

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-258695
(P2009-258695A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H025
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 K	4C037
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/004 501	4H006
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/039 601	
C07C 309/12 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 84 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-67366 (P2009-67366)
 (22) 出願日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-78049 (P2008-78049)
 (32) 優先日 平成20年3月25日 (2008. 3. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

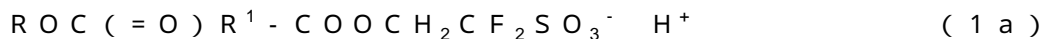
(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 大澤 洋一
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規光酸発生剤並びにこれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトロン放射線の高エネルギー線に感応し、一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。



(ROは水酸基、又は炭素数1~20のオルガノオキシ基を示す。R¹は炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。)

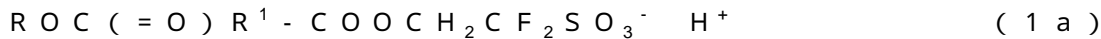
【効果】 本発明の光酸発生剤は、レジスト材料中の樹脂類との相溶性がよく、酸拡散制御を行うことができる。これらスルホン酸を発生する光酸発生剤はデバイス作製工程での塗布、露光前焼成、露光、露光後焼成、現像の工程に問題なく使用できる。更にはArF液浸露光の際の水への溶出も抑えることができるのみならず、ウエハー上に残る水の影響も少なく、欠陥も抑えることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトロン放射線の高エネルギー線に感応し、下記一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

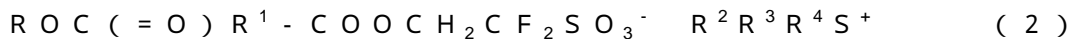


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。)

10

【請求項 2】

下記一般式(2)で示されるスルホニウム塩。

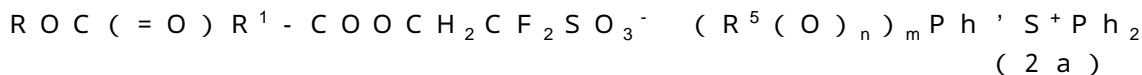


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R²、R³及びR⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR²、R³及びR⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成していてもよい。)

20

【請求項 3】

下記一般式(2a)で示されるスルホニウム塩。

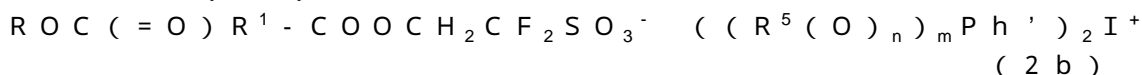


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。mは1~5の整数、nは0(零)又は1を示す。Phはフェニル基を示す。Ph'はフェニル基の水素原子m個をR⁵(O)_n-基に置換した基を示す。)

30

【請求項 4】

下記一般式(2b)で示されるヨードニウム塩。



(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。mは1~5の整数、nは0(零)又は1を示す。Ph'はフェニル基の水素原子m個をR⁵(O)_n-基に置換した基を示す。)

40

【請求項 5】

ベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤を含有してなるレジスト材料において、前記酸発生剤が、請求項1記載の式(1a)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤、又は請求項2もしくは3記載のスルホニウム塩又は請求項4記載のヨードニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

【請求項 6】

50

ベース樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸及びその誘導体、シクロオレフィン誘導体 - 無水マレイン酸交互重合体、シクロオレフィン誘導体と無水マレイン酸とポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元以上の共重合体、シクロオレフィン誘導体 - トリフルオロメチルアクリル酸誘導体共重合体、ポリノルボルネン、開環メタセシス重合体、並びに開環メタセシス重合体水素添加物から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】

ベース樹脂が、珪素原子を含有する高分子構造体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

【請求項8】

ベース樹脂が、フッ素原子を含有する高分子構造体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

【請求項9】

請求項6、7又は8記載のベース樹脂、請求項1記載の一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤及び溶剤を含有し、上記ベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸の作用によって現像液に可溶となる化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】

更に、クエンチャーを添加してなることを特徴とする請求項9記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項11】

更に、溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項9又は10記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項12】

更に水に不溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤を含む請求項9乃至11のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項13】

請求項9乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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14】

請求項9乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、水に不溶でアルカリ現像液に可溶性保護膜を塗布する工程と、当該基板と投影レンズの間に水を挿入しフォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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15】

請求項9乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後電子線で描画する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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16】

請求項9乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成工程において、レジスト塗布膜の上に更に保護膜を塗布し、露光を屈折率1.0以上の高屈折率液体を該保護膜と投影レンズとの間に介在させて液浸露光にて行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト材料の光酸発生剤等として好適に用いられる新規光酸発生剤、これ

10

20

30

40

50

を用いたレジスト材料、及びパターン形成方法に関する。

【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なか、遠紫外線リソグラフィー及び真空紫外線リソグラフィーを用いた微細加工技術の開発が精力的に進められている。既に波長248nmのKrFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは半導体デバイスの実生産において中心的な役割を担っているが、更なる微細化を実現するために波長193nmのArFエキシマレーザー光を利用する検討も進められており、一部の試験生産に用いられるまでに至っている。しかしながら、ArFエキシマレーザーリソグラフィーは技術としては未成熟であり、本格的に実生産に用いるにはまだ様々な問題を残している。

10

【0003】

ArFエキシマレーザーリソグラフィーに対応したレジスト材料に求められる特性は、波長193nmにおける透明性、及びドライエッチング耐性であり、この双方を兼ね備えたものとして、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基に代表される嵩高い酸分解性保護基を有するポリ(メタ)アクリル酸誘導体をベース樹脂とするレジスト材料が提案された(特許文献1:特開平9-73173号公報、特許文献2:特開平9-90637号公報)。その後も種々の材料が提案されているが、透明性の高い主鎖と嵩高い三級アルキル基で保護されたカルボン酸部分を有する樹脂を用いるという点においては、ほとんどの場合において共通している。

20

【0004】

近年、パターンレイアウトの微細化が進み、パターン線幅の揺らぎ(ラインエッジラフネス、LER)が問題になってきている。例えば、LSI回路製造工程のゲート電極部の加工において、LERが悪いとリーク電流等の問題を引き起こしトランジスタの電気特性を劣化させてしまう。LERの原因として様々な要因が考えられている。主な原因としてベース樹脂と現像液との親和性が悪いこと、つまりベース樹脂の現像液に対する溶解性が悪いことが挙げられる。従来から用いられているカルボン酸保護基は嵩高い三級アルキル基であり、疎水性が高いために概して溶解性が悪い。特に微細な溝を形成するような高い解像性を要求される場合においては、LERが大きいために寸法が不均一となってしまう。従来から知られているLER低減策としては、光酸発生剤の添加量を増やすこと(非特許文献1:Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 19, No. 3, 2006, 313-318)等が挙げられる。しかし、その際は露光量依存性、マスク忠実性、パターン矩形性といった特性が極端に悪化する場合があります、その効果は十分なレベルではない。

30

【0005】

また、光酸発生剤も種々の検討がなされてきた。従来のKrFエキシマレーザー光を光源とした化学増幅型レジスト材料に用いられてきたようなアルカンあるいはアレンスルホン酸を発生する光酸発生剤を上記のArF化学増幅型レジスト材料の成分として用いた場合には、樹脂の酸不安定基を切断するための酸強度が十分でなく、解像が全くできない、あるいは低感度でデバイス製造に適さないことがわかっている。

40

【0006】

このため、ArF化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤としては、酸強度の高いパーフルオロアルカンスルホン酸を発生するものが一般的に使われているが、パーフルオロオクタンスルホン酸、あるいはその誘導体は、その頭文字をとりPFOSとして知られており、C-F結合に由来する安定性(非分解性)や疎水性、親油性に由来する生態濃縮性、蓄積性が問題となっている。更に炭素数5以上のパーフルオロアルカンスルホン酸、あるいはその誘導体も上記問題が提起され始めている。

【0007】

このようなPFOSに関する問題に対処するため、各社よりフッ素の置換率を下げた部分フッ素置換アルカンスルホン酸の開発が行われている。例えば、特許文献3:特表20

50

04-531749号公報には、
 -ジフルオロアルケンと硫黄化合物により
 -ジフルオロアルカンスルホン酸塩を開発し、露光によりこのスルホン酸を発生する光酸発生剤、具体的にはジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム=1,1-ジフルオロ-2-(1-ナフチル)エタンスルホネートを含むレジスト材料が公開されており、更に、特許文献4：特開2004-2252号公報には、
 -テトラフルオロ-
 -ヨードアルカンと硫黄化合物による
 -テトラフルオロアルカンスルホン酸塩の開発とこのスルホン酸を発生する光酸発生剤及びレジスト材料が公開されている。また、特許文献5：特開2002-214774号公報には、合成方法の記載の無いものの本文中にはジフルオロスルホ酢酸アルキルエステル(1-(アルコキシカルボニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホネート)、ジフルオロスルホ酢酸アミド(1-カルバモイル-1,1-ジフルオロメタンスルホネート)などを有する光酸発生剤が開示され、更に、特許文献6：特開2004-4561号公報には、合成例の記載のないもののトリフェニルスルホニウム(アダマンタン-1-イルメチル)オキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、特許文献7：特開2006-306856号公報にはラクトン骨格を有するトリフェニルスルホニウムアルキルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートなどが開示されている。また特許文献8：特開2007-145797号公報にはトリフェニルスルホニウム2-アシルオキシ-1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネートなども開示されている。特許文献9：特開2007-161707号公報には、多環式炭化水素基を有する部分フッ素化アルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤が開示されている。

10

20

【0008】

しかし、本発明者らの検討によると出発物質が限定されることによる化合物設計の困難さ(特許文献3,4)、溶解性の低さ(特許文献5,6,7,9)、フッ素原子数の多さによる疎水性の増大(特許文献8)などの懸念があり、好ましくない。

【0009】

また、液浸露光においては、露光後のレジストウエハー上に微少な水滴が残ることによる欠陥に起因するレジストパターン形状の不良、現像後のレジストパターンの崩壊やT-top形状化といった問題点があり、液浸リソグラフィにおいても、現像後に良好なレジストパターンを得ることができるパターン形成方法が求められている。

【0010】

更に、微細なパターンを形成しようとする場合、光学コントラストの異なる疎なパターン、密なパターンでの寸法差(疎密依存性)の問題が大きくなってきた。疎密依存性の改善には低拡散性の酸を発生する光酸発生剤の使用などである程度目的は達せられるが、満足できるものはない。パターンルールのより一層の微細化が求められる中、感度、基板密着性、エッチング耐性において優れた性能を発揮することに加え、解像性の劣化を伴わない、根本的な疎密依存性の改善策が必要とされているのである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

- 【特許文献1】特開平9-73173号公報
- 【特許文献2】特開平9-90637号公報
- 【特許文献3】特表2004-531749号公報
- 【特許文献4】特開2004-2252号公報
- 【特許文献5】特開2002-214774号公報
- 【特許文献6】特開2004-4561号公報
- 【特許文献7】特開2006-306856号公報
- 【特許文献8】特開2007-145797号公報
- 【特許文献9】特開2007-161707号公報

40

【非特許文献】

【0012】

50

【非特許文献1】Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 19, No. 3, 2006, 313-318

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

光酸発生剤の発生酸としては、レジスト材料中の酸不安定基を切断するのに十分な酸強度があること、レジスト材料中で保存安定性が良好であること、レジスト材料中で適当な拡散があること、揮発性が少ないこと、水への溶出が少ないこと、現像後、剥離後の異物が少ないこと、リソグラフィ用途終了後は環境に負荷をかけずに良好な分解性を持つこと等が望まれるが、従来の光酸発生剤から発生した酸はこれらを満足していない。

10

更に従来の光酸発生剤を用いたレジスト材料では解像性の劣化を伴わず、疎密依存性、ラインエッジラフネスの問題を解決できない。

【0014】

本発明は、上記従来の光酸発生剤の問題点を解決したもので、特にArF液浸露光の際の水への溶出を抑えることができ、かつ液浸露光特有の異物の生成を抑え、疎密依存性、ラインエッジラフネスの問題を満足し、有効に使用し得るなど、レジスト材料の光酸発生剤として好適な新規光酸発生剤、これを用いたレジスト材料、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討を行った結果、工業的に入手容易な2-ブromo-2,2-ジフルオロエタノールを出発原料とし、カルボニル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸エステルあるいはラクトン構造を有する1,1-ジフルオロ-2-アシルオキシプロパン-1-スルホネートを有するオニウム塩、オキシム、イミドに代表される化合物が化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤として有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

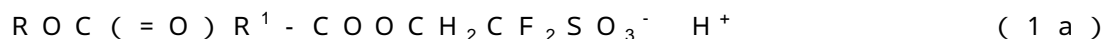
【0016】

即ち、本発明は、下記の新規光酸発生剤並びにこれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

30

請求項1：

紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトロン放射線の高エネルギー線に感応し、下記一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

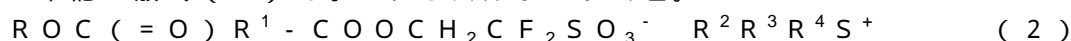


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。)

請求項2：

40

下記一般式(2)で示されるスルホニウム塩。

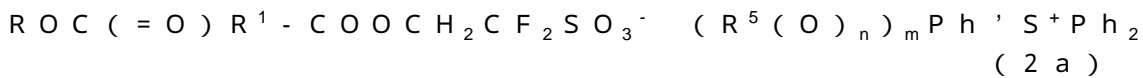


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R²、R³及びR⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基、アラールキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR²、R³及びR⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成していてもよい。)

50

請求項 3 :

下記一般式 (2 a) で示されるスルホニウム塩。

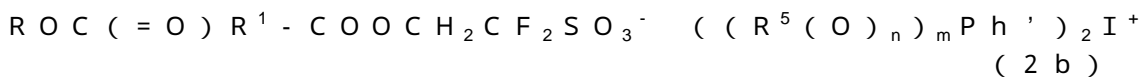


(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。mは1~5の整数、nは0(零)又は1を示す。Phはフェニル基を示す。Ph'はフェニル基の水素原子m個をR⁵(O)_n-基に置換した基を示す。)

10

請求項 4 :

下記一般式 (2 b) で示されるヨードニウム塩。



(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。mは1~5の整数、nは0(零)又は1を示す。Ph'はフェニル基の水素原子m個をR⁵(O)_n-基に置換した基を示す。)

20

請求項 5 :

ベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤を含有してなるレジスト材料において、前記酸発生剤が、請求項1記載の式(1a)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤、又は請求項2もしくは3記載のスルホニウム塩又は請求項4記載のヨードニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

請求項 6 :

ベース樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸及びその誘導体、シクロオレフィン誘導体-無水マレイン酸交互重合体、シクロオレフィン誘導体と無水マレイン酸とポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元以上の共重合体、シクロオレフィン誘導体-トリフルオロメチルアクリル酸誘導体共重合体、ポリノルボルネン、開環メタセシス重合体、並びに開環メタセシス重合体水素添加物から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

30

請求項 7 :

ベース樹脂が、珪素原子を含有する高分子構造体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

請求項 8 :

ベース樹脂が、フッ素原子を含有する高分子構造体であることを特徴とする請求項5記載のレジスト材料。

40

請求項 9 :

請求項6、7又は8記載のベース樹脂、請求項1記載の一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤及び溶剤を含有し、上記ベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸の作用によって現像液に可溶となる化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 10 :

更に、クエンチャーを添加してなることを特徴とする請求項9記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 11 :

更に、溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項9又は10記載の化学増幅ポジ型

50

レジスト材料。

請求項 1 2 :

更に水に不溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤を含む請求項 9 乃至 1 1 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 1 3 :

請求項 9 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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 1 4 :

請求項 9 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、水に不溶でアルカリ現像液に可溶性保護膜を塗布する工程と、当該基板と投影レンズの間に水を挿入しフォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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 1 5 :

請求項 9 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後電子線で描画する工程と、必要に応じて加熱処理した後、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 1 6 :

請求項 9 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成工程において、レジスト塗布膜の上に更に保護膜を塗布し、露光を屈折率 1.0 以上の高屈折率液体を該保護膜と投影レンズとの間に介在させて液浸露光にて行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明の光酸発生剤は、スルホネートに 位のアシルオキシ基以外にカルボキシル基、あるいはカルボン酸エステル構造あるいはラクトン構造を有しているため、レジスト材料中の樹脂類との相溶性がよく、酸拡散制御を行うことができる。また、これらスルホン酸を発生する光酸発生剤はデバイス作製工程での塗布、露光前焼成、露光、露光後焼成、現像の工程に問題なく使用できる。更には A r F 液浸露光の際の水への溶出も抑えることができるのみならず、ウエハー上に残る水の影響も少なく、欠陥も抑えることができる。デバイス作製後のレジスト廃液処理の際には、 位のアシルオキシ基がアルカリ加水分解されるため、より低分子量の低蓄積性の化合物へと変換が可能であるし、燃焼による廃棄の際もフッ素置換率が低いため、燃焼性が高い。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】合成例 1 4 の [P A G A] の ^1H -NMR / DMSO - d_6 を示した図である。

【図 2】合成例 1 4 の [P A G A] の ^{19}F -NMR / DMSO - d_6 を示した図である

【図 3】合成例 1 5 の [P A G B] の ^{19}F -NMR / CDCl₃ を示した図である。

【図 4】合成例 1 5 の [P A G B] の ^1H -NMR / CDCl₃ を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

光酸発生剤

本発明の光酸発生剤は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、オキシムスルホネート、スルホニルオキシイミドに代表される化合物であり、これは紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、 線、又はシンクロトロン放射線の高エネルギー線に感応し、下記一般式 (1 a) で示されるスルホン酸を発生するもので、化学増幅型レジスト

10

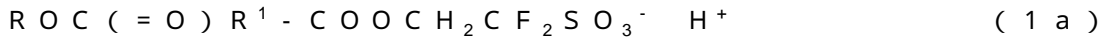
20

30

40

50

材料用の光酸発生剤として用いられるものである。



(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。)

【0020】

上記式(1a)におけるROは、水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基等のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキレン基、アルケニレン基等の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単数もしくは複数の環状構造を形成していてもよい。上記ROの置換基としては、水酸基、アルコキシル基、アリールオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、カルボニル基、エーテル結合性酸素原子などが挙げられる。この場合、ROがアルコキシ基の場合、その水素原子の1個以上がアリール基で置換されていてもよい。

10

【0021】

より具体的にROを示すと、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロピルオキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基、ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イルオキシ基、1-アダマンタンメトキシ基、2-アダマンタンメトキシ基、フェノキシ基、4-メトキシフェニルオキシ基、4-tert-ブチルフェニルオキシ基、4-ピフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、10-アントラニルオキシ基、2-フラニルオキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピルオキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基等を示す。この中で好ましく用いられるのは水酸基、メトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンタンメトキシ基である。

20

30

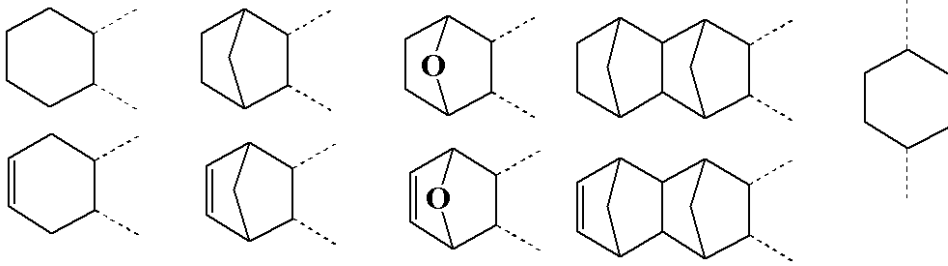
【0022】

R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、Rと共に環状構造を形成していてもよい。R¹の置換基としては、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、カルボニル基、アシルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、エーテル結合性酸素原子などが挙げられる。具体的にR¹としては、メチレン、エチレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、イソプロピリデン、1,4-ブチレン、1,6-ヘキシレン、更に下記構造のものが挙げられる。なお、下記構造式において結合位置は点線で示したものである。

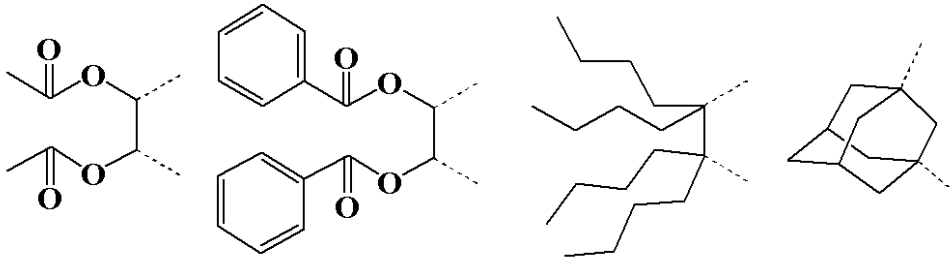
【0023】

40

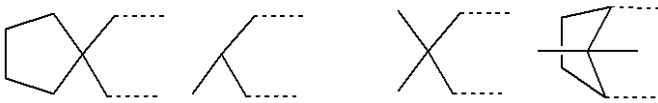
【化1】



10



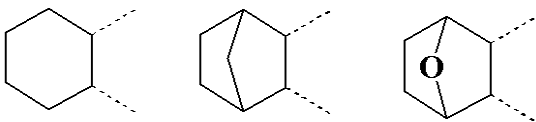
20



【0024】

この中で好ましく用いられるのはエチレン、1,3-プロピレン及び下記構造のものである。

【化2】

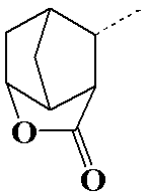


【0025】

また、上記ROとR¹が互いに結合する場合は下記構造のものが挙げられる。

30

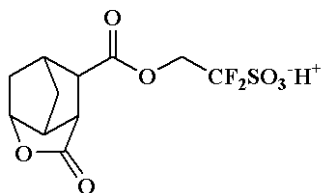
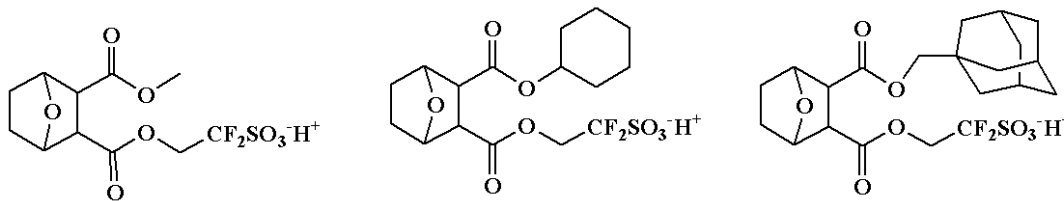
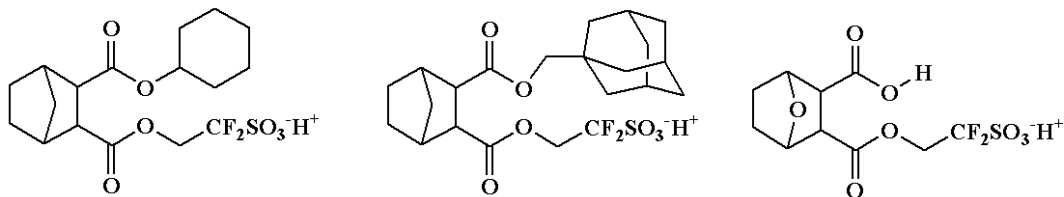
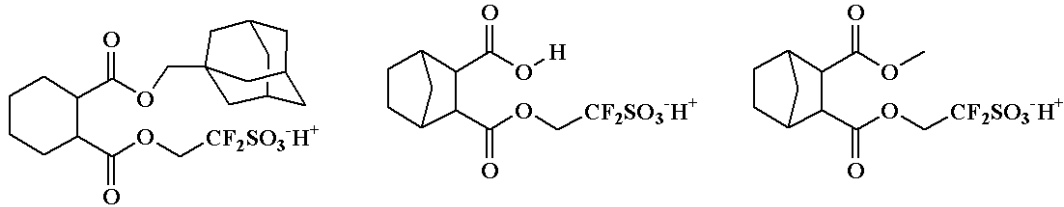
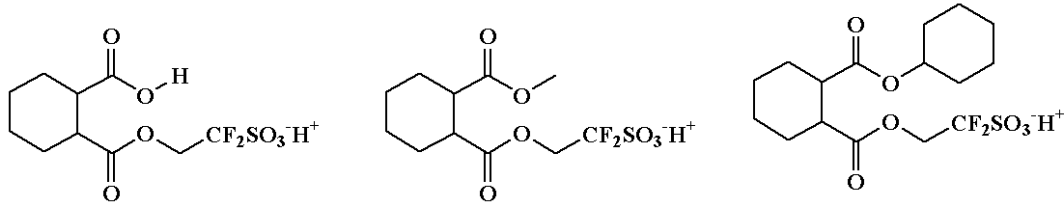
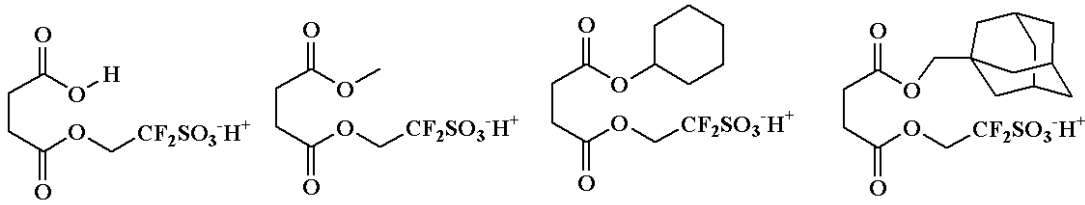
【化3】



【0026】

具体的なスルホン酸を下記に示す。

【化 4】



10

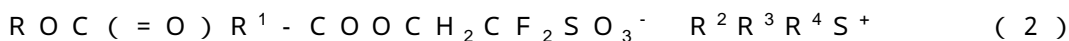
20

30

【0027】

スルホニウム塩

本発明に係るスルホニウム塩は、下記一般式(2)で示されるものである。



(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R²、R³及びR⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR²、R³及びR⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

40

【0028】

50

上記一般式(2)におけるR⁰、R¹は上記の通りである。R²、R³及びR⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR²、R³及びR⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。具体的には、アルキル基として、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、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、2-オキソエチル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等や、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。また、R²、R³及びR⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して硫黄原子を介して環状構造を形成する場合には、これらの環状構造を形成する基としては、1,4-ブチレン、3-オキサ-1,5-ペンチレン等の二価の有機基が挙げられる。更には置換基としてアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等の重合可能な置換基を有するアリール基が挙げられ、具体的には4-アクリロイルオキシフェニル基、4-メタクリロイルオキシフェニル基、4-アクリロイルオキシ-3,5-ジメチルフェニル基、4-メタクリロイルオキシ-3,5-ジメチルフェニル基、4-ビニルオキシフェニル基、4-ビニルフェニル基等が挙げられる。

10

20

30

【0029】

より具体的にスルホニウムカチオンを示すと、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)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、(4

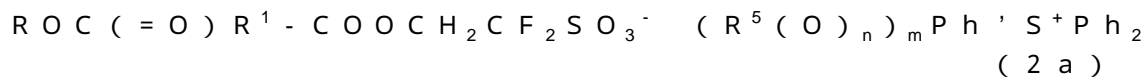
40

50

- ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - n - ヘキシルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) 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、ジフェニル 2 - チエニルスルホニウム、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、4 - メトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム、2 - メトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、4 - tert - ブチルフェニルジ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、トリス (4 - tert - ブチルフェニル) 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等が挙げられる。更には 4 - メタクリロイルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - アクリロイルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - メタクリロイルオキシフェニルジメチルスルホニウム、4 - アクリロイルオキシフェニルジメチルスルホニウム、(4 - メタクリロイルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - アクリロイルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンに関しては特開平 4 - 230645 号公報、特開 2005 - 84365 号公報等を参考にすることができ、これら重合可能なスルホニウム塩は後述する高分子量体の構成成分のモノマーとして用いることができる。

【0030】

この場合、スルホニウム塩として、特に下記一般式 (2 a) で示されるものが挙げられる。



(式中、RO は水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹ は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の二価の脂肪族基を示し、RO と共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 14 のアリール基を示す。m は 1 ~ 5 の整数、n は 0 (零) 又は 1 を示す。Ph はフェニル基を示す。また、Ph' はフェニル基の水素原子 m 個を R⁵(O)_n-基に置換した基を示す。)

【0031】

上記一般式 (2 a) 中の RO、R¹ は上記の通りであり、R⁵ - (O)_n-基の置換位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の 4 位あるいは 3 位が好ましい。より好ましくは 4 位である。R⁵ としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、sec - プロピル基、シクロプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、更に n = 1 の場合にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基が挙げられる。m は 1 ~ 5 の整数であり、好ましくは 1 である。n は 0 (零) 又は 1 である。

【0032】

具体的なスルホニウムカチオンとしては、4 - メチルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - エチルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - n - ヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - n - オクチルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - エトキシフェニルジフェニルスル

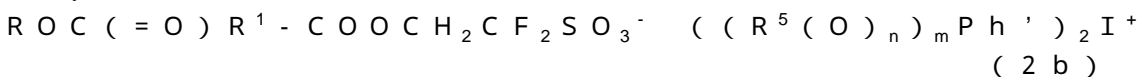
ホニウム、4 - t e r t - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - シクロヘキシルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - n - ヘキシルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - n - オクチルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - ドデシルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム、4 - トリフルオロメチルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - メタクリロイルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、4 - アクリロイルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、(4 - n - ヘキシルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - メタクリロイルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - アクリロイルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

10

【 0 0 3 3 】

ヨードニウム塩

本発明は、ヨードニウム塩をも提供するが、本発明のヨードニウム塩は、下記一般式 (2 b) で示されるものである。



(式中、R O は水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹ は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 2 0 の二価の脂肪族基を示し、R O と共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。R⁵ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基を示す。m は 1 ~ 5 の整数、n は 0 (零) 又は 1 を示す。P h ' は上記の通りである。)

20

【 0 0 3 4 】

上記一般式 (2 b) 中の R O、R¹、R⁵、n、m は上記の通りである。R⁵ - (O)_n - 基の置換位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の 4 位あるいは 3 位が好ましい。より好ましくは 4 位である。具体的なヨードニウムカチオンとしては、ビス (4 - メチルフェニル) ヨードニウム、ビス (4 - エチルフェニル) ヨードニウム、ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウム、ビス (4 - (1 , 1 - ジメチルプロピル) 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、4 - t e r t - ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4 - アクリロイルオキシフェニルフェニルヨードニウム、4 - メタクリロイルオキシフェニルフェニルヨードニウム等が挙げられるが、中でもビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムが好ましく用いられる。

30

【 0 0 3 5 】

また、本発明では、上記のスルホニウム塩、ヨードニウム塩以外の紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトロン放射線の高エネルギー線に感応し、上記一般式 (1 a) で示されるスルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤も例示することができる。特に限定されるものではないが N - スルホニルオキシイミド化合物、オキシムスルホネート化合物などが挙げられる。

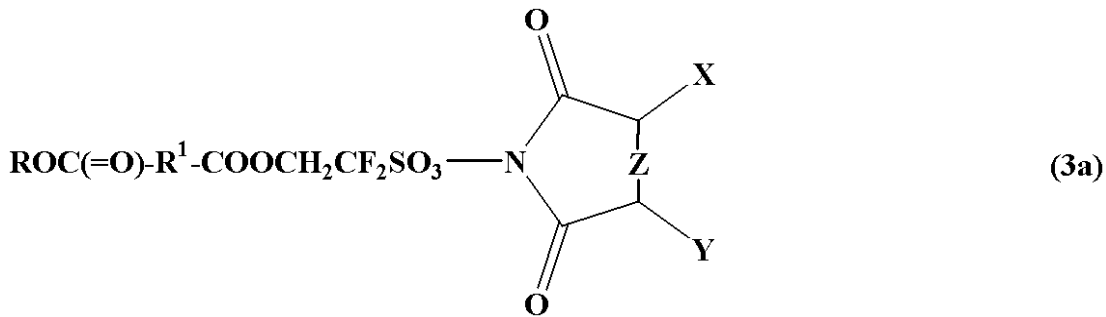
40

【 0 0 3 6 】

N - スルホニルオキシイミド化合物

本発明は、下記一般式 (3 a) で示される N - スルホニルオキシイミド化合物をも提供する。

【化5】



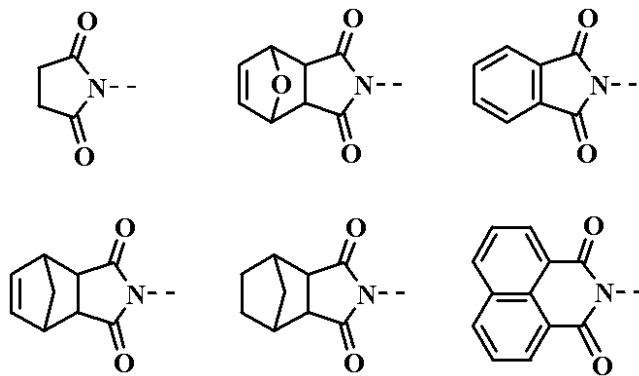
(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。X、Yは相互に独立に水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1~6のアルキル基を示すか、あるいはX及びYが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に飽和もしくは不飽和の炭素数6~12の環を形成してもよい。Zは単結合、二重結合、メチレン基、又は酸素原子を示す。)

【0037】

上記一般式(3a)中のX、Yは相互に独立に水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1~6のアルキル基を示すか、あるいはX及びYが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に飽和もしくは不飽和の炭素数6~12の環を形成してもよい。Zは単結合、二重結合、メチレン基、又は酸素原子を示す。RO、R¹は上記と同様である。スルホネート部を除くイミド骨格を具体的に下記に示す。また、イミド骨格は特開2003-252855号公報を参考にできる。なお、破線はスルホネート部との結合位置を示す。

【0038】

【化6】

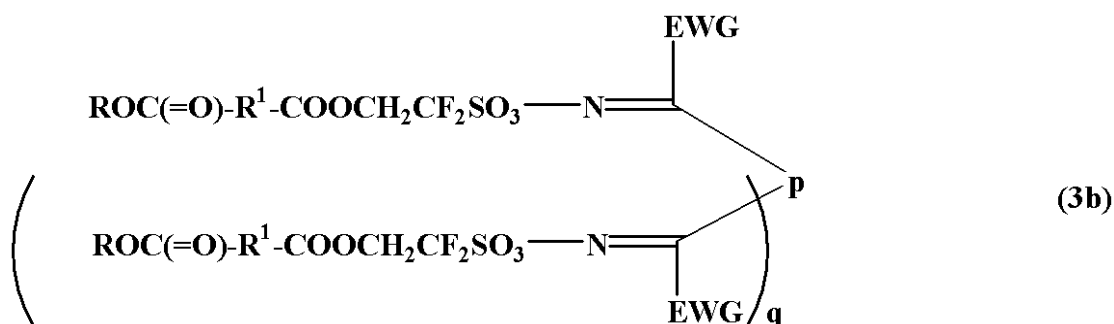


【0039】

オキシムスルホネート化合物

また、本発明は、下記一般式(3b)で示されるオキシムスルホネート化合物を提供する。

【化7】



10

20

30

40

50

(式中、ROは水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。R¹は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1~20の二価の脂肪族基を示し、ROと共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。qは0又は1を示すが、qが0の場合、pは置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリール基を示し、qが1の場合には、pは単結合、置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキレン基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリーレン基を示す。EWGはシアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基、ニトロ基又はメチル基を示し、qが1の場合、互いのEWGが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数6の環を形成してもよい。)

10

【0040】

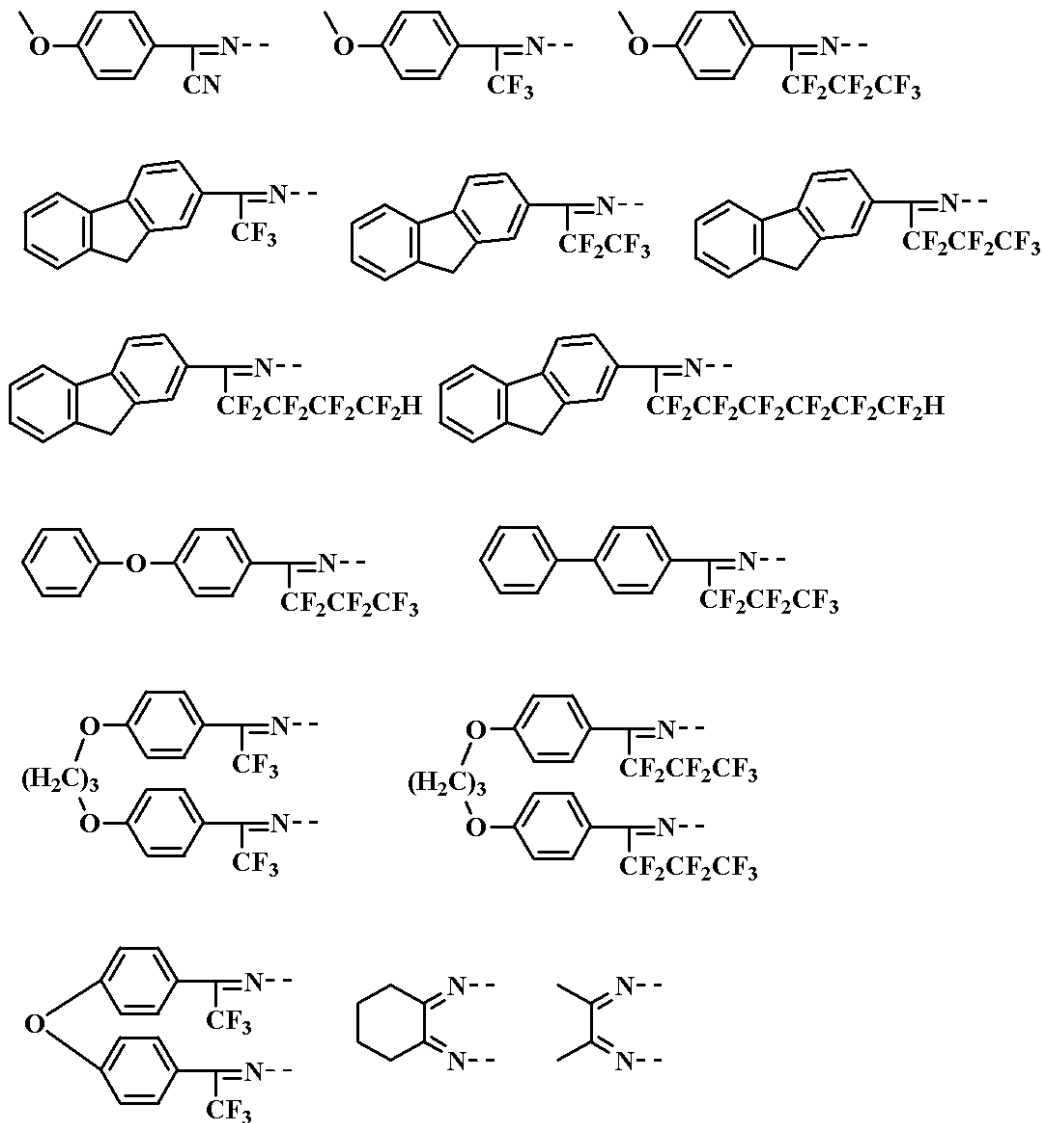
上記一般式(3b)中のRO、R¹は上記と同様であるが、qが0の場合、pは置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリール基を示し、qが1の場合には、pは単結合、置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキレン基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリーレン基を示す。EWGはシアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基、ニトロ基又はメチル基を示し、qが1の場合、互いのEWGが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数6の環を形成してもよい。これらオキシムスルホネートの骨格は、米国特許第6261738号明細書、特開平9-95479号公報、特開平9-208554号公報、特開平9-230588号公報、特許第2906999号公報、特開平9-301948号公報、特開2000-314956号公報、特開2001-233842号公報、国際公開第2004/074242号パンフレットに記載されている。

20

【0041】

スルホネート部位を除くより具体的なオキシムスルホネートの骨格を下記に示す。なお、破線はスルホネート部との結合位置を示す。

【化 8】



10

20

30

【 0 0 4 2】

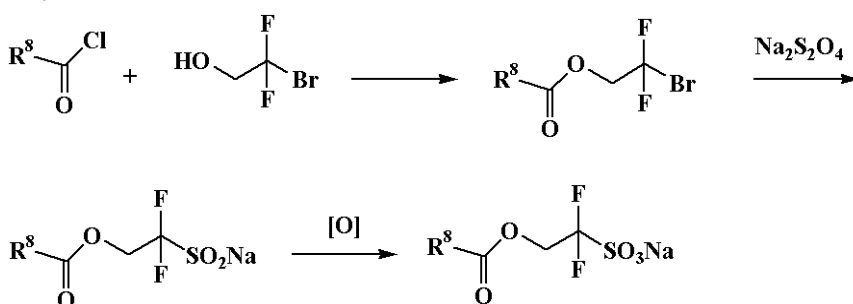
ここで、本発明の上記一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤の例の一つとして上記一般式(2)で示されるスルホニウム塩の合成方法について述べる。

【 0 0 4 3】

2-プロモ-2,2-ジフルオロエタノールとカルボン酸クロリドとの反応で2-プロモ-2,2-ジフルオロエチルアルカンカルボキシレート、あるいは2-プロモ-2,2-ジフルオロエチルアレーンカルボキシレートを得て、次いで亜二チアン酸ナトリウムなどの硫黄化合物によりプロモ基をスルフィン酸ナトリウムとし、次いで過酸化水素などの酸化剤によりスルフィン酸をスルホン酸と変換する。

【 0 0 4 4】

【化 9】



40

(上記式中、 R^8 はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は

50

環状のアルキル基、あるいは R O C (= O) - R^1 - 基を示す。R 及び R^1 は上記と同意である。)

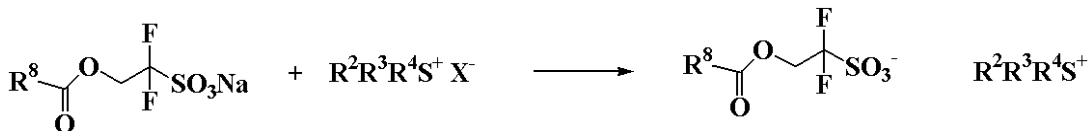
【0045】

エステル化、ハロゲン化アルカンからスルフィン酸ナトリウム化、スルホン酸化は公知であるが、後者二つの処方の特開 2004 - 2252 号公報などに詳しい。

得られたスルホン酸ナトリウムとスルホニウム塩化合物のイオン交換反応により目的のスルホニウム塩を得ることができる。イオン交換反応は特開 2007 - 145797 号公報などに詳しい。

【0046】

【化10】



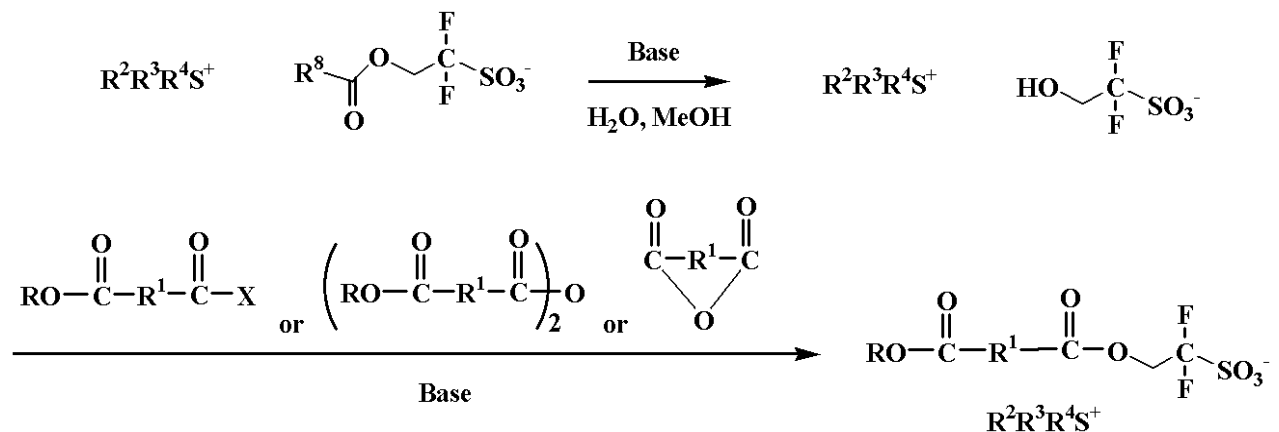
(上記式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 、 R^8 は上記と同意である。X⁻ は対アニオンであり、I⁻、Br⁻、Cl⁻ 等のハライド、硫酸アニオン、メチル硫酸アニオン等の硫酸又はアルキル硫酸アニオン、アセテート、ベンゾエート等のカルボン酸アニオン、メタルスルホネート、プロパンスルホネート等のアルカンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等のアレンスルホネート、ヒドロキシドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。)

【0047】

更には上記のように導入された $\text{R}^8 \text{C O -}$ で示されるアシル基をエステル加水分解あるいは加溶剤分解後に再度アシル化することにより、 $\text{R O C (= O) - R}^1 - \text{C O}$ 基を導入することができる。工程の概略を以下に示す。

【0048】

【化11】



(上記式中、RO、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 R^8 は上記と同意である。X はクロロ、プロモなどのハロゲン原子を示す。)

【0049】

この処方により、先のアニオン合成時の条件(亜二チアン酸ナトリウムなどの硫黄化合物によりプロモ基をスルフィン酸ナトリウムとし、次いで過酸化水素などの酸化剤によりスルフィン酸をスルホン酸と変換する。)に対し不安定な置換基の導入も可能である。

【0050】

また、上記一般式(2a)、(2b)で示されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩も同様に合成することができる。

原料のスルホニウム塩やヨードニウム塩は、The Chemistry of sulfonium group Part 1 John-Wiley & Sons (1981)、Advanced Photochemistry, vol. 17 J

10

20

30

40

50

ohn-Wiley & Sons (1992)、J. Org. Chem., 1988, 53, 5571-5573あるいは特開平8-311018号公報、特開平9-15848号公報、特開2001-122850号公報、特開平7-25846号公報、特開2001-181221号公報、特開2002-193887号公報、特開2002-193925号公報等を参考に合成することができる。また、重合可能な置換基としてアクリロイルオキシ基あるいはメタクリロイルオキシ基を有するオニウムカチオンは、特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報等記載の方法で、既存のヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムハライドを塩基性条件下でアクリロイルクロリドあるいはメタクリロイルクロリドと反応させることで合成できる。

【0051】

本発明の上記一般式(3a)、(3b)で示されるイミドスルホネートやオキシムスルホネートを合成する場合には、1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエタンスルホネート部位を有するイミドスルホネートやオキシムスルホネートを、カルボン酸エステル構造やラクトン構造を有する脂肪族カルボン酸ハライドや脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸ハライドや芳香族カルボン酸無水物、脂肪族ジカルボン酸無水物、又は芳香族ジカルボン酸無水物と塩基性条件下、反応させることにより、カルボン酸エステル構造あるいはラクトン構造あるいはカルボニル基、カルボキシル基を有するイミドスルホネートやオキシムスルホネートを得ることができる。

【0052】

また、1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエタンスルホネート部位を有するイミドスルホネートやオキシムスルホネートの合成について述べる。

1,1-ジフルオロ-2-アシルオキシエタンスルホン酸塩を塩化チオニル、オキシ塩化リン、五塩化リン等のクロル化剤と反応させることで、対応するスルホニルクロリドあるいはスルホン酸無水物とし、常法によりN-ヒドロキシジカルボキシルイミドや、オキシム類と反応させ、1,1-ジフルオロ-2-アシルオキシエタンスルホネートを得る。次いでアシルオキシ基の加水分解を行うことで、目的の中間原料である、1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエタンスルホネート部位を有するイミドスルホネートやオキシムスルホネートを得ることができる。

【0053】

イミドスルホネートやオキシムスルホネートの合成は、上記の特開2003-252855号公報、米国特許第6261738号明細書、特開平9-95479号公報、特開平9-208554号公報、特開平9-230588号公報、特許第2906999号公報、特開平9-301948号公報、特開2000-314956号公報、特開2001-233842号公報、国際公開第2004/074242号パンフレットを参考にすることができる。

【0054】

本発明は、第1には、高エネルギー線照射により上記一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤を提供する。第2には、化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤として有用なスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジカルボキシルイミドスルホネート、オキシムスルホネートを提供し、第3には、高エネルギー線照射により上記一般式(1a)で示されるスルホン酸を発生する化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤及び酸の作用でアルカリ現像液への溶解性が変化する樹脂を含有するレジスト材料を提供する。

【0055】

ここで、本発明のレジスト材料は、

(A) 上記光酸発生剤(即ち、式(1a)のスルホン酸を発生する光酸発生剤、特に式(2)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)の化合物)、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化するベース樹脂、

必要により

10

20

30

40

50

(D) クエンチャー、
更に必要により

(S) 水不溶又は難溶でアルカリ現像液可溶性界面活性剤及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤、
更に必要により

(E) 上記光酸発生剤以外の光酸発生剤、
更に必要により

(F) 有機酸誘導体及び/又はフッ素置換アルコール、
更に必要により

(G) 重量平均分子量 3,000 以下の溶解阻止剤
を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、
あるいは

(A) 上記光酸発生剤、

(B) 有機溶剤、

(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤によってアルカリ難溶となるベース樹脂、

(H) 酸によって架橋する架橋剤、

必要により

(D) クエンチャー、
更に必要により

(S) 水不溶又は難溶でアルカリ現像液可溶性界面活性剤及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤、
更に必要により

(E) 上記光酸発生剤以外の光酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料である。

【0056】

本発明の(A)成分の光酸発生剤は上述の通りであるが、より具体的には上記一般式(2)、(2a)、(2b)、(3a)又は(3b)の化合物が挙げられ、その配合量は、レジスト材料中のベース樹脂100部(質量部、以下同じ)に対し0.1~10部、特に1~7部である。

【0057】

本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、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。

【0058】

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、シクロヘキサノン及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0059】

10

20

30

40

50

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

【0060】

本発明で使用される(C)成分又は(C')成分のベース樹脂は、KrFエキシマレーザーレジスト材料用としては、ポリヒドロキシスチレン(PHS)及びPHSとスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、その他重合性オレフィン化合物などとの共重合体、ArFエキシマレーザーレジスト材料用としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル系、シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互共重合系及び更にビニルエーテル類又は(メタ)アクリル酸エステルを含む共重合系、ポリノルボルネン系、シクロオレフィン開環メタセシス重合系、シクロオレフィン開環メタセシス重合体水素添加物等が挙げられ、F₂エキシマレーザーレジスト材料用として上記KrF、ArF用ポリマーのフッ素置換体等が挙げられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。更に重合可能な置換基を有する本発明のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、具体的には(4-アクリロイルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムカチオン、(4-メタクリロイルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムカチオン、(4-アクリロイルオキシフェニル)フェニルヨードニウムカチオン、(4-メタクリロイルオキシフェニル)フェニルヨードニウムカチオン等のオニウムカチオンとシクロヘキサジカルボン酸水素1-(ジフルオロスルホメチル)-2,2,2-トリフルオロエチル等のアニオンの組み合わせによるスルホニウム塩、ヨードニウム塩をこれらのベース樹脂の重合成分として用いることができる。ベース樹脂は単独で又は2種以上混合して用いることができる。ポジ型レジスト材料の場合、フェノールあるいはカルボキシル基、あるいはフッ素化アルキルアルコールの水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げる場合が一般的である。

10

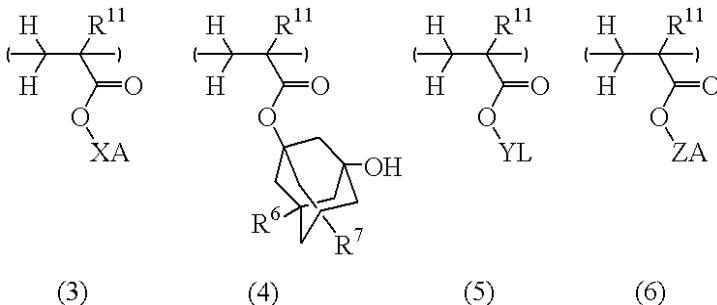
20

【0061】

また、本発明で使用される(C)成分は、下記一般式(3)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位に加えて下記一般式(4)～(6)で示される繰り返し単位のいずれか1種以上を含有することができる。

【0062】

【化12】



30

(式中、R¹¹は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に水素原子又は水酸基を示す。XAは酸不安定基を示す。YLはラクトン構造を有する置換基を示す。ZAは水素原子、炭素数1～15のフルオロアルキル基、又は炭素数1～15のフルオロアルコール含有置換基を示す。)

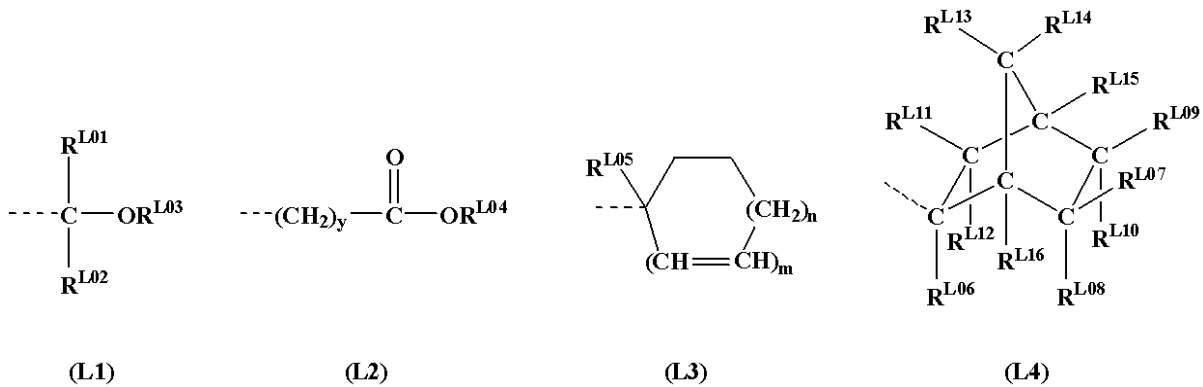
40

【0063】

上記一般式(3)で示される繰り返し単位を含有する重合体は、酸の作用で分解してカルボン酸を発生し、アルカリ可溶性となる重合体を与える。酸不安定基XA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。

【0064】

【化 1 3】



10

【 0 0 6 5】

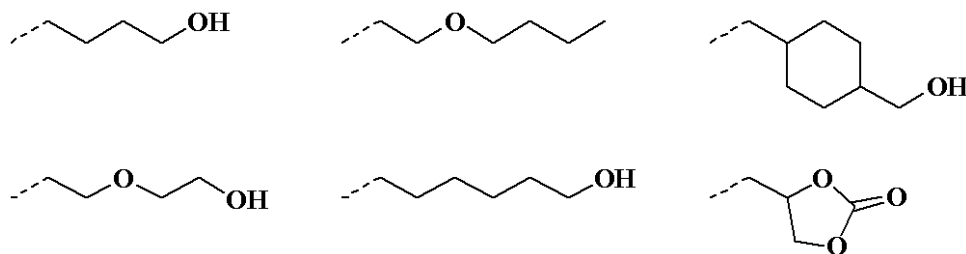
ここで、破線は結合手を示す（以下、同様）。

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、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、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1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げる事ができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

20

【 0 0 6 6】

【化 1 4】



30

【 0 0 6 7】

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

【 0 0 6 8】

式（L2）において、 R^{L04} は炭素数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

40

50

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 6 9 】

式 (L 3) において、 R^{L05} は炭素数 1 ~ 8 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、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。

10

【 0 0 7 0 】

式 (L 4) において、 R^{L06} は炭素数 1 ~ 8 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 の一価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、tert - アミル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれらの 2 個が互いに結合してそ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)、その場合にはその結合に関与するものは炭素数 1 ~ 15 の二価の炭化水素基を示し、具体的には上記一価の炭化水素基で例示したものから水素原子を 1 個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい (例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

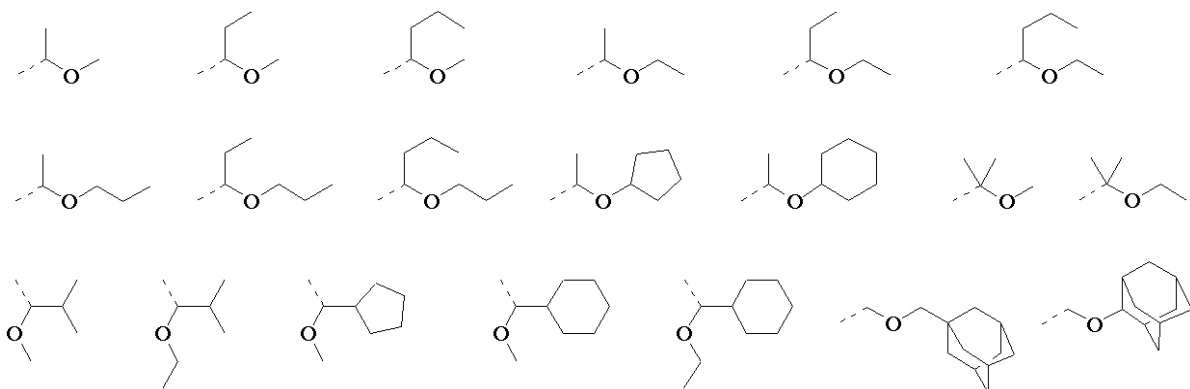
20

30

【 0 0 7 1 】

上記式 (L 1) 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。

【 化 1 5 】



40

【 0 0 7 2 】

上記式 (L 1) 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

50

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。

【0073】

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。

10

【0074】

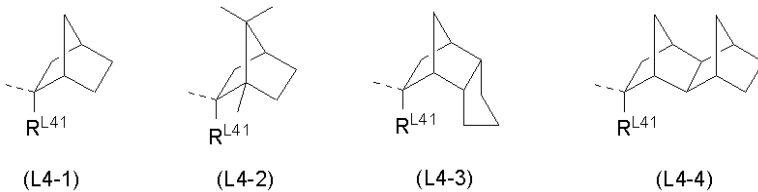
上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

20

【0075】

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。

【化16】



【0076】

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}¹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一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。

30

【0077】

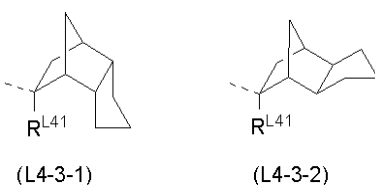
前記一般式(L4-1)~(L4-4)は、エナンチオ異性体(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)が存在し得るが、前記一般式(L4-1)~(L4-4)は、これらの立体異性体の全てを代表して表す。これらの立体異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

40

【0078】

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。

【化17】

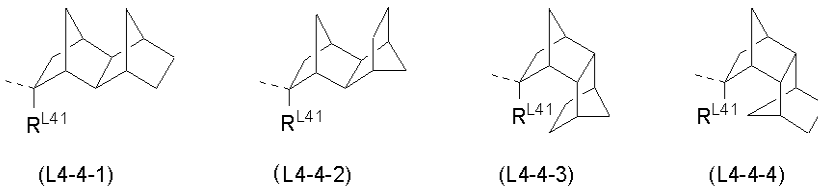


【0079】

50

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。

【化18】



【0080】

10

上記一般式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及び(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。

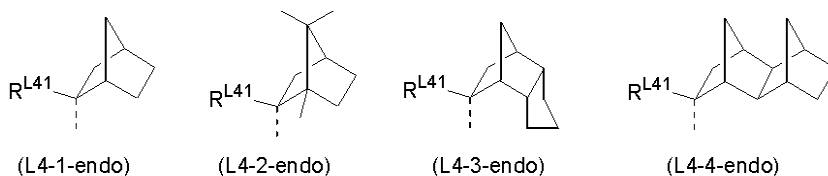
【0081】

なお、(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及び(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向がそれぞれピシクロ[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)。これらピシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する3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モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

20

【0082】

【化19】



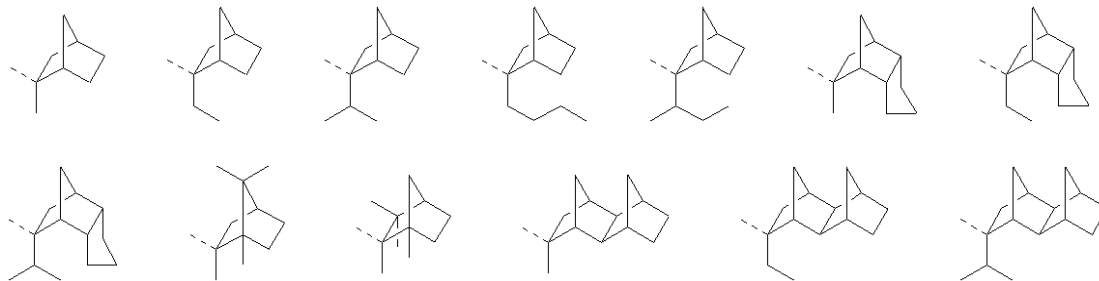
(特開2000-336121号公報参照)

30

【0083】

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20】



40

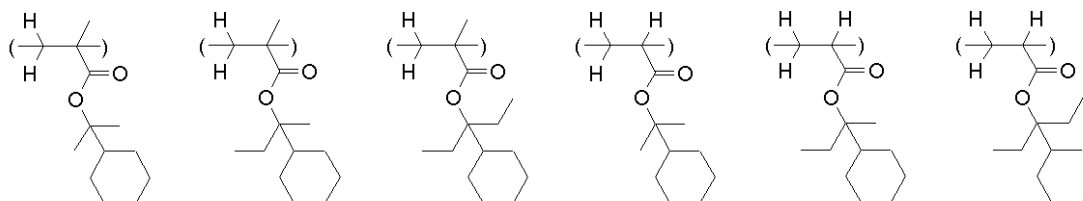
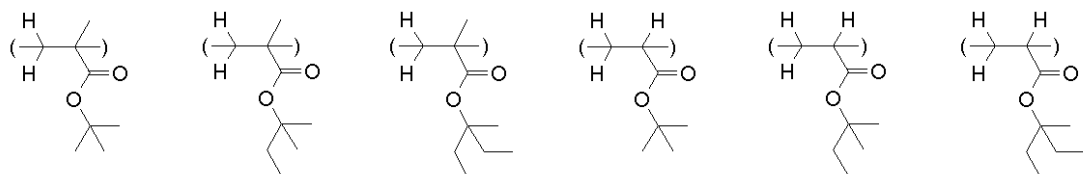
【0084】

また、炭素数4~20の3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。

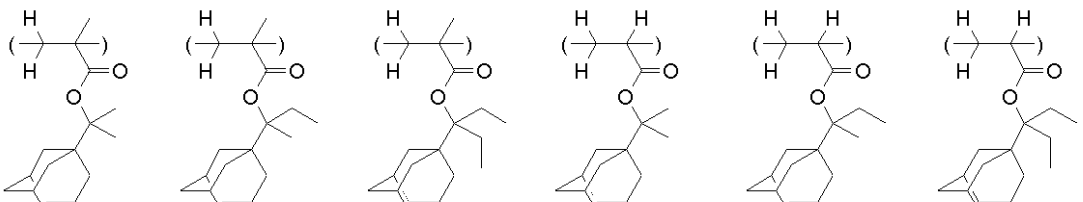
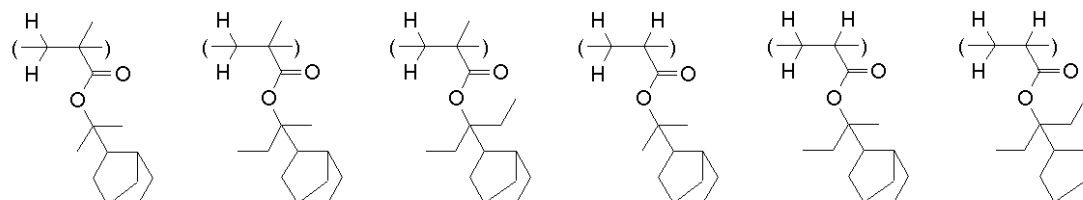
【0085】

前記一般式(3)で表される繰り返し単位として具体的には下記のもの为例示できるが、これらに限定されない。

【化 2 1】



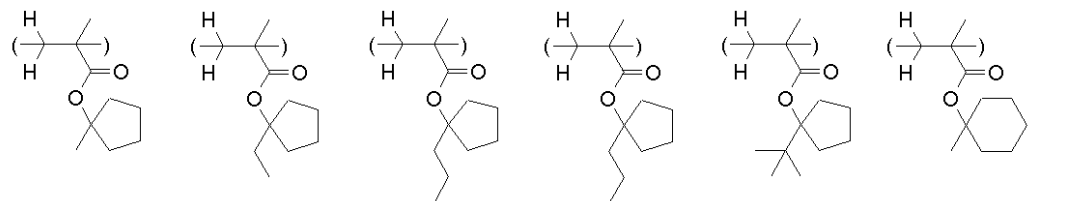
10



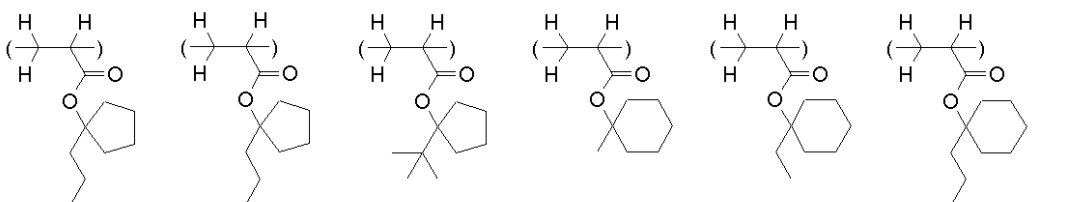
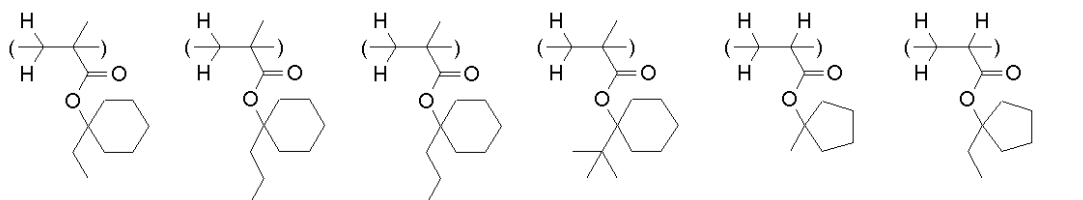
20

【 0 0 8 6】

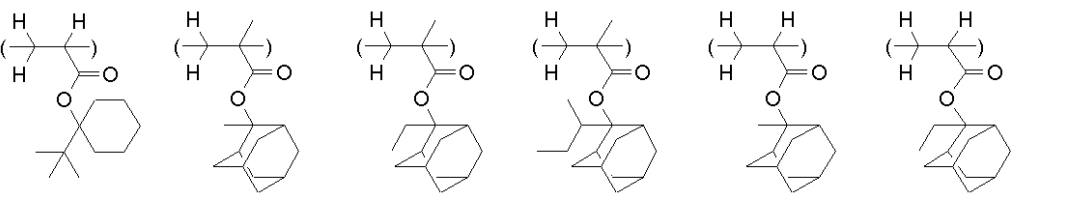
【化 2 2】



30



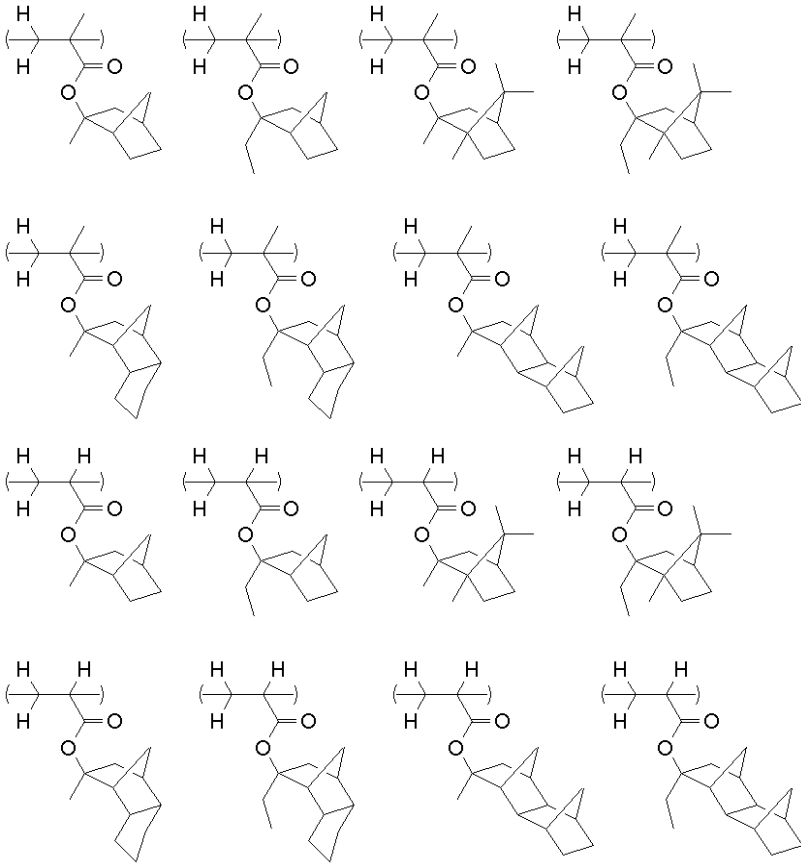
40



【 0 0 8 7】

50

【化 2 3】

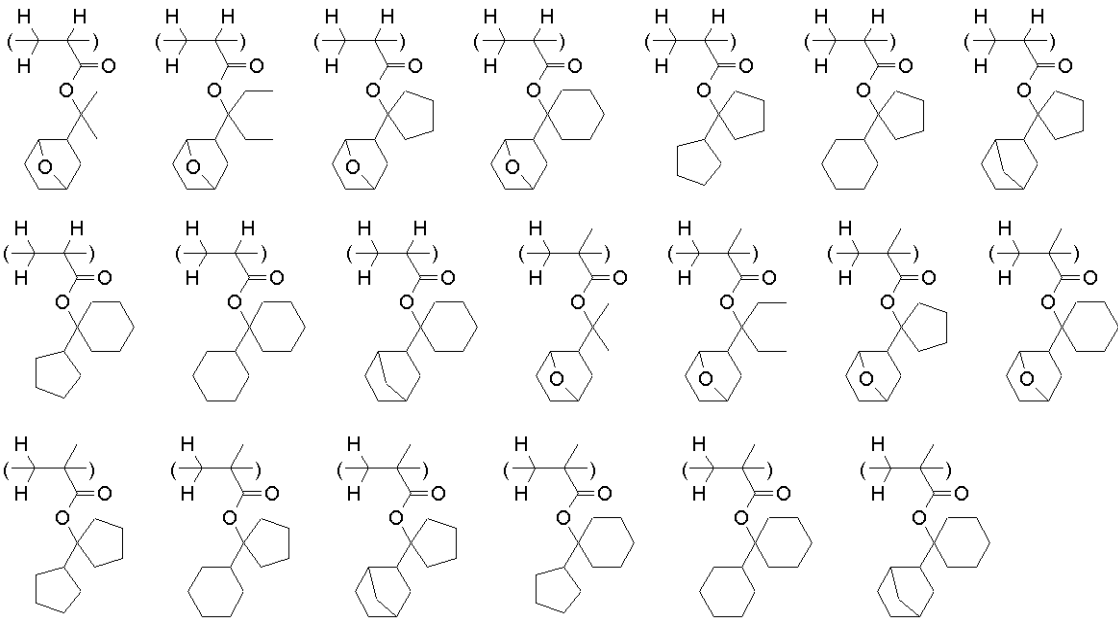


10

20

【 0 0 8 8 】

【化 2 4】

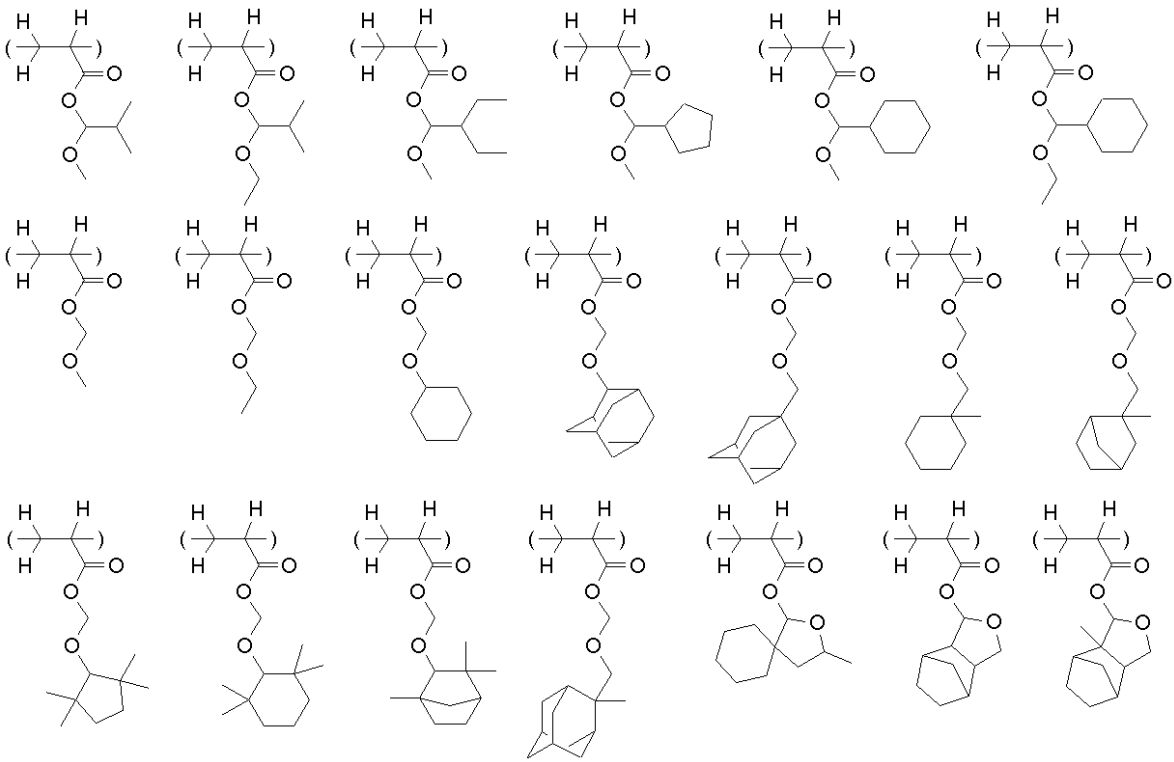


30

40

【 0 0 8 9 】

【化 2 5】

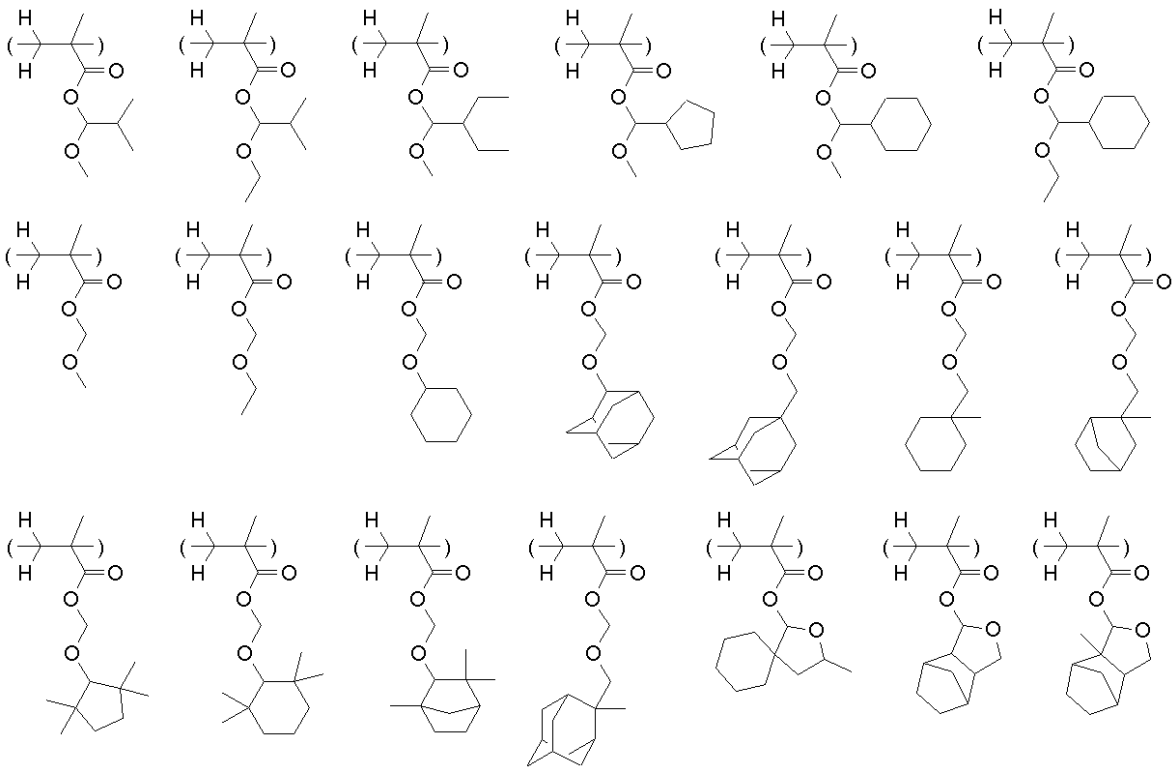


10

20

【0090】

【化 2 6】



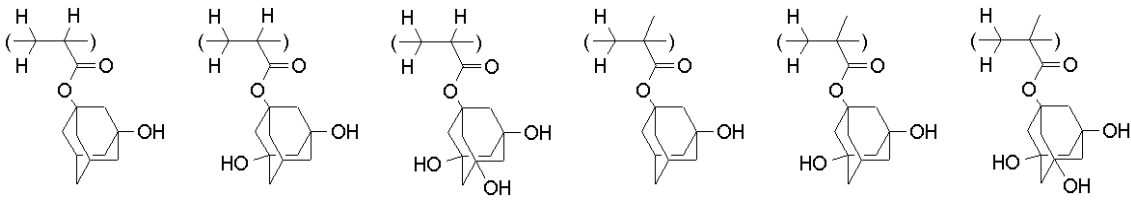
30

40

【0091】

前記一般式(4)で表される繰り返し単位として具体的には以下のものである。

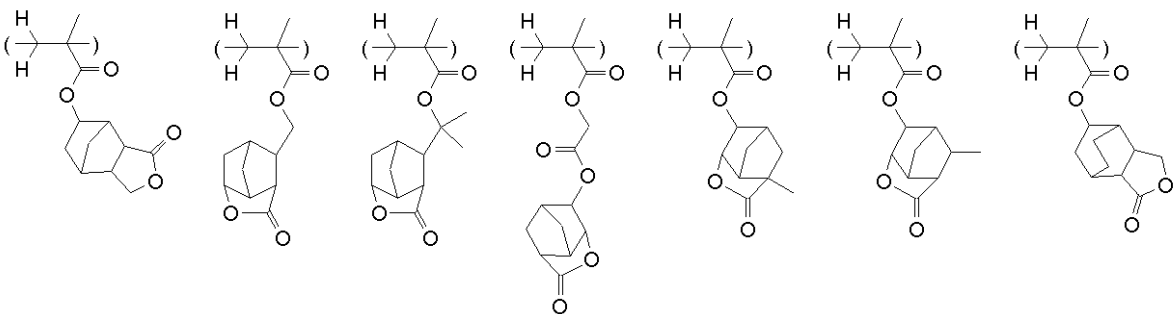
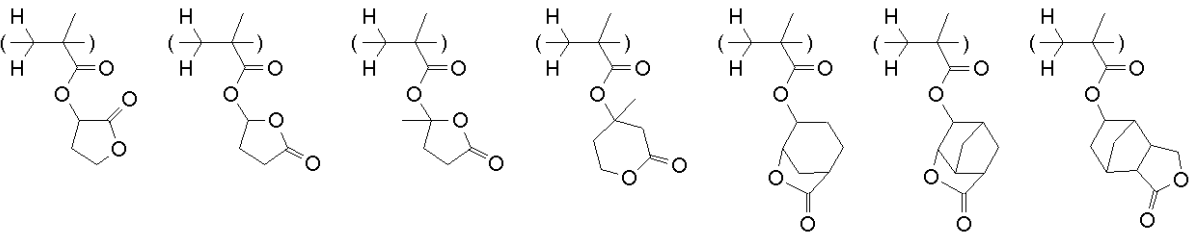
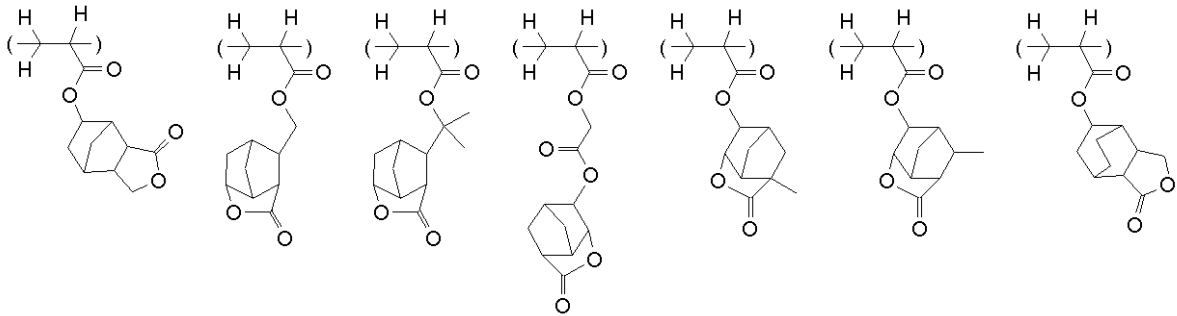
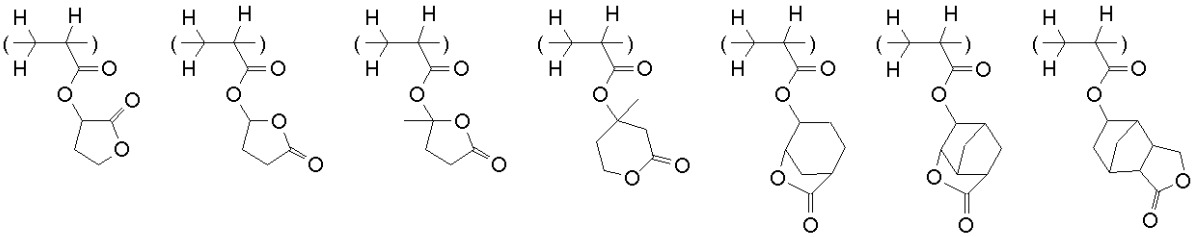
【化 2 7】



【 0 0 9 2】

前記一般式(5)で表される繰り返し単位として具体的には以下のものである。

【化 2 8】



【 0 0 9 3】

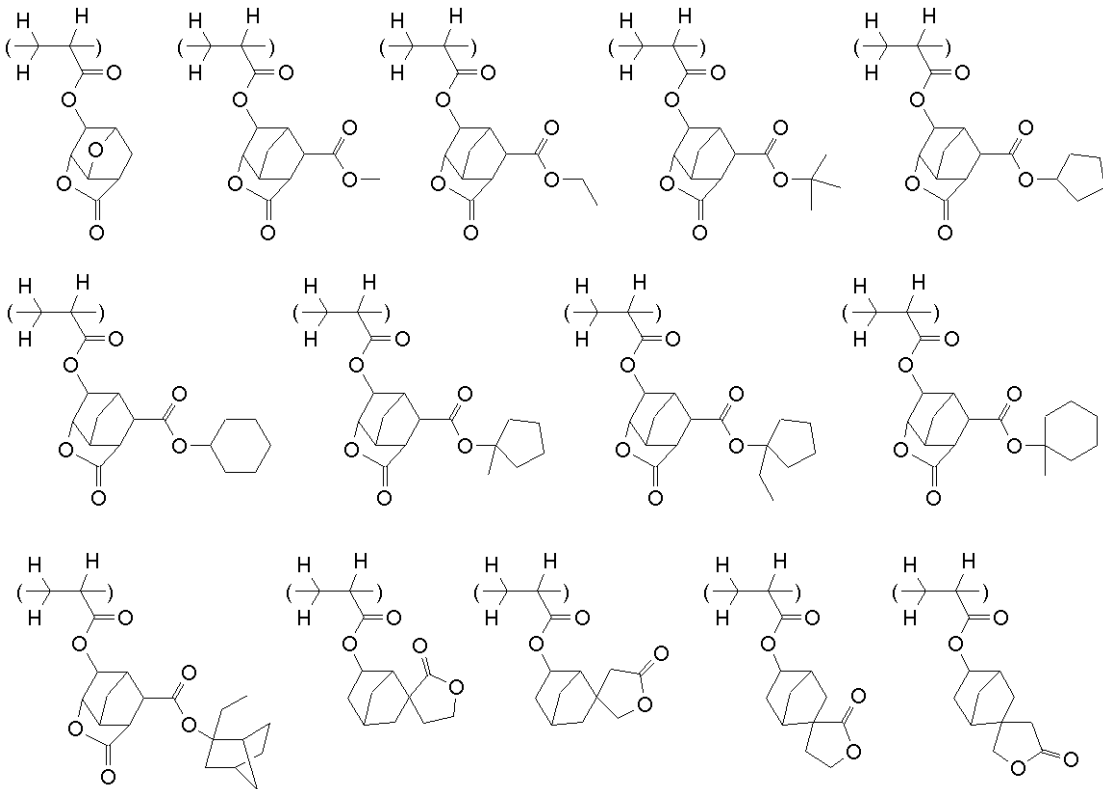
10

20

30

40

【化 29】

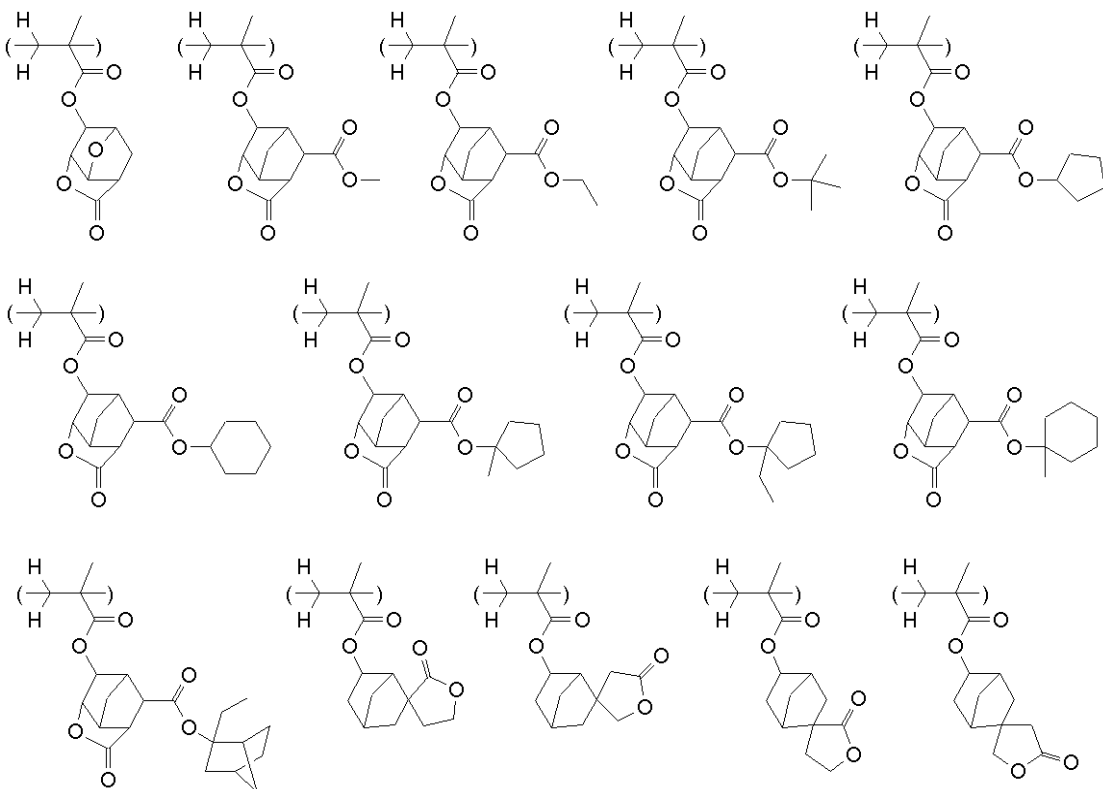


10

20

【0094】

【化 30】



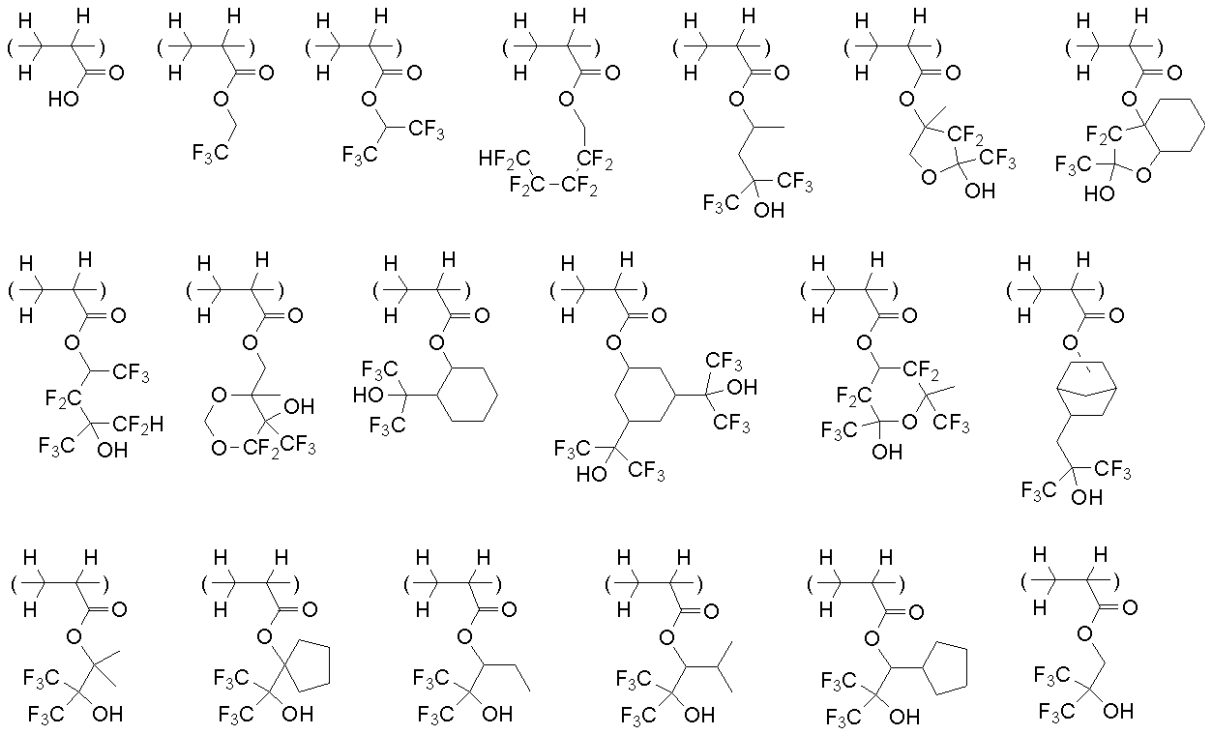
30

40

【0095】

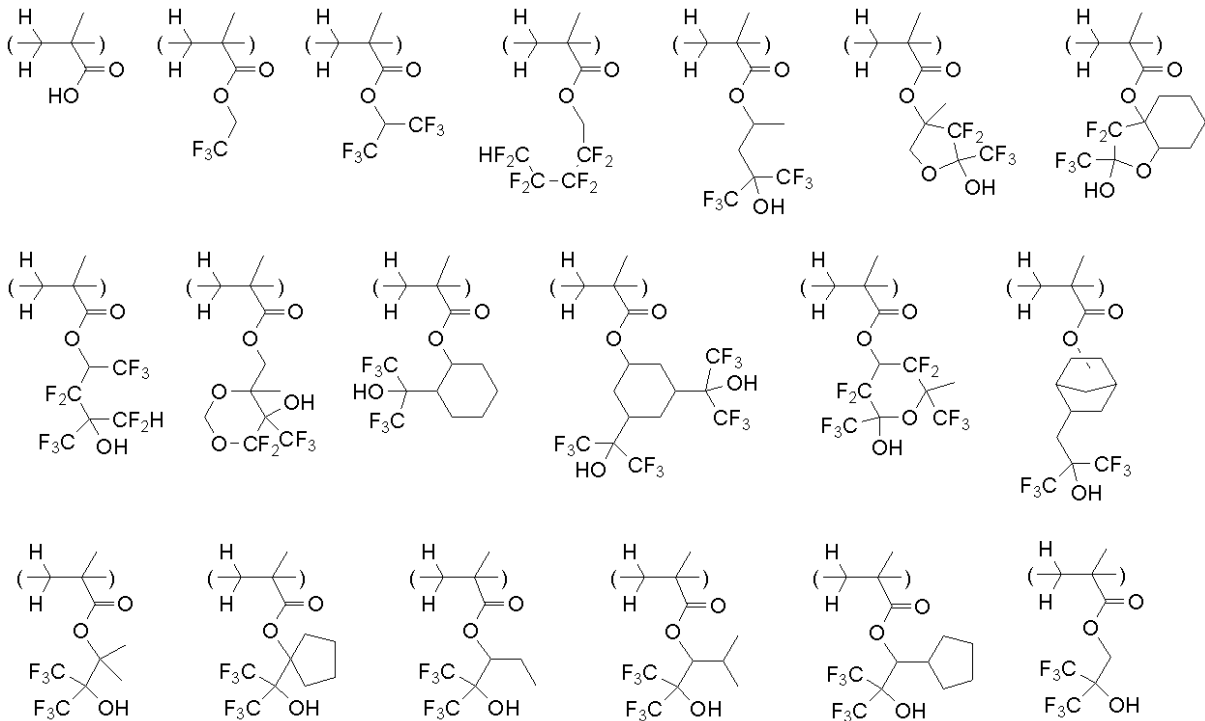
前記一般式(6)で表される繰り返し単位として具体的には以下のものである。

【化 3 1】



【 0 0 9 6 】

【化 3 2】



【 0 0 9 7 】

本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物は、上記以外の炭素 - 炭素二重結合を含有する単量体から得られる繰り返し単位、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデセン誘導体などの環状オレフィン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体から得られる繰り返し単位を含んでいてもよい。

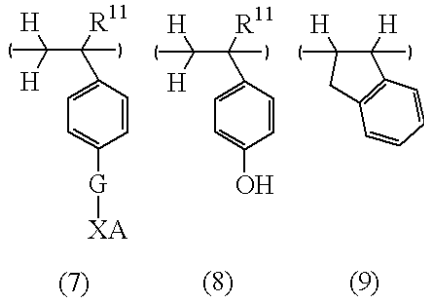
【 0 0 9 8 】

なお、本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物は、A r F 露光以外のリソグラフィ、例えばK r F リソグラフィ、電子線リソグラフィ、E U V リソグラフィなどにも適用が可能である。

【0099】

この場合、本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物は、下記一般式(7)~(9)で表される繰り返し単位のいずれか1種以上を含有することができ、更に上述した一般式(3)~(6)で示される繰り返し単位のいずれか1種以上を含有していてもよい。

【化33】



10

(式中、R¹¹、X A は上記と同様である。G は酸素原子又はカルボキシル基(-C(=O)O-)を示す。)

【0100】

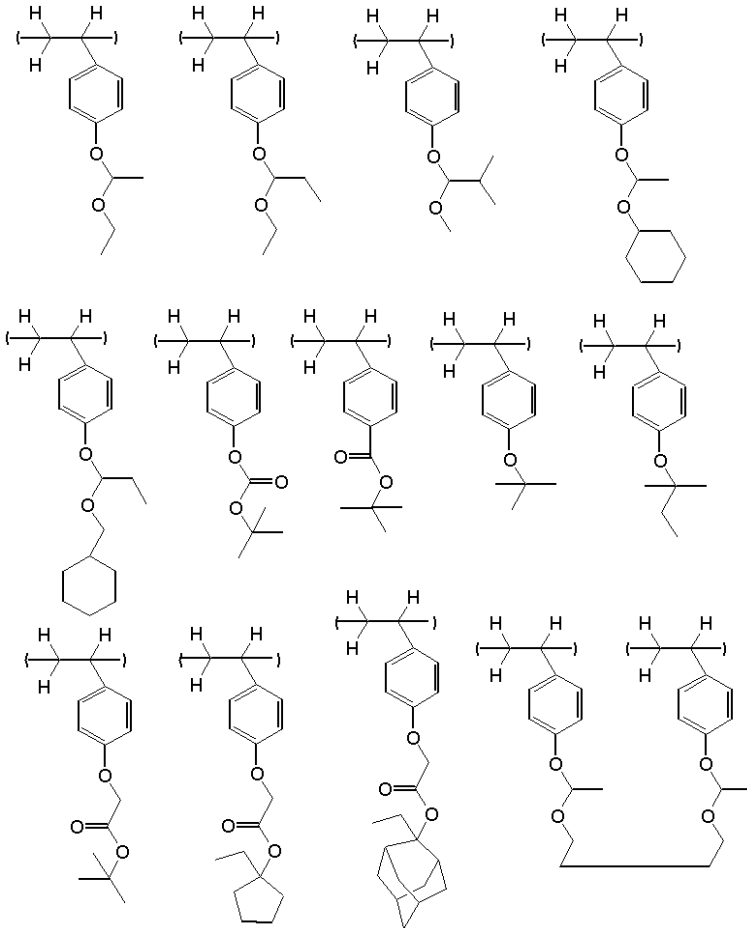
上記一般式(7)で示される繰り返し単位を含有する重合体は、酸の作用で分解してフェノール性水酸基及び/又はカルボン酸を発生し、アルカリ可溶性となる重合体を与える。酸不安定基X Aとしては種々用いることができるが、具体的には上述した一般式(L1)~(L4)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

20

【0101】

前記一般式(7)で表される繰り返し単位として具体的には下記のを例示できるが、これらに限定されない。

【化 3 4】



10

20

【0102】

更に、上記一般式(7)～(9)で示される繰り返し単位のいずれか1種に加えて上記一般式(3)～(6)で示される繰り返し単位の中で、特に上記一般式(3)で示される繰り返し単位を含有するものを好ましく用いることができる。

【0103】

本発明のレジスト材料に用いられる上記一般式(7)～(9)で表される繰り返し単位のいずれか1種以上を含有する高分子化合物には、上記以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体から得られる繰り返し単位、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデセン誘導体、ノルボルナジエン類などの環状オレフィン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、スチレン、アセナフチレン、ビニルナフタレン、ヒドロキシビニルナフタレン、その他の単量体から得られる繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0104】

なお、本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物の重量平均分子量は、1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。分子量の測定方法はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)や光散乱法などが挙げられる。

【0105】

本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物において、各単量体から得られる各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲(モル%)とすることができるが、これに限定されるものではない。

【0106】

30

40

50

(I) 上記式(3)及び/又は(7)で示される構成単位の1種又は2種以上を1モル%を超え50モル%以下、好ましくは5~40モル%、より好ましくは10~30モル%含有し、(II) 上記式(4)~(6)、及び/又は(8)~(9)で示される構成単位の1種又は2種以上を50~99モル%、好ましくは60~95モル%、より好ましくは70~90モル%含有し、必要に応じ、(III) その他の単量体に基づく構成単位の1種又は2種以上を0~80モル%、好ましくは0~70モル%、より好ましくは0~50モル%含有することができる。

【0107】

本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物を製造する共重合反応は種々例示することができるが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合又は配位重合である。

10

【0108】

ラジカル重合反応の反応条件は、(ア) 溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ) 重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を用い、(ウ) 反応温度を0~100程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5~48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0109】

アニオン重合反応の反応条件は、(ア) 溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ) 重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ) 反応温度を-78~0程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5~48時間程度とし、(オ) 停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

20

【0110】

配位重合の反応条件は、(ア) 溶剤としてn-ヘプタン、トルエン等の炭化水素類を用い、(イ) 触媒としてチタン等の遷移金属とアルキルアルミニウムからなるチーグラ-ナッタ触媒、クロム及びニッケル化合物を金属酸化物に担持したフィリップス触媒、タングステン及びレニウム混合触媒に代表されるオレフィン-メタセシス混合触媒等を用い、(ウ) 反応温度を0~100程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5~48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

30

【0111】

また、上記重合方法により製造した高分子化合物の酸不安定基の一部あるいは全部を脱保護し、後述するネガ型材料に用いることができる。更には酸不安定基を脱保護した高分子化合物に再び酸不安定基を導入し、重合時に導入した酸不安定基とは異なる置換基を導入することもできる。

【0112】

例えば4-エトキシエトキシスチレンを上述のラジカル重合により高分子化合物とし、次いで酢酸、ピリジニウムトシレートなどによりエトキシエトキシ基を外し、ポリヒドロキシスチレンとのコポリマーとすることができる。これはネガ型レジスト材料のベース樹脂として用いることができる。また、上記コポリマーのヒドロキシスチレン単位をtert-ブチルジカーボネート、クロロ酢酸tert-ブチル、種々のビニルエーテルなどと反応させることにより重合時の酸不安定基(エトキシエトキシ基)とは異なる酸不安定基の導入をすることができる。

40

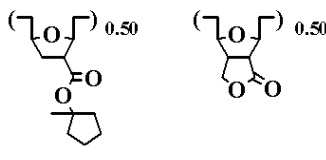
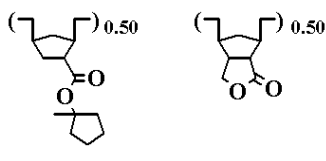
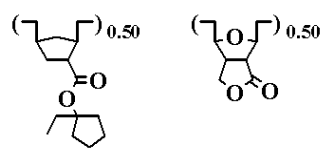
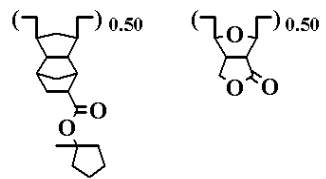
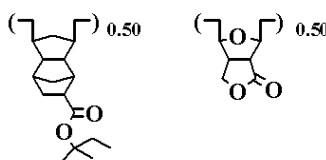
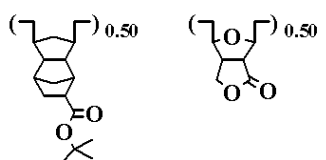
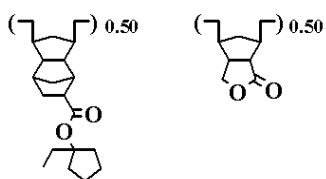
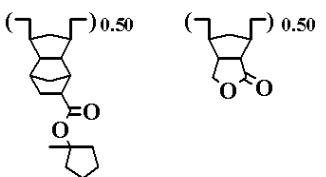
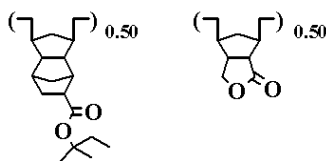
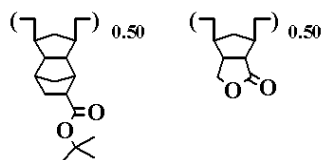
【0113】

また、開環メタセシス重合体の水素添加物の合成法は特開2003-66612号公報の実施例に具体的な記載がある。また、具体例としては以下の繰り返し単位を有するものを挙げることができるが、これに限定されない。

【0114】

50

【化 3 5】



【 0 1 1 5】

10

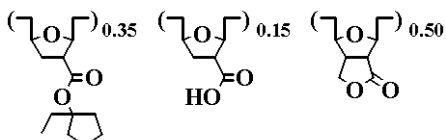
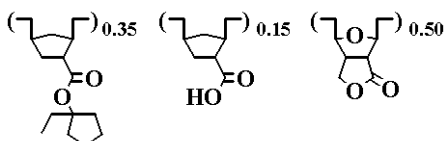
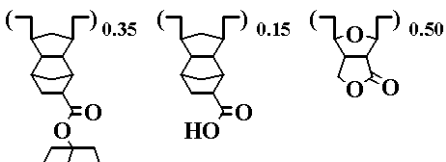
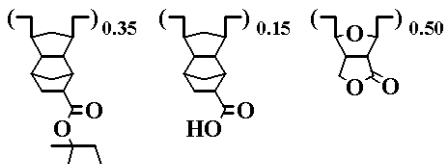
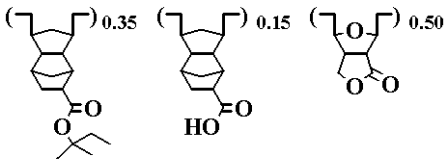
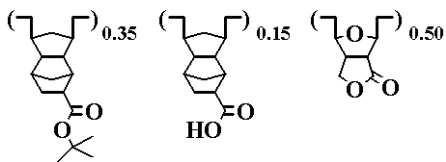
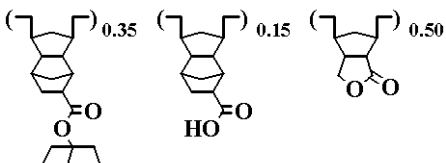
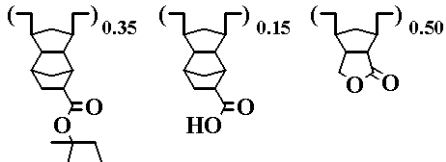
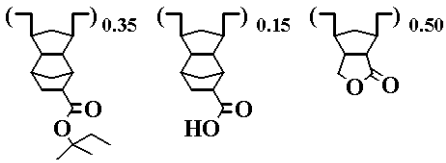
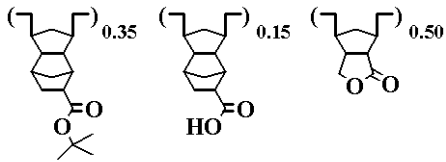
20

30

40

50

【化 3 6】



【 0 1 1 6】

10

20

30

40

50

なお、上記高分子化合物は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。

【0117】

(D)成分のクエンチャーは、光酸発生剤より発生する酸など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おり、このようなクエンチャーの配合により、レジスト感度の調整が容易となることに加え、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させることができる。

【0118】

このようなクエンチャーとしては、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、スルホン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、アミド誘導体、イミド誘導体、カーバメート誘導体、アンモニウム塩等が挙げられる。

10

【0119】

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

20

30

【0120】

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挙げられる。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、*N,N*-ビス(ヒドロキシエチル)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、ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2*H*-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

40

50

えはイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - tert - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリドン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、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нда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挙げられる。

10

20

【0121】

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)等が挙げられ、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、トリエタノールアミン、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挙げられる。

30

40

【0122】

アミド誘導体としては、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、ベンズアミド等が挙げられる。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が挙げられる。カーバメート誘導体としてはN - tert - ブトキシカルボニル - N, N - ジシクロヘキシルアミン、N - tert - ブトキシカルボニルベンゾイミダゾール、オキサゾリジノン等が挙げられる。アンモニウム塩類としては、ピリジニウム = p - トルエンスルホネート、トリエチルアンモニウム = p - トルエンスルホネート、トリオクチルアンモニウム = p - トルエンスルホネート、トリエチルア

50

ンモニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリオクチルアンモニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリエチルアンモニウム = カンファースルホネート、トリオクチルアンモニウム = カンファースルホネート、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラメチルアンモニウム = p - トルエンシルホネート、テトラブチルアンモニウム = p - トルエンシルホネート、ベンジルトリメチルアンモニウム = p - トルエンシルホネート、テトラメチルアンモニウム = カンファースルホネート、テトラブチルアンモニウム = カンファースルホネート、ベンジルトリメチルアンモニウム = カンファースルホネート、テトラメチルアンモニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、テトラブチルアンモニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、ベンジルトリメチルアンモニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、テトラメチルアンモニウム = アセテート、テトラブチルアンモニウム = アセテート、ベンジルトリメチルアンモニウム = アセテート、テトラメチルアンモニウム = ベンゾエート、テトラブチルアンモニウム = ベンゾエート、ベンジルトリメチルアンモニウム = ベンゾエート等が挙げられる。

10

【0123】

更に、下記一般式 (Am - 1) で示されるアミン化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。

20

【化37】



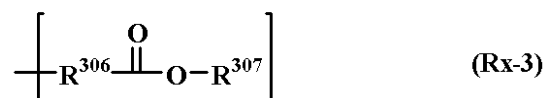
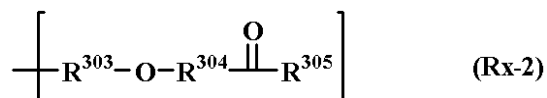
(式中、k は 1、2 又は 3 である。側鎖 Rx は同一でも異なっていてもよく、下記一般式 (Rx - 1) ~ (Rx - 3) で表すことができる。側鎖 Ry は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、Rx 同士が結合して環を形成してもよい。)

【0124】

【化38】



30



(式中、R³⁰¹、R³⁰³、R³⁰⁶ 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、R³⁰²、R³⁰⁵ は水素原子、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 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、エステル基又はラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。R³⁰⁴ は単結合、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁷ は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 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、エステル基又はラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。)

40

【0125】

上記一般式 (Am - 1) で示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

50

リス { 2 - (1 - エトキシプロポキシ) エチル } アミン、トリス [2 - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ } エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ [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 - パレリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2 - メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2 - (2 - オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2 - メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2 - エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (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]

10

20

30

40

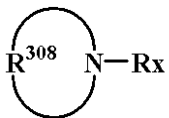
50

アミン、N - エチルビス [2 - (t e r t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - パレロラクトンが挙げられるがこれらに制限されない。

【 0 1 2 6 】

更に、下記一般式 (A m - 2) に示される環状構造を持つアミン化合物の 1 種あるいは 2 種以上を添加することもできる。

【 化 3 9 】



(Am-2)

(式中、R x は前述の通り、R ³⁰⁸ は炭素数 2 ~ 2 0 の直鎖状又は分岐状の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよいアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【 0 1 2 7 】

上記一般式 (A m - 2) で示される化合物として具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチルモルホリン、2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチルモルホリン、2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ } エチルモルホリン、2 - { 2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ } 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 - - パレロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - モルホリノエチル、ヘキサン酸 2 - モルホリノエチル、オクタン酸 2 - モルホリノエチル、デカン酸 2 - モルホリノエチル、ラウリン酸 2 - モルホリノエチル、ミリスチン酸 2 - モルホリノエチル、パルミチン酸 2 - モルホリノエチル、ステアリン酸 2 - モルホリノエチル、シクロヘキサンカルボン酸 2 - モルホリノエチル、アダマンタンカルボン酸 2 - モルホリノエチルが挙

10

20

30

40

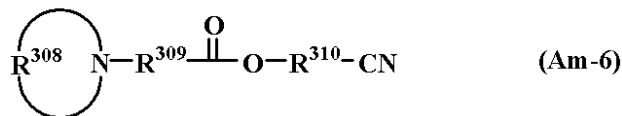
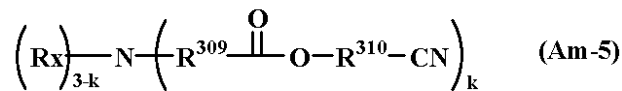
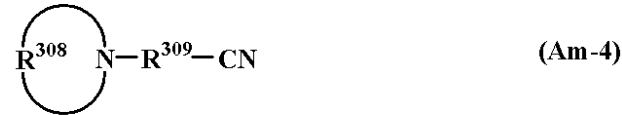
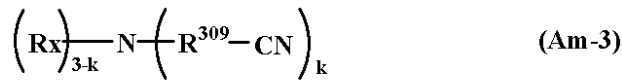
50

げられる。

【 0 1 2 8 】

更に、下記一般式 (Am-3) ~ (Am-6) で示されるシアノ基を含むアミン化合物を添加することができる。

【化 4 0】



(式中、R_x、R³⁰⁸、kは前述の式(Am-1)の通り、R³⁰⁹、R³¹⁰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。)

【 0 1 2 9 】

シアノ基を含むアミン化合物として具体的には、3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-

10

20

30

40

50

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) が挙げられる。

10

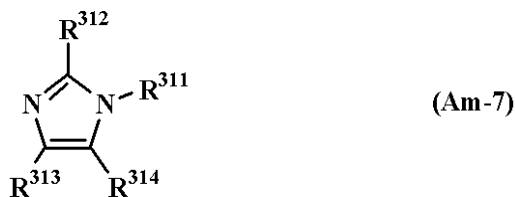
20

【 0 1 3 0 】

更に、下記一般式 (Am - 7) で示されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有するアミン化合物を添加することができる。

30

【 化 4 1 】



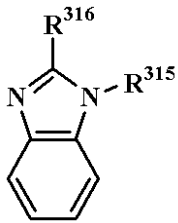
(式中、R³¹¹は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状、又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基のいずれかを 1 個あるいは複数個含む。R³¹²、R³¹³、R³¹⁴は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

40

【 0 1 3 1 】

更に、下記一般式 (Am - 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アミン化合物を添加することができる。

【化 4 2】



(Am-8)

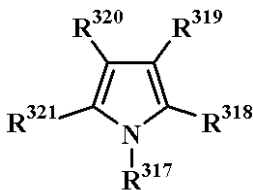
(式中、 R^{315} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基、シアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基のいずれかを一つ以上含んでいてもよい。 R^{316} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

10

【0132】

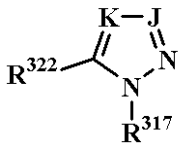
更に、下記一般式(Am-9)及び(Am-10)で示される極性官能基を有する含窒素複素環化合物を添加することができる。

【化 4 3】



(Am-9)

20



(Am-10)

(式中、Jは窒素原子又はC-R³²³である。Kは窒素原子又はC-R³²⁴である。 R^{317} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数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。 R^{318} 、 R^{319} 、 R^{320} 、 R^{321} 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 R^{318} と R^{319} 、 R^{320} と R^{321} はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共にベンゼン環、ナフタレン環あるいはピリジン環を形成してもよい。 R^{322} 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。 R^{323} 、 R^{324} 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。 R^{322} と R^{324} は結合してこれらが結合する炭素原子と共にベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。)

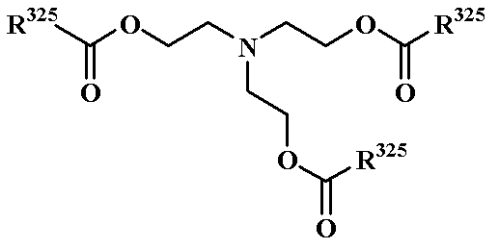
30

【0133】

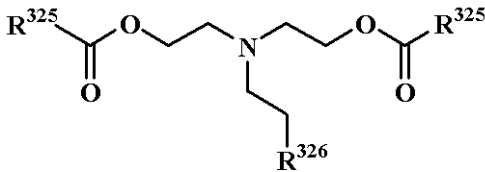
更に、下記一般式(Am-11)～(Am-14)で示される芳香族カルボン酸エステル構造を有するアミン化合物を添加することができる。

40

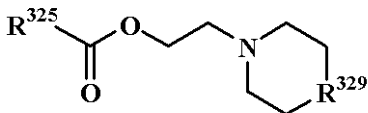
【化 4 4】



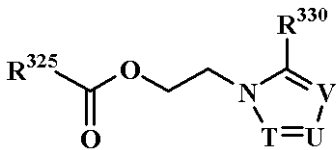
(Am-11)



(Am-12)



(Am-13)



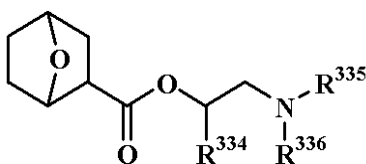
(Am-14)

(式中、 R^{325} 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^{326} は CO_2R^{327} 、 OR^{328} 又はシアノ基である。 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のアルキル基である。 R^{328} 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^{329} は単結合、メチレン基、エチレン基、硫黄原子又は $-O(CH_2CH_2O)_h-$ 基である。 $h=0, 1, 2, 3$ 又は4である。 R^{330} は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基である。Tは窒素原子又は CR^{331} である。Uは窒素原子又は CR^{332} である。Vは窒素原子又は CR^{333} である。 R^{331} 、 R^{332} 、 R^{333} 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^{331} と R^{332} 又は R^{332} と R^{333} が結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数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。)

【0134】

更に、下記一般式(Am-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アミン化合物を添加することができる。

【化 4 5】



(Am-15)

(式中、 R^{334} 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^{335} 及び R^{336} はそれぞれ独立に、エーテル、カルボニル、エステル、アルコール、スルフィド、ニトリル、アミン、イミン、アミドなどの極性官能基を一つ又は複数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、炭素数7～20の

10

20

30

40

50

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。R³³⁵とR³³⁶は互いに結合してこれらが結合する窒素原子と共に炭素数2~20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成してもよい。)

【0135】

なお、これらクエンチャーは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、配合量は、ベース樹脂100部に対し0.001~2部、特に0.01~1部が好ましい。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0136】

また、本発明の式(1a)の光酸発生剤以外に、(E)成分の光酸発生剤を添加する場合は、紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線等の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かまわない。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-スルホニルオキシジカルボキシイミド、O-アリ-ルスルホニルオキシム、O-アルキルスルホニルオキシム等の光酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0137】

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、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、トリス(フェニルメチル)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-オキソプロピルチアシクロペンタニウム、2-オキソブチルチアシクロペンタニウム、2-オキソ-3,3-ジメチルブチルチアシクロペンタニウム、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ホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)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-

10

20

30

40

50

(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-2-スルホネート、4-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、5-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、8-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-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、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[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(4-tert-ブチルベンゾイルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-トシルオキシプロパンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1-(3-ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1-(ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネート、4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメ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、パーフルオロ(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。

【0138】

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、ヨードニウムカチオンとしては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が挙げられ、スルホネートとしてはトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)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-(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-2-スルホネート、4-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、5-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、8-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-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

10

20

30

40

50

ート、メタンスルホネート、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[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ - 3 - エン - 8 - イル)エタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビパロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサ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 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ[b]フラン - 6 - イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメ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、パーフルオロ(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。

【0139】

N - スルホニルオキシジカルボ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キシイミド、フタル酸イミド、シクロヘキサニルジカルボキシイミド、5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、7 - オキサビシクロ[2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボキシ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、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサニルホネート、パーフルオロ(4 - エチルシクロヘキサニル)スルホネート、ヘプタデカフルオロオクタニルホネート、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 - (p - トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6 - (p - トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン - 2 - スルホネート、4 - (p - トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン - 1 - スルホネート、5 - (p - トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン - 1 - スルホネート、8 - (p - トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン - 1 - 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、オクタニルホネート、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、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[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ - 3 - エン - 8 - イル)エタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビパロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサニルカルボニル

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 - (1 - 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 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメ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。

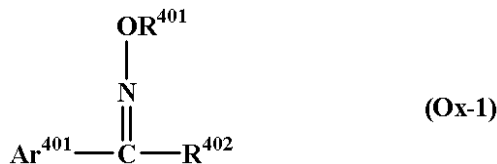
10

【0140】

O - アリールスルホニルオキシム化合物あるいはO - アルキルスルホニルオキシム化合物 (オキシムスルホネート) 型光酸発生剤としてはトリフルオロメチル基のような電子吸引基で化合物の安定性を増した下記式 (Ox-1) で示されるオキシムスルホネートが挙げられる。

20

【化46】



(上記式中、 R^{401} 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又はハロベンゼンスルホニル基を表す。 R^{402} は炭素数1~11のハロアルキル基を表す。 Ar^{401} 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。)

30

【0141】

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 - ビフェニル、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 - ビフェニル、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 - ビフェニル等が挙げられ、更に上記骨格に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 - (1 - 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

40

50

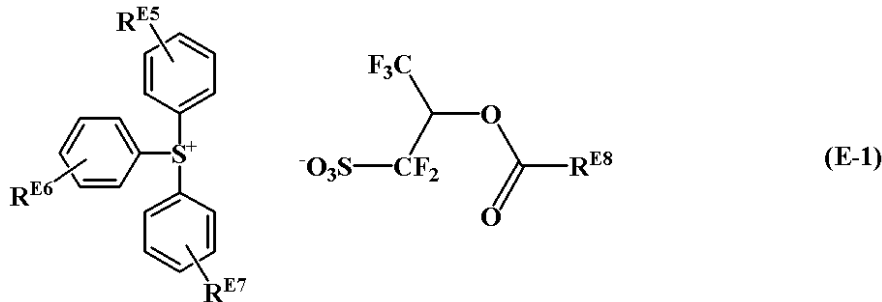
ロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートを置換した化合物が挙げられる。

【0142】

中でもより好ましく用いられるのは下記一般式 (E - 1) で示される酸発生剤である。

10

【化47】



(E-1)

【0143】

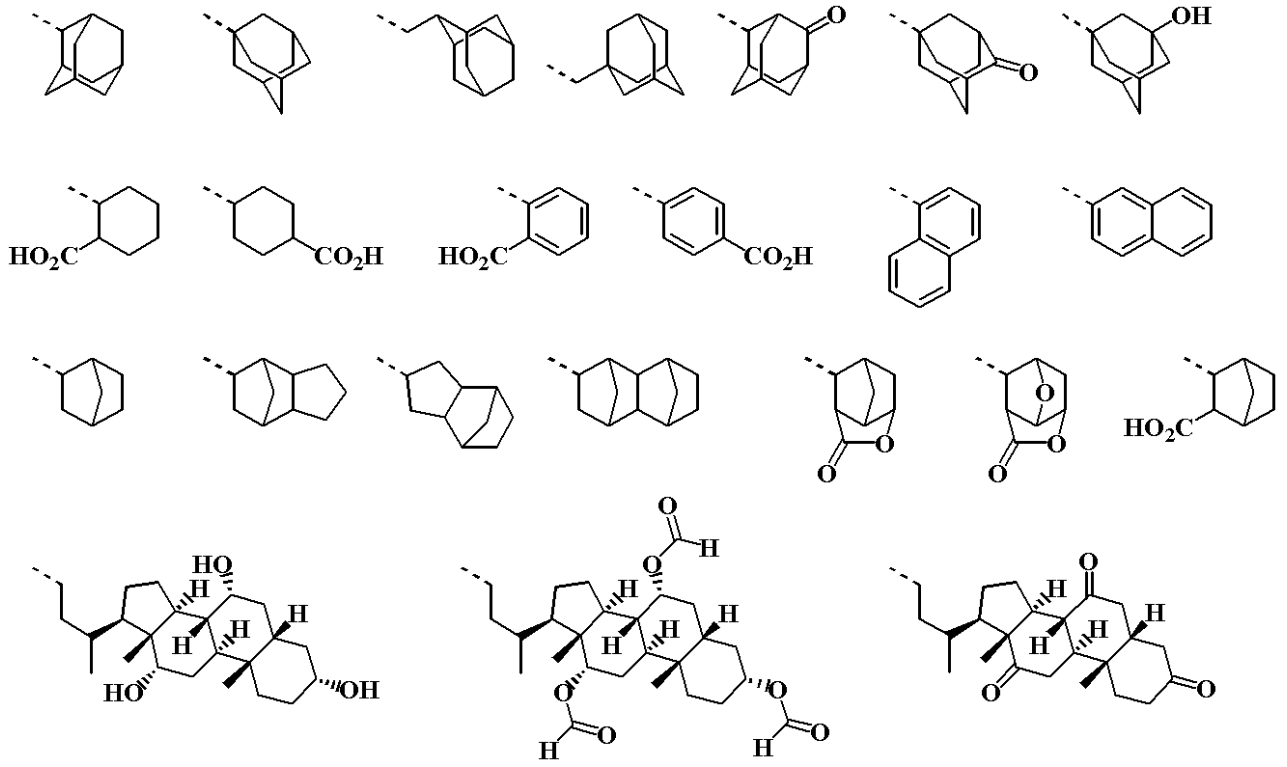
20

ここで、式中、 R^{E5} 、 R^{E6} 、 R^{E7} はそれぞれ独立に水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基として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、及びこれらの基の任意の炭素 - 炭素結合間に - O -、- S -、- SO -、- SO₂ -、- NH -、- C (= O) -、- C (= O) O -、- C (= O) NH - 等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が - OH、- NH₂、- CHO、- CO₂H等の官能基に置換された基を例示

30

【0144】

【化 4 8】



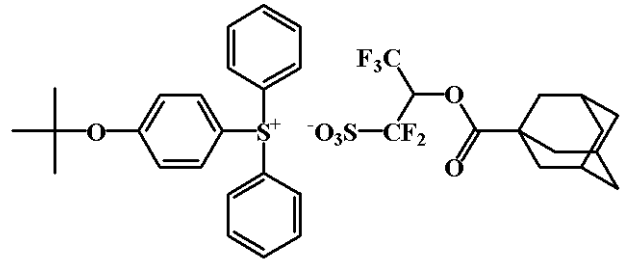
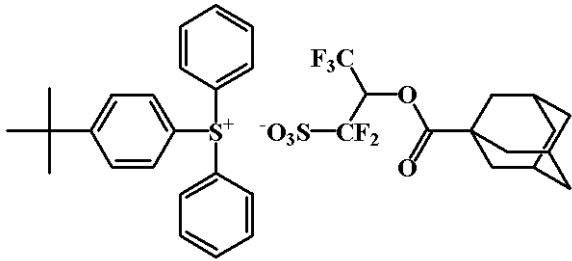
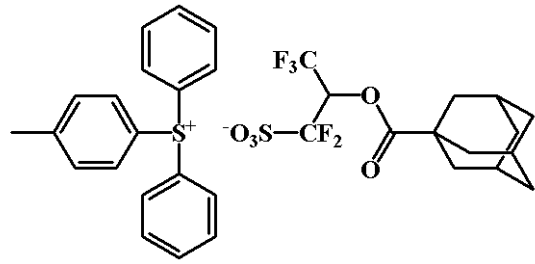
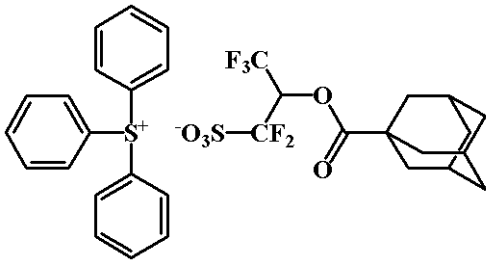
10

20

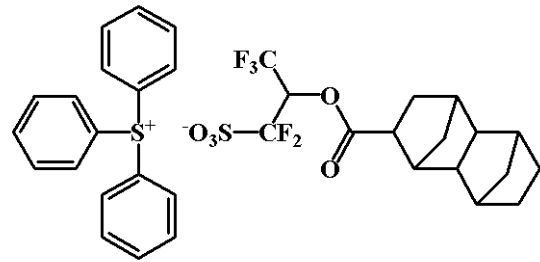
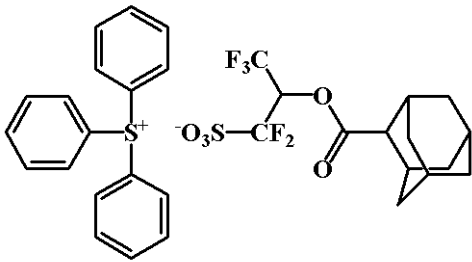
【 0 1 4 5】

より具体的には、以下のものが例示できる。

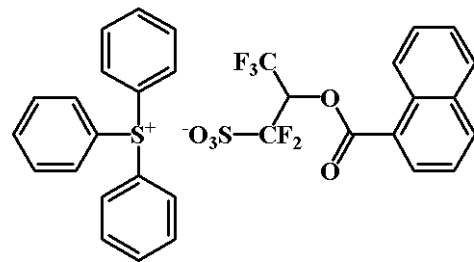
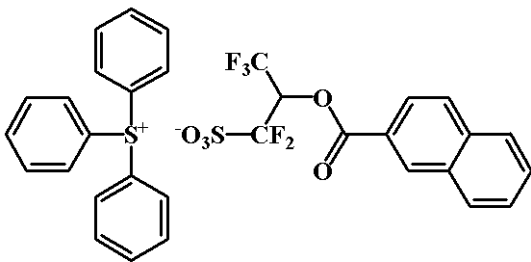
【化 4 9】



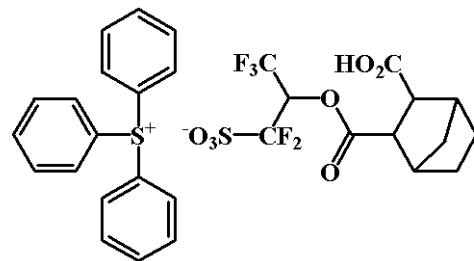
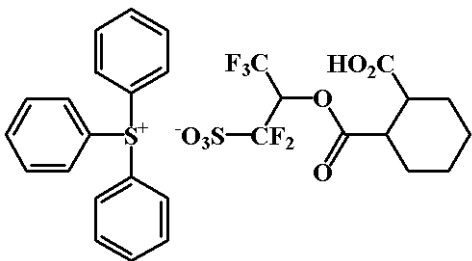
10



20



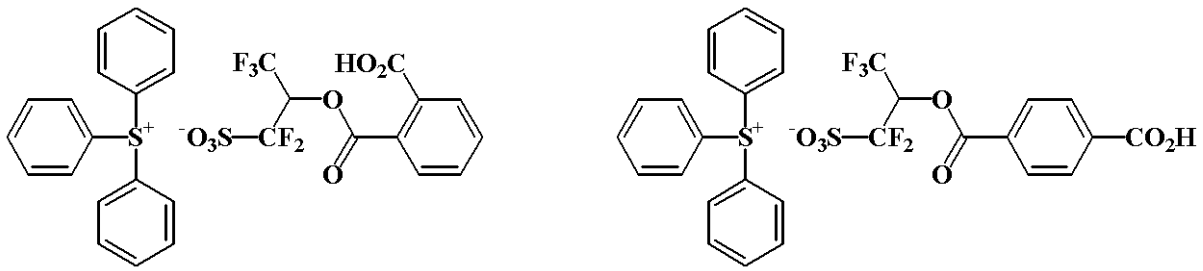
30



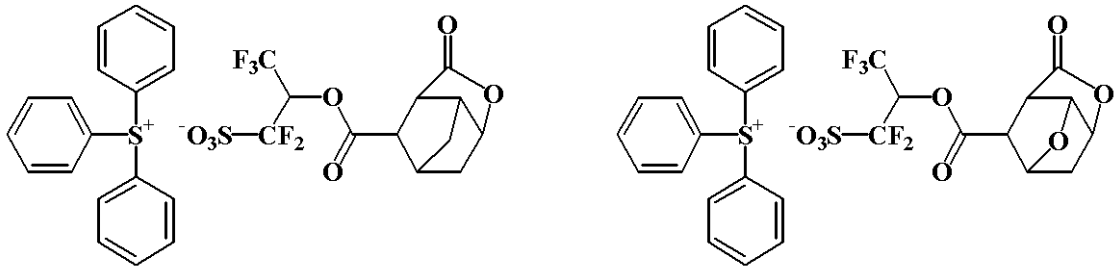
40

【 0 1 4 6 】

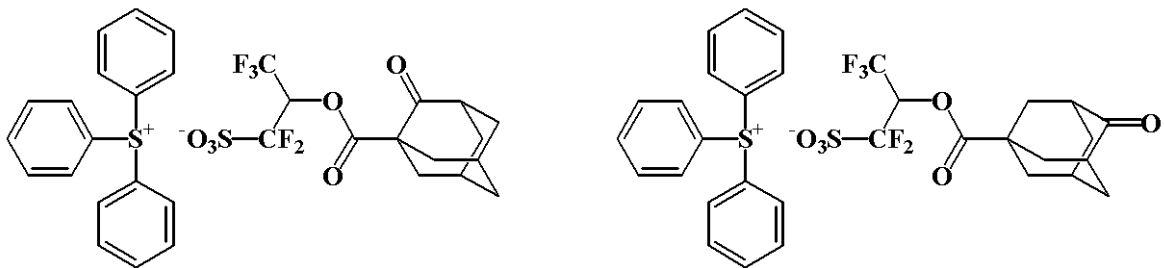
【化50】



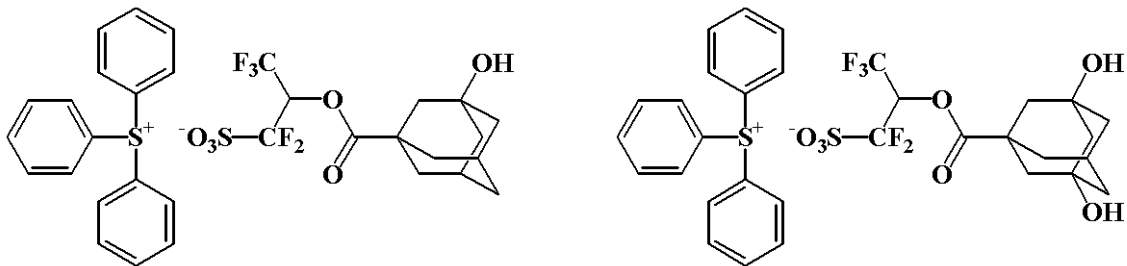
10



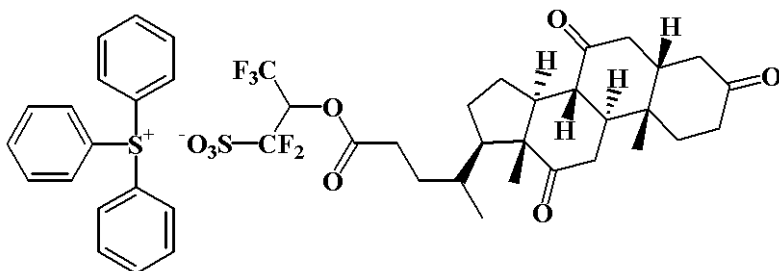
20



30



40



【0147】

本発明の化学増幅型レジスト材料における（E）成分として添加する光酸発生剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲であればいずれでもよいが、レジスト材料中のベース樹脂100部に対し0.1～10部、好ましくは0.1～5部である。（E）成分の光酸発生剤の割合が多すぎる場合には、解像性の劣化や、現像/レジスト剥離時の異物の問題が起きる可能性がある。上記（E）成分の光酸発生剤は、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

50

レジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0148】

なお、光酸発生剤を2種以上混合して用い、一方の光酸発生剤がいわゆる弱酸を発生するオニウム塩である場合、酸拡散制御の機能を持たせることもできる。即ち、強酸（例えばフッ素置換されたスルホン酸）を発生する光酸発生剤と弱酸（例えばフッ素置換されていないスルホン酸もしくはカルボン酸）を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、高エネルギー線照射により光酸発生剤から生じた強酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると塩交換により弱酸を放出し強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

10

ここで強酸を発生する光酸発生剤がオニウム塩である場合には上記のように高エネルギー線照射により生じた強酸が弱酸に交換することはできるが、高エネルギー線照射により生じた弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはできない。これらはオニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成し易いとの現象に起因する。

【0149】

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)

20

【0150】

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-ジオキサ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。

【0151】

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部に対し2部以下、好ましくは1部以下である。添加量が多すぎる場合は拡散の制御が難しく、解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こる。

30

【0152】

(F)成分である有機酸誘導体の例としては、特に限定されるものではないが、具体的にフェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジプロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等が挙げられ、中でもサリチル酸、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

40

【0153】

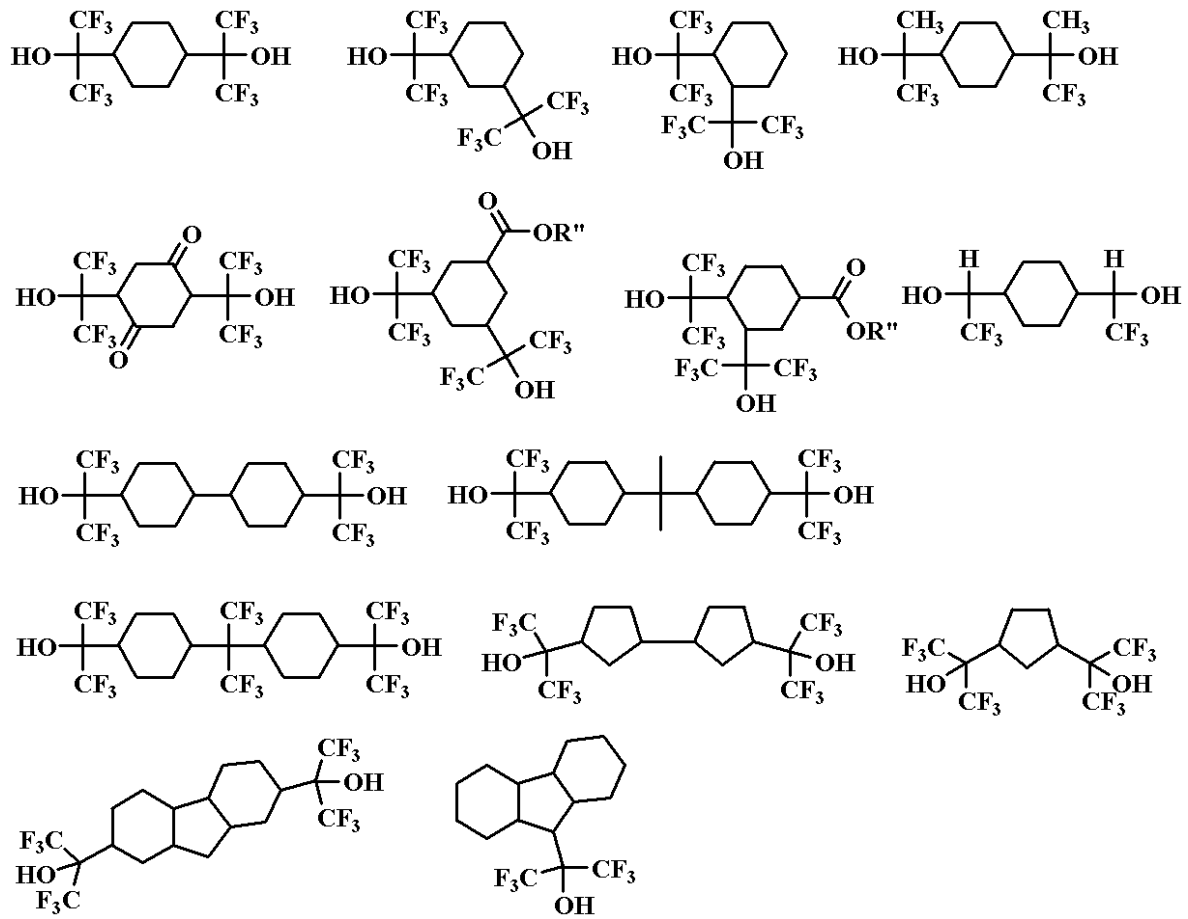
また、フッ素置換アルコールとしては、アルコールの位以外がフッ素により置換された化合物を用いることができ、特に限定されるものではないが、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール末端を有する化合物が望ましい。具体的には下記の

50

化合物を例示することができる。

【 0 1 5 4 】

【 化 5 1 】

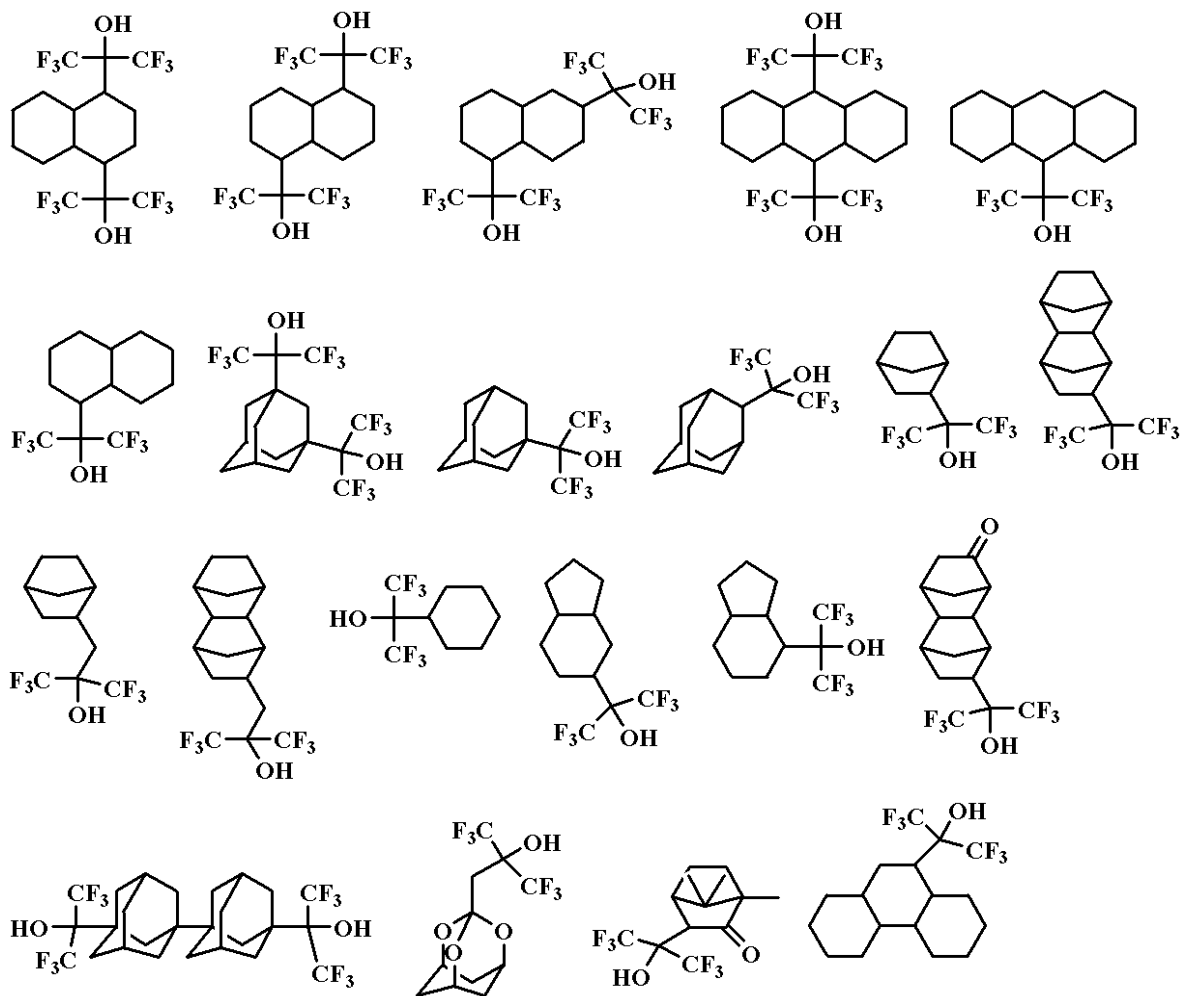


10

20

【 0 1 5 5 】

【化 5 2】

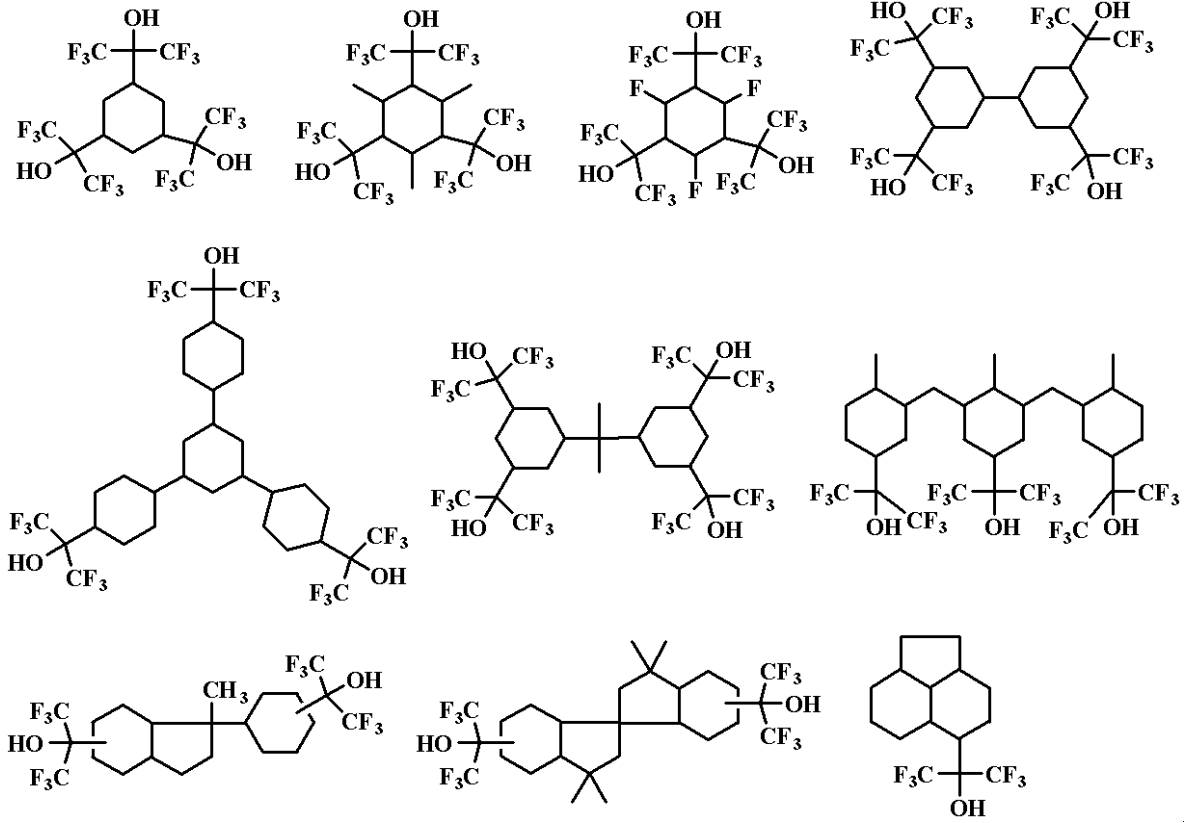


10

20

【 0 1 5 6 】

【化 5 3】

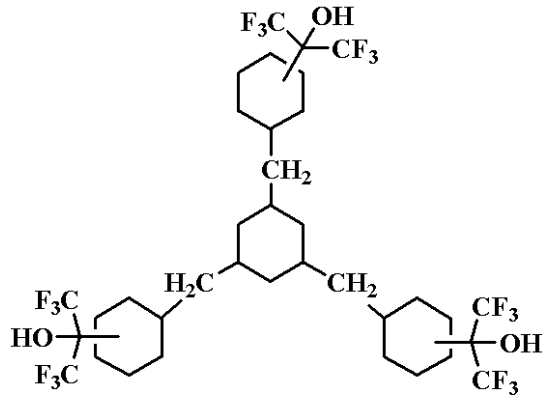
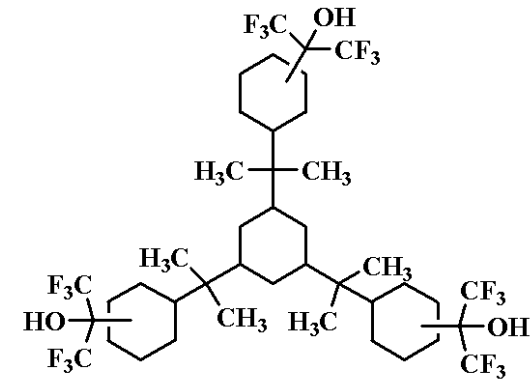


10

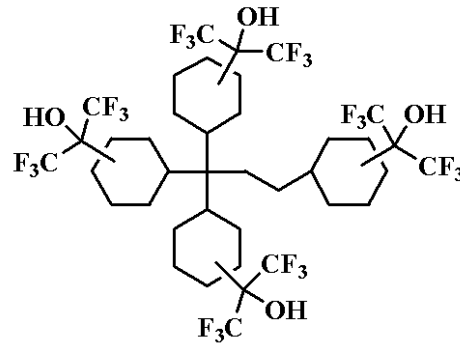
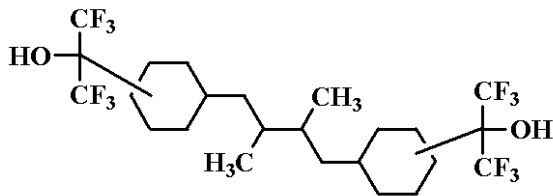
20

【 0 1 5 7】

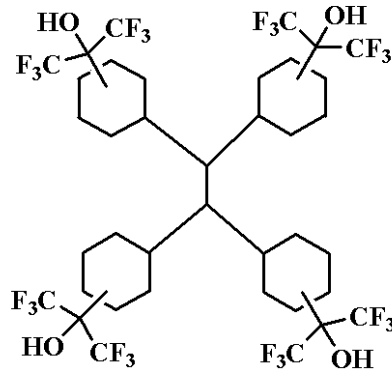
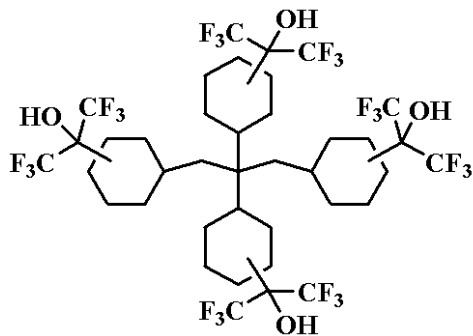
【化 5 4】



10



20



30

【 0 1 5 8 】

但し、上記式中 R ” は、上述のベース樹脂において説明を行った式 (L 1) ~ (L 4) で示される炭素数 2 ~ 3 0 のアセタール基、炭素数 4 ~ 3 0 の三級アルキル基等である。

【 0 1 5 9 】

本発明の化学増幅型レジスト材料中の (F) 成分の有機酸誘導体あるいはフッ素置換アルコールの添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂 1 0 0 部に対し 5 部以下、好ましくは 1 部以下である。添加量が 5 部より多い場合は、解像性を劣化させる可能性がある。なお、レジスト中の組成の組み合わせによりこの有機酸誘導体等は添加しなくてもよい。

40

【 0 1 6 0 】

(G) 成分の酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する重量平均分子量 3 , 0 0 0 以下の化合物 (溶解阻止剤) としては、 2 , 5 0 0 以下の低分子量のフェノールあるいはカルボン酸誘導体、フッ素置換アルコールのヒドロキシル基の水素原子の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を添加することができる。

【 0 1 6 1 】

重量平均分子量 2 , 5 0 0 以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノール A、ビスフェノール H、ビスフェノール S、 4 , 4 - ビス (4 ' - ヒドロキシ

50

定基を置換する前のベース樹脂を用いることが好適である。

【0165】

例えば、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-ヒドロキシスチレン)、ポリ(4-ヒドロキシ-2-メチルスチレン)、ポリ(4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)、ポリ(-メチル-p-ヒドロキシスチレン)、部分水素加(p-ヒドロキシスチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン- -メチル-p-ヒドロキシスチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン- -メチルスチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、(アクリル酸-メチルアクリレート)コポリマー、(メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、(アクリル酸-マレイミド)コポリマー、(メタクリル酸-マレイミド)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド)コポリマー、(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド)コポリマー等が挙げられるがこれらの組み合わせに限定されるものではない。

10

【0166】

また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基やエッチング耐性向上のための置換基、特に未露光部、低露光部のアルカリ現像液への溶解速度が高すぎないように制御するため酸やアルカリに比較的安定な置換基を導入することが好ましい。置換基の例として、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキソラニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、酸分解性の置換基、例えばtert-ブトキシカルボニル基や、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等の比較的酸分解しにくい置換基を導入することができる。

20

30

【0167】

本発明のレジスト材料中における上記(C')成分の樹脂の添加量としては任意であるが、レジスト材料中の全固形分100部に対し65~99部、好ましくは65~98部である。

【0168】

また、(H)成分の酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料の酸架橋剤として好適に用いられる。例えばN,N,N',N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び未置換ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1,3,5,7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1,3,5,7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1,3,5,7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2,6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2,6-ジヒドロキシメチルフェノール、2,2',6

40

50

、6'-テトラヒドロキシメチル-ビスフェノールA及び1,4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N,N,N',N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

【0169】

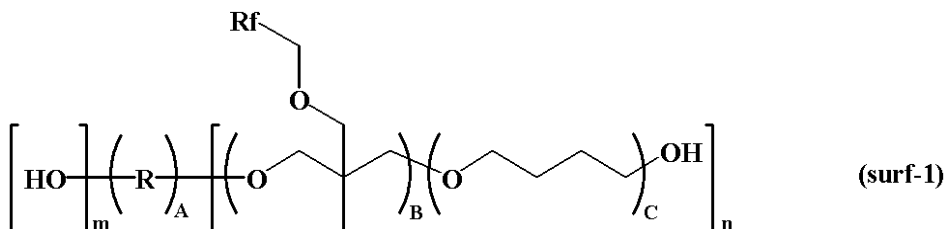
本発明の化学増幅型レジスト材料中の(H)成分の酸架橋剤の添加量は任意であるが、レジスト材料中のベース樹脂100部に対し1~20部、好ましくは5~15部である。これら架橋剤は単独でも2種以上を併用してもよい。

【0170】

本発明の化学増幅型レジスト材料中には界面活性剤(S)成分を添加することができる。界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352((株)ジェムコ製)、メガファックF171, F172, F173, R08, R30, R90, R94(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-430, FC-431, FC-4430, FC-4432(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, S-386, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40(旭硝子(株)製)、サーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフーNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)が挙げられ、また、下記構造式(surf-1)の部分フッ素化オキセタン開環重合物系の界面活性剤も好ましく用いられる。

【0171】

【化55】



ここで、R、Rf、A、B、C、m、nは、上述の界面活性剤以外の記載に拘わらず、上記式(surf-1)のみに適用される。Rは2~4価の炭素数2~5の脂肪族基を示し、具体的には2価のものとしてエチレン、1,4-ブチレン、1,2-プロピレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,5-ペンチレンが挙げられ、3又は4価のものとしては下記のもの挙げられる。

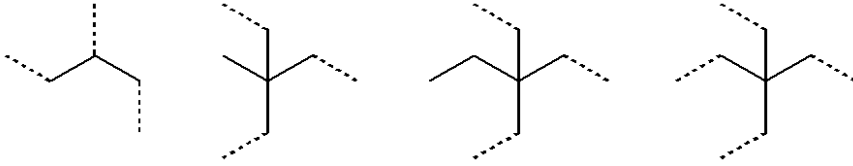
10

20

30

40

【化56】



(式中、破線は結合手を示し、それぞれグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールから派生した部分構造である。)

【0172】

これらの中で好ましく用いられるのは、1,4-ブチレン又は2,2-ジメチル-1,3-プロピレンである。R^fはトリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基を示し、好ましくはトリフルオロメチル基である。mは0~3の整数、nは1~4の整数であり、nとmの和はRの価数を示し、2~4の整数である。Aは1、Bは2~25の整数、Cは0~10の整数を示す。好ましくはBは4~20の整数、Cは0~1の整数を示す。また、上記構造の各構成単位はその並びを規定したものではなくブロック的にもランダム的に結合してもよい。部分フッ素化オキセタン開環重合物の界面活性剤の製造に関しては米国特許第5650483号明細書などに詳しい。

【0173】

上記界面活性剤の中でもFC-4430, サーフロンS-381, サーフィノールE1004, KH-20, KH-30、及び上記構造式にて示したオキセタン開環重合物が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0174】

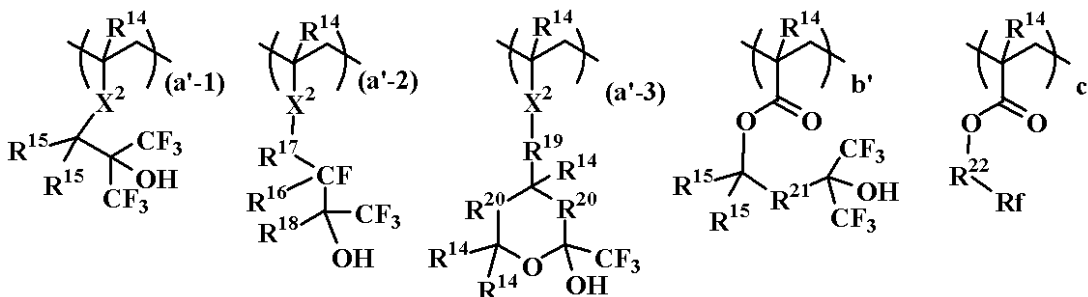
本発明の化学増幅型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対し2部以下、好ましくは1部以下である。

【0175】

本発明のレジスト材料には、水を用いた液浸露光において特にレジスト保護膜を用いない場合、スピコート後のレジスト表面に配向することによって水のしみ込みやリーチングを低減させる機能を有する界面活性剤を添加することができる。この界面活性剤は高分子型の界面活性剤であり、水に溶解せずアルカリ現像液に溶解する性質であり、特に撥水性が高く滑水性を向上させるものが好ましい。このような高分子型の界面活性剤は下記に示すことができる。

【0176】

【化57】



(式中、R¹⁴はそれぞれ同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、R¹⁵はそれぞれ同一でも異なってもよく水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基を示し、同一単量体内のR¹⁵はそれぞれ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もよく、その場合、合計して炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。R¹⁶はフッ素原子、水素原子、R¹⁷と結合して炭素数の和が3~10の環を形成してもよい。

R¹⁷は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

R¹⁸は1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、R¹⁷とR¹⁸が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、炭素数の総和が2~12の三価の有機基を表す。

R¹⁹は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基、R²⁰は同一でも異なってもよく単結合又は-O-、-CR¹⁴R¹⁴-である。

R²¹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、同一単量体内のR¹⁵と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もよい。

R²²は1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基を示し、R^fは炭素数3~6の直鎖のパーフルオロアルキル基、又は3H-パーフルオロプロピル基、4H-パーフルオロブチル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基を示す。

X²はそれぞれ同一でも異なってもよく-C(=O)-O-、-O-、又は-C(=O)-R²³-C(=O)-O-であり、R²³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る。

0 < (a' - 1) < 1、0 < (a' - 2) < 1、0 < (a' - 3) < 1、0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) < 1、0 < b' < 1、0 < c' < 1であり、0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) + b' + c' < 1である。))

【0177】

上記高分子型の界面活性剤の添加量は、レジストのベースポリマー100部に対して0.001~20部、好ましくは0.01~10部の範囲である。これらは特開2007-297590号公報に詳しい。

【0178】

更に、本発明の化学増幅型レジスト材料には紫外線吸収剤を配合することができる。特に限定されるわけではないが、特開平11-190904号公報記載のものを用いることができ、好ましくはビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロフラニル等を挙げることができる。

【0179】

上記紫外線吸収剤の配合量は、レジスト材料の種類により添加しても添加されなくてもよいが、添加する場合にはベース樹脂100部に対し0~10部、より好ましくは0.5~10部、更に好ましくは1~5部である。

【0180】

本発明の化学増幅型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、例えば集積回路製造用の基板(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)、あるいはマスク回路製造用の基板(Cr, CrO, CrON, MoSi等)上にスピコート、口

10

20

30

40

50

ールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0 μm となるように塗布し、ホットプレート上で60~150、1~10分間、好ましくは80~140、1~5分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。

【0181】

この中で更に好ましい光源としては、エキシマレーザー、特にKrFエキシマレーザーや245~255nmの遠紫外線、ArFエキシマレーザーが挙げられる。露光量は1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60~150で1~5分間、好ましくは80~140で1~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。

更に、0.1~5質量%、好ましくは2~3質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。

【0182】

なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線、157nmの真空紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトン放射線による微細パターンニングに最適である。なお、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

本発明においては、特に露光時に波長193nmのArFエキシマレーザーを用い、基板と投影レンズの間に水、グリセリン、エチレングリコールなどの液体を挿入する液浸リソグラフィ法が好適に採用される。

【実施例】

【0183】

以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0184】

[合成例1] トリフェニルスルホニウムクロリドの合成

ジフェニルスルホキシド40g(0.2mol)をジクロロメタン400gに溶解させ、氷冷下撹拌した。トリメチルシリルクロリド65g(0.6mol)を20を超えない温度で滴下し、更にこの温度で30分間熟成を行った。次いで、金属マグネシウム14.6g(0.6mol)とクロロベンゼン67.5g(0.6mol)、テトラヒドロフラン(THF)168gから別途調製したGrignard試薬を20を超えない温度で滴下した。反応の熟成を1時間行った後、20を超えない温度で水50gを加えて反応を停止し、更に水150gと12規定塩酸10gとジエチルエーテル200gを加えた。

水層を分取し、ジエチルエーテル100gで洗浄し、トリフェニルスルホニウムクロリド水溶液を得た。これは、これ以上の単離操作をせず水溶液のまま次の反応に用いた。

【0185】

[合成例2] 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムプロミドの合成

合成例1のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブチルプロモベンゼンを用い、抽出の際の水の量を増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。

【0186】

[合成例3] 4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム塩化物の合成

合成例1のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブトキシクロロベンゼンを、溶剤にトリエチルアミンを5質量%含むジクロロメタン溶剤を用い、抽出の際の水の量を増やす以外は合成例1と同様にして目的物を得た。

【0187】

[合成例4] トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムクロリドの合成

合成例 1 のジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-メチルフェニル)スルホキシドを用い、クロロベンゼンの代わりに4-クロロトルエンを用い、抽出の際の水の量を増やす以外は合成例 1 と同様にして目的物を得た。

【0188】

[合成例 5] トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムブロミドの合成

合成例 1 のジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシドを、クロロベンゼンの代わりに4-tert-ブチルプロモベンゼンを用い、抽出の際の水の量を増やす以外は合成例 1 と同様にして目的物を得た。

【0189】

[合成例 6] ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロジェンスルフェートの合成

10

tert-ブチルベンゼン 84 g (0.5 モル)、ヨウ素酸カリウム 53 g (0.25 モル)、無水酢酸 50 g の混合物を氷冷下撹拌し、無水酢酸 35 g と濃硫酸 95 g の混合物を 30 を超えない温度で滴下した。次いで室温で 3 時間熟成を行い、再度氷冷して水 250 g を滴下し、反応を停止した。この反応液をジクロロメタン 400 g を用いて抽出し、有機層に亜硫酸水素ナトリウム 6 g を加えて脱色した。更にこの有機層を水 250 g で洗浄することを 3 回繰り返した。洗浄した有機層を減圧濃縮することで、目的の粗生成物を得た。これ以上の精製はせずこのまま次の反応に用いた。

【0190】

[合成例 7] フェナシルテトラヒドロチオフフェニウムブロミドの合成

20

フェナシルブロミド 88.2 g (0.44 モル)、テトラヒドロチオフエン 39.1 g (0.44 モル) をニトロメタン 220 g に溶解し、室温で 4 時間撹拌を行った。反応液に水 800 g とジエチルエーテル 400 g を加え、分離した水層を分取し、目的のフェナシルテトラヒドロチオフフェニウムブロミド水溶液を得た。

【0191】

[合成例 8] ジメチルフェニルスルホニウム硫酸塩の合成

チオアニソール 6.2 g (0.05 モル) とジメチル硫酸 6.9 g (0.055 モル) を室温で 12 時間撹拌した。反応液に水 100 g とジエチルエーテル 50 ml を加えて水層を分取し、目的のジメチルフェニルスルホニウム硫酸塩水溶液を得た。

【0192】

30

[合成例 9] 2-(ピバロイルオキシ)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウムの合成 [Anion-1]

ピバル酸クロリドと 2-プロモ-2,2-ジフルオロエタノールをテトラヒドロフラン中で混合、氷冷した。トリエチルアミンを加え、通常に分液操作と溶剤留去を行いピバル酸 = 2-プロモ-2,2-ジフルオロエチルを得た。次いで亜二チアン酸ナトリウムによりスルフィン酸ナトリウム化、過酸化水素による酸化を行い目的の 2-(ピバロイルオキシ)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウムを得た。

カルボン酸エステルの合成は公知であり、またアルキルハライドからのスルフィン酸、スルホン酸の合成は公知である。後者は、例えば特開 2004-2252 号公報などに記載されている。

40

【0193】

[合成例 10] トリフェニルスルホニウム = 2-(ピバロイルオキシ)-1,1-ジフルオロエタンスルホネートの合成 [PAG 中間体 1]

2-(ピバロイルオキシ)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウム (純度 63%) 159 g (0.37 モル) とトリフェニルスルホニウム = ヨーゾド 132 g (0.34 モル) をジクロロメタン 700 g と水 400 g に溶解させた。分離した有機層を水 200 g で 3 回洗浄し、有機層を濃縮した。残渣にジエチルエーテルを加えて再結晶を行い、目的物を白色結晶として得た。164 g (収率 95%)

【0194】

[合成例 11] 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2-(ピバ

50

ロイルオキシ) - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホネートの合成 [P A G 中間体 2]

2 - (ピバロイルオキシ) - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウム (純度 70%) 20 g (0.052 モル) と 4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = プロミド水溶液 217 g (0.052 モル) をジクロロメタン 150 g に溶解させた。分離した有機層を水 50 g で 3 回洗浄し、有機層を濃縮した。残渣にジエチルエーテルを加えて再結晶を行い、目的物を白色結晶として得た。26 g (収率 79%)

【0195】

[合成例 12] トリフェニルスルホニウム = 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエタンスルホネートの合成 [P A G 中間体 3]

トリフェニルスルホニウム = 2 - (ピバロイルオキシ) - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホネート 243.5 g (0.48 モル) をメタノール 760 g に溶解し、氷冷した。水酸化ナトリウム水溶液 [水酸化ナトリウム 40 g を水 120 g に溶解したもの] を 5 を超えない温度で滴下した。室温で 8 時間熟成を行い、10 を超えない温度で希塩酸 (12 規定塩酸 99.8 g と水 200 g) を加えて反応を停止し、メタノールを減圧除去した。ジクロロメタン 1,000 g を加え、飽和食塩水 30 g で 3 回有機層を洗浄した後、有機層を濃縮し、残渣にジイソプロピルエーテル 1 L を加えて結晶化させた。その結晶を濾過、乾燥することで目的物を得た。187 g (純度 78%、換算収率 78%)

【0196】

[合成例 13] トリフェニルスルホニウム = 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエタンスルホネートの合成 [P A G 中間体 3]

トリフェニルスルホニウム = 2 - (ピバロイルオキシ) - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホネート 50.9 g (0.1 モル) をメタノール 200 g に溶解し、氷冷した。28 質量% ナトリウムメトキシド・メタノール溶液 2.0 g を加えて、室温で 24 時間熟成を行い、10 を超えない温度で 12 規定塩酸 1.0 g を加えて反応を停止し、メタノールを減圧除去した。ジクロロメタン 250 g を加え、無機塩を濾過後、濾液を濃縮し、残渣にジイソプロピルエーテル 150 g を加えて結晶化させた。その結晶を濾過、乾燥することで目的物を得た。42 g (純度 99%、換算収率 99%)

【0197】

[合成例 14] トリフェニルスルホニウム 4 - オキソ - 5 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - カルボン酸 = 1 - ジフルオロスルホメチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルの合成 [P A G A]

トリフェニルスルホニウム = 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエタンスルホネート (純度 74.4%) 5.7 g (0.01 モル)、トリエチルアミン 1.2 g (0.012 モル)、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.12 g (0.001 モル) をアセトニトリル 20 g とジクロロメタン 20 g に溶解し、氷冷した。4 - オキソ - 5 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - カルボン酸クロリド 2.2 g (0.012 モル) を 5 を超えない温度で添加し、室温で 1 時間攪拌した。12 規定塩酸 2 g と水 10 g から調製した希塩酸水溶液を加えた後に、溶剤を減圧留去した。残渣にジクロロメタン 50 g、メチルイソブチルケトン 25 g と水 20 g を加えて有機層を分取し、次いでこの有機層を水 20 g で洗浄し、溶剤を減圧留去した。残渣にエーテルを加えて結晶化を行い、濾過、乾燥して目的物を 4.6 g 得た (収率 78%)。

核磁気共鳴スペクトル (¹H - NMR、¹⁹F - NMR / DMSO - d₆) を図 1 及び図 2 に示す。

【0198】

赤外吸収スペクトル (IR (KBr) ; cm⁻¹)

1768、1749、1477、1446、1390、1353、1324、1309、1292、1255、1240、1214、1180、1151、1133、1101、1083、1066、1051、1029、997、956、759、750、682、642

飛行時間型質量分析 (TOFMS ; MALDI)

10

20

30

40

50

POSITIVE $M^+ 263$ ($(C_6H_5)_3S^+$ 相当)

NEGATIVE $M^- 325$ ($C_9H_9O_4 - CH_2CF_2SO_3^-$ 相当)

【0199】

[合成例15] トリフェニルスルホニウム シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸水素1,1-ジフルオロ-1-スルホエチルの合成 [PAG B]

上述のトリフェニルスルホニウム = 1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエタンスルホネート (純度99%) 8.48 g (0.02モル)、trans-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物 6.16 g (0.04モル) をジクロロメタン 108 g に溶解し、氷冷した。N,N-ジメチルアミノピリジン 1.46 g (0.012モル) をジクロロメタン 28 g に溶解し、10 以下で滴下撹拌した。氷冷下5時間撹拌し、次いで12規定塩酸 2.1 g と水 20 g から調製した希塩酸水溶液を加えた後に有機層を分取し、次いでこの有機層を水 40 g で洗浄し、ジクロロメタンを減圧留去した。残渣にメチルイソブチルケトンを加え、結晶化を行い、濾過乾燥して白色結晶を得た。10.1 g (収率87%)

10

なお、trans/cisの比率は97.5/2.5であった。

核磁気共鳴スペクトル (^{19}F -NMR、 1H -NMR / $CDCl_3$) を図3及び図4に示す。

【0200】

赤外吸収スペクトル (IR (KBr); cm^{-1})

3087、2942、2859、1745、1725、1477、1446、1315、1274、1216、1160、1132、1112、1016、997、985、757、746、682、636、522、505、491

20

飛行時間型質量分析 (TOFMS; MALDI)

POSITIVE $M^+ 263$ ($(C_6H_5)_3S^+$ 相当)

NEGATIVE $M^- 315$ ($C_9H_9O_4 - CH_2CF_2SO_3^-$ 相当)

【0201】

[合成例16] トリフェニルスルホニウム ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸シクロヘキシル1-(ジフルオロスルホメチル)-2,2,2-トリフルオロエチルの合成 [PAG C]

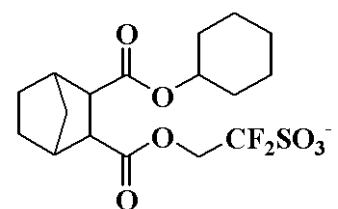
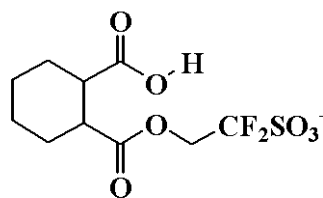
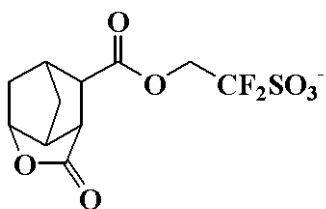
合成例14の4-オキソ-5-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-カルボン酸クロリドに代えて3-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボン酸クロリドを用いる以外は同様にして目的物を合成した。

30

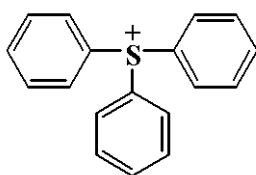
【0202】

上記で得られた [PAG A]、[PAG B]、[PAG C] の構造式を下記に示す。

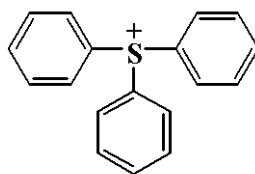
【化58】



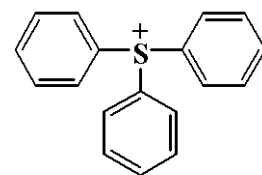
40



[PAG A]



[PAG B]



[PAG C]

【0203】

50

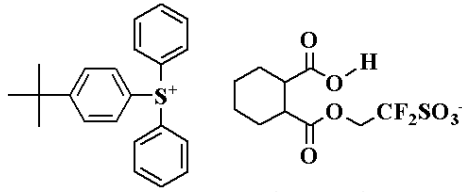
なお、[PAG A]のアニオン部の4-オキソ-5-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-カルボニルオキシ基には1箇所のendo-、exoがある。[PAG B]のアニオン部のシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸誘導体にはcis、transがある。[PAG C]のアニオン部のピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸誘導体には2箇所のendo-、exoがある。

本発明の光酸発生剤は、単一化合物のみで構成されていても異性体混合物で構成されていてもよい。

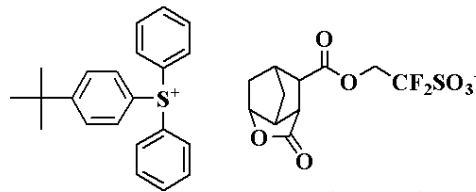
上記[PAG A]~[PAG C]はあくまでも例示であり、本手法でカチオンの異なる下記[PAG D]~[PAG X]の合成ができる。

【0204】

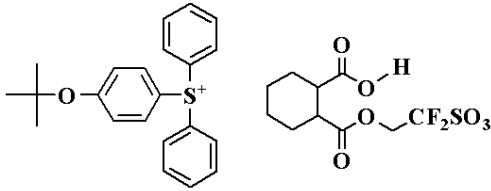
【化 5 9】



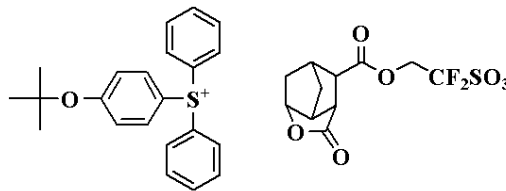
[PAG D]



[PAG K]

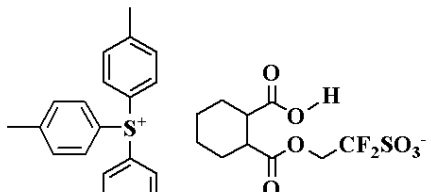


[PAG E]

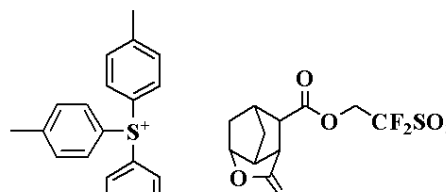


[PAG L]

10

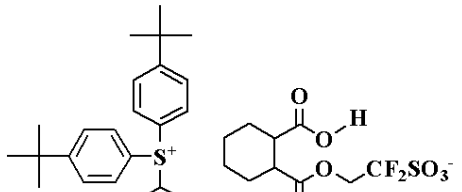


[PAG F]

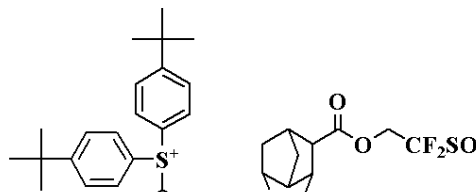


[PAG M]

20

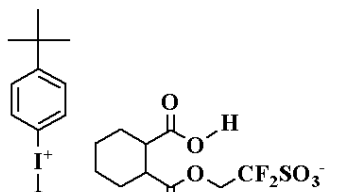


[PAG G]

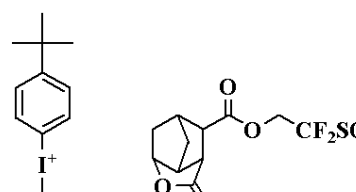


[PAG N]

30

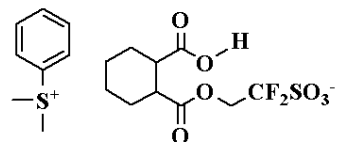


[PAG H]

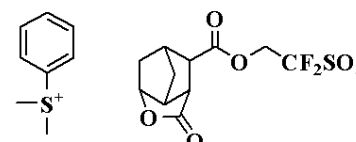


[PAG O]

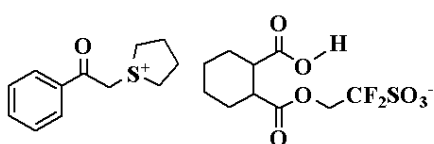
40



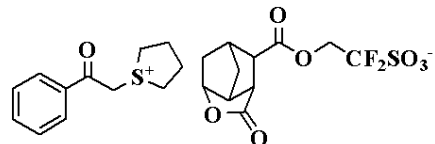
[PAG I]



[PAG P]



[PAG J]

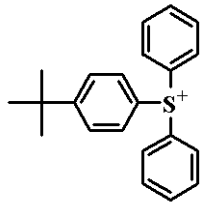


[PAG Q]

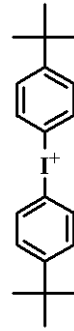
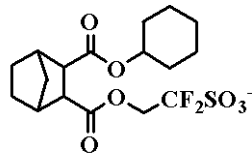
【 0 2 0 5 】

50

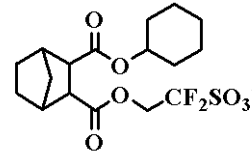
【化 6 0】



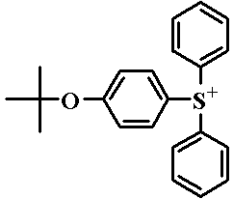
[PAG R]



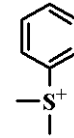
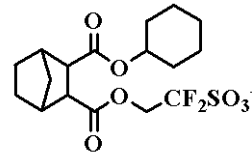
[PAG V]



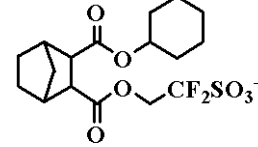
10



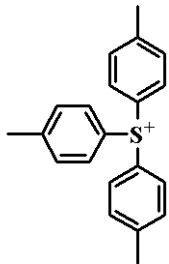
[PAG S]



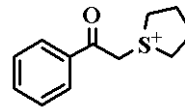
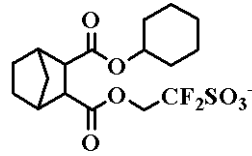
[PAG W]



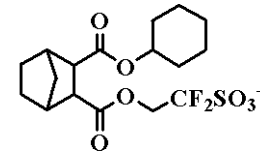
20



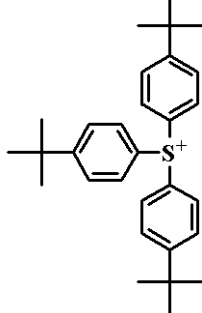
[PAG T]



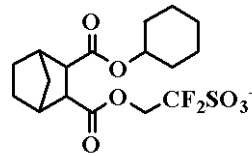
[PAG X]



30



[PAG U]



【 0 2 0 6】

本発明のレジスト材料に用いる高分子化合物を以下に示す処方で合成した。

[合成例 2 - 1] ポリマー 1 の合成

窒素雰囲気としたフラスコに 168.6 g のメタクリル酸 2 - エチルアダマンタン - 2 - イル、85.5 g のメタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、172.1 g のメタクリル酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、510 g の PMA (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) をとり、単量体溶液を調製した。14.86 g の 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2.6 g の 2 - メルカプトエタノール、127 g の PMA (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) をとり、開始剤溶液とした。窒素雰囲気とした別のフラスコに 292 g の PMA (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) をとり、攪拌しながら 80 まで加熱した後、上記単量体溶液と開始剤溶液を同時に 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を 80 に保ったまま 2 時間攪拌を続け、次いで室温まで冷却した。得られた重合液を、激しく攪拌した 12 kg のメタノールに滴下し、析出した共重合体を濾別した。共重合体をメタノール 3 kg で 2 回洗浄した後、50 で 20 時間真空乾燥して 384 g の白色粉末状の共重合体を得た。共重合体を ^{13}C - NMR で分析したところ、共重合組成比は上記の単量体順で 33 / 18 / 49 モル%であった。GPC にて分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子

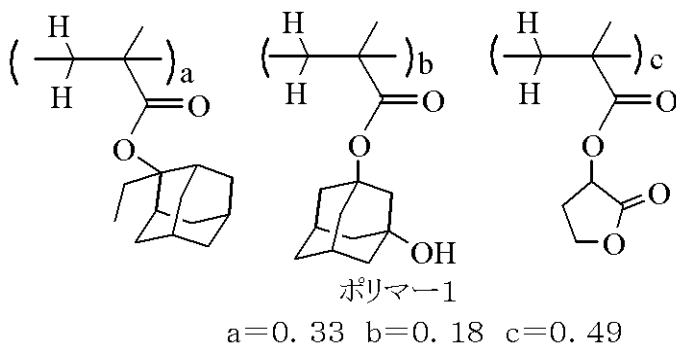
40

50

量 (Mw) は 6,000 であった。

【0207】

【化61】



10

【0208】

[合成例2-2~25] ポリマー2~25の合成

各単量体の種類、配合比を変えた以外は、実施例2-1と同様の手順により、下記表1に示した樹脂を製造した。表1中、各単位の構造を表2~6に示す。なお、表1において、導入比はモル比を示す。

[合成例2-26~32] ポリマー26~32の合成

上述した処方により得られたポリマー19~25をメタノール、テトラヒドロフラン混合溶剤に溶解し、シュウ酸を加えて40℃で脱保護反応を行った。ピリジンにて中和処理した後に通常の再沈精製を行うことによりヒドロキスチレン単位を有する高分子化合物を得た。

20

[合成例2-33~35] ポリマー33~35の合成

ポリマー26, 28に酸性条件下でエチルビニルエーテルあるいは塩基性条件下で1-クロロ-1-メトキシ-2-メチルプロパンを反応させて目的のポリマー33~35を得た。

合成例2-26~35のポリヒドロキスチレン誘導体の脱保護と保護に関しては特開2004-115630号公報、特開2005-8766号公報などに詳しい。

【0209】

【表 1】

	樹脂	単位1(導入比)	単位2(導入比)	単位3(導入比)	単位4(導入比)
合成例2-1	ポリマー1	A-3M (0.33)	B-1M (0.18)	B-6M (0.49)	
合成例2-2	ポリマー2	A-6M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)
合成例2-3	ポリマー3	A-1M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)
合成例2-4	ポリマー4	A-5M (0.30)	B-1M (0.25)	B-3M (0.35)	C-2M (0.10)
合成例2-5	ポリマー5	A-2M (0.40)	B-1M (0.25)	B-3M (0.35)	
合成例2-6	ポリマー6	A-1M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	A-2M (0.10)
合成例2-7	ポリマー7	A-1M (0.30)	B-1M (0.15)	B-3M (0.45)	C-4M (0.10)
合成例2-8	ポリマー8	A-5M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-1M (0.10)
合成例2-9	ポリマー9	A-3M (0.35)	B-1M (0.35)	B-4M (0.30)	
合成例2-10	ポリマー10	A-3M (0.35)	B-1M (0.35)	B-7M (0.30)	
合成例2-11	ポリマー11	A-3M (0.30)	B-1M (0.26)	B-6M (0.34)	B-8M (0.10)
合成例2-12	ポリマー12	A-1M (0.25)	B-1M (0.25)	B-9M (0.40)	B-8M (0.10)
合成例2-13	ポリマー13	A-1M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-1M (0.10)
合成例2-14	ポリマー14	A-4M (0.30)	B-1M (0.25)	B-3M (0.45)	
合成例2-15	ポリマー15	A-1M (0.30)	B-2M (0.35)	B-6M (0.35)	
合成例2-16	ポリマー16	A-1M (0.30)	B-1M (0.35)	B-3M (0.35)	
合成例2-17	ポリマー17	A-1M (0.35)	B-1M (0.25)	B-5M (0.40)	
合成例2-18	ポリマー18	A-1M (0.20)	B-1M (0.25)	B-3M (0.35)	A-5M (0.20)
合成例2-19	ポリマー19	D-2 (1.0)			
合成例2-20	ポリマー20	D-2 (0.80)	D-4 (0.20)		
合成例2-21	ポリマー21	D-2 (0.70)	D-5 (0.30)		
合成例2-22	ポリマー22	D-2 (0.70)	D-4 (0.15)	D-7 (0.15)	
合成例2-23	ポリマー23	D-2 (0.80)	A-1M (0.15)	D-7 (0.05)	
合成例2-24	ポリマー24	D-2 (0.75)	A-3M (0.15)	D-7 (0.10)	
合成例2-25	ポリマー25	D-2 (0.80)	D-6 (0.20)		
合成例2-26	ポリマー26	D-1 (1.0)			
合成例2-27	ポリマー27	D-1 (0.80)	D-4 (0.20)		
合成例2-28	ポリマー28	D-1 (0.70)	D-5 (0.30)		
合成例2-29	ポリマー29	D-1 (0.70)	D-4 (0.15)	D-7 (0.15)	
合成例2-30	ポリマー30	D-1 (0.80)	A-1M (0.15)	D-7 (0.05)	
合成例2-31	ポリマー31	D-1 (0.75)	A-3M (0.15)	D-7 (0.10)	
合成例2-32	ポリマー32	D-1 (0.80)	D-6 (0.20)		
合成例2-33	ポリマー33	D-1 (0.80)	D-2 (0.20)		
合成例2-34	ポリマー34	D-1 (0.80)	D-3 (0.20)		
合成例2-35	ポリマー35	D-1 (0.70)	D-4 (0.20)	D-3 (0.10)	

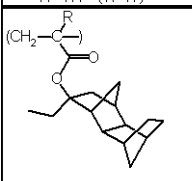
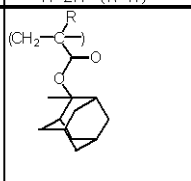
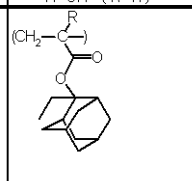
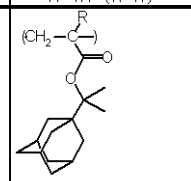
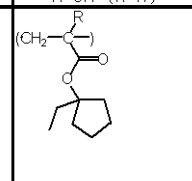
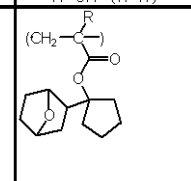
10

20

30

【0210】

【表 2】

A-1M (R=CH ₃)	A-2M (R=CH ₃)	A-3M (R=CH ₃)	A-4M (R=CH ₃)	A-5M (R=CH ₃)	A-6M (R=CH ₃)
A-1A (R=H)	A-2A (R=H)	A-3A (R=H)	A-4A (R=H)	A-5A (R=H)	A-6A (R=H)
					

40

【0211】

【表 3】

B-1M (R=CH ₃)	B-2M (R=CH ₃)	B-3M (R=CH ₃)	B-4M (R=CH ₃)	B-5M (R=CH ₃)	B-6M (R=CH ₃)	B-7M (R=CH ₃)
B-1A (R=H)	B-2A (R=H)	B-3A (R=H)	B-4A (R=H)	B-5A (R=H)	B-6A (R=H)	B-7A (R=H)

10

【 0 2 1 2 】

【表 4】

B-8M (R=CH ₃)	B-9M (R=CH ₃)
B-8A (R=H)	B-9A (R=H)

20

【 0 2 1 3 】

【表 5】

G-1M (R=CH ₃)	G-2M (R=CH ₃)	G-3M (R=CH ₃)	G-4M (R=CH ₃)	G-5M (R=CH ₃)
G-1A (R=H)	G-2A (R=H)	G-3A (R=H)	G-4A (R=H)	G-5A (R=H)

30

【 0 2 1 4 】

【表 6】

D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7

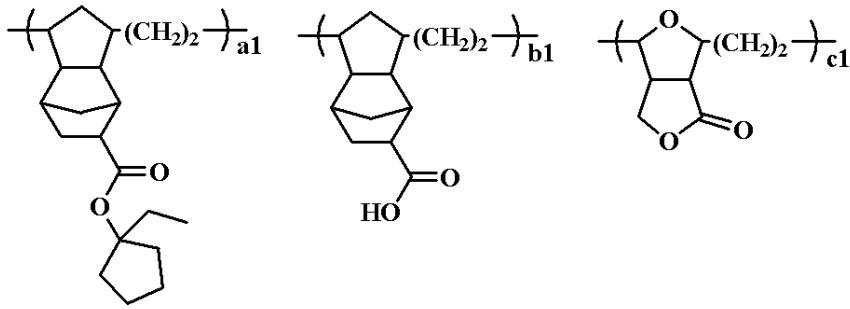
40

【 0 2 1 5 】

その他、公知技術により下記ポリマー 36 ~ 40 を調製した。

50

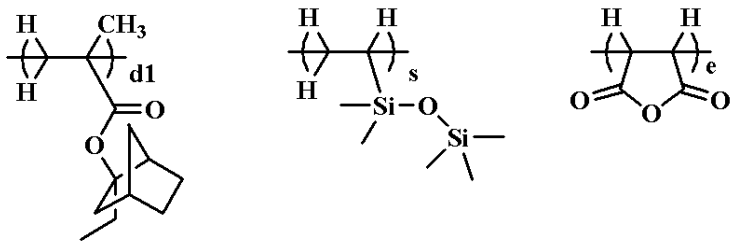
【化62】



(ポリマー36)

(a1=0.35, b1=0.15, c1=0.50 Mw=8,100)

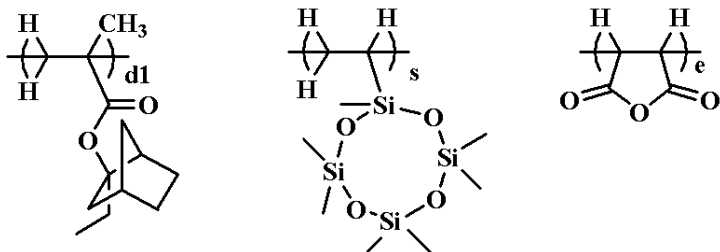
10



(ポリマー37)

(d1=0.40, s=0.20, e=0.40 Mw=10,200)

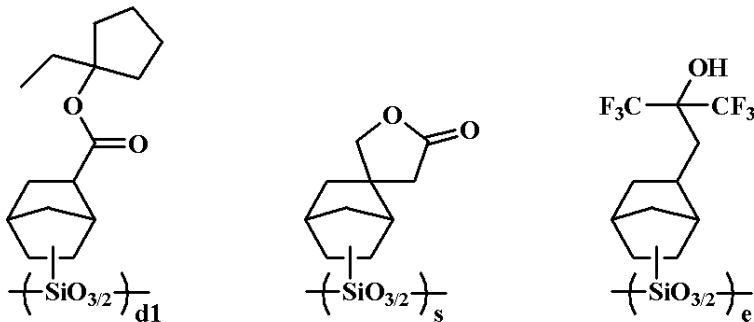
20



(ポリマー38)

(d1=0.45, s=0.10, e=0.45 Mw=12,200)

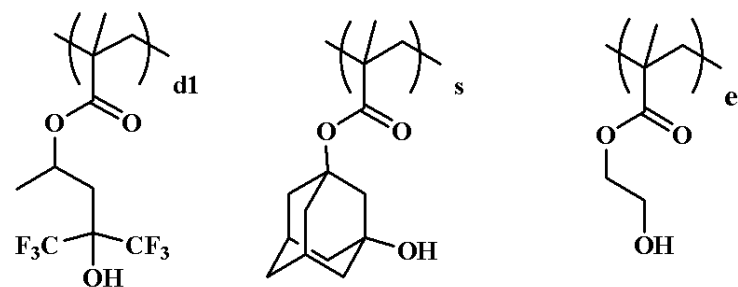
30



(ポリマー39)

(d1=0.45, s=0.10, e=0.45 Mw=3,500)

40



(ポリマー40)

(d1=0.50, s=0.25, e=0.25 Mw10,800)

50

【0216】

[実施例 1 ~ 3 2 及び比較例 1 ~ 4]

レジスト材料の解像性の評価

上記合成例で示した光酸発生剤とポリマーをベース樹脂として使用し、クエンチャーを表 7 に示す組成で KH - 20 (セイミケミカル(株)製) 0.01 質量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更にレジスト材料を 0.2 μm のテフロン(登録商標)製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【 0 2 1 7 】

なお、表 7 において、溶剤及びクエンチャー、比較例で用いた光酸発生剤、酸架橋剤は下記の通りである。

PAG - 1 は PAG A、PAG - 2 は PAG B、PAG - 3 は PAG C を示す。 10

P - 0 1 ~ P 4 0 は、それぞれポリマー 1 ~ ポリマー 4 0 を示す。

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

CyHO : シクロヘキサノン

EL : 乳酸エチル

Base - 1 : トリエタノールアミン

Base - 2 : トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン

PAG - Y : トリフェニルスルホニウム パーフルオロ - 1 - ブタンスルホネート

PAG - Z : トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-カルボニルオキシ)
- 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 - スルホネート (特開 2007 - 1
45797 号公報記載化合物) 20

TMGU : 1, 3, 4, 6 - テトラメトキシメチルグリコールウリル

【 0 2 1 8 】

【表 7】

	レジスト材料	樹脂 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
実施例 1	R-01	P-01 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 2	R-02	P-01 (80)	PAG-2 (8.1)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 3	R-03	P-01 (80)	PAG-3 (8.2)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 4	R-04	P-02 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 5	R-05	P-03 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 6	R-06	P-04 (80)	PAG-1 (7.9)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 7	R-07	P-05 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 8	R-08	P-06 (80)	PAG-1 (5.0) PAG-3 (2.0)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 9	R-09	P-07 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 10	R-10	P-08 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 11	R-11	P-09 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 12	R-12	P-10 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 13	R-13	P-11 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 14	R-14	P-12 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 15	R-15	P-13 (80)	PAG-1 (5.0) PAG-2 (2.0)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 16	R-16	P-14 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 17	R-17	P-15 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 18	R-18	P-16 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 19	R-19	P-17 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 20	R-20	P-18 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 21	R-21	P-03 (40) P-36 (40)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 22	R-22	P-05 (40) P-36 (40)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 23	R-23	P-37 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 24	R-24	P-38 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
実施例 25	R-25	P-27 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 26	R-26	P-28 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 27	R-27	P-29 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 28	R-28	P-30 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 29	R-29	P-31 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 30	R-30	P-32 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 31	R-31	P-35 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)
実施例 32	R-32	P-26 (80)	PAG-1 (7.4)	Base-1 (0.3) TMGU (10)	PGMEA (896)	EL (364)
比較例 1	R-101	P-01 (80)	PAG-Y (6.5)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 2	R-102	P-01 (80)	PAG-Z (7.6)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 3	R-103	P-01 (80)	PAG-Y (5.0) PAG-Z (2.0)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 4	R-104	P-27 (80)	PAG-Z (7.4)	Base-1 (0.94)	PGMEA (896)	EL (364)

10

20

30

40

50

【 0 2 1 9 】

[実施例 3 3 ~ 5 6、比較例 5 ~ 7]

解像性及びマスク忠実性の評価：ArF露光

シリコン基板上に反射防止膜溶液（日産化学工業（株）製、ARC-29A）を塗布し、200 で60秒間ベークして作製した反射防止膜（78nm膜厚）基板上にレジスト溶液をスピコートイングし、ホットプレートを用いて120 で60秒間ベークし、160nm膜厚のレジスト膜を作製した。これをArFエキシマレーザーマイクロステッパ

ー（（株）ニコン製、NSR-S307E、NA=0.85、二重極、Crマスク）を用いて露光し、表8内に示した温度で60秒間ベーク（PEB）を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行った。

【0220】

レジストの評価は、80nmのグループのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop、 mJ/cm^2 ）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（nm）を評価レジストの解像度とした。疎密依存性の評価として、上記最適露光量においてマスク上寸法130nmの孤立ラインパターン（1:10の孤立ラインパターン）のウエハー上実寸法を測定し、マスク忠実性（ウエハー上寸法、寸法が大きいほど良好）とした。露光余裕度の評価は、上記最適露光量を変化させた際にパターンサイズが $80\text{nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光余裕度が良好である。

各レジスト材料の評価結果を表8に示す。

【0221】

【表8】

	レジスト材料	PEB温度 (°C)	最適露光量 (mJ/cm^2)	限界解像性 (nm)	マスク忠実性 (nm)	露光余裕度 (%)
実施例 33	R-01	100	32	65	75	13
実施例 34	R-02	100	40	70	75	14
実施例 35	R-03	100	42	70	80	14
実施例 36	R-04	100	32	65	80	14
実施例 37	R-05	100	30	65	78	13
実施例 38	R-06	100	32	65	75	13
実施例 39	R-07	110	40	70	75	14
実施例 40	R-08	100	31	70	80	13
実施例 41	R-09	100	30	70	75	13
実施例 42	R-10	100	33	70	75	13
実施例 43	R-11	105	30	70	78	12
実施例 44	R-12	100	30	70	80	12
実施例 45	R-13	100	28	75	60	10
実施例 46	R-14	100	32	70	78	13
実施例 47	R-15	100	30	65	70	13
実施例 48	R-16	100	29	70	80	13
実施例 49	R-17	100	30	70	80	13
実施例 50	R-18	100	40	70	75	14
実施例 51	R-19	100	31	70	80	13
実施例 52	R-20	100	30	70	75	13
実施例 53	R-21	100	33	70	75	13
実施例 54	R-22	100	30	70	78	12
実施例 55	R-23	100	30	70	80	12
実施例 56	R-24	100	28	75	60	10
比較例 5	R-101	100	32	70	78	13
比較例 6	R-102	100	30	65	70	13
比較例 7	R-103	100	29	70	80	13

【0222】

【実施例 57～59、比較例 8】

上記実施例の R-01, R-04, R-05 及び比較例の R-101 のレジスト材料を用いて、疑似的な液浸露光を行った。具体的には上記と同様なプロセスで 125 nm のレジスト膜を形成し、ArF エキシマレーザーマイクロステッパー（（株）ニコン製、S307E、dipole）を用いて露光した。露光を行った直後にウエハー全面に純水を盛り、60 秒間レジスト露光面を純水に浸漬した（パドル）。ウエハースピンにより純水を振り切った後、通常通りの PEB 工程、次いで現像を行った。現像後に形成されたパターン中の欠陥数を欠陥検査装置 WINWIN50-1200L（東京精密（株）製）により検査し、次式に従って欠陥密度を求めた。結果を表 9 に示す。

$$\text{欠陥密度 (個/cm}^2\text{)} = \text{検出された総欠陥数} / \text{検査面積}$$

形成したパターン：80 nm / ピッチ 160 nm ラインアンドスペースの繰り返しパターン

欠陥検査条件：光源 UV、検査ピクセルサイズ 0.125 μm、セルツーセルモード

また、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面のパターンの形状を観察した。結果を表 9 に併記する。

【0223】

【表 9】

	レジスト材料	パターン形状	欠陥密度(個/cm ²)
実施例 57	R-01	矩形	0.05以下
実施例 58	R-04	矩形	0.05以下
実施例 59	R-05	矩形	0.05以下
比較例 8	R-101	激しい頭張り形状	10

【0224】

表 8, 9 の結果より、本発明のレジスト材料が高感度及び高解像性で、疎密依存性が低く従来品に比べて水による長時間のリンスに対しても形状変化、欠陥の発現がなく、液浸露光に十分対応できることが確認された。

【0225】

【実施例 60, 61、比較例 9】

解像性の評価：EB 露光

本発明のレジスト材料（R-25, R-32）、及び比較用のレジスト材料（R-104）を、有機反射防止膜（ブリューワーサイエンス社製、DUV-44）を 610 に塗布した 8 インチシリコンウエハー上へスピンコーティングし、100, 60 秒間の熱処理を施して、厚さ 2,000 のレジスト膜を形成した。更に、電子線露光装置（（株）日立ハイテクノロジーズ製、HL-800D、加速電圧 50 keV）を用いて露光し、120, 60 秒間の熱処理（PEB: post exposure bake）を施し、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン（実施例 60、比較例 9）及びネガ型のパターン（実施例 61）を得ることができた。

【0226】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

0.12 μm のラインアンドスペースのトップとボトムを 1:1 で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。

真空中の PED（post exposure delay）を評価するには、電子線露光装置により露光した後、24 時間真空中に引かれた装置内に放置し、その後 PEB 及び現像を行った。得られた 0.12 μm のラインアンドスペースパターンのライン部の寸

法変化率を示す。例えば $0.012 \mu\text{m}$ 増加した場合には $+10\%$ と記す。この変化が少ないほど安定性に優れる。評価結果を表 10 に示す。

【0227】

【表 10】

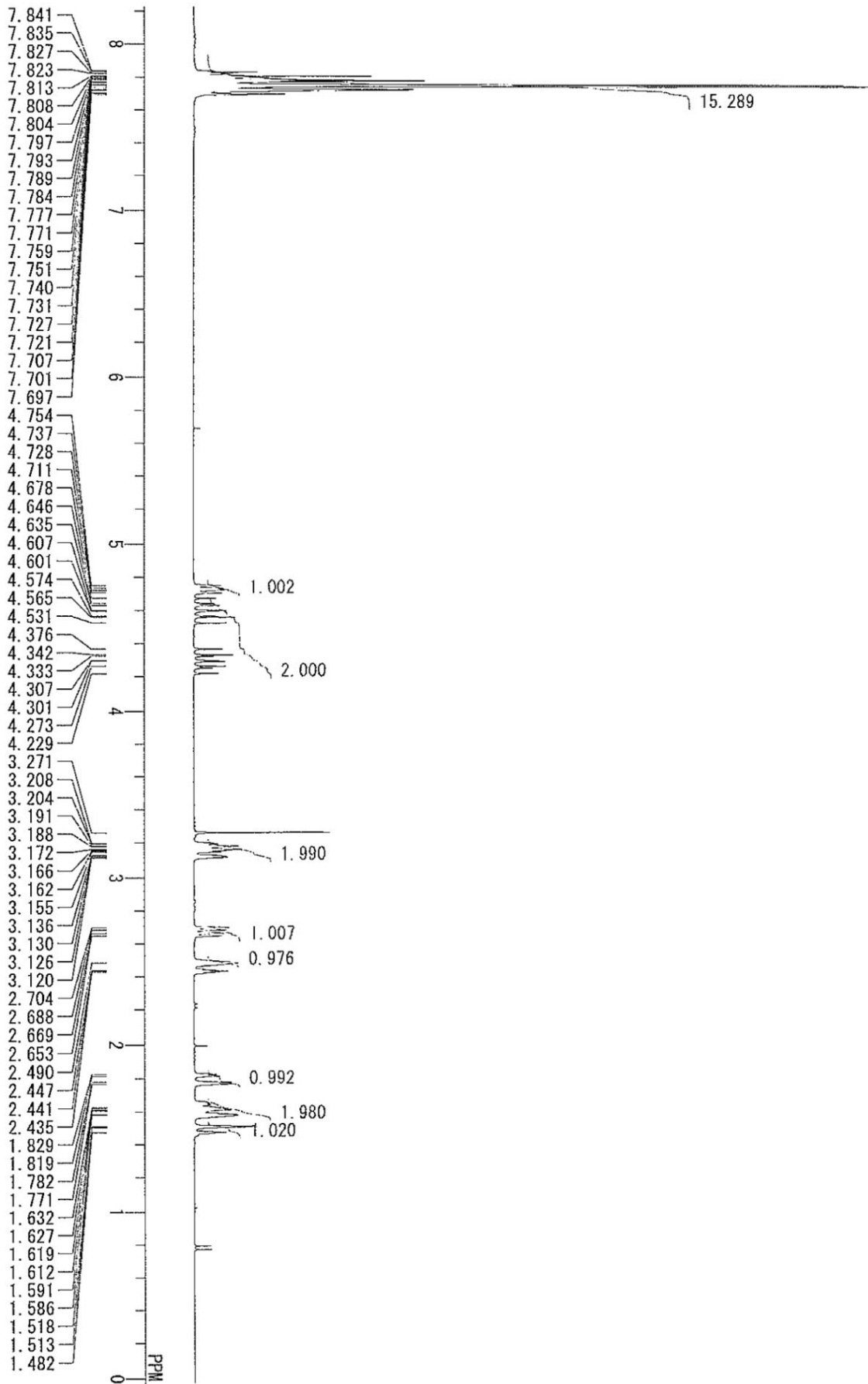
	レジスト材料	E_{op} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (μm)	パターン形状	PEDでの ライン寸法変化率
実施例 60	R-25	20	0.08	矩形	0
実施例 61	R-32	27	0.08	矩形	0
比較例 9	R-104	28	0.10	やや頭丸	+10%

10

【0228】

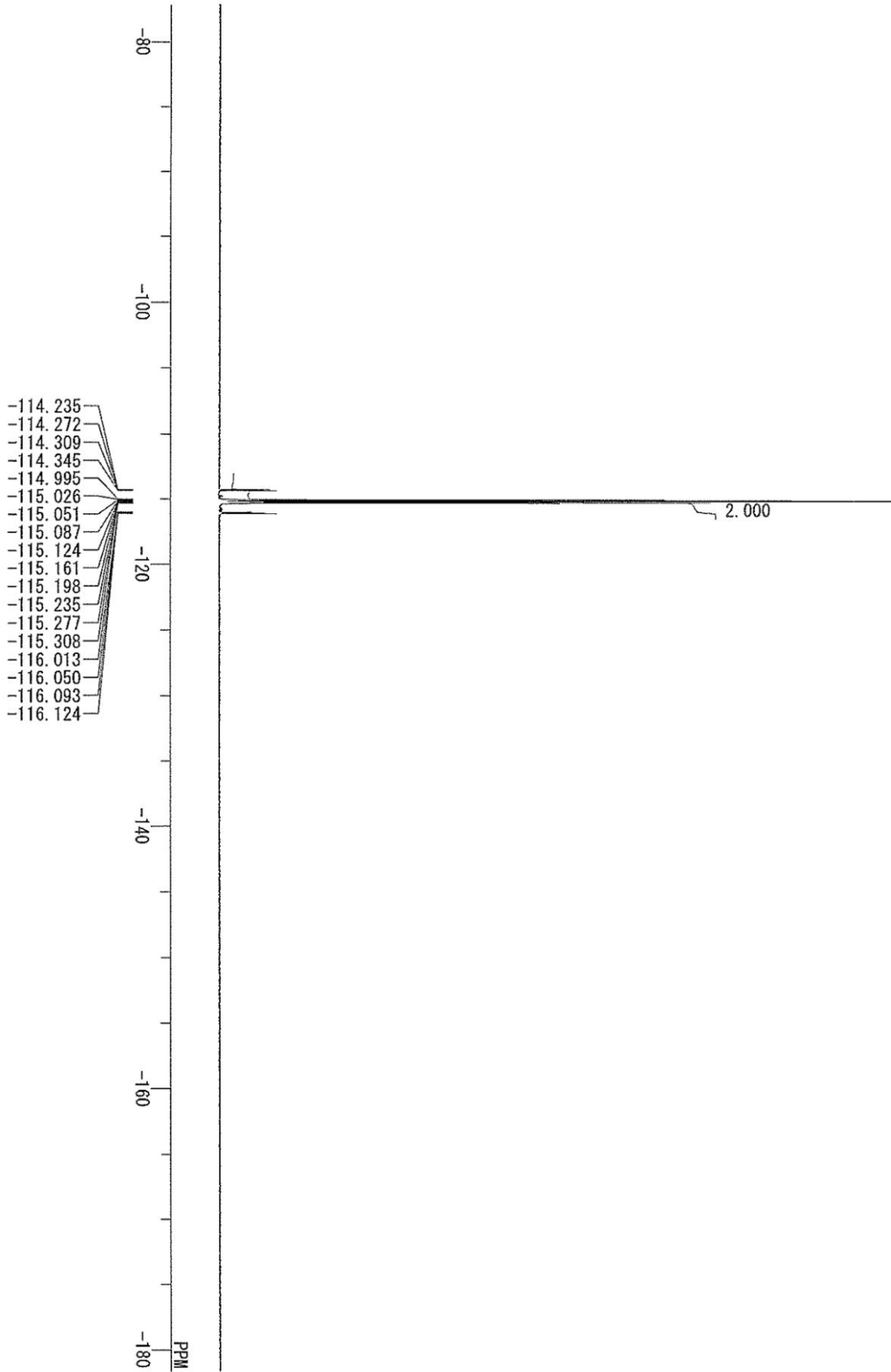
表 10 の結果から、本発明のレジスト材料が、EB 露光においても、解像性能、真空中の PED に優れることが確認された。従って、ポリヒドロキシスチレン誘導体を用いた EUV リソグラフィー、KrF リソグラフィーなどでも同様に機能することが期待できる。

【 図 1 】



PAG A/1H/DMSO-d6

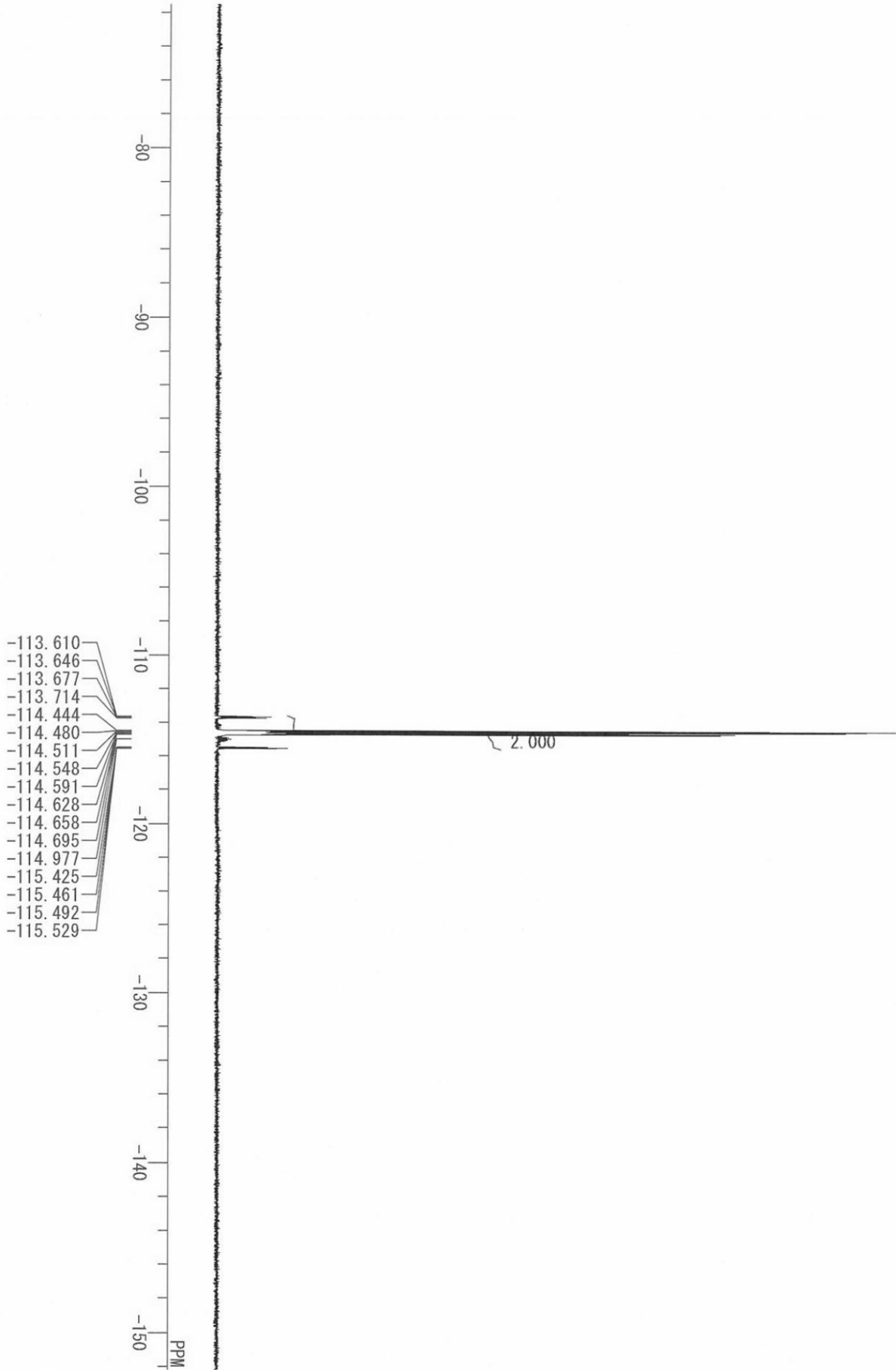
【 図 2 】



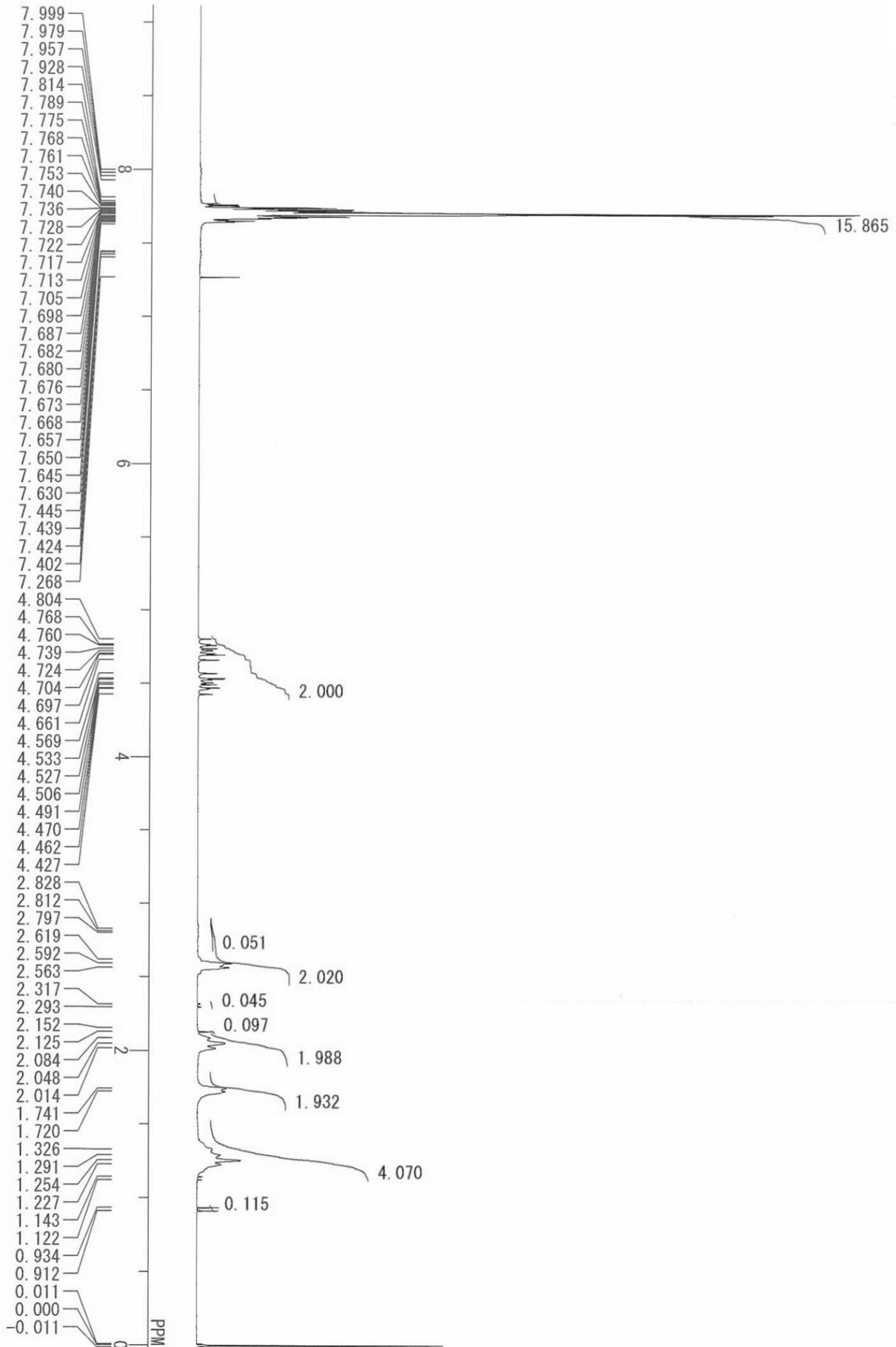
PAG A/19F/DMSO-d6

【 図 3 】

PAG B/19F/CDG13



【 図 4 】



PAG B/1H/GDC13

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 381/12 (2006.01)	C 0 7 C 309/12 C S P	
C 0 7 D 333/46 (2006.01)	C 0 7 C 381/12	
C 0 7 D 307/93 (2006.01)	C 0 7 D 333/46	
	C 0 7 D 307/93	

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

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

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

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

F ターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BF11 BF15
BF30 BG00 CC20
4C037 UA03
4H006 AA01 AA03 AB81