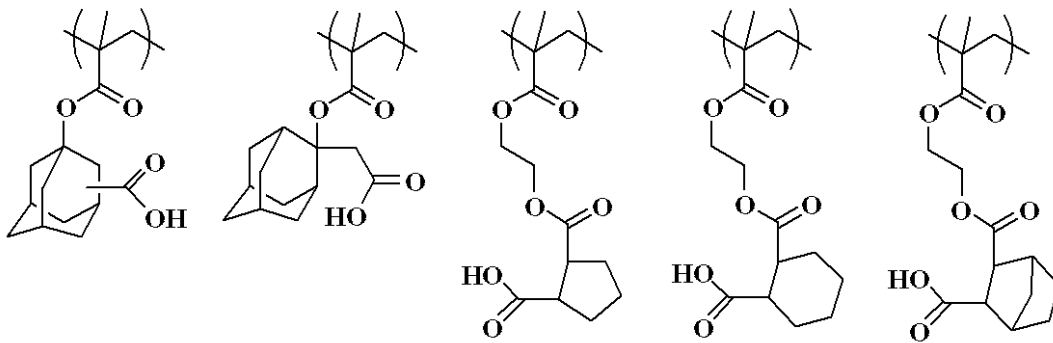
【化 2 0】



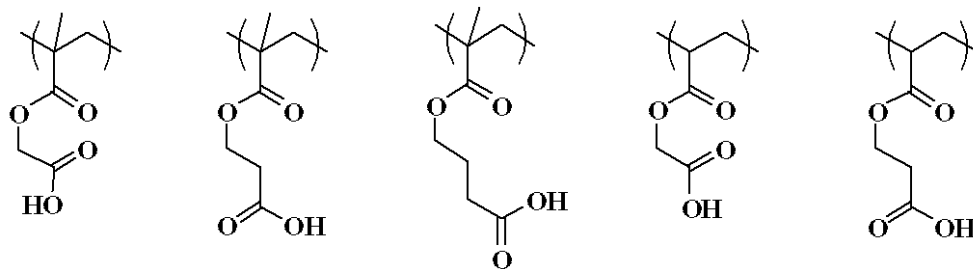
10



20



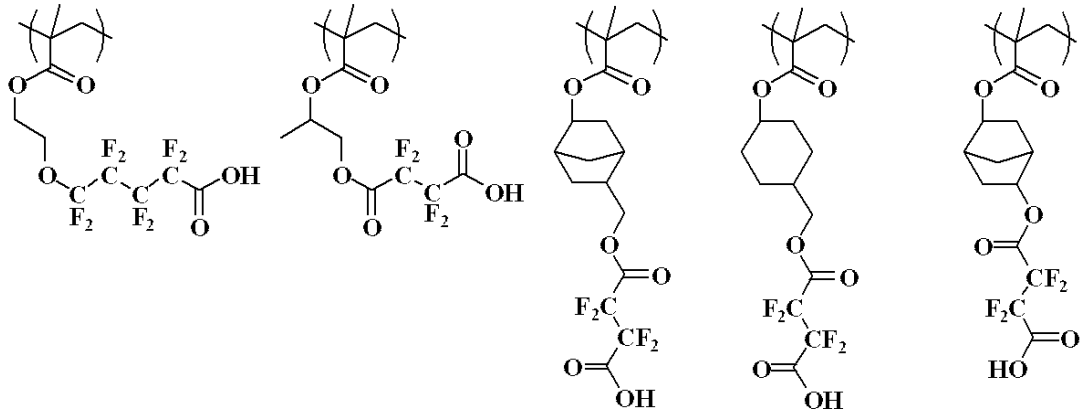
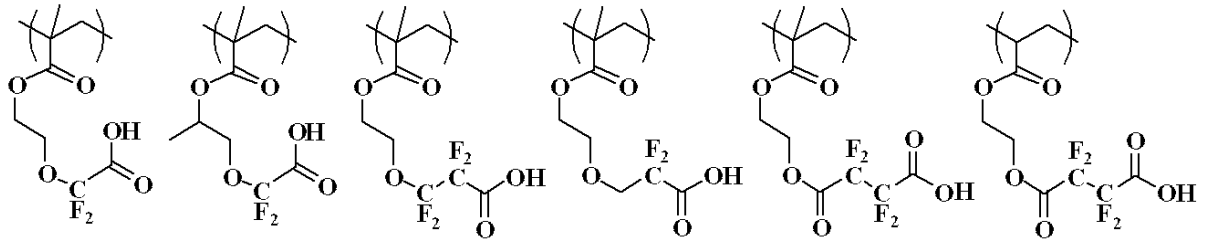
30



40

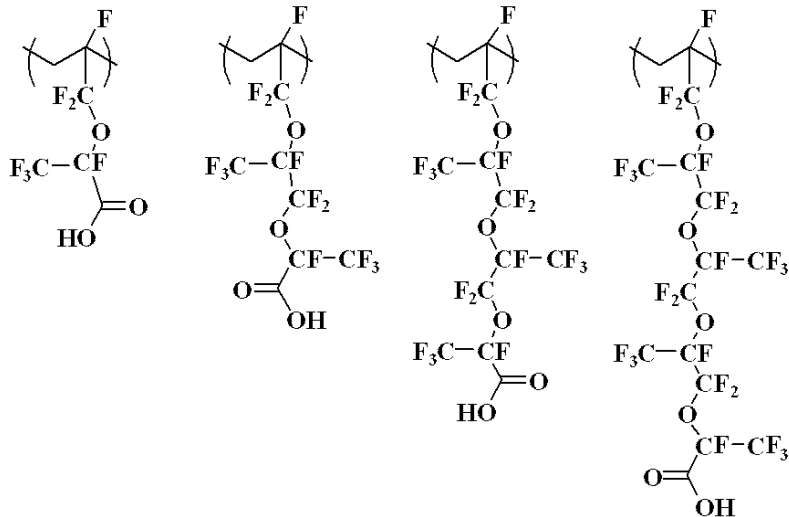
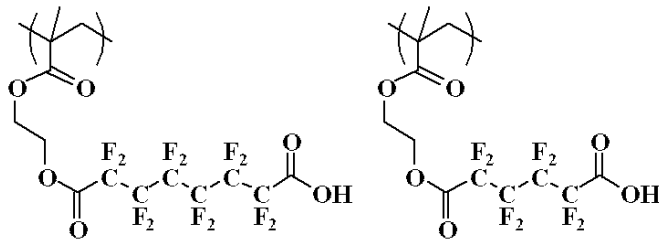
【 0 0 6 0】

【化 2 1】



10

20



30

40

【 0 0 6 1】

上記レジスト材料に添加される上記一般式(1)中のa、(b-1)、(b-2)、及び必要により共重合されるc、dで示される繰り返し単位を有する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以上であれば液浸露光時に水に対する十分なバリア性能を発揮でき、フォトリソ組成物の水への溶出を十分に抑制できる。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

50

溶解速度が十分大きいため、これを含有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。

【0062】

また、上記の一般式(1)中のa、(b-1)、(b-2)、更に必要によりc、dの繰り返し単位を有する高分子化合物は、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。

【0063】

a、(b-1)、(b-2)、c、dの共重合比率は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < (b-1) < 1.0$ 、 $0 < (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < d < 1.0$ 、好ましくは $0.02 < a < 0.5$ 、 $0.98 > (b-1) > 0.8$ 、 $0.98 > (b-2) > 0.8$ 、 $0.1 > (b-1) + (b-2) > 0.98$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.7$ である。

なお、 $a + (b-1) + (b-2) + c + d = 1$ である。

【0064】

ここで、例えば $a + (b-1) + (b-2) + c + d = 1$ とは、繰り返し単位 $a + (b-1) + (b-2) + c + d$ を含む高分子化合物において、繰り返し単位a、(b-1)、(b-2)、c、dの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a + (b-1) + (b-2) + c + d < 1$ とは、繰り返し単位a、(b-1)、(b-2)、c、dの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満で、a、(b-1)、(b-2)、c、d以外に他の繰り返し単位を有していることを示す。

【0065】

上記一般式(1)で示される高分子型界面活性剤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0.01~50質量部、好ましくは0.1~10質量部がよい。これが0.01質量部以上であれば、フォトレジスト表面の酸濃度が高まり、発明の効果を発揮することができる。

【0066】

本発明において、レジスト材料は、ベース樹脂を含有するが、化学増幅ポジ型レジスト材料である場合は、少なくとも酸不安定基を有する繰り返し単位、及びヒドロキシ基及び/又はラクトン環の密着性基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。

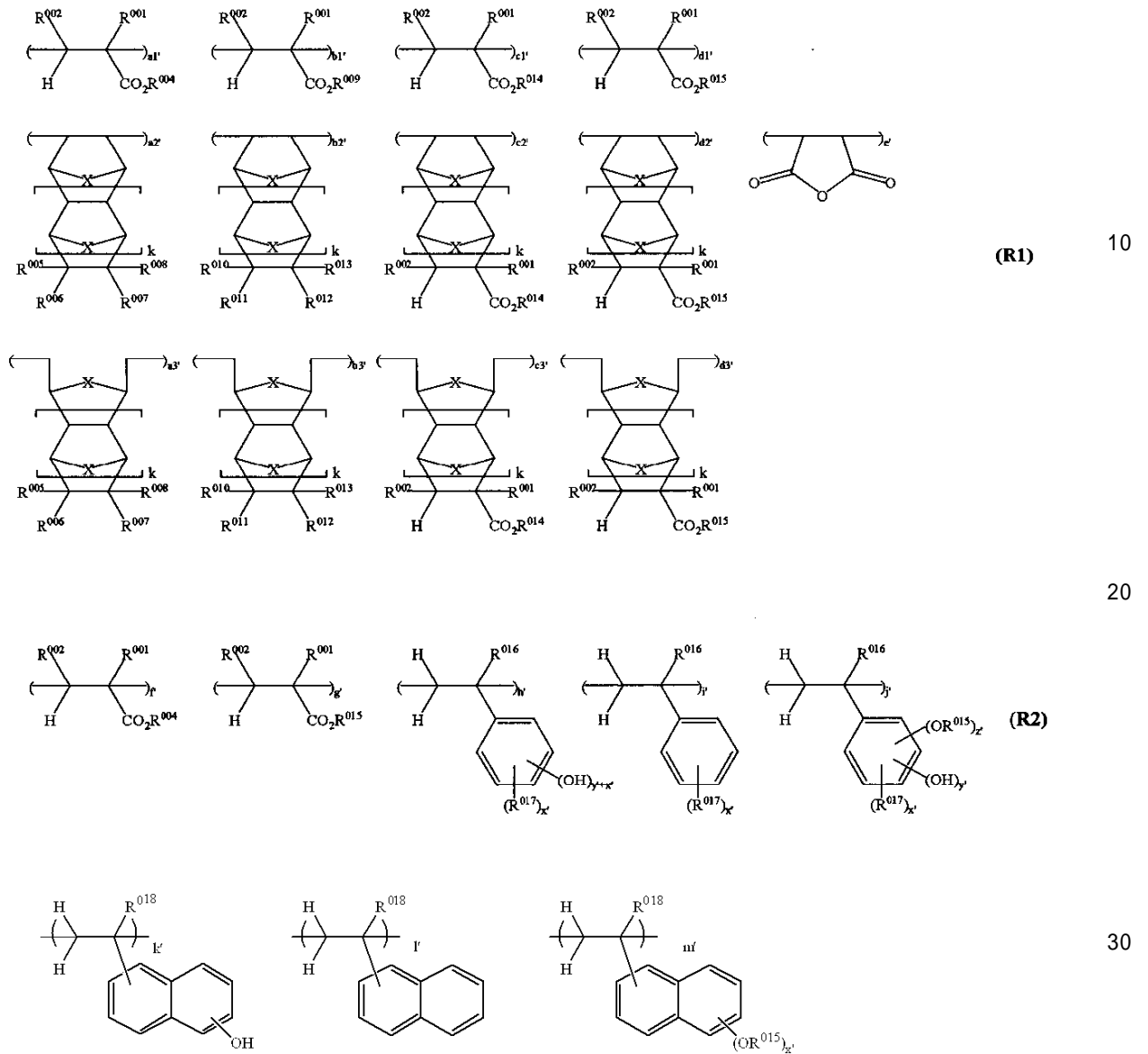
【0067】

このような化学増幅ポジ型レジスト材料であれば、ベース樹脂がヒドロキシ基及び/又はラクトン環の密着性基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、ベース樹脂が酸不安定基を有する繰り返し単位を有することで、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。

【0068】

レジスト用ベース樹脂としては、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。

【化 2 2】



【 0 0 6 9 】

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。

【 0 0 7 0 】

R^{004} は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 15 の含フッ素置換基及び / 又はカルボキシ基もしく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。

【 0 0 7 1 】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしく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/又はカルボキシ基もしく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-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、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等が例示できる。

10

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。

【 0 0 7 2 】

$R^{005} \sim R^{008}$ (例えば R^{005} と R^{006} 、 R^{006} と R^{007})は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、その場合には環の形成に關与する $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、環の形成に關与する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/又はカルボキシ基もしく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/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものとから水素原子を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} で例示したものとから水素原子を1個除いたものなどを例示できる。

20

【 0 0 7 3 】

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。

30

【 0 0 7 4 】

$R^{010} \sim R^{013}$ 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-イルオキシカルボ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 R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。

40

【 0 0 7 5 】

$R^{010} \sim R^{013}$ (例えば R^{010} と R^{011} 、 R^{011} と R^{013})は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、その場合には環の形成に關与する $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、環の形成に關与する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 $-CO_2-$ 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

50

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-CO₂-部分構造を含有する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で例示したもから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0076】

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。

10

【0077】

R⁰¹⁵は、酸不安定基を示し、具体例については後述する。

Xは、-CH₂又は酸素原子を示す。

kは、0又は1である。

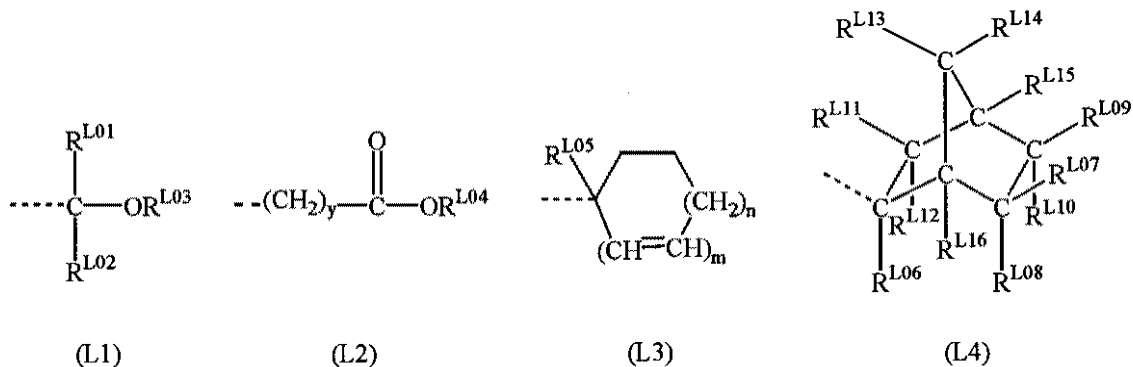
【0078】

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(L1)~(L4)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。

20

【0079】

【化23】



30

【0080】

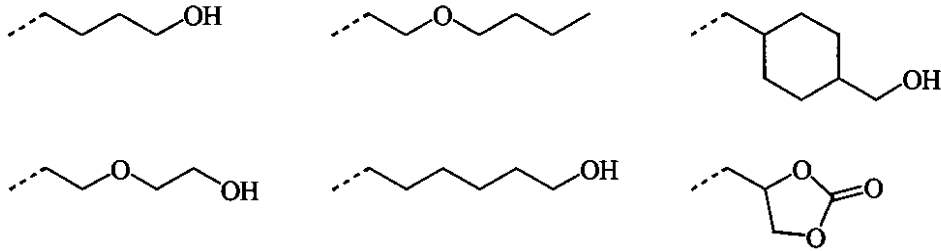
上記式中、破線は結合手を示す。

また、式(L1)において、R^{L01}、R^{L02}は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1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、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上記R^{L01}、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。

40

【0081】

【化 2 4】



【 0 0 8 2】

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環の形成に關与する R^{L01} 、 R^{L02} 、 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。

【 0 0 8 3】

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。

【 0 0 8 4】

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。

【 0 0 8 5】

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1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

10

20

30

40

50

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} ~ R^{L16}は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に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個の炭化水素基を示し、具体的には上記1個の炭化水素基で例示したのから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、R^{L07} ~ 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、2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）。

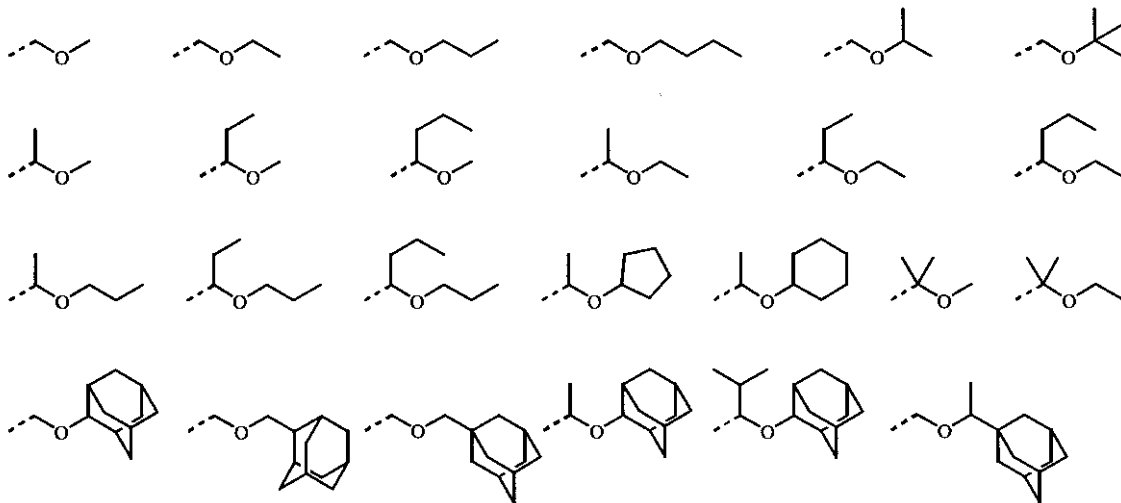
10

【0086】

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。

【0087】

【化25】



20

30

【0088】

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。

【0089】

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。

40

【0090】

上記式(L3)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-sec-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-(ピシ

50

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。

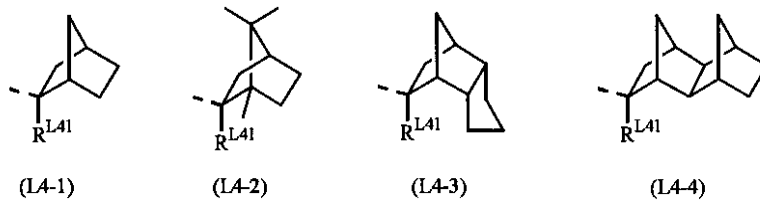
【0091】

上記式(L4)の酸不安定基としては、下記式(L4-1)~(L4-4)で示される基が特に好ましい。

【0092】

【化26】

10



【0093】

前記一般式(L4-1)~(L4-4)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、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、シクロヘキシル基等を例示できる。

20

【0094】

前記一般式(L4-1)~(L4-4)には、エナンチオ異性体(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)が存在しえるが、前記一般式(L4-1)~(L4-4)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。

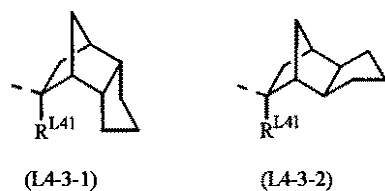
【0095】

例えば、前記一般式(L4-3)は下記一般式(L4-3-1)、(L4-3-2)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。

30

【0096】

【化27】



(式中、R^{L41}は前述と同様である。)

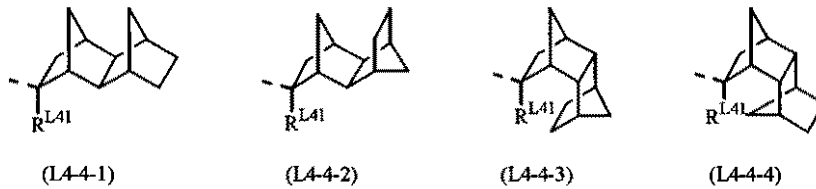
【0097】

また、上記一般式(L4-4)は下記一般式(L4-4-1)~(L4-4-4)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。

40

【0098】

【化28】



(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0099】

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。

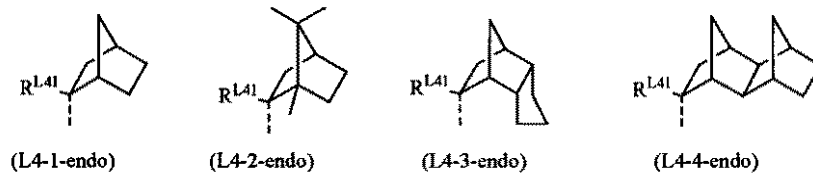
【0100】

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

【0101】

【化29】



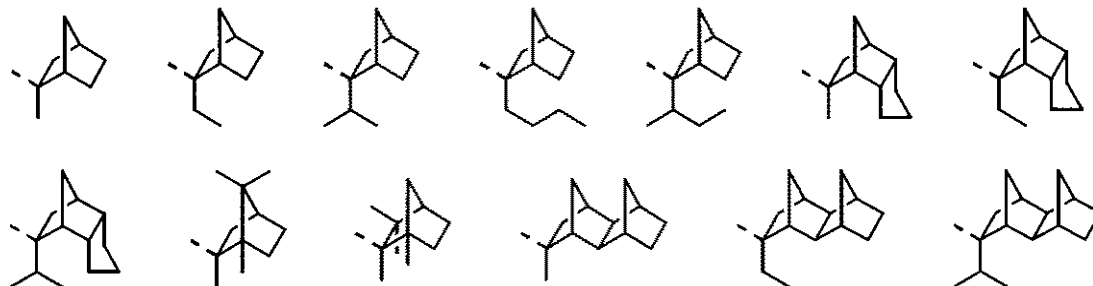
30

(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0102】

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。

【化30】



40

【0103】

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。

【0104】

前記(R2)中、 R^{016} 、 R^{018} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{017} は炭素数1~8

50

の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0105】

前記(R1)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(R2)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。

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。

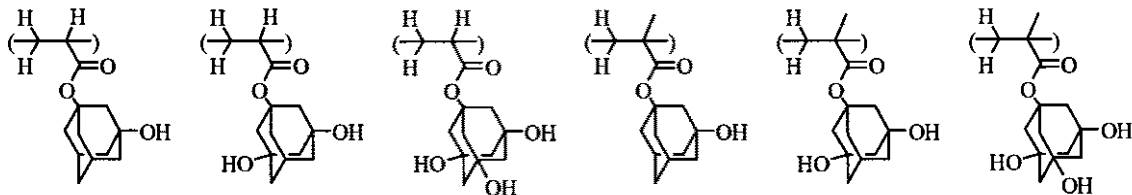
10

【0106】

上記式(R1)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。

【0107】

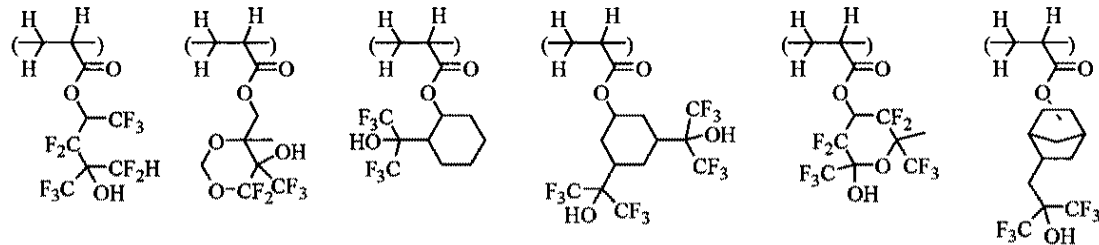
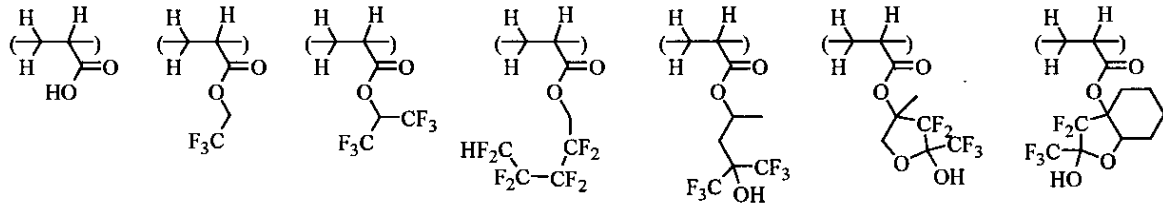
【化31】



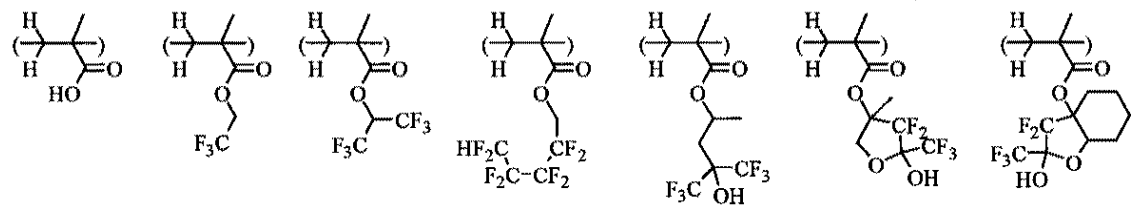
20

【0108】

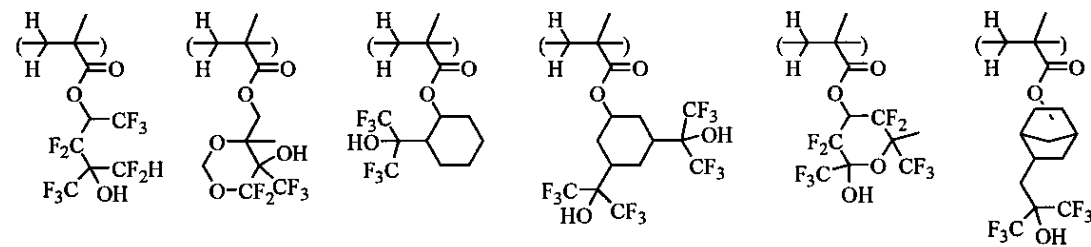
【化32】



10



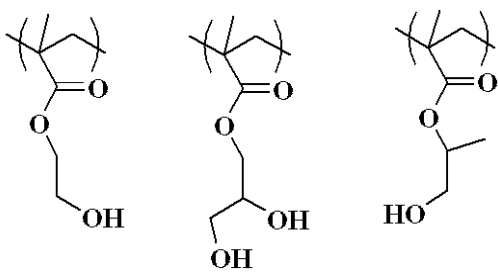
20



【0109】

30

【化33】



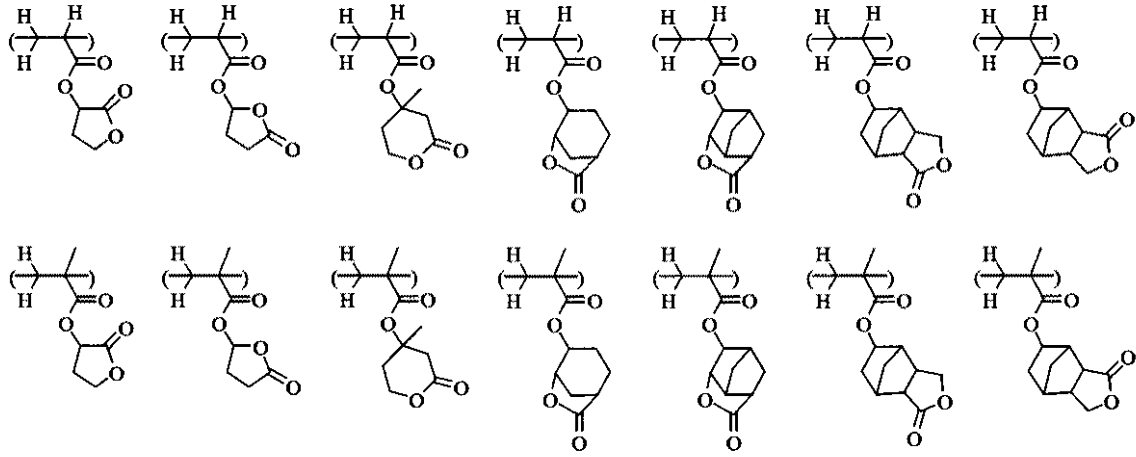
【0110】

40

上記式(R1)において、組成比b1'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。

【0111】

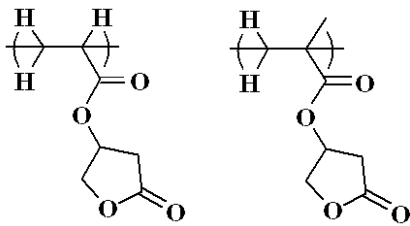
【化 3 4】



10

【 0 1 1 2】

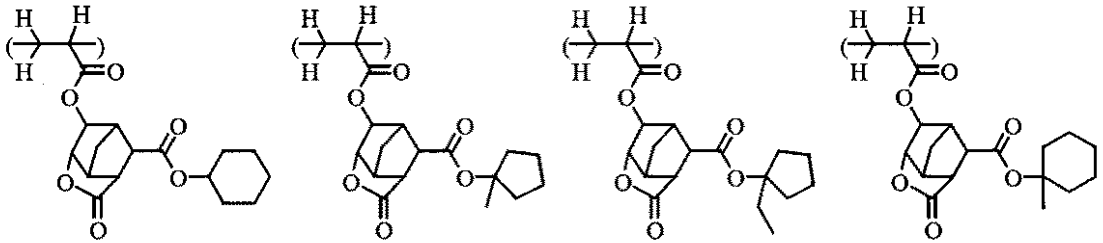
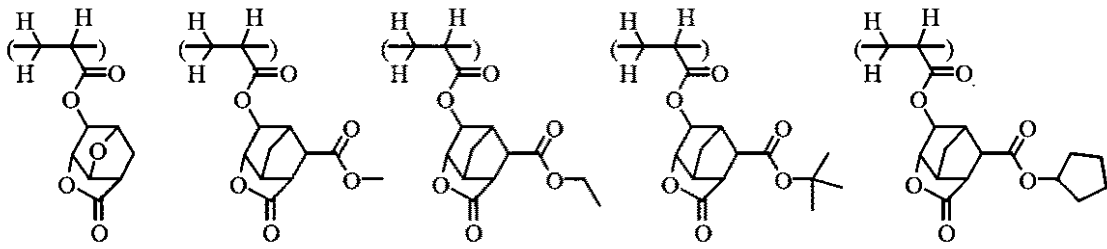
【化 3 5】



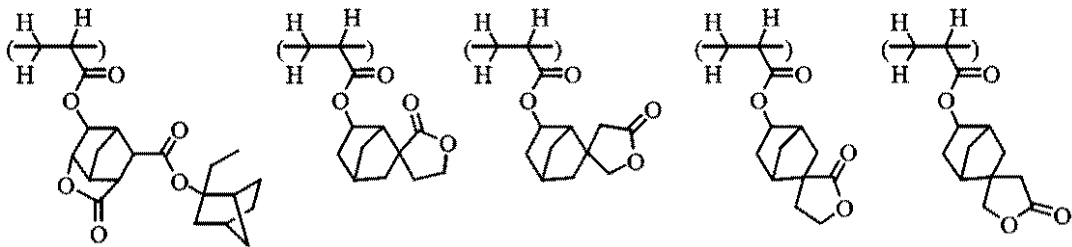
20

【 0 1 1 3】

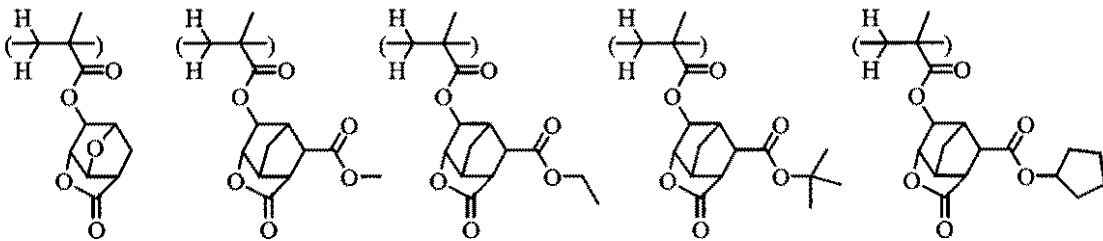
【化 3 6】



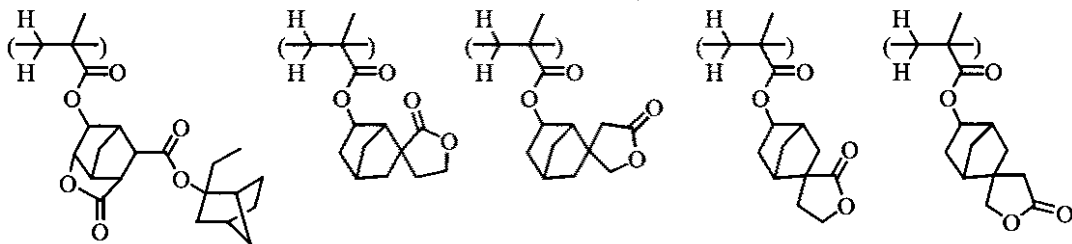
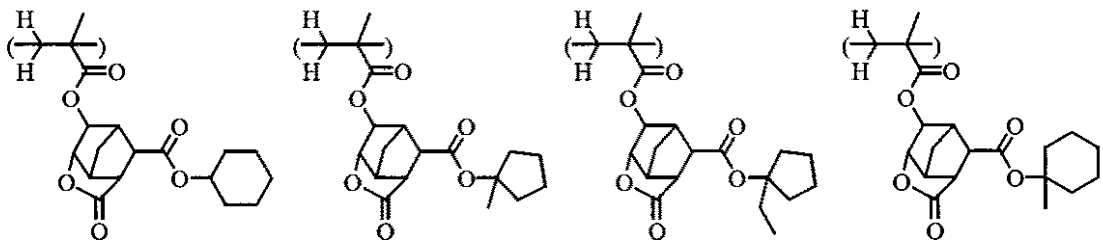
10



20



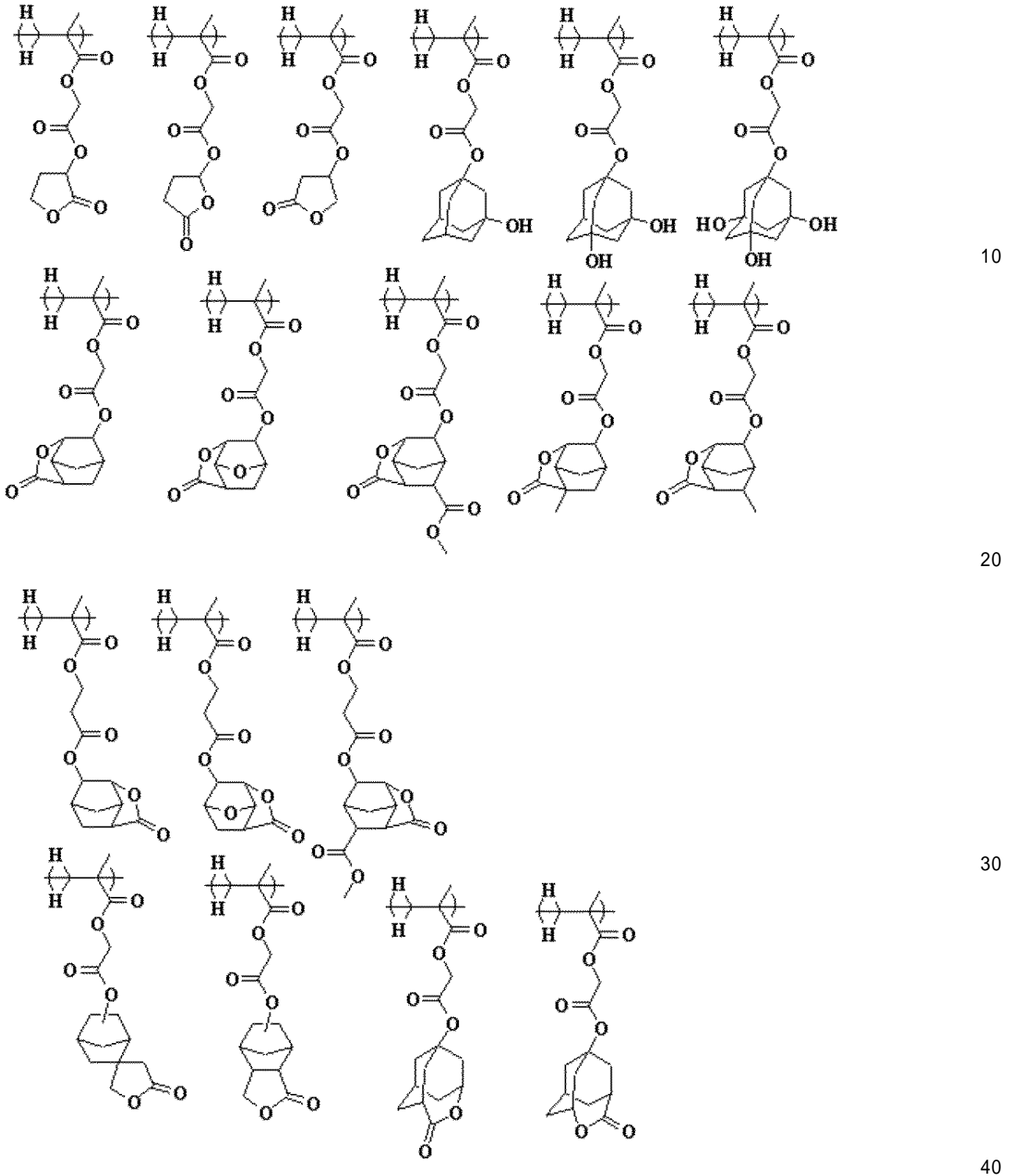
30



40

【 0 1 1 4 】

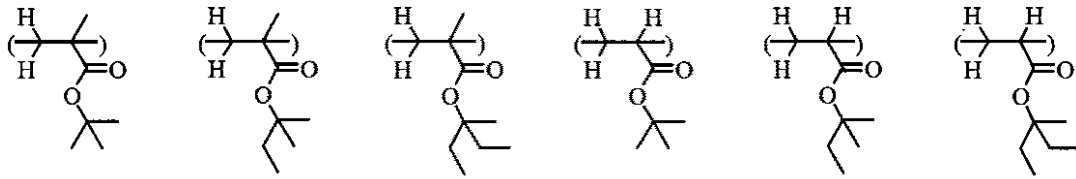
【化 3 7】



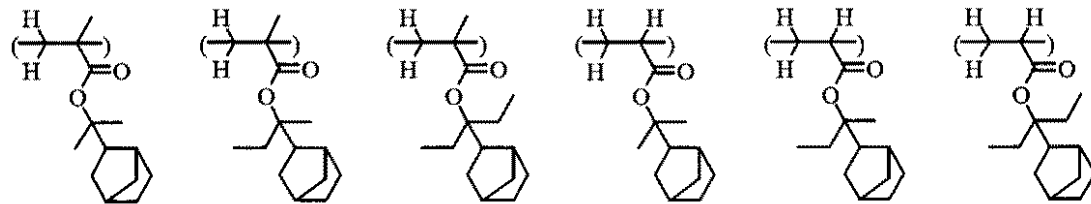
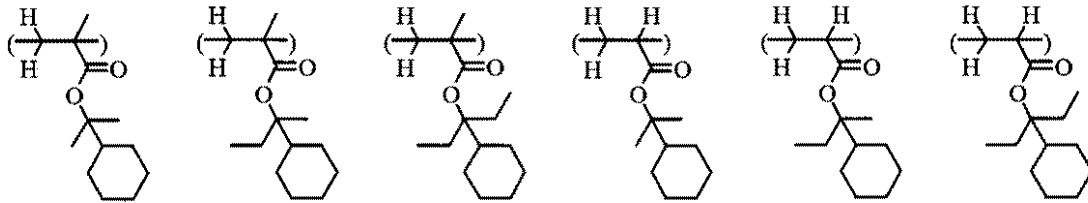
上記式 (R 1) において、組成比 d 1 ' で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 1 6 】

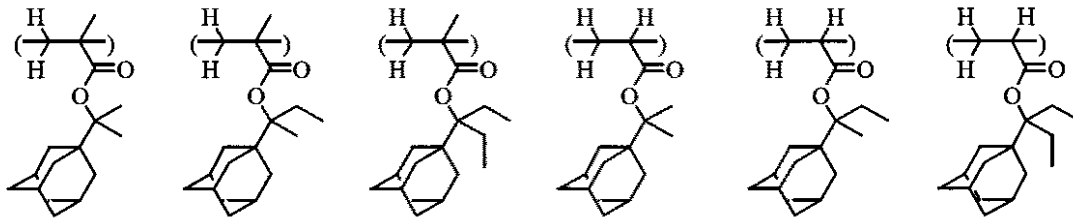
【 化 3 8 】



10



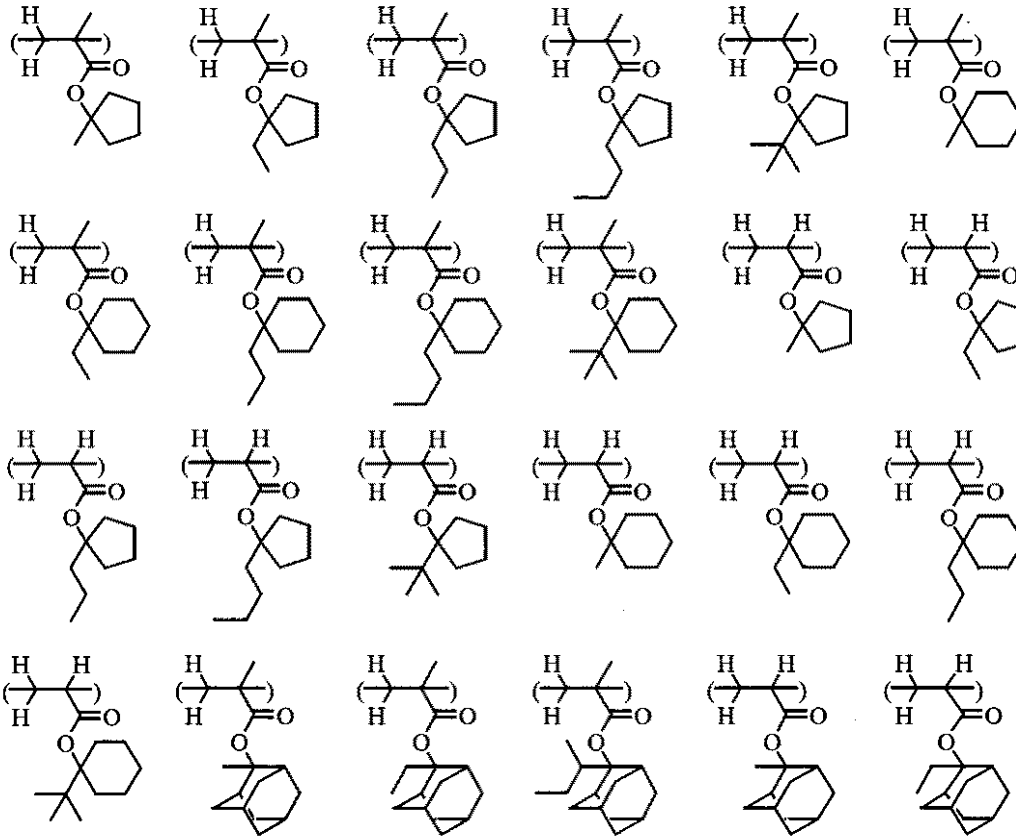
20



【 0 1 1 7 】

30

【化 3 9】

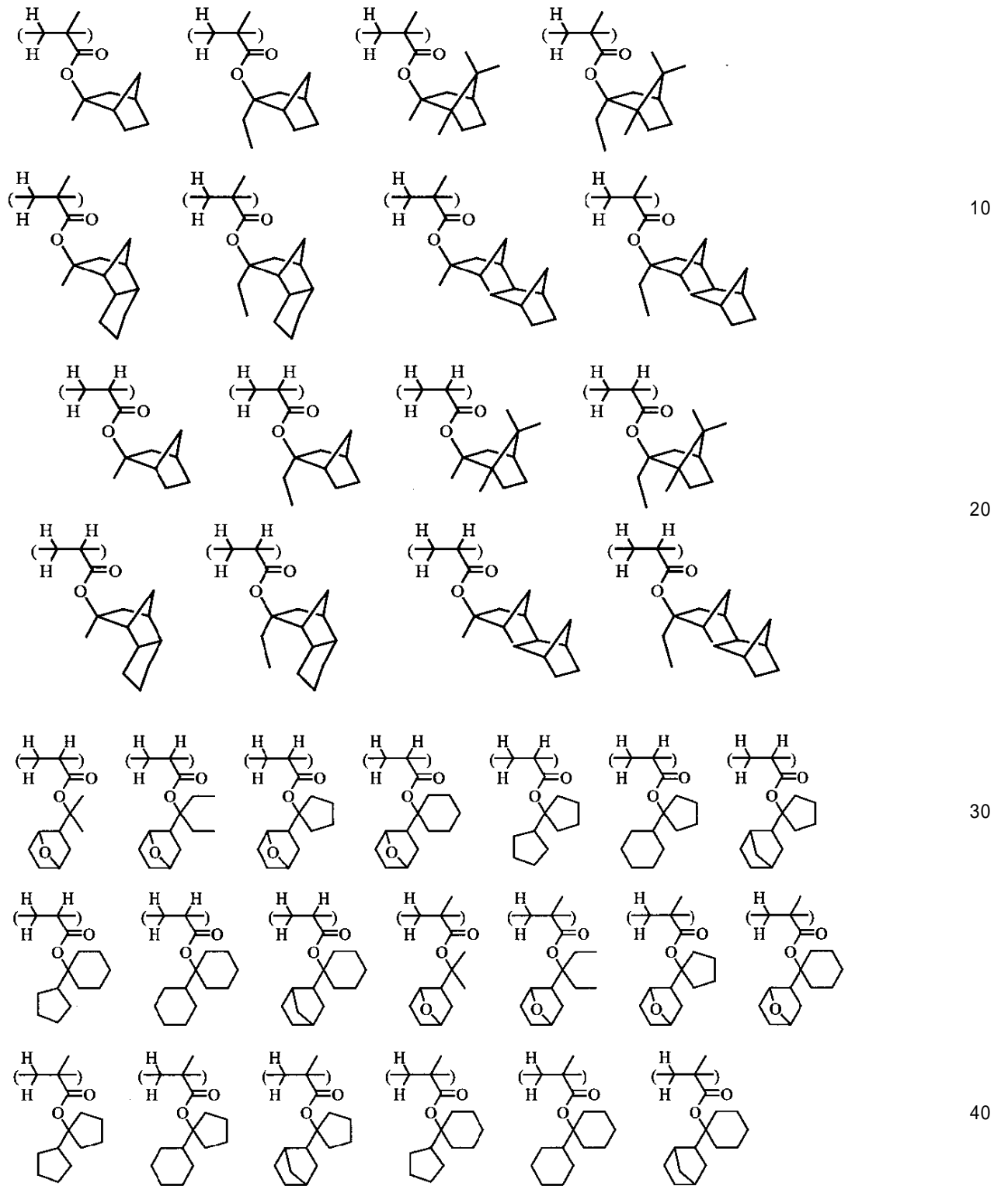


10

20

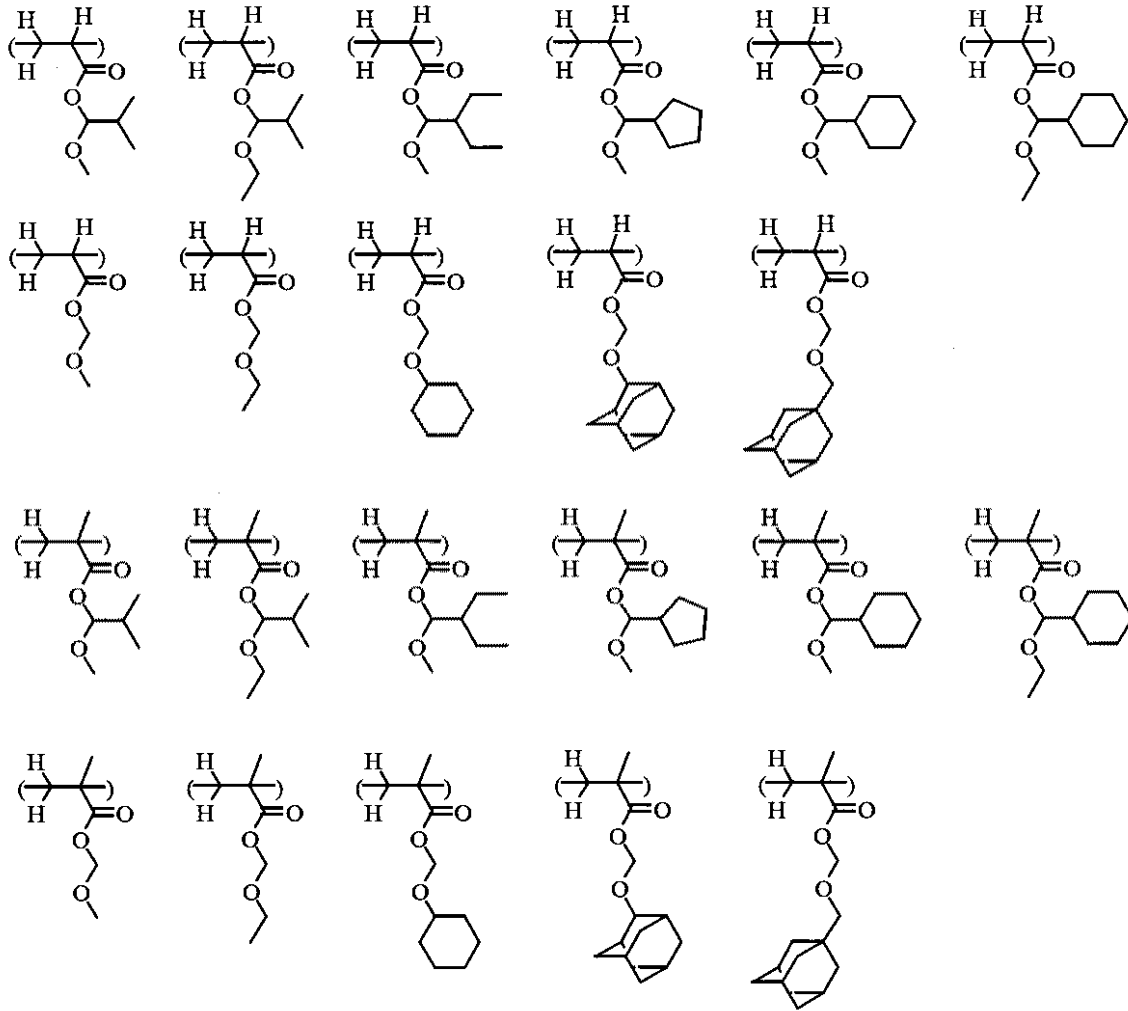
【 0 1 1 8 】

【化 4 0】



【 0 1 1 9 】

【化 4 1】



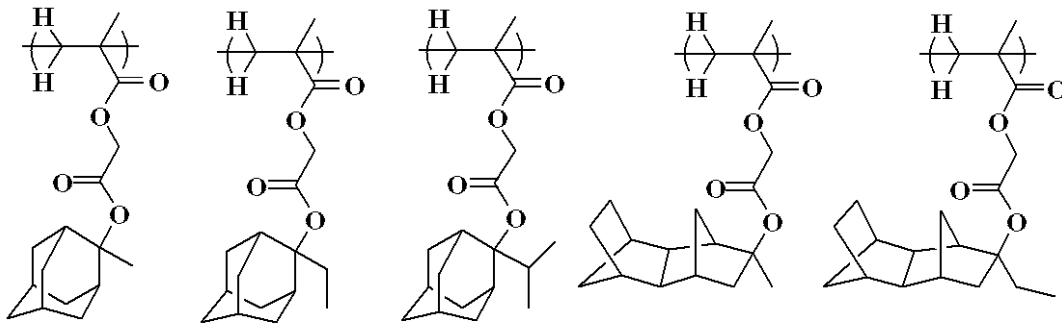
10

20

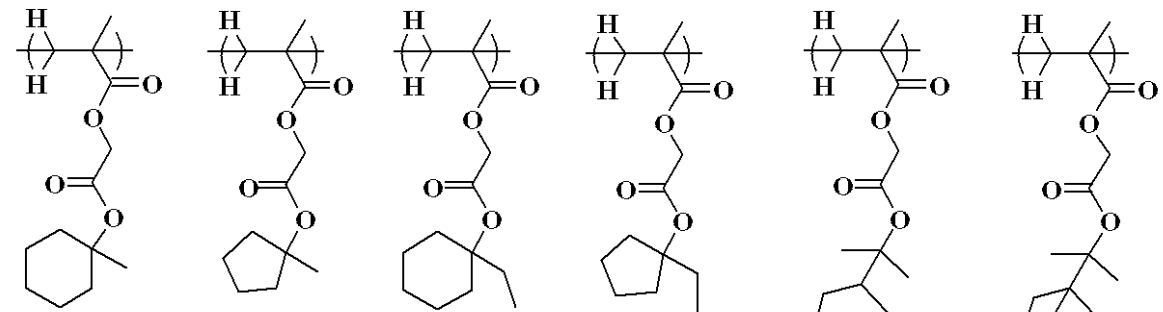
【 0 1 2 0 】

30

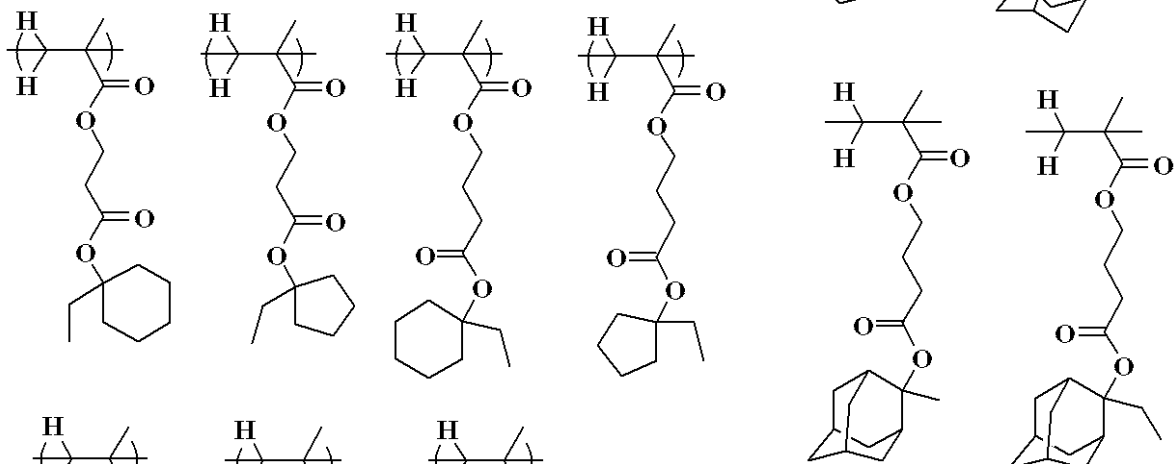
【化 4 2】



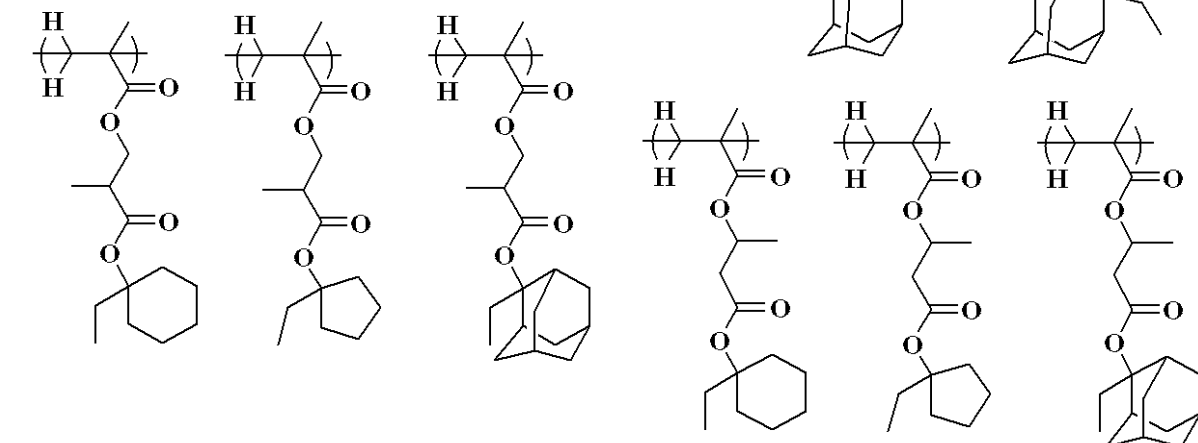
10



20



30



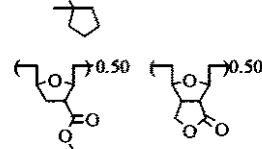
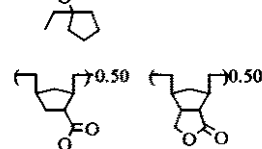
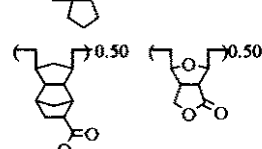
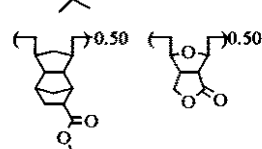
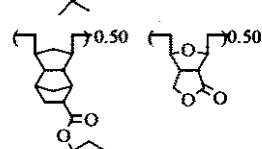
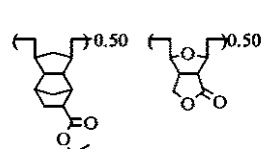
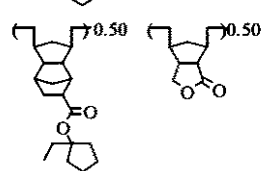
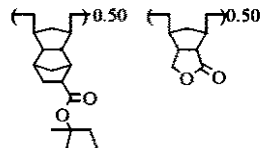
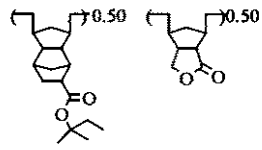
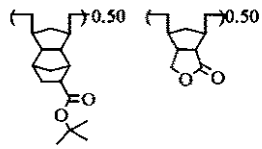
40

【 0 1 2 1】

上記式 (R 1) において、組成比 a 3 '、b 3 '、c 3 '、d 3 ' の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。

【 0 1 2 2】

【化 4 3】



【 0 1 2 3 】

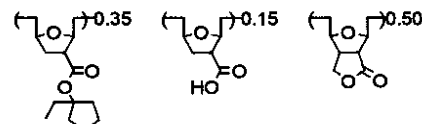
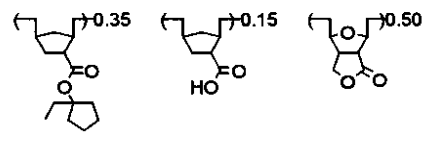
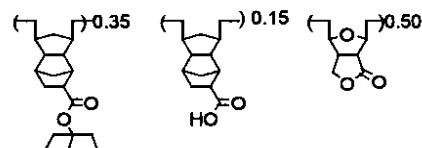
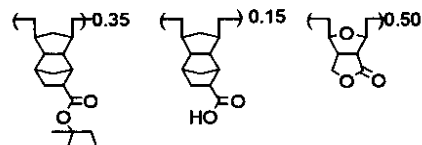
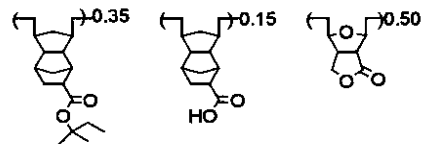
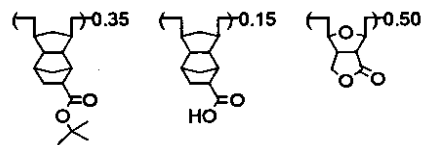
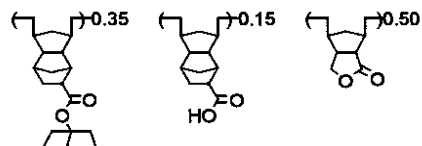
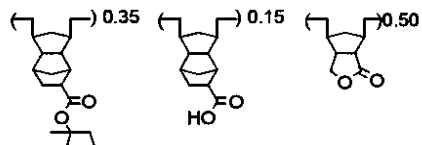
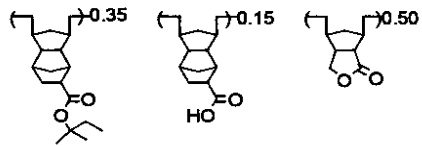
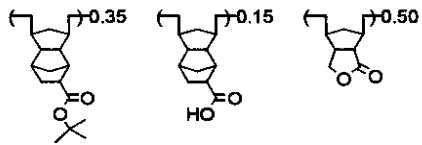
10

20

30

40

【化 4 4】



10

20

30

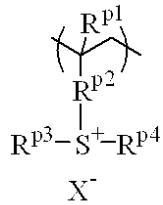
40

【 0 1 2 4】

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) に共重合、含有することもできる。

【 0 1 2 5】

【化 4 5】



(PA)

(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 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{R}^{\text{P}5}-$ である。 X は酸素原子又は NH 、 $\text{R}^{\text{P}5}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしく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。 $\text{R}^{\text{P}3}$ 、 $\text{R}^{\text{P}4}$ は同一又は異種の炭素数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^- は非求核性対向イオンを表す。)

10

【0126】

なお、上記ベース樹脂を構成する高分子化合物は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。

20

【0127】

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。

【0128】

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-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

30

40

50

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 - 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、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。

【0129】

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ー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 - 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

10

20

30

40

50

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ヨードニウム塩が挙げられる。

10

【 0 1 3 0 】

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。

20

30

【 0 1 3 1 】

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、1, 1

40

50

、 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。

10

【 0 1 3 2 】

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 3 3 】

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、 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。

20

30

40

【 0 1 3 4 】

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

50

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、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

【0135】

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 - 20
 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。

20

【0136】

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 - 30
 1948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

【0137】

また、米国特許第6004724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 - 5H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル、(5 - (10 - カンファースルホニル)オキシイミノ - 5H - チオフェン

50

- 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 - (10 - 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 3 8 】

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 - メチルスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホネート)、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ネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホネート)、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ネート)、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 - (10 - カンホリルスルホネート)、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 - (メチルスルホネート)、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 - カンホリルスルホネート)、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 - (10 - カンホリルスルホネート)、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 - ナフチルスルホネート)、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 - ナフチルスルホネート)、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 - カンホリルスルホネート)、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 - ナフチルスルホネート)、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 - メチルスルホネート、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 - メチルスルホネート、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 - メチルスルホネート、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 - カンホリルスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - 10 - カンホリルスルホネート、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) スルホネート、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) スルホネート、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) スルホネート、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) スルホネート、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 - (10 - カンホリル) スルホネート、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 - メチルスルホネート、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) スルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロ -

20

30

40

50

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 - (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 - 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 - ブト - 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 - [6 H , 7 H - 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

10

20

30

40

50

、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 - (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

【 0 1 3 9 】

20

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。

30

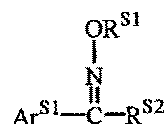
40

【 0 1 4 0 】

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

【 0 1 4 1 】

【化 4 6】



(上式中、R^{S1}は置換又は非置換の炭素数1～10のハロアルキルスルホニル、ハロベンゼンスルホニル基を表す。R^{S2}は炭素数1～11のハロアルキル基を表す。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。)

【0142】

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、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]-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イミノ)-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イミノ)-ヘキシル]-4-ピフェニル等が挙げられる。

【0143】

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。

【0144】

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

10

20

30

40

50

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、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。

10

20

【 0 1 4 5 】

本発明の化学増幅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。

30

【 0 1 4 6 】

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。

40

【 0 1 4 7 】

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。

【 0 1 4 8 】

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。

50

【 0 1 4 9 】

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。

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

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。

【 0 1 5 2 】

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。

【 0 1 5 3 】

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化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、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。

【 0 1 5 4 】

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、トリエチルプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリエチルブチルアミン、トリ - s e c - 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。

【0155】

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、フェニレンジアミン、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 - t e r t - 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、プロトキシピリジン、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。

【0156】

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

10

20

30

40

50

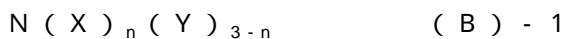
ル、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-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

【0157】

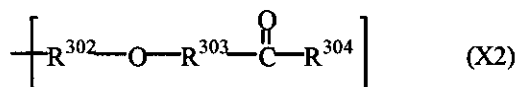
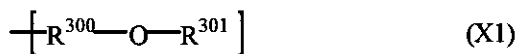
更に、下記一般式(B)-1で示される含窒素有機化合物が例示される。

20

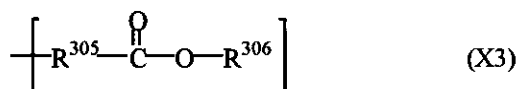


(上式中、nは1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なっていてもよく、下記一般式(X1)~(X3)で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。)

【化47】



30



【0158】

上記一般式(X1)~(X3)中、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵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、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、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

【0159】

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。

【0160】

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-(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

50

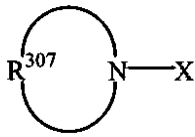
エトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ
 - 1, 10 - ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラ
 オキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13 - テ
 トラオキサ - 7, 16 - ジアザピシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、
 1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス(2 - ホルミル
 オキシエチル)アミン、トリス(2 - アセトキシエチル)アミン、トリス(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 - バ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) 10
)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) 20
)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 30
 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 40
 - 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 50

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)- -バレロラクトンが例示される。

【0161】

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。

【化48】



(B)-2

10

(上式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷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。)

【0162】

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-
20
[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-(t-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]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-オキソ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- -バレロラクトン、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。

20

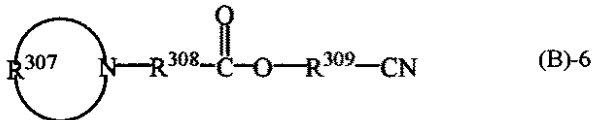
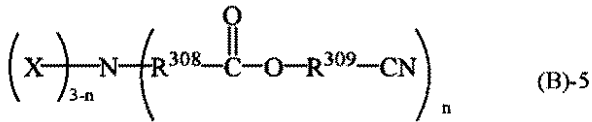
30

40

【0163】

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。

【化 4 9】



(上式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0164】

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
 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

10

20

30

40

50

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。

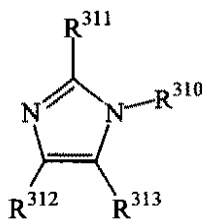
10

20

【0165】

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。

【化50】



(B)-7

30

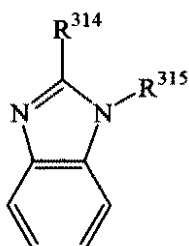
(上式中、R³¹⁰は炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基のいずれかを1個あるいは複数個含む。R³¹¹、R³¹²、R³¹³は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

【0166】

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。

40

【化51】



(B)-8

(上式中、R³¹⁴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、

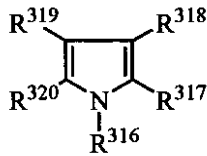
50

アリール基、又はアラルキル基である。R³¹⁵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、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、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。

【0167】

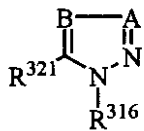
更に、下記一般式(B)-9及び(B)-10で示される極性官能基を有する含窒素複素環化合物が例示される。

【化52】



(B)-9

10



(B)-10

(上式中、Aは窒素原子又はC-R³²²である。Bは窒素原子又はC-R³²³である。R³¹⁶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を一つ以上含む。R³¹⁷、R³¹⁸、R³¹⁹、R³²⁰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、又はアリール基であるか、又はR³¹⁷とR³¹⁸、R³¹⁹とR³²⁰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。R³²¹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、又はアリール基である。R³²²、R³²³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、又はアリール基である。R³²¹とR³²³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。)

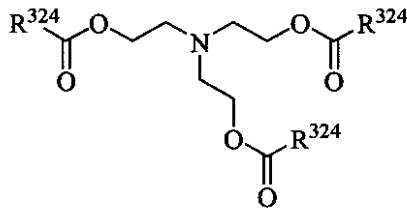
20

【0168】

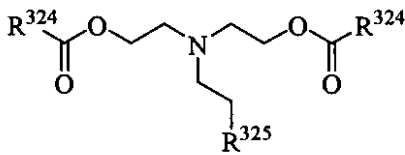
更に、下記一般式(B)-11～(B)-14で示される芳香族カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物が例示される。

30

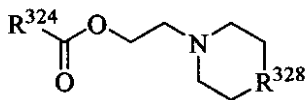
【化53】



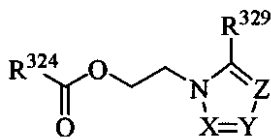
(B)-11



(B)-12



(B)-13



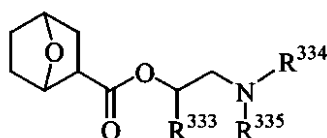
(B)-14

(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、あるいは 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。)

【0169】

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。

【化54】



(B)-15

(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、アミド等の極性官能基を一個又は複数個含んでもよい炭素数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。 R^{334} と R^{335} 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。)

10

20

30

40

50

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

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。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）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（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「KH-20」、「KH-30」（いずれも旭硝子（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

10

20

【0173】

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等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。

【0174】

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

【0175】

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。

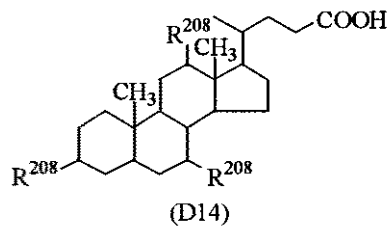
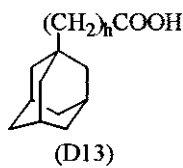
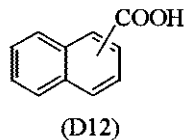
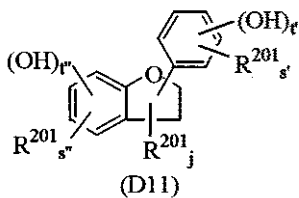
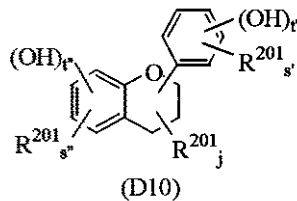
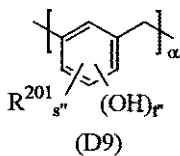
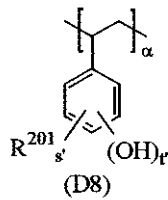
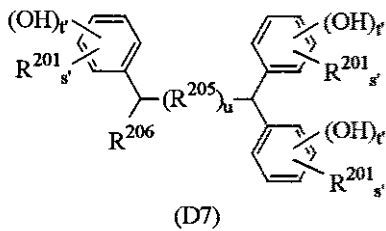
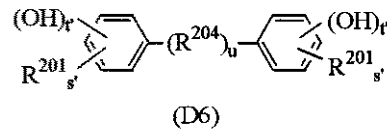
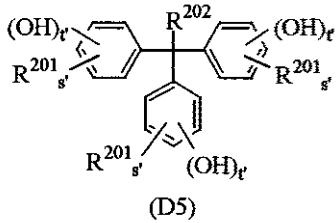
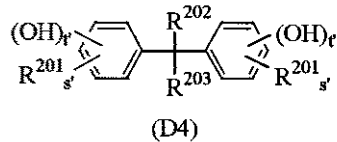
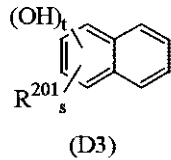
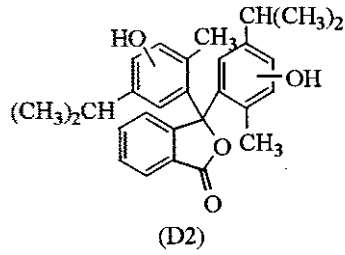
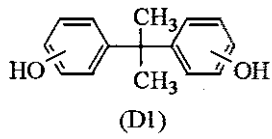
【0176】

この場合、かかる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。

40

【0177】

【化55】



【0178】

上式中、 R^{201} と R^{202} は、それぞれ水素原子、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。

【0179】

R^{203} 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

10

20

30

40

50

ル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ (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。

【0180】

R^{204} は、 $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、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。

10

【0181】

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。

【0182】

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。

20

【0183】

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。

【0184】

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。

30

【0185】

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。

【0186】

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。

40

【0187】

[I群]

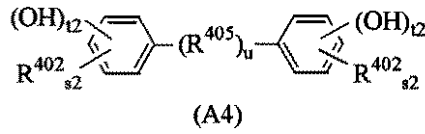
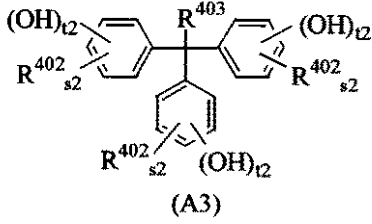
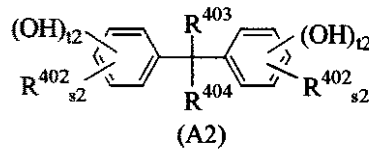
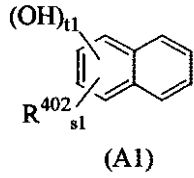
下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

[II群]

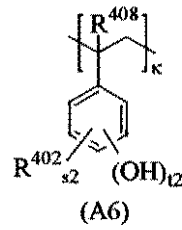
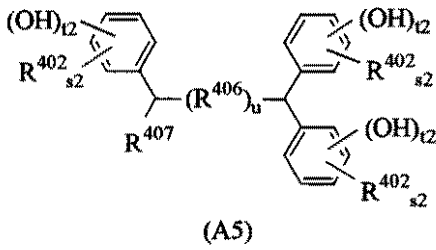
下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0188】

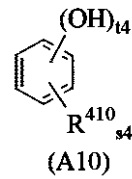
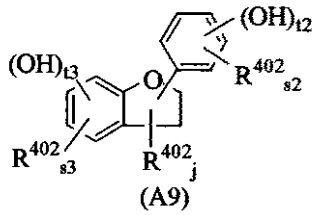
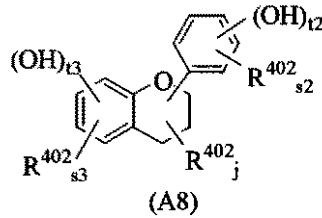
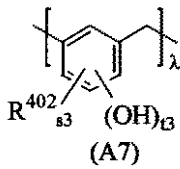
【化56】



10



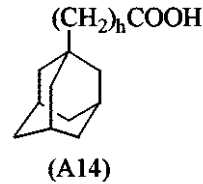
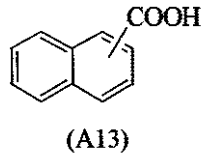
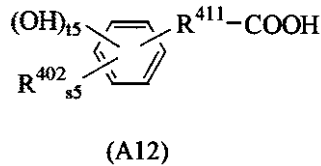
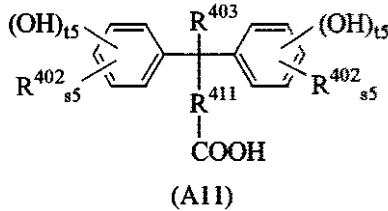
20



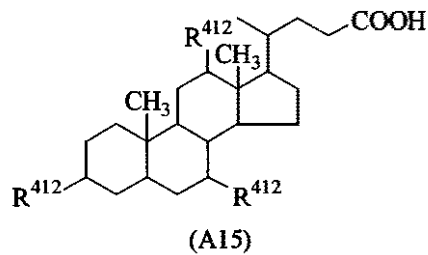
30

【0189】

【化57】



10



20

【0190】

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、あるいは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$)を示す。

【0191】

R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、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^{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。

30

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。

【0192】

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。

【0193】

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。

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。

40

【0194】

は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。

は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。

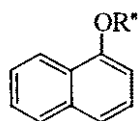
本成分として、具体的には下記一般式(AI-1)～(AI-14)及び(AII-1)～(AII-10)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるも

50

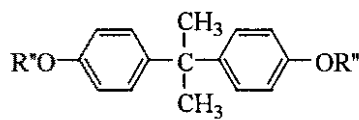
のではない。

【 0 1 9 5 】

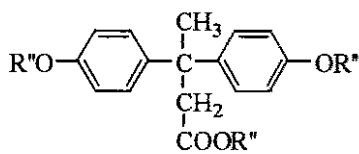
【 化 5 8 】



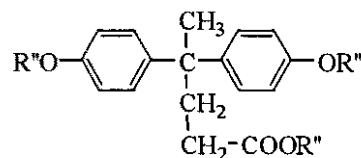
(AI-1)



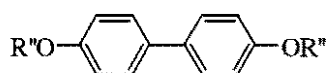
(AI-2)



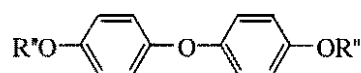
(AI-3)



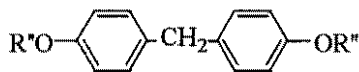
(AI-4)



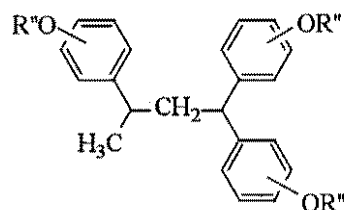
(AI-5)



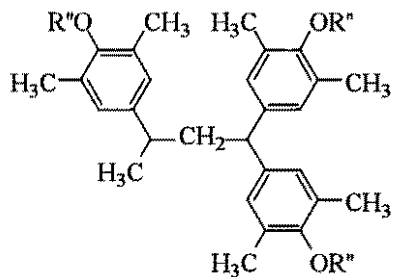
(AI-6)



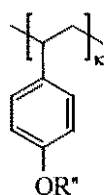
(AI-7)



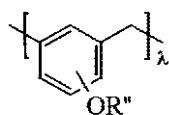
(AI-8)



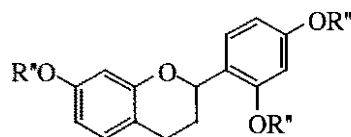
(AI-9)



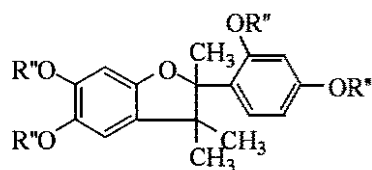
(AI-10)



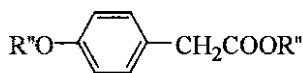
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)



(AI-14)

【 0 1 9 6 】

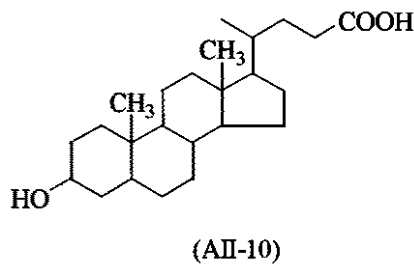
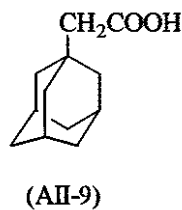
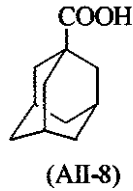
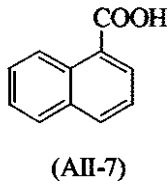
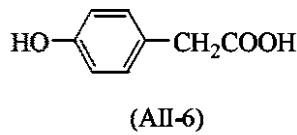
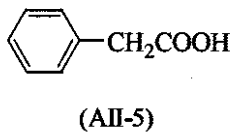
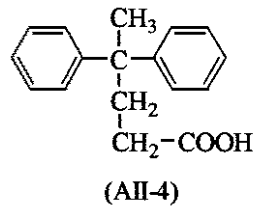
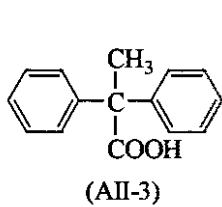
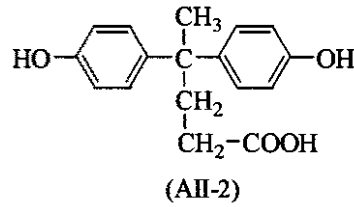
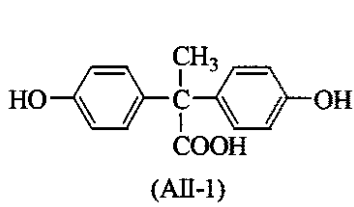
10

20

30

40

【化59】



(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。)

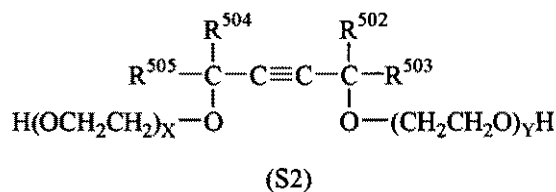
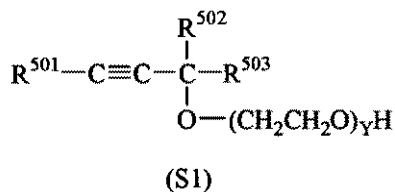
なお、上記分子内に C-COOHで示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100質量部に対して0～5質量部、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。5質量部以下であればレジスト材料の解像度が低下するおそれが少ない。

【0197】

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。

【0198】

【化60】



(上式中、R⁵⁰¹、R⁵⁰²、R⁵⁰³、R⁵⁰⁴、R⁵⁰⁵はそれぞれ水素原子、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、下記値を満

10

20

30

40

50

足する。0 X 30、0 Y 30、0 X+Y 40である。))

【0199】

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(株) 製) 等が挙げられる。

【0200】

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。

10

【0201】

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性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)中の繰り返し単位(b-1)を形成するモノマーと同様のモノマー(但し、R⁶は水素原子である)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繰り返し単位(b-2)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。

20

【0202】

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、一般式(1)記載の(b-2)で示される撥水性基を有するモノマーの使用割合をBとし、A+B=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%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。

【0203】

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。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。

30

【0204】

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、ビルビン酸エチル、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等は好ましくない。

40

【0205】

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、エーテル等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

50

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 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、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 - ペンタノール、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 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロヘキサノール、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、メチルシクロヘキシルエーテルが挙げられる。

10

【0206】

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、S - エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、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 - オクタンジオン、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 - ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 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

20

30

40

50

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 - ブタノール等が挙げられ、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。

10

【0207】

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、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、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。

20

また、前記高エネルギー線で露光する工程を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、前記レジスト材料を塗布した基板と投影レンズの間に液体を挿入し、該液体を介して前記基板を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。

【0208】

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分間プリバークしてフォトリソ膜を形成する。

30

【0209】

集積回路製造用基板とフォトリソ膜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。

【0210】

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。

40

このようにフォトリソ膜下の膜としては多種多様かつ多層の膜が成膜される。

【0211】

レジスト膜を形成後、フォトリソ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などで成膜することもできる。保護膜の膜厚は10 ~ 500 nm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

50

、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コート後に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コート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コート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。

10

【0212】

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、通常の炭化水素系の単層レジスト材料でもよく、珪素原子等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スチレン又はポリヒドロキシスチレン-(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。

20

【0213】

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。

30

【0214】

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ブロップと呼ばれる残渣などの欠陥の発生がない。

【0215】

マスクブランクス用の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。

40

マスクブランクス用レジスト膜として用いる場合、SiO₂、Cr、CrO、CrN、MoSi等のマスクブランクス基板上に本発明のフォトレジスト材料を塗布し、レジスト膜を形成する。フォトレジストとブランクス基板の間に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ベーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10～300秒間現像を行う。

【実施例】

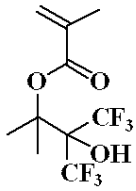
50

【 0 2 1 6 】

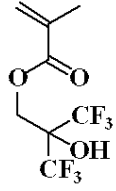
以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【 0 2 1 7 】

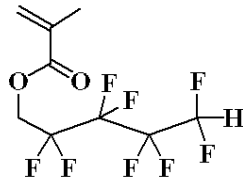
【化 6 1】



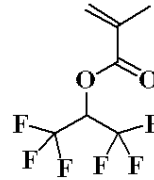
モノマー-1



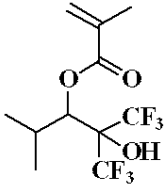
モノマー-2



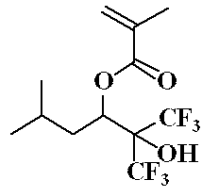
モノマー-3



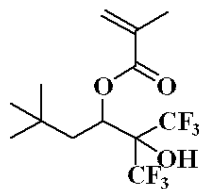
モノマー-4



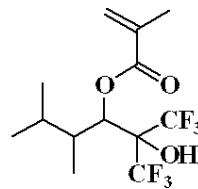
モノマー-5



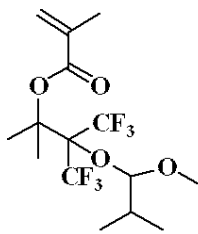
モノマー-6



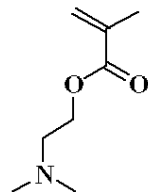
モノマー-7



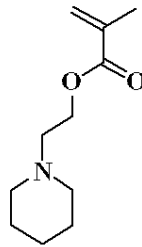
モノマー-8



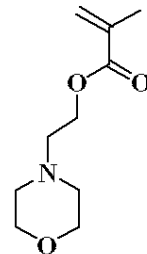
モノマー-9



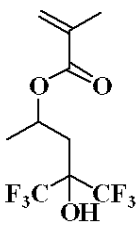
モノマー-10



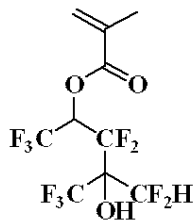
モノマー-11



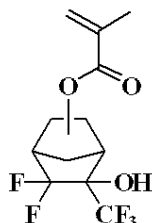
モノマー-12



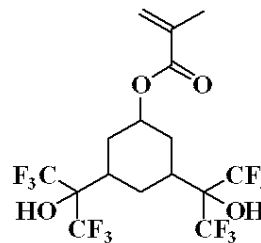
モノマー-13



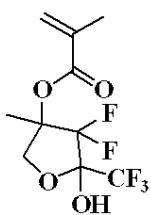
モノマー-14



モノマー-15



モノマー-16



モノマー-17

【 0 2 1 8 】

10

20

30

40

50

(高分子化合物の調製)

[実施例 1]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー 1 を 26.5 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 1 とした。

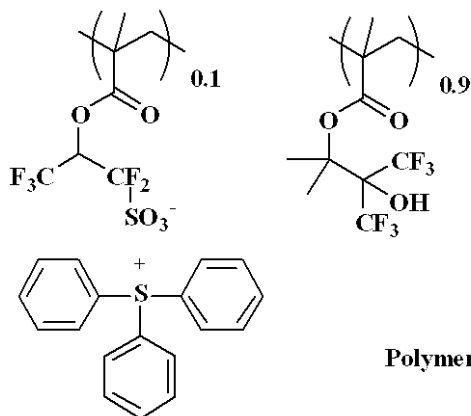
【0219】

ポリマー 1 (Polymer 1)

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.81

【化 6 2】



【0220】

[実施例 2]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー 1 を 23.5 g、モノマー 10 を 1.6 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 2 とした。

【0221】

ポリマー 2 (Polymer 2)

分子量 (Mw) = 8,100

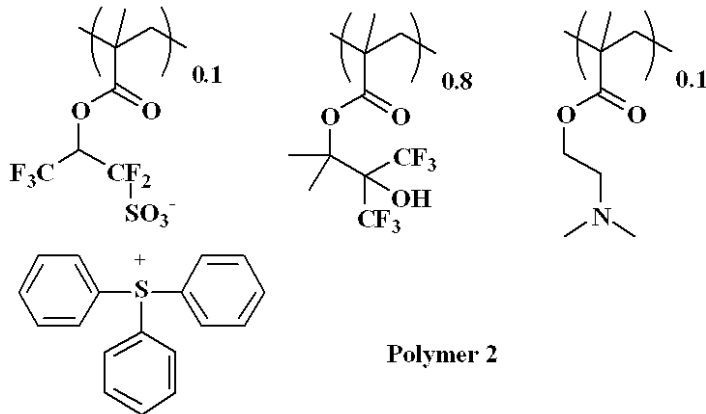
分散度 (Mw / Mn) = 1.84

10

20

30

【化 6 3】



10

【 0 2 2 2】

[実施例 3]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー 2 を 21.3 g、モノマー 11 を 2.0 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 3 とした。

20

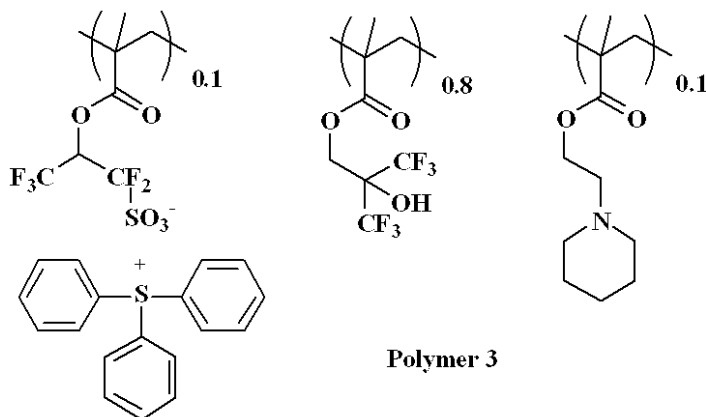
【 0 2 2 3】

ポリマー 3 (Polymer 3)

分子量 (Mw) = 8, 500

分散度 (Mw / Mn) = 1.67

【化 6 4】



30

【 0 2 2 4】

[実施例 4]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー 3 を 12.0 g、メタクリル酸を 4.3 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 4 とした。

40

【 0 2 2 5】

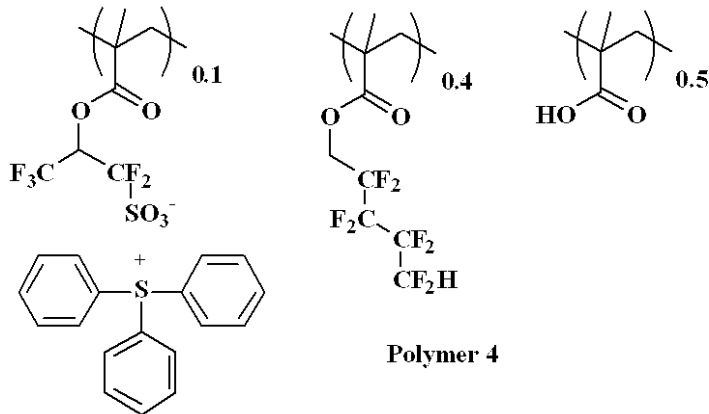
ポリマー 4 (Polymer 4)

50

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.88

【化65】



10

【0226】

[実施例5]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を5.6 g、モノマー4を9.4 g、メタクリル酸を4.3 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.8 g加え、65℃まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー5とした。

20

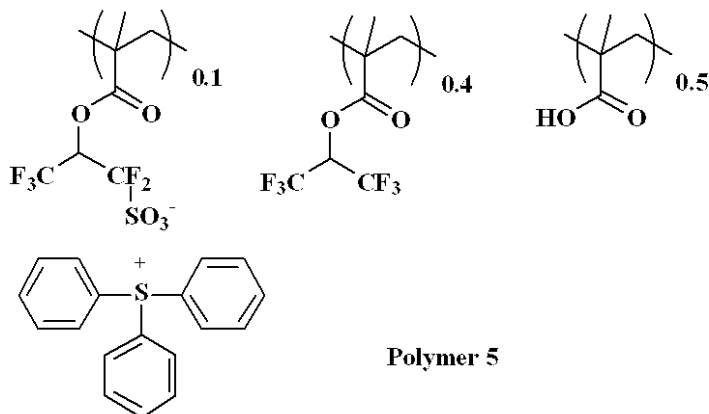
【0227】

ポリマー5 (Polymer 5)

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.81

【化66】



30

【0228】

[実施例6]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を5.6 g、モノマー5を25.5 g、モノマー12を2.0 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.8 g加え、65℃まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー6とした。

40

50

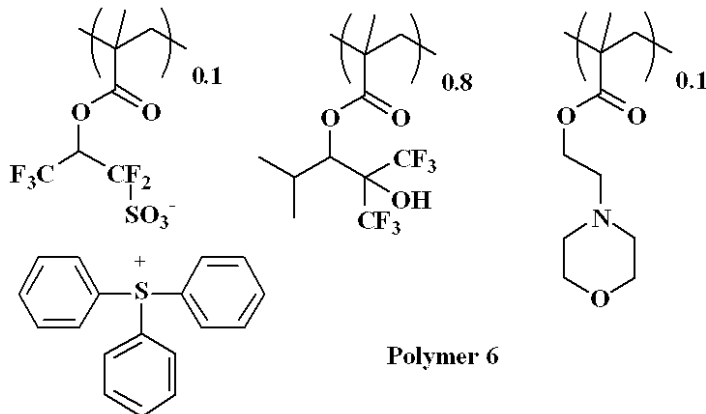
【0229】

ポリマー6 (Polymer 6)

分子量 (Mw) = 6 , 8 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 5 4

【化67】



10

【0230】

[実施例 7]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー6を25.7 g、モノマー12を2.0 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー7とした。

20

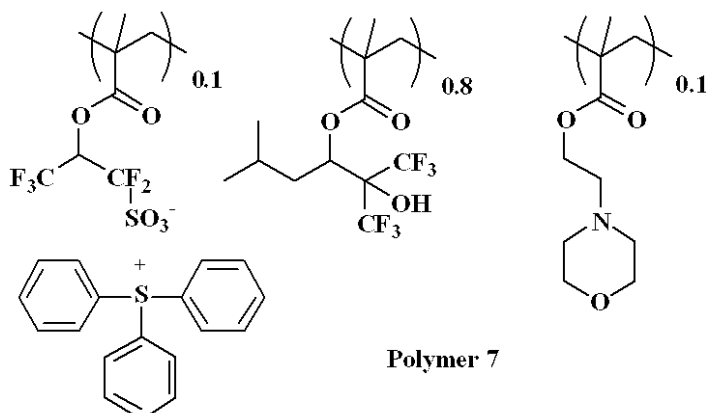
【0231】

ポリマー7 (Polymer 7)

分子量 (Mw) = 8 , 7 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 7

【化68】



30

40

【0232】

[実施例 8]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー7を26.9 g、モノマー12を2.0 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂

50

を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー-8とした。

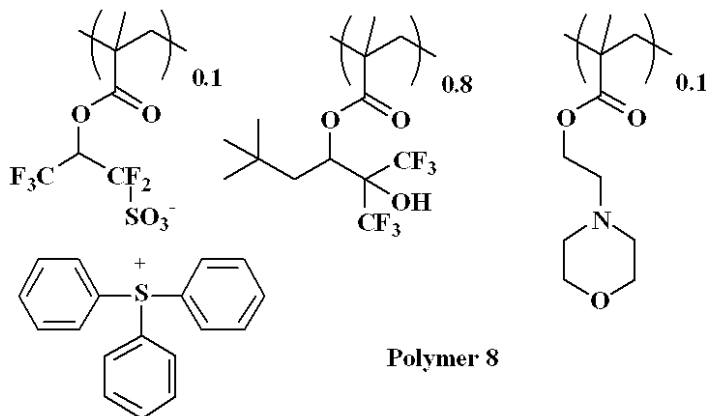
【0233】

ポリマー-8 (Polymer 8)

分子量 (Mw) = 8 , 9 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 4

【化69】



10

【0234】

[実施例 9]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー-8を 26.9 g、モノマー-12を 2.0 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65℃まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー-9とした。

20

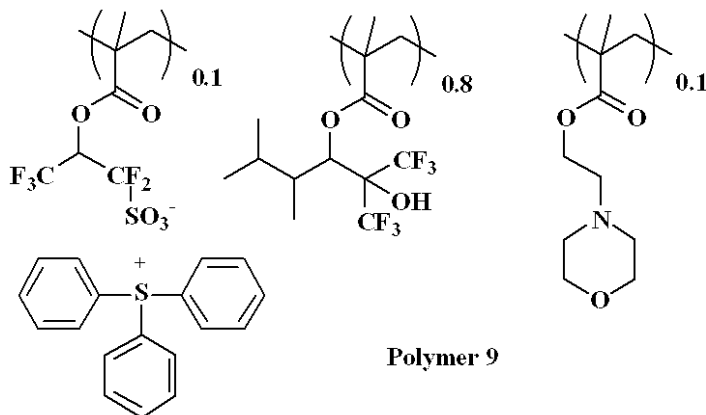
【0235】

ポリマー-9 (Polymer 9)

分子量 (Mw) = 8 , 6 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 1

【化70】



30

40

【0236】

[実施例 10]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー-9を 30.4 g、モノマー-12を 2.0 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、

50

重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.8 g 加え、65℃まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー10とした。

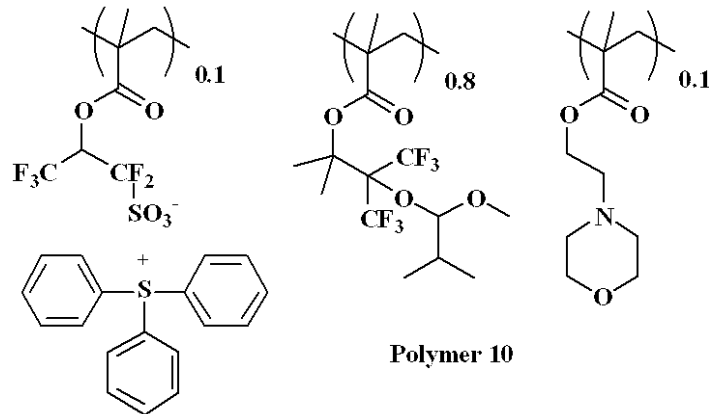
【0237】

ポリマー10 (Polymer 10)

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.85

【化71】



10

20

【0238】

[実施例11]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を5.6 g、モノマー13を23.5 g、モノマー10を1.6 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.8 g 加え、65℃まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー11とした。

30

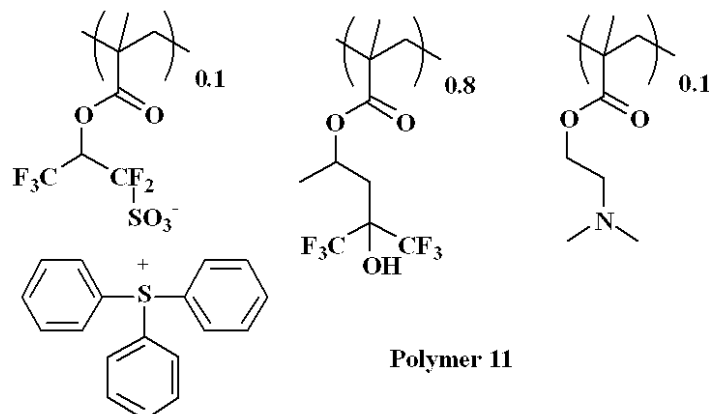
【0239】

ポリマー11 (Polymer 11)

分子量 (Mw) = 7,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.87

【化72】



40

【0240】

[実施例12]

200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を5.6 g、モノマー14を29.3 g、モ

50

ノマー 10 を 1.6 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 12 とした。

【0241】

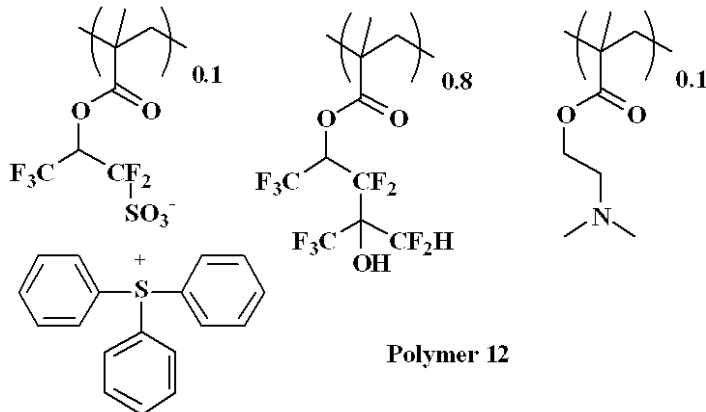
ポリマー 12 (Polymer 12)

分子量 (Mw) = 7,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.87

10

【化73】



20

【0242】

[実施例 13]

200 mL のフラスコにトリフェニルスルホニウム 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を 5.6 g、モノマー 15 を 25.3 g、モノマー 10 を 1.6 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 13 とした。

30

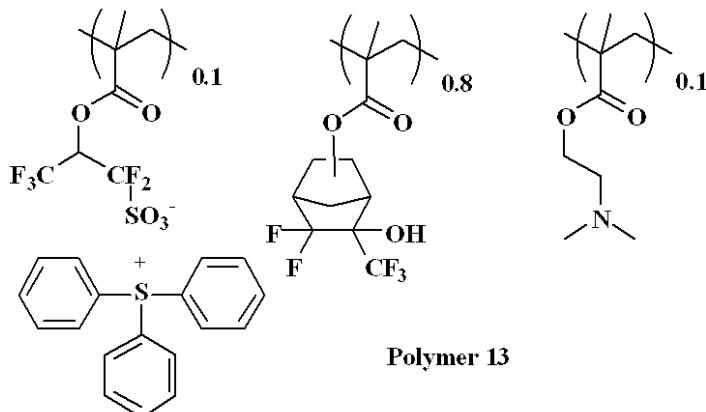
【0243】

ポリマー 13 (Polymer 13)

分子量 (Mw) = 6,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.68

【化74】



40

【0244】

[実施例 14]

50

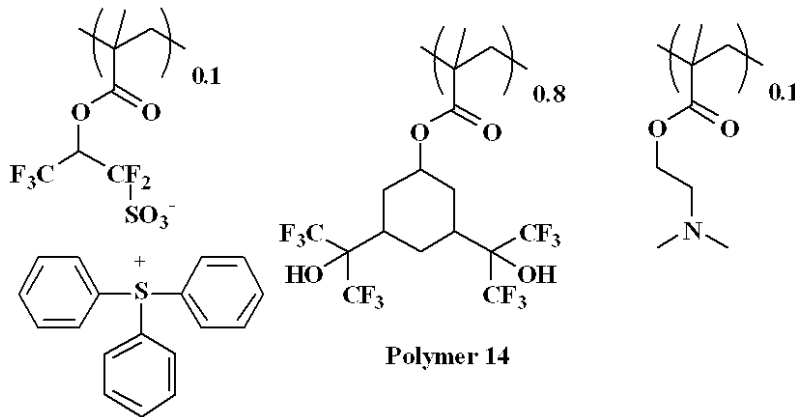
200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネートを 5.6 g、モノマー 16 を 40.5 g、モノマー 10 を 1.6 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 14 とした。

【0245】

ポリマー 14 (Polymer 14)

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.77



【0246】

[実施例 15]

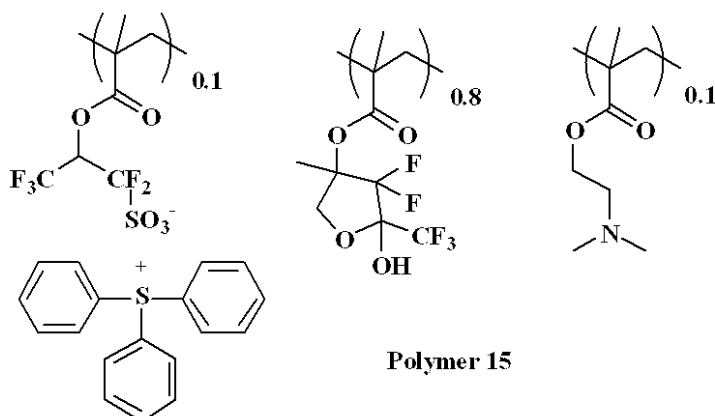
200 mLのフラスコにトリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネートを 5.6 g、モノマー 17 を 23.6 g、モノマー 10 を 1.6 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0.8 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 15 とした。

【0247】

ポリマー 15 (Polymer 15)

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.71



【0248】

(レジスト材料の調製)

10

20

30

40

50

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 μm）で濾過し、レジスト材料（レジスト 1）を調製した。

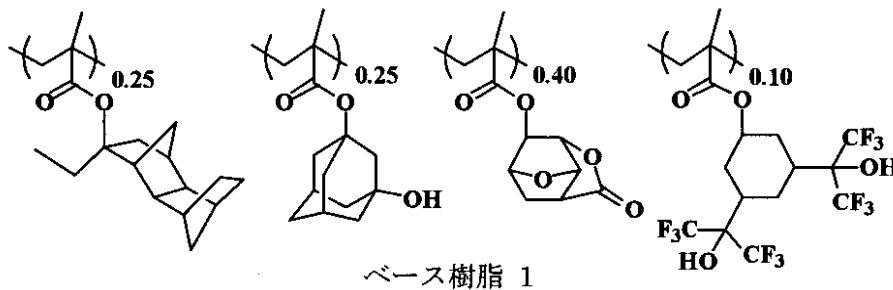
【0249】

レジスト 1

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）

ベース樹脂 1（下記構造式参照）

【化 75】



分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.76

光酸発生剤 (PAG 1)：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

【0250】

[実施例 1 ~ 15、比較例 1]

上記の母材となるレジスト材料に前記調製した高分子化合物（ポリマー 1 ~ 15）を任意の比率で配合し、レジスト溶液 1 ~ 15 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 100 質量部に対する混合質量部で表記する。

【0251】

(ラインエッジラフネスの評価)

Si 基板上に作製した日産化学工業 (株) 製反射防止膜 ARC-29A の 80 nm 膜厚上にレジスト溶液を塗布し、110 °C で 60 秒間ベークして膜厚 120 nm のレジスト膜を作製した。(株)ニコン製 ArF スキャナー S307E (NA0.85 0.93 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、110 °C で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、2.38 質量% TMAH 現像液で 60 秒間現像を行った。(株)日立製作所製測長 SEM (S-9380) を用いて、70 nm ラインアンドスペースのラインエッジラフネス (LWR) を測定した。

比較例 1 としては、本発明の添加剤を添加しない場合での露光を行った。

【0252】

10

20

30

40

【表 1】

	レジスト溶液	母材レジスト材料	高分子化合物 (添加量)	LWR (nm)
実施例 1	レジスト溶液 1	レジスト 1	Polymer 1 (5 質量部)	7.2
実施例 2	レジスト溶液 2	レジスト 1	Polymer 2 (5 質量部)	6.9
実施例 3	レジスト溶液 3	レジスト 1	Polymer 3 (5 質量部)	6.2
実施例 4	レジスト溶液 4	レジスト 1	Polymer 4 (5 質量部)	7.3
実施例 5	レジスト溶液 5	レジスト 1	Polymer 5 (5 質量部)	7.5
実施例 6	レジスト溶液 6	レジスト 1	Polymer 6 (5 質量部)	6.3
実施例 7	レジスト溶液 7	レジスト 1	Polymer 7 (5 質量部)	6.3
実施例 8	レジスト溶液 8	レジスト 1	Polymer 8 (5 質量部)	6.4
実施例 9	レジスト溶液 9	レジスト 1	Polymer 9 (5 質量部)	6.2
実施例 10	レジスト溶液 10	レジスト 1	Polymer 10 (5 質量部)	6.0
実施例 11	レジスト溶液 11	レジスト 1	Polymer 11 (5 質量部)	6.8
実施例 12	レジスト溶液 12	レジスト 1	Polymer 12 (5 質量部)	6.5
実施例 13	レジスト溶液 13	レジスト 1	Polymer 13 (5 質量部)	7.2
実施例 14	レジスト溶液 14	レジスト 1	Polymer 14 (5 質量部)	7.3
実施例 15	レジスト溶液 15	レジスト 1	Polymer 15 (5 質量部)	7.1
比較例 1	比較レジスト溶液	レジスト 1	—	9.3

10

20

30

【 0 2 5 3 】

(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)、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 (TC 1) を調製した。

TC 1

混合組成: TC ポリマー 1 (100 質量部)、有機溶剤 3 (2600 質量部)、有機溶剤 4 (260 質量部)

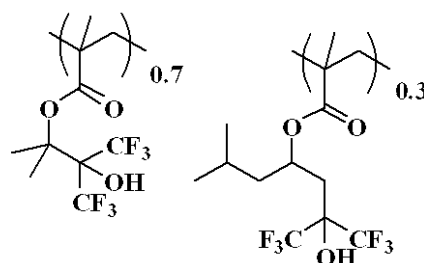
40

【 0 2 5 4 】

TC ポリマー 1 (下記構造式参照)

TC 用ポリマー 1

Mw8,300
Mw/Mn1.73



50

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 5 5 】

実施例 2 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 (株) 製反射防止膜 ARC - 29A の 80 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 120 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。(株)ニコン製 ArF スキャナー S307E (NA0.85 0.93、6% ハーフトーン位相シフトマスク) でウエハー全面を 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ーク (PEB) を行い、2.38 質量% TMAH 現像液で 30 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 (株) 東京精密製欠陥検査装置 WinWin - 50 - 1200 を用いてピクセルサイズ 0.125 ミクロンで計測した。結果を表 2 に示す。

【 0 2 5 6 】

【表 2】

	レジスト溶液	欠陥数 (個)
実施例 2	レジスト溶液 2	10
比較例 1	比較レジスト溶液 1	5,000 以上

【 0 2 5 7 】

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。

【 0 2 5 8 】

(ダークブライต์パターン差測定)

実施例 2 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濾過した。

8 インチの Si 基板上に作製した日産化学工業 (株) 製反射防止膜 ARC - 29A の 80 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 120 nm のレジスト膜を作製した。(株)ニコン製 ArF スキャナー S307E (NA0.85 0.93 4/5 輪帯照明、6% ハーフトーン位相シフトマスク) で 75 nm ラインアンドスペースが 100 本並んで、ラインアンドスペース部の外側が遮光されているダークパターンを、ノッチを手前にしてウエハーの右端に、75 nm ラインアンドスペースが 100 本並んでラインアンドスペース部の外側 1000 ミクロンがスペース部分になっているブライต์パターン左端に露光し、110 で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、2.38 質量% TMAH 現像液で 30 秒間現像を行った。

(株)日立製作所製測長 SEM (S - 9380) を用いて、75 nm ラインアンドスペースパターンのライン寸法を測定した。

ダークパターンの寸法からブライต์パターンの寸法を引いてダークブライต์差とした。結果を表 3 に示す。

【 0 2 5 9 】

【表 3】

	ダークブライต์差
実施例 2	3nm
比較例 1	15nm

10

20

30

40

50

【 0 2 6 0 】

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、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 $0.2 \mu\text{m}$ 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。

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 (株) 製) を用いてスピコートし、ホットプレート上で、 110°C で 60 秒間プリベークして 200 nm のレジスト膜を作製した。これに、(株) 日立製作所製 H L - 8 0 0 D を用いて H V 電圧 50 keV 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 20 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 (株) 製) を用いてホットプレート上で、 90°C で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (P E B) を行い、 2.38 質量 % の T M A H 水溶液で 30 秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

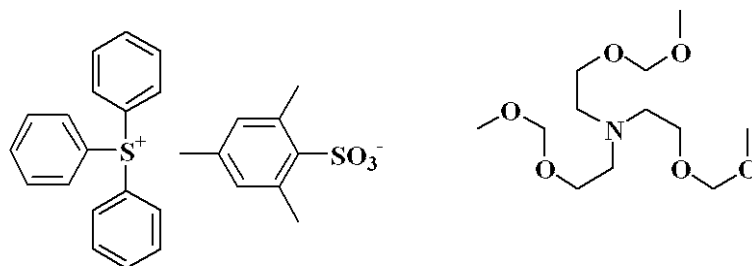
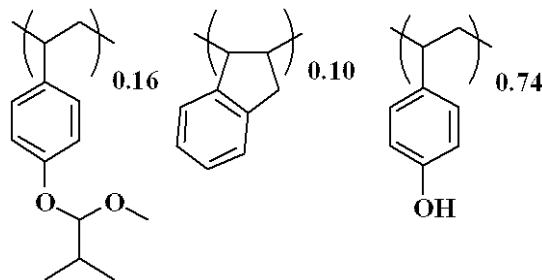
得られたレジストパターンを次のように評価した。

(株) 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、 $0.12 \mu\text{m}$ 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 $0.12 \mu\text{m}$ 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 20 時間前に露光した場所の同一露光量の $0.12 \mu\text{m}$ 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 4 に示す。

【 0 2 6 1 】

【 化 7 6 】

E B レジストポリマー
Mw13,600
Mw/Mn1.86



PAG 2

Quencher 2

【 0 2 6 2 】

10

20

30

40

【表 4】

ポリマー (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)	高分子化合物 (質量部)	寸法変動 (nm)
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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 6 3 】

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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/38

(72)発明者 大澤 洋一
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

(72)発明者 橘 誠一郎
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

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2006-178317(JP,A)
特開2007-197718(JP,A)
国際公開第2006/121096(WO,A1)
特開平09-325497(JP,A)
特開2008-133448(JP,A)
特開2007-328060(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G 0 3 F 7 / 0 3 9
C 0 8 F 2 2 0 / 3 8
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 1 1
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7