



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 873 T2 2004.05.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 053 985 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 873.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 304 273.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 9/00**

**C07C 69/34, C07C 69/608, G03F 7/004,
G03F 7/039**

(30) Unionspriorität:

13808699 19.05.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Kinsho, Takeshi, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Nishi, Tsunehiro, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Watanabe, Takeru, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Hasegawa, Koji, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Nakashima, Mutsuo, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Hatakeyama, Jun, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Resistzusammensetzungen und Strukturierungsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Resist-Zusammensetzung, vorzugsweise vom chemisch verstärkten Typ, insbesondere vom positiv chemisch verstärkten Typ, und ein Muster- bzw. Bildgebungsverfahren unter Einsatz desselben.

[0002] Es wurden Anstrengungen unternommen, ein feineres Mustermaß zu erreichen, um höhere Integrations- und Betriebsgeschwindigkeiten für LSI-Geräte zu erzielen. Es wird angenommen, dass Deep-UV-Lithographie sehr viel versprechend als nächste Generation der Mikrofertigungstechnologie ist. Vor allem wird daran gearbeitet, Photolithographie unter Einsatz eines KrF- oder ArF-Excimer-Lasers als Lichtquelle als Mikrofertigungsverfahren, das eine Strukturgröße von 0,3 µm oder weniger erreichen kann, praktisch einsetzbar zu machen.

[0003] Für Resist-Materialien zum Einsatz mit KrF-Excimer-Lasern ist Polyhydroxystyrol, das einen praktischen Durchlässigkeits- und Ätzbeständigkeitsgrad aufweist, ein standardmäßiges Basisharz. Für Resist-Materialien zum Einsatz mit ArF-Excimer-Lasern werden Polyacryl- oder Polymethacrylsäurederivate und Polymere, die aliphatische zyklische Verbindungen in der Hauptkette umfassen, derzeit untersucht. Auf jeden Fall besteht das Grundkonzept darin, dass einige oder alle basenlöslichen Stellen eines basenlöslichen Harzes mit geeigneten säureeliminierbaren Gruppen geschützt werden. Die Gesamtleistung eines Resist-Materials wird durch die Auswahl aus einer Reihe von säureeliminierbaren Schutzgruppen oder durch Aufnahme einer oder mehrerer Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht mit einer geeigneten Funktion unabhängig vom Harz geregelt.

[0004] Eine typische funktionelle Komponente mit geringem Molekulargewicht, die in Resist-Materialien formuliert wird, ist eine Gruppe von Verbindungen, die als Auflösungsregler bekannt sind. Eine Reihe von Vorschlägen zur Struktur von Auflösungsreglern wurde gemacht. Eine häufige Struktur weist auf einem Mutterkern einer bestimmten Größe eine oder mehrere leicht basenlösliche Stellen auf, von denen einige oder alle mit säurezersetzbaren Schutzgruppen blockiert sind (siehe JP-A 6-266109 und JP-A 9-178699).

[0005] Wenn eine geeignete Menge eines Auflösungsreglers eingemischt wird, wird das Auflösen des Resist-Films im nicht bestrahlten Bereich verhindert, während im bestrahlten Bereich leicht basenlösliche Stellen, die unter der Wirkung von gebildeter Säure bestrahlt werden, das Auflösen des Resist-Films fördern. Das heißt, die unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeit zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen wird erhöht. Folglich wird die Bildauflösung des Resist-Films bedeutend verbessert.

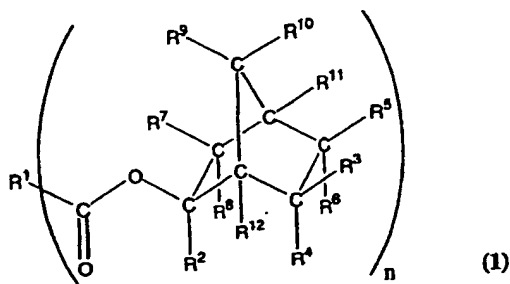
[0006] Für den Auflösungsregler ist es erforderlich, dass er die Auflösungsgeschwindigkeit des Resist-Films im unbestrahlten Bereich niedrig hält und es dem bestrahlten Bereich erlaubt, rasch umzuschlagen, um in einem basischen Entwickler leicht löslich zu sein. Diese Eigenschaften werden stark vom Mutterkern und von der Wahl der säurezersetzbaren Stellen beeinflusst. Für den Mutterkern ist eine ausreichende Hydrophobie wesentlich, damit er das Auflösen im unbestrahlten Bereich hemmen kann, und außerdem muss der Mutterkern auch eine Struktur aufweisen, durch welche die Entwickleraffinität in nicht blockierter Form gesichert ist, um das Auflösen im bestrahlten Bereich zu fördern. Darüber hinaus müssen die säurezersetzbaren Stellen widersprüchliche Eigenschaften aufweisen, d.h. die säurezersetzbaren Stellen müssen eine hohe Reaktivität aufweisen, die ausreicht, damit sie sich sogar in einem nur wenig bestrahlten Bereich, wie z.B. im tiefen Inneren des Resist-Films, rasch zersetzen, während sie auch eine geringe Reaktivität aufweisen müssen, die ausreicht, um zu verhindern, dass die Reaktion nur durch Belichtung ausgelöst wird, und eine Stabilität, die ausreicht, um eine Empfindlichkeitsänderung während der Lagerung zu verhindern, um die Bildung von flüchtigen Zersetzungsprodukten zu verhindern, die das optische System eines Justiergeräts verschmutzen können. Was den Mutterkern betrifft, ist es relativ einfach, den Mutterkern mit Hydrophobie und Entwickleraffinität beim Deblockieren je nach Zweck zu entwerfen, indem das Molekulargewicht über eine bestimmte Grenze erhöht und gegebenenfalls eine zyklische Struktur aufgenommen wird. Die säurezersetzbaren Bereiche, die diese Anforderung voll erfüllen, sind jedoch noch nicht verfügbar.

[0007] Was die derzeit verfügbaren säurezersetzbaren Stellen betrifft, sind tertiäre Alkylester, wie z.B. tert-Butylester, und 1-Alkoxyalkylester, wie z.B. 2-Tetrahydropyranylester und 1-Ethoxyethylester, als geschützte Carbonsäureester bekannt; tertiäre Alkylcarbonate, wie z.B. tert-Butylcarbonat, tertiäre Alkylether, wie z.B. tert-Butylether, und 1-Alkoxyalkylether, wie z.B. 2-Tetrahydropyranylether und 1-Ethoxyethylether, sind als geschützte phenolische Hydroxylgruppe bekannt. Von den oben genannten Beispielen sind jedoch die 1-Alkoxyalkylester und 1-Alkoxyalkylether übermäßig reaktiv und bringen das Risiko von Verschmutzungen des optischen Justiersystems und einer Empfindlichkeitsänderung mit sich. Die übrigen Beispiele sind hingegen zu wenig reaktiv und können die Auflösungsgeschwindigkeit im bestrahlten Bereich nicht voll beschleunigen. Neben diesen wurden noch viele andere Vorschläge für die säurezersetzbaren Stellen gemacht, die sowohl in Bezug auf die Reaktivität als auch die Stabilität nicht zufrieden stellend sind. Im Zuge der ständigen Verkleinerung des Mustermaßes steigt die Nachfrage nach einem Auflösungsregler mit verbesserten säurezersetzbaren Bereichen und einem Resist-Material mit hoher Empfindlichkeit und hoher Bildauflösung, das dadurch umgesetzt werden kann.

[0008] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können eine Resist-Zusammensetzung bereitstellen, die einen Auflösungsregler mit sowohl hoher Reaktivität als auch ausreichender Lagerstabilität umfasst, und ein Verfahren zur Ausbildung eines Musters unter Einsatz derselben.

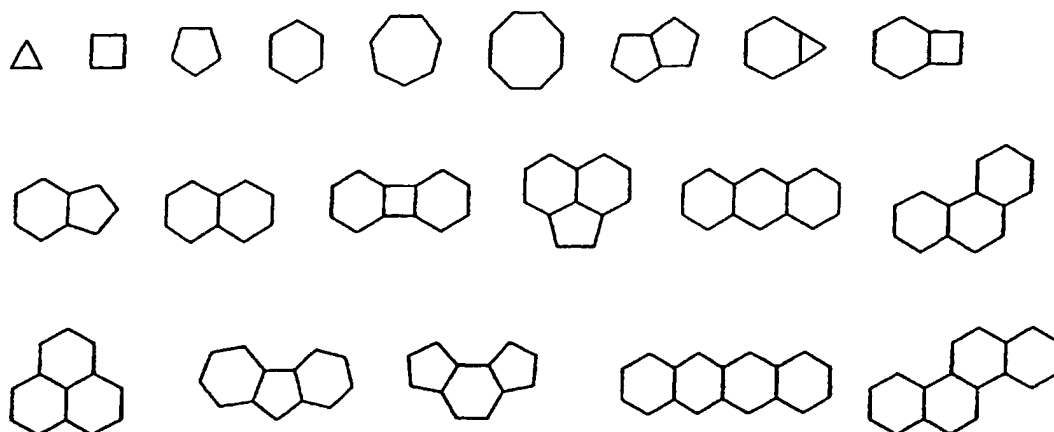
[0009] Es hat sich gezeigt, dass eine Esterverbindung der folgenden allgemeinen Formel (1), die durch ein später beschriebenes Verfahren erhalten wird, als nützlicher Auflösungsregler in eine Resist-Zusammensetzung eingemischt werden kann. Die Resist-Zusammensetzung mit der darin eingemischten Esterverbindung weist eine hohe Empfindlichkeit und Bildauflösung auf und ist für präzise Mikroherstellung geeignet.

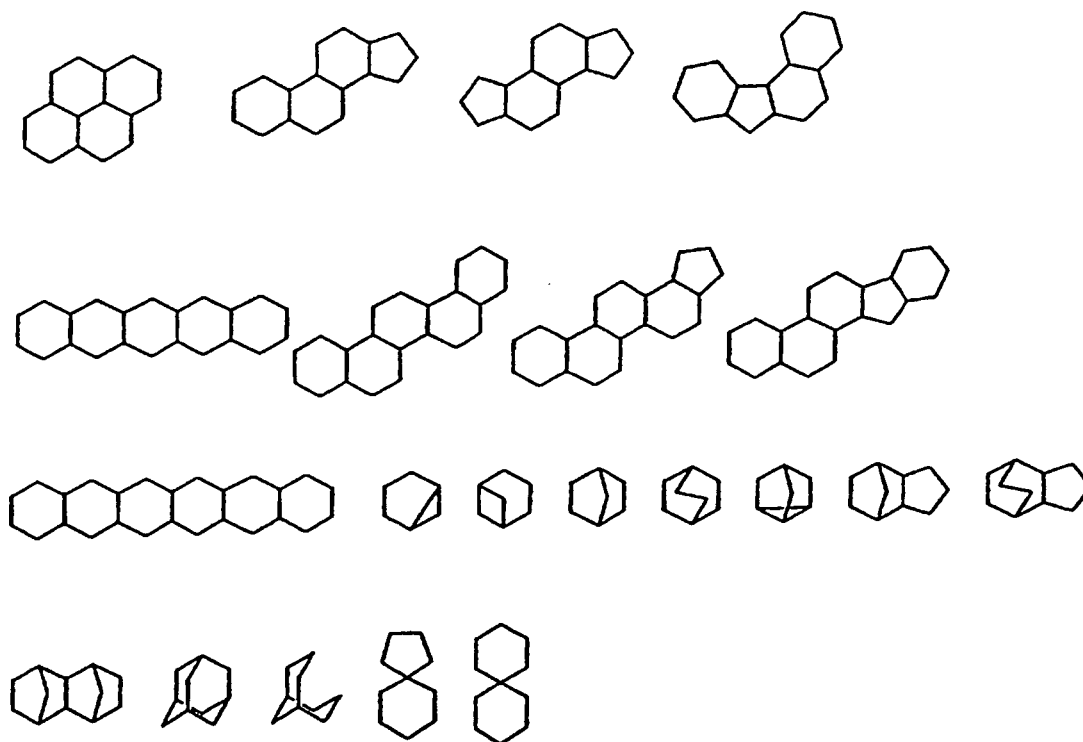
[0010] Die Erfindung stellt eine Resist-Zusammensetzung bereit, umfassend eine Esterverbindung, ein Basisharz, einen Photosäurebildner und ein organisches Lösungsmittel, worin die eine Esterverbindung eine Esterverbindung in Exo-Form der folgenden allgemeinen Formel (1) ist:



[0011] Hierin ist R^1 eine n-wertige, unverzweigte, verzweigte oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, die ein Heteroatom enthalten kann. R^2 ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. R^3 bis R^{12} sind jeweils Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder (a) R^3 und R^5 und/oder (b) R^4 und R^6 können zusammen einen Ring bilden, und wenn sie einen Ring bilden, stellen sie zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen aus 1 bis 15 Kohlenstoffatomen dar, oder zwei von R^3 bis R^{12} , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, können sich direkt zu einer Doppelbindung verbinden. Der Buchstabe n ist eine ganze Zahl von 1 bis 8. Die Formel stellt auch ein Enantiomer dar.

[0012] Vorzugsweise ist in Formel (1) R^1 eine n-wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, worin n Wasserstoffatome an frei gewählten Positionen eliminiert sind, um Valenzbindungen einzuführen, ausgewählt aus (i) unverzweigten oder verzweigten aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und alizyklischen gesättigten Kohlenwasserstoffen, umfassend:





[0013] (ii) Kohlenwasserstoffen gemäß (i), in denen zumindest ein Wasserstoffatom an einer frei gewählten Position durch ein unverzweigtes, verzweigtes oder zyklisches Alkyl ersetzt ist, (iii) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) oder (ii), in denen zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an einer frei gewählten Stelle ungesättigt ist, um zumindest eine Doppel- oder Dreifachbindung zu bilden, (iv) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) bis (iii), in denen zumindest ein CH_2 , CH oder C an einer frei gewählten Stelle durch O , N , NH , S , SO oder SO_2 ersetzt ist, und (v) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) bis (iv), in denen zumindest ein Wasserstoffatom an einer frei gewählten Stelle durch eine Gruppe von Atomen, ausgewählt aus Halogenatom-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Formyl-, Alkylcarbonyl-, Arylcarbonyl-, Carboxy-, Alkoxycarbonyl-, Aryloxycarbonyl-, Cyano-, Amino-, Alkylamino-, Arylamino-, Mercapto-, Alkylthio-, Arylthio-, Carbamoyl-, Alkylcarbamoyl-, Arylcarbamoyl-, Alkylcarbonylamino-, Arylcarbonylamino-, Sulfo-, Oxo- und Iminogruppen oder einem diese Gruppe umfassenden Alkyl oder Aryl, ersetzt ist;

R^2 ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, die mit einer Alkylgruppe substituiert sein kann;

R^3 bis R^{12} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind, worin (a) ein R^3 und R^5 und/oder (b) ein R^4 und R^6 jeweils einen Ring bilden können, und wenn diese Rs einen Ring bilden, sind sie unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder ein Paar aus R^3 und R^5 , ein Paar aus R^5 und R^{11} , ein Paar aus R^7 und R^{11} oder ein Paar aus R^9 und R^{11} können eine Einfachbindung bilden, wodurch eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen gebildet wird, an welche die Rs gebunden sind.

[0014] Ein Photosäurebildner ist eine Verbindung, die bei Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung oder Elektronenstrahlen zur Bildung einer Säure fähig ist.

[0015] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Ausbildung eines Musters bereit, die folgenden Schritte umfassend:

Auftragen einer wie oben definierten Resist-Zusammensetzung auf ein Substrat, um eine Beschichtung zu bilden,

Wärmebehandlung der Beschichtung und Bestrahlung der Beschichtung mit hochenergetischer Strahlung oder mit Elektronenstrahlung durch eine Photomaske hindurch, gegebenenfalls Wärmebehandlung der bestrahlten Beschichtung und Entwicklung der Beschichtung mit einem Entwickler.

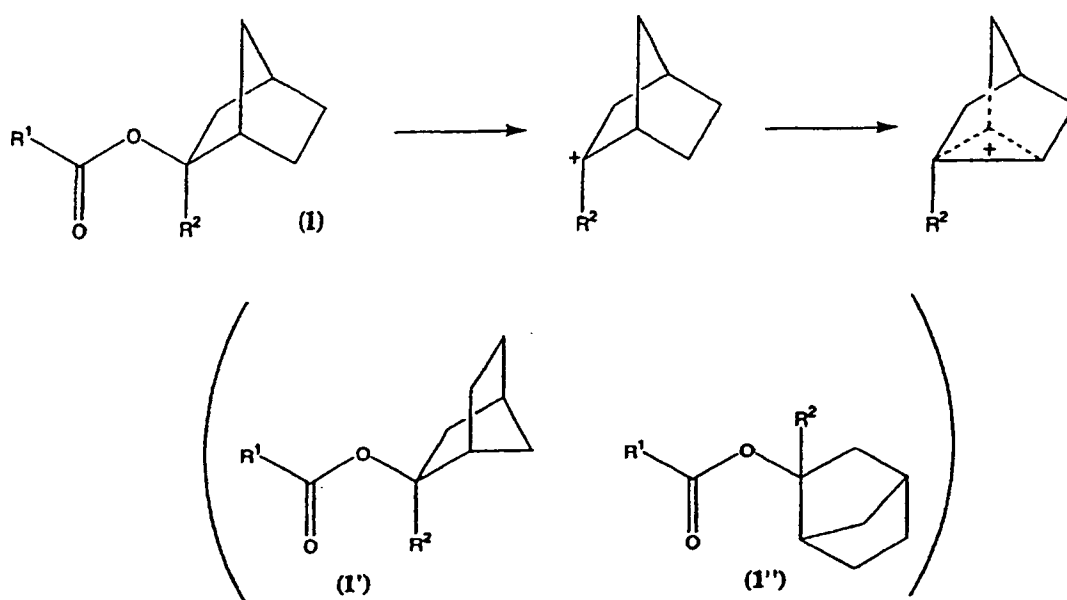
[0016] Die Esterverbindung der Formel (1) setzt einen 2-Alkylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ylester oder ein Derivat davon in Exo-Form als säurezersetzbare Stelle ein, wodurch die Probleme, einschließlich der geringen Reaktivität der tert-Butylester, tert-Butylcarbonate und tert-Butylether sowie die übermäßige Reaktivität der 2-Tetrahydropyranyylester, 1-Ethoxyethylester, 2-Tetrahydropyranylether und 1-Ethoxyethylether, überwunden werden.

[0017] Die Esterverbindungen der Formel (1) werden grob als Alkylcycloalkylester klassifiziert. Die Alkylcyc-

loalkylester, die im Grunde tertiäre Alkylester sind, weisen nicht den Nachteil einer übermäßigen Säurehydrolyse auf; wenn sie zu Resist-Zusammensetzungen formuliert werden, erlauben sie keine Reaktion lediglich aufgrund einer Bestrahlung, um flüchtige Zersetzungsprodukte im Rüttler zu bilden, und durchlaufen während der Lagerung keine Zersetzung; nichtsdestotrotz weisen sie eine höhere Säurehydrolyse auf als einfache tertiäre Alkylester, wie z.B. tert-Butylester. Aus diesen Gründen gehören die Alkylcycloalkylester zu einer relativ zufriedenstellenden Art von säurezersetzbaren Stellen auf dem Auflösungsregler, der zur Verwendung in Resist-Zusammensetzungen bestimmt ist.

[0018] Die Esterverbindungen der Formel (1), die zur Verwendung in Resist-Zusammensetzungen bestimmt sind, können die Säurehydrolyse bedeutend erhöhen, ohne die Vorteile der Alkylcycloalkylester zu beeinträchtigen. Der Grund dafür ist im Folgenden dargelegt.

[0019] Eine Zersetzungsreaktion von tertiären Alkylestern unter sauren Bedingungen schreitet durch einen E1-Mechanismus voran. Diese Ester, die eine stabilere Carbokation unter Übergangsbedingungen aufweisen, weisen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und somit eine höhere Zersetzungsgeschwindigkeit auf. In den 2-Alkylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ylestern in Exo-Form der Formel (1) wird, wahrscheinlich aufgrund von σ -Beteiligung, ein sehr stabiles Kation gebildet, wie im folgenden Reaktionsschema dargestellt ist, und somit schreitet die Reaktion sehr rasch voran. Dies ist eine Reaktion, die der Verbindung in Exo-Form der Formel (1) inhärent ist. Mit einem Isomer oder einer Verbindung in Endo-Form der folgenden Formel (1') findet kaum eine oder keine Reaktion statt. Die Verbindungen der Formeln (1) und (1'), die sich ähnlich sehen, wenn sie als ebene Struktur dargestellt sind, weisen sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten der Säurezersetzungsreaktion auf. Demgemäß muss eingestanden werden, dass die Verbindung der Formel (1), die Verbindung der Formel (1') und die Verbindung der Formel (1''), wenn sie ohne Bezugnahme auf die Stereostruktur ausgedrückt werden, im Grunde komplett unterschiedliche Substanzen sind (siehe Y. Yukawa, Hrsg., Theory of Organic Chemistry -Reaction-, Kap. 8, Kagaku Dojin Publishing (1974)).



[0020] Hierin sind R^1 bis R^{12} und n wie oben definiert, obwohl R^3 bis R^{12} und n zum Zwecke einer kürzeren Beschreibung weggelassen wurden.

[0021] Aufgrund des oben beschriebenen Mechanismus weisen die 2-Alkylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ylester in Exo-Form der Formel (1) eine Säurezersetzungs-fähigkeit auf, die nicht nur einfache tertiäre Alkylester bei weitem übertrifft, sondern auch Alkylcycloalkylester und kondensierte Ringe enthaltende Alkylcycloalkylester nach dem Stand der Technik, wenn man die Stereochemie außer Betracht lässt. Daher wird die Resist-Zusammensetzung, welche die Verbindung gemäß vorliegender Erfindung als Auflösungsregler umfasst, im Vergleich zu Resist-Zusammensetzung nach dem Stand der Technik zu einer Resist-Zusammensetzung mit einer sehr hohen Empfindlichkeit und hohen Bildauflösung, wie weiter unten in Beispielen demonstriert wird.

[0022] Obwohl die Verbindungen der Formel (1) ursprünglich aus Anstrengungen in Bezug auf Säurezersetzung resultierten, weisen sie überraschenderweise neben ihrer hohen Reaktivität noch andere Vorteile auf. Solche Vorteile sind ein hoher Polaritätswechsel aufgrund der stark hydrophoben Natur eines eliminierbaren Abschnitts der säureeliminierbaren Stelle sowie eine sehr hohe Steifigkeit, welche ein Bicyclo[2.2.1]heptanskelett besitzt. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften weist die Resist-Zusammensetzung, in die die Ester-Verbindung gemäß vorliegender Erfindung eingemischt ist, eine sehr hohe Ätzbeständigkeit sowie eine hohe Selektivität und hohe Bildauflösung auf.

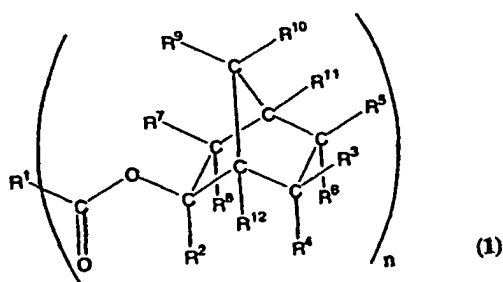
[0023] Die Esterverbindungen der Formel (1) wurden durch Untersuchungen der Säureeliminierungsreaktion

aus dem Blickwinkel der Stereochemie entwickelt. In diesem Sinne basiert die vorliegende Erfindung auf einem Konzept, das in eine ganz andere Richtung geht als Verbesserungen von säureeliminierbaren Stellen nach dem Stand der Technik, welche nur vom Standpunkt der ebenen Struktur diskutiert wurden. Die Erfindung ist leicht von Vorschlägen nach dem Stand der Technik für neue säureeliminierbare Stellen unterscheidbar.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

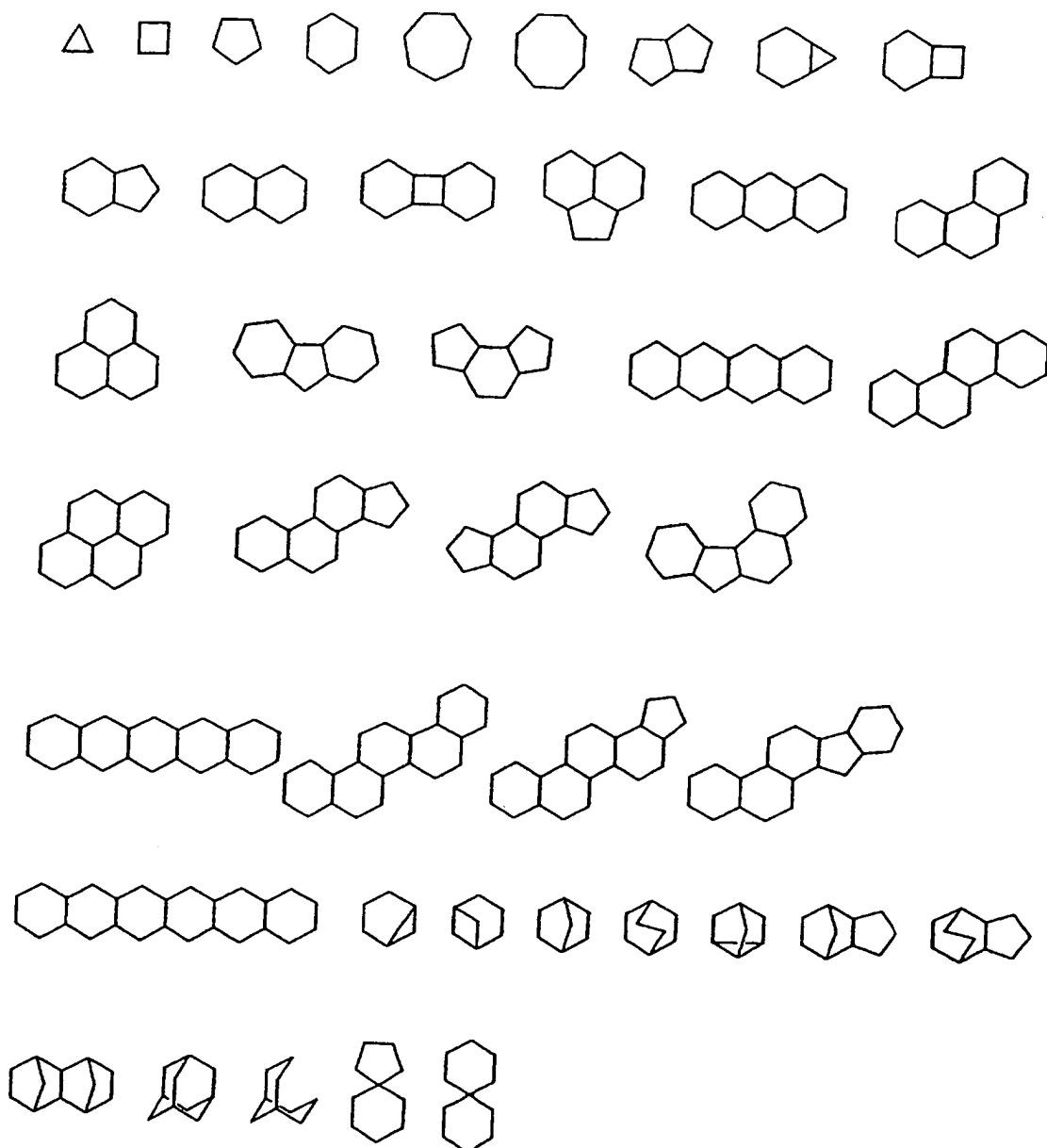
Esterverbindung

[0024] Die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung umfasst eine Esterverbindung der allgemeinen Formel (1):



R¹ ist eine n-wertige unverzweigte, verzweigte oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, die ein Heteroatom enthalten kann, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist.

[0025] Vorzugsweise ist R¹ eine n-wertige C₄₋₄₀-Kohlenwasserstoffgruppe, worin n Wasserstoffatome an freigeählten Positionen eliminiert sind, um Valenzbindungen einzuführen, ausgewählt aus (i) unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 25 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, und alizyklischen gesättigten Kohlenwasserstoffen, umfassend:



[0026] (ii) Kohlenwasserstoffen gemäß (i), in denen zumindest ein Wasserstoffatom an einer frei gewählten Position durch ein unverzweigtes, verzweigtes oder zyklisches Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ersetzt ist, (iii) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) oder (ii), in denen zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an einer frei gewählten Stelle ungesättigt ist, um zumindest eine Doppel- oder Dreifachbindung zu bilden, (iv) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) bis (iii), in denen zumindest ein CH_2 , CH oder C an einer frei gewählten Stelle durch O , N , NH , S , SO oder SO_2 ersetzt ist, und (v) Kohlenwasserstoffen gemäß (i) bis (iv), in denen zumindest ein Wasserstoffatom an einer frei gewählten Stelle durch eine Gruppe von Atomen (weiter unten dargestellt), die ein Heteroatom enthält (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen), oder ein eine solche Gruppe enthaltendes Alkyl oder Aryl ersetzt ist.

[0027] Als ein Heteroatom enthaltende Gruppe von Atomen können Halogenatome, wie z.B. Fluor, Chlor und Brom, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Butoxy und tert-Butoxy, Aryloxygruppen, wie z.B. Phenylloxy, Formylgruppen, Alkylcarbonylgruppen, wie z.B. Methylcarbonyl und tert-Butylcarbonyl, Arylcarbonylgruppen, wie z.B. Phenylcarbonyl, Carboxygruppen, Alkoxycarbonylgruppen, wie z.B. Methoxycarbonyl und tert-Butoxycarbonyl, Aryloxycarbonylgruppen, wie z.B. Phenylloxycarbonyl, Cyanogruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, wie z.B. Methylamino und Dimethylamino, Arylaminogruppen, wie z.B. Phenylamino und Diphenylamino, Mercaptogruppen, Alkylthiogruppen, wie z.B. Methylthio, Arylthiogruppen, wie z.B. Phenylthio, Carbamoylgruppen, Alkylcarbamoylgruppen, wie z.B. Methylcarbamoyl, Arylcarbamoylgruppen, wie z.B. Diphenylcarbamoyl, Alkylcarbamoylaminogruppen, wie z.B. Methylcarbamoylamino, Arylcarbamoylaminogruppen, wie z.B. Phenylcarbamoylamino, Sulfogruppen, Oxogruppen und Iminogruppen genannt werden. Außerdem sind Alkylgruppen, wie z.B. Methyl, Ethyl und Butyl, und Arylgruppen, wie z.B. Phenyl, eingeschlossen, die eine der oben genannten Gruppe von Atomen enthalten.

[0028] Die durch R^1 dargestellte Gruppe weist im Ganzen 4 bis 40 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 35 Kohlenstoffatome, und noch bevorzugter 8 bis 30 Kohlenstoffatome, auf.

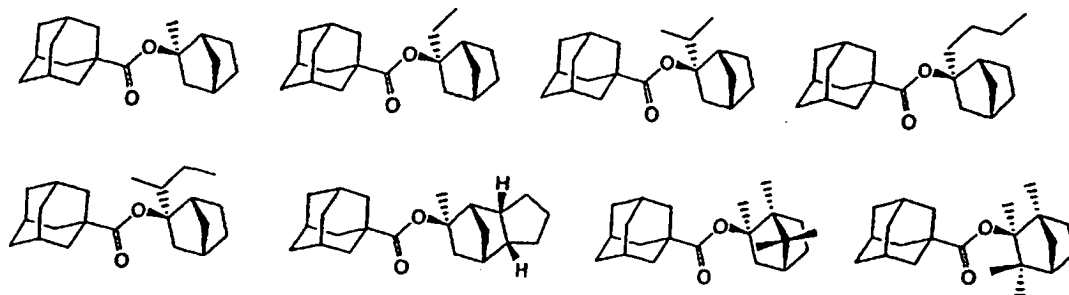
[0029] R^2 ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische C_{1-8} -Alkylgruppe eine C_{6-20} -Arylgruppe, die mit einer Alkylgruppe substituiert sein kann. Anschauliche Beispiele für die unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexylethyl. Anschauliche Beispiele für die unsubstituierte oder alkylsubstituierte Arylgruppe umfassen Phenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl und Pyrenyl.

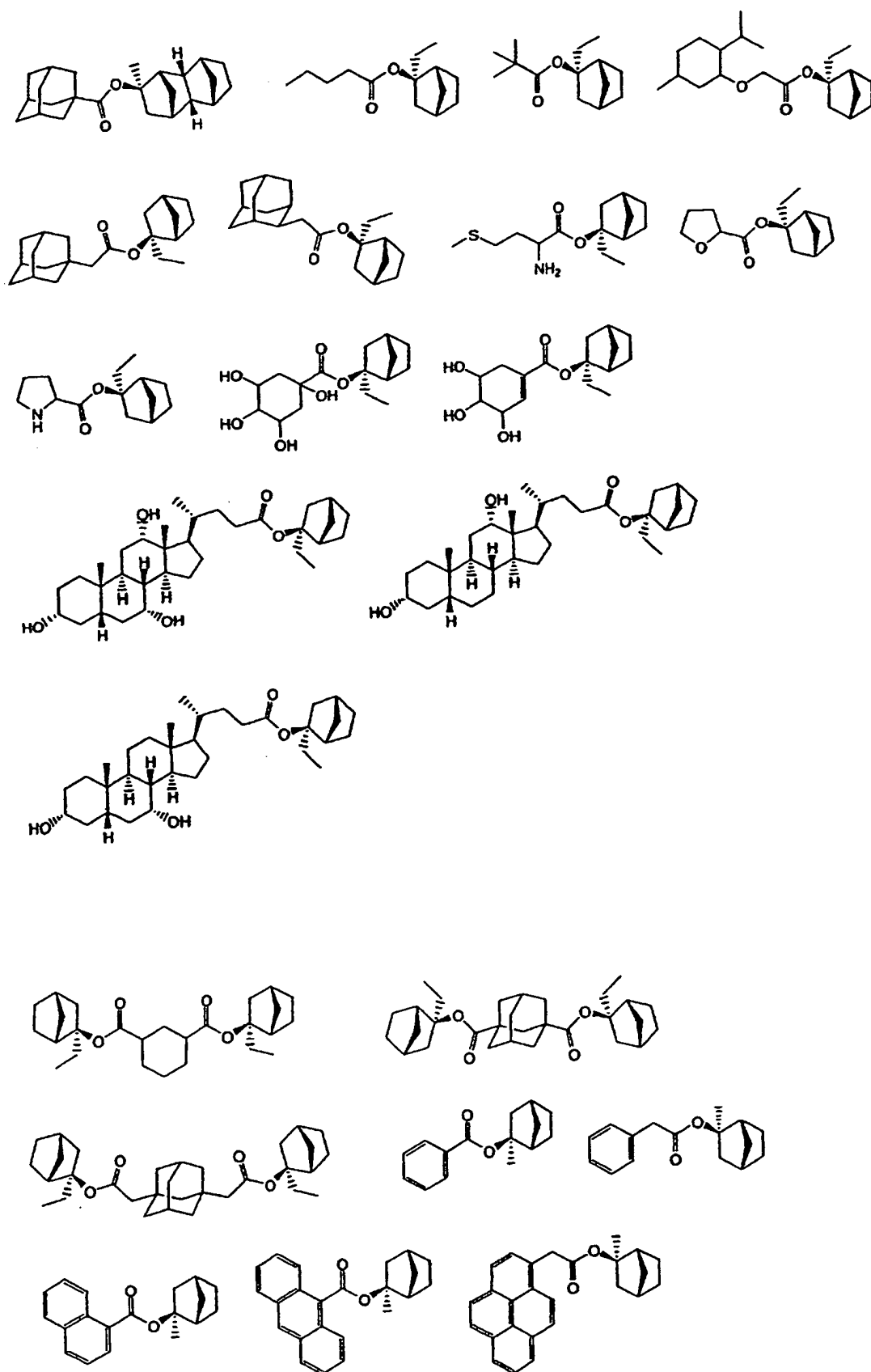
[0030] R^3 bis R^{12} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder unverzweigte, verzweigte oder zyklische C_{1-15} -Alkylgruppen, worin (a) R^3 und R^5 und/oder (b) R^4 und R^6 jeweils einen Ring bilden können. Wenn diese R-Paare einen Ring bilden, sind sie unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische C_{1-15} -Alkylengruppen. Ein Paar aus R^3 und R^5 , ein Paar aus R^5 und R^{11} , ein Paar aus R^7 und R^{11} und ein Paar aus R^9 und R^{11} können eine Einfachbindung bilden, wodurch eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen gebildet wird, an welche die Rs gebunden sind.

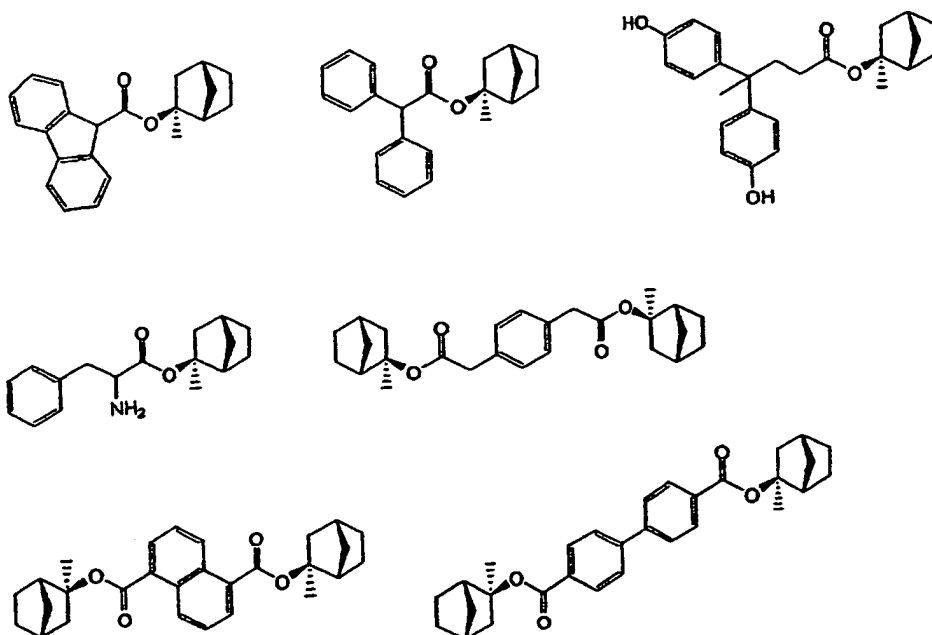
[0031] Beispiele für die Gruppe von Atomen sind dieselben wie für R^1 angeführt.

[0032] In Formel (1) ist n eine ganze Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6. Noch bevorzugter ist $n = 1, 2, 3$ oder 4.

[0033] Anschauliche Beispiele für die Esterverbindung gemäß vorliegender Erfindung sind die folgenden sowie jene in den Beispielen angeführten, sie sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

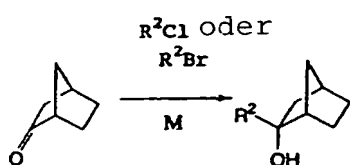




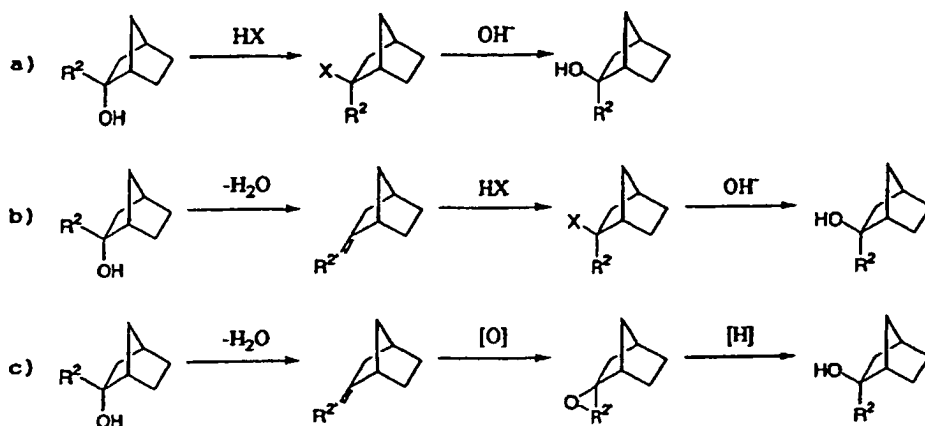


[0034] Die in die Resist-Zusammensetzung einzumischenden Esterverbindungen gemäß vorliegender Erfindung können beispielsweise mithilfe des folgenden Verfahrens hergestellt werden, obwohl die Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

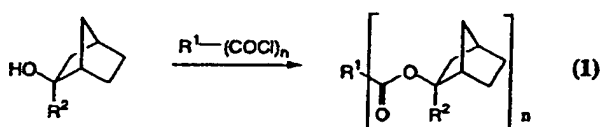
1. Schritt



2. Schritt



3. Schritt



[0035] Hierin sind R^1 bis R^{12} und n wie oben definiert, obwohl R^3 bis R^{12} und n zum Zwecke einer kürzeren Beschreibung weggelassen wurden. R^{12} ist mit R^2 ident, mit der Ausnahme, dass ein Wasserstoffatom vom Kohlenstoffatom am der Bindungsposition eliminiert wird. M steht für ein Metall, HX für eine Säure, OH^- für eine Base, $[\text{O}]$ für ein Oxidationsmittel und $[\text{H}]$ für ein Reduktionsmittel.

[0036] Der erste Schritt besteht in der Durchführung einer nucleophilen Additionsreaktion an das Carbonyl

eines Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ons oder eines Derivats davon, um es in einen Alkohol in Endo-Form zu überführen. Anschauliche Beispiele für diesen Schritt sind die Grignard-Reaktion und eine Reaktion unter Einsatz organischer Lithiumverbindungen, obwohl die für diesen Schritt eingesetzten Reaktionen nicht darauf beschränkt sind. Die Reaktion kann unter bekannten Bedingungen leicht durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise durch Vermischen der Reaktanden durchgeführt: eine Ketonverbindung und ein Alkylhalogenid oder Arylhalogenid mit dem Metall M, beispielsweise Magnesium oder Lithium, werden mit einem Lösungsmittel, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, vermischt und das Reaktionsgemisch wird erhitzt oder abgekühlt, wenn erwünscht.

[0037] Es ist anzumerken, dass nur der Alkohol in Endo-Form aus dem ersten Schritt resultiert, und dass der darauf folgende Isomerisierungsschritt wesentlich ist, um einen Alkohol in Exo-Form zu erhalten, aus dem schlussendlich das Ester in Exo-Form hergestellt wird.

[0038] Der zweite Schritt besteht in der Überführung des Alkohols in Endo-Form aus dem ersten Schritt in einen Alkohol in Exo-Form. Einige anschauliche Beispiele für das Verfahren des zweiten Schritts, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, sind (a) eine Substitutionsreaktion, begleitet von einer Stereoinversion unter Einsatz einer Säure HX, gefolgt von einer Basenhydrolyse oder Basensolvolyse; (b) eine Dehydratisierung und Zusetzen einer Säure HX zum resultierenden Olefin, gefolgt von einer Basenhydrolyse oder Basensolvolyse; und (c) eine Dehydratisierung und Epoxidierung des resultierenden Olefins, gefolgt von einer reduktiven Spaltung von Epoxy. Die Reaktion kann unter bekannten Bedingungen leicht durchgeführt werden. Anschauliche Beispiele für die Säure HX, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen anorganische Säuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure, wässrige Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Chlorameisensäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Fluoressigsäure, Difluoressigsäure, Trifluoressigsäure und 3,3,3-Trifluorpropionsäure. Anschauliche Beispiele für die Base OH⁻, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen anorganische Hydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid und Bariumhydroxid, anorganische Carbonate, wie z.B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat, und Alkoxide, wie z.B. Natriummethoxid, Natriumethoxid, Lithiummethoxid, Lithiumethoxid, Lithium-tert-butoxid und Kalium-tert-butoxid, sowie organische Basen, wie z.B. Diethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin und Dimethylanilin. Anschauliche Beispiele für das Oxidationsmittel [O], die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen Persäuren, wie z.B. Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure und m-Chlorperbenzoesäure, und Peroxide, wie z.B. Wasserstoffperoxid, Dimethyldioxiran und tert-Butylhydroperoxid. Es ist anzumerken, dass, wenn eine Reaktion unter Einsatz des Oxidationsmittels durchgeführt wird, auch ein Metallsalz als Katalysator vorhanden sein kann. Anschauliche Beispiele für das Reduktionsmittel [H], die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen Metallhydride, wie z.B. Boran, Alkylboran, Dialkylboran, Dialkylsilan, Trialkylsilan, Natriumhydrid, Lithiumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid; komplexe Hydridsalze, wie z.B. Lithiumborhydrid, Natriumborhydrid, Calciumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Natriumaluminiumhydrid; komplexe Alkoxy-Hydridsalze, wie z.B. Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid, Lithiumdiethoxyaluminiumhydrid, Lithiumtri-tert-butoxyaluminiumhydrid, RED-AL und Natriumtrimethoxyborhydrid; und komplexe Alkyl-Hydridsalze, wie z.B. Lithiumtriethylborhydrid, K-Selectrid und L-Selectrid.

[0039] Der dritte Schritt besteht in der Veresterung des Alkohols in Exo-Form. Die Reaktion kann unter bekannten Bedingungen leicht durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise durch aufeinanderfolgendes oder gleichzeitiges Zusetzen der Reaktanden durchgeführt: der Alkohol in Exo-Form, ein Carbonsäurehalogenid, das separat hergestellt wurde, und eine Base (z.B. Triethylamin) werden zu einem Lösungsmittel, wie z.B. Methylchlorid zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, wenn erwünscht.

[0040] Es ist anzumerken, dass beim dritten Schritt R¹-(COOH)_n anstelle von R¹-(COCl)_n in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, umgesetzt werden kann.

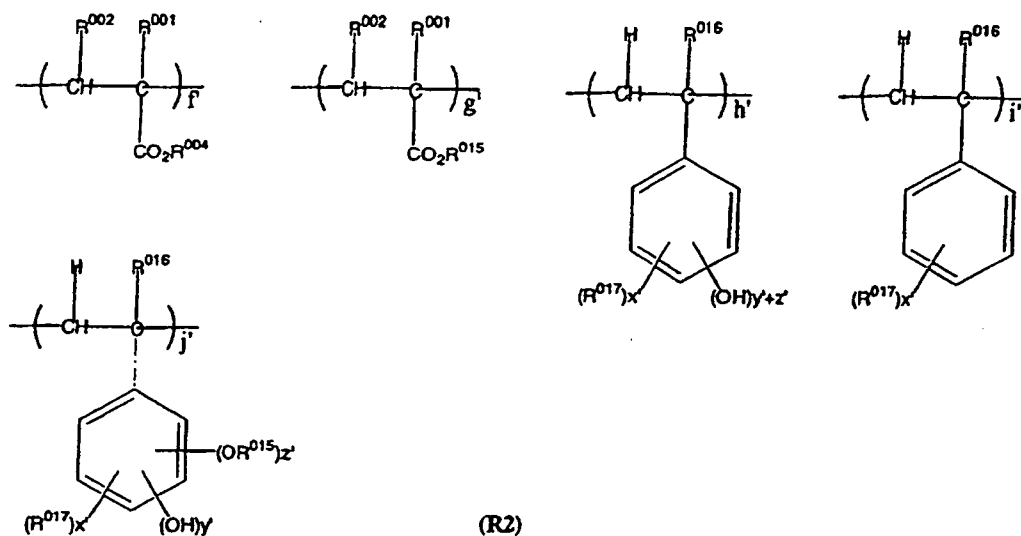
Resist-Zusammensetzung

[0041] Solange die Esterverbindung der Formel (1) enthalten ist, kann die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung entweder positiv arbeiten oder negativ arbeiten oder sogar positiv und negativ arbeiten. Eine Resist-Zusammensetzung vom chemisch verstärkten Typ, insbesondere eine positive Resist-Zusammensetzung vom chemisch verstärkten Typ, ist sehr nützlich.

[0042] Neben der Esterverbindung der Formel (1) kann die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung auch ein Basisharz, einen Photosäurebildner (d.h. eine Verbindung, die bei Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung oder Elektronenstrahlen zur Bildung einer Säure fähig ist) und ein organisches Lösungsmittel enthalten.

(R1)

(R1)



(R2)

12/44

[0045] R^{002} ist Wasserstoff, Methyl oder CO_2R^{003} .

[0046] R^{003} ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Ethylcyclopentyl, Butylcyclopentyl, Ethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Adamantyl, Ethyladamantyl und Butyladamantyl.

[0047] R^{004} ist Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe aufweist, beispielsweise Carboxylethyl, Carboxybutyl, Carboxycyclopentyl, Carboxycyclohexyl, Carboxynorbornyl, Carboxyadamantyl, Hydroxyethyl, Hydroxybutyl, Hydroxycyclopentyl, Hydroxycyclohexyl, Hydroxynorbornyl und Hydroxyadamantyl.

[0048] Zumindest einer von R^{005} bis R^{008} ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe aufweist, während die übrigen Rs unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen. Beispiele für die Carboxyl oder Hydroxyl enthaltende einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen umfassen Carboxy, Carboxymethyl, Carboxyethyl, Carboxybutyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxybutyl, 2-Carboxyethoxycarbonyl, 4-Carboxybutoxycarbonyl, 2-Hydroxyethoxycarbonyl, 4-Hydroxybutoxycarbonyl, Carboxycyclopentylloxycarbonyl, Carboxycyclohexylloxycarbonyl, Carboxynorbornylloxycarbonyl, Carboxyadamantylloxycarbonyl, Hydroxycyclopentylloxycarbonyl, Hydroxycyclohexylloxycarbonyl, Hydroxynorbornylloxycarbonyl und Hydroxyadamantylloxycarbonyl. Beispiele für die unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind dieselben wie für R^{003} angeführt.

[0049] Alternativ dazu können R^{005} bis R^{008} zusammen einen Ring bilden, und in diesem Fall ist zumindest einer von R^{005} bis R^{008} eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen. Beispiele für die Carboxyl oder Hydroxyl enthaltende zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen umfassen die Gruppen, die als Beispiele für die Carboxyl oder Hydroxyl enthaltende einwertige Kohlenwasserstoffgruppe angeführt wurde, wobei ein Wasserstoffatom daraus eliminiert ist. Beispiele für die unverzweigten, verzweigten oder zyklischen Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen umfassen die Gruppen, die als Beispiele für R^{003} angeführt sind, wobei ein Wasserstoffatom daraus eliminiert ist.

[0050] R^{009} ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, beispielsweise 2-Oxooxolan-3-yl, 4,4-Dimethyl-2-oxooxolan-3-yl, 4-Methyl-2-oxooxolan-4-yl, 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-ylmethyl und 5-Methyl-2-oxooxolan-5-yl.

[0051] Zumindest einer von R^{010} bis R^{013} ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen. Beispiele für die einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, umfassen 2-Oxooxolan-3-yloxycarbonyl, 4,4-Dimethyl-2-oxooxolan-3-yloxycarbonyl, 4-Methyl-2-oxooxolan-4-yloxycarbonyl, 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-ylmethyloxycarbonyl und 5-Methyl-2-oxooxolan-5-yloxycarbonyl. Beispiele für die unverzweigten, verzweigten oder zyklischen Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind dieselben wie für R^{003} angeführt.

[0052] R^{010} bis R^{013} können zusammen einen Ring bilden, und in diesem Fall ist zumindest einer von R^{010} bis R^{013} eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen. Beispiele für die zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur enthält, umfassen 1-Oxo-2-oxapropan-1,3-diyl, 1,3-Di-oxo-2-oxapropan-1,3-diyl, 1-Oxo-2-oxabutan-1,4-diyl und 1,3-Di-oxo-2-oxabutan-1,4-diyl, sowie die Gruppen, die als Beispiele für die einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur enthält, angeführt wurden, wobei ein Wasserstoffatom daraus eliminiert ist. Beispiele für die unverzweigten, verzweigten oder zyklischen Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen umfassen die Gruppen, die als Beispiele für R^{003} angeführt wurden, wobei ein Wasserstoffatom daraus eliminiert ist.

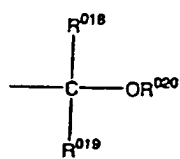
[0053] R^{014} ist eine polyzyklische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine eine polyzyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltende Alkylgruppe, beispielsweise Norbornyl, Bicyclo[3.3.1]nonyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decyl, Adamantyl, Ethyladamantyl, Butyladamantyl, Norbornylmethyl und Adamantylmethyl.

[0054] R^{015} ist eine säureempfindliche Gruppe. R^{016} ist Wasserstoff oder Methyl. R^{017} ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexylethyl.

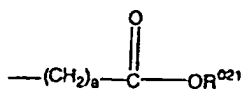
[0055] Der Buchstabe $k' = 0$ oder 1; $a_1', a_2', a_3', b_1', b_2', b_3', c_1', c_2', c_3', d_1', d_2', d_3'$ und e' sind Zahlen von 0 bis weniger als 1 sind, für die gilt: $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' + c_1' + c_2' + c_3' + d_1' + d_2' + d_3' + e' = 1$; f', g', h', i' und j' sind Zahlen von 0 bis weniger als 1 sind, für die gilt: $f' + g' + h' + i' + j' = 1$.

[0056] Anschauliche Beispiele für die durch R^{015} dargestellte säureempfindliche Gruppe umfassen Gruppen

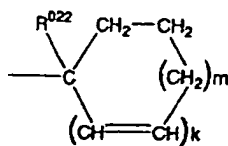
der folgenden Formeln (A1) bis (A3), tertiäre Alkylgruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, Trialkylsilylgruppen, deren Alkyle jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, und Oxoalkylgruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.



(A1)

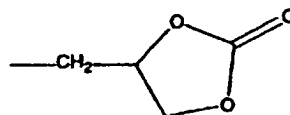
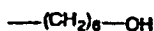
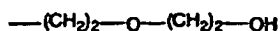
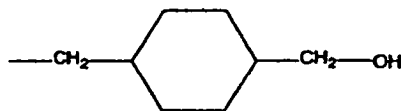
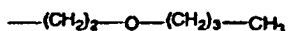
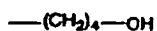


(A2)



(A3)

[0057] Hierin sind R^{018} und R^{019} jeweils Wasserstoff oder eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl und n-Octyl. R^{020} ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die ein Heteroatom, wie z.B. ein Sauerstoffatom, aufweisen kann, beispielsweise unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen, in denen einige Wasserstoffatome durch Hydroxyl-, Alkoxy-, Oxo-, Amino- oder Alkylaminogruppen ersetzt sind. Anschaulichere Beispiele für die R^{020} -Gruppe sind die folgenden substituierten Alkylgruppen:

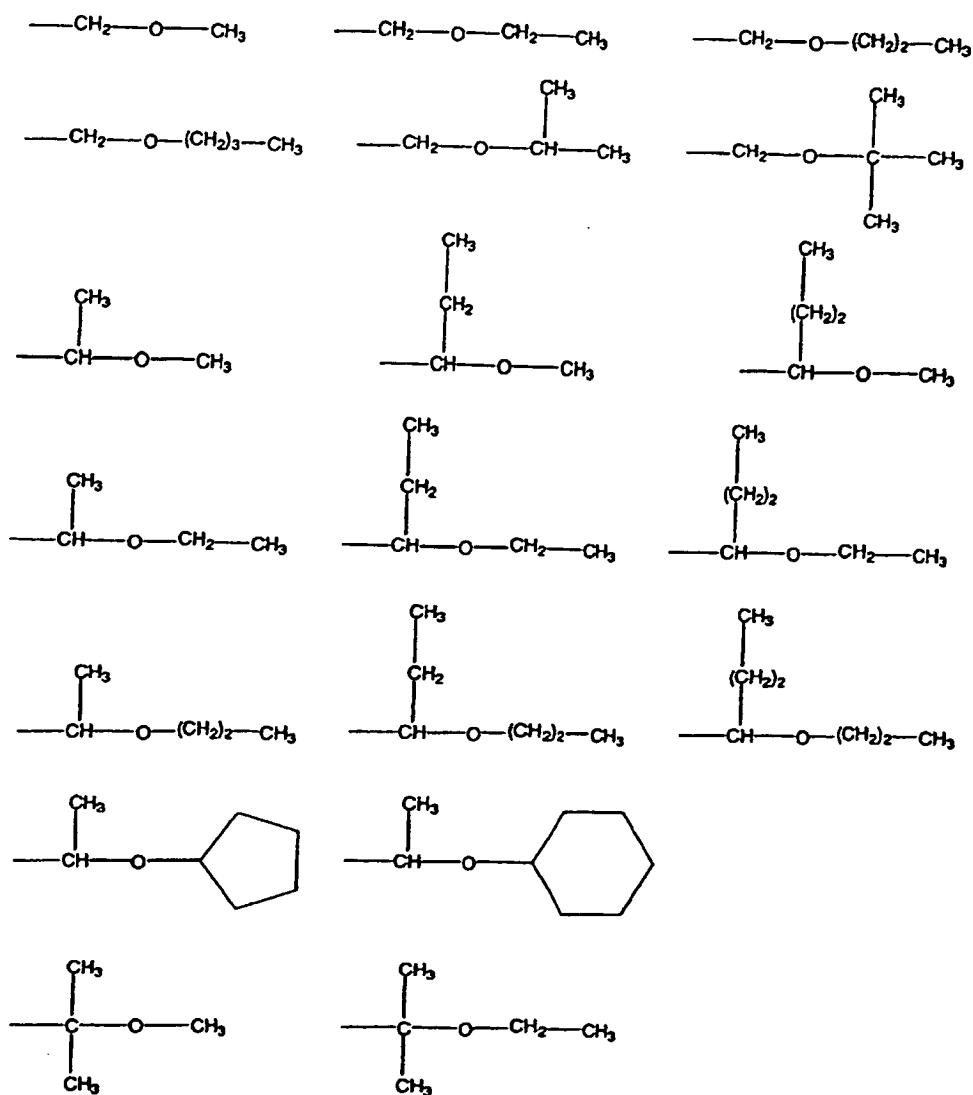


[0058] Ein Paar aus R^{018} und R^{019} , R^{018} und R^{020} oder R^{019} und R^{020} können einen Ring bilden. R^{018} , R^{019} und R^{020} stellen jeweils unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen dar, wenn sie einen Ring bilden.

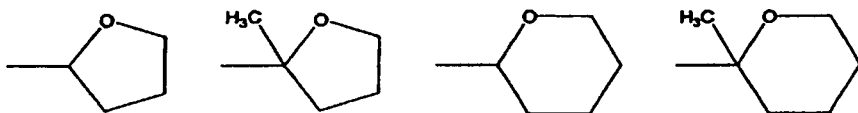
[0059] R^{021} ist eine tertiäre Alkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Trialkylsilylgruppe, deren Alkyle jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, eine Oxoalkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der oben angeführten Formel (A1). Beispiele für tertiäre Alkylgruppen umfassen tert-Butyl, tert-Amyl, 1,1-Diethylpropyl, 1-Ethylcyclopentyl, 1-Butylcyclopentyl, 1-Ethylcyclohexyl, 1-Butylcyclohexyl, 1-Ethyl-2-cyclopentenyl, 1-Ethyl-2-cyclohexenyl und 2-Methyl-2-adamantyl. Beispiele für Trialkylsilylgruppen sind Trimethylsilyl, Triethylsilyl und Dimethyl-tert-butylsilyl. Beispiele für Oxoalkylgruppen umfassen 3-Oxocyclohexyl, 4-Methyl-2-oxooxan-4-yl und 5-Methyl-2-oxooxolan-5-yl. Der Buchstabe "a" ist eine ganze Zahl von 0 bis 6.

[0060] R^{022} ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexylethyl. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen umfassen Phenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl und Pyrenyl. Der Buchstabe k = 0 oder 1 und m = 0, 1, 2 oder 3, wobei gilt: $2k+m = 2$ oder 3.

[0061] Im Folgenden sind unverzweigte und verzweigte Gruppen der säureempfindlichen Gruppen der Formel (A1) angeführt.



[0062] Im Folgenden sind zyklische Gruppen der säureempfindlichen Gruppen der Formel (A1) angeführt.



[0063] Anschauliche Beispiele für die säureempfindliche Gruppe der Formel (A2) umfassen tert-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonylmethyl, tert-Amyloxycarbonyl, tert-Amyloxycarbonylmethyl, 1,1-Diethylpropyloxycarbonyl, 1,1-Diethylpropyloxycarbonylmethyl, 1-Ethylcyclopentyloxycarbonyl, 1-Ethylcyclopentyloxycarbonylmethyl, 1-Ethyl-2-cyclopentenylloxycarbonyl, 1-Ethyl-2-cyclopentenylloxycarbonylmethyl, 1-Ethoxyethoxycarbonylmethyl, 2-Tetrahydropyranyloxycarbonylmethyl und 2-Tetrahydrofuranyloxycarbonylmethyl.

[0064] Anschauliche Beispiele für die säureempfindliche Gruppe der Formel (A3) umfassen 1-Methylcyclopentyl, 1-Ethylcyclopentyl, 1-n-Propylcyclopentyl, 1-Isopropylcyclopentyl, 1-n-Butylcyclopentyl, 1-sec-Butylcyclopentyl, 1-Methylcyclohexyl, 1-Ethylcyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclopenten-3-yl, 3-Ethyl-1-cyclopenten-3-yl, 3-Methyl-1-cyclohexen-3-yl und 3-Ethyl-1-cyclohexen-3-yl.

[0065] Das Basisharz weist ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 500.000, vorzugsweise 3.000 bis 100.000, auf. Außerhalb dieses Bereichs kann die Ätzbeständigkeit extrem gering werden und die Bildauflösung sinken, weil ein wesentlicher Unterschied in der Auflösungsgeschwindigkeit vor und nach der Bestrahlung verloren geht.

[0066] Das Basisharz wird vorzugsweise in solchen Mengen eingemischt, dass die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung 100 Gewichtsteile des Basisharzes und 1 bis 50 Gewichtsteile, noch bevorzugter 1 bis 40 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 30 Gewichtsteile, der Esterverbindung der Formel (1) enthält. Wenn der Anteil des eingemischten Basisharzes über diesem Bereich liegt, kann die Esterverbindung ihre Wirkung eventuell nicht voll entfalten. Wenn der Anteil des eingemischten Basisharzes unter diesem Bereich liegt, kann der gemusterte Film verdünnt werden, was zu einer geringeren Bildauflösung führt.

[0067] Das Basisharz ist nicht auf eine Art beschränkt, sondern ein Gemisch aus zwei oder mehreren Basis-
harzen kann zugesetzt werden. Der Einsatz mehrerer Basisharze ermöglicht eine einfache Einstellung der Re-
sist-Eigenschaften.

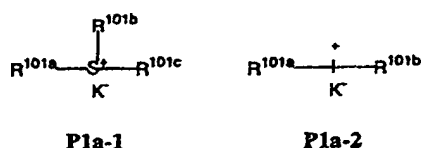
Photosäurebildner

[0068] Der Photosäurebildner ist eine Verbindung, die bei Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung oder
Elektronenstrahlen zur Bildung einer Säure fähig ist, und umfasst Folgendes:

- (i) Oniumsalze der Formel (P1a-1), (P1a-2) oder (P1 b),
- (ii) Diazomethanderivate der Formel (P2)
- (iii) Glyoximderivate der Formel (P3),
- (iv) Bissulfonderivate der Formel (P4),
- (v) Sulfonsäureester von N-Hydroxyimidverbindungen der Formel (P5),
- (vi) β -Ketosulfonsäurederivate,
- (vii) Disulfonderivate,
- (viii) Nitrobenzylsulfonatderivate und
- (ix) Sulfonatderivate.

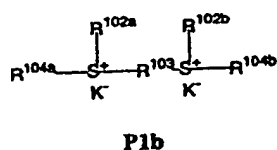
[0069] Im Folgenden werden diese Photosäurebildner im Detail beschrieben.

- (i) Opiums Salze der Formel (P1a-1), (P1a-2) oder (P1b):



[0070] Hierin sind R^{101a} , R^{101b} und R^{101c} unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder cyclische Al-
kyl-, Alkenyl-, Oxoalkyl oder Oxoalkenylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 20 Koh-
lenstoffatomen oder Aralkyl- oder Aryloxoalkylgruppen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin einige oder alle
Wasserstoffatome durch Alkoxy- oder andere Gruppen ersetzt sein können. Außerdem können R^{101b} und R^{101c}
zusammen einen Ring bilden. R^{101b} und R^{101c} sind jeweils Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wenn
sie einen Ring bilden. K^- ist ein nicht nucleophiles Gegenion.

[0071] R^{101a} , R^{101b} und R^{101c} können gleich oder unterschiedlich sein und sind im Folgenden angeführt. Bei-
spiele für Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl,
Heptyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopropylmethyl, 4-Methylcyclohexyl, Cyclohexylme-
thyl, Norbornyl und Adamantyl. Beispiele für Alkenylgruppen umfassen Vinyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Hexenyl
und Cyclohexenyl. Beispiele für Oxoalkylgruppen umfassen 2-Oxocyclopentyl und 2-Oxocyclohexyl sowie
2-Oxopropyl, 2-Cyclopentyl-2-oxoethyl, 2-Cyclohexyl-2-oxoethyl und 2-(4-Methylcyclohexyl)-2-oxoethyl. Bei-
spiele für Arylgruppen umfassen Phenyl und Naphthyl; Alkoxyphenylgruppen, wie z.B. p-Methoxyphenyl, m-Me-
thoxyphenyl, o-Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, p-tert-Butoxyphenyl und m-tert-Butoxyphenyl; Alkylphenylgrup-
pen, wie z.B. 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Ethylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Butylphenyl
und Dimethylphenyl; Alkyl-naphthylgruppen, wie z.B. Methyl-naphthyl und Ethyl-naphthyl; Alkoxy-naphthylgrup-
pen, wie z.B. Methoxy-naphthyl und Ethoxy-naphthyl; Dialkyl-naphthylgruppen, wie z.B. Dimethyl-naphthyl und
Diethyl-naphthyl; und Dialkoxy-naphthylgruppen, wie z.B. Dimethoxy-naphthyl und Diethoxy-naphthyl. Beispiele
für Aralkylgruppe umfassen Benzyl, Phenylethyl und Phenethyl. Beispiele für Aryloxoalkylgruppen sind
2-Aryl-2-oxoethylgruppen, wie z.B. 2-Phenyl-2-oxoethyl, 2-(1-Naphthyl)-2-oxoethyl und 2-(2-Naphthyl)-2-oxo-
ethyl. Beispiele für das durch K^- dargestellte nicht nucleophile Gegenion umfassen Halogenidionen, wie z.B.
Chlorid- und Bromidionen, Fluoralkylsulfonationen, wie z.B. Triflat 1,1,1-Trifluorethansulfonat und Nonafluor-
butansulfonat, Arylsulfonationen, wie z.B. Toxylat, Benzolsulfonat, 4-Fluorbenzolsulfonat und 1,2,3,4,5-Penta-
fluorbenzolsulfonat, und Alkylsulfonationen, wie z.B. Mesylat und Butansulfonat.



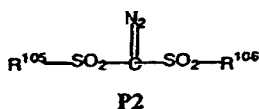
[0072] Hierin sind R^{102a} und R^{102b} unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl-
gruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. R^{103} steht für eine unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl-
gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. R^{104a} und R^{104b} stehen unabhängig voneinander für 2-Oxoalkylgruppen

mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen. K⁻ ist ein nicht nucleophiles Gegenion.

[0073] Anschauliche Beispiele für die durch R^{102a} und R^{102b} dargestellten Gruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, 4-Methylcyclohexyl und Cyclohexylmethyl.

[0074] Anschauliche Beispiele für die durch R¹⁰³ dargestellten Gruppen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclopentyl, 1,4-Cyclooctylen und 1,4-Cyclohexandimethylen. Anschauliche Beispiele für die durch R^{104a} und R^{104b} dargestellten Gruppen sind 2-Oxopropyl, 2-Oxocyclopentyl, 2-Oxocyclohexyl und 2-Oxocycloheptyl. Anschauliche Beispiele für das durch K⁻ dargestellte Gegenion sind dieselben wie die für die Formeln (P1a-1) und (P1a-2) angeführten.

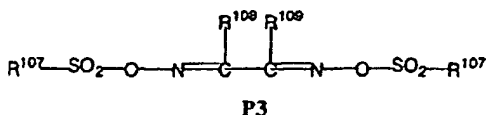
(ii) Diazomethanderivate der Formel (P2)



[0075] Hierin sind R¹⁰⁵ und R¹⁰⁶ unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl- oder halogenierte Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0076] Beispiele für die durch R¹⁰⁵ und R¹⁰⁶ dargestellten Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Amyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Norbornyl und Adamantyl. Beispiele für halogenierte Alkylgruppen umfassen Trifluormethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, 1,1,1-Trichlorethyl und Nonafluorbutyl. Beispiele für Arylgruppen umfassen Phenyl; Alkoxyphenylgruppen, wie z.B. p-Methoxyphenyl, m-Methoxyphenyl, o-Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, p-tert-Butoxyphenyl und m-tert-Butoxyphenyl; und Alkylphenylgruppen, wie z.B. 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Ethylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Butylphenyl und Dimethylphenyl. Beispiele für halogenierte Arylgruppen umfassen Fluorphenyl, Chlorphenyl und 1,2,3,4,5-Pentafluorphenyl. Beispiele für Aralkylgruppen umfassen Benzyl und Phenethyl.

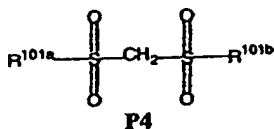
(iii) Glyoximderivate der Formel (P3)



[0077] Hierin sind R¹⁰⁷, R¹⁰⁸ und R¹⁰⁹ unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl- oder halogenierte Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen. Außerdem können R¹⁰⁸ und R¹⁰⁹ zusammen einen Ring bilden. R¹⁰⁸ und R¹⁰⁹ sind jeweils unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wenn sie einen Ring bilden.

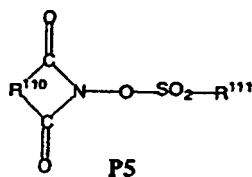
[0078] Anschauliche Beispiele für die durch R¹⁰⁷, R¹⁰⁸ und R¹⁰⁹ dargestellten Alkyl-, halogenierten Alkyl-, Aryl-, halogenierten Aryl- und Aralkylgruppen sind dieselben, wie jene, die für R¹⁰⁵ und R¹⁰⁶ angeführt wurden. Beispiele für die durch R¹⁰⁸ und R¹⁰⁹ dargestellten Alkylengruppen umfassen Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen.

(iv) Bissulfonderivate der Formel (P4)



[0079] Hierin sind R^{101a} und R^{101b} wie oben definiert.

(v) Sulfonsäureester von N-Hydroxyimidverbindungen der Formel (P5)



[0080] Hierin ist R^{110} eine Arylengruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, worin einige oder alle Wasserstoffatome durch unverzweigte oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Nitro-, Acetyl- oder Phenylgruppen ersetzt sein können. R^{111} ist eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl-, Alkoxyalkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe, worin einige oder alle Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen (die ein Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitro- oder eine Acetylgruppe daran substituiert haben können), hetero-aromatische Gruppen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor- oder Fluoratome ersetzt sein können.

[0081] Beispiele für die durch R^{110} dargestellten Arylengruppen umfassen 1,2-Phenylen und 1,8-Naphthylen; Beispiele für Alkylengruppen umfassen Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1-Phenyl-1,2-ethylen und Norbornan-2,3-diyl; und Beispiele für Alkenylengruppen umfassen 1,2-Vinylen, 1-Phenyl-1,2-vinylen und 5-Norbornen-2,3-diyl. Beispiele für diese durch R^{111} dargestellten Alkylgruppen sind dieselben wie für R^{101a} bis R^{101c} ; Beispiele für Alkenylgruppen umfassen Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, Isoprenyl, 1-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, Dimethylallyl, 1-Hexenyl, 3-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Heptenyl, 3-Heptenyl, 6-Heptenyl und 7-Octenyl; und Beispiele für Alkoxyalkylgruppen umfassen Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, Butoxymethyl, Pentyloxymethyl, Hexyloxymethyl, Heptyloxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, Butoxyethyl, Pentyloxyethyl, Hexyloxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl, Propoxypropyl, Butoxypropyl, Methoxybutyl, Ethoxybutyl, Propoxybutyl, Methoxypentyl, Ethoxypentyl, Methoxyhexyl und Methoxyheptyl.

[0082] Von den Substituenten an diesen Gruppen umfassen die Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl; die Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umfassen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy; die Phenylgruppen, die ein Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitro- oder eine Acetylgruppe daran substituiert haben können, umfassen Phenyl, Toly, p-tert-Butoxyphenyl, p-Acetylphenyl und p-Nitrophenyl; die hetero-aromatischen Gruppen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen umfassen Pyridyl und Furyl.

[0083] Anschauliche Beispiele für den Photosäurebildner umfassen:

Oniumsalze, wie z.B. Diphenyliodoniumtrifluormethansulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)phenyliodoniumtrifluormethansulfonat, Diphenyliodonium-p-toluolsulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)phenyliodonium-p-toluolsulfonat, Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)diphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Bis(p-tert-butoxyphenyl)phenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Tris(p-tert-butoxyphenyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, Triphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)diphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, Bis(p-tert-butoxyphenyl)phenylsulfonium-p-toluolsulfonat, Tris(p-tert-butoxyphenyl)sulfonium-p-toluolsulfonat, Triphenylsulfoniumnonafluorbutansulfonat, Triphenylsulfoniumbutansulfonat, Trimethylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Trimethylsulfonium-p-toluolsulfonat, Cyclohexylmethyl-(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, Cyclohexylmethyl-(2-oxocyclohexyl)sulfonium-p-toluolsulfonat, Dimethylphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Dimethylphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, Dicyclohexylphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Dicyclohexylphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, Trinaphthylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Trinaphthylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Cyclohexylmethyl-(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, (2-Norbornyl)methyl-(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, Ethylenbis[methyl-(2-oxocyclopentyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat] und 1,2'-Naphthylcarbonylmethyltetrahydrothiopheniumtriflat;

Diazomethanderivate, wie z.B. Bis(benzolsulfonyl)diazomethan, Bis(p-toluolsulfonyl)diazomethan, Bis(xylolsulfonyl)diazomethan, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethan, Bis(cyclopentylsulfonyl)diazomethan, Bis(n-butylsulfonyl)diazomethan, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethan, Bis(sec-butylsulfonyl)diazomethan, Bis(n-propylsulfonyl)diazomethan, Bis(isopropylsulfonyl)diazomethan, Bis(tert-butylsulfonyl)diazomethan, Bis(n-amylsulfonyl)diazomethan, Bis(isoamylsulfonyl)diazomethan, Bis(sec-amylsulfonyl)diazomethan, Bis(tert-amylsulfonyl)diazomethan, 1-Cyclohexylsulfonyl-1-(tert-butylsulfonyl)diazomethan, 1-Cyclohexylsulfonyl-1-(tert-amylsulfonyl)diazomethan und 1-tert-Amylsulfonyl-1-(tert-butylsulfonyl)diazomethan;

Glyoximderivate, wie z.B. Bis-o-(p-toluolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(p-toluolsulfonyl)- α -diphenylglyoxim, Bis-o-(p-toluolsulfonyl)- α -dicyclohexylglyoxim, Bis-o-(p-toluolsulfonyl)-2,3-pentandionglyoxim, Bis-o-(p-toluolsulfonyl)-2-methyl-3,4-pentandionglyoxim, Bis-o-(n-butansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(n-butansulfonyl)- α -diphenylglyoxim, Bis-o-(n-butansulfonyl)- α -dicyclohexylglyoxim, Bis-o-(n-butansulfonyl)-2,3-pentandionglyoxim, Bis-o-(n-butansulfonyl)-2-methyl-3,4-pentandionglyoxim, Bis-o-(methansulfo-

nyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(trifluormethansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(1,1,1-trifluorethansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(tert-butansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(perfluorocutansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(cyclohexansulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(benzolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(p-fluorbenzolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(p-tert-butylbenzolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim, Bis-o-(xylolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim und Bis-o-(camphersulfonyl)- α -dimethylglyoxim; Bissulfonderivate, wie z.B. Bisnaphthylsulfonylmethan, Bistrifluormethylsulfonylmethan, Bismethylsulfonylmethan, Bisethylsulfonylmethan, Bispropylsulfonylmethan, Bisisopropylsulfonylmethan, Bis-p-toluolsulfonylmethan und Bisbenzolsulfonylmethan; β -Ketosulfonderivate, wie z.B. 2-Cyclohexylcarbonyl-2-(p-toluolsulfonyl)propan und 2-Isopropylcarbonyl-2-(p-toluolsulfonyl)propan; Disulfonderivate, wie z.B. Diphenyldisulfon und Dicyclohexyldisulfon; Nitrobenzylsulfonatderivate, wie z.B. 2,6-Dinitrobenzyl-p-toluolsulfonat und 2,4-Dinitrobenzyl-p-toluolsulfonat; Sulfonsäureesterderivate, wie z.B. 1,2,3-Tris(methansulfonyloxy)benzol, 1,2,3-Tris(trifluormethansulfonyloxy)benzol und 1,2,3-Tris(p-toluolsulfonyloxy)benzol; und Sulfonsäureester von N-Hydroxyimiden, wie z.B. N-Hydroxysuccinimidmethansulfonat, N-Hydroxysuccinimidtrifluormethansulfonat, N-Hydroxysuccinimidethansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-propansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-2-propansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-pentansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-octansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-p-toluolsulfonat, N-Hydroxysuccinimid-p-methoxybenzolsulfonat, N-Hydroxysuccinimid-2-chlorethansulfonat, N-Hydroxysuccinimidbenzolsulfonat, N-Hydroxysuccinimid-2,4,6-trimethylbenzolsulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-naphthalensulfonat, N-Hydroxysuccinimid-2-naphthalensulfonat, N-Hydroxy-2-phenylsuccinimidmethansulfonat, N-Hydroxymaleimidmethansulfonat, N-Hydroxymaleimide-thansulfonat, N-Hydroxy-2-phenylmaleimidmethansulfonat, N-Hydroxyglutarimidmethansulfonat, N-Hydroxyglutarimidbenzolsulfonat, N-Hydroxyphthalimidmethansulfonat, N-Hydroxyphthalimidbenzolsulfonat, N-Hydroxyphthalimidtrifluormethansulfonat, N-Hydroxyphthalimid-p-toluolsulfonat, N-Hydroxynaphthalimidmethansulfonat, N-Hydroxynaphthalimidbenzolsulfonat, N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximidmethansulfonat, N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximidtrifluormethansulfonat und N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid-p-toluolsulfonat.

[0084] Bevorzugt von diesen Photosäurebildnern sind Oniumsalze, wie z.B. Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)diphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Tris(p-tert-butoxyphenyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, Triphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, (p-tert-Butoxyphenyl)diphenylsulfonium-p-toluolsulfonat, Tris(p-tert-butoxyphenyl)sulfonium-p-toluolsulfonat, Trinaphthylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Cyclohexylmethyl-(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, (2-Norbornyl)methyl-(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat und 1,2'-Naphthylcarbonylmethyltetrahydrothiopheniumtriflat; Diazomethanderivate, wie z.B. Bis(benzolsulfonyl)diazomethan, Bis(p-toluolsulfonyl)diazomethan, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethan, Bis(n-butylsulfonyl)diazomethan, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethan, Bis(sec-butylsulfonyl)diazomethan, Bis(n-propylsulfonyl)diazomethan, Bis(isopropylsulfonyl)diazomethan und Bis(tert-butylsulfonyl)diazomethan; Glyoximderivate, wie z.B. Bis-o-(p-toluolsulfonyl)- α -dimethylglyoxim und Bis-o-(n-butansulfonyl)- α -dimethylglyoxim; Bissulfonderivate, wie z.B. Bisnaphthylsulfonylmethan; und Sulfonsäureester von N-Hydroxyimidverbindungen, wie z.B. N-Hydroxysuccinimidmethansulfonat, N-Hydroxysuccinimidtrifluormethansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-propansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-2-propansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-1-pentansulfonat, N-Hydroxysuccinimid-p-toluolsulfonat, N-Hydroxynaphthalimidmethansulfonat und N-Hydroxynaphthalimidbenzolsulfonat.

[0085] Diese Photosäurebildner können alleine oder als Kombination aus zwei oder mehreren davon eingesetzt werden. Oniumsalze sind wirksam zur Verbesserung der Rechtwinkeligkeit, während Diazomethanderivate und Glyoximderivate wirksam zur Verringerung von stehenden Wellen sind. Die Kombination eines Oniumsalzes mit einem Diazomethan- oder einem Glyoximderivat ermöglicht eine feine Einstellung des Profils.

[0086] Der Photosäurebildner wird in einer Menge von 0,1 bis 15 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile des Basisharzes zugesetzt (im Folgenden sind alle Teile Gewichtsteile). Weniger als 0,1 Teile des Photosäurebildners würden zu geringer Empfindlichkeit führen, während mehr als 15 Teile des Photosäurebildners die Geschwindigkeit der Basenauflösung reduzieren würde, wodurch die Bildauflösung der Resist-Zusammensetzungen und ihre Hitzebeständigkeit aufgrund des übermäßigen Anteils an Komponenten mit geringem Molekulargewicht verringert würde.

Organisches Lösungsmittel

[0087] Das hierin eingesetzte organische Lösungsmittel kann jedes organische Lösungsmittel sein, in dem das Basisharz, der Photosäurebildner und andere Komponenten löslich sind. Anschauliche Beispiele für das organische Lösungsmittel, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen Ketone, wie z.B. Cyclohexanon und Methyl-2-n-amyloketon; Alkohole, wie z.B. 3-Methoxybutanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, 1-Methoxy-2-propanol und 1-Ethoxy-2-propanol; Ether, wie z.B. Propylenglykolmonomethylether, Ethylengly-

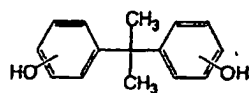
kolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Propylenglykoldimethylether und diethylenglykoldimethylether; und Ester, wie z.B. Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, Ethyllactat, Ethylpyruvat, Butylacetat, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, tert-Butylacetat, tert-Butylpropionat und Propylenglykolmono-tertbutyletheracetat. Diese Lösungsmittel können alleine oder als Kombinationen aus zwei oder mehreren davon eingesetzt werden. Von den oben genannten Lösungsmittel wird der Einsatz von Diethylenglykoldimethylether und 1-Ethoxy-2-propanol empfohlen, weil der Photosäurebildner, der als eine der Resist-Komponenten dient, darin am besten löslich ist, oder der Einsatz von Propylenglykolmonomethyletheracetat, weil es ein sicheres Lösungsmittel ist, oder eines Gemischs davon.

[0088] Eine geeignete Menge des eingesetzten organischen Lösungsmittels beträgt etwa 200 bis 1.000 Gewichtsteile, insbesondere etwa 400 bis 800 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile des Basisharztes.

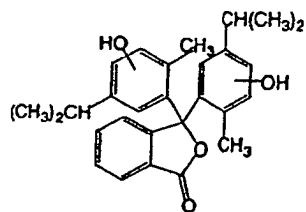
Auflösungsregler

[0089] Neben der Esterverbindung der Formel (1) kann auch ein anderer Auflösungsregler zur Resist-Zusammensetzung zugesetzt werden. Eine Reihe von Auflösungsregler ist hier von Nutzen, obwohl typische Auflösungsregler Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000, vorzugsweise 150 bis 800, sind, die pro Molekül zumindest zwei phenolische Hydroxylgruppen oder zumindest eine Carboxylgruppe aufweisen, worin 0 bis 100 Mol-% und vorzugsweise 0 bis 80 Mol-% der phenolischen Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen durch säureempfindliche Gruppen geschützt sind.

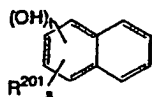
[0090] Bevorzugte Beispiele für solche Verbindungen mit zwei oder mehreren phenolischen Hydroxylgruppen oder Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen umfassen jene der folgenden Formeln (D1) bis (D14).



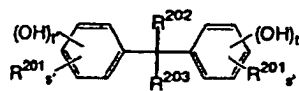
D1



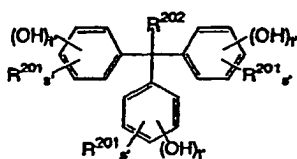
D2



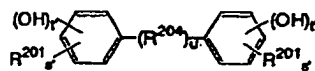
D3



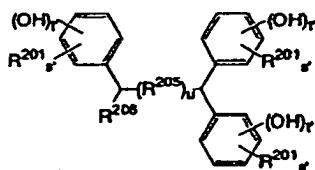
D4



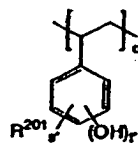
D5



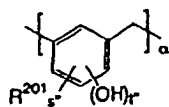
D6



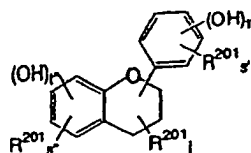
D7



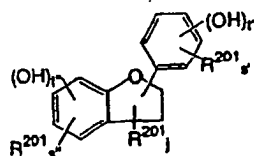
D8



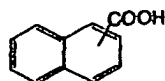
D9



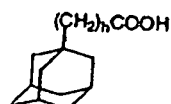
D10



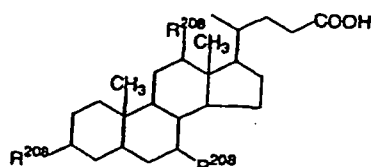
D11



D12



D13



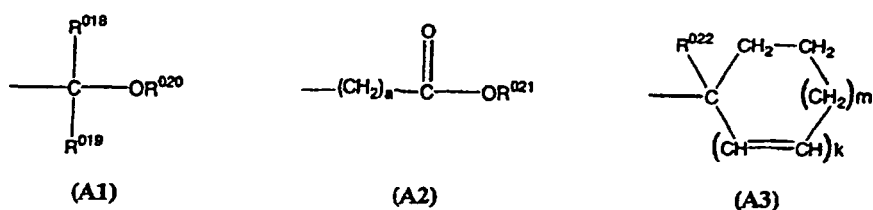
D14

[0091] In diesen Formeln sind R^{201} und R^{202} jeweils Wasserstoff oder ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl

oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R^{203} ist Wasserstoff, ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder $-(R^{207})_n-COOH$; R^{204} ist $-(CH_2)_i-$ (worin $i = 2$ bis 10), ein Arylen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonyl, Sulfonyl ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom; R^{205} ist ein Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Arylen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonyl, Sulfonyl ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom; R^{206} ist Wasserstoff, ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Hydroxyl-substituiertes Phenyl oder Naphthyl; R^{207} ist ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; R^{208} ist Wasserstoff oder Hydroxyl; der Buchstabe j ist eine ganze Zahl von 0 bis 5; u und h sind jeweils 0 oder 1; s , t , s' , t' , s'' und t'' sind jeweils Zahlen, für die gilt: $s + t = 8$, $s' + t' = 5$ und $s'' + t'' = 4$, und sind so gewählt, dass jedes Phenylskelett zumindest eine Hydroxylgruppe aufweist; und a ist eine Zahl, die so gewählt ist, dass das Molekulargewicht der Verbindungen der Formel (D8) oder (D9) 100 bis 1.000 beträgt.

[0092] In den oben angeführten Formeln umfassen geeignete Beispiele für R^{201} und R^{202} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Butyl, Propyl, Ethinyl und Cyclohexyl; geeignete Beispiele für R^{203} umfassen dieselben Gruppen wie für R^{201} und R^{202} , sowie $-OOH$ und CH_2COOH ; geeignete Beispiele für R^{204} umfassen Ethylen, Phenylen, Carbonyl, Sulfonyl, Sauerstoff und Schwefel; geeignete Beispiele für R^{205} umfassen Methylen sowie dieselben Gruppen wie für R^{204} ; und geeignete Beispiele für R^{206} umfassen Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Butyl, Propyl, Ethinyl, Cyclohexyl und Hydroxyl-substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

[0093] Beispiele für säureempfindliche Gruppen auf dem Auflösungsregler umfassen Gruppen der folgenden allgemeinen Formeln (A1) bis (A3), tertiäre Alkylgruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Trialkylsilylgruppen, worin jedes der Alkyle 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, und Oxoalkylgruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.



[0094] Hierin sind R^{018} bis R^{022} , a , k und m wie oben definiert.

[0095] Der andere Auflösungsregler kann in einer Menge von 0 bis 50 Teilen, vorzugsweise 5 bis 50 Teilen, noch bevorzugter 10 bis 30 Teilen, pro 100 Teile des Basisharzes formuliert werden, und es kann alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehreren davon eingesetzt werden. Weniger als 5 Teile des Auflösungsreglers können dazu führen, dass keine verbesserte Bildauflösung bereitgestellt wird, während der Einsatz von mehr als 50 Teilen zu einer Verdünnung des gemusterten Films und somit zu einer Verringerung der Bildauflösung führen würde.

[0096] Der andere Auflösungsregler kann synthetisiert werden, indem säureempfindliche Gruppen in eine Verbindung mit phenolischen Hydroxyl- oder Carboxylgruppen gemäß einer organischen chemischen Formulierung eingeführt werden.

[0097] Basische Verbindung In die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann eine basische Verbindung eingemischt werden. Eine zum Einsatz hierin geeignete basische Verbindung ist eine Verbindung, die zur Unterdrückung der Diffusionsgeschwindigkeit fähig ist, wenn die durch den Photosäurebildner gebildete Säure sich im Resist-Film diffundiert. Die Aufnahme einer solchen basischen Verbindung hält die Geschwindigkeit der Säurediffusion im Resist-Film gering, was in einer besseren Bildauflösung resultiert. Außerdem unterdrückt sie Veränderungen in der Empfindlichkeit nach einer Bestrahlung, wodurch die Substrat- und Umgebungsabhängigkeit verringert und der Belichtungsspielraum und das Musterprofil verbessert werden.

[0098] Beispiele für basische Verbindungen umfassen primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische Amine, gemischte Amine, aromatische Amine, heterozyklische Amine, Carboxylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen, Sulfinylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen, Hydroxylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen, Hydroxyphenylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen, alkoholische Stickstoffverbindungen, Amidderivate und Imidderivate.

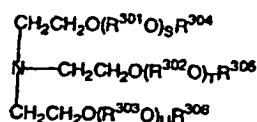
[0099] Beispiele für geeignete primäre aliphatische Amine umfassen Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, Pentylamin, tert-Amylamin, Cyclopentylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Dodecylamin, Cetylamin, Methylendiamin, Ethylendiamin und Tetraethylenpentamin. Beispiele für geeignete sekundäre aliphatische Amine umfassen Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diiso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-iso-butylamin, Di-sec-butylamin, Dipentylamin, Dicyclopentylamin, Dihexylamin, Dicyclohexylamin, Dipheptylamin, Dioctylamin, Dinonylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Dicetylamin, N,N-Dimethylmethylethylendiamin, N,N-Dimethylethylendiamin und N,N-Dimethyltetraethylenpentamin. Beispiele für geeignete tertiäre aliphatische Amine umfassen Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sec-butylamin, Tripentylamin, Tricyclopentylamin, Trihexylamin, Tricyclo-

hexylamin, Triheptylamin, Trioctylamin, Trinonylamin, Tridecylamin, Tridodecylamin, Tricetylamin, N,N,N',N'-Tetramethylmethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin und N,N,N',N'-Tetramethyltetraethylen-pentamin.

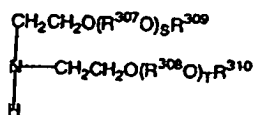
[0100] Beispiele für geeignete gemischte Amine umfassen Dimethylethylamin, Methylethylpropylamin, Benzylamin, Phenethylamin und Benzyl-dimethylamin. Beispiele für geeignete aromatische und heterozyklische Amine umfassen Anilinderivate (z.B. Anilin, N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N-Propylanilin, N,N-Dimethylanilin, 2-Methylanilin, 3-Methylanilin, 4-Methylanilin, Ethylanilin, Propylanilin, Trimethylanilin, 2-Nitroanilin, 3-Nitroanilin, 4-Nitroanilin, 2,4-Dinitroanilin, 2,6-Dinitroanilin, 3,5-Dinitroanilin und N,N-Dimethyltoluidin), Diphenyl(p-tolyl)amin, Methyldiphenylamin, Triphenylamin, Phenylendiamin, Naphthylamin, Naphthalendiamin, Pyrrolderivate (z.B. Pyrrol, 2H-Pyrrol, 1-Methylpyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol und N-Methylpyrrol); Oxazolderivate (z.B. Oxazol und Isooxazol), Thiazolderivate (z.B. Thiazol und Isothiazol), Imidazolderivate (z.B. Imidazol, 4-Methylimidazol und 4-Methyl-2-phenylimidazol), Pyrazolderivate, Furazanderivate, Pyrrolinderivate (z.B. Pyrrolin und 2-Methyl-1-pyrrolin), Pyrrolidinderivate (z.B. Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Pyrrolidinon und N-Methylpyrrolidinon), Imidazolinderivate, Imidazolidinderivate, Pyridinderivate (z.B. Pyridin, Methylpyridin, Ethylpyridin, Propylpyridin, Butylpyridin, 4-(1-Butylpentyl)pyridin, Dimethylpyridin, Trimethylpyridin, Triethylpyridin, Phenylpyridin, 3-Methyl-2-phenylpyridin, 4-tert-Butylpyridin, Diphenylpyridin, Benzylpyridin, Methoxypyridin, Butoxypyridin, Dimethoxypyridin, 1-Methyl-2-pyridon, 4-Pyrrolidinopyridin, 1-Methyl-4-phenylpyridin, 2-(1-Ethylpropyl)pyridin, Aminopyridin und Dimethylaminopyridin), Pyridazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyrazinderivate, Pyrazolinderivate, Piperidinderivate, Piperazinderivate, Morpholinderivate, Indolderivate, Isoindolderivate, 1H-Indazolderivate, Indolinderivate, Chinolinderivate (z.B. Chinolin und 3-Chinolincarboxitril), Isochinolinderivate, Cinnolinderivate, Chinazolinderivate, Chinolaxinderivate, Phthalazinderivate, Purinderivate, Pteridinderivate, Carbazolderivate, Phenanthridinderivate, Acridinderivate, Phenazinderivate, 1,10-Phenanthrolinderivate, Adeninderivate, Adenosinderivate, Guaninderivate, Guanosinderivate, Uracilderivate und Uridinderivate.

[0101] Beispiele für geeignete Carboxylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen umfassen Aminobenzoesäure, Indolcarbonsäure und Aminosäurederivate (z.B. Nicotinsäure, Alanin, Alginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isodeucin, Glycylleucin, Leucin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Lysin, 3-Aminopyrazin-2-carbonsäure und Methoxyalanin). Beispiele für geeignete Sulfonylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen umfassen 3-Pyridinsulfonsäure und Pyridinium-p-toluolsulfonat. Beispiele für geeignete Hydroxylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen, Hydroxyphenylgruppen-haltige Stickstoffverbindungen und alkoholische Stickstoffverbindungen umfassen 2-Hydroxypyridin, Cresidin, 2,4-Chinolindiol, 3-Indolmethanolhydrat, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, Triisopropanolamin, 2,2'-Iminodiethanol, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 4-Amino-1-butanol, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 2-(2-Hydroxyethyl)pyridin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-piperazin, Piperidinoethanol, 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidinon, 3-Piperidino-1,2-propandiol, 3-Pyrrolidino-1,2-propandiol, 8-Hydroxyjulolidin, 3-Chinuclidinol, 3-Tropanol, 1-Methyl-2-pyrrolidinethanol, 1-Aziridinethanol, N-(2-Hydroxyethyl)phthalimid und N-(2-Hydroxyethynisonicotinamid. Beispiele für geeignete Amidderivate umfassen Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, Propionamid und Benzamid. Geeignete Imidderivate umfassen Phthalimid, Succinimid und Maleimid.

[0102] Außerdem können auch basische Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln (B1) und (B2) enthalten sein.



B1



B2

[0103] In den Formeln sind R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{307} und R^{308} unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylene mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{309} und R^{310} sind Wasserstoff, Alkyle mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Amino; R^{304} und R^{305} , R^{304} und R^{306} , R^{305} und R^{307} , R^{304} mit R^{305} und R^{306} und R^{309} und R^{310} können zusammen Ringe bilden; und S, T und U sind jeweils ganze Zahlen von 0 bis 20, unter der Bedingung, dass Wasserstoff aus R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{309} und R^{310} ausgenommen ist, wenn S, T und U = 0 sind.

[0104] Die durch R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{307} und R^{308} dargestellten Alkylengruppen weisen vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome, noch bevorzugter 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome, auf. Beispiele umfassen Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, Isobutylen, n-Pentylen, Isopentylen, Hexylen, Nonylen, Decylen, Cyclopentylen und Cyclohexylen.

[0105] Die durch R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{309} und R^{310} dargestellten Basengruppen weisen vorzugsweise 1 bis 20

Kohlenstoffatome, noch bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome, auf und können unverzweigt, verzweigt oder zyklisch sein. Beispiele umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. [0106] Wenn R^{304} und R^{305} , R^{304} und R^{306} , R^{305} und R^{306} , R^{304} mit R^{305} und R^{306} und R^{309} und R^{310} Ringe bilden, weisen die Ringe vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome, noch bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome, auf und können Alkyl-Verzweigungsgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, aufweisen.

[0107] S, T und U sind jeweils ganze Zahlen von 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, und noch bevorzugter 1 bis B.

[0108] Anschauliche Beispiele für die Verbindungen der Formeln (B1) und (B2) umfassen Tris{2-(methoxymethoxy)ethyl}amin, Tris{2-(methoxyethoxy)ethyl}amin, Tris[2-((2-methoxyethoxy)methoxy)ethyl]amin, Tris{2-(2-methoxyethoxy)ethyl}amin, Tris{2-(1-methoxyethoxy)ethyl}amin, Tris{2-(1-ethoxyethoxy)ethyl}amin, Tris{2-(1-ethoxypropoxy)ethyl}amin, Tris[2-((2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl]amin, 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan, 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan, 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazabicyclooctadecan, 1-Aza-12-krone-4, 1-Aza-15-krone-5 und 1-Aza-18-krone-6. Besonders bevorzugte basische Verbindungen sind tertiäre Amine, Anilinderivate, Pyrrolidinderivate, Pyridinderivate, Chinolinderivate, Aminosäurederivate, Hydroxygruppen-hältige Stickstoffverbindungen, Hydroxyphenylgruppen-hältige Stickstoffverbindungen, alkoholische Stickstoffverbindungen, Amidderivate, Imidderivate, Tris{2-(methoxymethoxy)ethyl}amin, Tris{2-(2-methoxyethoxy)ethyl}amin, Tris[2-((2-methoxyethoxy)methyl)ethyl]amin und 1-Aza-15-krone-5.

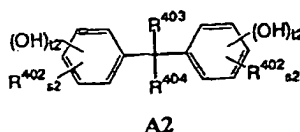
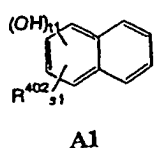
[0109] Die basische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Teilen, und insbesondere 0,01 bis 1 Teilen, pro Teil des Photosäurebildners formuliert. Weniger als 0,011 Teile der basischen Verbindung führen dazu, dass ihre gewünschten Wirkungen nicht erzielt werden, während der Einsatz von mehr als 10 Teilen in einer zu geringen Empfindlichkeit und Bildauflösung resultieren würde.

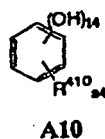
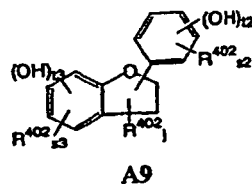
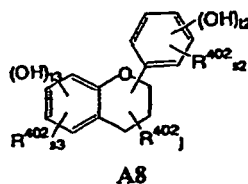
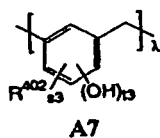
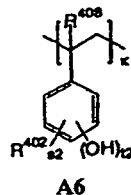
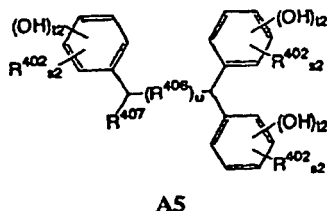
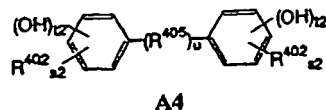
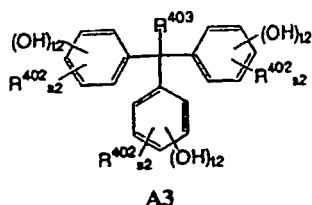
Andere Verbindungen

[0110] In die Resist-Zusammensetzung kann eine Verbindung, die eine $\equiv\text{C-COOH}$ -Gruppe im Molekül umfasst, eingemischt werden. Beispiele für die eine $\equiv\text{C-COOH}$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen eine oder mehrere Verbindungen, die aus den folgenden Gruppen I und II ausgewählt sind. Die Aufnahme dieser Verbindung erhöht die PED-Stabilität des Resists und verringert die Kantenrauigkeit auf Nitridfilmsubstraten.

Gruppe 1:

[0111] Verbindungen, in denen einige oder alle Wasserstoffatome auf den phenolischen Hydroxylgruppen der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln (A1) bis (A10) durch $-\text{R}^{401}-\text{OOOH}$ (worin R^{401} ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist) ersetzt sind und worin das Molverhältnis $\text{C}/(\text{C}+\text{D})$ zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen (C) und $\equiv\text{C-COOH}$ -Gruppen (D) im Molekül 0,1 bis 1,0 beträgt.

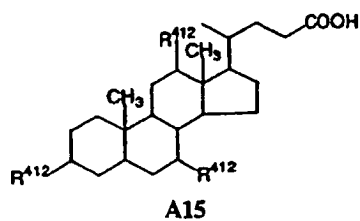
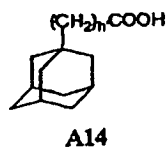
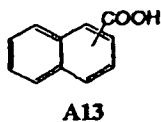
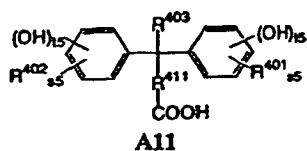




[0112] In diesen Formeln ist R^{408} Wasserstoff oder Methyl; R^{402} und R^{403} sind jeweils Wasserstoff oder ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R^{404} ist Wasserstoff, ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine $-(R^{409})_n\text{-COOR}'$ -Gruppe (worin R' Wasserstoff oder $-R^{409}\text{-COOH}$ ist); R^{405} ist $-(\text{CH}_2)_i$ (worin $i = 2$ bis 10 ist), ein Arylen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonyl, Sulfonyl ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom; R^{406} ist ein Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Arylen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonyl, Sulfonyl, ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom; R^{407} ist Wasserstoff, ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Hydroxyl-substituiertes Phenyl oder Naphthyl; R^{409} ist ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; R^{410} ist Wasserstoff, ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine $-R^{411}\text{-COOH}$ -Gruppe; R^{411} ist ein unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; der Buchstabe j ist eine ganze Zahl von 0 bis 5; u und h sind jeweils 0 oder 1; s_1 , t_1 , s_2 , t_2 , s_3 , t_3 , s_4 und t_4 sind jeweils Zahlen, für die gilt: $s_1 + t_1 = 8$, $s_2 + t_2 = 5$, $s_3 + t_3 = 4$ und $s_4 + t_4 = 6$, und sind so gewählt, dass jedes Phenylskelett zumindest eine Hydroxylgruppe aufweist; k ist eine Zahl, die so gewählt ist, dass die Verbindung der Formel (A6) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 aufweisen kann; und λ ist eine Zahl, die so gewählt ist, dass die Verbindung der Formel (A7) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 aufweisen kann.

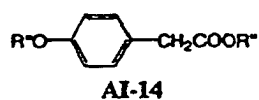
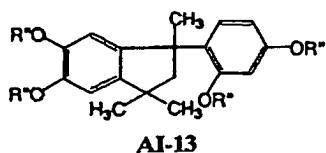
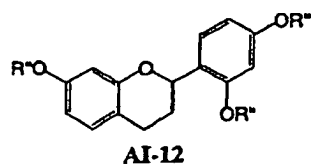
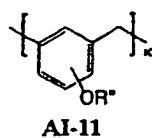
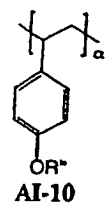
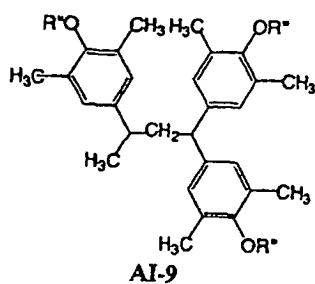
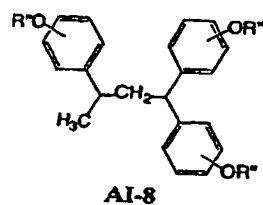
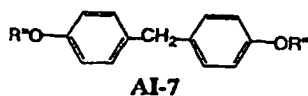
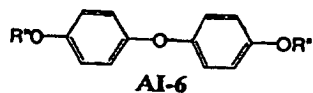
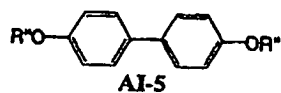
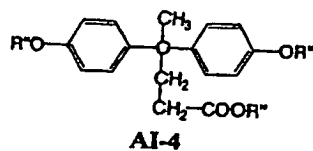
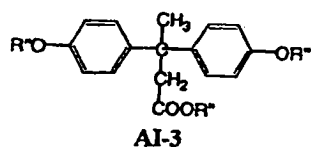
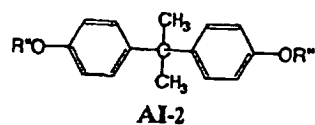
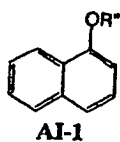
Gruppe II:

[0113] Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln (A11) bis (A15):

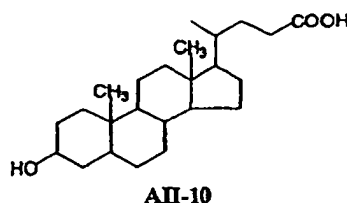
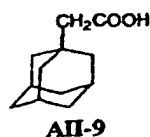
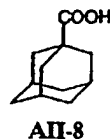
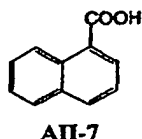
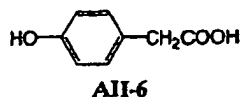
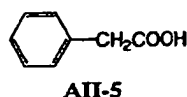
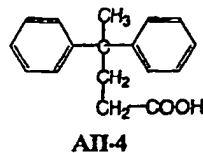
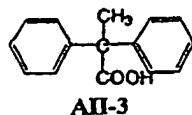
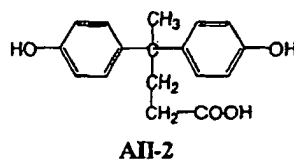
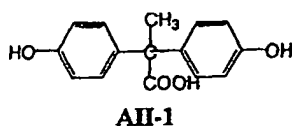


[0114] In diesen Formeln sind R^{402} , R^{403} und R^{411} wie oben definiert; R^{412} ist Wasserstoff oder Hydroxyl; s_5 und t_5 sind Zahlen, für die gilt: $s_5 \geq 0$, $t_5 \geq 0$ und $s_5 + t_5 = 5$; und $h' = 0$ oder 1 .

[0115] Anschauliche Beispiele für die eine $\equiv C-COOH$ -Gruppe enthaltende Verbindung, die nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, umfassen Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln AI-1 bis AI-14 und AII-1 bis AII-10.



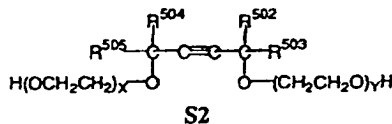
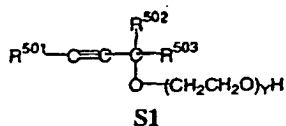
[0116] In den oben angeführten Formeln ist R" Wasserstoff oder eine CH₂COOH-Gruppe, wobei die CH₂COOH-Gruppe in jeder Verbindung 10 bis 100 Mol-% von R" ausmacht, und a und k sind wie oben definiert.



[0117] Die eine $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ -Gruppe im Molekül enthaltende Verbindung kann alleine oder als Kombination aus zwei oder mehreren davon eingesetzt werden.

[0118] Die eine $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ -Gruppe im Molekül enthaltende Verbindung wird in einer Menge zugesetzt, die im Bereich von 0 bis 5 Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 5 Teilen, noch bevorzugter 0,1 bis 3 Teilen, noch bevorzugter 0,1 bis 2 Teilen, pro 100 Teile des Basisharzes liegt. Mehr als 5 Teile der Verbindung können die Bildauflösung der Resist-Zusammensetzung verringern.

[0119] Die Resist-Zusammensetzung der Erfindung kann außerdem ein Acetylenalkoholderivat enthalten, um die Lagerstabilität zu erhöhen. Bevorzugte Acetylenalkoholderivate sind jene der folgenden allgemeinen Formel (S1) oder (S2).



[0120] In den Formeln sind R^{501} , R^{502} , R^{503} , R^{504} und R^{505} jeweils Wasserstoff oder ein unverzweigtes, verzweigtes oder zyklisches Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; und X und Y sind jeweils 0 oder eine positive Zahl, für die gilt: $0 \leq X \leq 30$, $0 \leq Y \leq 30$ und $0 \leq X+Y \leq 40$.

[0121] Bevorzugte Beispiele für das Acetylenalkoholderivat umfassen Surfynol 61, Surfynol 82, Surfynol 104, Surfynol 104E, Surfynol 104N, Surfynol 104A, Surfynol TG, Surfynol PC, Surfynol 440, Surfynol 465 und Surfynol 485 von Air Products and Chemicals Inc. sowie Surfynol E1004 von Nisshin Chemical Industry K.K.

[0122] Das Acetylenalkoholderivat wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, und noch bevorzugter von 0,02 bis 1 Gew.-%, pro 100 Gew.-% der Resist-Zusammensetzung zugesetzt. Weniger als 0,01 Gew.-% würden die Beschichtungseigenschaften und Lagerstabilität nicht verbessern, während mehr als 2 Gew.-% zu einem Resist mit geringer Bildauflösung führen würden.

[0123] Die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann als optionalen Bestandteil ein Tensid enthalten, das herkömmlicherweise zur Verbindung der Beschichtungseigenschaften eingesetzt wird. Op-

tionale Bestandteile können in herkömmlichen Mengen zugesetzt werden, sofern diese die Ziele der Erfindung nicht beeinträchtigen.

[0124] Nichtionische Tenside werden bevorzugt, wie beispielsweise Perfluoralkylpolyoxyethylenethanole, fluorierte Alkylester, Perfluoralkylaminoxide, Perfluoralkyl-EO-Addukte und fluorierte Organosiloxanverbindungen. Nützliche Tenside sind im Handel unter den Markennamen Florade FC-430 und FC-431 von Sumitomo 3M K.K., Surfion S-141 und S-145 von Asahi Glass K.K., Unidine DS-401, DS-403 und DS-451 von Daikin Industry K.K., Megaface F-8151 von Dai-Nippon Ink & Chemicals K.K. und X-70-092 und X-70-093 von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. erhältlich. Bevorzugte Tenside sind Florade FC-430 von Sumitomo 3M K.K. und X-70-093 von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

[0125] Mustergebung unter Einsatz der Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann mithilfe eines bekannten Lithographieverfahrens durchgeführt werden. Die Resist-Zusammensetzung wird beispielsweise durch Schleuderbeschichtung oder dergleichen auf ein Substrat, wie z.B. einen Siliciumwafer, aufgetragen, um einen Resist-Film mit einer Dicke von 0,3 bis 2,0 µm zu bilden, der dann auf einer Heizplatte bei 60 bis 150°C für 1 bis 10 Minuten, und vorzugsweise bei 80 bis 130°C für 1 bis 5 Minuten, vorgebacken wird. Eine Abdeckmaske mit dem gewünschten Muster wird dann über den Resist-Film gelegt, und der Film wird durch die Maske hindurch mit einem Elektronenstrahl oder hochenergetischer Strahlung, wie z.B. Deep-UV-Strahlen, einem Excimer-Laser oder Röntgenstrahlen in einer Dosis von etwa 1 bis 200 mJ/cm², und vorzugsweise etwa 5 bis 100 mJ/cm², bestrahlt und auf einer Heizplatte bei 60 bis 150°C für 1 bis 5 Minuten, und vorzugsweise bei 80 bis 130°C für 1 bis 3 Minuten, nach der Belichtung gebacken (PEB) werden. Schließlich wird eine Entwicklung durchgeführt, indem eine wässrige Basenlösung, wie z.B. 0,1- bis 5%ige (vorzugsweise 2- bis 3%ige) wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), als Entwickler eingesetzt wird, wobei ein herkömmliches Verfahren, wie beispielsweise Eintauchen, Auftragen oder Aufsprühen für einen Zeitraum von 0,1 bis 3 Minuten, und vorzugsweise 0,5 bis 2 Minuten, eingesetzt wird. Diese Schritte führen zur Bildung des erwünschten Musters auf dem Substrat. Von den verschiedenen Typen an Hochenergiestrahlung, die eingesetzt werden können, eignet sich die Resist-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung vor allem zur Feinmusterbildung mit tiefen UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 193 bis 248 nm, einem Excimer-Laser, Röntgenstrahlen oder einem Elektronenstrahl. Das gewünschte Muster kann eventuell außerhalb der Ober- und Untergrenzen des obigen Bereichs nicht erhältlich sein.

[0126] Das Resist-Material, das die Esterverbindung gemäß vorliegender Erfindung umfasst, eignet sich für Mikromustergebungsverfahren mit Elektronenstrahlen oder Deep-UV-Strahlen, da sie empfindlich gegenüber hochenergetischer Strahlung ist und hervorragende Empfindlichkeit, Bildauflösung, Ätzbeständigkeit und Lagerstabilität aufweist. Vor allem aufgrund der minimierten Absorption bei der Bestrahlungswellenlänge eines ArF- oder KrF-Excimer-Lasers kann leicht ein fein definiertes Muster mit Seitenwänden orthogonal zum Substrat gebildet werden.

BEISPIELE

[0127] Im Folgenden werden zur Illustration, keineswegs jedoch zur Einschränkung, Beispiele für die Erfindung aufgeführt.

[0128] Esterverbindungen gemäß vorliegender Erfindung werden mithilfe des folgenden Verfahrens synthetisiert.

Synthesebeispiel 1: Synthese von DRR1

[0129] In 600 ml Tetrahydrofuran wurden 148,5 g Ethylbromid gelöst. Bei einer Temperatur von unter 60°C wurde dieses Reaktionsgemisch im Laufe einer Stunde zu 32,4 g metallischem Magnesium zugetropft. Nachdem das Ganze 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 110,2 g Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on über einen Zeitraum von 45 Minuten zum Reaktionsgemisch, das auf einer Temperatur unter 65°C gehalten wurde, zugetropft. Nachdem das Ganze eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung auf herkömmliche Weise aufgearbeitet. Die resultierende ölige Substanz wurde im Vakuum destilliert, wodurch 126,9 g 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol in Endo-Form erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 90,5%.

[0130] In 600 ml Benzol wurden 125,0 g 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol in Endo-Form gelöst. Zur Lösung wurden 8,5 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat zugesetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde erhitzt, unter Rückfluss 6 Stunden lang gerührt, während Wasser entfernt wurde, und einer herkömmlichen Nachbehandlung unterzogen. Die resultierende ölige Substanz wurde mithilfe von Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt, wodurch 85,9 g 2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 78,8%.

[0131] In 500 ml Methylenchlorid wurden 84,0 g 2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 219,0 g 65%ige m-Chlorperbenzoesäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden lang bei 4°C gerührt und einer herkömmlichen Nachbehandlung unterzogen, wodurch eine ölige Substanz erhalten

wurde. Diese wurde ohne Reinigung in der darauffolgenden Reaktion eingesetzt.

[0132] Die im obigen Schritt erhaltene ölige Substanz wurde in 200 ml Diethylether gelöst. Unter Rühren wurde diese Lösung zu einer eisgekühlten Suspension von 26,2 g Aluminiumlithiumhydrid in 200 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und einer herkömmlichen Nachbehandlung unterzogen. Die erhaltene ölige Substanz wurde im Vakuum destilliert, wodurch 87,0 g 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol in Exo-Form erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 90,3%.

[0133] In 200 ml Methylenchlorid wurden 35,0 g 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol in Exo-Form gelöst. Unter Rühren wurden zuerst 47,0 g Norbornan-2-carbonsäurechlorid und dann 54,4 g Triethylamin zur eisgekühlten Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und einer herkömmlichen Nachbehandlung unterzogen. Die erhaltene ölige Substanz wurde im Vakuum destilliert, wodurch 54,9 g 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-norbornan-2-carboxylat in Exo-Form, als DRR1 bezeichnet, erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 83,3%.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,80 (3H, t), 1,00–2,05 (17H, m), 2,05–2,65 (6H, m)

IR: ν = 2962, 2871, 1724, 1187, 1168, 1132, 1114 cm^{-1} .

Synthesebeispiel 2: Synthese von DRR2

[0134] Wie oben wurde 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-1-adamantancarboxylat in Exo-Form, als DRR2 bezeichnet, aus Bicyclo[2.2.2]heptan-2-on synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,78 (3H, t), 1,05 (1H, m), 1,18 (1H, m), 1,25–1,60 (4H, m), 1,60–2,05 (18H, m), 2,10–2,30 (2H, m), 2,54 (1H, m)

IR (KBr): ν = 2964, 2933, 2906, 2850, 1716, 1452, 1325, 1267, 1223, 1221, 1174, 1103, 1078 cm^{-1} .

Synthesebeispiel 3: Synthese von DRR3

[0135] Wie oben wurde 8-Methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-yl-1-adamantancarboxylat in Exo-Form, als DRR3 bezeichnet, aus Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-on synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,79 (3H, d), 0,85–1,45 (6H, m), 1,60–2,05 (23H, m), 2,16 (1H, dq), 2,34 (1H, m)

IR (KBr): ν = 2935, 2904, 2852, 1716, 1452, 1326, 1267, 1236, 1234, 1211, 1161, 1103, 1076 cm^{-1} .

Synthesebeispiel 4: Synthese von DRR4

[0136] Wie oben wurde 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-cholat in Exo-Form, als DRR4 bezeichnet, aus Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,66 (3H, s), 0,80 (3H, t), 0,87 (3H, s), 0,90–2,05 (35H, m), 2,05–2,35 (6H, m), 2,51 (1H, m), 3,42 (1H, m), 3,81 (1H, m), 3,95 (1H, m)

IR (KBr): ν = 3435, 2964, 2937, 2870, 1726, 1464, 1377, 1329, 1311, 1267, 1223, 1194, 1171, 1078, 1045 cm^{-1} .

Synthesebeispiel 5: Synthese von DRR5

[0137] Wie oben wurde 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yltriformylchololat in Exo-Form, als DRR5 bezeichnet, aus Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,74 (3H, s), 0,81 (3H, t), 0,93 (3H, s), 1,00–2,30 (38H, m), 2,50 (1H, m), 4,70 (1H, m), 5,06 (1H, m), 5,25 (1H, m), 8,01 (1H, s), 8,09 (1H, s), 8,14 (1H, s)

IR (KBr): ν = 2964, 2875, 1720, 1465, 1378, 1250, 1248, 1182 cm^{-1} .

Synthesebeispiel 6: Synthese von DRR6

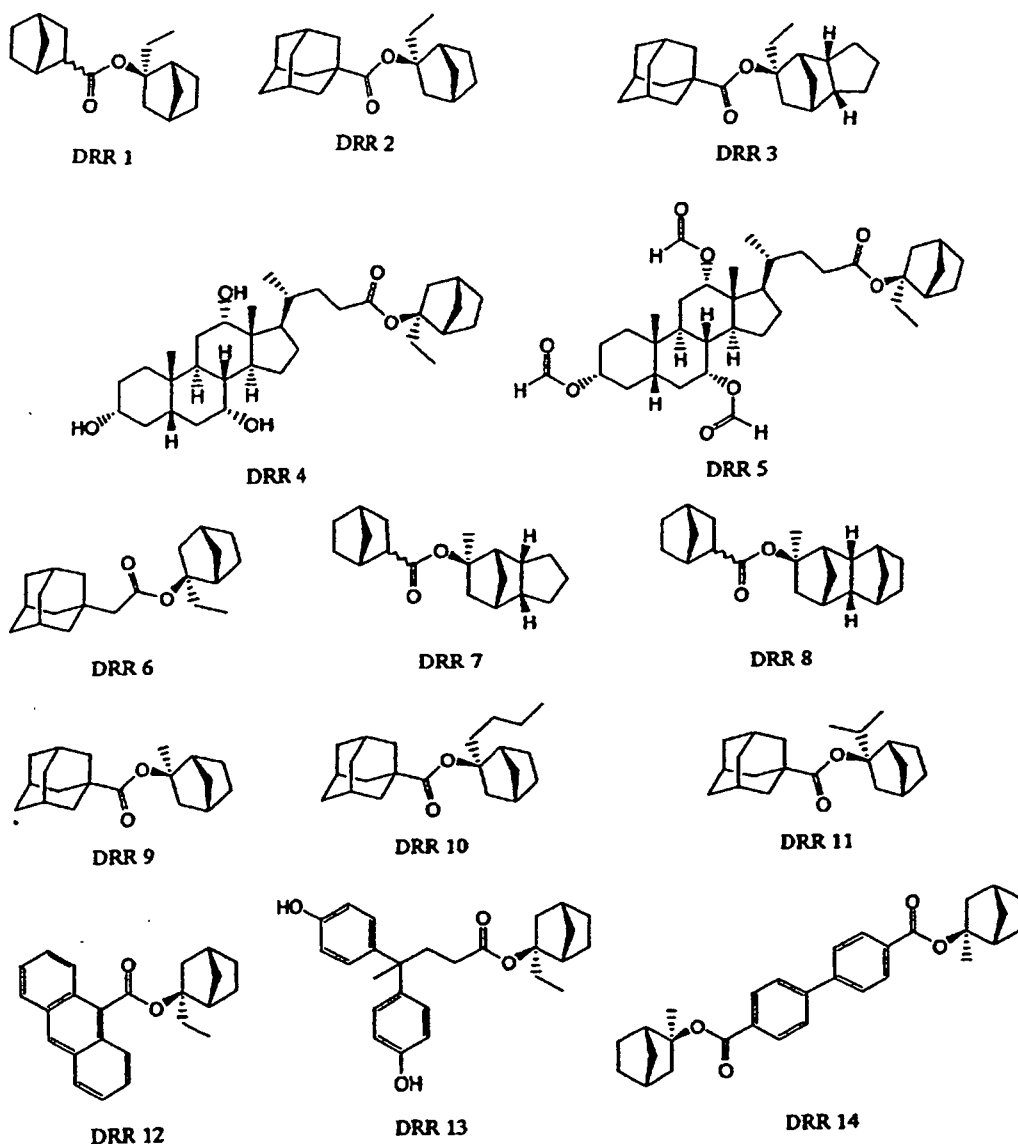
[0138] Wie oben wurde 2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-1-adamantanacetat in Exo-Form, als DRR6 bezeichnet, aus Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 0,82 (3H, t), 1,05 (1H, m), 1,20 (1H, m), 1,30–1,80 (18H, m), 1,90–2,05 (6H, m), 2,21 (1H, m), 2,28 (1H, dq), 2,50 (1H, m)

IR (KBr): ν = 2964, 2902, 2848, 1722, 1454, 1328, 1261, 1197, 1174, 1130, 1101 cm^{-1} .

Synthesebeispiele 7–14: Synthese von DRR7–14

[0139] DRR7 bis DRR14 wurden durch dasselbe Verfahren wie oben synthetisiert.



Beispiele und Vergleichsbeispiele

[0140] Die in den Synthesebeispielen erhaltenen Esterverbindungen DRR1 bis DRR14 wurden zu Resist-Materialien formuliert, deren Leistung untersucht wurde. Für Vergleichszwecke wurde ein ähnliches Resist-Material ohne die Esterverbindung formuliert und untersucht.

[0141] Die hierin eingesetzten Komponenten waren ein Polymer (Polymer 1 bis Polymer 12), ein Photosäurebildner (PAG1 bis PAG8), ein Auflösungsregler (DRR15 bis DRR18), eine Verbindung mit einer $\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{OH}$ -Gruppe in einem Molekül (ACC1 und ACC2) und ein Lösungsmittel, die in der in Tabelle 1 bis 5 angeführten Kombination verwendet wurden. Das Lösungsmittel enthielt 0,05 Gew.-% des Tensids Florade FC-430 (Sumitomo 3M).

[0142] Die hierin eingesetzten Lösungsmittel und basischen Verbindungen waren die folgenden:

PGMEA: Propylenglykoldimethyletheracetat

PG/EL: Gemisch aus 70% PGMEA und 30% Ethyllactat

TBA: Tributylamin

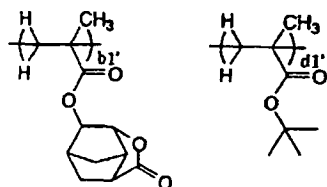
TEA: Triethanolamin

TMMEA: Trismethoxymethoxyethylamin

TMEMEA: Trismethoxyethoxymethoxyethylamin

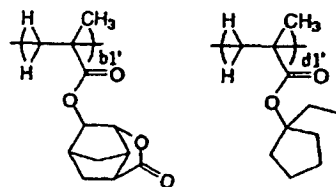
(Polymer 1)

(b1' = 0,40, d1' = 0,60, MG = 8.700)



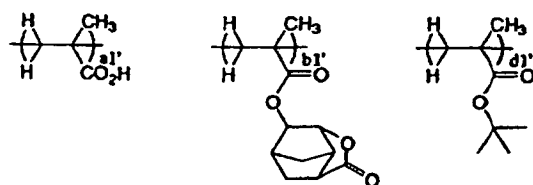
(Polymer 2)

(b1' = 0,30, d1' = 0,70, MG = 9.700)



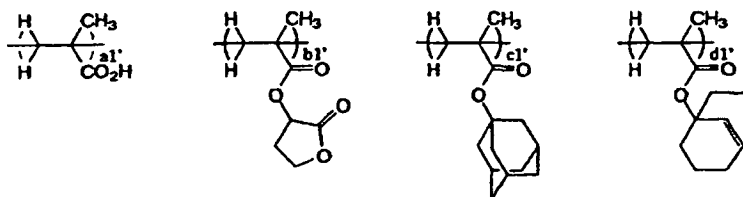
(Polymer 3)

(a1' = 0,10, b1' = 0,25, c1' = 0,30, d1' = 0,40, MG = 9.300)

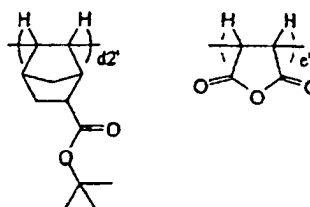


(Polymer 4)

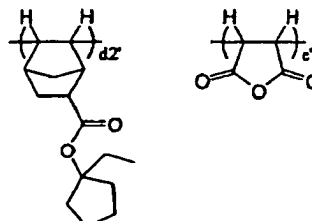
(a1' = 0,10, b1' = 0,20, c1' = 0,30, d1' = 0,40, MG = 9.300)



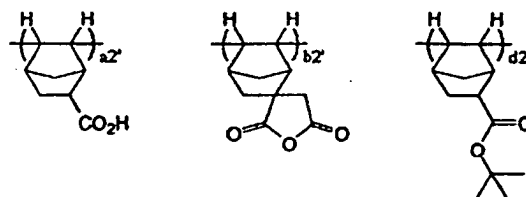
(Polymer 5)
($d2' = 0,50$, $e' = 0,50$, $MG = 11.000$)



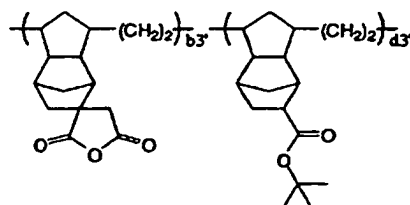
(Polymer 6)
($d2' = 0,50$, $e' = 0,50$, $MG = 12.500$)



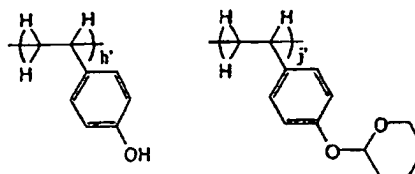
(Polymer 7)
($a2' = 0,10$, $b2' = 0,30$, $d2' = 0,60$, $MG = 27.600$)



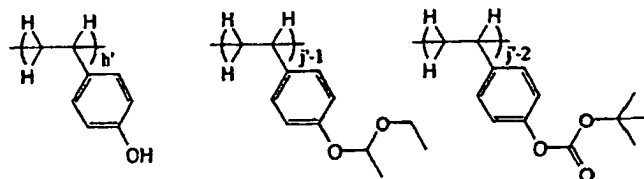
(Polymer 8)
($b3' = 0,40$, $d3' = 0,60$, $MG = 38.400$)



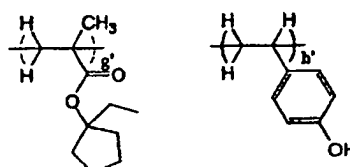
(Polymer 9)
($h' = 0,65$, $j' = 0,35$, $MG = 12.700$)



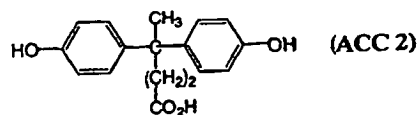
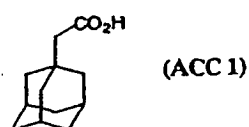
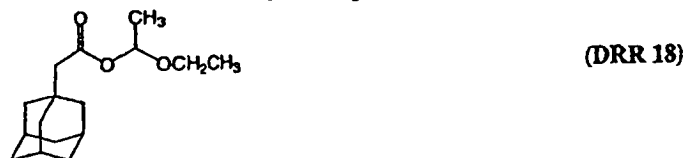
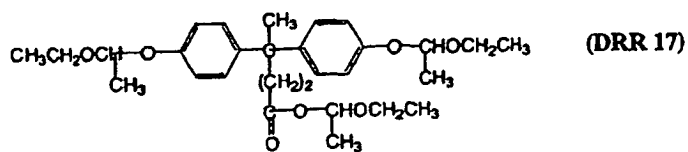
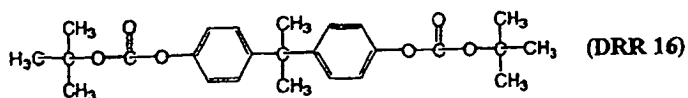
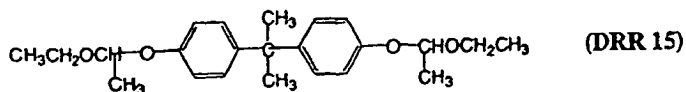
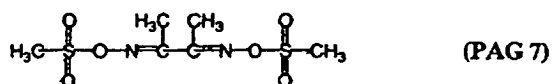
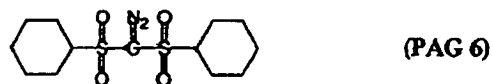
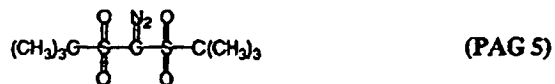
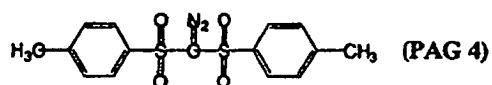
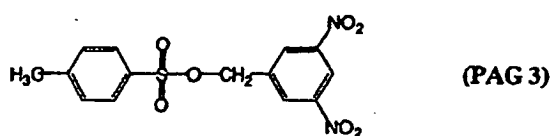
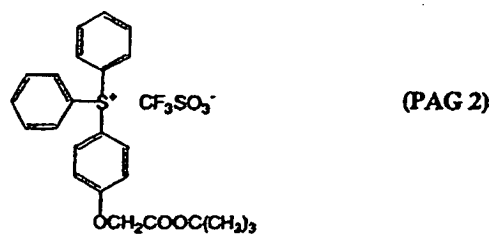
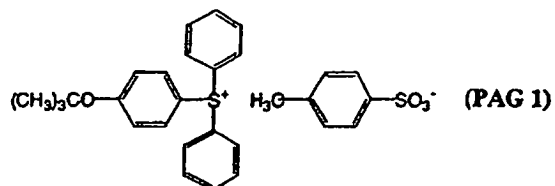
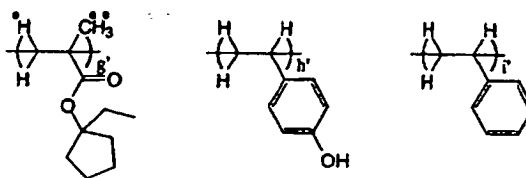
(Polymer 10)
($h' = 0,70$, $j'-1 = 0,15$, $j'-2 = 0,15$, $MG = 12.400$)



(Polymer 11)
($g' = 0,30$, $h' = 0,70$, $MG = 11.800$)



(Polymer 12)

 $(g' = 0,25, h' = 0,60, i' = 0,15, MG = 11.300)$ 

[0143] Resist-Materialien wurden gemäß den Aufstellungen in Tabelle 1 und 2 formuliert. Diese Materialien wurden jeweils durch einen 0,2 µm-Teflonfilter filtriert, wodurch Resist-Lösungen erhalten wurden. Diese Resist-Lösungen wurden durch Schleuderbeschichtung auf Siliciumwafer aufgetragen und dann bei 110°C 90 Sekunden lang auf einer Heizplatte gebacken, um Resist-Filme mit einer Dicke von 0,5 µm zu erhalten. Die Resist-Filme wurden unter Einsatz eines ArF-Excimer-Laser-Steppers (Nikon Corporation; NA 0,55) bestrahlt, dann bei 110°C 90 Sekunden lang gebacken (PEB) und schließlich mit einer Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser entwickelt, um positive Muster zu erhalten.

[0144] Die erhaltenen Resist-Muster wurden wie folgt bewertet. Zuerst wurde die Empfindlichkeit (mJ/cm²) als Dosis, die eine 1:1-Bildauflösung am oberen und unteren Teil eines Linien-Zwischenraum-Musters mit 0,25 µm bereitstellt, bestimmt. Die Bildauflösung des zu bewertenden Resists wurde als minimale Linienbreite (µm) der Linien und Zwischenräume definiert, die sich bei dieser Dosis teilten. Die Form des aufgelösten Resist-Musters wurde unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

[0145] Die Zusammensetzung und Testergebnisse der Resist-Materialien sind in Tabelle 1 und 2 angeführt.

Tabelle 1

Bsp.	Harz	Photosäure- bildner	Auflösungs- regler	basische Verbindung	Lösungs- mittel	Empfind- lichkeit	Bildauf- lösung	Form
I-1	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 1(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	31,2	0,18	rechteckig
I-2	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	31,8	0,18	rechteckig
I-3	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 3(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	32,1	0,18	rechteckig
I-4	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 4(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	34,5	0,18	rechteckig
I-5	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 5(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	32,4	0,18	rechteckig
I-6	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 6(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	32,4	0,18	rechteckig
I-7	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 7(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	32,1	0,18	rechteckig
I-8	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 8(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	31,8	0,18	rechteckig
I-9	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 9(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	33,0	0,18	rechteckig
I-10	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 10(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	32,4	0,18	rechteckig
I-11	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 11(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	30,6	0,18	rechteckig
I-12	Polymer 3 (64)	PAG 1(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	30,6	0,18	rechteckig
I-13	Polymer 3 (64)	PAG 2(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	17,1	0,18	rechteckig
I-14	Polymer 3 (64)	PAG 3(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	29,7	0,18	rechteckig
I-15	Polymer 3 (64)	PAG 4(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	29,3	0,18	rechteckig
I-16	Polymer 3 (64)	PAG 5(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	27,9	0,18	rechteckig
I-17	Polymer 3 (64)	PAG 6(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	28,4	0,18	rechteckig
I-18	Polymer 3 (64)	PAG 7(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	18,0	0,18	rechteckig
I-19	Polymer 3 (64)	PAG 8(2)	DRR 2(16)	TBA (0,125)	PG/EL (480)	15,8	0,18	rechteckig
I-20	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	12,0	0,18	rechteckig

Tabelle 2

Bsp.	Harz	Photosäure- bildner	Auflösungs- regler	basische Verbindung	Lösungs- mittel	Empfind- lichkeit	Bildauf- lösung	Form
I-21	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	11,4	0,15	rechteckig
I-22	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TMMEA (0,125)	PGMEA (480)	10,8	0,18	rechteckig
I-23	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TMMEA (0,125)	PGMEA (480)	10,5	0,18	rechteckig
I-24	Polymer 5 (76)	PAG 7(2)	DRR 4(4)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	34,5	0,20	T-Form
I-25	Polymer 5 (72)	PAG 7(2)	DRR 4(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	33,6	0,18	leichte T- Form
I-26	Polymer 5 (64)	PAG 7(2)	DRR 4(16)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	31,5	0,15	rechteckig
I-27	Polymer 5 (56)	PAG 7(2)	DRR 4(24)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	30,9	0,18	rechteckig
I-28	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 15(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	13,5	0,20	leicht positive Verjüngung
I-29	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 16(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	14,4	0,20	leicht positive Verjüngung
I-30	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 17(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	12,9	0,20	leicht positive Verjüngung
I-31	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 18(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	10,8	0,18	rechteckig
I-32	Polymer 7 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(16)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	18,0	0,18	rechteckig
I-33	Polymer 7 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(16) ACC 1(4)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	17,4	0,15	rechteckig
I-34	Polymer 8 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(8) DRR 1(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	19,5	0,18	rechteckig
I-35	Polymer 8 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(8) DRR 2(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	18,9	0,18	rechteckig

Vergleichsbeispiele I-1 bis I-4

[0146] Resist-Materialien wurden auf ähnliche Weise gemäß der in Tabelle 3 angeführten Formulierung gebildet und auf ihre Leistung untersucht. Die Zusammensetzung und Testergebnisse der Resist-Materialien sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Vergl.-Bsp.	Harz	Photosäurebildner	Auflösungsregler	basische Verbindung	Lösungsmittel	Empfindlichkeit	Bildauflösung	Form
I-1	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 15(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	44,5	0,22	positive Verjüngung
I-2	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 16(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	47,3	0,22	positive Verjüngung
I-3	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 17(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	43,1	0,22	positive Verjüngung
I-4	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 18(16)	TBA (0,125)	PGMEA (480)	37,7	0,20	rechteckig

Beispiele II-1 bis II-20

[0147] Resist-Materialien wurden gemäß den Aufstellungen in Tabelle 4 formuliert. Diese Materialien wurden jeweils durch einen 0,2 µm-Teflonfilter filtriert, wodurch Resist-Lösungen erhalten wurden. Diese Resist-Lösungen wurden durch Schleuderbeschichtung auf Siliciumwafer aufgetragen und dann bei 110°C 90 Sekunden lang auf einer Heizplatte gebacken, um Resist-Filme mit einer Dicke von 0,7 µm zu erhalten. Die Resist-Filme wurden unter Einsatz eines ArF-Excimer-Laser-Steppers (Nikon Corporation; NA 0,5) bestrahlt, dann bei 110°C 90 Sekunden lang gebacken (PEB) und schließlich mit einer Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser entwickelt, um positive Muster zu erhalten.

[0148] Die erhaltenen Resist-Muster wurden wie folgt bewertet. Zuerst wurde die Empfindlichkeit (mJ/cm²) als Dosis, die eine 1:1-Bildauflösung am oberen und unteren Teil eines Linien-Zwischenraum-Musters mit 0,30 µm bereitstellt, bestimmt. Die Bildauflösung des zu bewertenden Resists wurde als minimale Linienbreite (µm) der Linien und Zwischenräume definiert, die sich bei dieser Dosis teilten. Die Form des aufgelösten Resist-Musters wurde unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

[0149] Die Zusammensetzung und Testergebnisse der Resist-Materialien sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

Bsp.	Harz	Photosäure- bildner	Auflösungs- regler	basische Verbindung	Lösungs- mittel	Empfind- lichkeit	Bildauf- lösung	Form
II-1	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 12(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	42,3	0,22	rechteckig
II-2	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	40,1	0,22	rechteckig
II-3	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 14(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	38,5	0,22	rechteckig
II-4	Polymer 9 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	32,3	0,22	rechteckig
II-5	Polymer 10 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	33,5	0,22	rechteckig
II-6	Polymer 11 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	30,7	0,20	rechteckig
II-7	Polymer 12 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	31,2	0,22	rechteckig
II-8	Polymer 10 (76)	PAG 4(2)	DRR 14(4)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	45,4	0,26	T-Form
II-9	Polymer 10 (72)	PAG 4(2)	DRR 14(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	43,7	0,24	leichte T- Form
II-10	Polymer 10 (64)	PAG 4(2)	DRR 14(16)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	41,2	0,22	rechteckig
II-11	Polymer 10 (56)	PAG 4(2)	DRR 14(24)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	40,7	0,22	rechteckig
II-12	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	42,7	0,22	rechteckig
II-13	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 12(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	43,3	0,22	rechteckig
II-14	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 14(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	41,7	0,20	rechteckig
II-15	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 15(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	42,1	0,22	rechteckig
II-16	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 16(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	45,1	0,22	rechteckig
II-17	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 17(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	42,0	0,22	rechteckig
II-18	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 18(8)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	40,9	0,22	rechteckig
II-19	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16) ACC 1(4)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	41,5	0,22	rechteckig
II-20	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16) ACC 2(4)	TEA (0,125)	PGMEA (480)	40,3	0,20	rechteckig

Vergleichsbeispiele II-1 bis II-4

[0150] Resist-Materialien wurden auf ähnliche Weise gemäß der in Tabelle 5 angeführten Formulierung gebildet und auf ihre Leistung untersucht. Die Zusammensetzung und Testergebnisse der Resist-Materialien sind in Tabelle 5 angeführt.

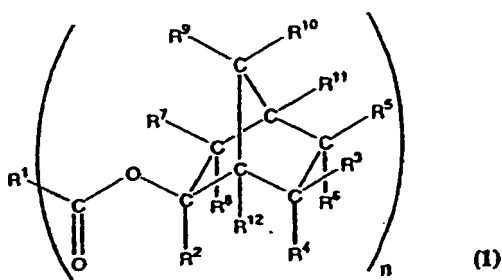
Tabelle 5

Vergl.-Bsp.	Harz	Photosäure-bildner	Auflösungs-regler	basische Verbindung	Lösungs-mittel	Empfind-lichkeit	Bildauf-lösung	Form
II-1	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 15(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	45,9	0,26	rechteckig
II-2	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 16(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	47,7	0,26	leichte positive Verjüngung
II-3	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 17(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	45,0	0,26	rechteckig
II-4	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 18(16)	TEA (0,125)	PG/EL (480)	44,5	0,26	rechteckig

[0151] Aus den Tabellen 1 bis 5 ist ersichtlich, dass die Resist-Materialien gemäß des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung höhere Empfindlichkeit und Bildauflösung aufweisen als Resist-Materialien nach dem Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Resist-Zusammensetzung umfassend eine Ester-Verbindung, ein Basisharz, einen Photosäure-Generator und ein organisches Lösungsmittel, worin die Ester-Verbindung eine Esterverbindung der Exo-Form der folgenden allgemeinen Formel (1) ist.



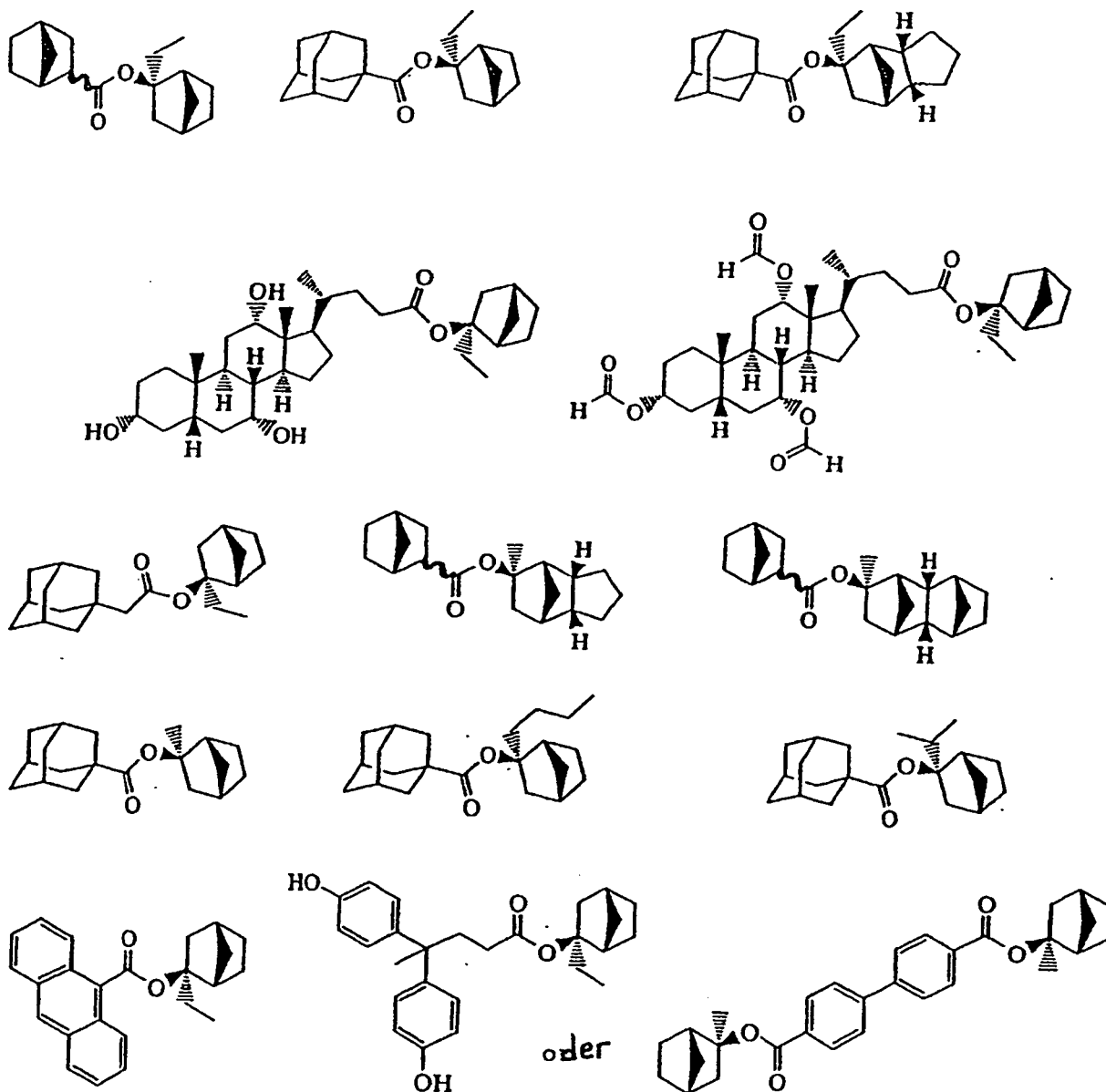
worin R^1 eine n-wertige unverzweigte, verzweigte oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls ein Heteroatom enthält; R^2 eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; R^3 bis R^{12} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind oder (a) R^3 und R^5 und/oder (b) R^4 und R^6 zusammen einen Ring bilden können und, wenn sie einen Ring bilden, zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen aus 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen, oder zwei von R^3 bis R^{12} , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, sich gegebenenfalls direkt zu einer Doppelbindung verbinden; und n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, mit der Maßgabe, dass die Formel auch ein Enantiomer oder Gemisch von Enantiomeren darstellt.

2. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R^1 eine n-wertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, in der n Wasserstoffatome an frei gewählten Positionen eliminiert sind, um Valenzbindungen einzuführen, umfassend:

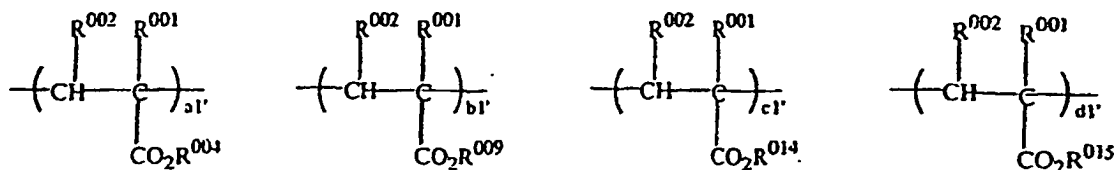
(i) einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen alicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff, umfassend:

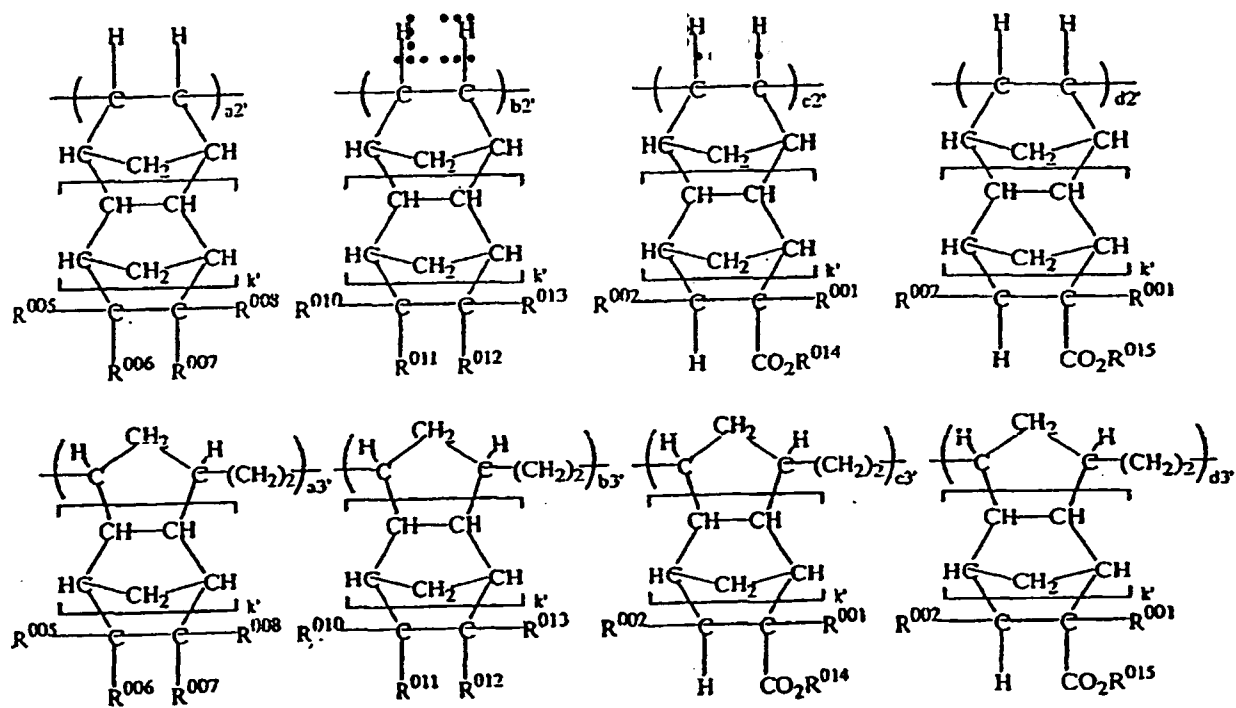
R³ bis R¹² unabhängig voneinander Wasserstoff oder unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind, worin (a) ein R³ und R⁵ und/oder (b) ein R⁴ und R⁶ jeweils gegebenenfalls unabhängig voneinander einen Ring bilden, die unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind; oder ein R³ und R⁵, ein R⁵ und R¹¹, ein R⁷ und R¹¹ oder ein R⁹ und R¹¹ gegebenenfalls unabhängig voneinander eine Einfachbindung bilden, wodurch eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen gebildet wird, an welche die Rs gebunden sind.

41/44

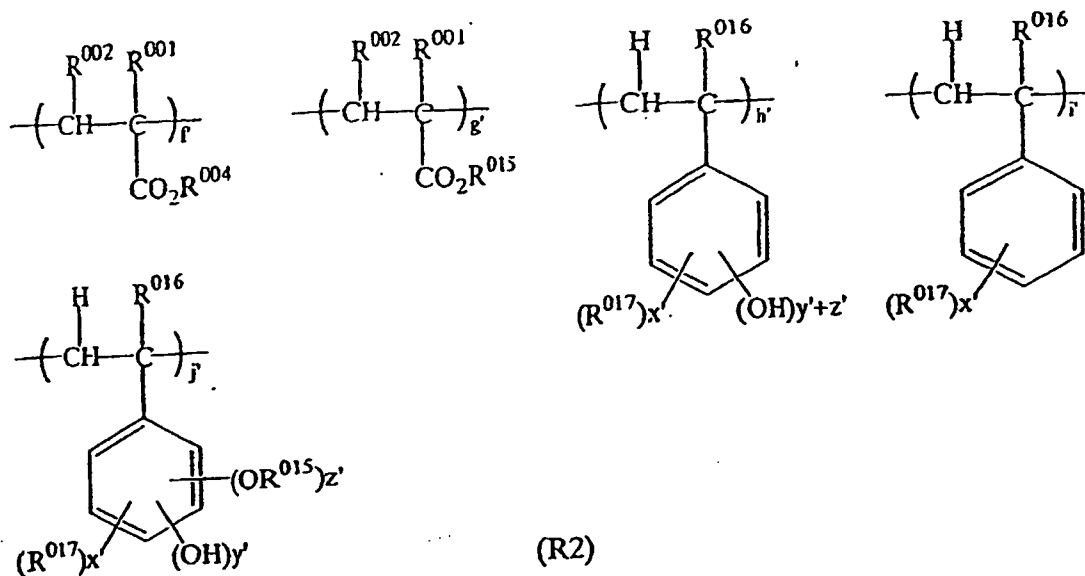


4. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Basisarzne ein Polymer ist, das eine oder mehrere Einheiten von (R¹) und/oder (R²) umfasst und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 500.000 aufweist;





(R1)



(R2)

worin

R^{001} Wasserstoff, Methyl oder $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{003}$ ist;

R^{002} Wasserstoff, Methyl oder CO_2R^{003} ist;

R^{003} eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

R^{004} Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe aufweist;

zumindest einer von R^{005} bis R^{008} eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe aufweist, während die übrigen Rs unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen, oder

R^{005} bis R^{008} zusammen einen Ring bilden können, worin zumindest einer von R^{005} bis R^{008} eine zweiwertige

Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen;

R^{009} eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst;

zumindest einer von R^{010} bis R^{013} eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen, oder

R^{010} bis R^{013} gegebenenfalls zusammen einen Ring bilden, worin zumindest einer von R^{010} bis R^{013} eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, die eine $-CO_2$ -Teilstruktur umfasst, während die übrigen Rs unabhängig voneinander unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylengruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen;

R^{014} eine polyzyklische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine eine polyzyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltende Alkylgruppe ist;

R^{015} eine säureempfindliche Gruppe, R^{016} Wasserstoff oder Methyl, R^{017} eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist;

$k' = 0$ oder 1 ist;

$a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3'$ und e' Zahlen von 0 bis weniger als 1 sind, für die gilt:

$a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$; und

f', g', h', i' und j' Zahlen von 0 bis weniger als 1 sind, für die gilt: $f' + g' + h' + i' + j' = 1$.

5. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die des Weiteren einen anderen Auflösungsregler als die Esterverbindung der Formel 1 umfasst.

6. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die des Weiteren eine basische Verbindung umfasst.

7. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die des Weiteren eine Verbindung mit einer $\equiv C-COOH$ -Gruppe umfasst.

8. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Verbindung der Formel 1 ein Auflösungsregler ist.

9. Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Resist-Zusammensetzung positiv arbeitet.

10. Resist-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Resist-Zusammensetzung negativ arbeitet.

11. Resist-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Resist-Zusammensetzung positiv und negativ arbeitet.

12. Verfahren zur Ausbildung eines Musters, die folgenden Schritte umfassend:

Auftragen einer Resist-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf ein Substrat, um eine Beschichtung zu bilden;

Wärmebehandlung der Beschichtung und Bestrahlung der Beschichtung mit hochenergetischer Strahlung oder mit Elektronenstrahlung durch eine Photomaske hindurch;

gegebenenfalls Wärmebehandlung der bestrahlten Beschichtung und Entwicklung der Beschichtung mit einem Entwickler.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen