

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466881号
(P4466881)

(45) 発行日 平成22年5月26日 (2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010.3.5)

(51) Int.Cl.	F I
G03F 1/14 (2006.01)	G03F 1/14 Z
G03F 1/16 (2006.01)	G03F 1/16 B
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502P
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501

請求項の数 14 (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-150130 (P2007-150130)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成19年6月6日 (2007.6.6)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-304590 (P2008-304590A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成21年5月25日 (2009.5.25)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	小板橋 龍二
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク、レジストパターン形成方法、及びフォトマスクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂、

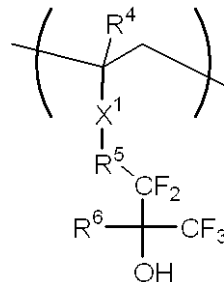
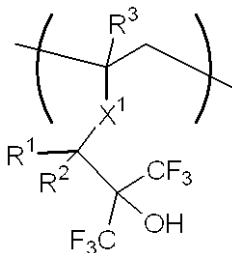
(B) 酸発生剤、

(C) 塩基性化合物

を含有するレジスト膜が成膜されたフォトマスクブランクであって、上記レジスト膜が、更に、

(D) 下記一般式(1)及び/又は(2)

【化1】



(式中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で、R¹とR²が結合して環を形成していてもよく、その場合R¹とR²

との炭素数の総和が 2 ~ 12 の二価の有機基を表す。R³、R⁴はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基、R⁵は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R⁶は独立して少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、R⁵とR⁶が結合して環を形成していてもよく、その場合R⁵とR⁶との炭素数の総和が 2 ~ 12 の三価の有機基を表す。X¹は - C(=O) -、- C(=O) - O -、- O -、- C(=O) - R⁷ - C(=O) -、- C(=O) - O - R⁷ - C(=O) - O - (R⁷は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。

で示される第 1 の繰り返し単位を含む高分子化合物を、(A)成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 50 質量部

10

含有することを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項 2】

上記(D)成分である高分子化合物が、上記(A) ~ (D)成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、上記(A) ~ (C)を含有し上記(D)成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくする高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランク。

【請求項 3】

上記(A)成分であるベース樹脂が、芳香族骨格を有する繰り返し単位を含むベース樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランク。

20

【請求項 4】

上記(D)成分である高分子化合物が、該高分子化合物を構成する主たる繰り返し単位において、重合主鎖を形成する原子が環状構造の一部とならないものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

【請求項 5】

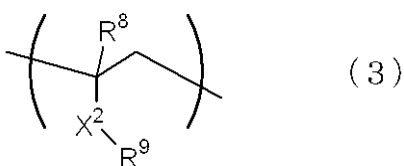
上記(D)成分である高分子化合物が、上記第 1 の繰り返し単位を(D)成分の高分子化合物の全繰り返し単位に対し、30モル%以上100モル%以下の割合で含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

【請求項 6】

上記(D)成分である高分子化合物が、更に、下記一般式(3)

30

【化 2】



(R⁸は独立して水素原子又はメチル基、R⁹は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X²は - C(=O) -、- C(=O) - O -、- O -、- C(=O) - R¹⁰ - C(=O) -、- C(=O) - O - R¹⁰ - C(=O) - O - (R¹⁰は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。)

40

で示される第 2 の繰り返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

【請求項 7】

電子線リソグラフィーにより上記レジスト膜にパターンを描画するフォトマスクブランクであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

【請求項 8】

(A) アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂、

(B) 酸発生剤、

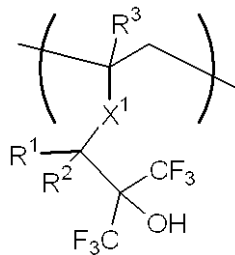
50

(C) 塩基性化合物

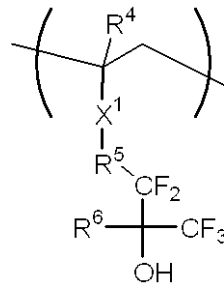
を含有するレジスト膜が成膜された被加工物上で行なうレジストパターンの形成方法であって、上記レジスト膜が、更に、

(D) 下記一般式(1)及び/又は(2)

【化3】



(1)



(2)

10

(式中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で、R¹とR²が結合して環を形成していてもよく、その場合R¹とR²との炭素数の総和が2～12の二価の有機基を表す。R³、R⁴はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基、R⁵は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R⁶は独立して少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、R⁵とR⁶が結合して環を形成していてもよく、その場合R⁵とR⁶との炭素数の総和が2～12の三価の有機基を表す。X¹は -C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-、-C(=O)-R⁷-C(=O)-、-C(=O)-O-R⁷-C(=O)-O- (R⁷は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。

20

で示される第1の繰り返し単位を含む高分子化合物を、(A)成分100質量部に対して0.1～50質量部

含有するレジスト膜であり、該レジスト膜に対し、液体を介さずに高エネルギー線を照射する工程と、水性アルカリ現像液による現像を行なう工程とを有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項9】

30

上記(D)成分である高分子化合物が、上記(A)～(D)成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、上記(A)～(C)を含有し上記(D)成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくする高分子化合物であることを特徴とする請求項8記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項10】

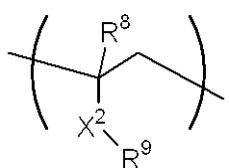
上記(D)成分である高分子化合物が、上記第1の繰り返し単位を(D)成分の高分子化合物の全繰り返し単位に対し、30モル%以上100モル%以下の割合で含むことを特徴とする請求項8又は9記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項11】

上記(D)成分である高分子化合物が、更に、下記一般式(3)

40

【化4】



(3)

(R⁸は独立して水素原子又はメチル基、R⁹は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X²は -C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-、-C(=O)-R¹⁰-C(=O)-、-C(=O)-O-R¹⁰-C(=O)-O- (R¹⁰は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環

50

状のアルキレン基である。)のいずれかである。)

で示される第2の繰り返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項8乃至10のいずれか1項記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項12】

上記高エネルギー線の照射がビーム照射であることを特徴とする請求項8乃至11のいずれか1項記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項13】

上記高エネルギー線の照射が電子ビーム照射であることを特徴とする請求項12記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項14】

被加工物がフォトマスクブランクであり、請求項8乃至13のいずれか1項記載の方法により形成したレジストパターンをエッチングマスクとしてエッチングを行なうことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線などの高エネルギー線リソグラフィーによるレジストパターン形成方法、特にビーム露光によるレジストパターン形成方法、この方法により形成されたパターンを用いたフォトマスクの製造方法、及びこれらの方法を好適に適用し得る、フォトマスク製造用の化学増幅型ポジ型レジスト膜が成膜されたフォトマスクブランクに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、集積回路の高集積化に伴い、より微細なパターン形成が求められ、酸を触媒とした化学増幅型レジストが有用視されている。また、この際の露光源として電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線などの高エネルギー線が用いられるが、特に0.1 μm以下の超微細加工技術として注目される電子線リソグラフィーは、特にパターン露光用の原画となるフォトマスクのマスクパターン形成方法としても不可欠となっている。

【0003】

この電子線での描画は、フォトマスクを使用した光リソグラフィーによる一括露光に比べて時間がかかるため、スループットを上げるには、より高感度化が求められる一方、フォトマスクは半導体作製時の原画となるため、特にマスクパターン作製時にはより正確に線幅を制御する必要があり、これらの問題はトレードオフになりやすい。特に線幅の面内均一性(CDユニフォームリティ)は、マスク作製の大半のプロセス(レジスト塗布、塗布後の保管、EB描画、PEB、現像、エッチングなど)の影響を受けるために、その制御が難しく、そのため最先端のマスクブランクにはプロセスの影響を受け難い、即ち塗布後のプリベーク温度依存性、塗布後の引き起き安定性、描画後の真空中での経時安定性、照射後加熱温度依存性、現像依存性などの特性が良好なレジストが塗布されていることが重要となる。

【0004】

パターン形成時にレジストの線幅の面内均一性を確保するための方法としては、特開2006-228816号公報(特許文献1)や、特開2003-68633号公報(特許文献2)記載の方法のようなプロセスによる改善方法の他に、レジスト組成物によるアプローチとしては、特開2005-164633号公報(特許文献3)記載の方法のようなベースポリマーのガラス転移点を制御する方法や、特開2006-91830号公報(特許文献4)記載の方法のような特定の繰り返し単位をベースポリマーに含有させる方法等が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開2006-228816号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2003-68633号公報
 【特許文献3】特開2005-164633号公報
 【特許文献4】特開2006-91830号公報
 【特許文献5】特開2006-48029号公報
 【特許文献6】特開2005-326833号公報
 【特許文献7】特開2000-344836号公報
 【特許文献8】特開平11-190904号公報
 【特許文献9】特開2006-078807号公報
 【特許文献10】特開2006-146151号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細なパターンが高精度で形成されることが要求されるリソグラフィ、特に電子線リソグラフィにおいて、高感度、高解像度、経時安定性を高いレベルで満たし、線幅の面内均一性が良好なレジストパターンが得られるレジストパターンの形成方法、この方法によりマスクパターンを形成するフォトマスクの製造方法、及びこれらの方法を好適に適用し得る、レジストパターンを形成するための化学増幅型ポジ型レジスト膜が成膜されたフォトマスクブランクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

被転写物へのパターン転写の原画となるフォトマスクをフォトマスクブランクから加工するために使用するレジスト膜、即ち、フォトマスクブランクに設けられるレジスト膜は、フォトマスクを用いてそのマスクパターンが転写されるレジスト膜、例えば、ウェーハ等の被転写物上に設けられたレジスト膜に比べて、パターン転写の原画を形成するためのレジスト膜であるが故に、より微細なパターンを描画できる高い精度、特により高い線幅の面内均一性が求められる。本発明者は、このようなフォトマスクブランクの加工に使用するレジスト膜のパターン形成において、より高い精度が得られる方法について、種々検討を行った。

【0008】

30

水酸基が結合した炭素原子の近接位の炭化水素基の水素原子がフッ素原子に置換されることで酸性度が高くなった含水酸基置換基を有する高分子化合物は、液浸露光法に用いるレジスト組成物において、レジスト膜表面からレジスト膜中の成分が溶出することを防止するための好適な材料として、特開2006-48029号公報（特許文献5）等の先行技術に概念が提案されている。この液浸露光法は、光の入射角を大きくして高い解像性能を得ようという技術であり、フォトマスクを原画としてウェーハ等の被転写物上に設けられたレジスト膜にパターンを繰り返し転写する技術である。

【0009】

一方、フォトマスクブランクに設けられたレジスト膜に対して、高エネルギー線のビームによる直接描画が行なわれるフォトマスクの製造においては、液浸露光技術は使用されず、液体を介さない露光方法では、レジスト膜中の成分の液中への溶出の懸念がないので、上記液浸露光法に好適とされる高分子化合物をレジスト材料として用いることはされてこなかった。

40

【0010】

本発明者は、このような高分子化合物をフォトマスクブランクの加工に用いるレジスト膜として、電子線照射によるリソグラフィに適用することを検討したところ、水酸基が結合した炭素原子に隣接する炭化水素基の水素原子がフッ素原子に置換されることで酸性度が高くなった含水酸基置換基を有する高分子化合物、特に、所定の成分構成のレジスト材料に添加することにより、この高分子化合物を添加していない上記所定の成分構成のレジスト材料に比べ、未露光のレジスト膜に対する中性の水の接触角を高くする作用を有す

50

る高分子化合物を添加したレジスト材料が、そのレジスト膜のパターンを形成後に得られるレジストパターンの線幅の面内均一性が向上し、このようなレジストを用いてフォトマスクブランクからフォトマスクを製造する際、特に高エネルギー線のビームによりレジストに直接描画するフォトマスクの製造において、マスクパターン形成の高スループットと高精度とを両立させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0011】

即ち、本発明は、下記のフォトマスクブランク、レジストパターンの形成方法、及びフォトマスクの製造方法を提供する。

【0012】

請求項1：

(A) アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂、

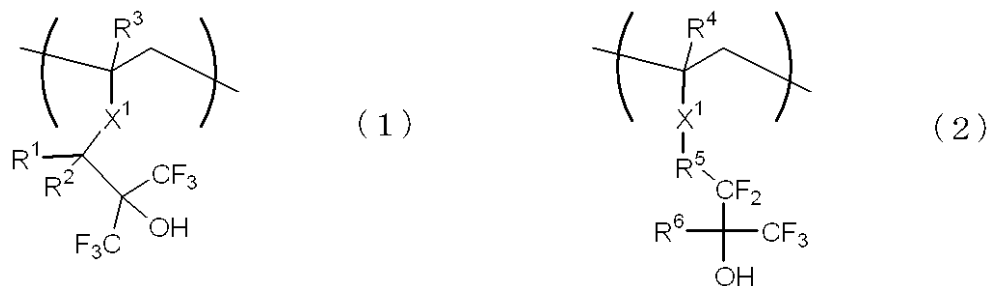
(B) 酸発生剤、

(C) 塩基性化合物

を含有するレジスト膜が成膜されたフォトマスクブランクであって、上記レジスト膜が、更に、

(D) 下記一般式(1)及び/又は(2)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が結合して環を形成していてもよく、その場合 R^1 と R^2 との炭素数の総和が2～12の二価の有機基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基、 R^5 は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、 R^6 は独立して少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、 R^5 と R^6 が結合して環を形成していてもよく、その場合 R^5 と R^6 との炭素数の総和が2～12の三価の有機基を表す。 X^1 は $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ (R^7 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。)

で示される第1の繰り返し単位を含む高分子化合物を、(A)成分100質量部に対して0.1～50質量部

含有することを特徴とするフォトマスクブランク。

請求項2：

上記(D)成分である高分子化合物が、上記(A)～(D)成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、上記(A)～(C)を含有し上記(D)成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくする高分子化合物であることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランク。

請求項3：

上記(A)成分であるベース樹脂が、芳香族骨格を有する繰り返し単位を含むベース樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載のフォトマスクブランク。

請求項4：

上記(D)成分である高分子化合物が、該高分子化合物を構成する主たる繰り返し単位

10

20

30

40

50

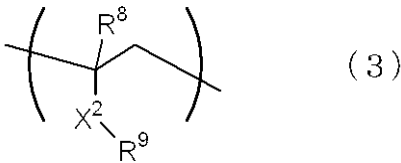
において、重合主鎖を形成する原子が環状構造の一部とならないものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

請求項 5 :

上記 (D) 成分である高分子化合物が、上記第 1 の繰返し単位を (D) 成分の高分子化合物の全繰返し単位に対し、30 モル% 以上 100 モル% 以下の割合で含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

請求項 6 :

上記 (D) 成分である高分子化合物が、更に、下記一般式 (3)



10

(R⁸ は独立して水素原子又はメチル基、R⁹ は少なくとも 1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X² は -C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-、-C(=O)-R¹⁰-C(=O)-、-C(=O)-O-R¹⁰-C(=O)-O- (R¹⁰ は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。) のいずれかである。)

で示される第 2 の繰返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

20

請求項 7 :

電子線リソグラフィーにより上記レジスト膜にパターンを描画するフォトマスクブランクであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

請求項 8 :

(A) アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂、

(B) 酸発生剤、

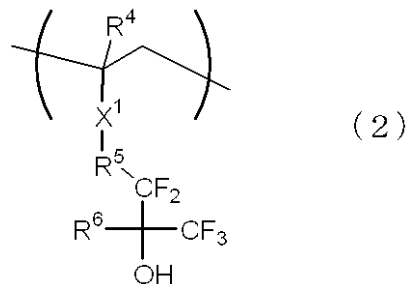
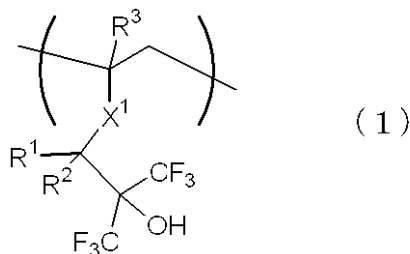
(C) 塩基性化合物

を含有するレジスト膜が成膜された被加工物上で行なうレジストパターンの形成方法であって、上記レジスト膜が、更に、

30

(D) 下記一般式 (1) 及び / 又は (2)

【化 2 - 1】



40

(式中、R¹、R² はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で、R¹ と R² が結合して環を形成していてもよく、その場合 R¹ と R² との炭素数の総和が 2 ~ 12 の二価の有機基を表す。R³、R⁴ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基、R⁵ は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R⁶ は独立して少なくとも 1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、R⁵ と R⁶ が結合して環を形成していてもよく、その場合 R⁵ と R⁶ との炭素数の総和が 2 ~ 12 の三価の有機基を表す。X¹ は -C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-、-C(=O)-R⁷-C(=O)-、-C(=O)-O-R⁷-C(=O)-O- (R⁷ は

50

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。) のいずれかである。

)
で示される第 1 の繰り返し単位を含む高分子化合物を、(A) 成分 100 質量部に対して
0.1 ~ 50 質量部

含有するレジスト膜であり、該レジスト膜に対し、液体を介さずに高エネルギー線を照射する工程と、水性アルカリ現像液による現像を行なう工程とを有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

請求項 9 :

上記 (D) 成分である高分子化合物が、上記 (A) ~ (D) 成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、上記 (A) ~ (C) を含有し上記 (D) 成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくする高分子化合物であることを特徴とする請求項 8 記載のレジストパターンの形成方法。

10

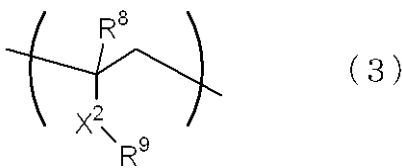
請求項 10 :

上記 (D) 成分である高分子化合物が、上記第 1 の繰り返し単位を (D) 成分の高分子化合物の全繰り返し単位に対し、30 モル% 以上 100 モル% 以下の割合で含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のレジストパターンの形成方法。

請求項 11 :

上記 (D) 成分である高分子化合物が、更に、下記一般式 (3)

【化 2 - 2】



20

(R⁸ は独立して水素原子又はメチル基、R⁹ は少なくとも 1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X² は - C (= O) - 、 - C (= O) - O - 、 - O - 、 - C (= O) - R¹⁰ - C (= O) - 、 - C (= O) - O - R¹⁰ - C (= O) - O - (R¹⁰ は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。) のいずれかである。)

で示される第 2 の繰り返し単位を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれか 1 項記載のレジストパターンの形成方法。

30

請求項 12 :

上記高エネルギー線の照射がビーム照射であることを特徴とする請求項 8 乃至 11 のいずれか 1 項記載のレジストパターンの形成方法。

請求項 13 :

上記高エネルギー線の照射が電子ビーム照射であることを特徴とする請求項 12 記載のレジストパターンの形成方法。

請求項 14 :

被加工物がフォトマスクブランクであり、請求項 8 乃至 13 のいずれか 1 項記載の方法により形成したレジストパターンをエッチングマスクとしてエッチングを行なうことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

40

【0013】

本発明のフォトマスクブランクは、レジスト膜のパターンを形成後に得られるレジストパターンの線幅の面内均一性が高く、このようなレジストを用いてフォトマスクブランクからフォトマスクを製造する際、特に高エネルギー線のビームによりレジストに直接描画するフォトマスクの製造において、マスクパターン形成の高スループットと高精度とを両立させることができる。特に、このようなマスクブランクの場合、(D) 成分の高分子化合物を含まないレジスト膜 (即ち、中性の水との接触角が相対的に小さい膜) を有するマスクブランクに比べ、高エネルギー線を照射し、水性アルカリ溶液による現像を行なった後に得られるレジストパターンの線幅の面内均一性が、格段に向上する。

50

【0014】

上記(A)成分であるベース樹脂としては、芳香属骨格を有する繰り返し単位を含むベース樹脂であることが好ましい。芳香族単位を含有することにより、フォトマスクブランクのエッチング加工時に、高いドライエッチング耐性を得ることができる。

【0015】

上記(D)成分の高分子化合物は、該高分子化合物を構成する主たる繰り返し単位において、重合主鎖を形成する原子が環状構造の一部とならないものであることが好ましい。ポリノルボルネン系樹脂やROMP系樹脂のような主鎖に環状構造を有するものに対し、添加による解像性への影響が少ない。

【0016】

また、上記(D)成分の好ましい具体例としては、上記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を挙げることができる。この構造を有する高分子化合物の添加は面内均一性に高い効果が期待できると共に、高解像性の確保とスカムの発生抑制に効果がある。

【0017】

更に、上記(D)成分の高分子化合物は、更に、上記第1のフッ素置換炭化水素基を有さず、該第1のフッ素置換炭化水素基と異なる第2のフッ素置換炭化水素基を有する側鎖を備える第2の繰り返し単位を含む高分子化合物であることが好ましい。(D)成分の高分子化合物がこのような第2の繰り返し単位、特に上記一般式(3)で示される繰り返し単位を含むことにより、第1の繰り返し単位によるレジスト膜の中性の水に対する接触角を大きくする効果と共に、第1の繰り返し単位を選択により溶解速度が大きくなりすぎた場合にも、(D)成分の添加による現像時のパターン形状劣化がないように、現像液に対する溶解性を調整することができる。

【0018】

本発明のフォトマスクブランクは、電子線リソグラフィーによりレジスト膜にパターンを描画するフォトマスクブランクとして好適である。なお、この場合、電子線によるパターン照射に好ましい感度を与えるよう、(B)成分である酸発生剤の含量等が電子線用に調整されている必要がある。

【0019】

本発明のレジストパターンの形成方法は、電子線ビーム露光の他、SCALPEL(帯電粒子ビーム照射法)や、X線、 γ 線、シンクロトロン放射線の高エネルギー線照射を用いた場合にも、被加工物上で線幅の面内均一性の高いレジストパターンを得ることができる。また、(D)成分の高分子化合物を含まないレジスト膜(即ち、中性の水との接触角が相対的に小さい膜)を有するマスクブランクに比べ、パターン照射し、水性アルカリ溶液による現像を行なった後に得られるレジストパターンの線幅の面内均一性が、格段に向上する。なお、本発明のレジストパターンの形成方法は、液体を介さずに高エネルギー線を照射するリソグラフィー方法において一般的に適用できる。

【0020】

上記液体を介しない高エネルギー線の照射の例としては、ビーム照射、特にその代表的な方法である電子線ビーム照射が、フォトマスクのように、少量多品種のパターンを形成する場合に効果的な方法であることから、本発明のレジストパターン形成方法に有効に適用され得る。

【0021】

また、本発明のレジストパターンの形成方法は、被加工物としてフォトマスクブランク上に成膜したレジスト膜のレジストパターンの形成方法として好適であり、この方法により形成したレジストパターンをエッチングマスクとしてエッチングを行なってフォトマスクを製造することにより、面内精度の高いフォトマスクを得ることができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明の(D)成分の高分子化合物が添加されたレジスト膜により、レジストパターン

10

20

30

40

50

形成時、現像プロセスにおいてレジスト膜全体に均一な現像が行なわれることで、現像後、線幅の面内均一性の高いレジストパターンを形成することができ、特に(D)成分の高分子化合物が添加されたレジスト膜を設けたフォトマスクブランクから、このレジスト膜のレジストパターンを用いて、面内精度の高いフォトマスクを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のフォトマスクブランクに成膜されるレジスト膜は、(A)アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂、(B)酸発生剤、(C)塩基性化合物を含有するレジスト膜であり、上記レジスト膜が、更に、(D)水酸基を有するフッ素置換炭化水素基であって、上記水酸基が結合する炭素原子に結合する隣接炭素原子に、該隣接炭素原子全体で2以上のフッ素原子が結合した第1のフッ素置換炭化水素基を有する側鎖を備える第1の繰り返し単位を含む高分子化合物を含有するレジスト膜である。そして、本発明のフォトマスクブランクは、このようなレジスト膜が成膜されたフォトマスクブランクである。

10

【0024】

フォトマスクブランク用レジスト材料の成分として、(D)成分の高分子化合物を用いること、特に、(D)成分の高分子化合物として、(A)~(D)成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、(A)~(C)を含有し(D)成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくする高分子化合物を用いることで、パターン形状を悪化させることなく純水に対する接触角が大きくなり、結果としてマスク作製後の線幅の面内均一性(CD Uniformity)が向上する。

20

【0025】

本発明の特徴的成分である(D)成分の高分子化合物は、レジストの解像性に悪影響を与えないよう、主たる繰り返し単位の主鎖部分が鎖状構造を有する、即ち重合主鎖を形成する原子が環状構造の一部とならないものであることが好ましい。例えば主鎖中に多数の環状構造が入るCOMAポリマーやROMPポリマーのようなものであると、そのもののエッチング耐性が高いものの、解像性を下げる可能性があり、最適化をしにくい。目安としては、主鎖が鎖状である構成単位が80%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。更に、副生物以外の鎖状構造が主鎖に含まれないことがより好ましい。

30

【0026】

(D)成分の高分子化合物の繰り返し単位である、水酸基を有するフッ素置換炭化水素基であって、上記水酸基が結合する炭素原子に結合する隣接炭素原子に、該隣接炭素原子全体で2以上のフッ素原子が結合した第1のフッ素置換炭化水素基を有する側鎖を備える第1の繰り返し単位は、中性の水に対する接触角を大きくする作用をもつと共に、高分子化合物がスカムの原因とならないよう、水性アルカリ性現像液への溶解性を確保するために必要な繰り返し単位である。

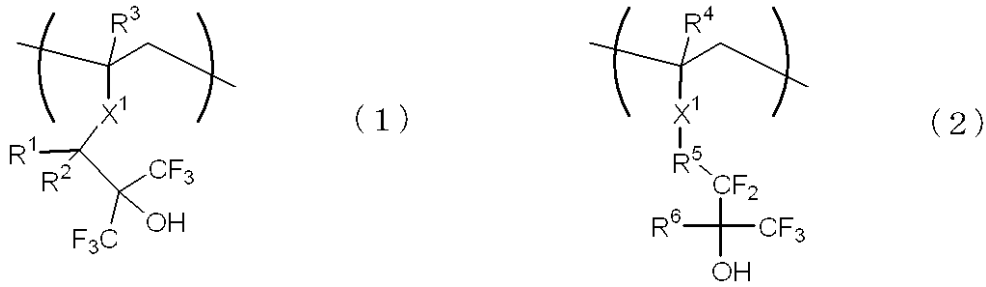
【0027】

このような第1の繰り返し単位の例としては、下記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を挙げることができる。

40

【0028】

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が結合して環を形成していてもよく、その場合 R^1 と R^2 との炭素数の総和が2～12の二価の有機基(例えば、直鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基)を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基、 R^5 は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、 R^6 は独立して少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、 R^5 と R^6 が結合して環を形成していてもよく、その場合 R^5 と R^6 との炭素数の総和が2～12の三価の有機基(例えば、直鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基で、1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい)を表す。 X^1 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-R^7-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-C(=O)-O-$ (R^7 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。)

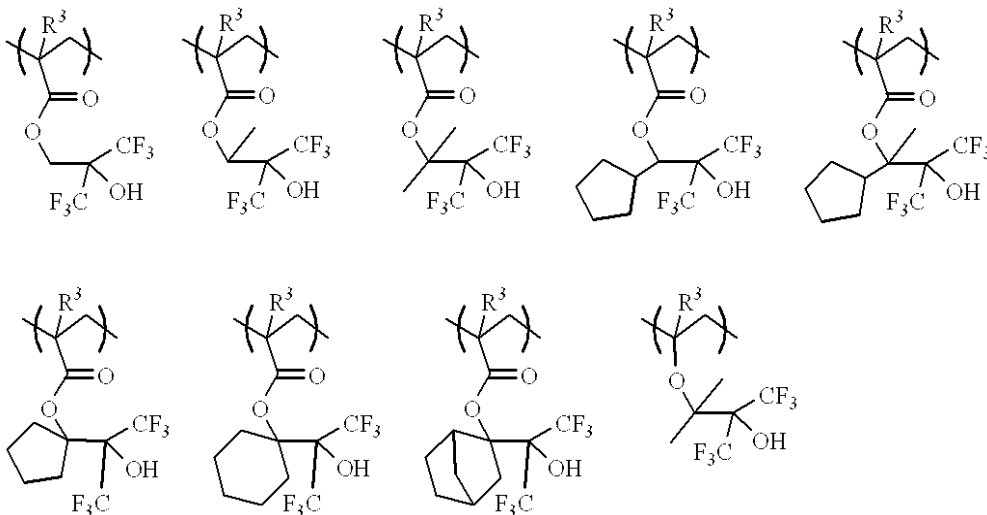
10

20

【0029】

上記一般式(1)で示される繰り返し単位の好適な具体例としては、下記の繰り返し単位を挙げることができる。

【化4】



30

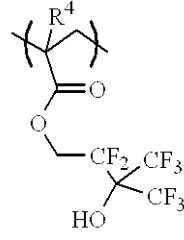
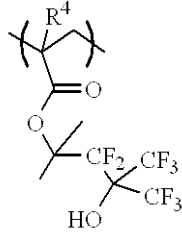
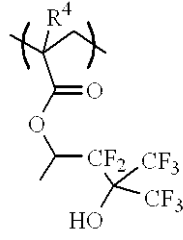
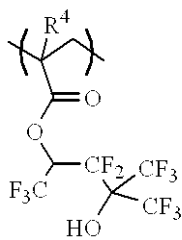
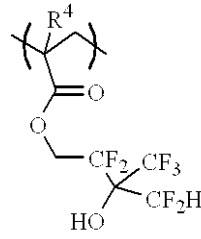
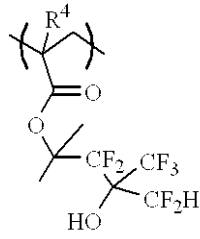
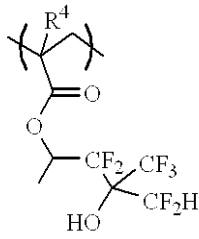
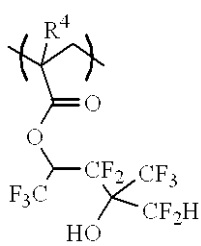
(式中、 R^3 は前述と同様である。)

40

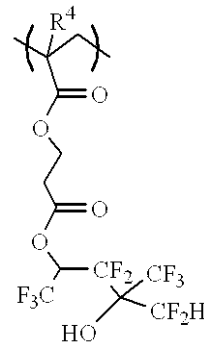
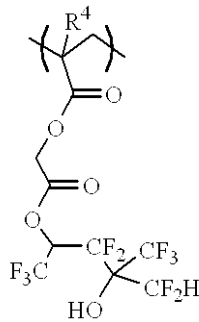
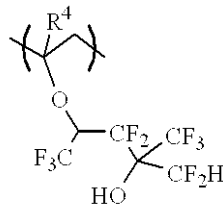
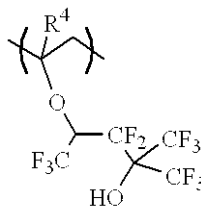
【0030】

上記一般式(2)で示される繰り返し単位の好適な具体例としては、下記の繰り返し単位を挙げることができる。

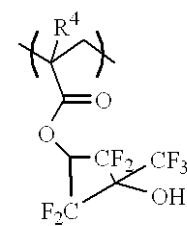
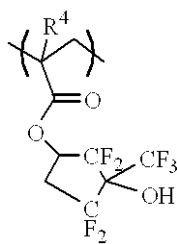
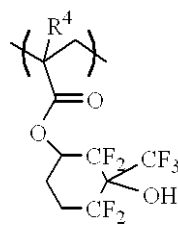
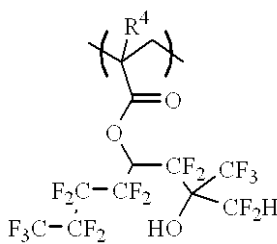
【化5】



10



20



30

(式中、 R^4 は前述と同様である。)

【0031】

上記第1の繰り返し単位は、(D)成分の高分子化合物中、単独であってもよいし、また、上記一般式(1)で示される繰り返し単位又は上記一般式(2)で示される繰り返し単位のみを夫々組み合わせても、両者を組み合わせてもよい。

【0032】

(D)成分の高分子化合物に含まれる第1の繰り返し単位は、(D)成分の高分子化合物の全繰り返し単位に対し、30モル%以上、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上であり、全ての繰り返し単位が上記第1の繰り返し単位であってもよい。

40

【0033】

また、接触角を大きくする効果をより高く得るためには、上述の(D)成分である高分子化合物が、上記第1のフッ素置換炭化水素基を有さず、該第1のフッ素置換炭化水素基と異なる第2のフッ素置換炭化水素基を有する側鎖を備える第2の繰り返し単位を更に含むことが好ましい。

【0034】

上述の第1の繰り返し単位のうち、比較的小さな、即ち繰り返し単位の総原子数が比較

50

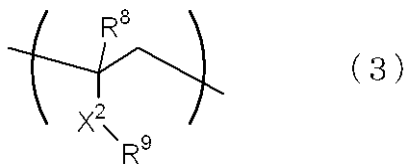
的少ない繰り返し単位は比較的入手容易であるものが多いが、それらを多量に使用した場合、分子量が小さい場合などでは水性アルカリ性現像液に対する溶解性が高すぎ、レジスト膜の解像性を低下させる可能性がある。また、近接位にフッ素原子が置換された水酸基を2個以上有する繰り返し単位の場合も同様である。そこで、上記第1のフッ素置換炭化水素基を有さず、この第1のフッ素置換炭化水素基と異なる第2のフッ素置換炭化水素基を有する側鎖を備える第2の繰り返し単位を、第1のフッ素置換炭化水素基と共に(D)成分である高分子化合物に含有させることによって、接触角に対する効果を上げつつ、解像性を低下させないように調整することができる。

【0035】

上記第2の繰り返し単位としては、下記一般式(3)で示される繰り返し単位が好適に使用し得る。

【0036】

【化6】



(R⁸は独立して水素原子又はメチル基、R⁹は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X²は - C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-、-C(=O)-R¹⁰-C(=O)-、-C(=O)-O-R¹⁰-C(=O)-O- (R¹⁰は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)のいずれかである。)

【0037】

ここで、R⁹は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であるが、好ましくは炭素数が2~10、フッ素原子数が3以上であり、直鎖状又は分岐状構造を有するものであることがより好ましい。

【0038】

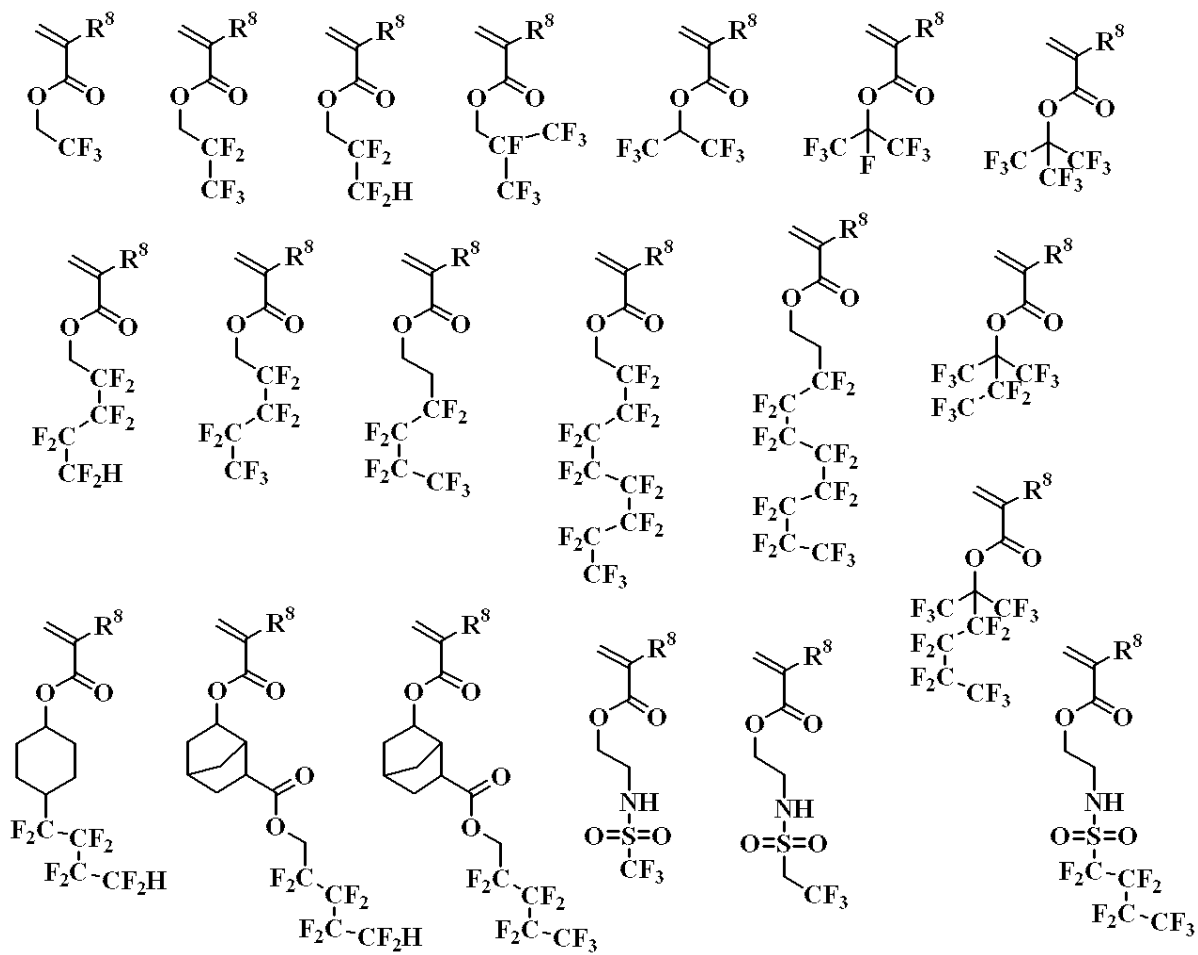
上記一般式(3)の繰り返し単位を与える共重合前駆体としては、上記の通り、エノン、不飽和エステル、不飽和エーテル等であるが、そのうちの好ましく選択し得る代表的なものとして、下記に(メタ)アクリル酸エステルの例を示す。

10

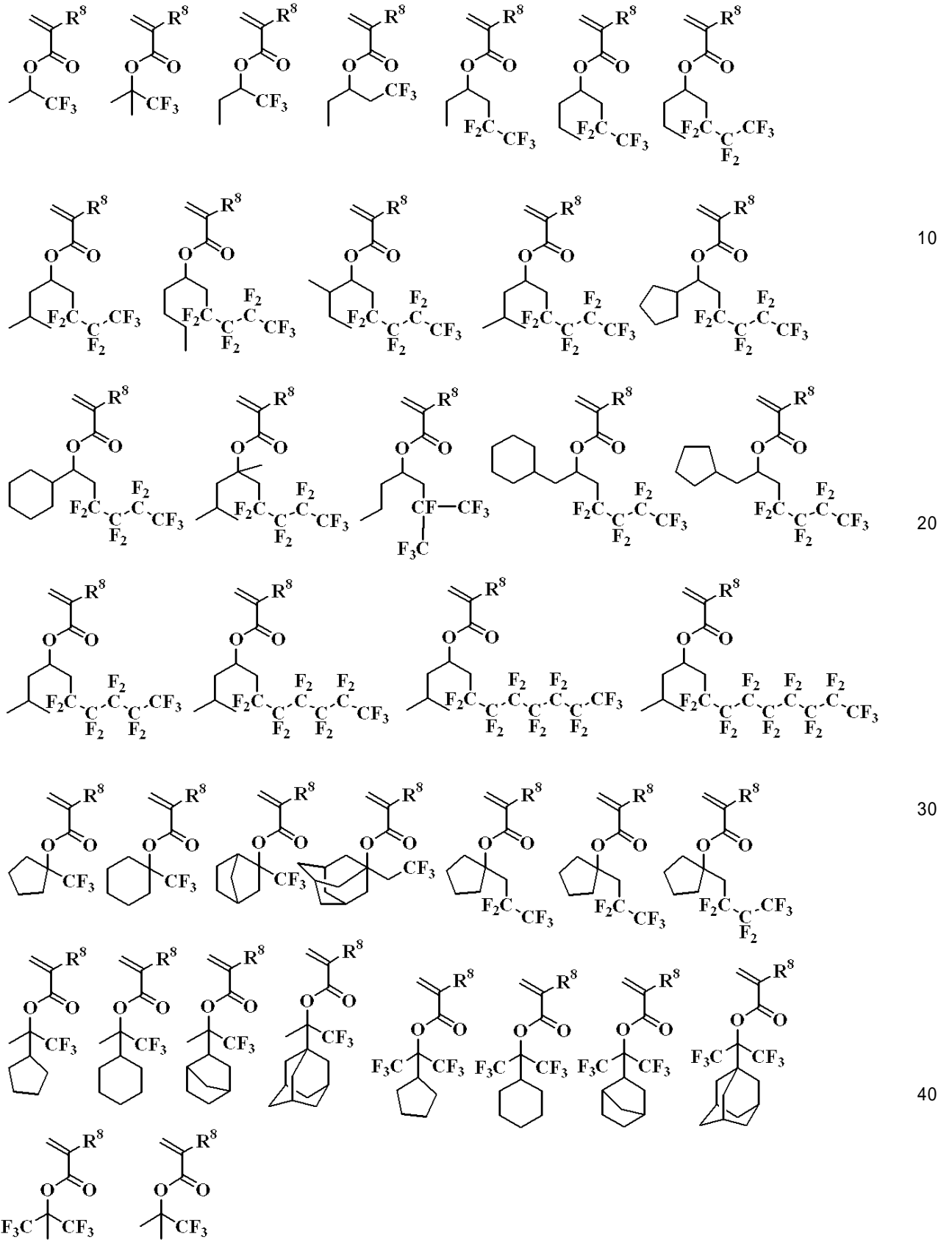
20

30

【化 7】



【化 8】



(式中、 R^8 は前述と同様である。)

【0039】

上記第2の繰り返し単位を含むことは必須ではないが、これを含む場合、(D)成分の高分子化合物の全繰り返し単位に対し、繰り返し単位の総原子数等の構造にもよるものの、60モル%以下、好ましくは50%モル以下である。また、上述第1の繰り返し単位に

対し、(第2の繰り返し単位)/(第1の繰り返し単位) = 50/50(モル/モル)以下、好ましくは30/70(モル/モル)以下であることが好ましく、10/90(モル/モル)以上であることが好ましい。また、第2の繰り返し単位は、1種類の繰り返し単位のみを使用してもよいし、2種以上の繰り返し単位を同時に使用してもよい。

【0040】

また、上記(D)成分の高分子化合物を構成するその他の繰り返し単位として、上述の第1及び第2の繰り返し単位のいずれにも属さない繰り返し単位を、(D)成分の高分子化合物が、上記(A)~(D)成分を含有するレジスト膜の中性の水の接触角を、上記(A)~(C)を含有し上記(D)成分を含有しないレジスト膜の上記接触角に比して大きくするようなものとなる範囲であれば含んでいてもよい。但し、第1及び第2の繰り返し単位以外の繰り返し単位は、上記(D)成分の高分子化合物を構成する繰り返し単位の20モル%以下であることが好ましい。

10

【0041】

レジスト膜に含有される上記(D)成分の高分子化合物の質量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン基準)としては、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは3,000~30,000である。分子量が1,000未満である場合、レジスト膜の純水に対する接触角は十分に大きくなりえない場合がある。また、分子量が100,000を超える場合、該高分子化合物のアルカリ現像液への溶解速度が下がり、これを含有するフォトレジスト膜を用いてパターン形成した場合に、樹脂の残渣が基板に付着する問題を生じるおそれがある。

20

【0042】

また、レジスト膜に添加される上記(D)成分の高分子化合物は、1種類のみを使用してもよいし、2種類以上をレジスト膜に含有させてもよい。

【0043】

上記(D)成分の高分子化合物は、成膜用のレジスト組成物を調製する際、添加する(D)成分の高分子化合物の合計質量がレジスト材料のベース樹脂(即ち、後述する(A)成分)100質量部に対して0.1~50質量部、好ましくは0.5~10質量部となるように配合され、レジスト膜中の(D)成分の高分子化合物は、これに相当する含有量となる。0.1質量部以上加えることで、レジスト膜の純水に対する接触角が大きくなり、面内均一性を高める効果が得られる。また、これが50質量部を超える場合、形成されるパターンに悪影響を与えるおそれがあると共に、被加工基板をドライエッチングする際のエッチング耐性を下げおそれがある。

30

【0044】

レジスト膜中に含まれる(A)成分は、アルカリ性水溶液に不溶性で、酸の作用により水性アルカリ現像液に可溶性に変化するベース樹脂であり、(A)成分としては、上記水性アルカリ性現像液に対する溶解性スイッチング機能をもつものであり、後工程でのドライエッチング耐性を満たすものであれば特に制限されないが、フォトマスクブランクを加工する場合、高いエッチング耐性を要求されるため、芳香族骨格を有する繰り返し単位を有するものであることが好ましい。

【0045】

芳香族骨格を有する繰り返し単位を有するベース樹脂としてはKrFエキシマレーザー用ポジ型レジスト用に多数のベース樹脂が開発され、基本的にはそれらが何れも使用し得る。また、フォトマスクブランク用としても特開2005-326833号公報(特許文献6)に開示されたものを始めとして多数公知でありそれらは何れも使用し得る。

40

【0046】

それらは一般的に、水性アルカリ現像液に不溶性であり、酸による作用によってアルカリ可溶性となる機能を与えるため、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部又は全部をC-O-Cを有する酸に不安定な保護基で保護したものである。上記のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、-メチル-p-ヒド

50

ロキシスチレン、4 - ヒドロキシ 2 - メチルスチレン、4 - ヒドロキシ 3 - メチルスチレン、ヒドロキシインデン、メタクリル酸、アクリル酸のホモ又はコポリマーや、これらのポリマーの末端にカルボン酸誘導体、ジフェニルエチレン等を導入したコポリマーが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

更に、アルカリ現像液への溶解性を極端に低下させないような割合で、上記のユニットに加えて他のユニットを含んでいてもよく、他のユニットとしては、スチレン、 β -メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレンの水素添加物、無水マレイン酸、マレイミド、置換又は非置換インデン等のアルカリ溶解性部位をもたないユニットを導入したコポリマーでもよい。ここで、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの置換基としては、酸により分解が起こらないものであればいずれのものでもよい。具体的には、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基等の芳香族基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

【 0 0 4 8 】

アルカリ可溶性ポリマーの例を以下に示すが、これは (A) 成分の酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化するベース樹脂の原料として用いることができる。例としては、ポリ p - ヒドロキシスチレン、ポリ m - ヒドロキシスチレン、ポリ 4 - ヒドロキシ 2 - メチルスチレン、ポリ 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン、ポリ β -メチル p - ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリ p - ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - β -メチル p - ヒドロキシスチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - β -メチルスチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - スチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - m - ヒドロキシスチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - スチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - インデン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - アクリル酸) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メタクリル酸) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - アクリル酸 - メチルメタクリレート) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メタクリル酸 - メチルメタクリレート) コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ (アクリル酸 - メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (メタクリル酸 - メチルメタクリレート) コポリマー、ポリ (アクリル酸 - マレイミド) コポリマー、ポリ (メタクリル酸 - マレイミド) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - アクリル酸 - マレイミド) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メタクリル酸 - マレイミド) コポリマー等が挙げられるが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

20

30

【 0 0 4 9 】

好ましくは、ポリ p - ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリ p - ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - スチレン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - インデン) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - アクリル酸) コポリマー、ポリ (p - ヒドロキシスチレン - メタクリル酸) コポリマーが挙げられる。

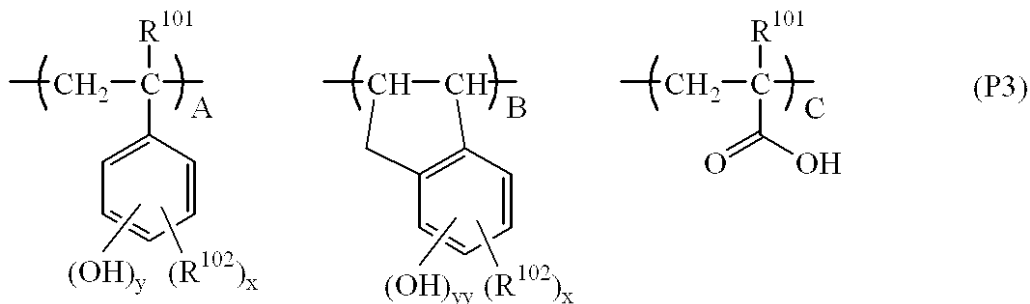
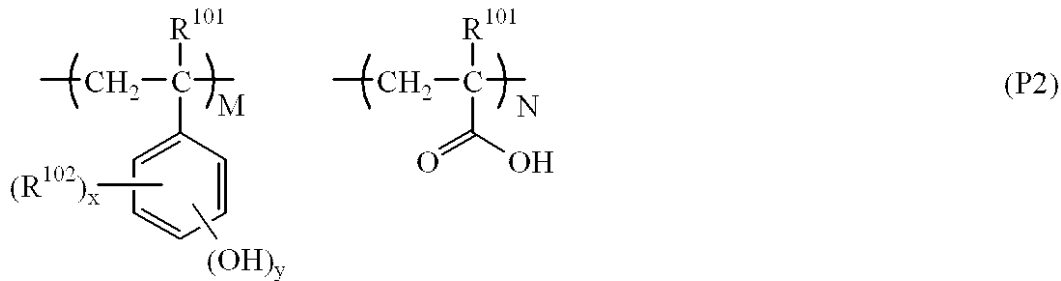
【 0 0 5 0 】

特に、下記の繰り返し単位 (P 1)、(P 2)、又は (P 3) を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

【化9】



(式中、 R^{101} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{102} は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x + y \leq 5$ を満足する数である。 M 、 N は正の整数で、 $0 < N / (M + N) \leq 0.5$ を満足する数である。 yy は0又は正の整数であり、 $x + yy \leq 4$ を満足する数である。 A 、 B は正の整数、 C は0又は正の整数で、 $0 < B / (A + B + C) \leq 0.5$ を満足する数である。)

【0052】

上記式(P3)の高分子化合物を合成するには、1つの方法としてはアセトキシスチレンモノマーと(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルモノマーとインデンモノマーとを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱重合を行い、得られた高分子化合物を、有機溶剤中、アルカリ加水分解を行い、アセトキシ基を脱保護し、ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルとインデンとの三成分共重合体の高分子化合物を得る方法が挙げられる。重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80℃に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0053】

更に、下記のようなデンポリマー又はハイパーブランチポリマーの構造を有する高分子化合物でもよい。

10

20

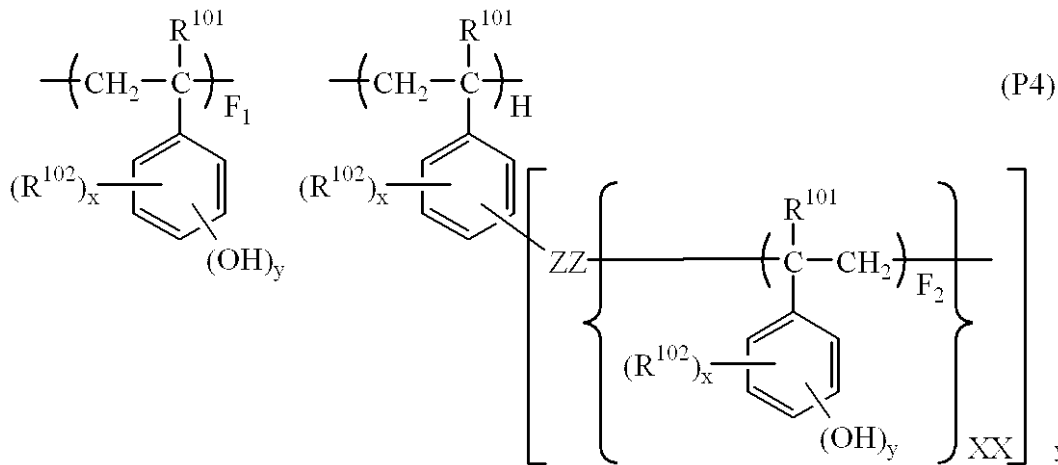
30

40

50

【 0 0 5 4 】

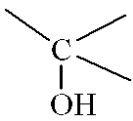
【 化 1 0 】



10

(式中、XXは1又は2であり、XXが1のとき、ZZは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CR}^{102}(\text{OH})-$ から選ばれる2価の有機基、XXが2のとき、

【 化 1 1 】



20

で表される3価の有機基を示す。 F_1 、 F_2 はそれぞれ正の整数、 H は正の整数であり、 $H / (H + F_1 + F_2) = 0.001 \sim 0.1$ を満足する数である。 R^{101} 、 R^{102} 、 x 、 y は上記式(P1)~(P3)の場合と同意である。)

【 0 0 5 5 】

上記フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーの合成は、4-tert-ブトキシスチレン等の重合可能成分モノマーのリビングアニオン重合の合成の際にクロロメチルスチレン等の分岐モノマーを適宜反応させる。

【 0 0 5 6 】

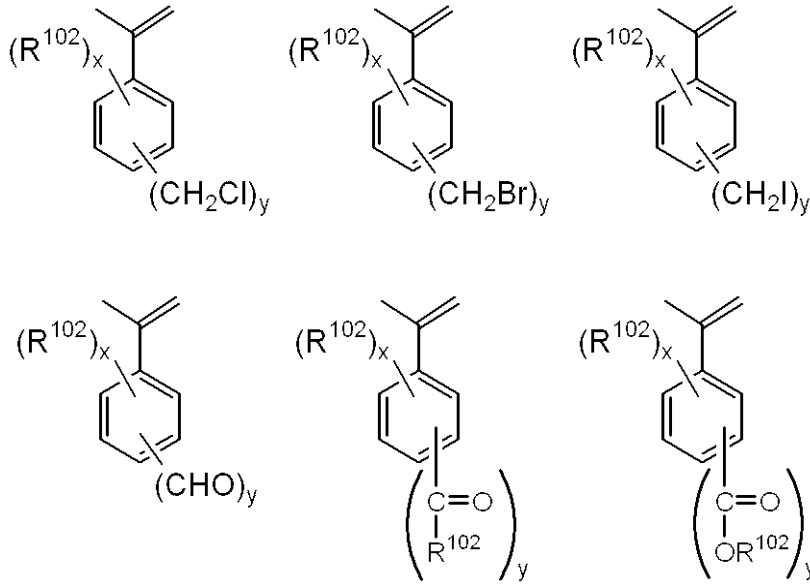
より詳しくは、4-tert-ブトキシスチレン等の重合可能成分モノマーを用いてリビングアニオン重合を開始し、所定量を重合後、クロロメチルスチレン等の分岐形成モノマーを反応させる。次いで4-tert-ブトキシスチレン等の重合可能成分モノマー及び/又はクロロメチルスチレン等の分岐形成モノマーを再度添加し、重合させる。この操作を幾度となく繰り返すことによりデンポリマー又はハイパーブランチポリマーを合成することができ、必要によりリビング重合を行うための保護基を脱保護してフェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーを得る。

30

【 0 0 5 7 】

上記分岐形成モノマーの例を下記に示す。

【化12】



10

(式中、 R^{101} 、 R^{102} 、 x 、 y は上記式(P1)~(P3)の場合と同意である。)

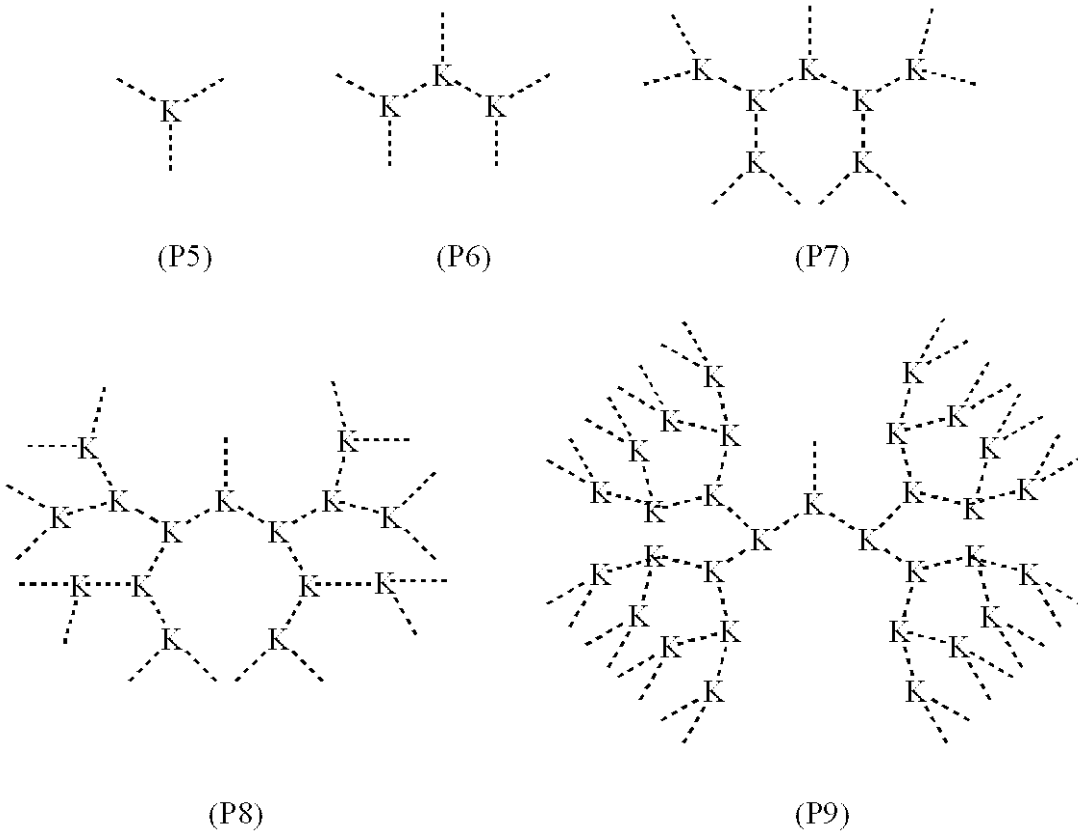
【0058】

デンポリマー、ハイパーブランチポリマーとしては、具体的には下記概略式(P5)~(P9)で示される繰り返し単位を有するものを挙げる事ができる。

20

【0059】

【化13】



30

40

(式中、破線はフェノール誘導体のモノマーに由来するポリマー鎖を示し、Kは上記分岐形成モノマーに由来する単位を表す。なお、点線の数がモノマーの数を示している訳ではない。)

【0060】

上記フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーを製造する方法と

50

しては、リビング重合中、重合可能成分と停止成分を有する化合物とを反応し、更に重合を進行させることにより合成できる。この操作を任意に繰り返すことによりフェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーを製造することができる。リビング重合であればどの重合方法でも可能である。その中でも特に制御が容易な重合方法として、リビングアニオン重合が好ましく用いられる。これらは特開2000-344836号公報(特許文献7)を参考に合成することができる。

【0061】

これら上記フェノール誘導体のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン基準の重量平均分子量で3,000~100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000を超えると分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。また、分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。製造方法には特に限定されないが、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで、分散度の低い(狭分散性の)ポリマーを合成することができる。

10

【0062】

本発明のレジスト膜が含有する(A)成分としては、上記のようなアルカリ可溶性樹脂をC-O-C結合(酸不安定基)を有し、酸の作用でC-O-C結合が切断する保護基を用いて水性アルカリ性現像液に不溶とした高分子化合物を用いることが有効であり、特に上記式(P1)の繰り返し単位を有し、そのフェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000~100,000の高分子化合物が好ましい。

20

【0063】

また、上記式(P2)の繰り返し単位を有する高分子化合物(p-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を含むコポリマー)において、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により置換され、この高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均0モル%を超え50モル%以下の割合で含有されている高分子化合物が好ましく、更にp-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により置換されていてもよい。この場合、高分子化合物中のアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルと酸不安定基により置換されたp-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンに基づく単位は、平均0モル%を超え80モル%以下の割合で含有している高分子化合物が好ましい。

30

【0064】

更には、上記式(P3)の繰り返し単位を有する高分子化合物(p-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンと、置換及び/又は非置換インデンを含むコポリマー)において、p-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により置換され、及び/又はアクリル酸及び/又はメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により置換されている高分子化合物が好ましく、更に置換インデンが水酸基を含有している場合、その水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により置換されていてもよい。この場合、高分子化合物中の酸不安定基により置換されたp-ヒドロキシスチレン及び/又は -メチル-p-ヒドロキシスチレンに基づく単位と酸不安定基により置換されたアクリル酸及び/又はメタクリル酸に基づく単位、酸不安定基により置換したインデンに基づく単位は、平均0モル%を超え80モル%以下の割合で含有している高分子化合物が好ましい。

40

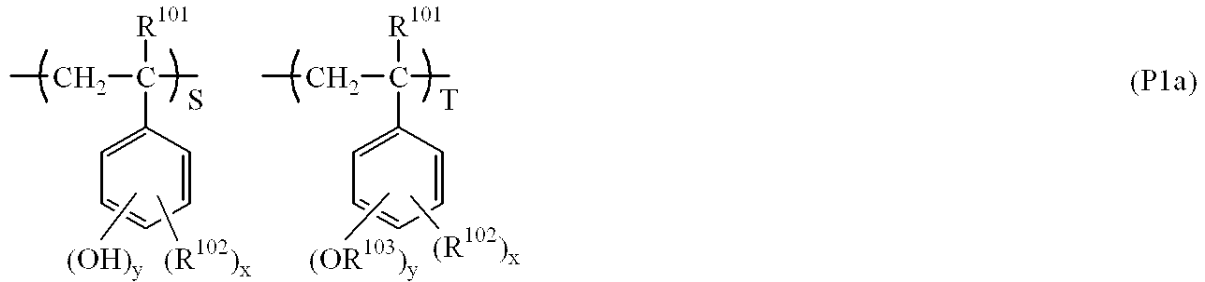
【0065】

50

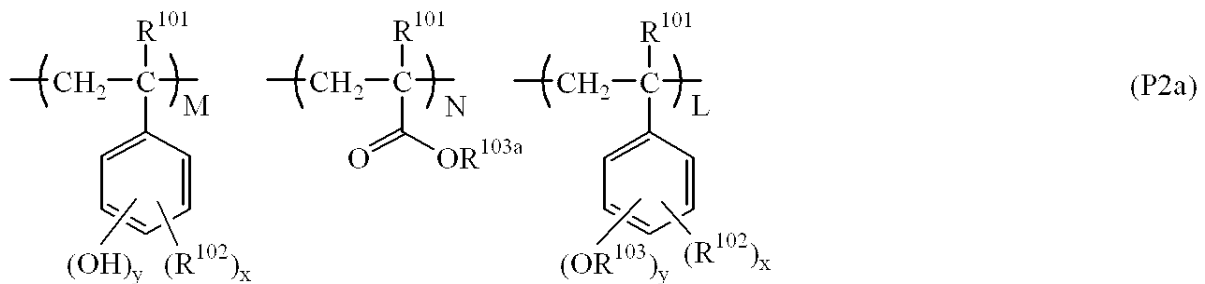
このような高分子化合物としては、下記一般式 (P 1 a)、(P 2 a)、(P 3 a) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量 3,000 ~ 100,000 の高分子化合物が好ましい。

【 0 0 6 6 】

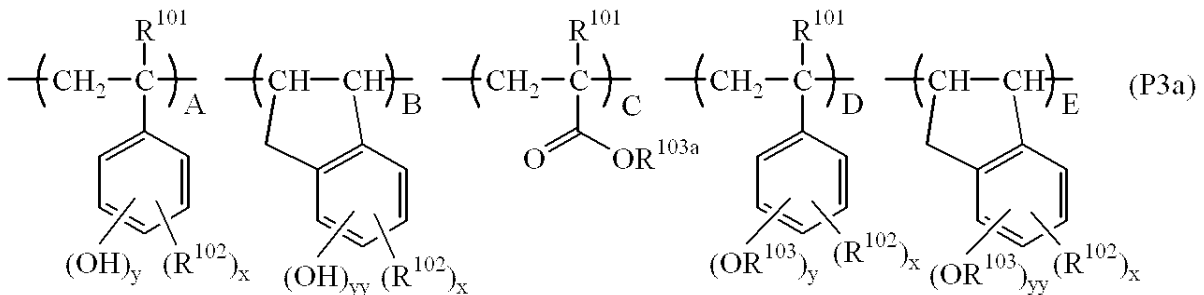
【 化 1 4 】



10



20



30

(式中、 R^{101} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{102} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 x は 0 又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x + y \leq 5$ を満足する数である。 S 及び T は正の整数を示し、 $0 < T / (S + T) \leq 0.8$ を満足する数である。 R^{103} は酸不安定基であるが、 R^{103a} は全てが酸不安定基であるか、少なくとも一部が酸不安定基である。 M 、 N は正の整数で、 L は 0 又は正の整数であり、 $0 < N / (M + N + L) \leq 0.5$ 、及び $0 < (N + L) / (M + N + L) \leq 0.8$ を満足する数である。 yy は 0 又は正の整数であり、 $x + yy \leq 4$ を満足する数である。 A 、 B は正の整数で、 C 、 D 、 E は 0 又は正の整数であり、 $0 < (B + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.5$ 、及び $0 < (C + D + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.8$ を満足する数である。)

40

【 0 0 6 7 】

なお、 R^{102} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。

【 0 0 6 8 】

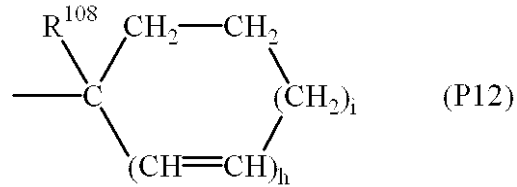
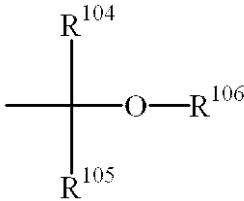
ここで、酸不安定基として、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基の一部、カルボ

50

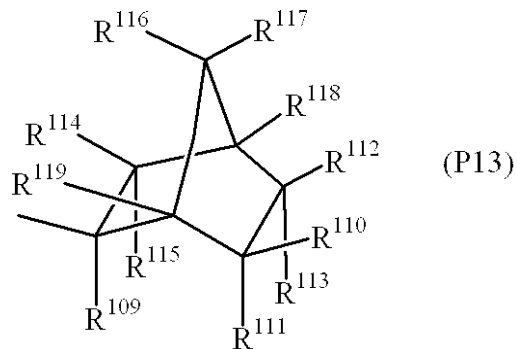
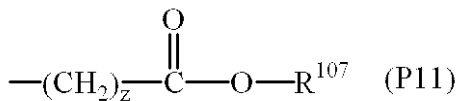
キシル基の一部又は全部をC - O - C結合で表される酸に不安定な置換基で保護する場合、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式(P10)~(P13)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基、又は炭素数7~20のアリール基置換アルキル基等であることが好ましく、とりわけ炭素数4~20の三級アルキル基、又は下記一般式(P12)で示される基であることが好ましい。

【0069】

【化15】



10



20

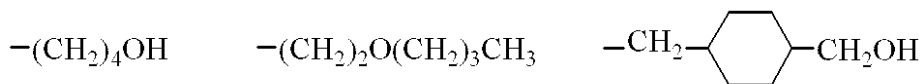
【0070】

式中、 R^{104} 、 R^{105} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{106} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

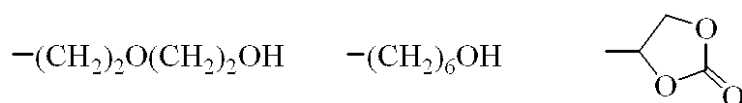
30

【0071】

【化16】



40



【0072】

R^{104} と R^{105} 、 R^{104} と R^{106} 、 R^{105} と R^{106} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{104} 、 R^{105} 、 R^{106} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0073】

R^{107} は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれ

50

ぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキシル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (P 1 0) で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1 - ジエチルプロピル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - ブチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - ブチルシクロヘキシル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニル基、1 - エチル - 2 - シクロヘキセニル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、2 - エチル - 2 - アダマンチル基、1 - アダマンチル - 1 - メチル - エチル基等が挙げられ、トリアルキシル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル - *tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3 - オキソシクロヘキシル基、4 - メチル - 2 - オキソオキサソ - 4 - イル基、5 - メチル - 5 - オキソオキサソラン - 4 - イル基等が挙げられる。z は 0 ~ 6 の整数である。

10

【 0 0 7 4 】

R^{108} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。h は 0 又は 1、i は 0、1、2、3 のいずれかであり、 $2h + i = 2$ 又は 3 を満足する数である。

20

【 0 0 7 5 】

R^{109} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{108} と同様のものが例示できる。 $R^{110} \sim R^{119}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{110} \sim R^{119}$ は互いに環を形成していてもよく (例えば、 R^{110} と R^{111} 、 R^{110} と R^{112} 、 R^{111} と R^{113} 、 R^{112} と R^{113} 、 R^{114} と R^{115} 、 R^{116} と R^{117} 等)、その場合には炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基を示し、上記 1 価の炭化水素基で例示したのから水素原子を 1 個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{110} \sim R^{119}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい (例えば、 R^{110} と R^{112} 、 R^{112} と R^{118} 、 R^{116} と R^{118} 等)。

30

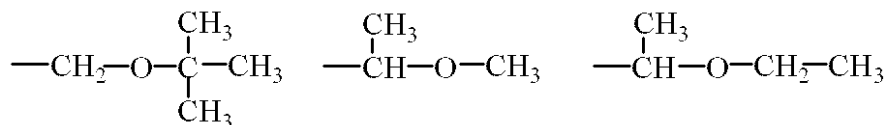
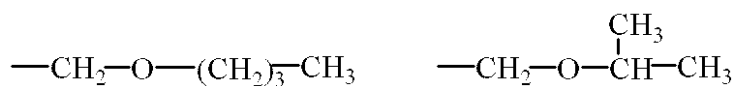
【 0 0 7 6 】

上記式 (P 1 0) で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

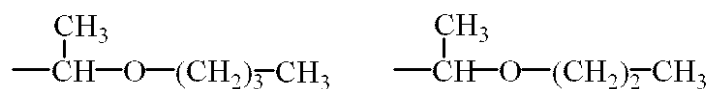
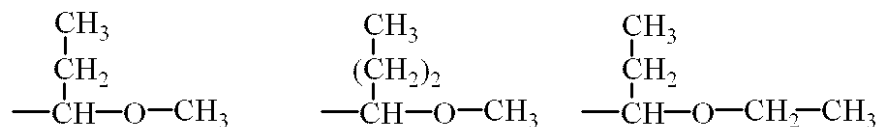
40

【 0 0 7 7 】

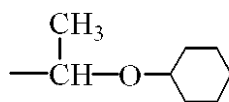
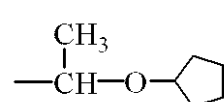
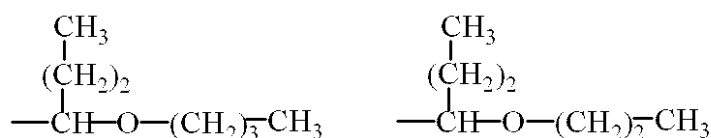
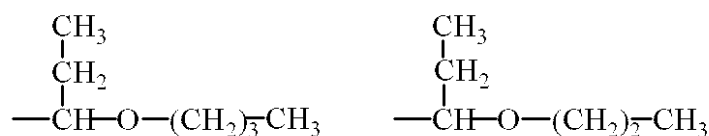
【化 1 7】



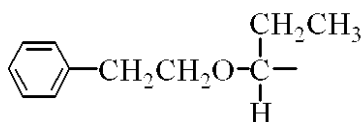
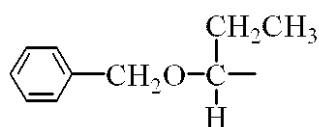
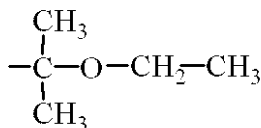
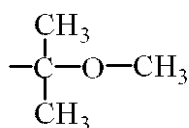
10



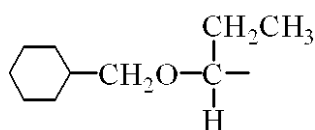
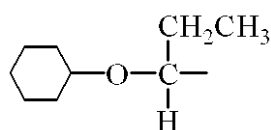
20



30



40



【0078】

上記式 (P 1 0) で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン - 2 - イル基、2 - メチルテトラヒドロフラン - 2 - イル基、テトラヒドロピラン - 2 - イル基、2 - メチルテトラヒドロピラン - 2 - イル基等が例示できる。

【0079】

上記式 (P 1 1) の酸不安定基としては、具体的には *t e r t* - ブトキシカルボニル基

50

、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

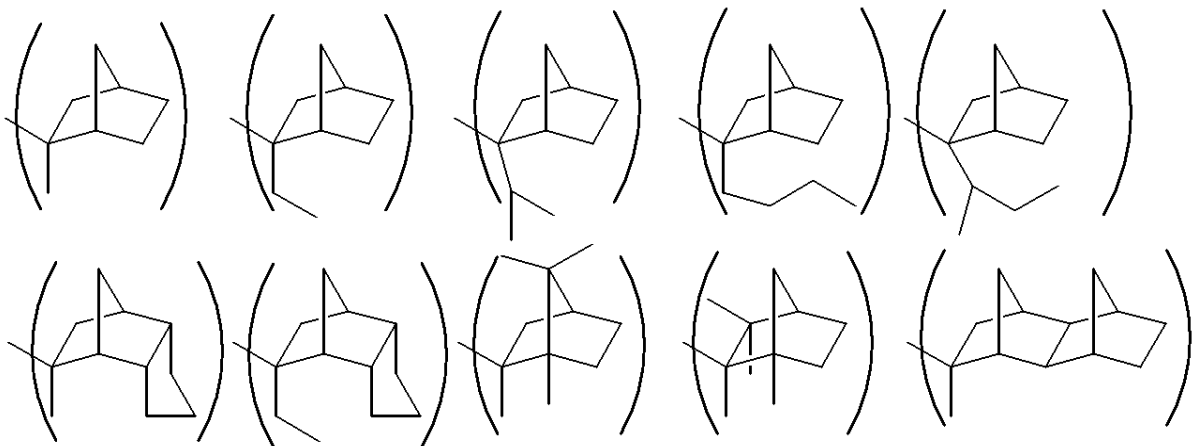
【0080】

上記式(P12)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-*n*-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-*n*-ブチルシクロペンチル、1-*sec*-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル、1-シクロヘキシル-シクロペンチル等が例示できる。

【0081】

上記式(P13)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【化18】



【0082】

炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-メチル-エチル基等が挙げられる。

【0083】

各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0084】

炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0085】

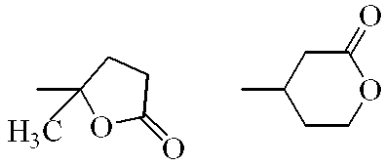
10

20

30

40

【化19】



【0086】

炭素数7～20のアリール基置換アルキル基としては、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、ジフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基等が挙げられる。

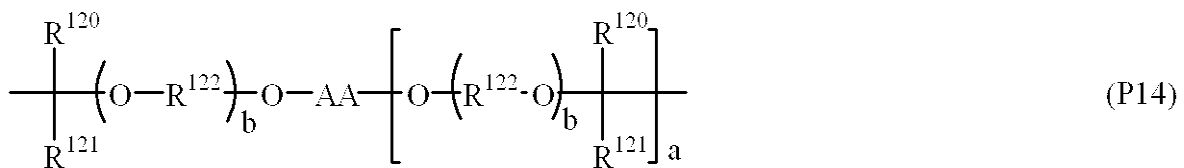
10

【0087】

本発明のレジスト膜において(A)成分は、更に、フェノール性水酸基の一部の水素原子が上記一般式(P1)、(P2)、(P3)又は(P4)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え50モル%以下の割合で、下記一般式(P14)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている樹脂とすることができる。酸不安定基による架橋ポリマーの具体例及び合成は特開平11-190904号公報(特許文献8)を参考にすることができる。

【0088】

【化20】



20

(式中、 R^{120} 、 R^{121} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 R^{120} と R^{121} は環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{120} 、 R^{121} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{122} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示し、 a は1～7、特に1～3の整数、 b は0又は1～10の整数である。AAは、 a 個の炭素数1～50の脂肪族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。)

30

【0089】

好ましくは、式(P14)において R^{120} がメチル基、 R^{121} が水素原子、 R^{122} がメチルメチン基、エチルメチン基、 a が1、 b が0、AAがエチレン基、1,4-ブチレン基又は1,4-シクロヘキシレン基である。

【0090】

なお、これらC-O-C基を有する架橋基により分子間及び/又は分子内で架橋されている高分子化合物を得る際は、対応する非架橋の高分子化合物とアルケニルエーテルを酸触媒条件下常法により反応させることで合成できる。

40

【0091】

また、酸触媒条件下で他の酸不安定基の分解が進行する場合には、上記のアルケニルエーテルを塩酸等と反応させ、ハロゲン化アルキルエーテルとした後、常法により塩基性条件下、高分子化合物と反応させ、目的物を得ることができる。

【0092】

ここで、アルケニルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエ

50

ーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0093】

本発明のレジスト膜において、(A)成分のベース樹脂としては、上記した通りであるが、その酸不安定基として、フェノール性水酸基には、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-エチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、更に式(P14)の架橋基が入る場合にはR¹²⁰がメチル基、R¹²¹が水素原子、R¹²²がメチルメチン基、エチルメチン基、aが1、bが0、AAがエチレン基、1,4-ブチレン基、1,4-シクロヘキシレン基で示される置換基が好ましく用いられ、メタクリル酸/アクリル酸のカルボキシル基の水素原子には、tert-ブチル基、tert-アミル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-エチルノルボルニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基で示される置換基が望ましく用いられ、このような置換基で保護されていることが望ましい。

10

【0094】

これら置換基は、同一ポリマー内に単独でも、2種以上存在していてもよい。なお、違う種類の置換基を有するポリマーのブレンドでもよい。

【0095】

これら置換基のポリマー中のフェノール及びカルボキシル基に対する置換基率は任意であるが、レジスト材料として基板上に塗布したときの未露光部の溶解速度が0.01~10/秒(オングストローム/秒)となる範囲にすることが望ましい(2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)現像液を用いる場合)。

20

【0096】

カルボキシル基の割合が多いポリマーを用いた場合には、アルカリ溶解速度を下げるため置換率を高くする、又は後述する非酸分解性の置換基を導入することが必要である。

【0097】

分子内及び/又は分子間架橋の酸不安定基を導入する際には、架橋による置換基率を高分子化合物の繰り返し単位全体に対して平均で20モル%以下、好ましくは平均10モル%以下にすることが好ましい。置換基率が高すぎる場合には、架橋による高分子量化で溶解性、安定性、解像性に劣る場合がある。更に好ましくは、平均10モル%以下の置換率で、他の非架橋系の酸不安定基を架橋ポリマーに導入して溶解速度を上記範囲に調整することが好ましい。

30

【0098】

ポリp-ヒドロキシスチレンを用いる場合には、tert-ブトキシカルボニル基のような溶解阻止性の強い置換基とアセタール系のような溶解阻止性の弱い置換基では最適な置換基率は異なるが、総置換率を高分子化合物の繰り返し単位全体に対して平均10~40モル%、好ましくは平均20~30モル%とすることが好ましい。

【0099】

これらの酸不安定基を導入したポリマーの好ましい分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン基準の重量平均分子量で3,000~100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000より大きいと、分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。

40

【0100】

非架橋系の酸不安定基を用いた場合には、分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。架橋系の酸不安定基を用いる場合には、原料のアルカリ可溶性樹脂の分散度が1.5以下であることが好ましく、架橋系の酸不安定基による保護化の後でも分散度が3以下であることが好ましい

50

。分散度が3より高い場合には溶解性、塗布性、保存安定性、解像性に劣る場合が多い。

【0101】

また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基や、アルカリ現像液への溶解性を調整する非酸分解性基、エッチング耐性向上のための置換基などが挙げられ、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0102】

なお、薄膜化に伴うレジスト上部のトップロス低減のためにはアセタール型以外の酸不安定基を用いることが好ましい。具体的には3級エーテルや3級エステルが好ましく、より具体的にフェノール性水酸基には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1-エチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基などが好ましく用いられ、メタクリル酸/アクリル酸のカルボキシル基の水素原子には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-エチルノルボルニル基で示される置換基が望ましく、このような置換基で保護されていることが望ましい。

20

【0103】

本発明のレジスト膜をフォトマスクブランク等の被加工物上に成膜する際にはレジスト溶液組成物としたものを塗布して成膜するが、レジスト溶液組成物中における上記樹脂の添加量としては、レジスト溶液組成物中の固形分100質量部中好ましくは65~99質量部、より好ましくは65~98質量部である。なお、上記固形分は「本発明のレジスト材料の溶剤を除く全ての成分」の意である。

【0104】

なお、上記(A)成分であるベース樹脂となる高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

30

【0105】

本発明のレジスト材料は、(B)成分として、化学増幅ポジ型レジスト材料として機能するために高エネルギー線により分解して中性物質から酸性物質となる酸発生剤、所謂光酸発生剤が含まれる。ここでは光に限らず高エネルギー線一般によって酸を発生するものを光酸発生剤と呼ぶが、これは熱硬化樹脂等に使用する熱酸発生剤と区別するための呼び方である。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば基本的には何れのものも使用可能である。常用される光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、*N*-スルホニルオキシジカルボキシイミド、*O*-アリーールスルホニルオキシム、*O*-アルキルスルホニルオキシム等の光酸発生剤等がある。以下に好適なものについて詳述するが、これらは単独又は2種以上を混合して用いることができる。

40

【0106】

スルホニウム塩は、スルホニウムカチオンとスルホネート又はビス(置換アルキルスルホニル)イミド、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、4-*tert*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、3-*tert*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(3-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、

50

トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、3,4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、トリス(フェニルメチル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル(2-ナフチル)スルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソプロピルチアシクロペンタニウム、2-オキソブチルチアシクロペンタニウム、2-オキソ-3,3-ジメチルブチルチアシクロペンタニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)スルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-2-スルホネート、4-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、5-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、8-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファ-スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-ナフチルエタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサンカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(4-tert-ブチルベンゾイルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-トシルオキシプロパンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1-(3-ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メ

10

20

30

40

50

トキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3 , 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート等が挙げられ、ビス (置換アルキルスルホニル) イミドとしてはビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、ビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド、ビス (ヘプタフルオロプロピルスルホニル) イミド、パーフルオロ (1 , 3 - プロピレンビススルホニル) イミド等が挙げられ、トリス (置換アルキルスルホニル) メチドとしてはトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチドが挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネート又はビス (置換アルキルスルホニル) イミド、トリス (置換アルキルスルホニル) メチドの塩であり、ヨードニウムカチオンとしてはジフェニルヨードニウム、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウム、4 - tert - ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウム等が挙げられ、スルホネートとしてはトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ (4 - エチルシクロヘキサン) スルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - (トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホネート、6 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ナフタレン - 2 - スルホネート、4 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ナフタレン - 1 - スルホネート、5 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ナフタレン - 1 - スルホネート、8 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ナフタレン - 1 - スルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチルエタンスルホネート、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサンカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3 , 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート等が挙げられ、ビス (置換アルキルスルホニル) イミドとしてはビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、ビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド、ビス (ヘプタフルオロプロピルスル

10

20

30

40

50

ホニル)イミド、パーフルオロ(1,3-プロピレンビススルホニル)イミド等が挙げられ、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドとしてはトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドが挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0108】

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

【0109】

N-スルホニルオキシジカルボキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボキシイミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボキシイミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボキシイミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、トリデカフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)スルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンシルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(p-トルエンシルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6-(p-トルエンシルホニルオキシ)ナフタレン-2-スルホネート、4-(p-トルエンシルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、5-(p-トルエンシルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、8-(p-トルエンシルホニルオキシ)ナフタレン-1-スルホネート、ナフタレンシルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-ナフチルエタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1,1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサンカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキ

10

20

30

40

50

シ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

10

【0110】

O - アリールスルホニルオキシム化合物又はO - アルキルスルホニルオキシム化合物 (オキシムスルホネート) 型光酸発生剤としては、グリオキシム誘導体型、チオフェンやシクロヘキサジエンを介した共役系の長いオキシムスルホネート型、トリフルオロメチル基のような電子吸引基で化合物の安定性を増したオキシムスルホネート型、フェニルアセトニトリル、置換アセトニトリル誘導体を用いたオキシムスルホネート型、また、ビスオキシムスルホネート型等が挙げられる。

20

【0111】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤としては、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - 2, 3 - ペンタンジオン = ジオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (メタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (トリフルオロメタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (10 - カンファースルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (4 - フルオロベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (トリフルオロメタンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (10 - カンファースルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (4 - フルオロベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (4 - (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - ニオキシム等が挙げられ、更に上記骨格に2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ビバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロ

30

40

50

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

【0112】

チオフェンやシクロヘキサジエンを介した共役系の長いオキシムスルホネート型光酸発生剤として、(5 - (p - トルエンシルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル、(5 - (10 - カンファースルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル、(5 - n - オクタンスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル、(5 - (p - トルエンシルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)(2 - メチルフェニル)アセトニトリル、(5 - (10 - カンファースルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)(2 - メチルフェニル)アセトニトリル、(5 - n - オクタンスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)(2 - メチルフェニル)アセトニトリル、(5 - (4 - (p - トルエンシルホニルオキシ)ベンゼンスルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル、(5 - (2, 5 - ビス(p - トルエンシルホニルオキシ)ベンゼンスルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)フェニルアセトニトリル等が挙げられ、更に上記骨格に2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサニルカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートを置換した化合物が挙げられる。

【0113】

トリフルオロメチル基のような電子吸引基で化合物の安定性を増したオキシムスルホネート型酸発生剤として、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (メチルシルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (10 - カンファースルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (4 - メトキシベンゼンスルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (1 - ナフチルシルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (2 - ナフチルシルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノン = O - (2, 4, 6 - トリメチルフェニルシルホニル)オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル)エタノン = O -

10

20

30

40

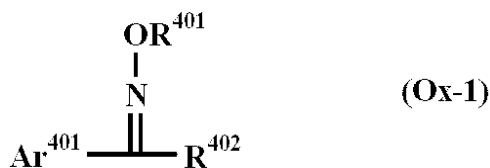
50

ノン = O - (プロピルスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ベンジルオキシフェニル) エタノン = O - (プロピルスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - チオフェニル) エタノン = O - (プロピルスルホネート) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - ジオキサチオフェン - 2 - イル) エタノン = O - (プロピルスルホネート) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメタンスルホニルオキシイミノ) エチル) フェノキシ) プロポキシ) フェニル) エタノン = O - (トリフルオロメタンスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - プロパンスルホニルオキシイミノ) エチル) フェノキシ) プロポキシ) フェニル) エタノン = O - (プロピルスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - ブタンスルホニルオキシイミノ) エチル) フェノキシ) プロポキシ) フェニル) エタノン = O - (ブチルスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) エチル) フェノキシ) プロポキシ) フェニル) エタノン = O - (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホニル) オキシム、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 5 - ビス(4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) エチル) フェノキシ) プロポキシ) フェニル) エタノン = O - (2, 5 - ビス(4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホニル) オキシム等が挙げられ、更に上記骨格に 2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートを置換した化合物が挙げられる。

【0114】

また、下記式 (Ox-1) で示されるオキシムスルホネートが挙げられる。

【化21】



(式中、R⁴⁰¹は置換又は非置換の炭素数1~10のハロアルキルスルホニル基又はハロベンゼンスルホニル基を表す。R⁴⁰²は炭素数1~11のハロアルキル基を表す。Ar⁴⁰¹は置換又は非置換の芳香族基又はヘテロ芳香族基を表す。)

【 0 1 1 5 】

具体的には、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ペンチル) フルオレン、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ブチル) フルオレン、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ヘキシル) フルオレン、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ペンチル) - 4 - ビフェニル、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ブチル) - 4 - ビフェニル、2 - (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) ヘキシル) - 4 - ビフェニルなどが挙げられ、更に上記骨格に 2 - ベンゾイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3 , 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートを置換した化合物が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

置換アセトニトリル誘導体を用いたオキシムスルホネート型として、 - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チェニルアセトニトリル、 - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - ((4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル) アセトニトリル、 - ((ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル) アセトニトリル、 - (トシルオキシイミノ) - 3 - チェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニ

リル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられ、更に上記骨格に 2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - シクロヘキサニルカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、 1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、 アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、 1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、 メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、 1 - (ヘキサヒドロ - 2 - オキソ - 3, 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホネート、 4 - オキソ - 1 - アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネートを置換した化合物が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

また、ビスオキシムスルホネートとして、ビス (- (p - トルエンシルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (ベンゼンシルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (メタンスルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (ブタンスルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (1 0 - カンファースルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (4 - メトキシベンゼンシルホニルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (p - トルエンシルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (ベンゼンシルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (メタンスルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (ブタンスルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (1 0 - カンファースルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (- (4 - メトキシベンゼンシルホニルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル等が挙げられ、更に上記骨格に 2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - シクロヘキサニルカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、 1, 1 - ジフルオロ - 2 - トシルオキシエタンスルホネート、 アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、 1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、 メトキシカルボニルジフルオロメタン

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

【 0 1 1 8 】

上記のうち、感度と安定性が好ましく得られるものとしては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシイミド、オキシム - O - スルホネートを挙げることができる。

【 0 1 1 9 】

上述のうち、より好ましい具体例としては、スルホニウム塩ではトリフェニルスルホニウム = p - トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム = ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = ノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 4 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム = p - トルエンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム = カンファースルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム = 4 - (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = カンファースルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリス (4 - メチルフェニル) スルホニウム = カンファースルホネート、トリス (4 - tert - ブチルフェニル) スルホニウム = カンファースルホネート、10 - フェニルフェノキサチニウム = 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = ペンタフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = ヘプタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = ノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = トリデカフルオロヘキサンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = パーフルオロ (4 - エチルシクロヘキサン) スルホネート、4 - メチルフェニルジフェニルスルホニウム = ノナフルオロブタンスルホネート、2 - オキソ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム = ノナフルオロブタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = ノナフルオロブタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = パーフルオロ (4 - エチルシクロヘキサン) スルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = ヘプタフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチルエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (ピパロイルオキシ) プロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2 - (シクロヘキサンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2 - (2 - ナフトイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = 1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン) メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2 - ベンゾイルオキシ

10

20

30

40

50

- 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (ピバロイルオキシ)プロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2 - (シクロヘキサカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2 - (2 - ナフトイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = 1 - (3 - ヒドロキシメチルアダマンタン)メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム = メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

10

【0120】

また、ビススルホニルジアゾメタン類としては、ビス(tert - ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - n - ヘキシルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - メチル - 4 - n - ヘキシルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - n - ヘキシルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - n - ヘキシルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - メチル - 5 - イソプロピル - 4 - n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニルジアゾメタン、ビス(4 - tert - ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンを挙げることができる。

20

【0121】

更に、N - スルホニルオキシイミド類としては、N - カンファースルホニルオキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、N - p - トルエンスルホニルオキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、(5 - (10 - カンファースルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)(2 - メチルフェニル)アセトニトリル、(5 - (p - トルエンスルホニル)オキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン)(2 - メチルフェニル)アセトニトリル等が挙げられる。

30

【0122】

そして、オキシム - O - スルホネート類としては、2 - オキソ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム = 2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - オキソ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム = 2 - シクロヘキサカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウム = パーフフルオロ(1, 3 - プロピレンビススルホニル)イミド、トリフェニルスルホニウム = ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)ペンチル)フルオレン、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)ブチル)フルオレン、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)ヘキシル)フルオレン、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (2 - (シクロヘキサカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホニルオキシイミノ)ペンチル)フルオレン、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (2 - (シクロヘキサカルボニルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホニルオキシイミノ)ブチル)フルオレン、2 - (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)ヘキシル)フルオレン等が挙げられる。

40

50

【0123】

本発明の化学増幅型レジスト材料における光酸発生剤の添加量は特に制限されないが、レジスト材料中のベース樹脂（即ち（A）成分）100質量部に対して0.4～20質量部、好ましくは0.8～15質量部である。光酸発生剤添加量と塩基性物質の添加量を同時に増加させることで感度の確保とラインエッジラフネスの低減が期待できるが、一般に20質量部を超える場合には、さらなる感度向上効果が低く不経済となるおそれがある。また、0.4質量部未満である場合、要求感度を満たすためには塩基性物質を低く抑えなければならないため、形成されるレジストパターンのラフネスが大きくなるおそれがある。特に放射線照射用や電子線照射用のレジスト膜とする場合には、光酸発生剤の添加による膜中での照射線のエネルギー減衰が問題にならない一方、高感度が得難いため、光酸発生剤の添加量はエキシマレーザー光を使用する場合に比べて高濃度に添加され、2.0～20質量部程度加えられることが好ましい。

10

【0124】

上記光酸発生剤は、単独でも2種以上混合して用いることもできる。また、主たる光酸発生剤から発生する酸と、副となる光酸発生剤から発生する酸とのバルキネスを異なるものとして解像性能を調整することができる。例えば主たる光酸発生剤から発生する酸の大きさよりも、副となる光酸発生剤から発生する酸を小さくすることで、それぞれの拡散距離を調整して、解像性を確保しつつ、ラインエッジラフネスを低減させる方法を挙げることができる。

20

【0125】

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

【0126】

ここで強酸を発生するオニウム塩と、弱酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、上記のように強酸が弱酸に交換することはできるが、弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはできない。これらはオニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成し易いことに起因する。

30

【0127】

更に、上記レジスト膜には、（C）成分として塩基性化合物（クエンチャー）を1種又は2種以上配合される。

【0128】

クエンチャーとは、本技術分野において広く一般的に用いられる用語であり、酸発生剤より発生する酸などがレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物を言う。クエンチャーの配合により、レジスト感度の調整が容易となることに加え、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくしたり、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上させたりすることができる。

40

【0129】

このようなクエンチャーとしては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

【0130】

50

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

20

【0131】

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

30

40

50

ン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0132】

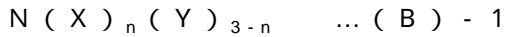
更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルエタノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエチル)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、1-シクロヘキシルピロリドン等が例示される。イミド類としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。カーバメート類としては、N-t-ブトキシカルボニル-N,N-ジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、オキサゾリジノン等が例示される。

【0133】

アンモニウム塩類としては、ピリジニウム = p-トルエンスルホナート、トリエチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、トリオクチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、トリエチルアンモニウム = 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、トリオクチルアンモニウム = 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、トリエチルアンモニウム = カンファースルホナート、トリオクチルアンモニウム = カンファースルホナート、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラメチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、ベンジルトリメチルアンモニウム = p-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム = カンファースルホナート、テトラブチルアンモニウム = カンファースルホナート、ベンジルトリメチルアンモニウム = カンファースルホナート、テトラメチルアンモニウム = 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、テトラブチルアンモニウム = 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ベンジルトリメチルアンモニウム = 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、酢酸 = テトラメチルアンモニウム、酢酸 = テトラブチルアンモニウム、酢酸 = ベンジルトリメチルアンモニウム、安息香酸 = テトラメチルアンモニウム、安息香酸 = テトラブチルアンモニウム、安息香酸 = ベンジルトリメチルアンモニウム等が例示される。

【0134】

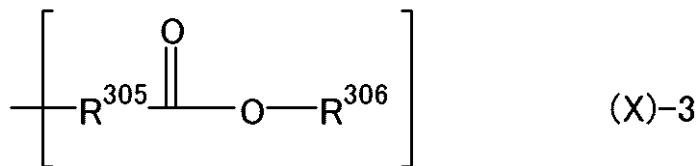
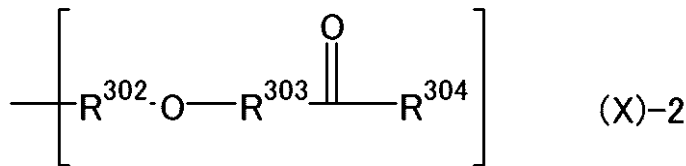
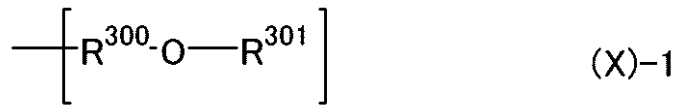
更に下記一般式(B)-1で示されるアミノ化合物が例示される。



【0135】

(式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 である。 X は同一でも異なっていてもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3

【化22】



で表される基である。 Y は同一でも異なっていてもよく、水素原子、又は水素原子の一部若しくは全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示し、エーテル基又はヒドロキシル基を含んでいてもよい。また、 X 同士が結合して環を形成していてもよい。ここで R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} は水素原子、又は水素原子の一部若しくは全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 つ又は複数含んでいてもよい。 R^{303} は単結合又は炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されて

【0136】

一般式 (B) - 1 で表される化合物として具体的には、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、 N, N -ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチ

10

20

30

40

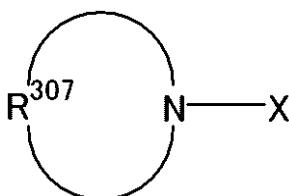
50

ル) オキシエチル] アミン、トリス [2 - (t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2 - メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2 - エトキシカルボニルエチル) アミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N , N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒドロキシプトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N , N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N - メチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - エチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - メチルビス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N - エチルビス [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N - エチルビス [2 - (t e r t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - バレロラクトンが例示される。

【 0 1 3 7 】

更に下記一般式 (B) - 2 に示される環状構造を有するアミノ化合物が例示される。

【 化 2 3 】



(B)-2

(式中、Xは前述の通りである。R³⁰⁷は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィド基を1個又は複数個含んでいてもよい。)

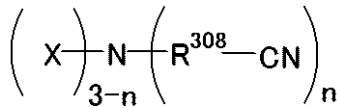
【0138】

一般式(B)-2で表される化合物として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルモルホリン、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エチルモルホリン、2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エチルモルホリン、2-{2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エチルモルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、-(1-ピロリジニル)メチル- -ブチロラクトン、-ピペリジノ- -ブチロラクトン、-モルホリノ- -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチル、2-メトキシ酢酸2-モルホリノエチル、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸2-モルホリノエチル、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸2-モルホリノエチル、ヘキサン酸2-モルホリノエチル、オクタン酸2-モルホリノエチル、デカン酸2-モルホリノエチル、ラウリン酸2-モルホリノエチル、ミリスチン酸2-モルホリノエチル、パルミチン酸2-モルホリノエチル、ステアリン酸2-モルホリノエチル、シクロヘキサンカルボン酸2-モルホリノエチル、アダマンタンカルボン酸2-モルホリノエチルが例示される。

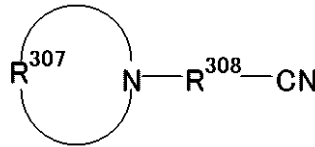
【0139】

更に、一般式(B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含むアミノ化合物が例示される。

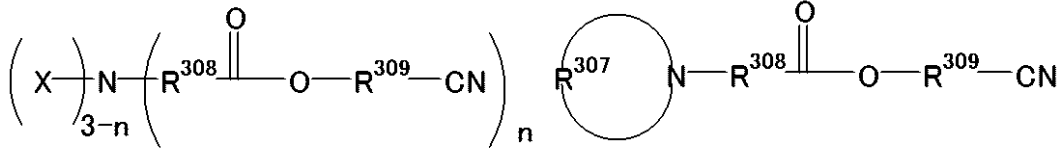
【化24】



(B)-3



(B)-4



(B)-5

(B)-6

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

【0140】

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

10

20

30

40

50

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

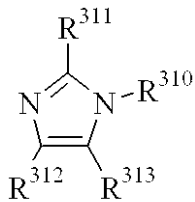
10

20

【0141】

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

【化25】



30

(B)-7

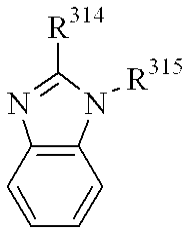
(式中、R³¹⁰は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基を1個又は複数個含む。R³¹¹、R³¹²、R³¹³は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基である。)

40

【0142】

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

【化 2 6】



(B)-8

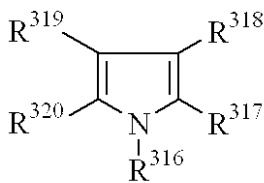
(式中、 R^{314} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基である。 R^{315} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基、シアノ基を1つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基を1つ以上含んでいてもよい。)

10

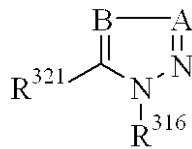
【0143】

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

【化 2 7】



(B)-9



(B)-10

20

(式中、Aは窒素原子又は $C - R^{322}$ である。Bは窒素原子又は $C - R^{323}$ である。 R^{316} は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～20の直鎖状、分岐状、又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1つ以上含む。 R^{317} 、 R^{318} 、 R^{319} 、 R^{320} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアリール基であるか、或いは R^{317} と R^{318} 、 R^{319} と R^{320} はそれぞれ結合してベンゼン環、ナフタレン環又はピリジン環を形成していてもよい。 R^{321} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアリール基である。 R^{322} 、 R^{323} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアリール基である。 R^{321} と R^{323} は結合してベンゼン環又はナフタレン環を形成していてもよい。)

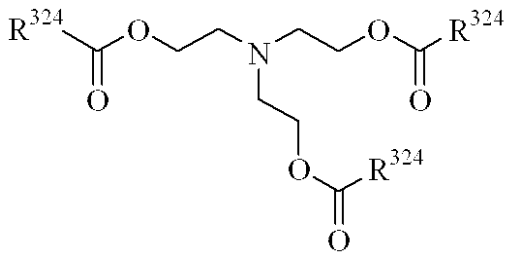
30

【0144】

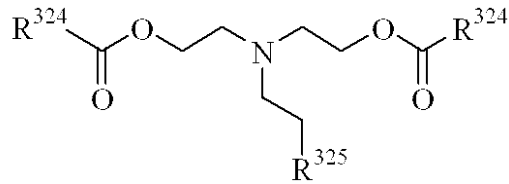
更に、下記一般式(B)-11～(B)-14で示される芳香族カルボン酸エステル構造を有するアミノ化合物が例示される。

40

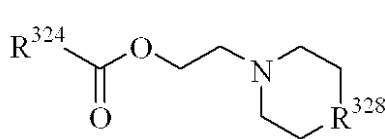
【化 2 8】



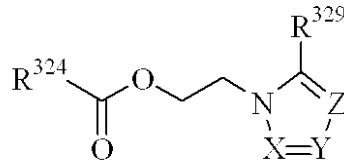
(B)-11



(B)-12



(B)-13



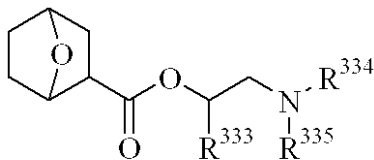
(B)-14

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

【0145】

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

【化 2 9】



(B)-15

(式中、 R^{333} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基である。 R^{334} 及び R^{335} はそれぞれ独立に、エーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、アルコール性水酸基、スルフィド基、ニトリル基、アミノ基、イミノ基、アミド基などの極性官能基を1つ又は複数含んでもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基であって、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{334} と R^{335} は互いに結合して、炭素数2～20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成していてもよい。)

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

なお、塩基性化合物（クエンチャー）の配合量は全ベース樹脂（即ち（A）成分）100質量部に対して0.001～2質量部、特に0.01～1質量部が好適である。配合量が0.001質量部より少ないと配合効果が得られないおそれがあり、2質量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【 0 1 4 7 】

上記レジスト膜を成膜する際に使用するレジスト溶液組成物には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、界面活性剤等の任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

10

【 0 1 4 8 】

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

20

【 0 1 4 9 】

上記レジスト膜には、更に必要に応じてカルボン酸化合物を添加することができる。上記レジスト膜を成膜するためのレジスト溶液組成物に添加することができるカルボン酸化合物としては、例えば下記〔I群〕及び〔II群〕から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。カルボン酸化合物成分の配合により、レジストのPED（Post Exposure Delay）安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善される。

30

【 0 1 5 0 】

〔 I 群 〕

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

【 0 1 5 1 】

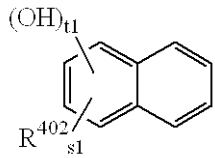
〔 II 群 〕

下記一般式（A11）～（A15）で示される化合物。

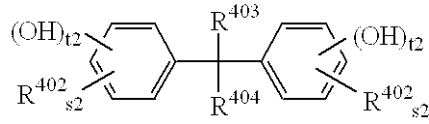
【 0 1 5 2 】

40

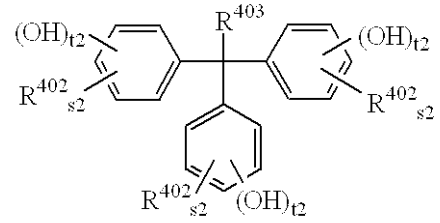
【化 3 0】



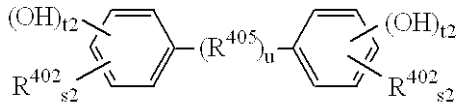
(A1)



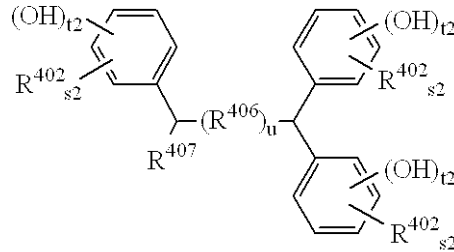
(A2)



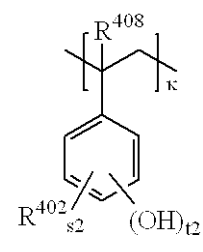
(A3)



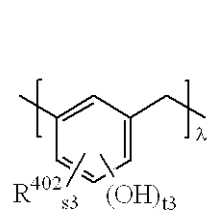
(A4)



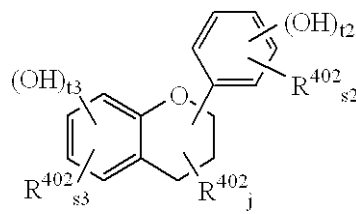
(A5)



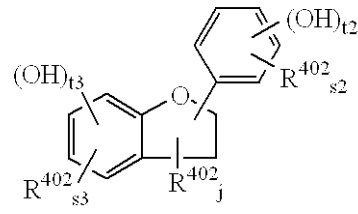
(A6)



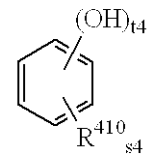
(A7)



(A8)



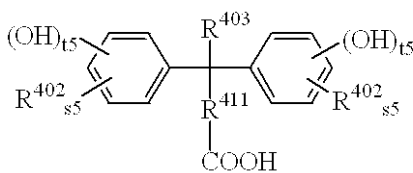
(A9)



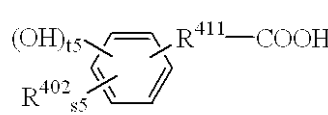
(A10)

【 0 1 5 3】

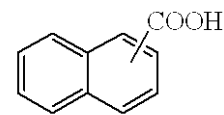
【化 3 1】



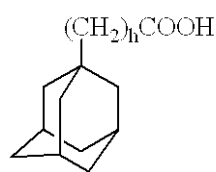
(A11)



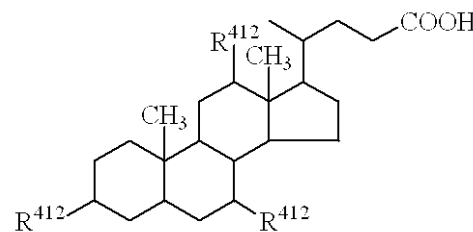
(A12)



(A13)



(A14)



(A15)

【 0 1 5 4】

(式中、R^{402}、R^{403}はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状の

10

20

30

40

50

アルキル基若しくはアルケニル基を示す。

R^{404} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は $-(R^{409})_h-COOR'$ (R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$ を示す。)を示す。

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

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

R^{407} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は水酸基で置換されたフェニル基若しくはナフチル基を示す。

R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。

R^{409} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

R^{410} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は $-R^{411}-COOH$ を示す。

R^{411} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。

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

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

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

は式(A6)の化合物を質量平均分子量1,000～5,000とする数である。

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

)

【0155】

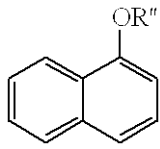
本成分として、具体的には下記一般式(AI-1)～(AI-14)及び(AII-1)～(AII-10)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0156】

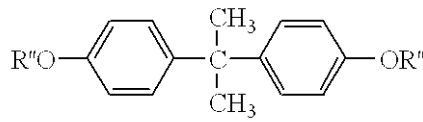
10

20

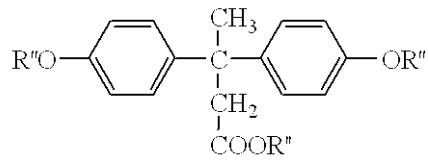
【化 3 2】



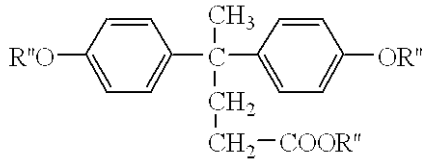
(AI-1)



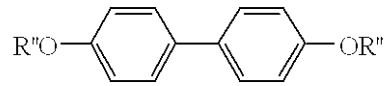
(AI-2)



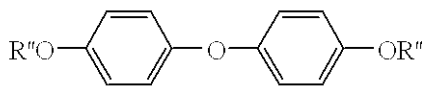
(AI-3)



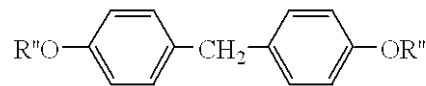
(AI-4)



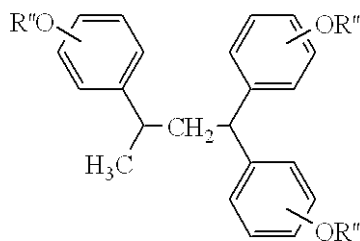
(AI-5)



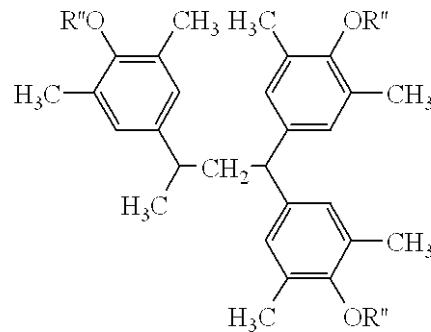
(AI-6)



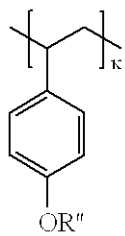
(AI-7)



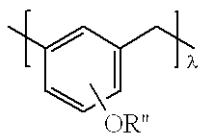
(AI-8)



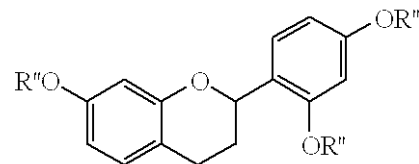
(AI-9)



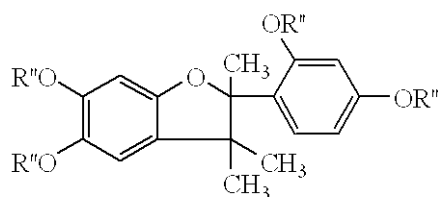
(AI-10)



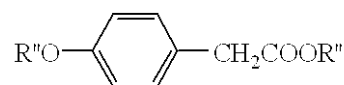
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)



(AI-14)

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

【0157】

10

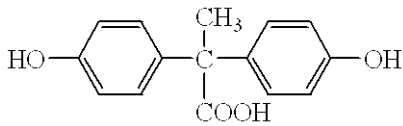
20

30

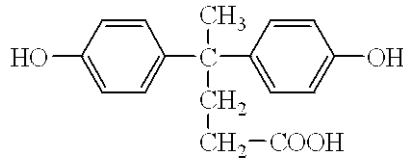
40

50

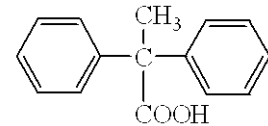
【化33】



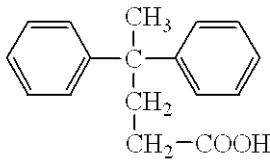
(AII-1)



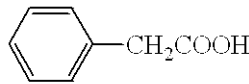
(AII-2)



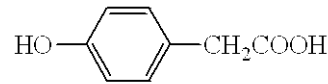
(AII-3)



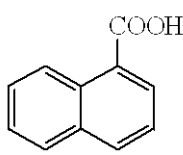
(AII-4)



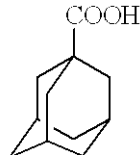
(AII-5)



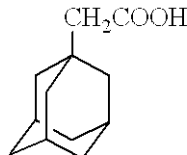
(AII-6)



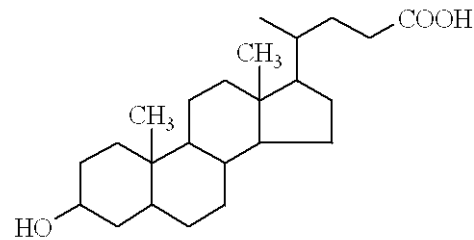
(AII-7)



(AII-8)



(AII-9)



(AII-10)

【0158】

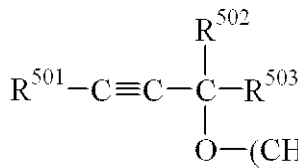
なお、上記分子内に $C-COOH$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂（即ち（A）成分）100質量部に対して0～5質量部、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。5質量部以下であればレジスト材料の解像度が低下するおそれが少ない。

【0159】

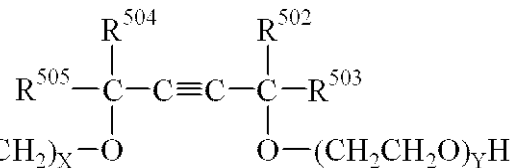
また、上記レジスト膜を形成するために用いるレジスト溶液組成物を調製する際には、アセチレンアルコール誘導体を添加すると、溶液組成物の保存安定性を向上させることができると共に、塗布成膜性を向上させることができる。アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式（S1）、（S2）で示されるものを好適に使用することができる。

【0160】

【化34】



(S1)



(S2)

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

【0161】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール

10

20

30

40

50

82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc.製)、サーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0162】

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

10

【0163】

上述の材料を含むレジスト膜を得るためには、成膜が可能となるように、有機溶剤を用いてレジスト溶液組成物とする。レジスト溶液組成物とするために使用される有機溶剤としては、上述の(A)~(D)成分及びその他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル及びそれらの混合溶剤が好ましく使用される。

20

30

【0164】

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

【0165】

上記レジスト溶剤を用いて上述の材料を溶解、フィルター濾過したレジスト溶液組成物を成膜する。即ち被加工基板、例えばフォトマスク基板(透明石英基板など)上に金属(遷移金属やケイ素等)及び/又は金属に酸素、窒素、炭素から選ばれる1以上の軽元素を含有させた遮光性膜などを成膜したフォトマスクブランク上に、上述のレジスト溶液組成物をスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な方法により塗布膜厚が0.05~2.0 μ mとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150、30秒~20分間、フォトマスクブランクの場合、好ましくは80~140、5~15分間プリバークし、不要なレジスト膜中の溶媒を除去することでレジスト膜が得られる。

40

【0166】

本発明の(D)成分を含有するレジスト膜の使用により得られる効果は、液体を介することなく高エネルギー線を照射するリソグラフィーにおいて享受することができ、高エネルギー線としては、電子線、X線、エキシマレーザー光、 γ 線、シンクロトロン放射線等を挙げることができる。もちろんフォトマスクを用いる露光方法においても効果を得ることができるが、特に液浸露光法を使用しない真空中での照射や、高エネルギー線のビーム照射において特徴的であり、代表的なものとして、電子線ビーム照射を挙げることができ

50

る。

【0167】

レジスト膜に対してパターン照射を行ない、更に後処理後、現像することでレジストパターンを得る方法は、前述の全ての特許文献を始めとして多数の公知例が知られており、本発明の方法においてもそれらに従って実施することができる。

【0168】

例えば電子線ビームによるフォトマスクブランクの加工では、上述の方法でフォトマスクブランク上に上述のレジスト膜を形成後、電子線照射装置により、遮光性膜等の膜を除去したい部分に電子線の照射を行なう。この際の照射量は上述の通り、光酸発生剤と塩基性物質の添加量で、ある程度任意に調整することができるが、一般的に $0.1 \sim 20 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ 程度、更に $3 \sim 10 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ とすることが好ましい。

10

【0169】

次にパターン照射されたフォトマスクブランクをホットプレート上で $60 \sim 150$ 、 $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120$ 、 $1 \sim 10$ 分間ポストエクスポージャバーク(PEB)を行なう。

【0170】

更に、 $0.1 \sim 5$ 質量%、好ましくは $2 \sim 3$ 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等の水性アルカリ性現像液を用いて、 $0.1 \sim 3$ 分間、好ましくは 0.5 から2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像すると、レジストパターンが形成される。前述のように本発明のマスクブランクには水に対する接触角が大きくなるレジスト材料を用いており、現像の均一性がよく、結果として現像後の線幅の面内均一性が向上する。

20

【0171】

なお、本発明のレジストパターン形成方法によるフォトマスクブランク上でのレジストパターン形成は、マスク製造時に一般的なスプレー現像に特によく適応しており、従来法に対して高い面内均一性が得られる。

【0172】

上述のレジストパターンが形成されたフォトマスクブランクをフォトマスクに加工する方法は、ウェットエッチングによってもドライエッチングによっても行なうことができるが、より高精度のマスクを得るためにはドライエッチングにより加工を行なうことが好ましい。フォトマスクブランクのドライエッチング加工については、すでに多数の公知技術がある(例えば、特開2006-078807号公報(特許文献9)や特開2006-140635号公報(特許文献10)等)。例えば、クロム化合物による膜に対しては、酸素を含有する塩素系ドライエッチングを用いる方法が一般的であり、また、ケイ素化合物、遷移金属含有ケイ素化合物又はタンタル化合物に対しては、フッ素系ドライエッチングを用いることが一般的である。

30

【実施例】

【0173】

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

40

【0174】

(高分子化合物の調製)

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

【0175】

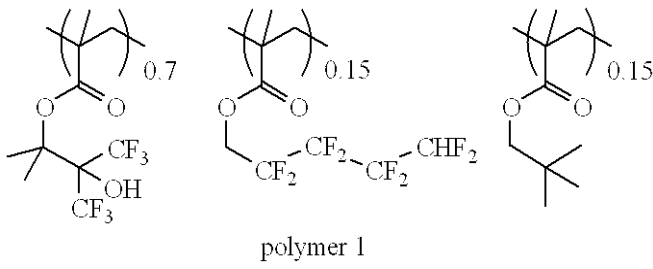
ポリマー1 (polymer 1)

分子量(Mw) = 7,300

50

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 6 7

【化 3 5】



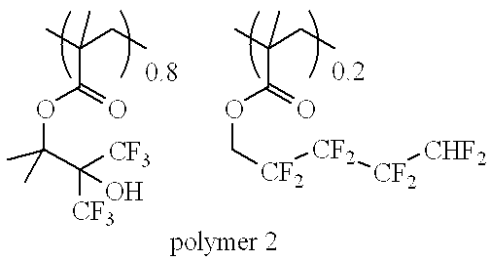
【 0 1 7 6 】

ポリマー 2 (polymer 2)

分子量 (Mw) = 7 , 6 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 6 2

【化 3 6】



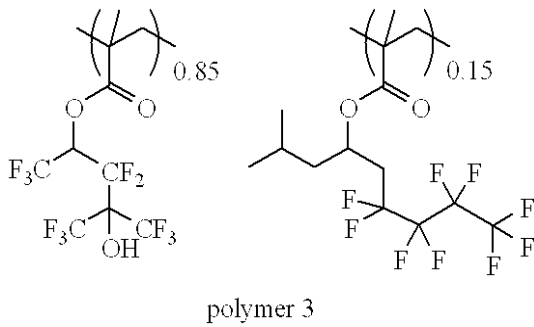
【 0 1 7 7 】

ポリマー 3 (polymer 3)

分子量 (Mw) = 9 , 3 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 9 3

【化 3 7】



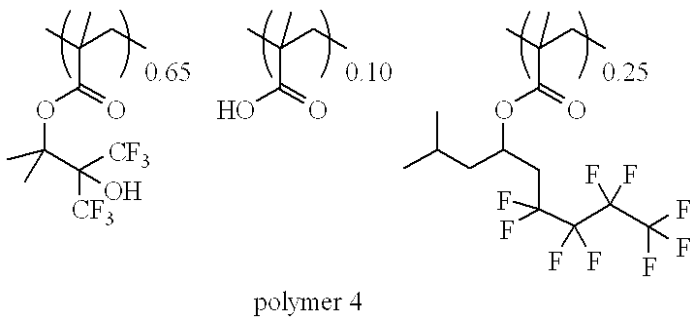
【 0 1 7 8 】

ポリマー 4 (polymer 4)

分子量 (Mw) = 8 , 0 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 8 0

【化 3 8】



【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

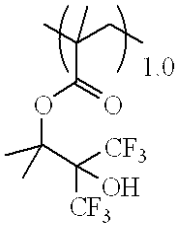
50

ポリマー 5 (polymer 5)

分子量 (Mw) = 8 , 6 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 7 5

【化 3 9】



polymer 5

10

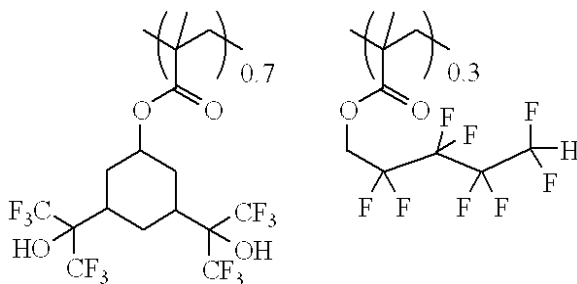
【 0 1 8 0】

ポリマー 6 (polymer 6)

分子量 (Mw) = 8 , 5 0 0

分散度 (Mw / Mn) = 1 . 6 4

【化 4 0】



polymer 6

20

【 0 1 8 1】

(レジスト材料の調製)

表 1 に示すレジスト材料を調製した。表中の値は、それぞれの重量比で混合したことを示す。このときの、表 1 に挙げる成分は次の通りである。

30

【 0 1 8 2】

高分子重合体 1 : 上述のポリマー 1

高分子重合体 2 : 上述のポリマー 2

高分子重合体 3 : 上述のポリマー 3

高分子重合体 4 : 上述のポリマー 4

高分子重合体 5 : 上述のポリマー 5

高分子重合体 6 : 上述のポリマー 6

高分子重合体 7 : ヒドロキシスチレン - 4 (1 - メトキシ - 2 - メトキシ) ヒドロキシスチレン共重合体

高分子重合体 8 : ヒドロキシスチレン - アセトキシスチレン - 4 (1 - メトキシ - 2 - メトキシ) ヒドロキシスチレン共重合体

40

高分子重合体 9 : ヒドロキシスチレン - インデン - 4 (ジシクロペンチルオキシエトキシ) ヒドロキシスチレン共重合体

光酸発生剤 1 : トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム

光酸発生剤 2 : 1 , 3 , 5 - トリイソプロピルルホン酸トリフェニルスルホニウム

光酸発生剤 3 : メシチレンスルホン酸 (4 - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム

光酸発生剤 4 : (n - ブチルスルホニル) - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸イミド

塩基性化合物 1 : トリス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミン

50

塩基性化合物 2 : トリ n - ブチルアミン

界面活性剤 1 : FC - 430 (住友 3M 社製)

界面活性剤 2 : KH - 20 (旭硝子社製)

溶剤 1 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤 2 : 乳酸エチル

【0183】

【表 1】

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
重合体 1	5						5								
重合体 2		5							5						
重合体 3			5					5							
重合体 4				5						5					
重合体 5					5										
重合体 6						5									
重合体 7	80	80	80	80	80	80					80				
重合体 8							80					80			
重合体 9								80	80	80			80	80	80
光酸発生剤 1	6	6	6	6	6	6	6	6			6	6	6		
光酸発生剤 2	2	2	2	2	2	2	2	2	6		2	2	2	6	
光酸発生剤 3										2	6			2	6
光酸発生剤 4											2				2
塩基性化合物 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4					0.4				
塩基性化合物 2							0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4
界面活性剤 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					0.2	0.2			
界面活性剤 2							0.2	0.2	0.1	0.1			0.2	0.1	0.1
溶剤 1	650	650	650	650	650	650	870	650	430	870	650	870	650	430	870
溶剤 2	650	650	650	650	650	650	430	650	870	430	650	430	650	870	430

【0184】

得られたレジスト材料を 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過した後、まず、純水に対する接触角、最適露光量 (感度: Eop) 及び限界解像度を求めるため、このレジスト液をフォトマスクブランクモデルとして、表面に CrON (4:5:1) を積層したシリコンウェーハ上へスピンコーティングし、厚さ 0.3 μm に塗布した。次いで、このシリコンウェーハを 110 のホットプレートで 4 分間バークした。

【0185】

上記方法で作製したフォトレジスト膜を形成したウェーハを水平に保ち、フォトレジスト膜上に 50 μL の超純水を滴下して水玉を形成し、接触角計 (協和界面科学株式会社製、FACE CA-X150) を用いて接触角を測定した。結果を表 2 に示す。

【0186】

また、上記方法で作製したフォトレジスト膜を電子線露光装置 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製、HL-800D 加速電圧 50 keV) を用いて露光し、110 で 4 分間バーク (PEB: post exposure bake) を施し、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0187】

得られたレジストパターンより、最適露光量 (感度: Eop) 及び限界解像度を次のように評価した。

【0188】

10

20

30

40

50

まず、試料を割断した後、走査型電子顕微鏡による観察を行い、 $0.40\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量（感度： E_{op} ）とした。 E_{op} における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの限界解像度とした。結果を表2に示す。

【0189】

次に、典型的なArF露光マスク用フォトマスクブランクとして、1辺6インチの合成石英基板上に膜厚26nmのCrN遮光膜（Cr：N=9：1（原子比））、膜厚20nmのCrON反射防止膜（Cr：O：N=4：5：1（原子比））を形成したフォトマスクブランクを用意し、上記レジスト組成物をシグマメルテック社製マスク用レジストコーターにより回転数1500回転/分でスピコートした。その後、ホットプレート上で110 10分間のプリベークを行い、厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0190】

このレジスト膜に対し、上記電子線露光装置を用い、モデルパターンとして面内に同様のパターンが縦7×横7の49点配置されたものを露光した。更に110 で10分間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

【0191】

次に、ここで得られたレジストパターンを上方から走査型電子顕微鏡で観察し、上記49点について、 E_{op} における $0.40\ \mu\text{m}$ に相当するラインアンドスペースパターンの線幅の値の振れ幅（Range）をCD Uniformityの値とした。結果を表2に示す。なお、ここでの E_{op} は、上記フォトマスクブランクモデルとして使用したウェーハで得られたものと差が見られなかった。

【0192】

【表2】

	E_{op} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	限界解像度 [nm]	接触角 [$^\circ$]	CD Uniformity [nm]
実施例1	9.3	105	86.3	7.1
実施例2	9.0	100	87.0	6.9
実施例3	9.2	110	88.8	5.9
実施例4	8.8	120	87.5	7.2
実施例5	8.5	120	87.9	7.3
実施例6	8.6	115	80.1	8.8
実施例7	10.6	90	77.7	10.9
実施例8	9.8	120	78.1	9.9
実施例9	9.6	80	85.3	5.6
実施例10	12.1	100	79.1	8.1
比較例1	9.0	110	76.1	9.8
比較例2	10.3	95	72.7	12.2
比較例3	9.8	120	71.6	10.2
比較例4	10.9	90	71.6	7.7
比較例5	12.1	100	75.5	11.0

【0193】

表2から明らかであるように、（D）成分を加えなかった比較例1に対し、重合体1～6の重合体を（D）成分として添加することによって、中性の水に対する接触角が大きくなることが確認されたが、線幅の面内均一性（CD Uniformity）が何れも向上している。また、（A）成分であるベース樹脂を重合体8や9に変更した場合にも、実施例7と比較例2、実施例8と比較例3をそれぞれ比較すると、接触角が大きくなり、CD Uniformityが向上していることが分かる。また、光酸発生剤の変更は、CD Uniformityに影響を与える可能性があるが、実施例1～8に対して光酸発

生剤を変更した例である実施例の9と比較例4、実施例10と比較例5をそれぞれ比較すると、ここでも接触角が大きくなり、CD Uniformityが向上していることが確認された。

【0194】

即ち、本発明の(D)成分である高分子化合物を含む化学増幅型ポジ型レジスト材料を用いてリソグラフィを行った場合には、(D)成分である高分子化合物を含まないレジストに比べ、感度、限界解像度を維持したまま、(D)成分である高分子化合物の効果で接触角が向上したことにより面内均一性が向上するという結果が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 F 16/14 (2006.01) C 0 8 F 16/14
 C 0 8 F 20/10 (2006.01) C 0 8 F 20/10

(72)発明者 渡邊 聡
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 (72)発明者 武田 隆信
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 (72)発明者 増永 恵一
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 (72)発明者 渡辺 保
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開2006-287236(JP,A)
 特開2002-220416(JP,A)
 特開2004-046098(JP,A)
 特開2007-204385(JP,A)
 特開2003-307850(JP,A)
 特開2006-079048(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 G 0 3 F 1 / 0 0 - 1 / 1 6
 G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2