



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 15 220 T2 2006.02.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 041 442 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 15 220.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 105 938.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03F 7/004 (2006.01)**

G03F 7/039 (2006.01)

C07C 381/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9299099 31.03.1999 JP

31526499 05.11.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Uetani, Yasunori, Toyonaka-shi, Osaka, JP;
Oohashi, Kenji, Yawata-shi, Kyoto, JP; Inoue,
Hiroki, Toyonaka-shi, Osaka, JP**

(54) Bezeichnung: **Positiv arbeitender Resist vom chemischen Verstärkertyp**

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 einen positiv arbeitenden Resist vom chemischen Verstärkertyp.

[0002] Die Feinbearbeitung bei der Herstellung eines Halbleiters wurde üblicherweise durch Verwenden des Lithographieverfahrens unter Verwendung einer Resistzusammensetzung durchgeführt. Im Lithographieverfahren kann prinzipiell die Auflösung durch Verkürzen der Wellenlänge für die Belichtung verbessert werden, wie durch die Rayleigh-Gleichung für die Grenze der Streuung angegeben. Demgemäß wurde die verwendete Wellenlänge der Lichtquelle für das Lithographieverfahren bei der Herstellung von Halbleitern kürzer und kürzer, in der Größenordnung von g-Strahlen mit einer Wellenlänge von 436 nm, i-Strahlen mit einer Wellenlänge von 365 nm, KrF-Exzimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm. Ein ArF-Exzimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm wird als Lichtquelle der nächsten Generation erwartet und einige Arten von Resists für einen ArF-Exzimerlaser werden jetzt praktisch verwendet.

[0003] Da die Linsen bei Belichtungsvorrichtungen unter Verwendung eines ArF-Exzimerlasers kürzere Lebensdauer, verglichen mit den Linsen für herkömmliche Lichtquellen zur Belichtung, aufweisen, ist eine kürzere Zeit für das Aussetzen solcher Linsen an einen ArF-Exzimerlaserstrahl bevorzugt. Um die Belichtungsdauer zu verkürzen, muss die Empfindlichkeit der Resists erhöht werden, und dafür werden Resists vom sogenannten chemischen Verstärkertyp verwendet. Der Resist vom chemischen Verstärkertyp enthält ein Harz mit einem durch die Wirkung einer Säure abspaltbaren Rest und verwendet die katalytische Wirkung der durch Aussetzen an die Strahlung erzeugten Säure.

[0004] Es war bekannt, dass die in Resists verwendeten Harze, die einem ArF-Exzimerlaser auszusetzen sind, vorzugsweise keinen aromatischen Ring aufweisen, um die Durchlässigkeit der Resists sicherzustellen und einen alicyclischen Ring statt eines aromatischen Rings aufweisen, um Trockenätzbeständigkeit zu verleihen. Verschiedene Harze waren als Harze bekannt, die solche Bedingungen erfüllen. Zum Beispiel D.C. Hofer, J. Photopolym. Sci. Technol., Band 9, Nr. 3, Seiten 387 – 398 (1996) beschreibt solche Harze.

[0005] S. Takeuchi et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Band 9, Nr. 3, Seiten 475 – 487 (1996) und JP-A-9-73173 beschreiben auch, dass, wenn Polymere oder Copolymere von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat als Harze für einen Resist vom chemischen Verstärkertyp verwendet werden, eine positiv arbeitende Wirkung durch Abspalten der 2-Methyl-2-adamantylgruppe durch die Wirkung einer Säure realisiert wird und hohe Trockenätzbeständigkeit, hohe Auflösung und gute Haftung an ein Substrat erhalten werden. JP-A-10-274852 beschreibt auch, dass die Haftung an ein Substrat verbessert wird durch Verwendung eines Harzes mit einem Butyrolactonrest in einem Teil der Polymerisationseinheiten als Harz, das eine positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp bildet. Zusätzlich beschreibt JP-A-10-319595 eine positiv arbeitende Resistzusammensetzung unter Verwendung eines Harzes mit einer Carboxylgruppe, die durch einen γ -Butyrolacton-3-ylrest geschützt ist.

[0006] Andererseits können, da die Resists vom chemischen Verstärkertyp die Wirkung einer Säure verwenden, die Profile durch Deaktivierung der Säure am Boden verengt werden, wenn das Substrat basischer Natur ist. Es ist bekannt, dass dieses Problem durch die Zugabe einer hohen Menge einer basischen Quenchersubstanz gelöst werden kann. Die Zugabe einer hohen Menge einer solchen Quenchersubstanz ergibt jedoch die Abnahme der Empfindlichkeit. Wenn ein ArF-Exzimerlaser als Licht zum Belichten verwendet wird, wird der Resist häufig auf ein Substrat mit geringer Reflexion, wie einer organischen oder anorganischen Antireflexionsfolie, aufgetragen. Wenn ein solches Substrat mit geringer Reflexion verwendet wird, wird das Profil des Resists im Allgemeinen zu konischer Form verschlechtert, obwohl die Dimensionsgleichförmigkeit effektiv verbessert wird.

[0007] Es wird in Erwägung gezogen, dass eine verringerte Menge eines Säuregenerators in einer Resistzusammensetzung verwendet wird, um die Lichtabsorption zu verringern, aber in diesem Fall nimmt die Empfindlichkeit im Allgemeinen ab. Als andere Verfahren zur Verringerung der Lichtabsorption wird häufig die Verwendung von aliphatischen Sulfoniumsalzen mit hoher Transparenz in Erwägung gezogen, wie in JP-A-7-25846, JP-A-7-28237, JP-A-7-92675 und JP-A-8-27102 beschrieben. Mit solchen allgemein bekannten aliphatischen Sulfoniumsalzen wird jedoch keine ausreichende Auflösung erreicht. Zusätzlich ist das Problem des am Boden verengten Profils bei einem Substrat basischer Natur ebenfalls nicht gelöst. So wie ein Resist vom chemischen Verstärkertyp unter Verwendung eines herkömmlichen Säuregenerators das Problem auf, dass seine Leistung, insbesondere das Resistmusterprofil, abhängig von den Arten des Substrats, variierte.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom

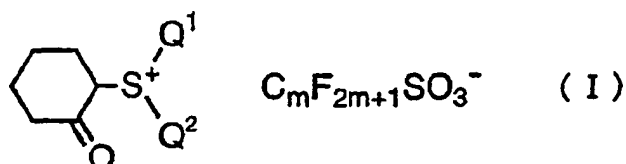
chemischen Verstärkertyp bereitzustellen, die eine Resistkomponente und einen Säuregenerator enthält, die z.B. für die ArF- oder KrF-Exzimerlaser-Lithographie, insbesondere Lithographie unter Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 220 nm oder kürzer, wie die ArF-Exzimerlaser-Lithographie, geeignet ist, die nicht nur ausgezeichnet in den Resisteigenschaften, wie Empfindlichkeit, Auflösung und Haftung an ein Substrat, ist, sondern auch gutes Musterprofil auf jeder Art von Substrat mit geringer Abhängigkeit von den Arten des Substrats sogar bei Verwendung mit einem basischen Substrat und einem Substrat mit geringem Reflexionsgrad ergibt.

[0009] Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Verbindung bereitzustellen, die als Säuregenerator für die positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp geeignet ist.

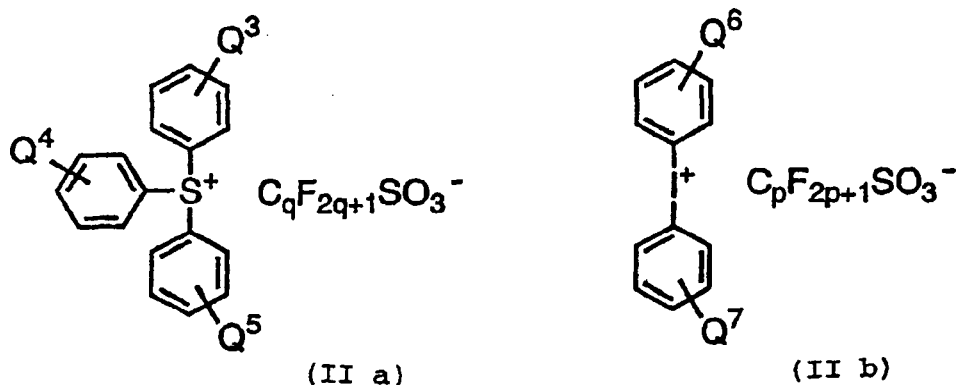
[0010] Diese Aufgabe wurde auf der Basis der Feststellung gelöst, dass die Auflösung einer positiv arbeitenden Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp verbessert wird und ferner das Musterprofil davon sogar auf einem basischen Substrat und einem Substrat mit geringem Reflexionsgrad ebenfalls verbessert wird, wenn bestimmte Arten von Säuregeneratoren in Kombination oder ein Säuregenerator mit bestimmter Struktur, ausgewählt aus bestimmten Arten, verwendet werden.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp (nachstehend als Zusammensetzung A bezeichnet) bereit, umfassend

- (1) einen Säuregenerator, umfassend
ein aliphatisches Sulfoniumsalz der folgenden Formel (I):



wobei Q^1 einen Alkylrest bedeutet, Q^2 einen Alkylrest oder einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs bedeutet und m eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet; und mindestens ein Oniumsalz, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen der folgenden Formel (IIa) und Diphenyliodoniumsalzen der folgenden Formel (IIb):



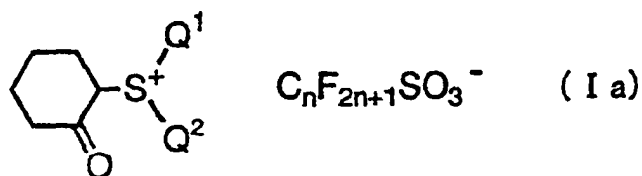
wobei Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 und Q^7 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, und q und p eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeuten; und

(2) ein Harz, welches eine Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest aufweist, und selbst in Alkalien unlöslich oder kaum löslich ist, aber durch die Wirkung von Säure in Alkalien löslich wird.

[0012] Von aliphatischen Sulfoniumsalzen der Formel (I), wobei m im Bereich von 4 bis 8 ist, wird angenommen, dass sie die Auflösung und das Musterprofil verbessern und außerdem ausgezeichnete Auflösung und gutes Musterprofil verleihen, auch wenn das Oniumsalz aus Triphenylsulfoniumsalzen und Diphenyliodoniumsalzen der Formeln (IIa) bzw. (IIb) ausgewählt ist.

[0013] Daher stellt die vorliegende Erfindung eine positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp (nachstehend als Zusammensetzung B bezeichnet) bereit, umfassend

- (1) einen Säuregenerator, umfassend
ein aliphatisches Sulfoniumsalz der folgenden Formel (Ia):



wobei Q¹ und Q² die vorstehend angegebene Bedeutung haben und n eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeutet; und

(2) ein Harz, welches eine Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest aufweist, und selbst in Alkalien unlöslich oder kaum löslich ist, aber durch die Wirkung von Säure in Alkalien löslich wird.

[0014] Es ist wirksamer, ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (Ia) und mindestens ein Oniumsalz, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen und Diphenyliodoniumsalzen der Formeln (IIa) bzw. (IIb) in Kombination zu verwenden.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Sulfoniumsalz der Formel (Ia) bereit.

[0016] Ein in einer Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp verwendeter Säuregenerator zersetzt sich unter Strahlung, wie Licht oder ein Elektronenstrahl, auf den Säuregenerator selbst oder eine Resistzusammensetzung, die den Säuregenerator einschließt, wobei er eine Säure erzeugt. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (A) werden als Säuregeneratoren ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I) und mindestens ein Oniumsalz, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen der Formel (IIa) und Diphenyliodoniumsalzen der Formel (IIb), in Kombination verwendet. Ferner wird in der Zusammensetzung (B) als Säuregenerator ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I), wobei m im Bereich von 4 bis 8 liegt, das heißt ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (Ia), verwendet.

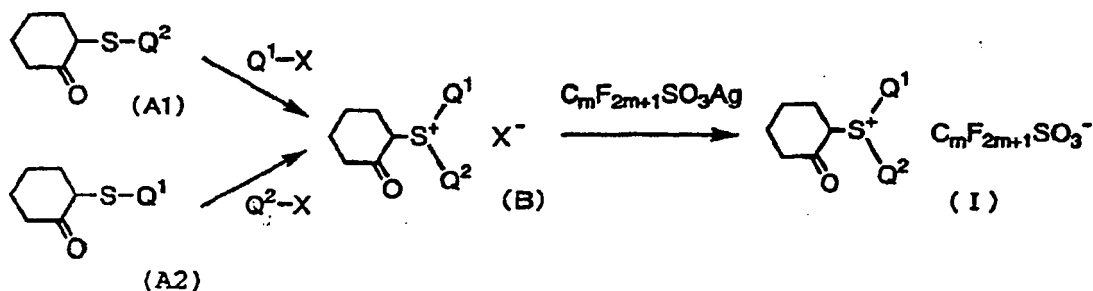
[0017] In den Formeln (I) und (Ia) bedeutet Q¹ einen Alkylrest und bedeutet Q² einen Alkylrest oder einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs. Der Alkylrest weist im Allgemeinen etwa 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf. Wenn die Zahl der Kohlenstoffatome 3 oder mehr beträgt, kann der Alkylrest entweder linear oder verzweigt sein. Beispiele des Alkylrests schließen eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, tert-Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppe ein. Der durch Q² dargestellte Rest des alicyclischen Kohlenwasserstoffs weist im Allgemeinen etwa 5 bis 16 Kohlenstoffatome auf. Beispiele des durch Q² dargestellten Rests eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs schließen Monocycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen, und vernetzte polycyclische Reste, wie Norbornyl-, Isobornyl- und Adamantylgruppen, ein. Ferner ist m, das die Zahl der Kohlenstoffatome im das Perfluoralkansulfonatanion in der Formel (I) bildenden Alkanteil bedeutet, eine ganze Zahl von 1 bis 8. Beispiele des Perfluoralkansulfonatanions in der Formel (I) schließen das Trifluormethansulfonatanion, Perfluorbutansulfonatanion und Perfluoroctansulfonatanion ein.

[0018] Ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I) weist hohe Durchlässigkeit für Licht mit einer Wellenlänge von 220 nm oder kürzer, zum Beispiel ArF-Exzimerlaserlicht mit einer Wellenlänge von 193 nm, auf. Daher weist eine Resistzusammensetzung, die ein solches aliphatisches Sulfoniumsalz als Säuregenerator umfasst, geringere Absorption gegenüber dem Belichtungslicht mit kürzerer Wellenlänge wie vorstehend beschrieben auf, und ein konusförmiges Profil wird verhindert.

[0019] Wenn jedoch ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I), in der die Zahl der Kohlenstoffatome im Teil des Perfluoralkansulfonatanions klein ist, zum Beispiel bei einem Trifluormethansulfonatanion, einzeln als Säuregenerator verwendet wird, ist nicht nur ausreichende Auflösung schwer zu erreichen, sondern ist auch gutes Musterprofil insbesondere auf einem basischen Substrat ebenfalls schwer zu erreichen. Wenn ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I) und mindestens ein Oniumsalz, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (IIa) oder (IIb), in Kombination als Säuregenerator verwendet werden, kann die Auflösung ohne Verschlechterung in der Substratabhängigkeit verglichen mit der einzelnen Verwendung des aliphatischen Sulfoniumsalzes als Säuregenerator erhöht werden und außerdem kann die Empfindlichkeit ebenfalls ohne Verschlechterung in der Substratabhängigkeit verglichen mit der einzelnen Verwendung des Oniumsalzes, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (IIa) oder (IIb), ebenfalls verbessert werden.

[0020] Auch wenn das aliphatische Sulfoniumsalz der Formel (I) einzeln als Säuregenerator verwendet wird, kann, wenn in der Formel (I) m 4 oder mehr ist, eine gute Auflösung und ein gutes Musterprofil auf einem basischen Substrat oder einem Substrat mit geringem Reflexionsgrad erhalten werden. In einer Resistzusammensetzung (B) wird eine Verbindung der Formel (I), in der m 4 oder mehr ist, das heißt aliphatische Sulfoniumsalze der Formel (Ia), als Säuregenerator verwendet.

[0021] Aliphatische Sulfoniumsalze der Formel (I) können als Chemikalien im Handel erhalten werden. Genauso können die Salze der Formel (I) ebenfalls mit einem bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann ein aliphatisches Sulfoniumsalz gemäß folgendem Reaktionsschema hergestellt werden, das eine Anwendung des in D.N. Kevill et al., J. Am. Chem. Soc., Band 108, 1579 – 1585 (1986) beschriebenen Verfahrens ist,



wobei Q¹, Q² und m die vorstehend angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom, wie Brom oder Iod, bedeutet.

[0022] Das heißt ein halogenierter Kohlenwasserstoff der Formel Q²-X wird mit einer Sulfidverbindung der Formel (A1) umgesetzt, oder, in einer anderen Ausführungsform, wird ein halogenierter Kohlenwasserstoff der Formel Q²-X mit einer Sulfidverbindung der Formel (A2) umgesetzt und dabei ein Sulfoniumhalogenid der Formel (B) hergestellt. Dann wird Silberperfluoralkansulfonat der Formel C_mF_{2m+1}SO₃Ag mit dem so hergestellten Sulfoniumhalogenid umgesetzt und dabei ein aliphatisches Sulfoniumsalz der Formel (I) oder (Ia) erhalten. Die Umsetzungen werden in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Acetonitril, Nitromethan oder Ethylacetat, durchgeführt. Der halogenierte Kohlenwasserstoff der Formel Q²-X oder Q²-X wird vorzugsweise in einem Überschuß verwendet, zum Beispiel in einer Menge des etwa 3 bis 20fachen im Molverhältnis, bezogen auf eine Sulfidverbindung der Formel (A1) oder (A2), während das Silberperfluoralkansulfonat der Formel C_mF_{2m+1}SO₃Ag in fast äquimolarem Verhältnis zur Sulfidverbindung der Formel (A1) oder (A2) verwendet werden kann. Nach der Umsetzung wird das erzeugte Silberhalogenid z.B. durch Filtration entfernt und das Filtrat wird dann Nachbehandlungen, wie Konzentrieren oder Umkristallisation, unterzogen und dabei kann das aliphatische Sulfoniumsalz der Formel (I) oder (Ia) erhalten werden.

[0023] Beispiele der aliphatischen Sulfoniumsalze der Formel (I) schließen die folgenden Verbindungen ein und unter ihnen sind die Verbindungen, in denen m 4 bis 8 ist, auch jene der Formel (Ia):

Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = Cyclohexyl und m = 1,

1-Adamantylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 1-Adamantyl und m = 1,

Methyl(2-norbornyl)(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 2-Norbornyl und m = 1,

Dimethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ und Q² = Methyl und m = 1,

Methyl(2-oxocyclohexyl)propylsulfoniumtrifluormethansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Propyl, Q² = Methyl und m = 1,

Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = Cyclohexyl und m = 4,

1-Adamantylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 1-Adamantyl und m = 4,

Methyl(2-norbornyl)(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 2-Norbornyl und m = 4,

Dimethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ und Q² = Methyl und m = 4,

Methyl(2-oxocyclohexyl)propylsulfoniumperfluorbutansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Propyl, Q² = Methyl und m = 4,

Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = Cyclohexyl und m = 8,

1-Adamantylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 1-Adamantyl und m = 8,

Methyl(2-norbornyl)(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q¹ = Methyl, Q² = 2-Norbornyl und m = 8,

Dimethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Q^1 und $Q^2 = \text{Methyl}$ und $m = 8$ und

Methyl(2-oxocyclohexyl)propylsulfoniumperfluoroctansulfonat, das eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei $Q^1 = \text{Propyl}$, $Q^2 = \text{Methyl}$ und $m = 8$.

[0024] In den Formeln (IIa) und (IIb) sind Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 und Q^7 , die gleich oder voneinander verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Der Alkylrest und der Alkoxyrest, in dem die Zahl der Kohlenstoffatome 3 oder mehr beträgt, kann linear oder verzweigt sein. Beispiele der durch Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 und Q^7 dargestellten Alkylreste schließen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, tert-Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen ein. Beispiele der Alkoxyreste schließen Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und Butoxygruppen ein. Ferner sind in den Formeln (IIa) und (IIb) o und q, die gleich oder voneinander verschieden sind und die Zahl der Kohlenstoffatome in einem Alkanteil darstellen, der das Perfluoralkansulfonatanion bildet, eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 8. Ein Triphenylsulfoniumsalz mit einem Perfluoralkansulfonatanion mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist bei der Verbesserung der Auflösung und Verbesserung eines Musterprofils auf einem basischen Substrat oder einem Substrat mit geringem Reflexionsgrad vorteilhaft.

[0025] Triphenylsulfoniumsalze der Formel (IIa) und Diphenyliodonium der Formel (IIb) können auf dem Markt erhältliche Produkte sein. In einer anderen Ausführungsform können sie gemäß einem üblichen Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann das Triphenylsulfoniumsalz (IIa) gemäß einem der folgenden Verfahren hergestellt werden:

Ein Verfahren, wobei ein entsprechendes Triphenylsulfoniumbromid mit Ag-Perfluoralkansulfonat umgesetzt wird;

ein Verfahren, wobei ein entsprechendes Diphenylsulfoxid, eine Benzolverbindung und eine Perfluoralkansulfonsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid gemäß der Beschreibung in Chem. Pharm. Bull., Band 29, 3753 (1981) umgesetzt werden; und ein Verfahren, wobei ein entsprechendes Aryl-Grignard-Reagens mit Thionylchlorid umgesetzt wird, das erhaltene Produkt weiter mit einem Triorganosilylhalogenid umgesetzt wird, wobei ein Triarylsulfoniumhalogenid gebildet wird, und danach das Triarylsulfoniumhalogenid weiter mit Silberperfluoralkansulfonat gemäß der Beschreibung von JP-A-8-311018 umgesetzt wird. Verbindungen der Formel (IIa), wobei Q^3 , Q^4 und/oder Q^5 eine Hydroxylgruppe ist, können mit einem Verfahren hergestellt werden, wobei gemäß der Beschreibung in JP-A-8-311018 ein Triphenylsulfoniumsalz mit einer tert-Butoxygruppe an einem Benzolring mit einer Sulfonsäure behandelt wird und dabei eine tert-Butylgruppe abgespalten wird, wobei eine Zielverbindung erhalten wird.

[0026] Ferner kann ein Diphenyliodoniumsalz der Formel (IIb) zum Beispiel mit einem Verfahren hergestellt werden, wobei Iodysulfat und eine entsprechende Arylverbindung miteinander umgesetzt werden und danach eine Perfluoralkansulfonsäure zum erhaltenen Produkt gemäß der Beschreibung in J. Am. Chem. Soc., Band 81, 342 (1959) zugegeben wird; ein Verfahren, wobei konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zu einem Gemisch einer entsprechenden Arylverbindung, Essigsäureanhydrid und Kaliumiodat gegeben wird, um eine Umsetzung zu bewirken, und danach eine Perfluoralkansulfonsäure zum erhaltenen Produkt gegeben wird; oder ein Verfahren, wobei Iod und Trifluoressigsäure zu einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure gegeben werden, dann eine entsprechende Arylverbindung mit dem erhaltenen Produkt umgesetzt wird und danach eine Perfluoralkansulfonsäure weiter zugegeben wird.

[0027] Beispiele der Triphenylsulfoniumsalze und Diphenyliodoniumsalze der Formeln (IIa) bzw. (IIb) schließen die folgenden Verbindungen ein:

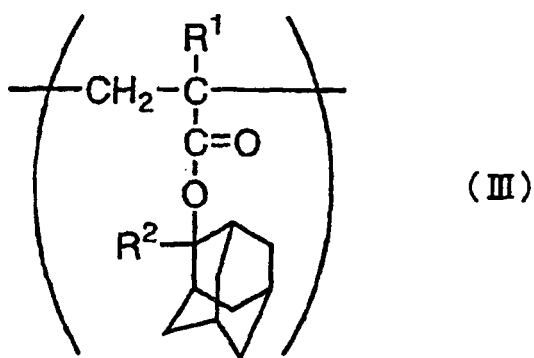
Triphenylsulfoniumperfluorbutansulfonat,
 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluorbutansulfonat,
 4-Hydroxyphenyldiphenylsulfoniumperfluorbutansulfonat,
 4-Methoxyphenyldiphenylsulfoniumperfluorbutansulfonat,
 Tris(4-methylphenyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat,
 Tris(4-methoxyphenyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat und
 Triphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat,
 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat,
 4-Hydroxyphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat,
 4-Methoxyphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat,
 Tris(4-methylphenyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat,
 Tris(4-methoxyphenyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat.,
 Diphenyliodoniumperfluorbutansulfonat,
 Di(4-methoxyphenyl)iodoniumperfluoroctansulfonat und

Di(4-tert-butylphenyl)iodoniumperfluorooctansulfonat.

[0028] Das in der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung enthaltene Harz weist eine Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest auf. Die in positiv arbeitenden Resists vom chemischen Verstärkertyp verwendeten Harze sind im allgemeinen unlöslich oder kaum löslich in Alkalien vor Aussetzen an Licht im Lithographieverfahren, werden aber löslich in Alkalien nach Abspalten eines Teils der Reste durch die Wirkung einer Säure. Der gegen eine Säure instabile Rest im in der vorliegenden Erfindung verwendeten Harz kann einer von verschiedenen Resten sein, die als solche Reste bekannt sind.

[0029] Als Beispiele solcher Reste, die gegen eine Säure instabil sind, können verschiedene Arten von Carbonsäureester aufgeführt werden. Beispiele der Carbonsäureester schließen Alkylester, wie Methylester und tert-Buylester, Ester vom Acetaltyp, wie Methoxymethylester, Ethoxymethylester, 1-Ethoxyethylester, 1-Isobutoxyethylester, 1-Isopropoxyethylester, 1-Ethoxypropylester, 1-(2-Methoxyethoxy)ethylester, 1-(2-Acetoxyethoxy)ethylester, 1-[2-(1-Adamantyloxy)ethoxy]ethylester, 1-[2-(1-Adamantylcarbonyloxy)ethoxy]ethylester, Tetrahydro-2-furylester und Tetrahydro-2-pyranylester, und alicyclische Ester, wie Isobornylester und 2-Alkyl-2-adamantylester, ein. Die zum Einführen der Polymerisationseinheiten mit einem Carboxylatester im Harz verwendeten Monomere können (Meth)acrylmonomere, wie Methacrylester und Acrylester, oder alicyclische Monomere mit einem daran gebundenen Carbonsäureester, wie Norbornencarbonsäureester, Tricyclodecencarbonsäureester und Tetracyclodecencarbonsäureester, sein.

[0030] Unter den erfindungsgemäßen Harzen ist ein Harz mit einer Polymerisationseinheit von 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat bevorzugt, da sie einem das Harz enthaltenden Resist ausgezeichnete Auflösung verleiht. Diese polymere Einheit wird durch Spaltung einer Doppelbindung eines (Meth)acrylsäureteils im 2-Alkyl-2-adamantylacrylat oder 2-Alkyl-2-adamantylmethacrylat gebildet und die Polymerisationseinheit kann durch die folgende Formel (III) dargestellt werden:



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und R² einen Alkylrest bedeutet.

[0031] Die Polymerisationseinheit 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat der Formel (III) trägt zur Durchlässigkeit des Resists und zur Verbesserung der Trockenätzbeständigkeit durch das Vorhandensein des Adamantan-kerns bei, der ein alicyclischer Ring ist. Da die 2-Alkyl-2-adamantylgruppe in dieser Einheit durch die Wirkung einer Säure abgespalten wird, trägt die Einheit zum Erhöhen der Löslichkeit in Alkalien nach Belichten des Resistfilms bei. Der Rest R² in der Formel (III) ist ein Alkylrest. Dieser Alkylrest weist üblicherweise etwa 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise ist er eine lineare Kette im üblichen Fall, kann aber verzweigt sein, wenn er 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele von R² schließen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butylgruppen ein. Unter ihnen ist eine Methyl- oder Ethylgruppe als R² zur Verbesserung der Haftfähigkeit an das Substrat und der Auflösung bevorzugt.

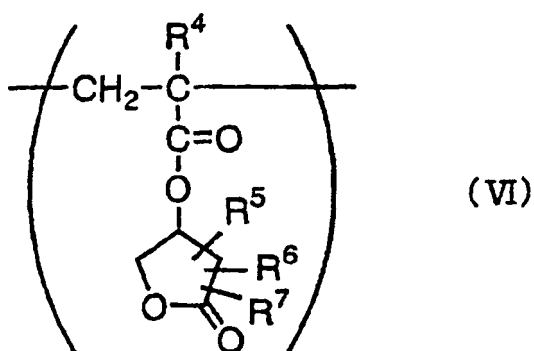
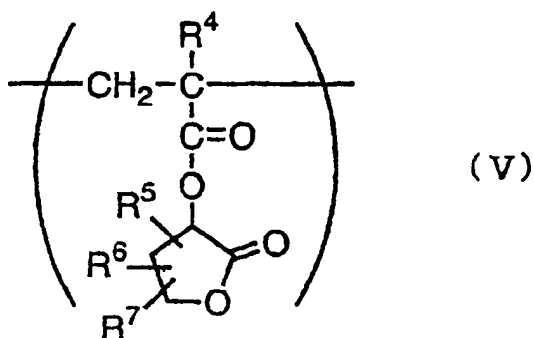
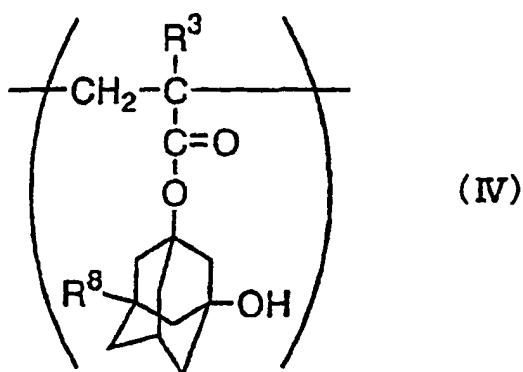
[0032] Beispiele der zum Einführen der 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat-Polymerisationseinheit der Formel (III) in das Harz verwendeten Monomere schließen 2-Methyl-2-adamantylacrylat, 2-Ethyl-2-adamantylacrylat, 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat ein.

[0033] 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylate können zum Beispiel durch Umsetzung eines 2-Alkyl-2-adamantanol oder eines Metallsalzes davon mit einem Acryloylhalogenid oder einem Methacryloylhalogenid hergestellt werden.

[0034] Zusätzlich zu den Polymerisationseinheiten mit einem gegen eine Säure instabilen Rest können die in der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung enthaltenen Harze auch andere Polymerisationseinheiten, die nicht abgespalten werden oder schwer durch Wirkung einer Säure abzuspalten sind, aufweisen. Als andere

Polymerisationseinheiten können zum Beispiel Polymerisationseinheiten, eingeführt aus einem freien Carbonsäurerest, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, Polymerisationseinheiten, eingeführt aus einem aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, wie Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, eine Polymerisationseinheit, eingeführt aus 2-Norbornen, eine Polymerisationseinheit, eingeführt aus (Meth)acrylnitril, und Polymerisationseinheiten, eingeführt aus (Meth)acrylester, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat und (Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, erwähnt werden.

[0035] Insbesondere sind eine Polymerisationseinheit, eingeführt aus 3-Hydroxy- γ -adamantyl(meth)acrylat, und eine Polymerisationseinheit, eingeführt aus (Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, bevorzugt, da sie einen Resist mit ausgezeichneter Haftung an ein Substrat bereitstellen. Der Begriff Polymerisationseinheit, eingeführt aus 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat bedeutet eine Einheit, gebildet durch Spaltung einer Doppelbindung eines (Meth)acrylsäureteils im entsprechenden 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat, wobei die Einheit durch die nachstehende Formel (IV) dargestellt wird. Ferner bedeutet der Begriff eine Polymerisationseinheit, eingeführt aus (Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, eine Einheit, gebildet durch Spaltung einer Doppelbindung eines (Meth)acrylsäureteils in α -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring unsubstituiert oder mit einem Alkylrest substituiert ist, oder in einer anderen Ausführungsform eine Einheit, gebildet durch Spaltung einer Doppelbindung eines (Meth)acrylsäureteils in β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring unsubstituiert oder mit einem Alkylrest substituiert ist, und die polymeren Einheiten durch die folgenden Formeln (V) bzw. (VI) wiedergegeben werden



wobei R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeuten und R⁸ ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe bedeutet.

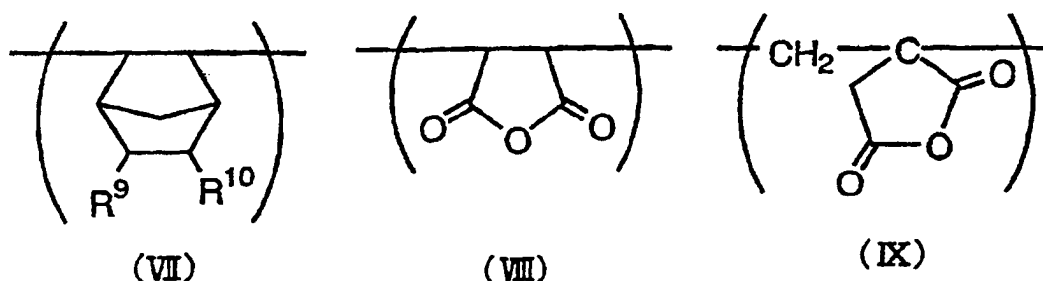
[0036] Zum Einführen in die Einheit der Formel (IV) verwendete 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylate sind

im Handel erhältlich. In einer anderen Ausführungsform können sie zum Beispiel durch Umsetzung eines entsprechenden Hydroxyadamantans mit (Meth)acrylsäure oder einem Halogenid der Säure hergestellt werden. Ferner kann das zum Einführen in die Einheit der Formel (V) oder (VI) verwendete α - oder β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit α - oder β -Brom- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, oder in einer anderen Ausführungsform durch Umsetzung von Acrylhalogenid oder Methacrylhalogenid mit α - oder β -Hydroxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, hergestellt werden.

[0037] Eine Polymerisationseinheit von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat der Formel (IV), eine Polymerisationseinheit von α -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton der Formel (V) und eine Polymerisationseinheit von β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton der Formel (VI) weisen hohe Polaritäten auf und die Haftung eines irgendwelche der Polymerisationseinheiten enthaltenden Resists an ein Substrat ist verbessert. Ferner tragen die Polymerisationseinheiten zur höheren Auflösung eines Resists ebenfalls bei. Noch weiter trägt die Polymerisationseinheit von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylaten auch zur ausgezeichneten Trockenätzbeständigkeit eines Resists bei. Weiter trägt die Polymerisationseinheit von β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton zur Verbesserung der Durchlässigkeit eines Resists bei.

[0038] Beispiele der zum Einführen der Polymerisationseinheit der Formel (IV) verwendeten Monomere schließen 3-Hydroxy-1-adamantylacrylat, 3-Hydroxy-1-adamantylmethacrylat, 3,5-Dihydroxy-1-adamantylacrylat und 3,5-Dihydroxy-1-adamantylmethacrylat ein. R^5 , R^6 und R^7 in den Formeln (V) und (VI) bedeuten jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest. Die durch R^5 , R^6 oder R^7 dargestellten Alkylreste weisen im Allgemeinen 1-6 Kohlenstoffatome auf. Wenn die Zahl der Kohlenstoffatome 3 oder mehr beträgt, können die Alkylreste linear oder verzweigt sein. Beispiele der durch R^5 , R^6 oder R^7 dargestellten Allylreste schließen Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen ein. Beispiele der zur Einführung der Polymerisationseinheit der Formel (V) verwendeten Monomere schließen α -Acryloyloxy- γ -butyrolacton, α -Methacryloyloxy- γ -butyrolacton, α -Acryloyloxy- β , β -dimethyl- γ -butyrolacton, α -Methacryloyloxy- β , β -dimethyl- γ -butyrolacton, α -Acryloyloxy- α -methyl- γ -butyrolacton und α -Methacryloyloxy- α -methyl- γ -butyrolacton ein. Beispiele der zum Einführen der Polymerisationseinheit der Formel (VI) verwendeten Monomere schließen β -Acryloyloxy- γ -butyrolacton, β -Methacryloyloxy- γ -butyrolacton und β -Methacryloyloxy- α -methyl- γ -butyrolacton ein.

[0039] Ein in der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung enthaltenes Harz kann ferner eine Polymerisationseinheit aufweisen, die aus 2-Norbornen eingeführt ist. Ein Harz mit einer Polymerisationseinheit, die aus 2-Norbornen eingeführt ist, verleiht dem es umfassenden Resist gute Trockenätzbeständigkeit. Eine aus 2-Norbornen eingeführte Polymerisationseinheit kann in eine Hauptkette durch Radikalpolymerisation eingeführt werden, wobei zum Beispiel ein entsprechendes 2-Norbornen, ein aliphatisches ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, wie Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid, und die vorstehend beschriebenen anderen Monomere copolymerisiert werden. Daher wird die aus 2-Norbornen eingeführte Polymerisationseinheit durch Spaltung einer Doppelbindung von 2-Norbornen gebildet und kann durch die nachstehend genannte Formel (VII) dargestellt werden. Aus Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid eingeführte Polymerisationseinheiten, die die aus aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden sind, werden durch Spaltung einer Doppelbindung von jeder davon gebildet und können durch die folgenden Formeln (VIII) bzw. (IX) wiedergegeben werden.



[0040] In der Formel (VII) bedeuten R^9 und R^{10} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 – 3 Kohlenstoffatomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 – 3 Kohlenstoffatomen, eine Carboxylgruppe, eine Cyanogruppe oder eine Gruppe -COOZ, wobei Z einen Rest eines Alkohols bedeutet; oder in einer anderen Ausführungsform können R^9 und R^{10} einen Rest eines Carbonsäureanhydrids, dargestellt durch -C(=O)OC(=O)-, in Kombination bilden. Beispiele der durch R^9 und R^{10} dargestellten Alkylreste schließen Methyl-, Ethyl- und Propylgruppen ein. Beispiele des durch R^9 und R^{10} dargestellten Hydroxyalkylrests schließen Hydroxymethyl- und 2-Hydroxyethylgruppen ein. Beispiele der durch Z dargestellten Reste des Alkohols schließen Alkylreste mit etwa 1 – 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und 2-Oxoxolan-3- oder -4-yl

ein. Beispiele der Substituenten an den Alkylresten schließen eine Hydroxylgruppe und einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs ein. Beispiele eines Rests von Carbonsäureestern, dargestellt durch -COOZ, schließen Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, 2-Hydroxyethoxycarbonyl-, tert-Butoxycarbonyl-, 2-Oxooxolan-3-yloxycarbonyl-, 2-Oxooxolan-4-yloxycarbonyl-, 1,1,2-Trimethylpropoxycarbonyl-, 1-Cyclohexyl-1-methylethoxycarbonyl-, 1-(4-Methylcyclohexyl)-1-methylethoxycarbonyl- und 1-(1-Adamantyl)-1-methylethoxycarbonylgruppen ein.

[0041] Beispiele der zum Einführen einer Polymerisationseinheit von 2-Norbornen, wiedergegeben durch die Formel (VI), verwendeten Monomere schließen die folgenden Verbindungen ein:

2-Norbornen,
 2-Hydroxy-5-norbornen,
 5-Norbornen-2-carbonsäure,
 Methyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 tert-Butyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-Cyclohexyl-1-methylethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-(4-Methylcyclohexyl)-1-methylethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-(4-Hydroxycyclohexyl)-1-methylethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-Methyl-1-(4-oxocyclohexyl)ethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-(1-Adamantyl)-1-methylethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 1-Methylcyclohexyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 2-Methyl-2-adamantyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 2-Ethyl-2-adamantyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 2-Hydroxy-1-ethyl-5-norbornen-2-carboxylat,
 5-Norbornen-2-methanol und
 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid.

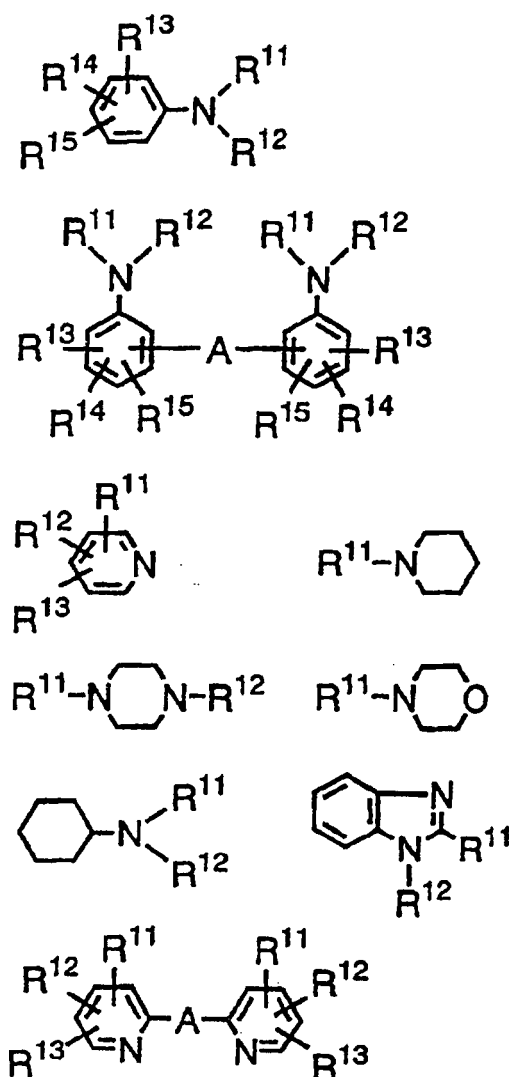
[0042] Obwohl das bevorzugte Verhältnis einer Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest im Harz, das von der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung umfasst ist, bezogen auf alle Polymerisationseinheiten des Harzes gemäß der Art der Strahlung für die Belichtung zur Musterbildung und der Art einer Säure variiert, liegt es im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 80 mol-%. Insbesondere liegt ein bevorzugtes Verhältnis einer aus 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat eingeführten Polymerisationseinheit der Formel (III), bezogen auf alle Polymerisationseinheiten des Harzes im Bereich von 15 bis 80 mol-%. Ferner liegt, wenn zusätzlich zu einer Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, andere Polymerisationseinheiten, die durch Wirkung einer Säure schwer abzuspalten sind, in einem Harz vorhanden sind, wie eine Polymerisationseinheit der Formel (IV), eingeführt aus 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat, eine Polymerisationseinheit der Formel (V), eingeführt aus α -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, eine Polymerisationseinheit der Formel (VI), eingeführt aus β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, eine Polymerisationseinheit der Formel (VII), eingeführt aus 2-Norbornen, eine Polymerisationseinheit der Formel (VIII), eingeführt aus Maleinsäureanhydrid, und eine Polymerisationseinheit der Formel (IX), eingeführt aus Itaconsäureanhydrid, das Verhältnis der Summe der anderen Polymerisationseinheiten, bezogen auf alle Polymerisationseinheiten des Harzes, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 90 mol-%.

[0043] Daher wird bei der Herstellung eines Copolymers mit einer Polymerisationseinheit der Formel (IV) und/oder einer Polymerisationseinheit der Formel (V) und einer Polymerisationseinheit der Formel (VII) und einer Polymerisationseinheit der Formel (VIII) und/oder einer Polymerisationseinheit der Formel (IX), zusätzlich zu einer Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, einschließlich einer Polymerisationseinheit der Formel (III), vorzugsweise ein Monomergemisch, zusammengesetzt aus einem Monomer mit einer gegen eine Säure instabilen Rest, einschließlich 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat und 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat, α -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, 2-Norbornen und Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid, einer Copolymerisation unterzogen, wobei das Verhältnis eines Monomers mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, bezogen auf alle Monomere, 10 bis 80 mol-% beträgt, insbesondere das Verhältnis von 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat 15 bis 80 mol-% beträgt und das Verhältnis der Summe von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat, α -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, 2-Norbornen, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, bezogen auf alle Monomere, 20 bis 90 mol-% beträgt.

[0044] Wenn 2-Norbornene und aliphatische ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, für die Copolymerisation verwendet werden, werden die Verbindungen vorzugsweise im Überschuss verwendet, da ihre Polymerisationsaktivitäten relativ gering sind.

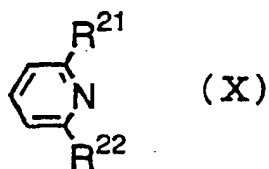
[0045] Ähnlich werden bei der Herstellung eines Copolymers mit einer Polymerisationseinheit der Formel (VI) zusätzlich zu den vorstehend genannten anderen Polymerisationseinheiten vorzugsweise ein Monomer mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, einschließlich 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat, und ein Monomergemisch, das β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton enthält, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, einer Copolymerisation unterzogen, wobei das Verhältnis des Monomers mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, bezogen auf alle verwendeten Monomere, 10 bis 80 mol-% beträgt und das Verhältnis des Monomergemisches, das β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton enthält, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, bezogen auf alle Monomere, 20 bis 90 mol-% beträgt.

[0046] Es war bekannt, dass im Allgemeinen in der Zusammensetzung des positiv arbeitenden Resists vom chemischen Verstärkertyp eine Verschlechterung der Leistung durch Deaktivieren einer Säure durch Stehenlassen nach Belichtung durch Zugabe einer basischen Verbindung, insbesondere einer basischen stickstoffhaltigen organischen Verbindung, wie einer Aminverbindung, als Quencher verbessert werden kann. Ähnlich ist in der vorliegenden Erfindung die Zugabe einer solchen basischen Verbindung bevorzugt. Bestimmte Beispiele der als Quencher verwendeten basischen Verbindungen schließen die Verbindungen der folgenden Formeln ein:



wobei R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, der mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein kann, Cyloalkyl-, Aryl- oder Alkoxyrest bedeuten und A eine Alkyl-, Carbonyl- oder Imino-Gruppe bedeutet. Der durch R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} dargestellte Alkyl- und Alkoxyrest weist üblicherweise etwa 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, der Cycloalkylrest weist üblicherweise etwa 5 bis 10 Kohlenstoffatome auf und der Arylrest weist üblicherweise etwa 6 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Der durch A dargestellte Alkylrest weist üblicherweise etwa 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf und kann linear oder verzweigt sein.

[0047] Eine 2,6-Dialkylpyridinverbindung der folgenden Formel (X):



wobei R^{21} und R^{22} unabhängig einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, ist insbesondere zur Verbesserung der Lagerstabilität eines Resists unter den als Quencher verwendeten basischen Verbindungen geeignet. Beispiele der 2,6-Dialkylpyridinverbindung schließen 2,6-Lutidin, 2-Ethyl-6-methylpyridin und 2,6-Di-tert-butylpyridin ein. Die 2,6-Dialkylpyridinverbindung kann als Quencher einzeln oder in Kombination mit anderen basischen Verbindungen, falls gewünscht, verwendet werden.

[0048] Die erfindungsgemäße Resistzusammensetzung umfasst vorzugsweise das Harz in einem Bereich von etwa 80 bis 99,9 Gew.-% und den Säuregenerator in einem Bereich von etwa 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt.

[0049] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung A beträgt das Gewichtsverhältnis des aliphatischen Sulfoniumsalzes der Formel (I) zu dem Oniumsalz, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen der Formel (IIa) und Diphenyliodoniumsalzen der Formel (IIb), etwa 9:1 bis 1:9, vorzugsweise 8:2 bis 2:8.

[0050] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung B beträgt das Gewichtsverhältnis vorzugsweise etwa 9:1 bis 1:9 und stärker bevorzugt liegt es im Bereich von 8:2 bis 2:8.

[0051] Wenn eine basische Verbindung als Quencher verwendet wird, ist sie vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt, enthalten. Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Resistzusammensetzung falls erforderlich verschiedene Zusätze, wie Photosensibilisatoren, Auflösungsinhibitoren, andere Harze, oberflächenaktive Mittel, Stabilisatoren und Farbmittel, enthalten.

[0052] Die erfindungsgemäße Resistzusammensetzung wird üblicherweise als Resistlösung verwendet, in der die vorstehend beschriebenen Komponenten in einem Lösungsmittel gelöst sind, und die Resistlösung wird auf ein Substrat, wie einen Siliciumwafer, gemäß einem üblichen Verfahren, wie Schleuderbeschichten, aufgetragen. Das hier verwendbare Lösungsmittel kann jedes sein, insofern es die Komponenten löst, geeignete Trocknungsgeschwindigkeit aufweist und einen gleichförmigen und glatten Film nach Verdampfen des Lösungsmittels ergibt. Allgemein auf diesem Fachgebiet verwendete Lösungsmittel können verwendet werden. Beispiele des Lösungsmittels schließen Glycoetherester, wie Ethylcellosolveacetat, Methylcellosolveacetat und Propylenglycolmonomethyletheracetat; Ester, wie Ethyllactat, Butylacetat, Amylacetat und Ethylpyruvat; Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon, 2-Heptanon und Cyclohexanon; und cyclische Ester, wie γ -Butyrolacton, ein. Jedes dieser Lösungsmittel kann einzeln verwendet werden oder zwei oder mehrere Lösungsmittel können in Kombination verwendet werden.

[0053] Der Resistfilm, der durch Auftragen der Resistlösung auf ein Substrat und Trocknen gebildet wurde, wird einer Belichtungsbehandlung zur Musterbildung, dann einer Wärmebehandlung zum Beschleunigen der Schutzgruppenabspaltungsreaktion unterzogen und schließlich mit einem alkalischen Entwickler entwickelt. Der hier verwendete alkalische Entwickler kann jede auf diesem Fachgebiet verwendete wässrige Lösung sein. Eine wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid oder (2-Hydroxyethyl)trimethylammoniumhydroxid (allgemeiner Name: Cholin) wird im Allgemeinen als Entwickler verwendet.

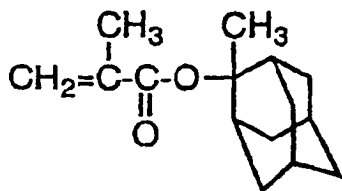
Beispiele

[0054] Die vorliegende Erfindung wird jetzt im Einzelnen in Bezug auf die Beispiele beschrieben, die nicht als Einschränkung des Bereichs der Erfindung aufgefasst werden sollten. In den Beispielen werden % und Teile, die den Gehalt oder die Menge, die zu verwenden sind, darstellen, auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ist ein Wert, erhalten durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz.

Synthesebeispiel 1 für Monomer (Synthese von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat)

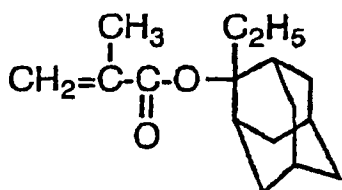
[0055] In einen Reaktionsbehälter wurden 83,1 Teile 2-Methyl-2-adamantol und 101 Teile Triethylamin eingebracht und 200 Teile Methylisobutylketon zugegeben, wobei eine Lösung gebildet wurde. Zu dieser Lösung wurden 78,4 Teile Methacryloylchlorid (1,5 mol, bezogen auf 2-Methyl-2-adamantol) getropft. Die Lösung wur-

de etwa 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde die organische Schicht mit 5 %iger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde konzentriert und unter vermindertem Druck destilliert, wobei 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat der folgenden Formel erhalten wurde:



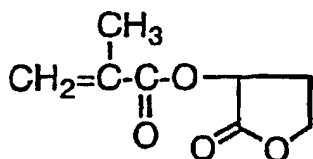
Synthesebeispiel 2 für Monomer (Synthese von 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat)

[0056] Eine Lösung wurde durch Zugabe von 50 Teilen Diethylether zu 31,1 Teilen 2-Adamanton hergestellt. Unter Halten der Temperatur der Lösung auf oder unter 10°C wurden 200 ml einer Diethyletherlösung, die Ethyllithium in einer Konzentration von 1,14 mol/l enthielt, zugetropft. Die Lösung wurde 2 Stunden bei 0°C gerührt und dann unter Halten der Temperatur der Lösung auf oder unter 10°C wurden 26,2 Teile Methacryloylchlorid (1,2 mol, bezogen auf 2-Methyl-2-adamantol) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die ausgefallenen anorganischen Salze durch Filtration entfernt. Die organische Schicht wurde mit 5 %iger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde konzentriert und unter vermindertem Druck destilliert, wobei 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat der folgenden Formel erhalten wurde:



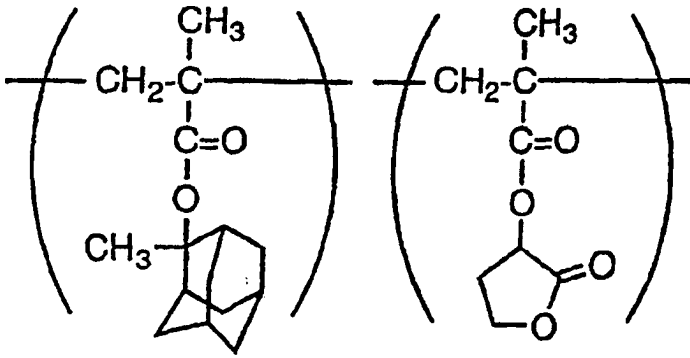
Synthesebeispiel 3 für Monomer (Synthese von α -Methacryloyloxy- γ -butyrolacton)

[0057] Nach Einbringen von 100 Teilen α -Brom- γ -butyrolacton und 104,4 Teilen Methacrylsäure (2,0-faches der Mole, bezogen auf α -Brom- γ -butyrolacton) wurde eine dreifache Menge an Methylisobutylketon, bezogen auf α -Brom- γ -butyrolacton, zugegeben, wobei eine Lösung gebildet wurde. Zu dieser Lösung wurden 183,6 Teile Triethylamin (3,0-faches der Mole, bezogen auf α -Brom- γ -butyrolacton) getropft. Dann wurde die Lösung etwa 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde die organische Schicht mit 5 %iger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde konzentriert, wobei α -Methacryloyloxy- γ -butyrolacton der folgenden Formel erhalten wurde:



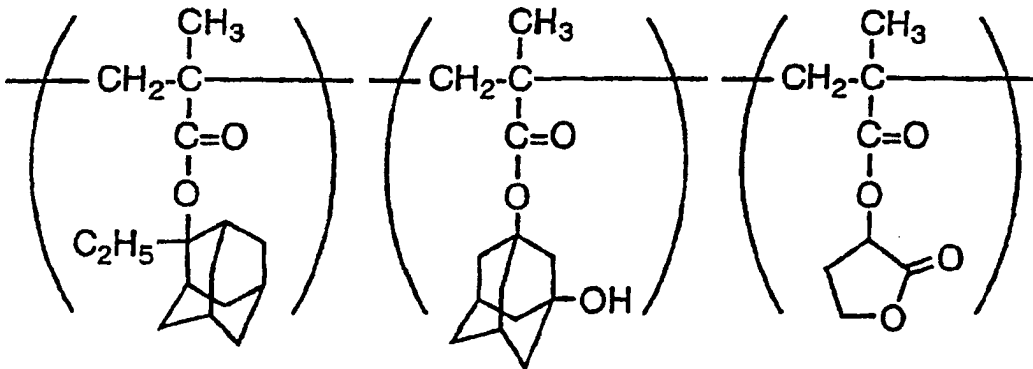
Synthesebeispiel 1 für Harz (Synthese von Harz A1)

[0058] Nach Einbringen von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und α -Methacryloyl- γ -butyrolacton in einem Molverhältnis von 5:5 (15,0 Teile : 11,7 Teile) wurde das zweifache Gewicht an Methylisobutylketon, bezogen auf die gesamten Monomere, zugegeben, wobei eine Lösung gebildet wurde. Als Initiator wurden 2 mol-% Azobisisobutyronitril, bezogen auf die gesamte Monomermenge, zugegeben und das Gemisch etwa 8 Stunden auf 80°C erwärmt. Dann wurde die Reaktionslösung in eine große Menge Heptan gegossen, wobei ein Niederschlag gebildet wurde, und dieses Verfahren insgesamt dreimal für die Reinigung wiederholt. Als Ergebnis wurde ein Copolymer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 10000 erhalten. Das Copolymer wies Struktureinheiten der folgenden Formeln auf und wird hier als Harz A1 bezeichnet.



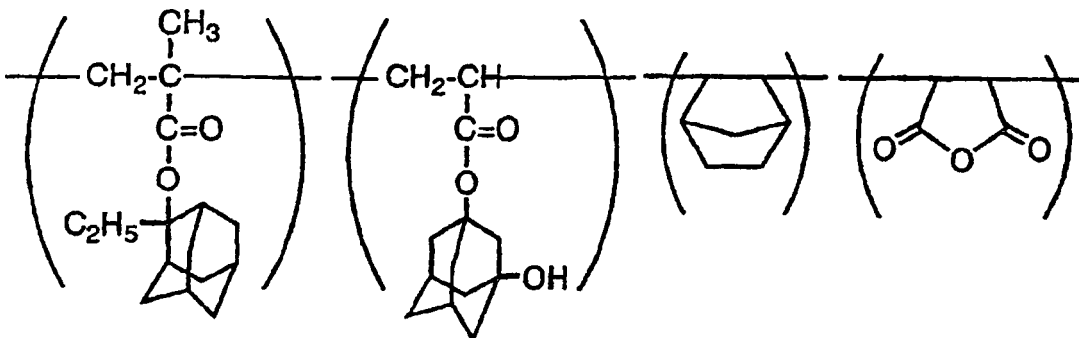
Synthesebeispiel 2 für Harz (Synthese von Harz A2)

[0059] Das im Wesentlichen gleiche Verfahren in Synthesebeispiel 1 für Harz wurde wiederholt, außer dass 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat, 3-Hydroxy-1-adamantylmethacrylat und α -Methacryloyl- γ -butyrolacton in einem Molverhältnis von 5 : 2,5 : 2,5 (20,0 Teile : 9,5 Teile 7,3 Teile) eingebracht wurden. Als Ergebnis wurde ein Copolymer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 9200 erhalten. Das Copolymer wies Struktureinheiten der folgenden Formeln auf und wird hier als Harz A2 bezeichnet.



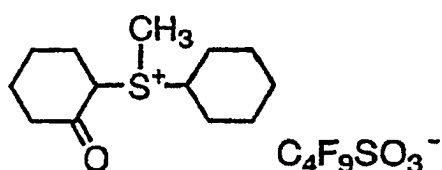
Synthesebeispiel 3 für Harz (Synthese von Harz A3)

[0060] Nachdem 2-Adamantyl-2-ethylmethacrylat, 1-Adamantyl-3-hydroxyacrylat, Norbornen und Maleinsäureanhydrid in einem Molverhältnis von 2 : 2 : 3 : 3 (10,0 Teile : 9,0 Teile : 5,7 Teile 5,9 Teile) eingebracht wurden, wurde Methylisobutylketon zum Gemisch in der zweifachen Menge des Gesamtgewichts aller Monomere zugegeben. Danach wurde das Gemisch in einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Dann wurde Azobisisobutyronitril als Initiator zugegeben, wobei die Menge 3 mol-% der Summe aller Monomere betrug, gefolgt von Erwärmen des Gemisches für etwa 15 Std. auf 80°C. Danach wurde die Reaktionsmasse in eine große Menge Methanol zum Ausfällen gegossen und dieses Verfahren insgesamt dreimal wiederholt, wobei 17,1 Teile eines Copolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 12160 mit einer Dispersion von 1,90 erhalten wurden. Das Copolymer wies Struktureinheiten der folgenden Formeln auf und wird hier als Harz A3 bezeichnet.



Synthesebeispiel 1 für Säuregenerator (Synthese von Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat)

[0061] In einen Vierhalskolben wurden 3,2 Teile 2-(Cyclohexylthio)cyclohexanon und 10,0 Teile Nitromethan eingebracht und das Gemisch auf 15°C abgekühlt. 19,2 Teile Methyljodid wurden zugegeben und das Gemisch 2 Std. bei der gleichen Temperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von 6,10 Teilen Silberperfluorbutansulfonat, gelöst in 200 Teilen Nitromethan, allmählich zum Gemisch getropft, gefolgt von 6 Stunden Rühren des Gemisches bei der gleichen Temperatur. Dann wurde das im vorhergehenden Schritt ausgefällte Silberiodid abfiltriert und das Silberiodid mit 32 Teilen Nitromethan gespült. Das Filtrat und die verwendete Spülflüssigkeit wurden vereinigt und auf 8,4 Teile konzentriert. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde zu 260 Teilen Diethylether gegeben. Die abgeschiedenen Kristalle wurden von der Lösung abfiltriert und mit 30 Teilen Diethylether gespült, wobei 1,35 Teile einer Zielsubstanz mit einer Ausbeute von 17,1 % erhalten wurden. Es wurde mit ¹H-NMR (auf „GX270“, hergestellt von Nihon Denshi K.K.)-Analyse bestätigt, dass diese Verbindung Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat war.



Schmelzpunkt: 86 bis 88°C

¹H-NMR-Spektrum (in einem Lösungsmittel CDCl₃ mit interner Referenzsubstanz Tetramethylsilan)

Chemische Verschiebung (δ oder ppm):

1,15 – 2,32 (m, 15H); 2,52 – 2,83 (m, 3H);

2,83 (s, 1,5H); 2,96 (s, 1,5H);

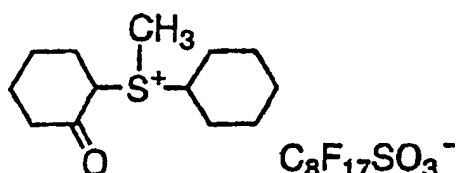
3,57 (tt, 0,5H); 3,85 (tt, 0,5H);

5,36(dd, 0,5H); 5,50 (dd, 0,5H).

Synthesebeispiel 2 für Säuregenerator (Synthese von Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat)

[0062] In einen Vierhalskolben wurden 4,25 Teile 2-(Cyclohexylthio)cyclohexanon und 13,0 Teile Nitromethan eingebracht und das Gemisch auf 15°C abgekühlt. 25,5 Teile Methyljodid wurden zugegeben und das Gemisch 2 Std. bei der gleichen Temperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von 12,14 Teilen Silberperfluoroctansulfonat, gelöst in 750 Teilen Nitromethan, allmählich zum Gemisch getropft, gefolgt von 18 Stunden Rühren des Gemisches bei der gleichen Temperatur. Dann wurde das im vorhergehenden Schritt ausgefällte Silberiodid abfiltriert und das Silberiodid mit 40 Teilen Nitromethan gespült. Das Filtrat und die verwendete Spülflüssigkeit wurden vereinigt und auf 15,1 Teile konzentriert.

[0063] Die konzentrierte Flüssigkeit wurde zu 600 Teilen Diethylether gegeben. Die abgeschiedenen Kristalle wurden von der Lösung abfiltriert und mit 50 Teilen Diethylether gespült, wobei 6,22 Teile einer Zielsubstanz mit einer Ausbeute von 42,8 % erhalten wurden. Es wurde durch ¹H-NMR-Analyse bestätigt, dass diese Verbindung Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat war.



¹H-NMR-Spektrum (in einem Lösungsmittel CDCl₃ mit interner Referenzsubstanz Tetramethylsilan)

Chemische Verschiebung (δ oder ppm):

1,15 – 2,32 (m, 15H); 2,52 – 2,83 (m, 3H);

2,83 (s, 1,5H); 2,95 (s, 1,5H);

3,58 (tt, 0,5H); 3,86 (tt, 0,5H);

5,38 (dd, 0,5H); 5,51 (dd, 0,5H).

Synthesebeispiel 3 für Säuregenerator (Synthese von 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat)

[0064] In einen Vierhalskolben wurden 8,0 Teile Diphenylsulfoxid und 80,0 Teile Toluol eingebracht und das

Gemisch auf 2°C abgekühlt. Dann wurden 16,6 Teile Trifluoressigsäureanhydrid und 19,8 Teile Perfluoroctansulfonsäure zugegeben und das Gemisch bei der gleichen Temperatur 30 Minuten gerührt. Nach Stehenlassen wurde die untere Schicht konzentriert und mit 340 Teilen Chloroform verdünnt. Die erhaltene Chloroformlösung wurde 6mal mit 85 Teilen ionenausgetauschtem Wasser gewaschen und konzentriert, wobei 27,7 Teile 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat erhalten wurden.

[0065] Dann wurden Resistzusammensetzungen unter Verwendung der folgenden Säuregeneratoren hergestellt und die Zusammensetzungen beurteilt.

Säuregenerator B1:

[0066] Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluormethansulfonat („CMS-105“, hergestellt von Midori Chemical)

Säuregenerator B2:

[0067] Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat (ein Produkt von Synthesebeispiel 1 für Säuregenerator)

Säuregenerator B3:

[0068] Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluoroctansulfonat (ein Produkt von Synthesebeispiel 2 für Säuregenerator)

Säuregenerator C1:

[0069] 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluoroctansulfonat (ein Produkt von Synthesebeispiel 3 für Säuregenerator)

Säuregenerator C2:

[0070] 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluormethansulfonat („MDS-205“, hergestellt von Midori Chemical)

Beispiel 1

[0071] Eine Resistlösung wurde durch Mischen der in der folgenden Tabelle gezeigten Komponenten hergestellt, gefolgt von Filtration der erhaltenen Lösungen durch ein Fluorharzfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm.

Tabelle 1

Komponente	(Teile)
Harz A2	10
Säuregenerator B1	0,5
Säuregenerator C1	0,5
Quencher: 2,6-Diisopropylanilin	0,015
Lösungsmittel: Propylenglycolmonomethyletheracetat :	47,5
γ-Butyrolacton	2,5

[0072] „DUV-30“, hergestellt von Brewer Co., wurde auf einen Siliciumwafer aufgetragen und der beschichtete Wafer bei 215°C 60 s gehärtet, wobei ein organischer Antireflexionsfilm mit 1600 Å Dicke gebildet wurde. Die vorstehend beschriebene Resistlösung wurde schleuderbeschichtet, um so einen getrockneten Film mit 0,39 µm Dicke zu erhalten. Nach Auftragen der Resistlösung wurde der Wafer auf einer direkten heißen Platte bei 100°C für 60 s vorgehärtet. Ein Linien-und-Abstands-Muster wurde auf den Wafer, auf dem der Resistfilm gebildet worden war, unter Verwendung einer ArF-Exzimerlaser-Ausrichtungsvorrichtung („NSRArF“, NA = 0,55 und $\sigma = 0,6$, hergestellt von Nikon) unter stufenweisem Ändern der Belichtungsdosis projiziert. Nach dem

Belichten wurde der Wafer einer Härtung nach Belichtung auf einer heißen Platte bei 115°C für 60 s unterzogen, gefolgt von einer Paddelentwicklung mit 2,38 %iger wässriger Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid für 60 s. Ein Muster nach der Entwicklung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die effektive Empfindlichkeit und Auflösung auf folgende Weise zu untersuchen. Die Ergebnisse waren 2,2 mJ/cm² in der effektiven Empfindlichkeit und 0,16 µm in der Auflösung:

[0073] Die effektive Empfindlichkeit wurde durch eine minimale Belichtungsdosis angegeben, die ein 1:1 Linien-und-Abstands-Muster von 0,18 µm ergibt.

[0074] Auflösung: Diese ist in der minimalen Größe gezeigt, die ein aufgetrenntes Linien-und-Abstands-Muster bei der Belichtungsmenge ergibt, die die effektive Empfindlichkeit ergibt.

[0075] Ferner wurde die vorstehend beschriebene Resistlösung auf einen Quarzglaswafer aufgetragen und so vorgehärtet, dass ein Resistfilm mit einer Dicke von 0,39 µm nach Vorhärten gemäß den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben erhalten wurde. Die Durchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 193 nm eines Resistfilms wurde mit einem Spektrophotometer gemessen. Als Ergebnis betrug die Durchlässigkeit 62 %. Wie vorstehend beschrieben, zeigte der Resist nicht nur hohe Durchlässigkeit sondern wies auch ausgezeichnete Empfindlichkeit und Auflösung auf.

Beispiele 2 – 7 und Vergleichsbeispiele 1 – 2

[0076] Die Resistlösungen wurden durch Mischen der in der folgenden Tabelle gezeigten Komponenten hergestellt, gefolgt von Filtration der erhaltenen Lösungen durch ein Fluorharzfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm.

Tabelle 2

Komponente	(Teile)
Harz (die Bezeichnung ist in Tabelle 3 gezeigt)	10
Säuregenerator (die Bezeichnung ist in Tabelle 3 gezeigt)	*
Quencher: 2,6-Diisopropylanilin	0,015
Lösungsmittel: Propylenglycolmonomethyletheracetat :	
γ-Butyrolacton	47,5
	2,5

* Die Mengen sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0077] „DUV-30“, hergestellt von Brewer Co., wurde auf einen Siliciumwafer aufgetragen und der beschichtete Wafer bei 215°C 60 s gehärtet, wobei ein organischer Antireflexionsfilm mit 1600 Å Dicke gebildet wurde. Die vorstehend beschriebene Resistlösung wurde schleuderbeschichtet, um so einen getrockneten Film mit 0,39 µm Dicke zu erhalten. Nach Auftragen der Resistlösung wurde der Wafer auf einer direkten heißen Platte bei 120°C für 60 s vorgehärtet. Ein Linien-und-Abstands-Muster wurde wie in Beispiel 1 projiziert. Nach dem Belichten wurde der Wafer einer Härtung nach Belichtung auf einer heißen Platte bei 120°C für 60 s unterzogen, gefolgt von einer Paddelentwicklung mit 2,38 %iger wässriger Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid für 60 s. Ein Muster nach der Entwicklung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die effektive Empfindlichkeit und Auflösung wie in Beispiel 1 zu untersuchen. In Beispiel 7 wurde DUV-30J statt DUV-30 verwendet und die Temperatur der Härtung nach Belichtung betrug 115°C.

[0078] Ferner wurde eine vorstehend beschriebene Resistlösung auf einen Quarzglaswafer aufgetragen und vorgehärtet, so dass ein Resistfilm mit einer Dicke von 0,39 µm nach Vorhärten unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben erhalten wurde. Die Durchlässigkeit des Resistfilms bei einer Wellenlänge von 193 nm wurde mit einem Spektrophotometer gemessen.

[0079] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Harz	Säure-generator (Teile)	Effektive Empfindlichkeit mJ/cm ²	Auflösung μm	Durchlässigkeit %
Beispiel 2	A2	B2 (1,0)	58	0,16	72
Beispiel 3	A2	B2 (0,2) + C1 (0,25)	42	0,15	63
Beispiel 4	A2	B3 (0,2) + C1 (0,25)	46	0,15	58
Beispiel 5	A2	B2 (0,4) + C1 (0,2)	42	0,15	62
Beispiel 6	A1	B2 (0,2) + C1 (0,25)	48	0,15	60
Beispiel 7	A3	B2 (0,2) + C1 (0,25)	47	0,16	61
Vergleichsbeispiel 1	A1	C2 (0,1)	70	0,17	63
Vergleichsbeispiel 2	A2	C2 (0,1)	62	0,17	62

[0080] Wie aus den Ergebnissen von Beispiel 1 und Tabelle 3 deutlich zu erkennen ist, waren die Resists der Beispiele ausgezeichnet in der Empfindlichkeit und Auflösung, verglichen mit anderen Resists mit der Durchlässigkeit der gleichen Größenordnung. Außerdem zeigte der Resist von Beispiel 2, in dem Cyclohexylmethyl(2-oxocyclohexyl)sulfoniumperfluorbutansulfonat als Säuregenerator einzeln verwendet wurde, hohe Durchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 193 nm, auch wenn der Säuregenerator in großer Menge verwendet wurde. Daher ist der Resist zur Verbesserung eines Resistmusterprofils wirksam, da zum Belichten verwendetes ArF-Laserlicht kaum absorbiert wird.

Beispiel 8

[0081] Wafer (basisches Substrat) mit einem Siliciumnitridfilm mit 1800 Å Dicke wurden mit Hexamethylsilazan gemäß einem üblichen Verfahren oberflächenbehandelt. Dann wurden die in den Beispielen 3 und 5 hergestellten Resistlösungen auf die Wafer auf die vorstehend beschriebene Weise aufgetragen, so dass Resistfilme mit einer Dicke von 0,5 μm nach Trocknen gebildet wurden. Nach Musterbildung wurde die Substratabhängigkeit durch Untersuchen der Querschnittformen der Muster mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die erhaltenen Muster gute Profile ohne Bodenkrümmung aufwiesen.

[0082] Wie vorstehend beschrieben waren die Resists in den Beispielen verbessert in der Auflösung und ergaben auch gutes Profil auf einem Substrat mit geringer Reflexion auf, verglichen mit den Resists in den Vergleichsbeispielen, in denen 4-Methylphenyldiphenylsulfoniumperfluormethansulfonat verwendet wurde. Zusätzlich sind die in diesen Beispielen hergestellten Resists, auch wenn sie auf ein basisches Substrat aufgetragen werden, weniger anfällig, ein Profil mit Bodenkrümmung zu ergeben.

Beispiele 9 – 11

[0083] Eine Resistlösung wurde durch Mischen der in der folgenden Tabelle gezeigten Komponenten hergestellt, gefolgt von Filtration der erhaltenen Lösungen durch ein Fluorharzfilter mit einer Porengröße von 0,2 μm .

Tabelle 4

Komponente	Beispiel 9 (Teile)	Beispiel 10 (Teile)	Beispiel 11 (Teile)
Harz A2	10	10	-
Harz A4*	-	-	10
Säuregenerator B1	0,5	0,5	0,5
Säuregenerator C1	0,2	0,2	0,2
Quencher:			
2,6-Diisopropylanilin	0,015	0,015	0,015
2,6-Lutidin	-	0,01	-
Lösungsmittel:			
Propylenglycolmonomethyl- etheracetat :	57	57	57
γ -Butyrolacton	3	3	3

* Harz 4 ist ein Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und β -Methacryloyloxy- γ -butyrolacton in einem Molverhältnis von 47,7 zu 52,3 und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Harzes 4 beträgt etwa 8400.

[0084] Von diesen wurden die Resistlösungen der Beispiele 9 und 10 jeweils in Hälften aufgeteilt und eine 24 Stunden bei 60°C gelagert, gefolgt von Kühlen auf 23°C während 1 Stunde, während die andere für den Zeitraum bei 23°C gelagert wurde. Die derart behandelten Resistlösungen wurden den folgenden Tests unterzogen. Die Resistlösung von Beispiel 11 wurde den Tests ohne die vorstehend genannte Vorbehandlung unterzogen.

[0085] „DUV-30“, hergestellt von Brewer Co., wurde auf einen Siliciumwafer aufgetragen und der beschichtete Wafer bei 215°C 60 s gehärtet, wobei ein organischer Antireflexionsfilm mit 1600 Å Dicke gebildet wurde. Die vorstehend beschriebene Resistlösung wurde schleuderbeschichtet, um so einen getrockneten Film mit 0,39 µm Dicke zu erhalten. Nach Auftragen der Resistlösung wurde der Wafer auf einer direkten heißen Platte bei 110°C für 60 s vorgehärtet. Ein Linien-und-Abstands-Muster wurde wie in Beispiel 1 projiziert. Nach dem Belichten wurde der Wafer einer Härtung nach Belichtung auf einer heißen Platte bei 115°C für 60 s unterzogen, gefolgt von einer Paddelentwicklung mit 2,38 %iger wässriger Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid für 60 s. Ein Muster nach der Entwicklung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die effektive Empfindlichkeit und Auflösung wie in Beispiel 1 zu untersuchen.

[0086] Ferner wurde eine vorstehend beschriebene Resistlösung auf einen Quarzglaswafer aufgetragen und so vorgehärtet, dass ein Resistfilm mit einer Dicke von 0,39 µm nach Vorhärten unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben erhalten wurde. Die Durchlässigkeit des Resistfilms bei einer Wellenlänge von 193 nm wurde mit einem Spektrophotometer gemessen.

[0087] Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Harz	Effektive Empfindlichkeit mJ/cm ²		Auflösung μm		Durchlässigkeit %	
		1)	2)	1)	2)	1)	2)
Beispiel 9	A2	19	13	0,16	0,16	61	58
Beispiel 10	A2	20	18	0,16	0,16	61	61
Beispiel 11	A2	13	-	0,16	-	71	-

1) Gelagert bei 23°C.

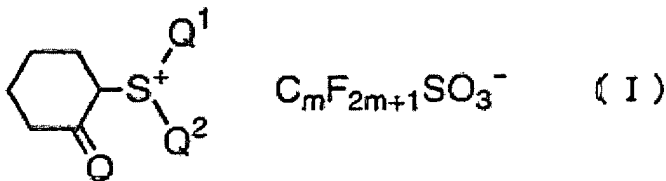
2) Gelagert bei 60°C.

[0088] Die Resists der Beispiele 9 bis 11 wiesen gute Empfindlichkeit, Auflösung und Durchlässigkeit auf. Insbesondere waren in Beispiel 10, in dem 2,6-Lutidin als Quencher verwendet wurde, die Änderungen in der Empfindlichkeit und Durchlässigkeit nach einem beschleunigten Test, der 24 Stunden bei 60°C durchgeführt wurde, gering. So war die Lagerstabilität verbessert. Ferner wies der Resist von Beispiel 11, in dem Harz A4 verwendet wurde, höhere Empfindlichkeit und hohe Durchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 193 nm auf.

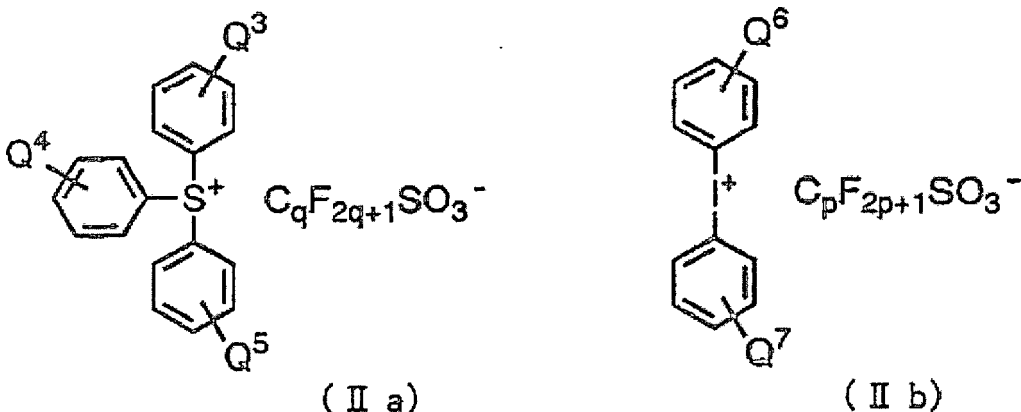
[0089] Gemäß der vorliegenden Erfindung weisen Resistzusammensetzungen unter Verwendung eines bestimmten Säuregenerators eine gute Auflösung auf und stellen zusätzlich ein gutes Musterprofil bei Belichtung unter Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 220 nm oder kürzer, zum Beispiel ArF-Exzimerlaserlicht, bereit, auch wenn sie auf ein basisches Substrat oder ein Substrat mit geringem Reflexionsgrad aufgetragen werden, wobei der Effekt geringer Substratabhängigkeit ausgeübt wird.

Patentansprüche

1. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung vom chemischen Verstärkertyp, welche umfasst (1) einen Säuregenerator, umfassend ein aliphatisches Sulfoniumsalz der folgenden Formel (I):



wobei Q¹ einen Alkylrest bedeutet, Q² einen Alkylrest oder einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs bedeutet und m eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet; und mindestens ein Oniumsals, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen der folgenden Formel (IIa) und Diphenyliodoniumsalzen der folgenden Formel (IIb):



wobei Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ und Q⁷ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, einen Alkylrest mit

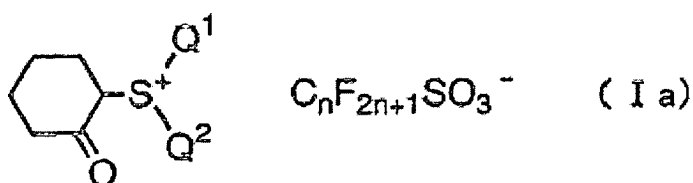
1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, und q und p eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeuten; und

(2) ein Harz, welches eine Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest aufweist, und selbst in Alkalien unlöslich oder kaum löslich ist, aber durch die Wirkung von Säure in Alkalien löslich wird.

2. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1, wobei m in der Formel (I) eine ganze Zahl von 4 bis 8 ist.

3. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis des aliphatischen Sulfoniumsalzes der Formel (I) zu dem Oniumsalz, ausgewählt aus Triphenylsulfoniumsalzen der Formel (IIa) und Diphenyliodoniumsalzen der Formel (IIb), etwa 9:1 bis 1:9 beträgt.

4. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps, welche umfasst (1) einen Säuregenerator, umfassend ein aliphatisches Sulfoniumsalz der folgenden Formel (Ia):



wobei Q¹ einen Alkylrest bedeutet, Q² einen Alkylrest oder einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs bedeutet und n eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeutet; und

(2) ein Harz, welches eine Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest aufweist, und selbst in Alkalien unlöslich oder kaum löslich ist, aber durch die Wirkung von Säure in Alkalien löslich wird.

5. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1 oder 4, wobei das Verhältnis der Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest zu allen Polymerisationseinheiten des Harzes im Bereich von 10 bis 80 Mol-% liegt.

6. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1 oder 4, wobei die Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest eine von einem 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat eingeführte Einheit ist.

7. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 6, wobei das 2-Alkyl-2-adamantyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat.

8. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1 oder 4, wobei das Harz (2) weiterhin mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus einer von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat eingeführten Polymerisationseinheit und einer von (Meth)acryloyloxy-γ-butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, eingeführten Polymerisationseinheit, aufweist.

9. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1 oder 4, wobei das Harz (2) ein Copolymer mit einer Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest und einer Polymerisationseinheit, ausgewählt aus einer von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat eingeführten Polymerisationseinheit und einer von (Meth)acryloyloxy-γ-butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, eingeführten Polymerisationseinheit, ist.

10. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1 oder 4, wobei das Harz (2) ein Terpolymer mit einer Polymerisationseinheit mit einem gegen eine Säure instabilen Rest, einer von 3-Hydroxy-1-adamantyl(meth)acrylat eingeführten Polymerisationseinheit und einer von (Meth)acryloyloxy-γ-butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, eingeführten Polymerisationseinheit ist.

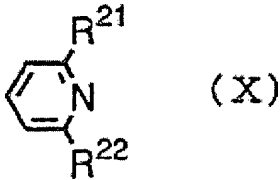
11. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 8, wobei das (Meth)acryloyloxy-γ-butyrolacton, in welchem der Lactonring gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe substituiert sein kann, aus α-(Meth)acryloyloxy-γ-butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkyl-

rest substituiert sein kann, und β -(Meth)acryloyloxy- γ -butyrolacton, wobei der Lactonring gegebenenfalls mit einem Alkylrest substituiert sein kann, ausgewählt ist.

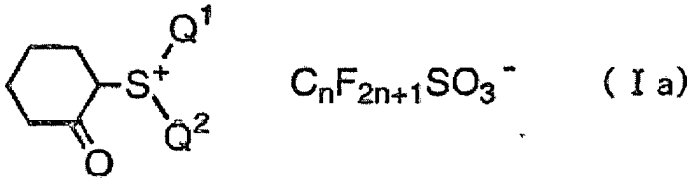
12. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 8, wobei das Harz (2) weiterhin eine von 2-Norbornen eingeführte Polymerisationseinheit und eine von einem aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid eingeführte Polymerisationseinheit aufweist.

13. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 1, welche weiterhin eine Aminverbindung als Quencher umfasst.

14. Positiv arbeitende Resistzusammensetzung des chemischen Verstärkertyps gemäß Anspruch 13, wobei die Aminverbindung eine 2,6-Dialkylpyridinverbindung der folgenden Formel (X) umfasst:



wobei R^{21} und R^{22} unabhängig einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. 15. Aliphatisches Sulfoniumsalz der folgenden Formel (Ia):



wobei Q^1 einen Alkylrest bedeutet, Q^2 einen Alkylrest oder einen Rest eines alicyclischen Kohlenwasserstoffs bedeutet und n eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeutet.

15. Aliphatisches Sulfoniumsalz gemäß Anspruch 15, wobei Q^2 einen Cycloalkylrest bedeutet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen