

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4355725号  
(P4355725)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>601</b>
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H01L</b>	<b>21/30</b>	<b>502R</b>
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>503A</b>

請求項の数 8 (全 107 頁)

(21) 出願番号	特願2006-348203 (P2006-348203)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成18年12月25日(2006.12.25)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-158339 (P2008-158339A)		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7月10日(2008.7.10)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成20年12月24日(2008.12.24)		弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	小林 知洋
			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	大澤 洋一
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポジ型レジスト材料であって、少なくとも、

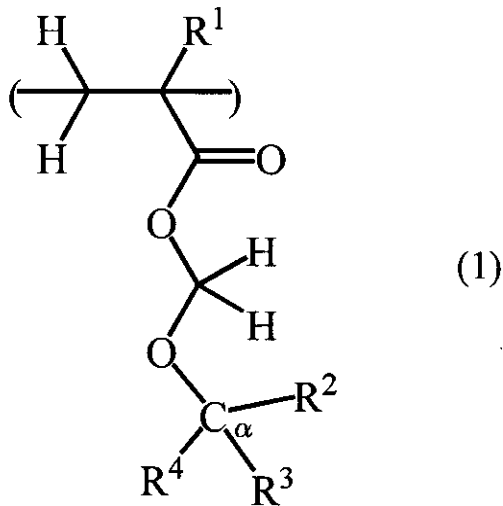
下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)と、

高エネルギー線に感応して下記一般式(8)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤(B)と、

カチオンが下記一般式(3)で示されるスルホニウム、又は下記一般式(4)で示されるアンモニウムであり、かつアニオンが下記一般式(5)~(7)のいずれかで示される構造のオニウム塩(C)、

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

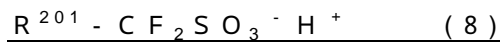
## 【化 1】



10

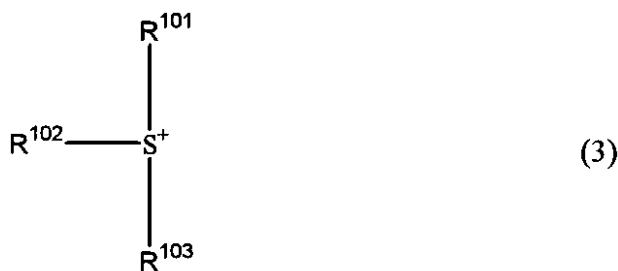
(式中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、又は環状の1価の炭化水素基を示す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち2つ以上が結合して環を形成してもよく、その場合はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価または3価の炭化水素基を示す。 $C_\alpha$ は、 $\alpha$ 位の炭素原子であることを意味する。)

20

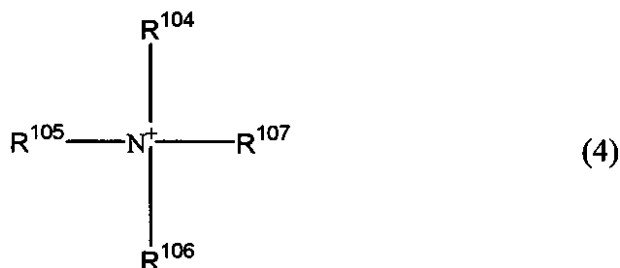


(式中、 $R^{201}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよいが、パーフルオロアルキル基ではない。)

## 【化 2】



30



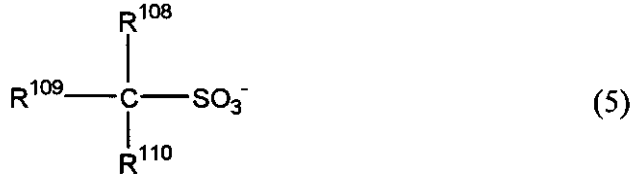
40

(式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ はそれぞれ独立にエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、ア

50

ラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のSと共に環を形成してもよい。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。)

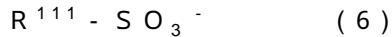
【化3】



10

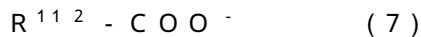
(式中、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はフッ素以外のハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ のうち2つ以上が相互に結合して環を形成してもよい。)

20



(式中、 $R^{111}$ はフッ素置換されていない炭素数1~20のアリール基を示す。該アリール基の水素原子は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよく、また、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

30



(式中、 $R^{112}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【請求項2】

ポジ型レジスト材料であって、少なくとも、

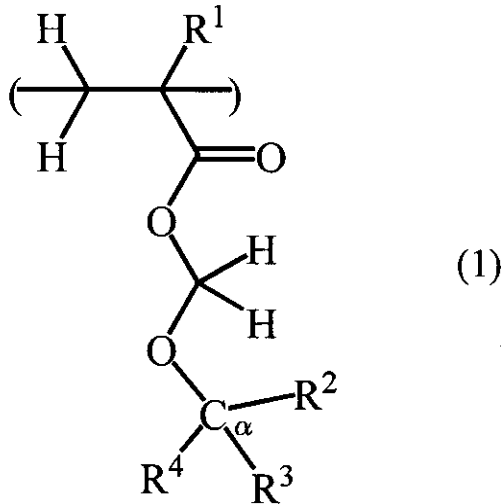
下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)と、

高エネルギー線に感応して下記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤(B)と、

40

カチオンが下記一般式(4)で示されるアンモニウムであり、かつアニオンが下記一般式(5)~(7)のいずれかで示される構造のオニウム塩(C)、  
を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

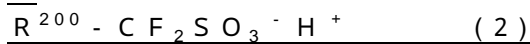
## 【化4】



10

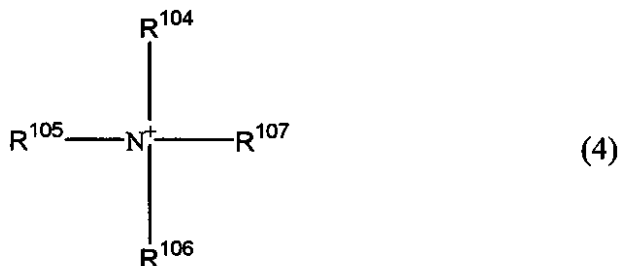
(式中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、又は環状の1価の炭化水素基を示す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち2つ以上が結合して環を形成してもよく、その場合はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価または3価の炭化水素基を示す。 $C_\alpha$ は、 $\alpha$ 位の炭素原子であることを意味する。)

20



(式中、 $R^{200}$ はハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

## 【化5】

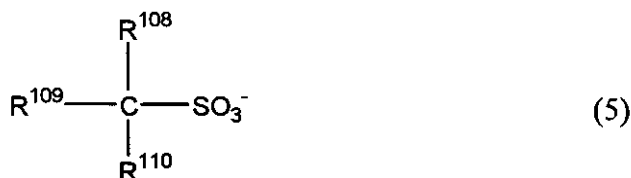


30

(式中、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。)

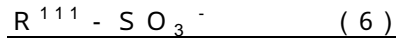
40

## 【化6】



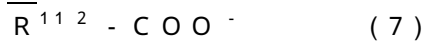
50

(式中、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はフッ素以外のハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されているいてもよい。また、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ のうちの2つ以上が相互に結合して環を形成してもよい。)



(式中、 $R^{111}$ はフッ素置換されていない炭素数1～20のアリール基を示す。該アリール基の水素原子は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されているいてもよく、また、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基で一つ又は複数置換されているいてもよい。)

10

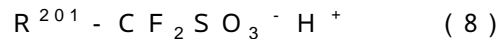


(式中、 $R^{112}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されているいてもよい。)

20

【請求項3】

前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸が下記一般式(8)で示されることを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト材料。



(式中、 $R^{201}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されているいてもよいが、パーフルオロアルキル基ではない。)

30

【請求項4】

前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸が下記一般式(9)で示されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のポジ型レジスト材料。



(式中、 $R^{202}$ は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。)

40

【請求項5】

前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸が下記一般式(10)で示されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のポジ型レジスト材料。



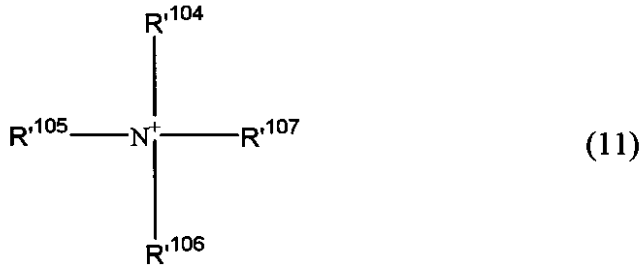
(式中、 $R^{203}$ は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。)

50

## 【請求項 6】

前記オニウム塩 (C) のカチオンが下記一般式 (11) で示される4級アンモニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料。

## 【化 7】



10

(式中、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示す。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち 2 つ以上が相互に結合して式中の N と共に環を形成してもよい。)

## 【請求項 7】

前記樹脂成分 (A) の繰り返し単位を示す一般式 (1) が、

(I) 前記 位の炭素原子である C に結合する 位の炭素原子が存在しない構造

(II) 前記 位の炭素原子である C に結合する 位の炭素原子が存在し、かつ該炭素原子上に水素原子が存在しない構造

20

(III) 前記 位の炭素原子である C を橋頭とする縮合環を有する構造

(IV) 前記 位の炭素原子である C を含む縮合環を有し、かつ該 C に結合する 位の炭素原子のうち、1 個乃至 3 個の炭素原子が該縮合環の橋頭であり、該橋頭でない炭素原子上に水素原子が存在しない構造

のいずれかを取ることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料。

## 【請求項 8】

少なくとも、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、(1) 微細加工技術に適し、解像性に優れ、かつハーフトーンマスク使用時の表面荒れやサイドローブに対する耐性が優れたレジスト材料、及び(2) 該レジスト材料を用いたパターン形成方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

40

## 【0003】

ArF エキシマレーザーリソグラフィーに対応したレジスト材料に求められる特性は、波長 193 nm における透明性、及びドライエッチング耐性であり、この双方を兼ね備え

50

たものとして、2 - エチル - 2 - アダマンチル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基に代表される嵩高い酸分解性保護基を有するポリ(メタ)アクリル酸誘導体をベース樹脂とするレジスト材料が提案された(特許文献1、特許文献2参照)。その後も種々の材料が提案されているが、透明性の高い主鎖と嵩高い三級アルキル基で保護されたカルボン酸部分を有する樹脂を用いるという点においては、ほとんどの場合において共通している。

【0004】

しかしながら、カルボン酸の保護基として一般的に用いられている三級アルキル基は概して反応性が低く、微細な溝や穴を形成するような高い解像性を要求される用途においては、性能が絶対的に不足している。

【0005】

反応性は露光後の熱処理の温度を上げればある程度高めることができるが、その際は酸の拡散が助長され、疎密依存性やマスク忠実性が劣化するため、総合的に見て解像性能を伸長させたことにはならない。解像性能を伸長させることができなければ、微細化された半導体デバイスの製造は不可能である。

【0006】

これら解像性の向上に関し、露光装置からの改善及びレジスト材料からの改善が行われている。

ハーフトーン位相シフトマスクは、遮光部がわずかに光透過能を有し、かつ、透過光の位相が透過部に対して反転するように設計されたマスクである。逆位相の光の干渉によりパターン端部の光強度が低下し、結果として光学コントラストが強調され、解像性が大幅に向上することから、先端リソグラフィにおいて不可欠なツールとなっている。

また光酸発生剤から生じた酸により脱保護されやすい酸不安定基、具体的にはカルボン酸の保護基としてアセタール保護基を用いた材料を用いる事で解像性の向上を行なう事が行なわれている。

【0007】

しかしながら、この材料を上述のハーフトーン位相シフトマスクと組み合わせた場合には遮光部を透過したわずかな光により、非パターン領域のレジストの反応が起こり、表面荒れや隣接パターン間の窪み(サイドローブ)が発現してしまう。これら表面荒れやサイドローブの発現し易さは、マスク透過率や照明条件、さらにはパターンのデザインに依存するが、レジスト材料にも強く依存する。特に高反応性のアセタール保護基の場合は、比較的弱い光の照射でも反応が進行してしまうことから、表面荒れやサイドローブに対する耐性が不足する。

【0008】

このような中で高反応性の酸不安定基でかつ表面荒れやサイドローブ耐性に優れた材料が望まれている。

【0009】

また、塩基性化合物の添加により酸拡散制御を行うことは公知であり(特許文献3参照)、塩基性アンモニウム塩類を添加することも行われている(特許文献4参照)。この塩基性アンモニウム塩は実際にはレジスト溶剤のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートや乳酸エチルと反応しそれぞれ酢酸塩、乳酸塩を形成しているものと思われる。しかしながら、添加する水酸化テトラメチルアンモニウムなどは水溶液あるいはメタノール溶液の為、そのまま添加した場合、不要な水、アルコールなどを生じ好ましくなく、除去する場合には濃縮による低沸点物の除去と言った煩雑な工程が必要となる。

【0010】

特許文献5には、位がフッ素で置換されたアルカンスルホン酸を発生する化合物とフッ素化されていないアルカンスルホン酸オニウム塩を併用することにより疎密依存性、特にラインアンドスペースの疎密依存性の小さいレジスト材料が提案されている。この効果の詳細については記載がないが、露光により生じたフッ素含有スルホン酸がフッ素化されていないアルカンスルホン酸オニウム塩と反応する事により、フッ素化されていないアルカンスルホン酸とフッ素含有スルホン酸オニウムに塩交換され、強酸(フッ素含有スルホン

10

20

30

40

50

酸)が弱酸(フッ素化されていないアルカンスルホン酸)に置き換わる事に依存すると推定される。しかしながら用いる高分子化合物などの酸不安定基の種類によっては交換後の弱酸によっても酸分解反応が進行することや、逆に脱保護抑制能が過度に作用し、解像性不足を招く場合がある。

【0011】

以上の事情により、高反応性と微弱光での反応抑制能を両立し、高解像かつハーフトーン位相シフトマスク使用下での表面荒れやサイドローブに対する耐性の優れたレジスト材料の開発が望まれている。

【0012】

【特許文献1】特開平9-73173号公報

10

【特許文献2】特開平9-90637号公報

【特許文献3】特開平5-249662号公報

【特許文献4】特開平6-242605号公報

【特許文献5】特開2003-5376号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、ArFエキシマレーザー光等の高エネルギー線を光源としたフォトリソグラフィにおいて、解像性を大きく改善し、かつハーフトーンマスク使用時の表面荒れやサイドローブに対する耐性が優れたレジスト材料、及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、

ポジ型レジスト材料であって、少なくとも、

下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)と、

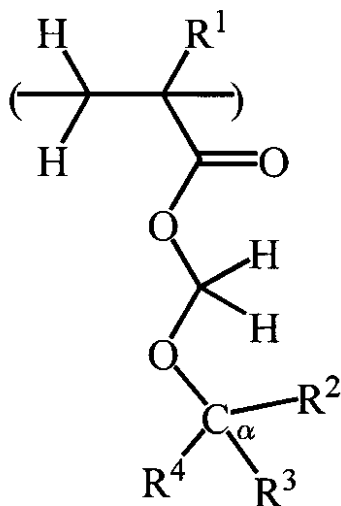
高エネルギー線に感応して下記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤(B)と、

カチオンが下記一般式(3)で示されるスルホニウム、又は下記一般式(4)で示されるアンモニウムであり、かつアニオンが下記一般式(5)~(7)のいずれかで示される構造のオニウム塩(C)、

30

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料を提供する。

【化5】



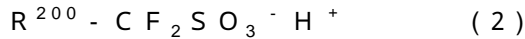
40

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、またはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分

50

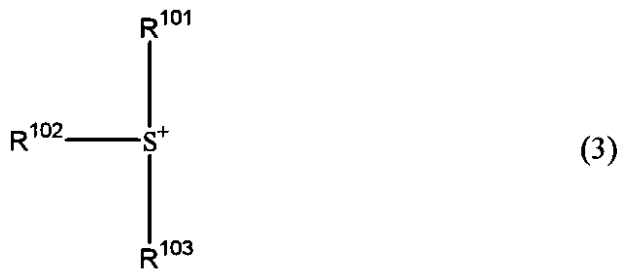


岐状、又は環状の1価の炭化水素基を示す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち2つ以上が結合して環を形成してもよく、その場合はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価または3価の炭化水素基を示す。C は、 $\alpha$ 位の炭素原子であることを意味する。)



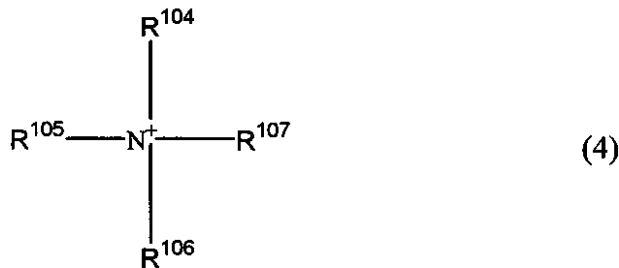
(式中、 $R^{200}$ はハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【化6】



10

20

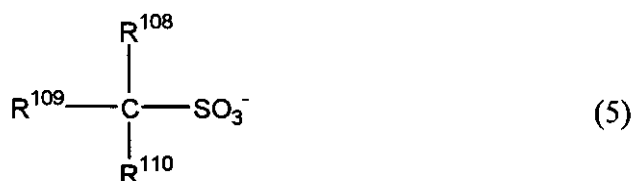


30

(式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ はそれぞれ独立にエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のSと共に環を形成してもよい。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。)

40

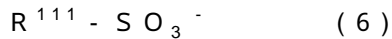
【化7】



(式中、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はフッ素以外のハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状

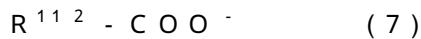
50

、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ のうちの2つ以上が相互に結合して環を形成してもよい。)



(式中、 $R^{111}$ は炭素数1~20のアリール基を示す。該アリール基の水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよく、また、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

10



(式中、 $R^{112}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

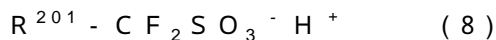
#### 【0015】

このような本発明のレジスト材料においては、それぞれ特定の構造を有する樹脂成分(A)、光酸発生剤(B)、オニウム塩(C)を組み合わせたことで、樹脂成分(A)のアセタール保護基に特有の過度な脱保護反応が抑制される。すなわち本発明のレジスト材料は、適度な脱保護抑制能を示し、解像性を維持しながら、微少露光量域の溶解、即ち、ハーフトーン位相シフトマスク使用時の表面荒れやサイドローブ耐性を改善することが出来る。したがって、このレジスト材料を用いることで、極めて高精度な微細加工を行うことができる。

20

#### 【0016】

この場合、前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸が下記一般式(8)で示されることが好ましい。



30

(式中、 $R^{201}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよいが、パーフルオロアルキル基ではない。)

#### 【0017】

このように、前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸がパーフルオロアルカンスルホン酸でなければ、環境に対する負荷が小さいため好ましい。

#### 【0018】

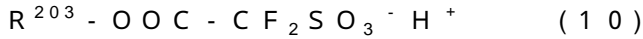
また、前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸が下記一般式(9)で示されること、あるいは、下記一般式(10)で示されることが好ましい。

40



(式中、 $R^{202}$ は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。)

50



(式中、 $R^{203}$ は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換された、又は非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。)

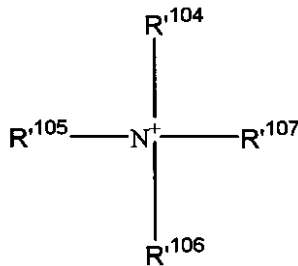
【0019】

このように前記光酸発生剤(B)が発生するスルホン酸がエステル基を含むものであれば、ARF液浸露光の際の水への溶出も抑えることができるのみならず、ウエハー上に残る水の影響も少なく、欠陥も抑えることができる。また、デバイス作製後のレジスト廃液処理の際にはエステル部位がアルカリ加水分解されるため、より低分子量の低蓄積性の化合物へと変換が可能であるし、燃焼による廃棄の際もフッ素置換率が低いため、燃焼性が高い。

【0020】

また、前記オニウム塩(C)のカチオンが下記一般式(11)で示される4級アンモニウムであることが好ましい。

【化8】



(11)

(式中、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示す。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。)

【0021】

このように前記オニウム塩(C)のカチオンが一般式(11)に示す4級アンモニウムであれば、窒素原子上に水素原子が存在しないため、他の強塩基性の含窒素有機化合物の共存下においてもプロトン移動が起らず、長期の保存安定性に優れる。

【0022】

また、前記樹脂成分(A)の繰り返し単位を示す一般式(1)が、

- (I) 前記 位の炭素原子であるC に結合する 位の炭素原子が存在しない構造  
 (II) 前記 位の炭素原子であるC に結合する 位の炭素原子が存在し、かつ該炭素原子上に水素原子が存在しない構造  
 (III) 前記 位の炭素原子であるC を橋頭とする縮合環を有する構造  
 (IV) 前記 位の炭素原子であるC を含む縮合環を有し、かつ該C に結合する 位の炭素原子のうち、1個乃至3個の炭素原子が該縮合環の橋頭であり、該橋頭でない炭素原子上に水素原子が存在しない構造  
 のいずれかを取ることが好ましい。

【0023】

前記樹脂成分(A)の繰り返し単位を示す一般式(1)が、上記(I)～(IV)のいずれかの構造を取るものであれば、脱離反応によるカルボン酸部分の脱保護がほとんど起きない。したがって、過度に脱保護が進む恐れが少なく、このような樹脂成分(A)を含むポジ型レジスト材料を用いれば、より高い解像性能と優れた疎密依存性、マスク忠実性を実現することができる。

【0024】

また、本発明は少なくとも、上記いずれかに記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布

10

20

30

40

50

する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0025】

もちろん、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてもよいことは言うまでもない。

【発明の効果】

【0026】

以上説明したように、本発明のレジスト材料は、それぞれ特定の構造を有する樹脂成分(A)、光酸発生剤(B)、オニウム塩(C)を組み合わせたものであり、それによって、微細加工、特にArFリソグラフィにおいて極めて高い解像性を示し、かつハーフトーン位相シフトマスク使用下での表面荒れやサイドローブに対する耐性に優れる。したがって、このレジスト材料を用いれば、極めて高精度な微細加工を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

上述したように、従来のレジスト材料には、反応性が不足していたり、表面荒れやサイドローブを発現する等の問題があった。

【0028】

本発明者はこの問題に対し鋭意検討を重ねた結果、特定のアセタール保護基で保護されたカルボン酸部分を有する高分子化合物と、特定の構造を有する光酸発生剤と特定の構造を有するオニウム塩を組み合わせたものであるポジ型レジスト材料が、極めて高い解像性能を有し、かつハーフトーン位相シフトマスク使用下での表面荒れやサイドローブに対する耐性に優れたものであり、精密な微細加工、特に溝や穴のパターンの形成に極めて有用なレジスト材料であることを知見するに至った。

【0029】

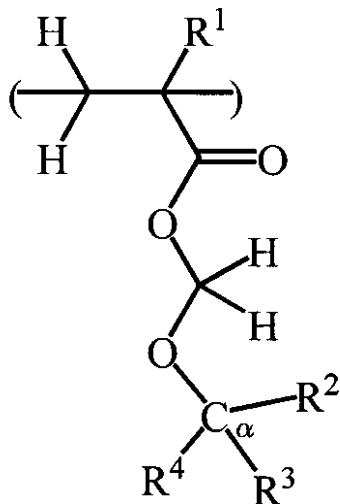
すなわち、本発明のポジ型レジスト材料は、少なくとも、

下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)と、

高エネルギー線に感応して下記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤(B)と、

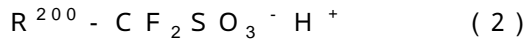
カチオンが下記一般式(3)で示されるスルホニウム、又は下記一般式(4)で示されるアンモニウムであり、かつアニオンが下記一般式(5)~(7)のいずれかで示される構造のオニウム塩(C)、  
を含有することを特徴とする。

【化9】



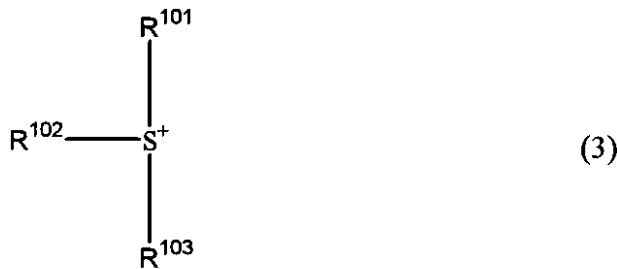
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は

それぞれ独立に水素原子、またはヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、又は環状の 1 価の炭化水素基を示す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  のうちの 2 つ以上が結合して環を形成してもよく、その場合はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価または 3 価の炭化水素基を示す。C は、位の炭素原子であることを意味する。)



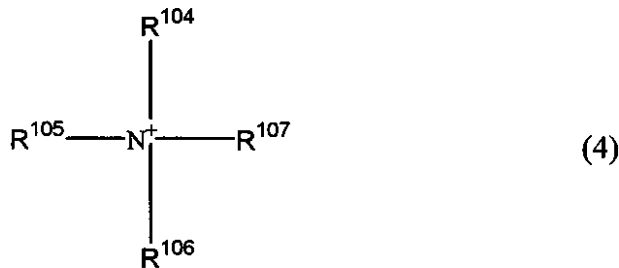
(式中、 $R^{200}$  はハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数 1 ~ 23 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【化 10】



10

20

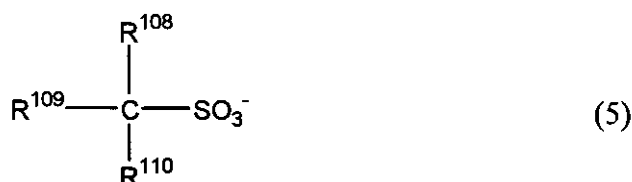


30

(式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  はそれぞれ独立にエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  のうちの 2 つ以上が相互に結合して式中の S と共に環を形成してもよい。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  はそれぞれ独立に水素原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  のうちの 2 つ以上が相互に結合して式中の N と共に環を形成してもよい。)

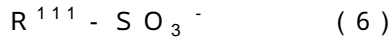
40

【化 11】

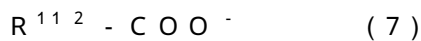


50

(式中、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はフッ素以外のハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ のうち2つ以上が相互に結合して環を形成してもよい。)



(式中、 $R^{111}$ は炭素数1～20のアリール基を示す。該アリール基の水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよく、また、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基で一つ又は複数置換されていてもよい。)



(式中、 $R^{112}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【0030】

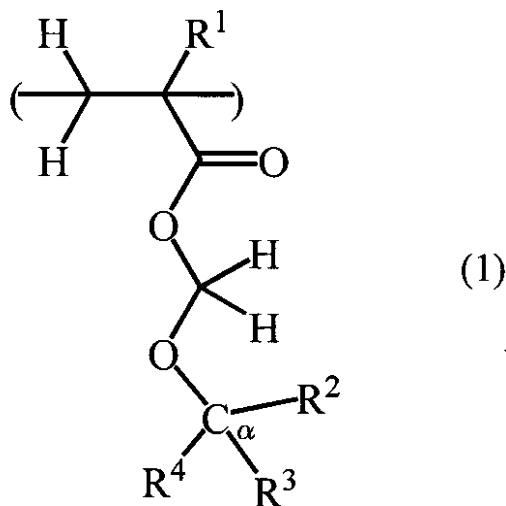
以下、上記本発明のレジスト材料について詳述する。

なお、以下の説明中、化学式で表される構造によっては不斉炭素が存在し、エナンチオ異性体(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)が存在し得るものがあるが、その場合は一つの式でそれらの異性体を代表して表す。それらの異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

【0031】

本発明のレジスト材料は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)を含有する。前記繰り返し単位は、酸の作用により分解するアセタール保護基で保護されたカルボン酸部分を有する。

【化12】



【0032】

この一般式(1)において、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、又は環状の1価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基

、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が-OH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、CO<sub>2</sub>H等の官能基に置換された基を例示することができる。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は互いに同一でも異なってもよい。また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうちの2つ又は3つが結合して環を形成してもよく、その場合は結合した2つ又は3つでヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の二価又は三価の炭化水素基を示し、具体的には上記例示の基から水素原子を1個又は2個除いた二価又は三価の基を例示することができる。

10

C は、位の炭素原子であることを意味する。

【0033】

この場合、前記樹脂成分(A)の繰り返し単位を示す一般式(1)が、下記構造(I)~(IV)のいずれかを取ることが好ましい。

- (I) 前記位の炭素原子であるCに結合する位の炭素原子が存在しない構造  
 (II) 前記位の炭素原子であるCに結合する位の炭素原子が存在し、かつ該炭素原子上に水素原子が存在しない構造  
 (III) 前記位の炭素原子であるCを橋頭とする縮合環を有する構造  
 (IV) 前記位の炭素原子であるCを含む縮合環を有し、かつ該Cに結合する位の炭素原子のうち、1個乃至3個の炭素原子が該縮合環の橋頭であり、該橋頭でない炭素原子上に水素原子が存在しない構造

20

【0034】

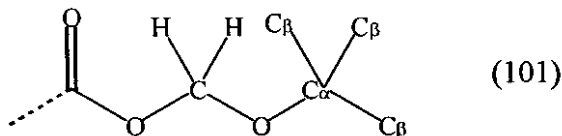
このように前記樹脂成分(A)の繰り返し単位を示す一般式(1)が、上記構造(I)~(IV)のいずれかを取る場合は、一般式(1)のカルボン酸部分の-脱離による脱保護がほとんど起きない。したがって、過度に脱保護が進む恐れが少なく、このような樹脂成分(A)を含むポジ型レジスト材料を用いれば、より高い解像性能と優れた疎密依存性、マスク忠実性を実現することができる。

【0035】

なお、位の炭素原子(以下、Cとする)とは、位の炭素原子(以下、Cとする)に直接結合する1個乃至3個の炭素原子を指す。Cが3個存在する場合のCとCの関係を下記式(101)に示す。式(101)は、Cが3個存在する場合の上記一般式(1)におけるカルボン酸部分以下を示したものである。

30

【化13】



40

(式中、破線は一般式(1)の主鎖への結合箇所を表す。)

【0036】

上記Cに結合する水素原子をH、上記Cに結合する水素原子をHと以下で呼称する。

上記C上に水素原子(H)が存在する場合、下記式(X1)に示す機構により、一般式(1)のカルボン酸部分の脱保護が-脱離反応により進行し、カルボン酸と対応するオレフィン化合物を生成する。この-脱離反応は、原理的には酸触媒の存在のみで反応が進行するため、基質である保護化カルボン酸が存在する限り反応が起こり続ける。

【0037】

しかし、一般式(1)が上述の構造(I)Cが存在しない構造か、又は、(II)C

50

上に水素原子（H）が存在しない構造をとることにより、中間体と考えられるカルボカチオンの炭素骨格の転移等によりHが存在する構造に変化しない限り、脱保護は - 脱離反応によって進むことはないと考えられる。

【0038】

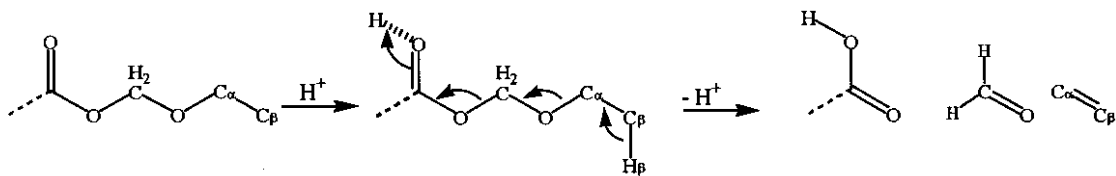
なお、レジスト系内に求核剤（Nucleophile）が存在する場合には分解反応が進行すると考えられ、例えば求核剤として水やアルコールを例として示すと、下記式（X2）に示す機構による分解が考えられる。（X2）の反応は水やアルコールといった求核剤の共存により進行するため、酸触媒が潤沢に存在したとしても、その反応は求核剤の存在量を超えて進行することはない。従って、求核剤の限られた共存量が適度に反応の広がりを抑制するために極端な化学増幅が起こらない、即ち、疎密依存性やマスク忠実性といった要求特性に極めて優れた性能を発揮すると考えられるのである。

10

【0039】

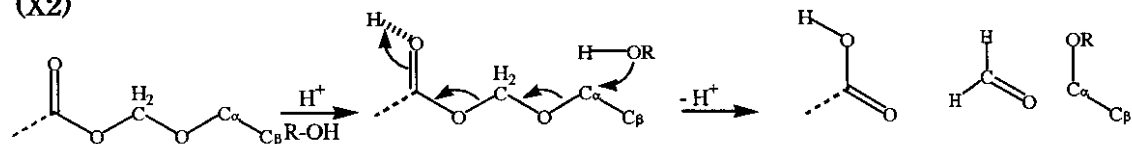
【化14】

(X1)



20

(X2)



30

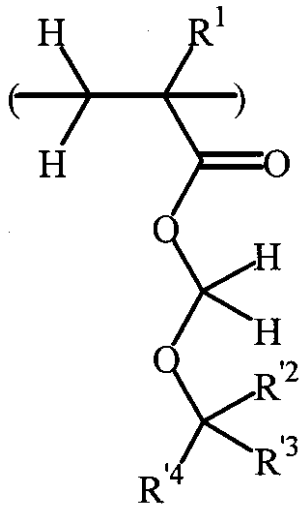
（式中、破線は繰り返し単位の主鎖への結合箇所を表す。Rは水素原子又は一価の置換基を示す。）

【0040】

上記構造(I)または(II)を取る本発明の繰り返し単位は、下記一般式（1-1）で示すことができる。



## 【化15】



(1-1)

10

## 【0041】

20

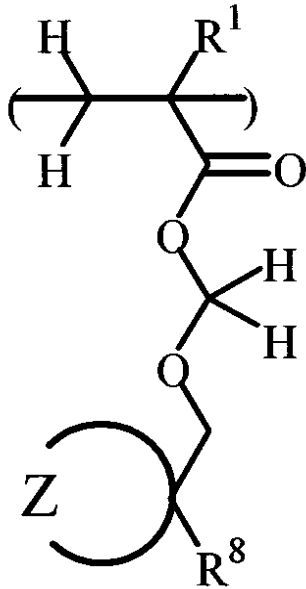
一般式(1-1)中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R'^2$ 、 $R'^3$ 、 $R'^4$ はそれぞれ独立に水素原子又は $CR^5R^6R^7$ を示す。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ はそれぞれ独立にヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が-OH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、CO<sub>2</sub>H等の官能基に置換された基を例示することができる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は互いに同一でも異なってもよい。また、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ のうち2つ又は3つが結合して環を形成してもよく、その場合は結合した2つ又は3つでヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の二価又は三価の炭化水素基を示し、具体的には上記例示の基から水素原子を1個又は2個除いた二価又は三価の基を例示することができる。

30

## 【0042】

上記構造(I)または(II)を取る本発明の繰り返し単位は、より好ましくは下記一般式(1-2)で示すことができる。

【化 1 6】



10

(1-2)

20

【0043】

一般式(1-2)中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。  
 $R^8$ はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が-OH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、CO<sub>2</sub>H等の官能基に置換された基を例示することができる。  
 Zは結合する炭素原子と共に炭素数3~20の脂環構造を形成する二価の炭化水素基を示し、形成する環として具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、ビスシクロ[2.2.2]オクタン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、及びこれらの環上の任意の水素原子がアルキル基等に置換されたものを例示することができる。

30

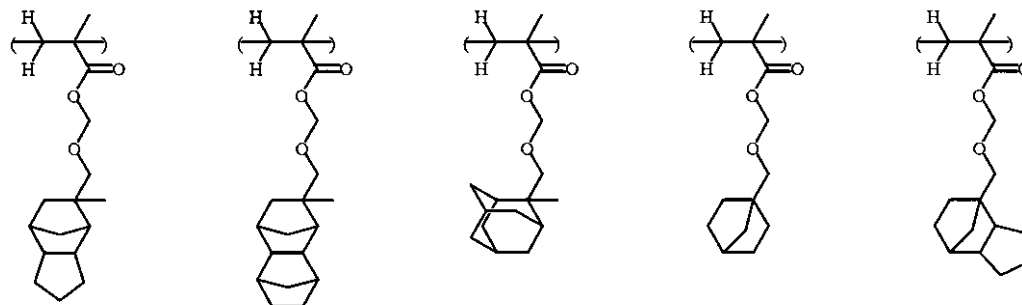
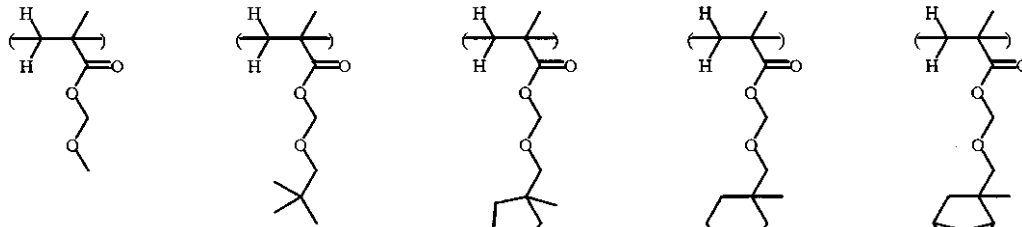
【0044】

上記一般式(1-1)及び(1-2)で示される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

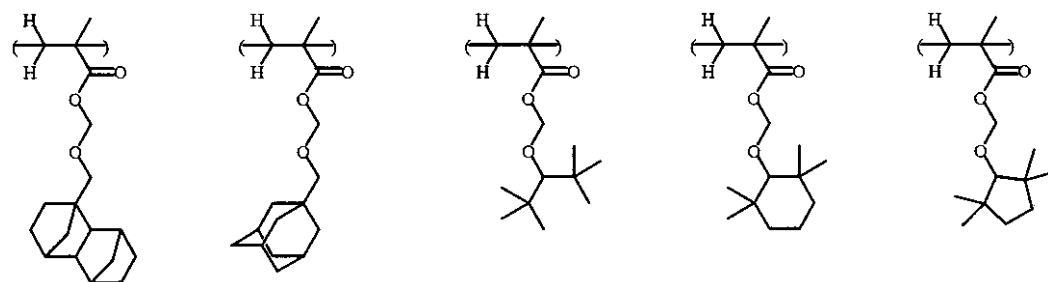
【0045】

40

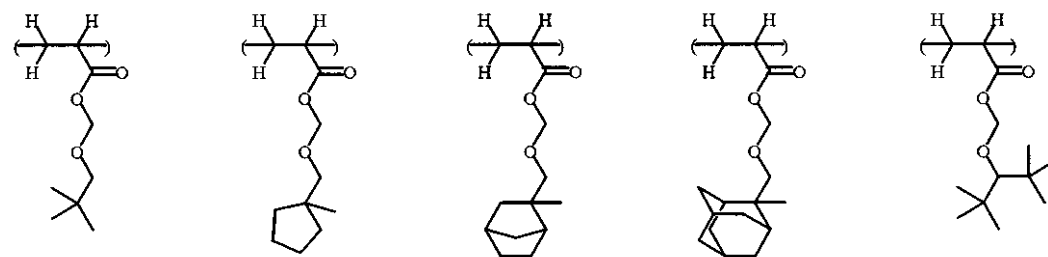
## 【化17】



10



20



30

## 【0046】

また、上述したように、前記樹脂成分(A)の繰り返し単位を示す一般式(1)の取る好ましい構造としては、ほかに以下の(III)(IV)がある。

(III) 前記 位の炭素原子であるC を橋頭とする縮合環を有する構造

40

(IV) 前記 位の炭素原子であるC を含む縮合環を有し、かつ該C に結合する 位の炭素原子のうち、1個乃至3個の炭素原子が該縮合環の橋頭であり、該橋頭でない炭素原子上に水素原子が存在しない構造

## 【0047】

上記構造(III)の場合、下記式(X3)に示すように、平面式上ではC 上の水素原子が脱離できるように見えるが、転移等により炭素骨格が変化しない限り、実際には立体的要因により橋頭位に二重結合を入れることができず、-脱離反応に依る脱保護が起こりえない。

## 【0048】

上記構造(IV)の場合も同様であり、下記式(X4)に示すように、C 上の水素原子

50

が脱離することはなく、 $\beta$ -脱離反応に依る脱保護は起こらない。

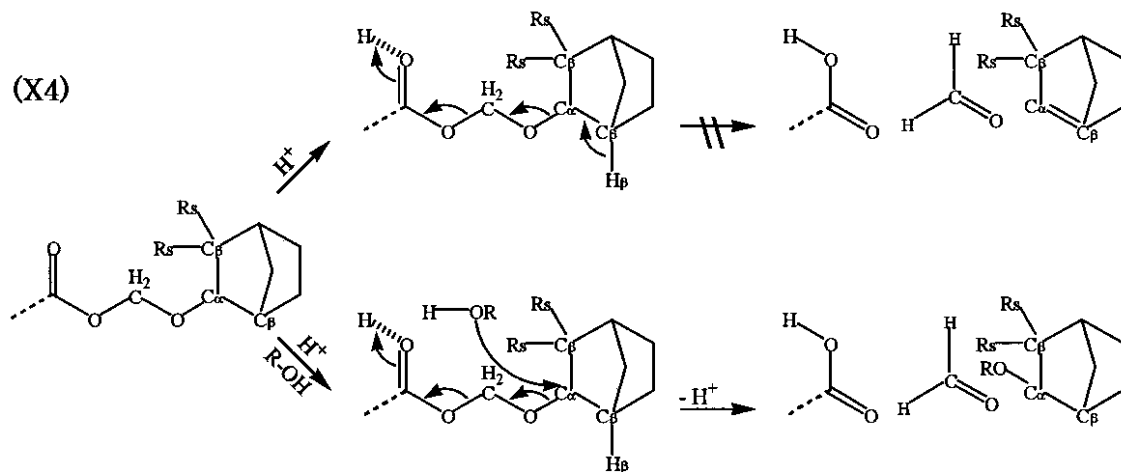
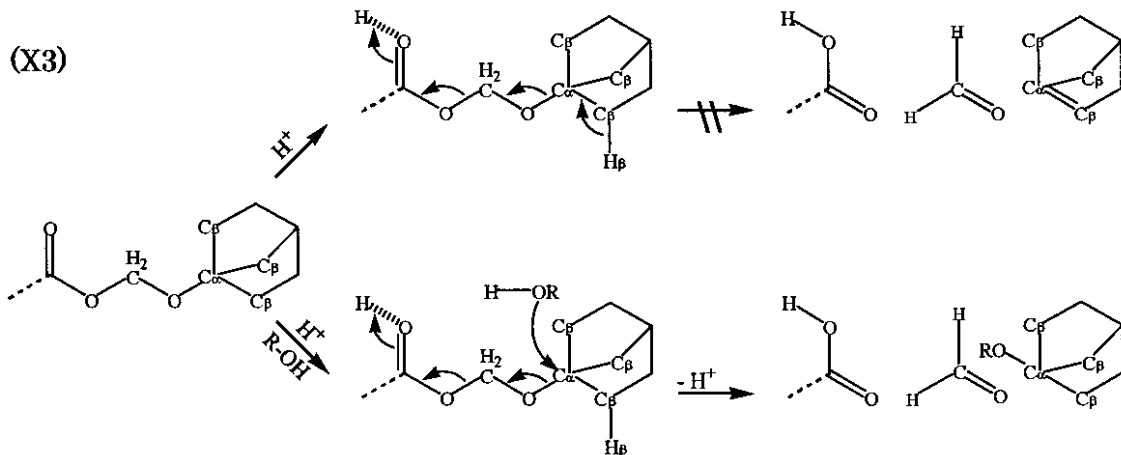
なお、上記構造(III)、(IV)のいずれの場合も脱保護は求核剤の共存により進行し、高反応性であるために反応自体は迅速に進むもののそれが無秩序に広がることはない。したがって、このような構造を有する樹脂成分をレジスト材料に用いれば、高い解像性能と優れた疎密依存性、マスク忠実性を実現するものとなる。

【0049】

なお、下記式において、上記構造(III)、(IV)の縮合環としてノルボルナン(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン)を例示したが、その他の好ましい縮合環としては、ビシクロ[2.2.2]オクタン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン等が例示できる。

【0050】

【化18】



(式中、破線は繰り返し単位の主鎖への結合箇所を表す。Rは水素原子又は一価の置換基を示す。R<sub>s</sub>は一価の置換基を示す。)

【0051】

上記構造(IV)を取る本発明の繰り返し単位は、好ましくは下記一般式(1-3)で示すことができる。

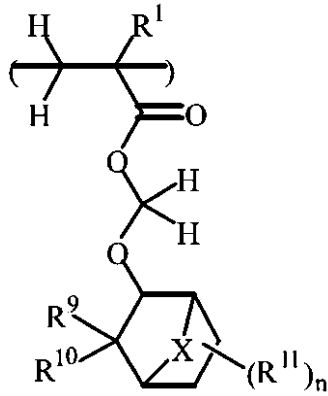
10

20

30

40

## 【化 19】



10

## (1-3)

## 【0052】

一般式(1-3)中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立にヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基や、任意の水素原子が-OH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、CO<sub>2</sub>H等の官能基に置換された基を例示することができる。n個のR<sup>11</sup>は環上のどの位置に結合してもよい。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>のうちの2つが、又は任意の2個のR<sup>11</sup>が結合して環を形成してもよく、その場合は結合した2つでヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の二価の炭化水素基を示し、具体的にはR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>の二価の場合に例示したものと同様のものが挙げられる。Xは-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-O-、又は-S-を示す。nは0~4の整数である。

20

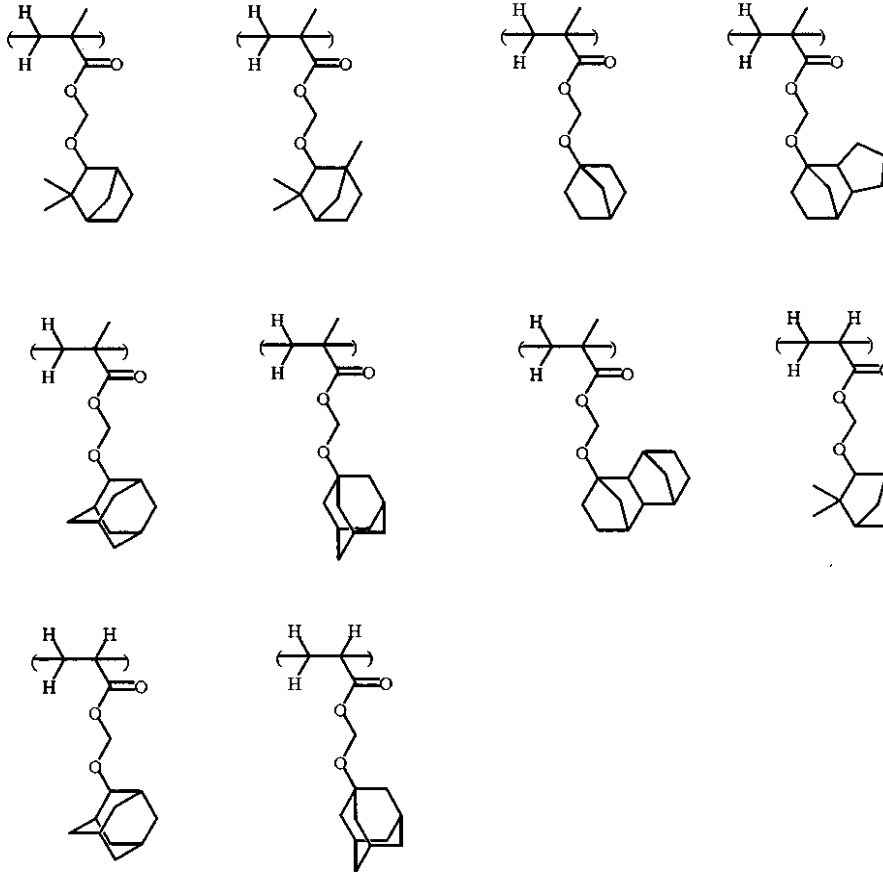
30

## 【0053】

上記一般式(1-3)で示される繰り返し単位を含む、上記構造(III)または(IV)を取る本発明の繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0054】

## 【化 2 0】



10

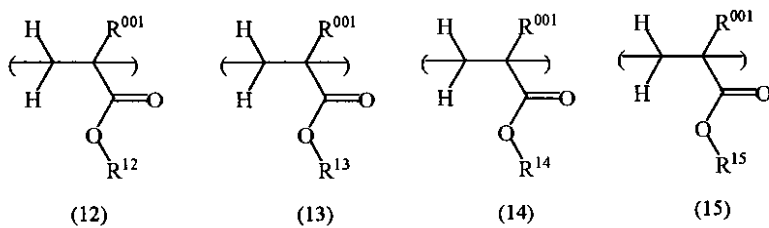
20

## 【 0 0 5 5】

本発明の樹脂成分(A)は、上記一般式(1)で示される繰り返し単位の他に、下記一般式(12)、(13)、(14)及び(15)から選ばれる1種以上を繰り返し単位を含んでもよい。

## 【 0 0 5 6】

## 【化 2 1】



30

## 【 0 0 5 7】

式中、R<sup>001</sup>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。

R<sup>12</sup>は水素原子、又は炭素数1～15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する一価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル、[2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシ-1-(トリフルオロメチル)エチル]シクロヘキシル、ビス[2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシ-1-(トリフルオロメチル)エチル]シクロヘキシル等が例示できる。

40

50

## 【 0 0 5 8 】

R<sup>L13</sup>は炭素数 3 ~ 15 の -CO<sub>2</sub>- 部分構造を含有する一価の炭化水素基を示し、具体的には 2 - オキソオキソラン - 3 - イル、4 , 4 - ジメチル - 2 - オキソオキソラン - 3 - イル、4 - メチル - 2 - オキソオキサソ - 4 - イル、2 - オキソ - 1 , 3 - ジオキサソラン - 4 - イルメチル、5 - メチル - 2 - オキソオキソラン - 5 - イル等を例示できる。

## 【 0 0 5 9 】

R<sup>L14</sup>は炭素数 7 ~ 15 の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ [ 3 . 3 . 1 ] ノニル、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

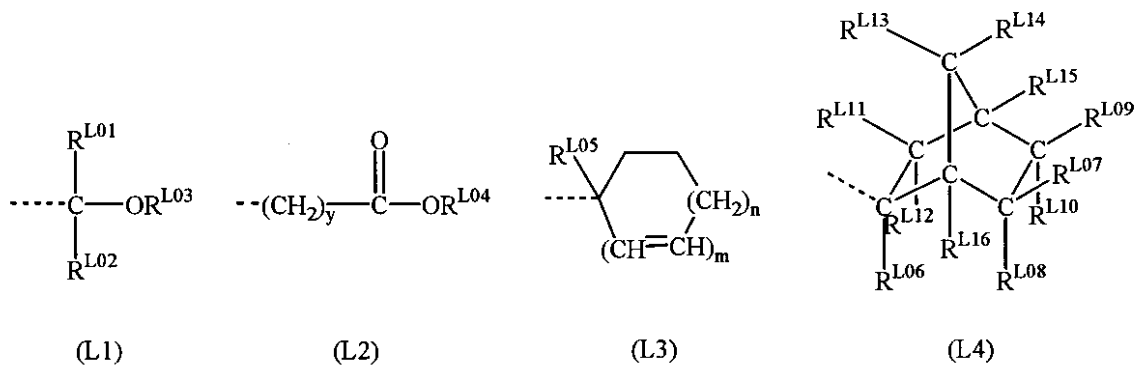
10

## 【 0 0 6 0 】

R<sup>L15</sup>は酸不安定基を示す。酸不安定基としては、種々用いることができ、後述する光酸発生剤から発生する酸によって脱保護される基であり、従来からレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料において使用される公知のいずれの酸不安定基であってもよいが、具体的には下記一般式 ( L 1 ) ~ ( L 4 ) で示される基、炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 1 】

## 【 化 2 2 】



20

30

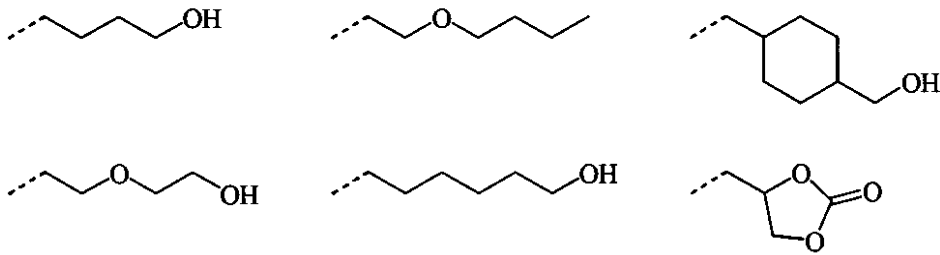
## 【 0 0 6 2 】

ここで、破線は結合手を示す。式中、R<sup>L01</sup>、R<sup>L02</sup>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、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、アダマンチル基等が例示できる。R<sup>L03</sup>は炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができる。具体的には、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上記 R<sup>L01</sup>、R<sup>L02</sup>と同様のものが例示でき、置換アルキル基としては下記の基等が例示できる。

40

## 【 0 0 6 3 】

## 【化 2 3】



## 【 0 0 6 4】

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

## 【 0 0 6 5】

$R^{L04}$ は炭素数4～20、好ましくは炭素数4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル)プロパン-2-イル基、2-(テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が例示できる。yは0～6の整数である。

## 【 0 0 6 6】

$R^{L05}$ は炭素数1～10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、置換されていてもよいアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの、又はこれらのメチレン基の一部が酸素原子又は硫黄原子に置換されたもの等が例示でき、置換されていてもよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。式(L3)において、mは0又は1、nは0, 1, 2, 3のいずれかであり、 $2m + n = 2$ 又は3を満足する数である。

## 【 0 0 6 7】

$R^{L06}$ は炭素数1～10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基

10

20

30

40

50



又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には  $R^{L05}$  と同様のもの等が例示できる。  $R^{L07} \sim R^{L16}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。  $R^{L07} \sim R^{L16}$  は互いに結合して環を形成していてもよく（例えば、 $R^{L07}$  と  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  と  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  と  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  と  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  と  $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  と  $R^{L14}$  等）、その場合には炭素数 1 ~ 15 の二価の炭化水素基を示し、具体的には上記一価の炭化水素基で例示したもから水素原子を 1 個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$  は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 $R^{L07}$  と  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  と  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  と  $R^{L15}$  等）。

10

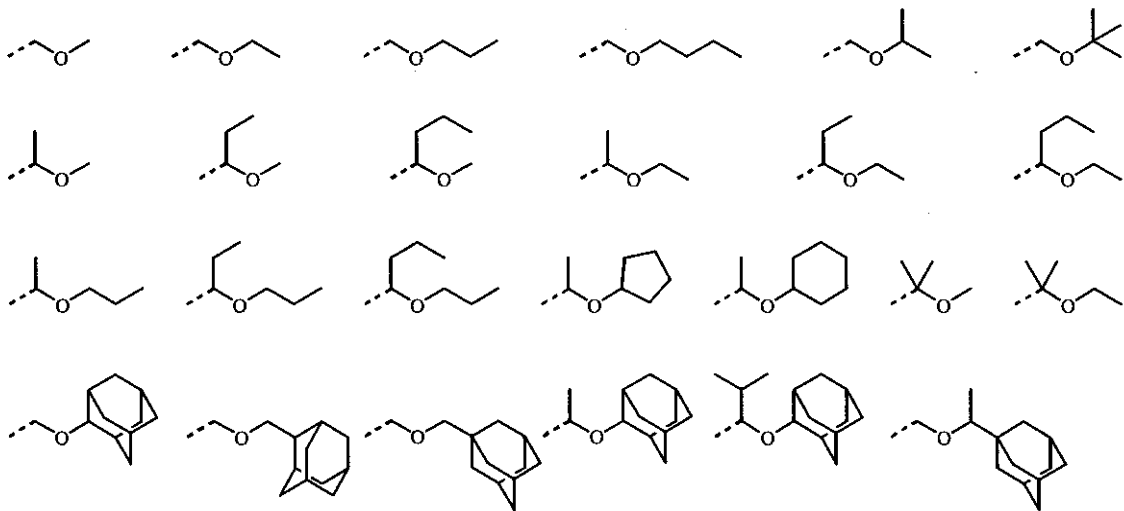
## 【0068】

上記式 (L1) で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

## 【0069】

## 【化24】

20



30

## 【0070】

上記式 (L1) で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

40

## 【0071】

上記式 (L2) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

50

## 【 0 0 7 2 】

上記式 ( L 3 ) 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 - s e c - ブチルシクロペンチル、1 - シクロヘキシルシクロペンチル、1 - ( 4 - メトキシブチル ) シクロペンチル、1 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - イル ) シクロペンチル、1 - ( 7 - オキサビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - イル ) シクロペンチル、1 - メチルシクロヘキシル、1 - エチルシクロヘキシル、1 - メチル - 2 - シクロペンテニル、1 - エチル - 2 - シクロペンテニル、1 - メチル - 2 - シクロヘキセニル、1 - エチル - 2 - シクロヘキセニル等が例示できる。

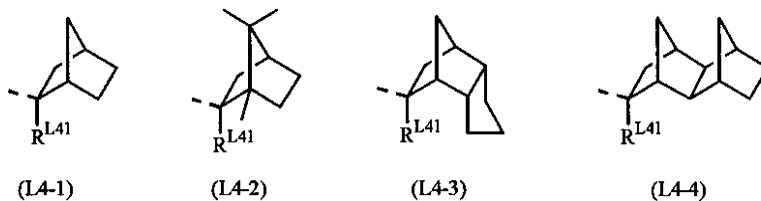
10

## 【 0 0 7 3 】

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

## 【 0 0 7 4 】

## 【 化 2 5 】



20

## 【 0 0 7 5 】

前記一般式 ( L 4 - 1 ) ~ ( L 4 - 4 ) 中、破線は結合位置及び結合方向を示す。R<sup>L4</sup>はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、t e r t - アミル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

## 【 0 0 7 6 】

前記一般式 ( L 4 - 1 ) ~ ( L 4 - 4 ) には、エナンチオ異性体 ( e n a n t i o m e r ) やジアステレオ異性体 ( d i a s t e r e o m e r ) が存在しえるが、前記一般式 ( L 4 - 1 ) ~ ( L 4 - 4 ) は、これらの立体異性体の全てを代表して表す。これらの立体異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

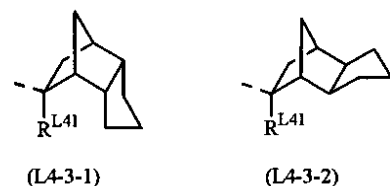
30

## 【 0 0 7 7 】

例えば、前記一般式 ( L 4 - 3 ) は下記一般式 ( L 4 - 3 - 1 )、( L 4 - 3 - 2 ) で示される基から選ばれる 1 種又は 2 種の混合物を代表して表すものとする。

## 【 0 0 7 8 】

## 【 化 2 6 】



40

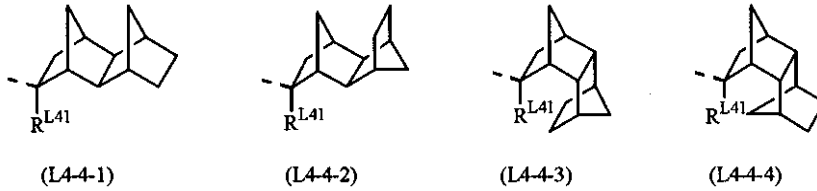
( 式中、R<sup>L41</sup>は前述と同様である )

## 【 0 0 7 9 】

また、上記一般式 ( L 4 - 4 ) は下記一般式 ( L 4 - 4 - 1 ) ~ ( L 4 - 4 - 4 ) で示される基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物を代表して表すものとする。

## 【 0 0 8 0 】

## 【化27】



(式中、 $R^{L41}$ は前述と同様である)

## 【0081】

上記一般式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)は、それらのエナンチオ異性体及びエナンチオ異性体混合物をも代表して示すものとする。

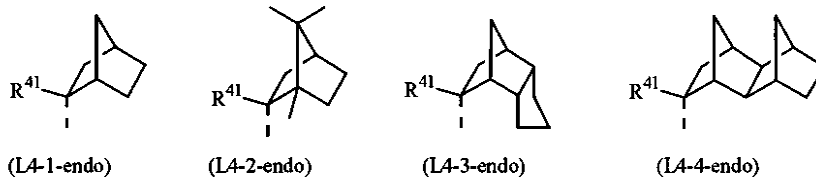
10

なお、式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向がそれぞれビシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される(特開2000-336121号公報参照)。これらビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する三級exo-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記一般式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)で示されるendo-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

20

## 【0082】

## 【化28】



(式中、 $R^{41}$ は前述の $R^{L41}$ と同様である)

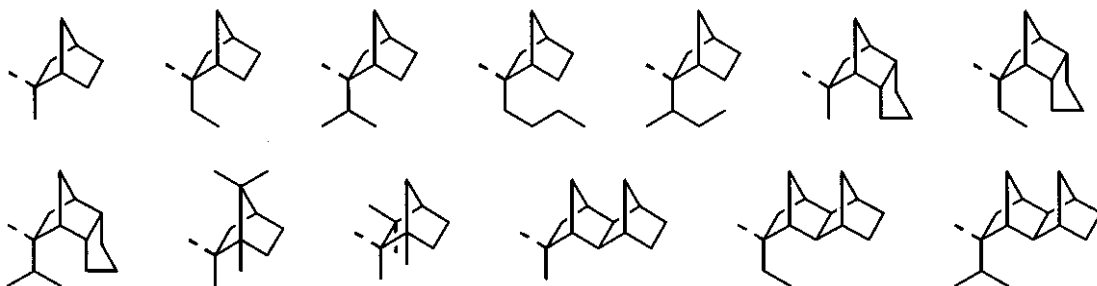
30

## 【0083】

上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

## 【0084】

## 【化29】



40

## 【0085】

また、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、具体的には $R^{L04}$ で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

## 【0086】

上記一般式(12)、(13)、(14)及び(15)から選ばれる繰り返し単位について、各繰り返し単位は、2種類以上を同時に導入してもよい。各繰り返し単位として複

50

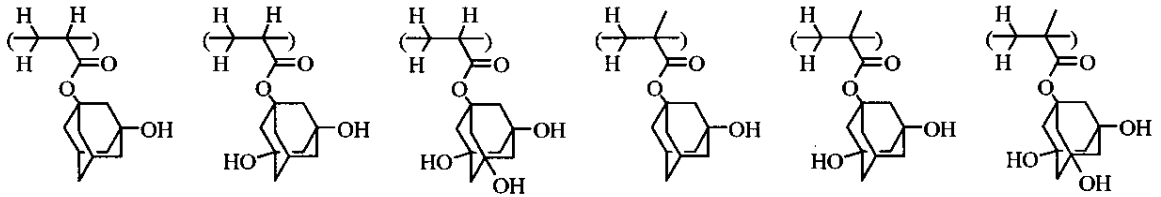
数の単位を用いることにより、レジスト材料とした際の性能を調整することができる。

【 0 0 8 7 】

上記一般式(12)で示される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

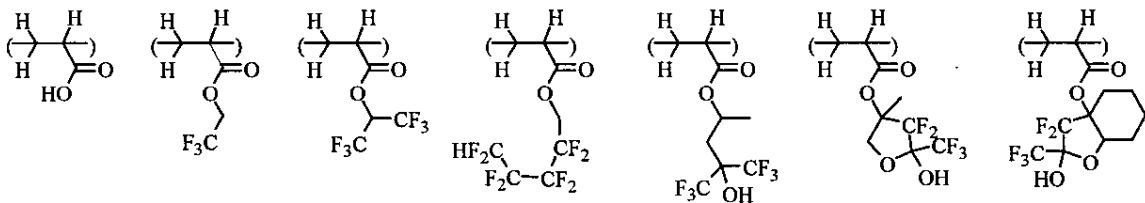
【 化 3 0 】



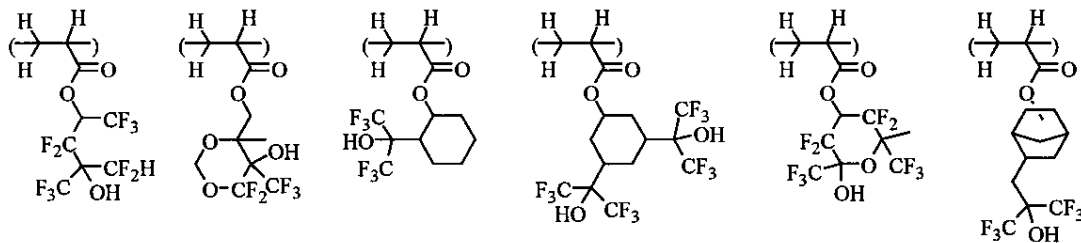
10

【 0 0 8 9 】

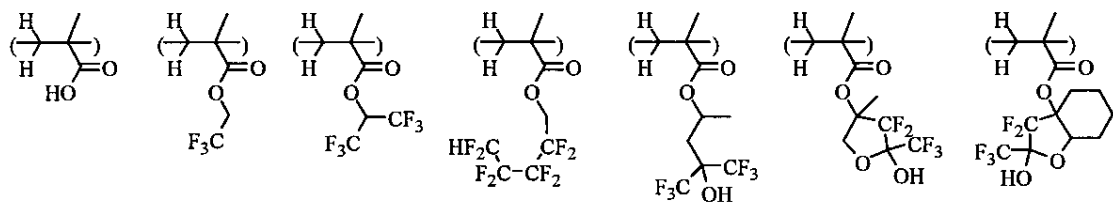
【 化 3 1 】



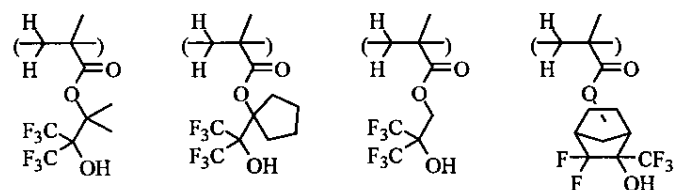
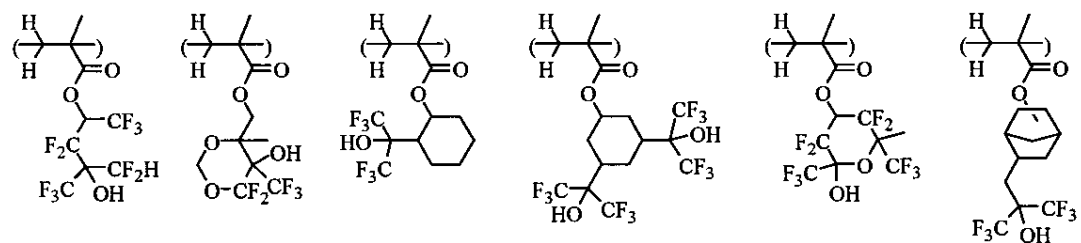
20



30



40



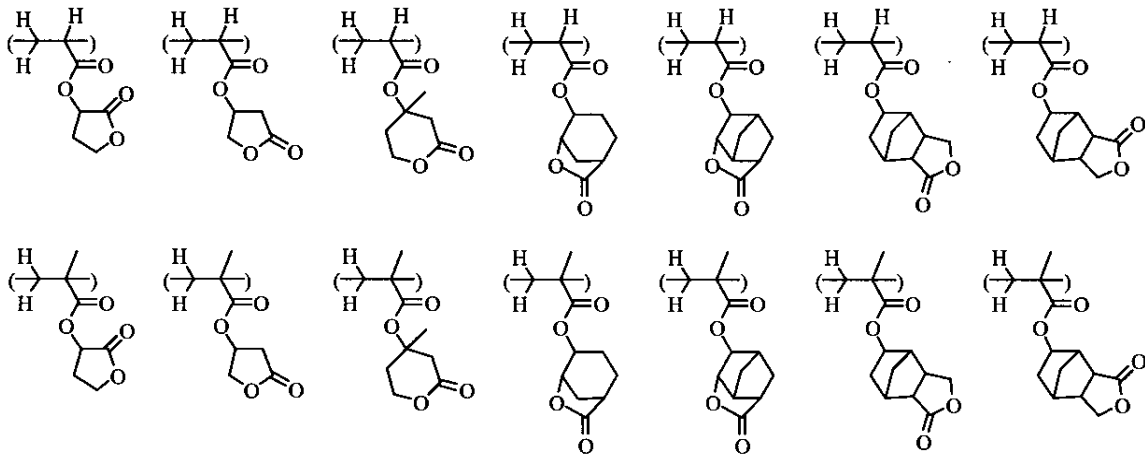
【 0 0 9 0 】

50

上記一般式(13)で示される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

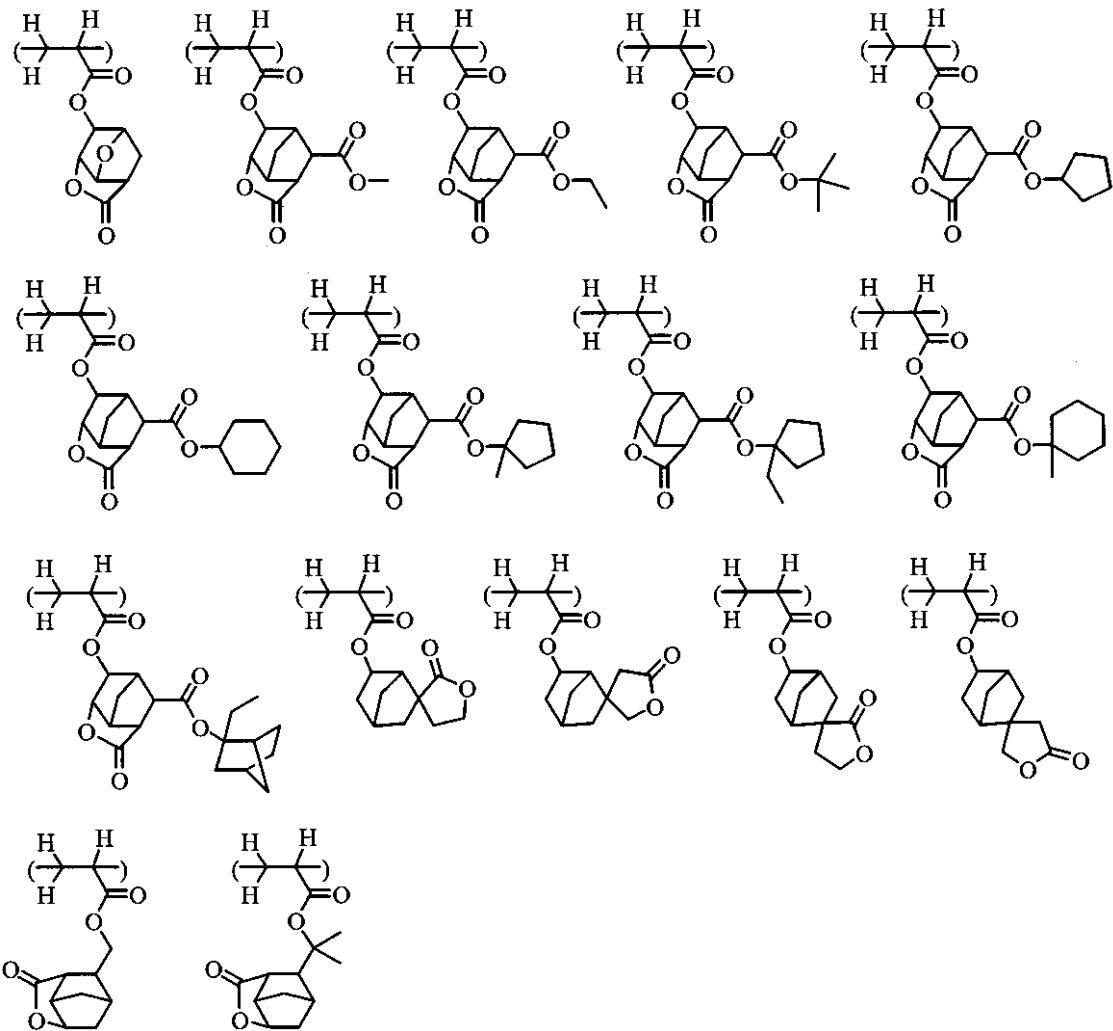
【化32】



10

【0092】

【化33】



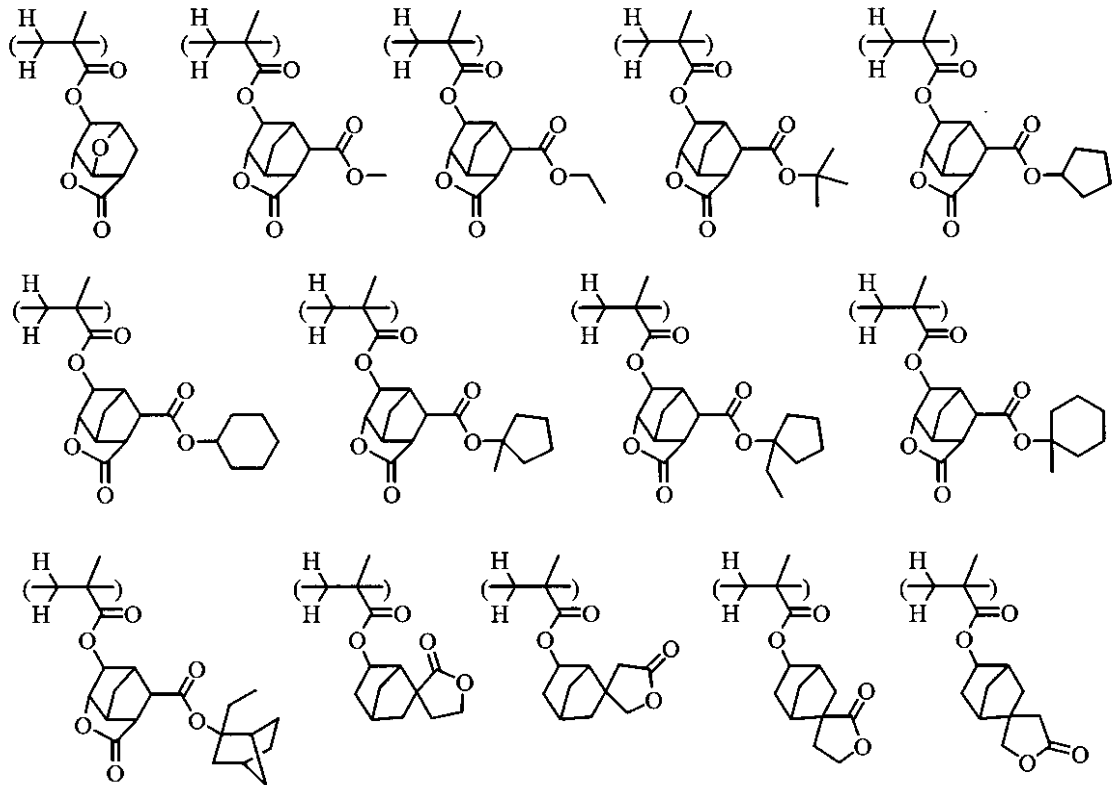
20

30

40

【0093】

## 【化 3 4】



10

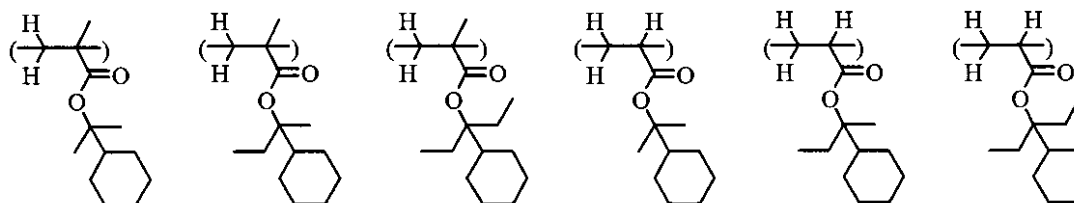
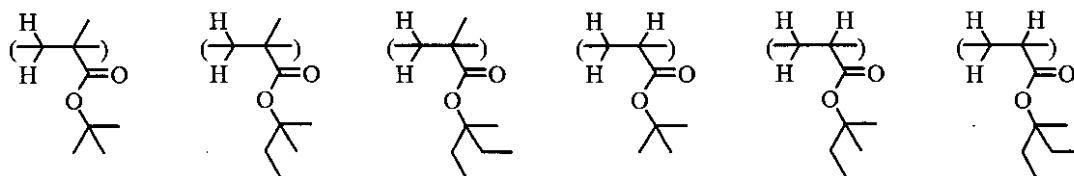
20

## 【 0 0 9 4 】

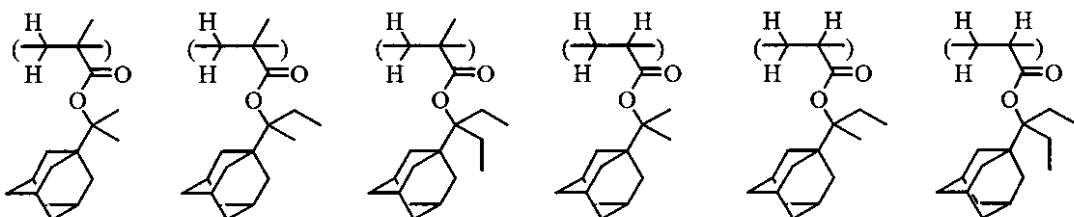
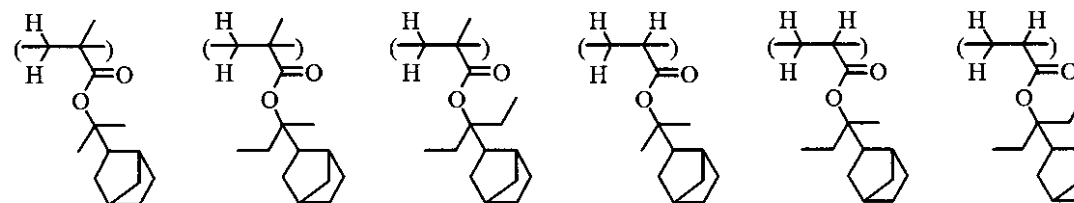
上記一般式(15)で示される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 9 5 】

【化 3 5】



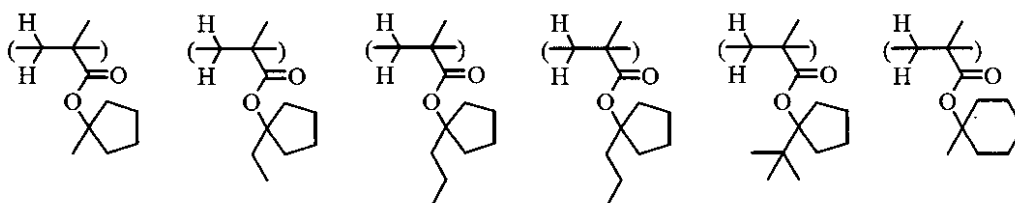
10



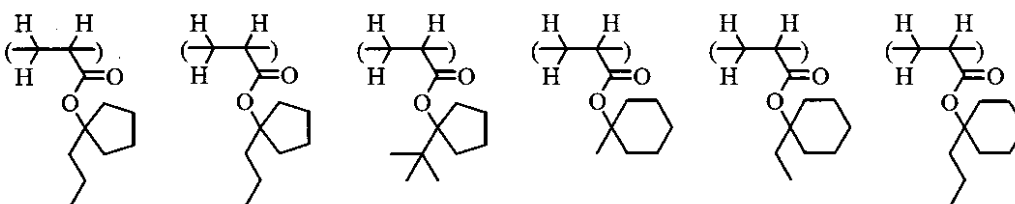
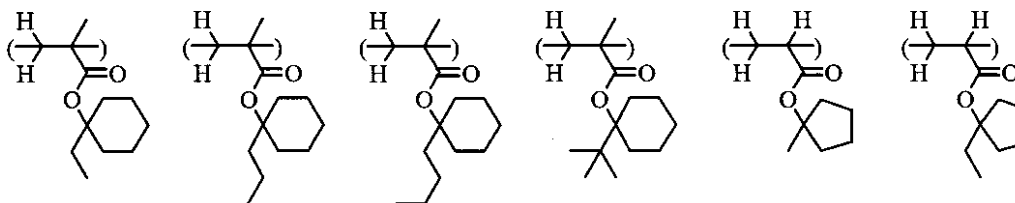
20

【 0 0 9 6】

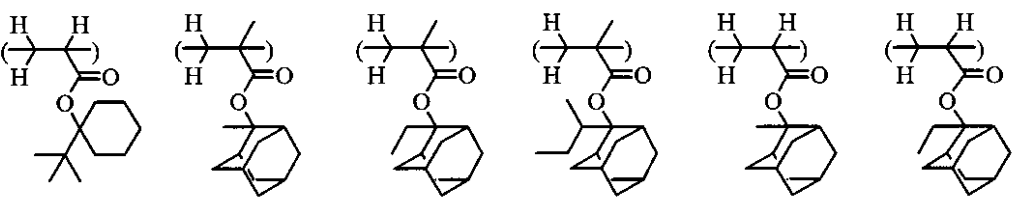
【化 3 6】



30



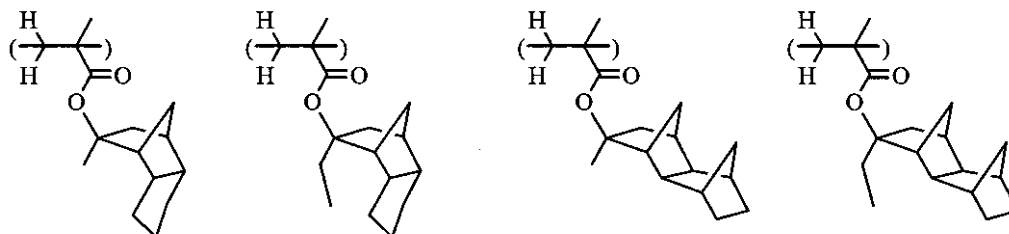
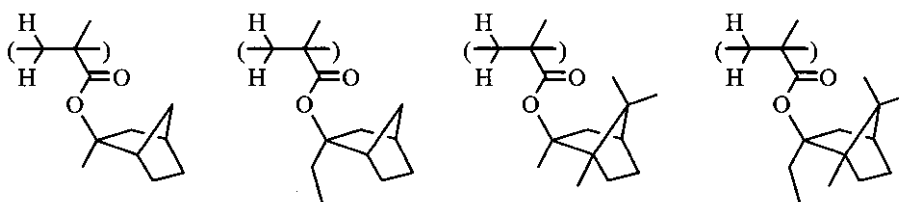
40



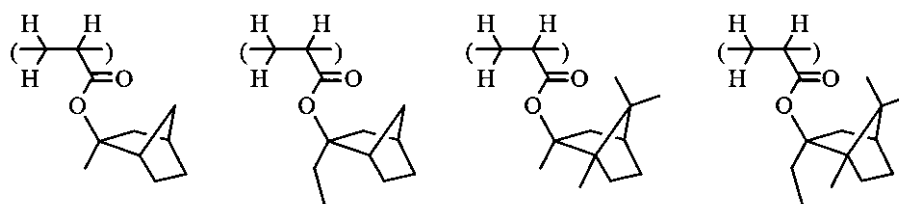
50

【 0 0 9 7 】

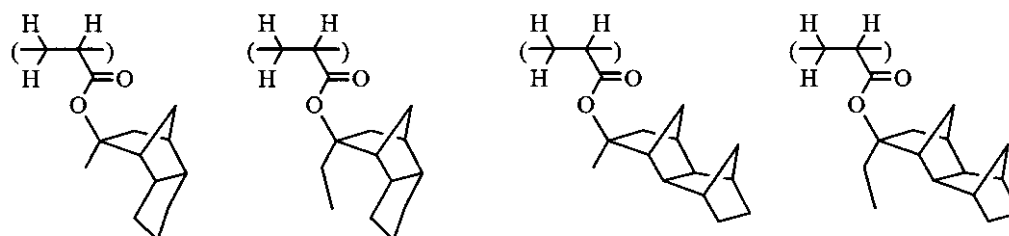
【 化 3 7 】



10



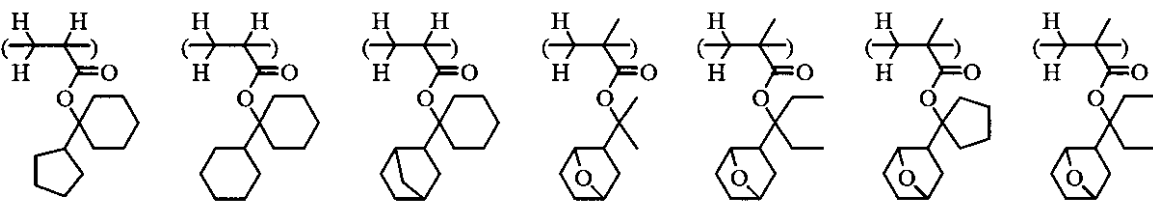
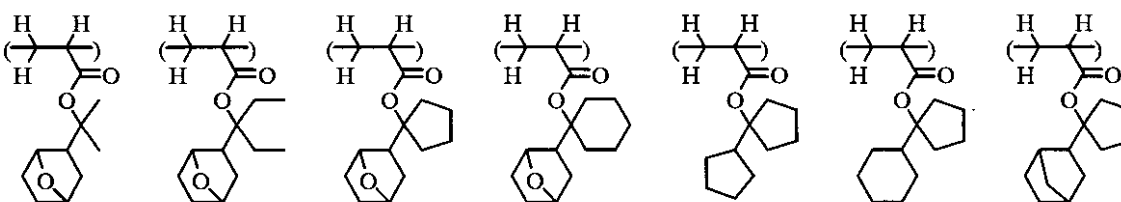
20



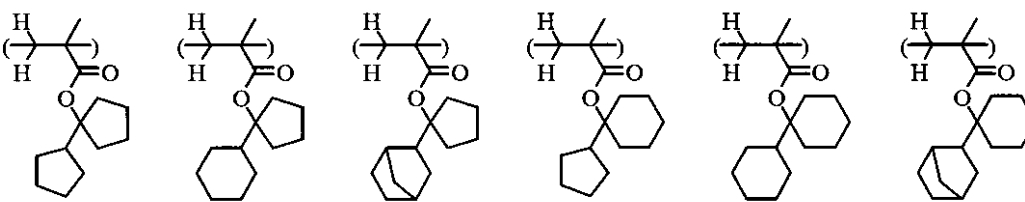
30

【 0 0 9 8 】

【 化 3 8 】



40

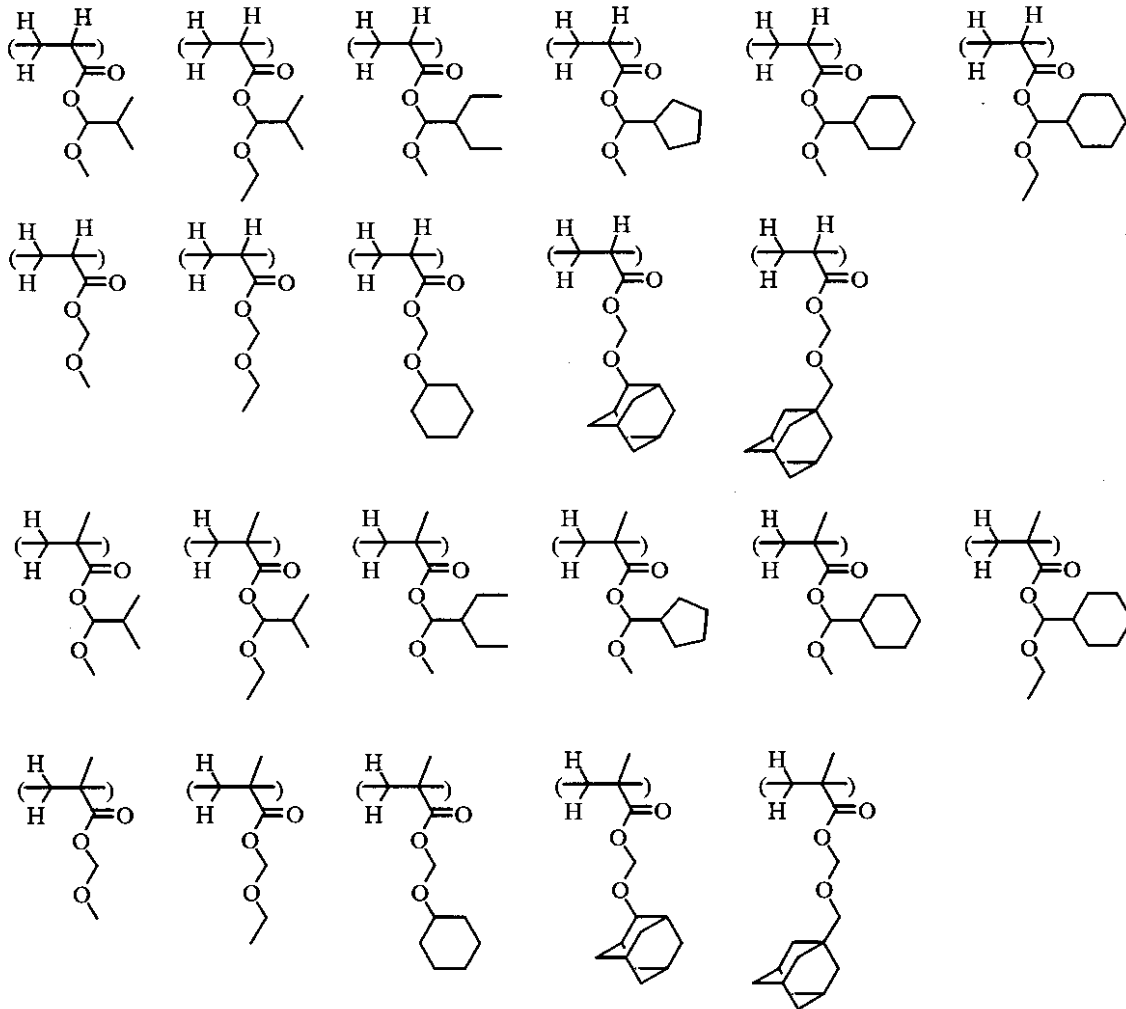


50



【0099】

【化39】



10

20

【0100】

ここで、上記式(1)で示される繰り返し単位の割合をa、上記式(12)で示される繰り返し単位の割合をb、上記式(13)で示される繰り返し単位の割合をc、上記式(14)で示される繰り返し単位の割合をd、上記式(15)で示される繰り返し単位の割合をeとし、 $a + b + c + d + e = 1$ とした場合、a、b、c、d、eの各割合は以下の通りであることが好ましい。

$0 < a \leq 0.8$ 、より好ましくは $0.05 \leq a \leq 0.7$ 、更に好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.6$ 。

$0 \leq b \leq 0.6$ 、より好ましくは $0 \leq b \leq 0.5$ 、更に好ましくは $0 \leq b \leq 0.4$ 。

$0 \leq c \leq 0.8$ 、より好ましくは $0.05 \leq c \leq 0.7$ 、更に好ましくは $0.1 \leq c \leq 0.6$ 。

$0 \leq d \leq 0.6$ 、より好ましくは $0 \leq d \leq 0.5$ 、更に好ましくは $0 \leq d \leq 0.4$ 。

$0 \leq e \leq 0.6$ 、より好ましくは $0 \leq e \leq 0.5$ 、更に好ましくは $0 \leq e \leq 0.4$ 。

【0101】

本発明に係る樹脂成分(A)の質量平均分子量は、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換算値で1,000~50,000、特に2,000~30,000であることが好ましい。

【0102】

本発明のレジスト材料には、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)以外に別の樹脂成分を添加してもよい。

【0103】

30

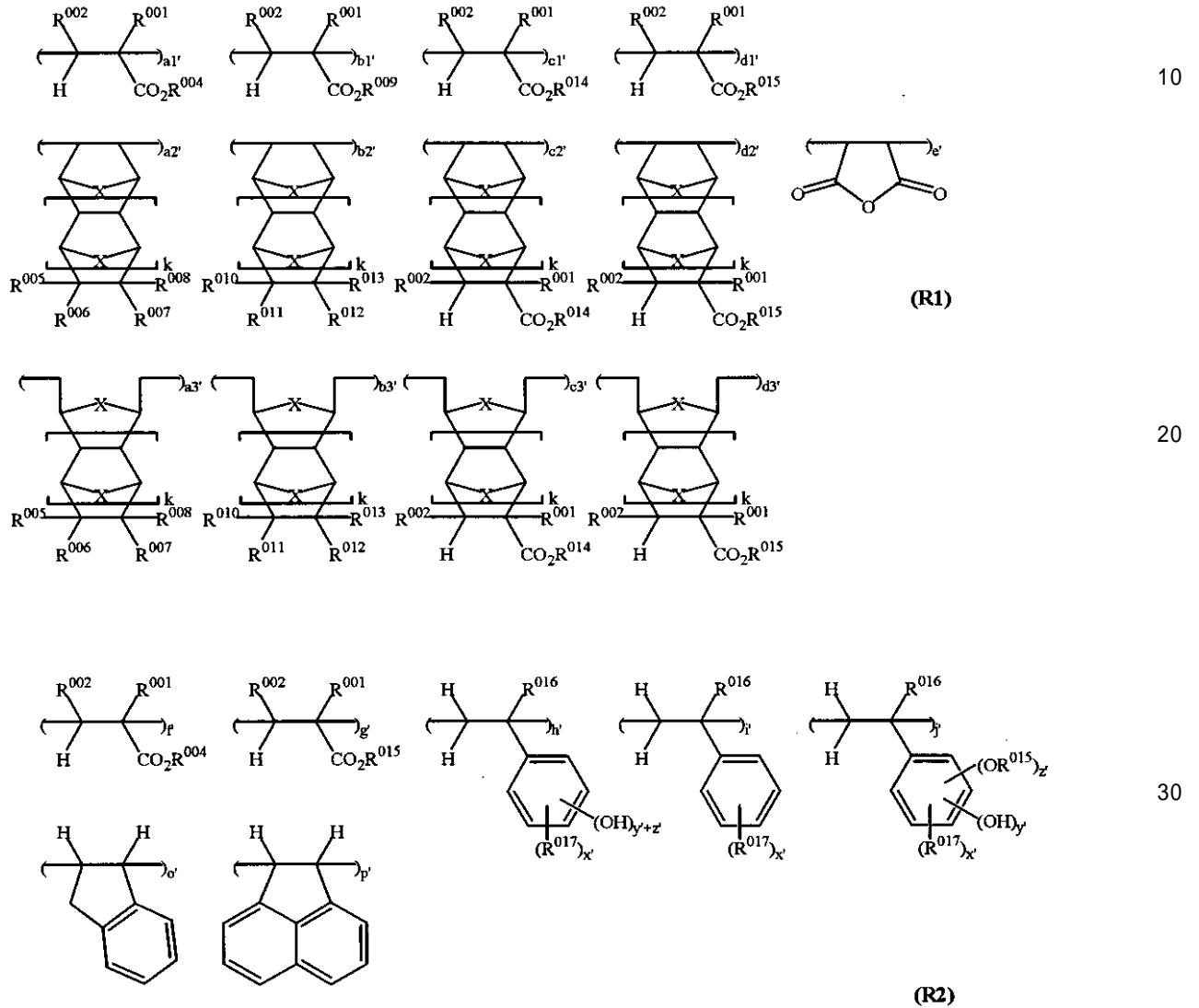
40

50

ここで樹脂成分 (A) とは別の樹脂成分としては、下記式 (R1) 及び / 又は下記式 (R2) で示される質量平均分子量 1,000 ~ 100,000、好ましくは 3,000 ~ 30,000 の高分子化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、上記質量平均分子量は、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換算値を示す。

【0104】

【化40】



【0105】

ここで、R<sup>001</sup>は、水素原子、メチル基又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>003</sup>を示す。

R<sup>002</sup>は、水素原子、メチル基又はCO<sub>2</sub>R<sup>003</sup>を示す。

R<sup>003</sup>は、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。

【0106】

R<sup>004</sup>は、水素原子、又は炭素数1~15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する一価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒド

10

20

30

40

50

ロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル、[2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ヒドロキシ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル] シクロヘキシル、ビス[2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ヒドロキシ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル] シクロヘキシル等が例示できる。

【0107】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個はカルボキシ基又は炭素数1～15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する一価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する一価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2 - カルボキシエトキシカルボニル、4 - カルボキシブトキシカルボニル、2 - ヒドロキシエトキシカルボニル、4 - ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル、[2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ヒドロキシ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル] シクロヘキシルオキシカルボニル、ビス[2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ヒドロキシ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル] シクロヘキシルオキシカルボニル等が例示できる。

【0108】

炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同様のものが例示できる。

【0109】

$R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する二価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15の含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する二価の炭化水素基としては、具体的には上記含フッ素置換基、カルボキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を含有する一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。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものが挙げられる。

【0110】

$R^{009}$ は、炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する一価の炭化水素基を示し、具体的には2 - オキソオキソラン - 3 - イル、4, 4 - ジメチル - 2 - オキソオキソラン - 3 - イル、4 - メチル - 2 - オキソオキサン - 4 - イル、2 - オキソ - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イルメチル、5 - メチル - 2 - オキソオキソラン - 5 - イル等を例示できる。

【0111】

$R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する一価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する一価の炭化水素基としては、具体的には2 - オキソオキソラン - 3 - イルオキシカルボニル、4, 4 - ジメチル - 2 - オキソオキソラン - 3 - イルオキシカルボニル、4 - メチル - 2 - オキソオキサン - 4 - イルオキシカルボニル、2 - オキソ - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イルメチルオキシカルボニル、5 - メチル - 2 - オキソオキソラン - 5 - イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同様のものが例示できる。

【0112】

$R^{010} \sim R^{013}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の

少なくとも1個は炭素数1～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する二価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する二価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等の他、上記-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する一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。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的にはR<sup>003</sup>で例示したものが挙げられる。

【0113】

R<sup>014</sup>は、炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

R<sup>015</sup>は、酸不安定基を示し、具体例については後述する。

R<sup>016</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。

R<sup>017</sup>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、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

Xは、CH<sub>2</sub>又は酸素原子を示す。

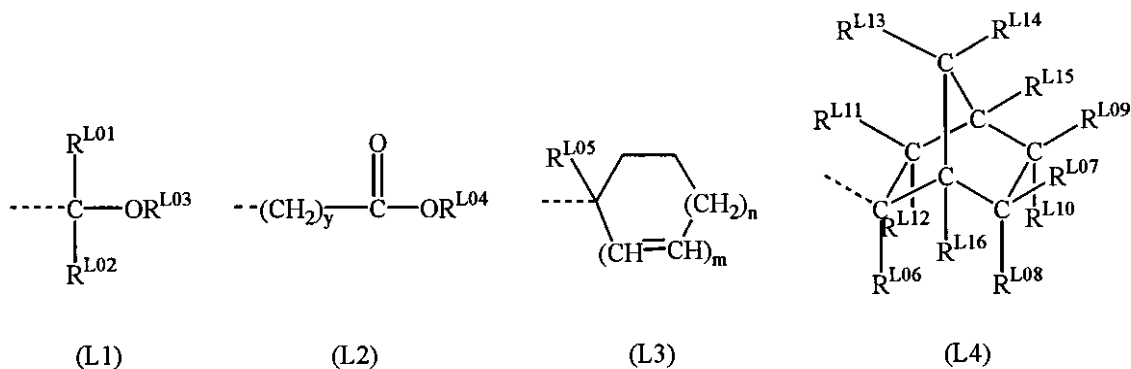
kは、0又は1である。

【0114】

R<sup>015</sup>の酸不安定基としては、種々用いることができるが、上述したように、公知のいずれの酸不安定基でもよく、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0115】

【化41】



【0116】

ここで、破線は結合手を示す。式中、R<sup>L01</sup>、R<sup>L02</sup>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、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、アダマンチル基等が例示できる。R<sup>L03</sup>は炭素数1～18、好ましくは炭素数1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には

10

20

30

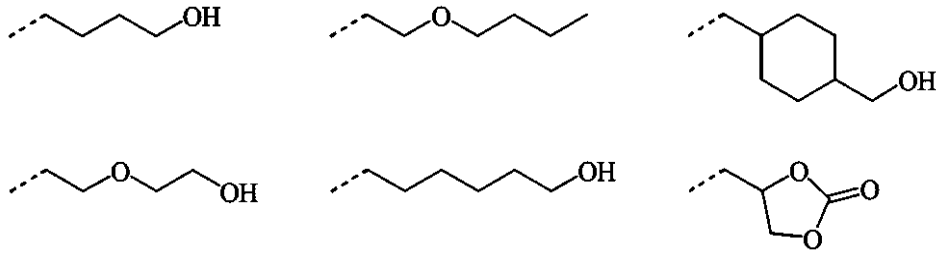
40

50

、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上記  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  と同様のものが例示でき、置換アルキル基としては下記の基等が例示できる。

【0117】

【化42】



10

【0118】

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

【0119】

$R^{L04}$  は炭素数 4 ~ 20、好ましくは炭素数 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (L1) で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的には tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル)プロパン-2-イル基、2-(テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には 3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が例示できる。y は 0 ~ 6 の整数である。

20

30

【0120】

$R^{L05}$  は炭素数 1 ~ 10 の置換されていてよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてよいアリール基を示し、置換されていてよいアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ピシクロ[2.2.1]ヘプチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの、又はこれらのメチレン基の一部が酸素原子又は硫黄原子に置換されたもの等が例示でき、置換されていてよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンズリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。式 (L3) において、m は 0 又は 1、n は 0, 1, 2, 3 のいずれかであり、 $2m + n = 2$  又は 3 を満

40

50

足する数である。

【 0 1 2 1 】

$R^{L06}$ は炭素数 1 ~ 10 の置換されていてよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてよいアリール基を示し、具体的には  $R^{L05}$ と同様のもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに結合して環を形成していてもよく(例えば、 $R^{L07}$ と $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$ と $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$ と $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$ と $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$ と $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$ と $R^{L14}$ 等)、その場合には炭素数 1 ~ 15 の二価の炭化水素基を示し、具体的には上記一価の炭化水素基で例示したもから水素原子を 1 個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 $R^{L07}$ と $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$ と $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$ と $R^{L15}$ 等)。

10

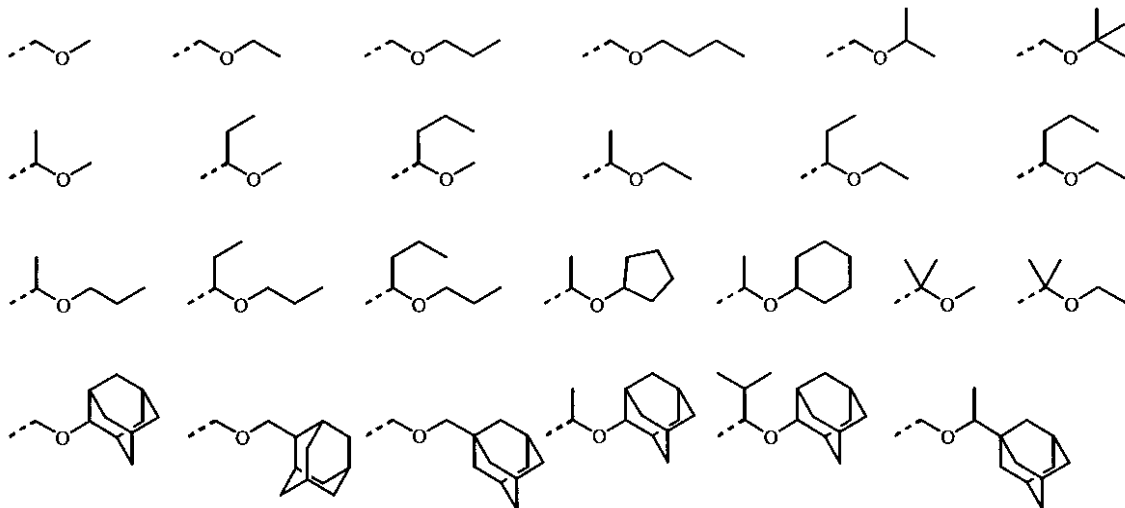
【 0 1 2 2 】

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

20

【 0 1 2 3 】

【 化 4 3 】



30

【 0 1 2 4 】

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

40

【 0 1 2 5 】

上記式 ( L 2 ) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1 - ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1 - ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1 - エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1 - エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニルオキシカルボニル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1 - エトキシエトキシカルボニルメチル基、2 - テトラヒドロピラニルオキシ

50

カルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0126】

上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシブチル)シクロペンチル、1-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-(7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-メチル-2-シクロペンテニル、1-エチル-2-シクロペンテニル、1-メチル-2-シクロヘキセニル、1-エチル-2-シクロヘキセニル等が例示できる。

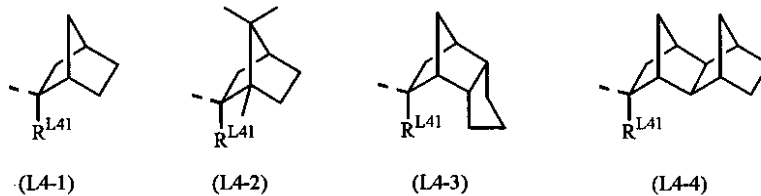
10

【0127】

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

【0128】

【化44】



20

【0129】

前記一般式(L4-1)~(L4-4)中、破線は結合位置及び結合方向を示す。R<sup>L4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

【0130】

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

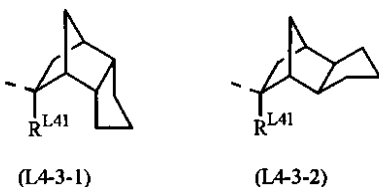
30

【0131】

例えば、前記一般式(L4-3)は下記一般式(L4-3-1)、(L4-3-2)で示される基から選ばれる1種又は2種の混合物を代表して表すものとする。

【0132】

【化45】



40

(式中、R<sup>L41</sup>は前記と同様である)

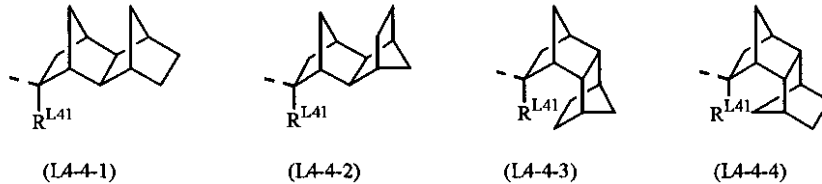
【0133】

また、上記一般式(L4-4)は下記一般式(L4-4-1)~(L4-4-4)で示される基から選ばれる1種又は2種以上の混合物を代表して表すものとする。

【0134】

50

## 【化46】



(式中、 $R^{L41}$ は前記と同様である)

## 【0135】

上記一般式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)は、それらのエナンチオ異性体及びエナンチオ異性体混合物をも代表して示すものとする。

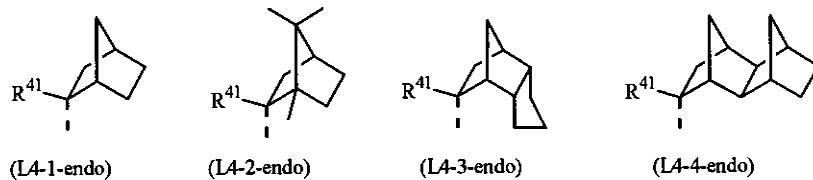
10

なお、式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向がそれぞれビシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される(特開2000-336121号公報参照)。これらビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する三級exo-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記一般式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)で示されるendo-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

20

## 【0136】

## 【化47】



(式中、 $R^{41}$ は前述の $R^{L41}$ と同様である)

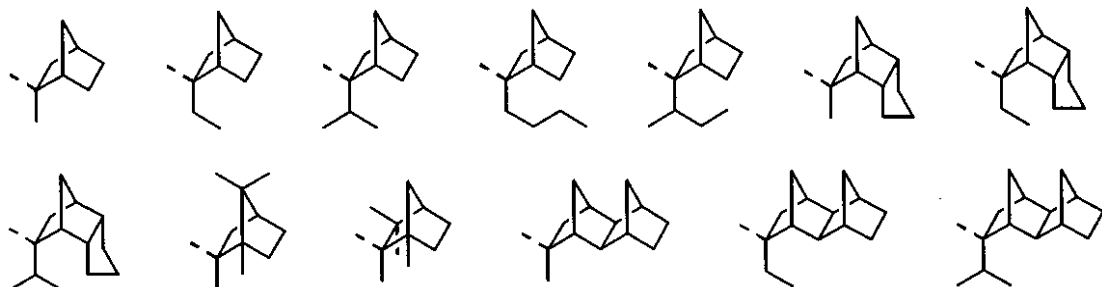
30

## 【0137】

上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

## 【0138】

## 【化48】



40

## 【0139】

また、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、具体的には $R^{L04}$ で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

## 【0140】

$R^{016}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{017}$ 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。

## 【0141】

50



$a_1'$ 、 $a_2'$ 、 $a_3'$ 、 $b_1'$ 、 $b_2'$ 、 $b_3'$ 、 $c_1'$ 、 $c_2'$ 、 $c_3'$ 、 $d_1'$ 、 $d_2'$ 、 $d_3'$ 、 $e'$  は0以上1未満の数であり、 $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' + c_1' + c_2' + c_3' + d_1' + d_2' + d_3' + e' = 1$ を満足する。 $f'$ 、 $g'$ 、 $h'$ 、 $i'$ 、 $j'$ 、 $o'$ 、 $p'$  は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' + o' + p' = 1$ を満足する。 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  は0～3の整数であり、 $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ 、 $1 \leq y' + z' \leq 3$ を満足する。

## 【0142】

式(R1)、(R2)の各繰返し単位は、2種類以上を同時に導入してもよい。各繰返し単位として複数の単位を用いることにより、レジスト材料とした際の性能を調整することができる。

10

## 【0143】

なお、ここで、上記各単位の和が1とは、各繰返し単位を含む高分子化合物において、これら繰返し単位の合計量が全繰返し単位の合計量に対して100モル%であることを示す。

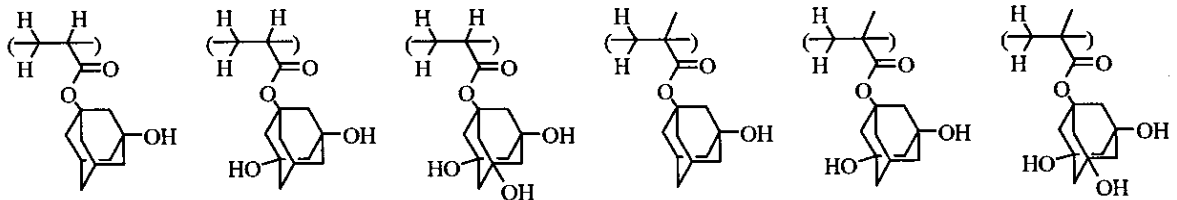
## 【0144】

上記式(R1)において組成比 $a_1'$ 、及び式(R2)において組成比 $f'$ で導入される繰返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0145】

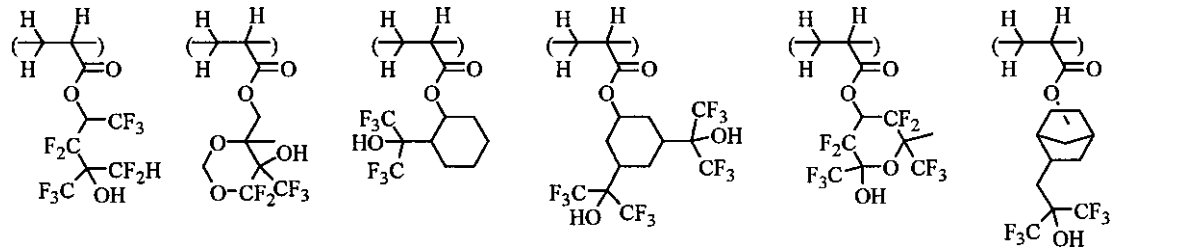
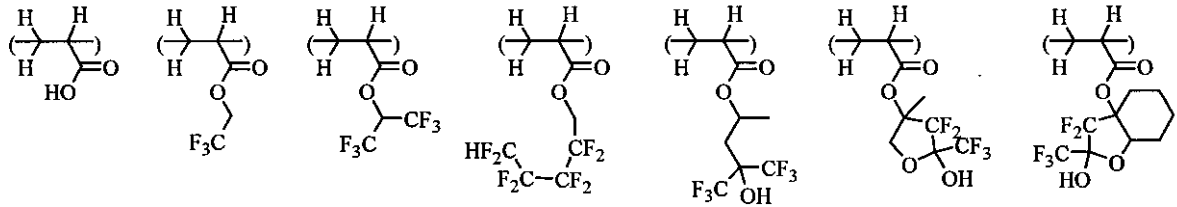
## 【化49】

20

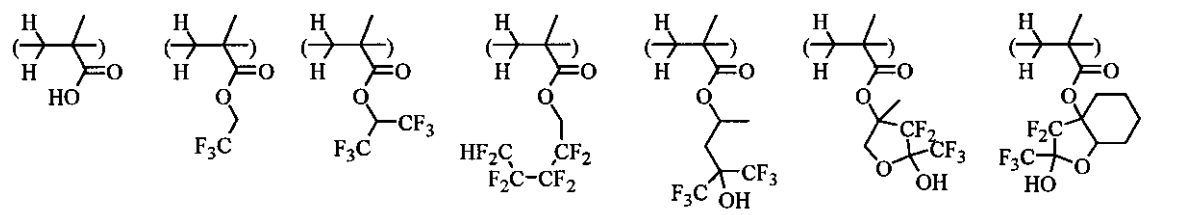


## 【0146】

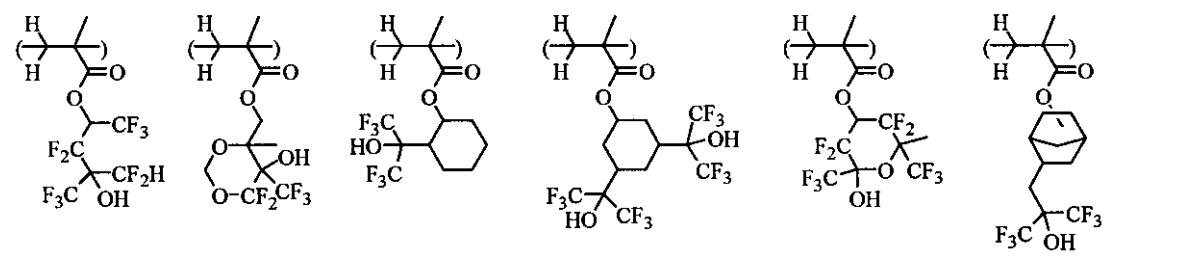
【化50】



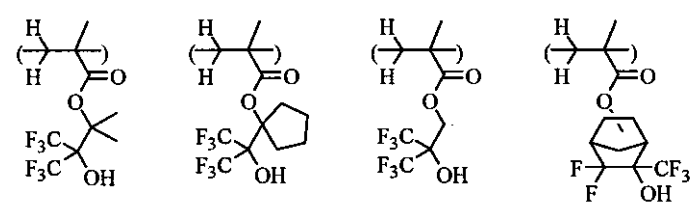
10



20



30

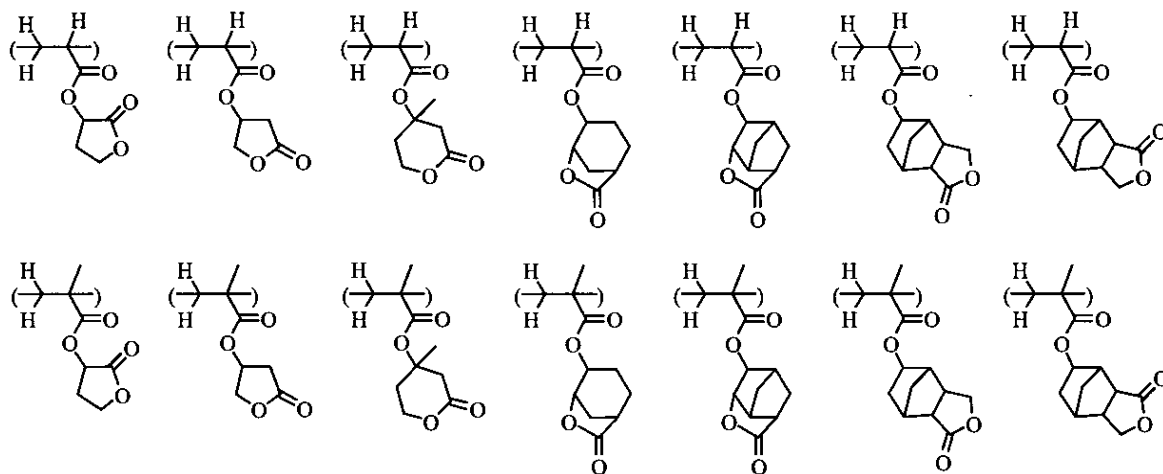


【0147】

上記式(R1)において、組成比b1'で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

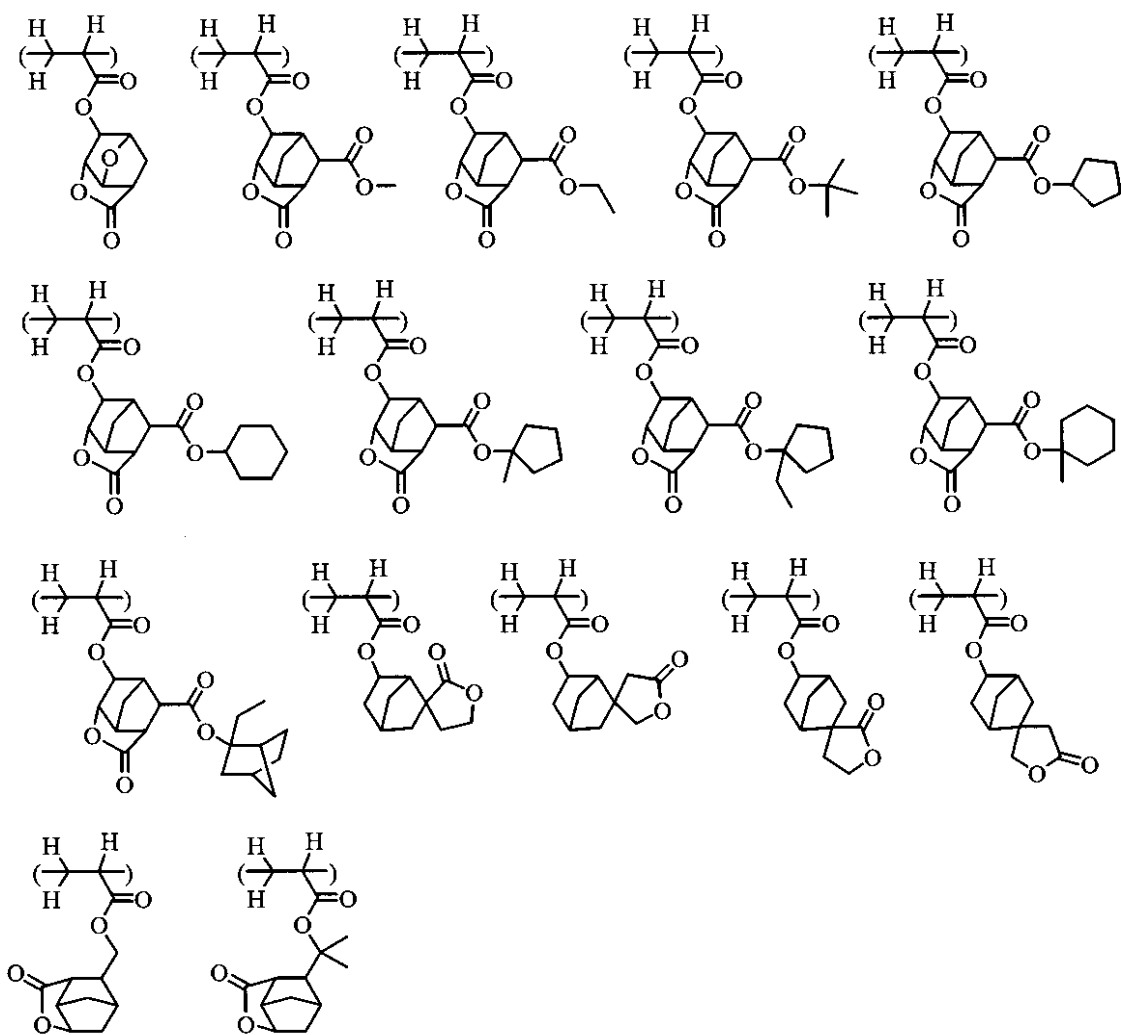
【0148】

【化51】



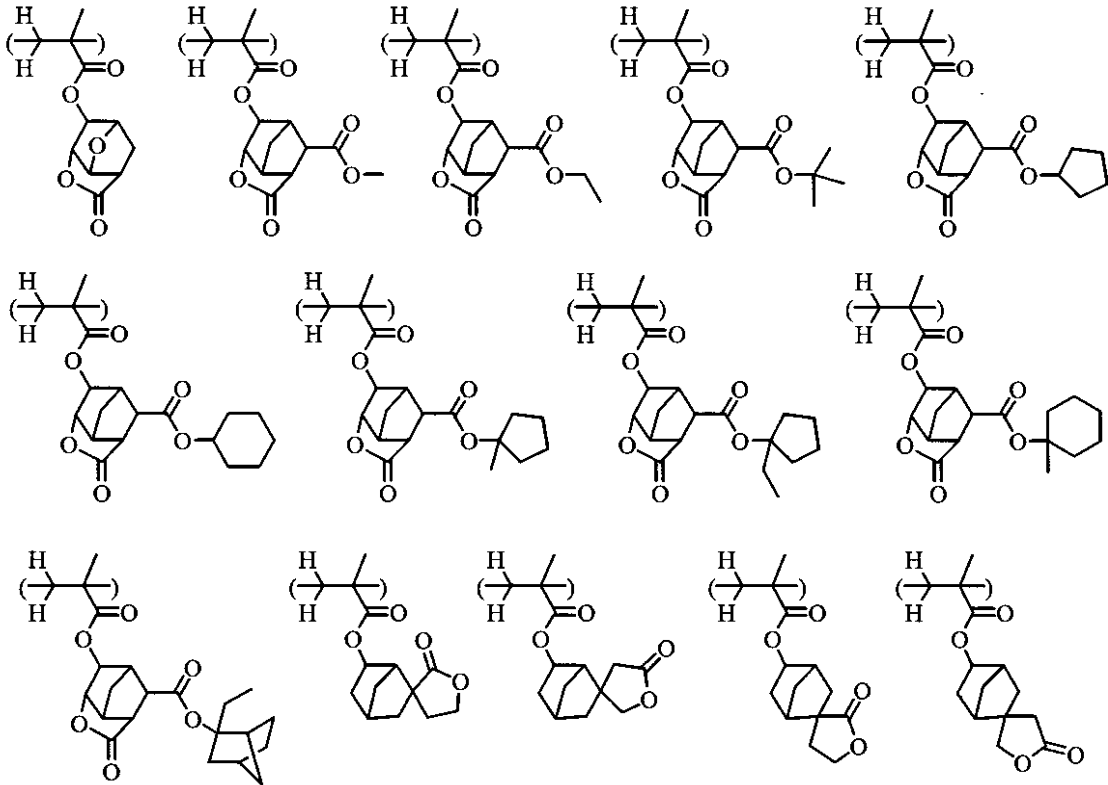
【0149】

【化52】



【0150】

## 【化53】



10

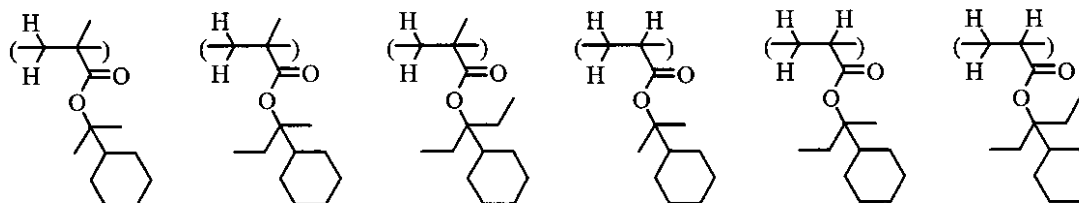
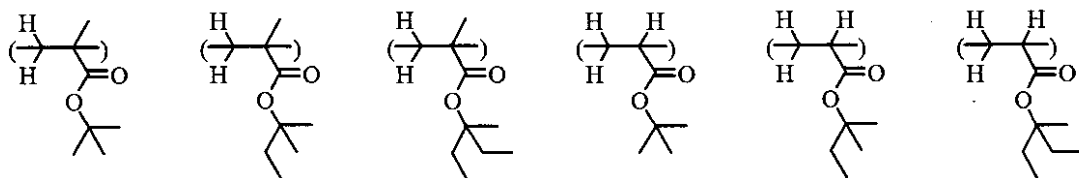
20

## 【0151】

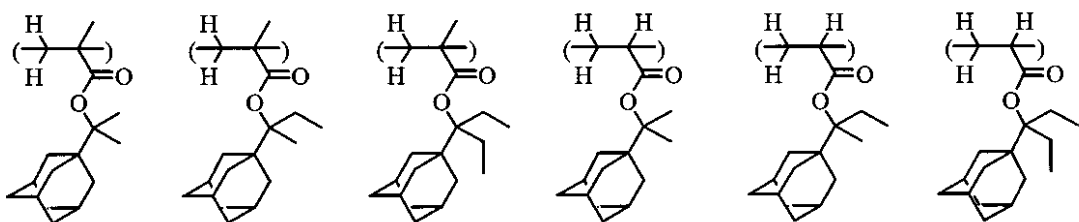
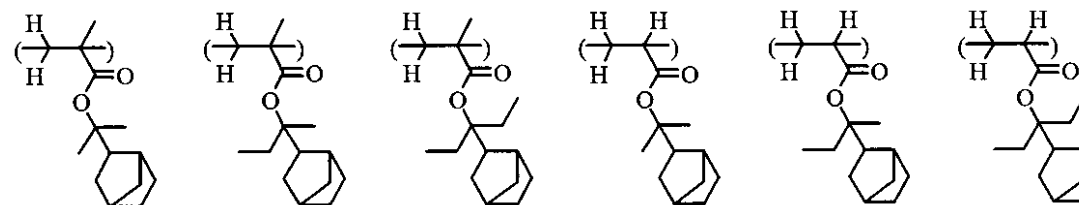
上記式(R1)において組成比d1'、及び式(R2)において組成比g'で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0152】

【化 5 4】



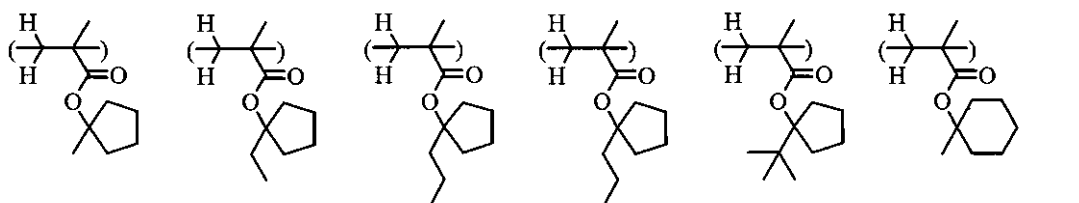
10



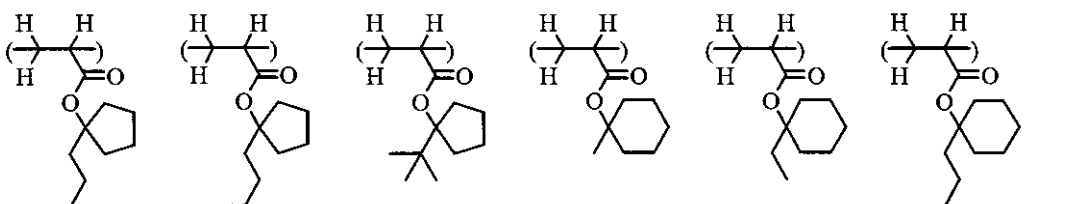
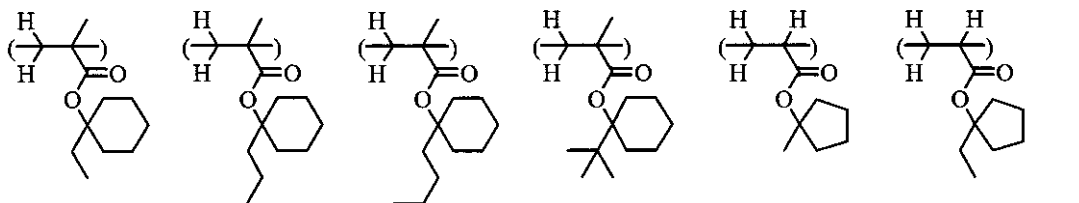
20

【 0 1 5 3】

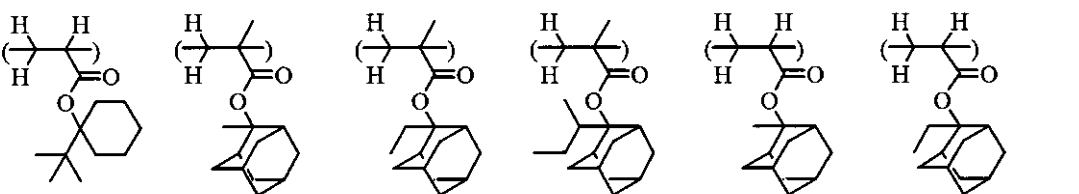
【化 5 5】



30



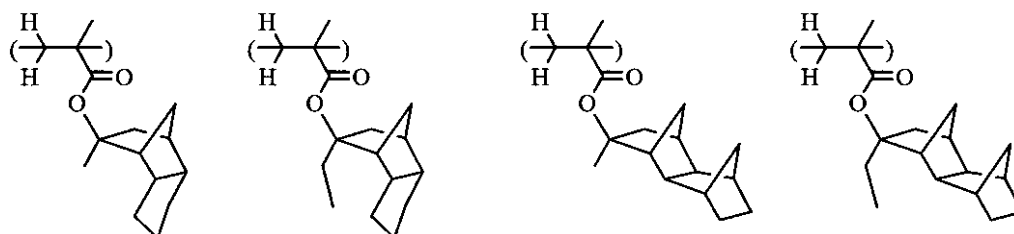
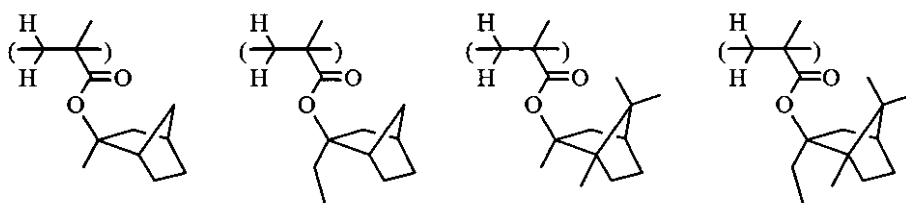
40



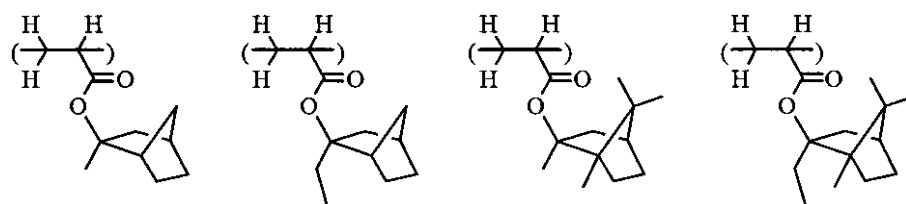
50

【 0 1 5 4 】

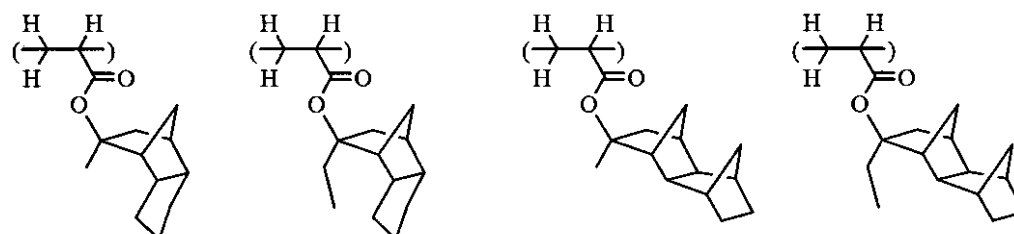
【 化 5 6 】



10



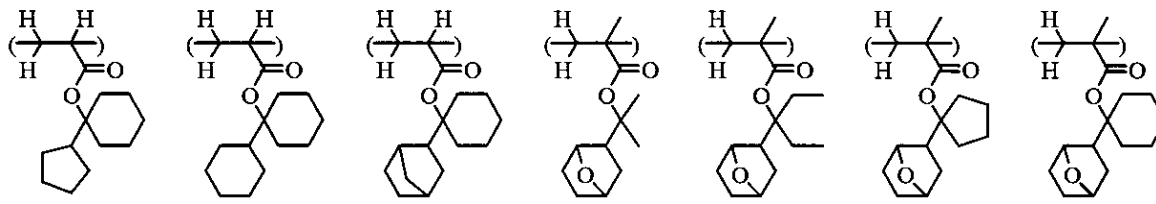
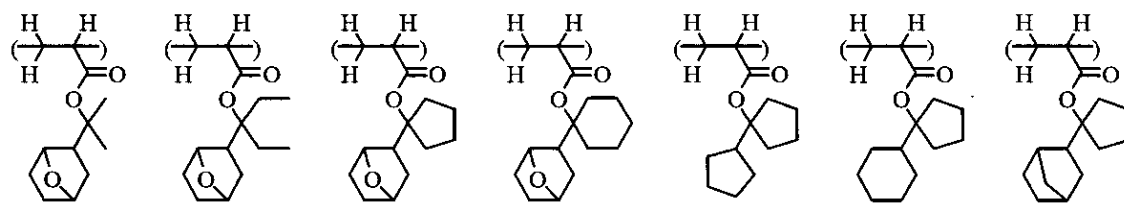
20



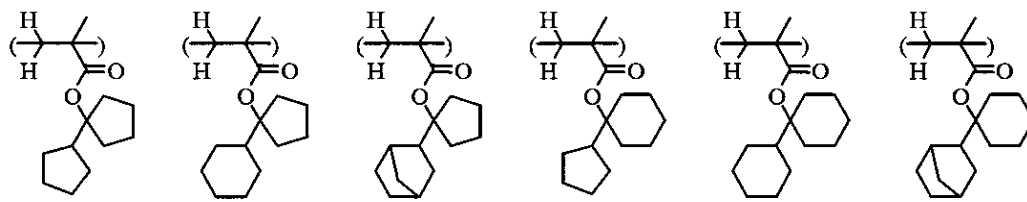
30

【 0 1 5 5 】

【 化 5 7 】



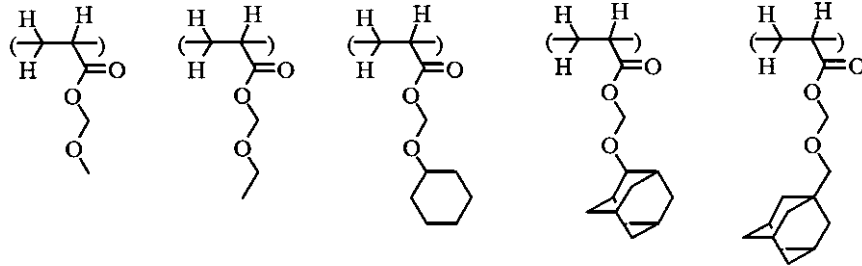
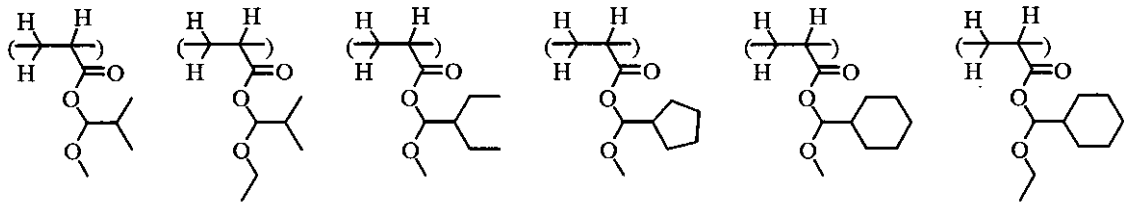
40



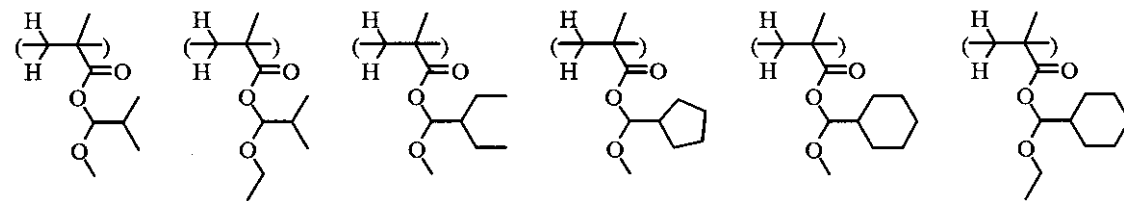
50

【 0 1 5 6 】

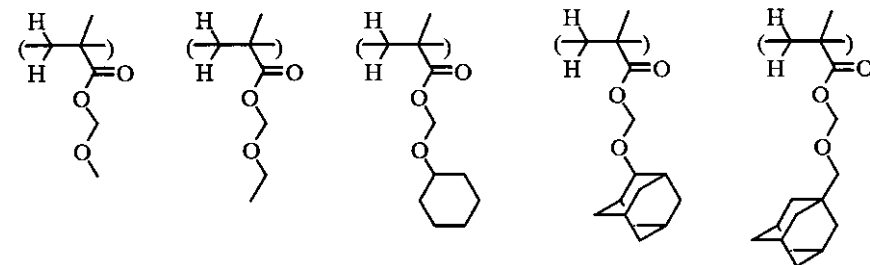
【 化 5 8 】



10



20



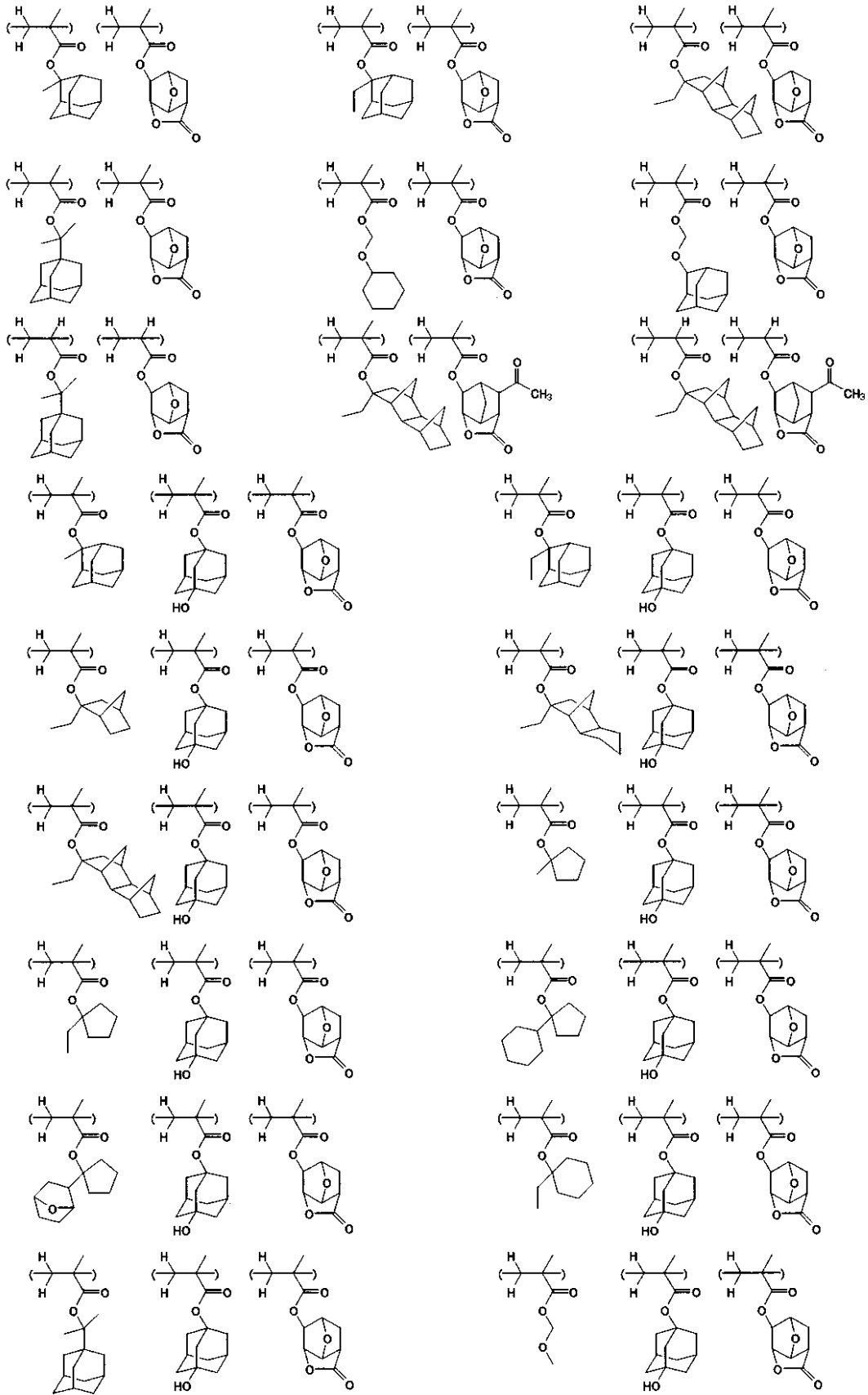
30

【 0 1 5 7 】

上記式 ( R 1 ) において、組成比  $a 1'$ 、 $b 1'$ 、 $c 1'$ 、 $d 1'$  の繰り返し単位で構成される高分子化合物として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 5 8 】

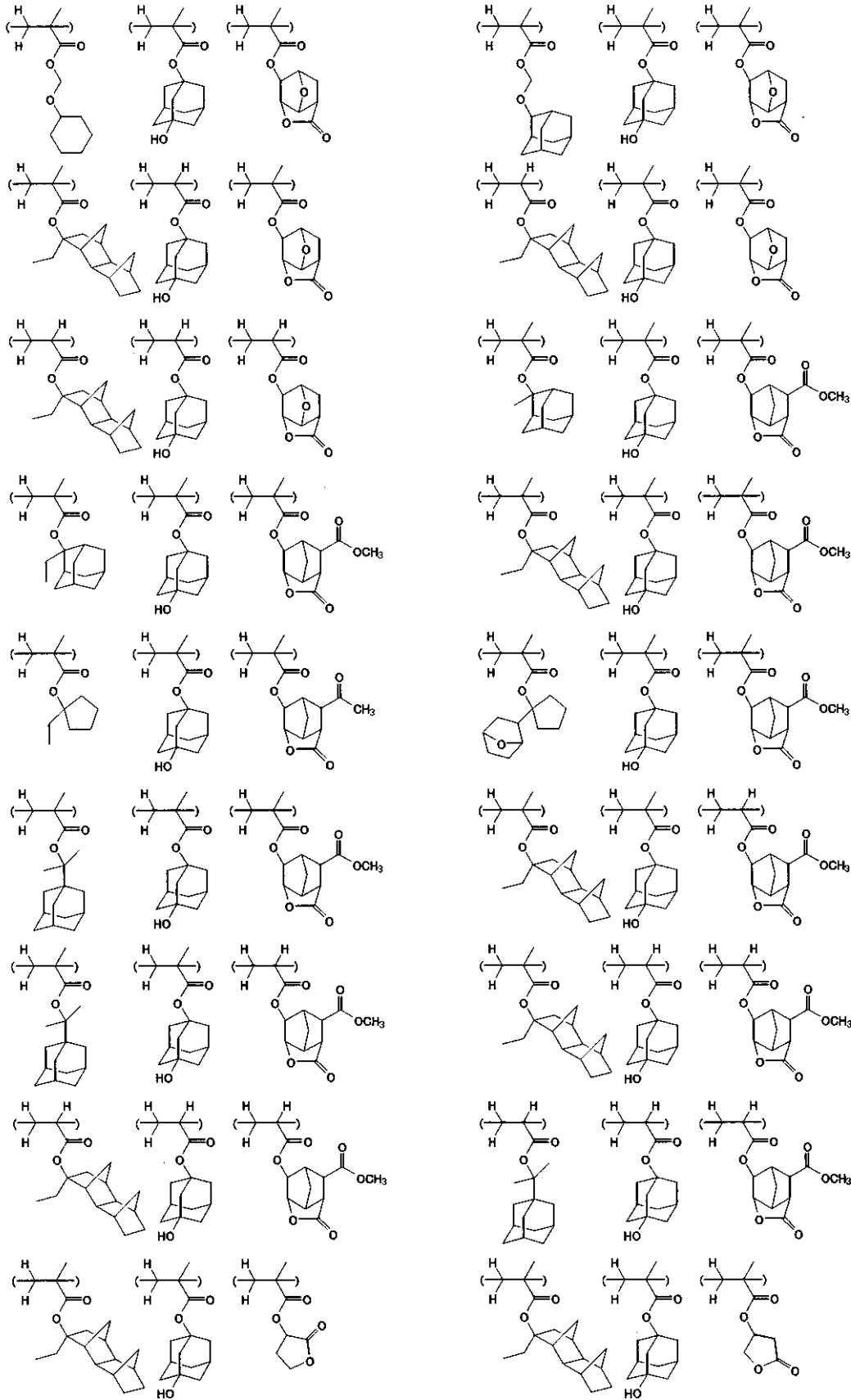
【化 5 9】



【 0 1 5 9】



【化60】



10

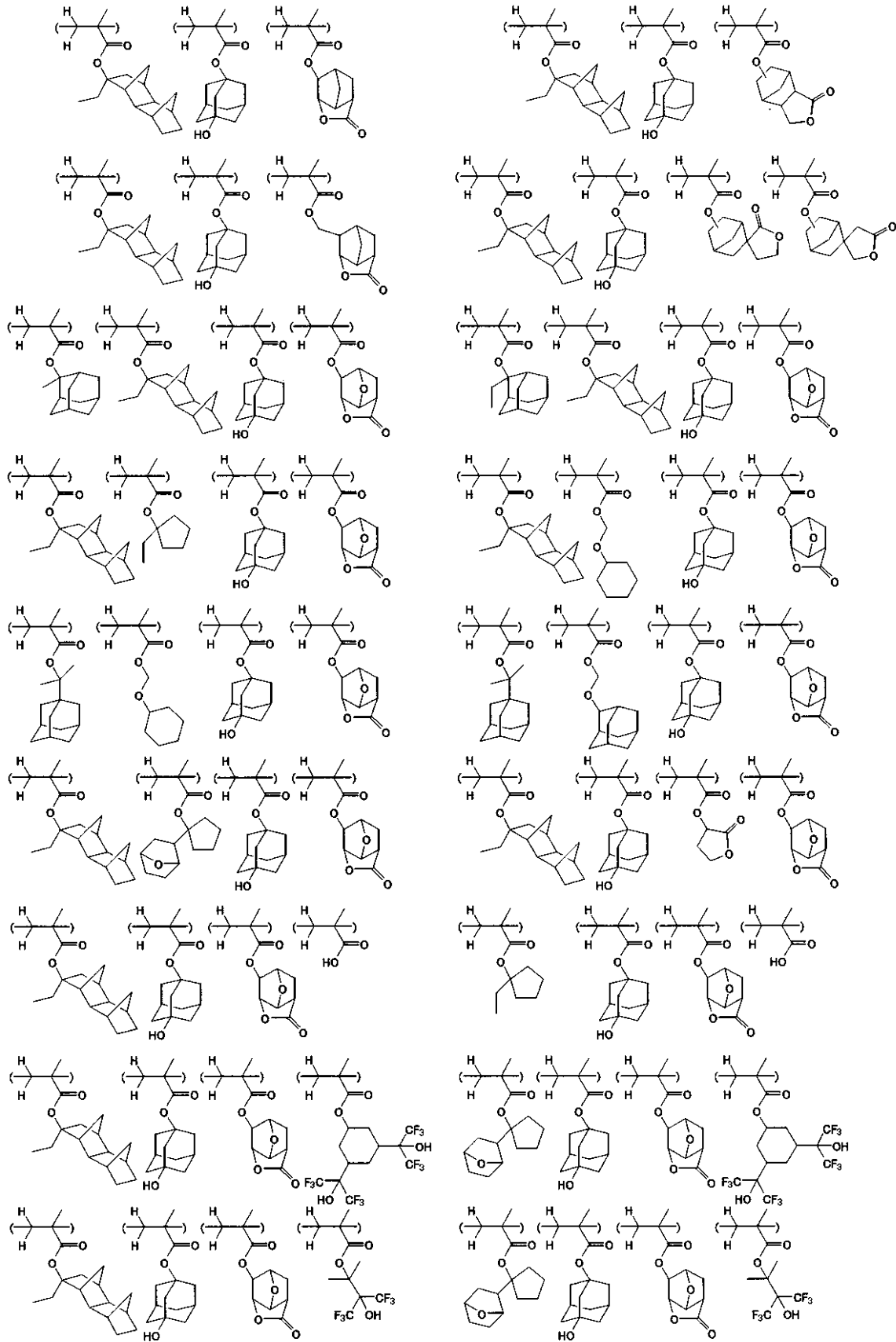
20

30

40

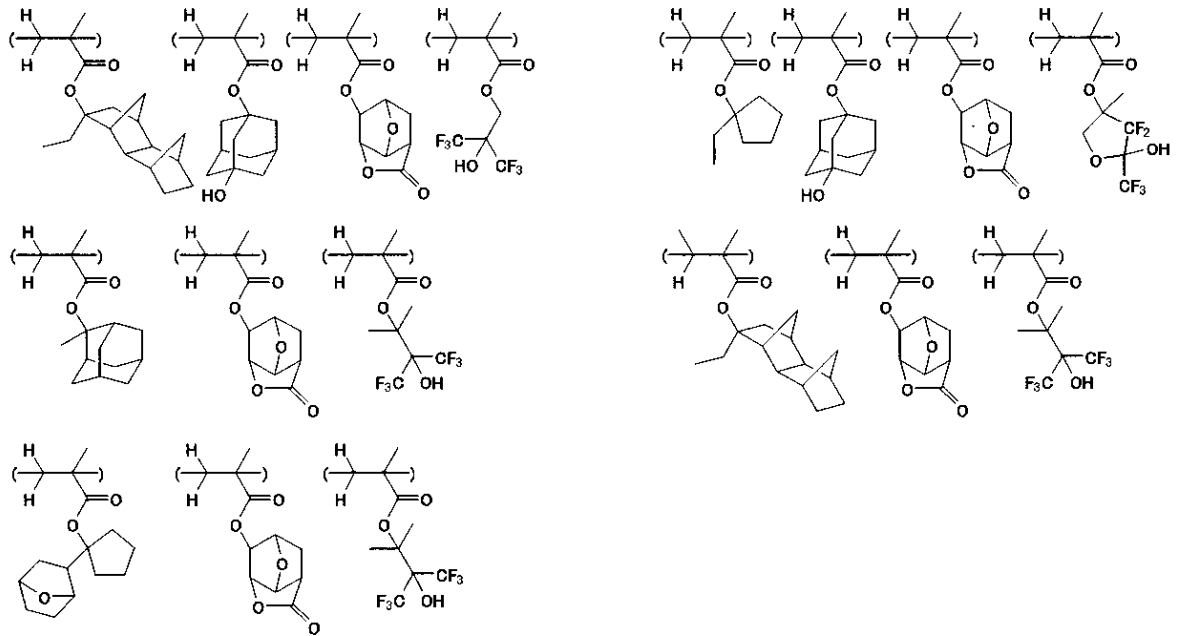
【0160】

【化 6 1】



【 0 1 6 1】

【化62】



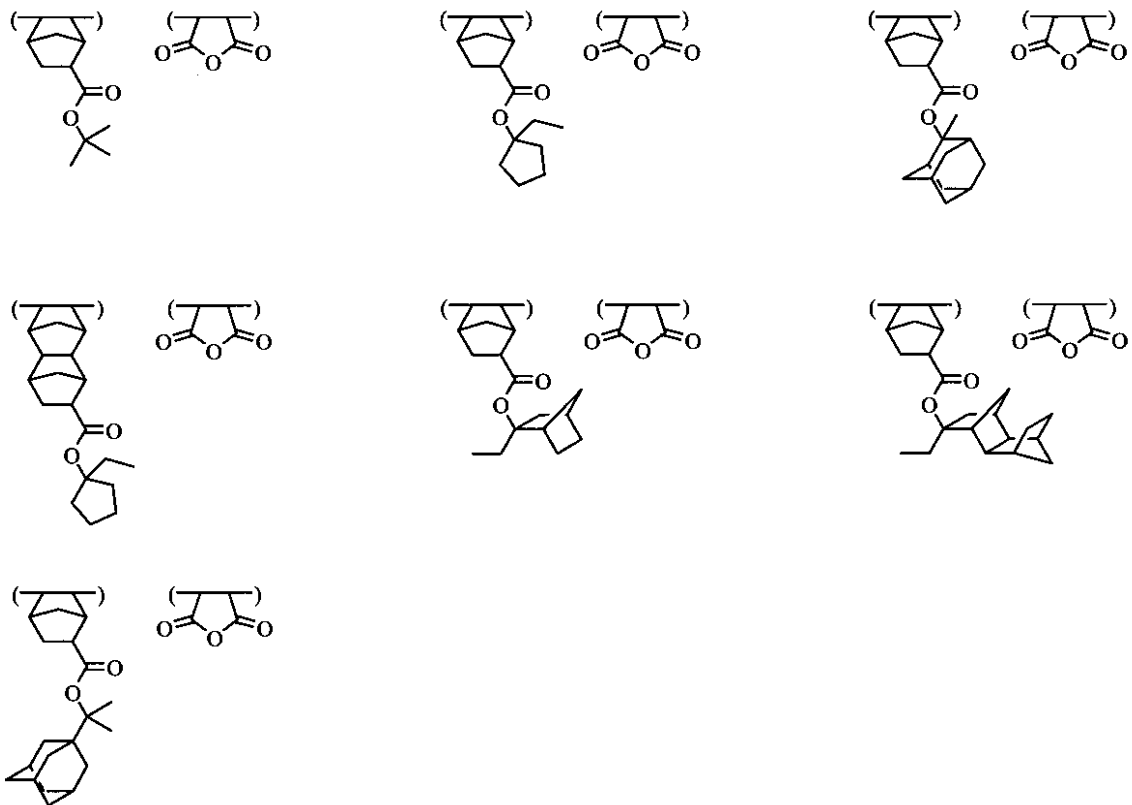
10

【0162】

上記式(R1)において、組成比a2'、b2'、c2'、d2'の繰り返し単位で構成される高分子化合物として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0163】

【化63】



30

40

【0164】

【化64】



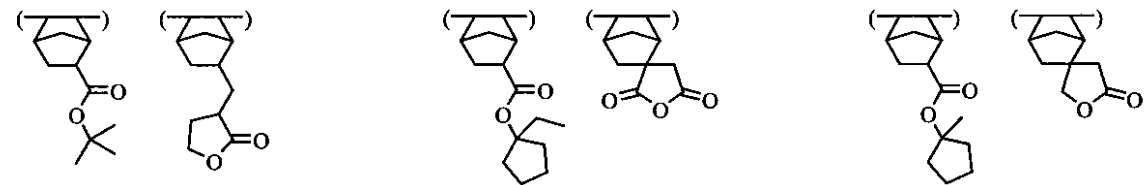
10



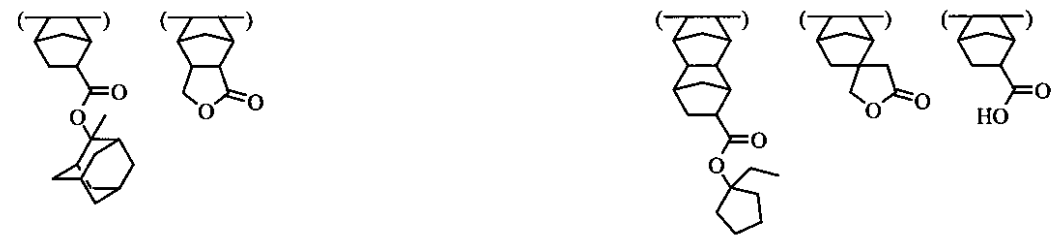
20

【0165】

【化65】



30



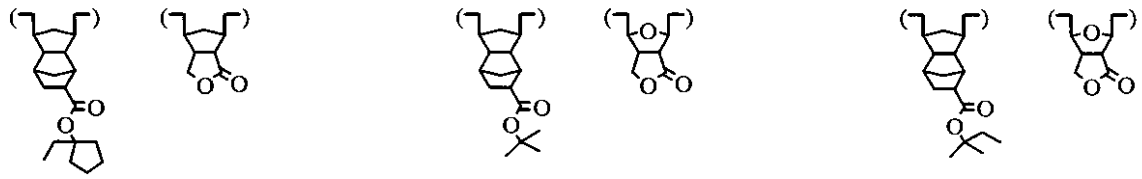
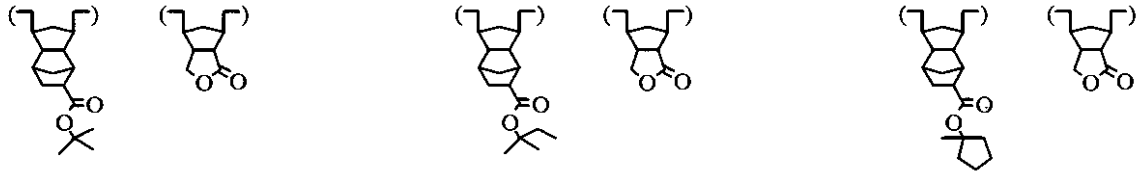
40

【0166】

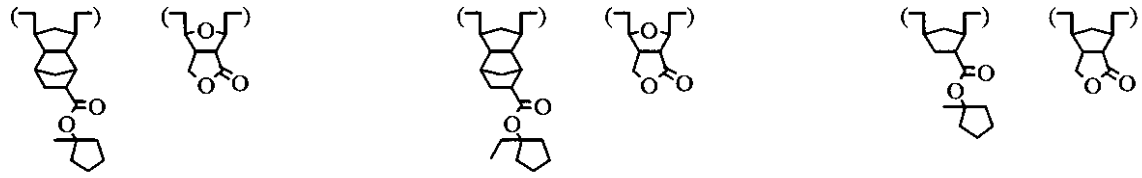
上記式(R1)において、組成比 a 3'、b 3'、c 3'、d 3' の繰り返し単位で構成される高分子化合物として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0167】

【化 6 6】



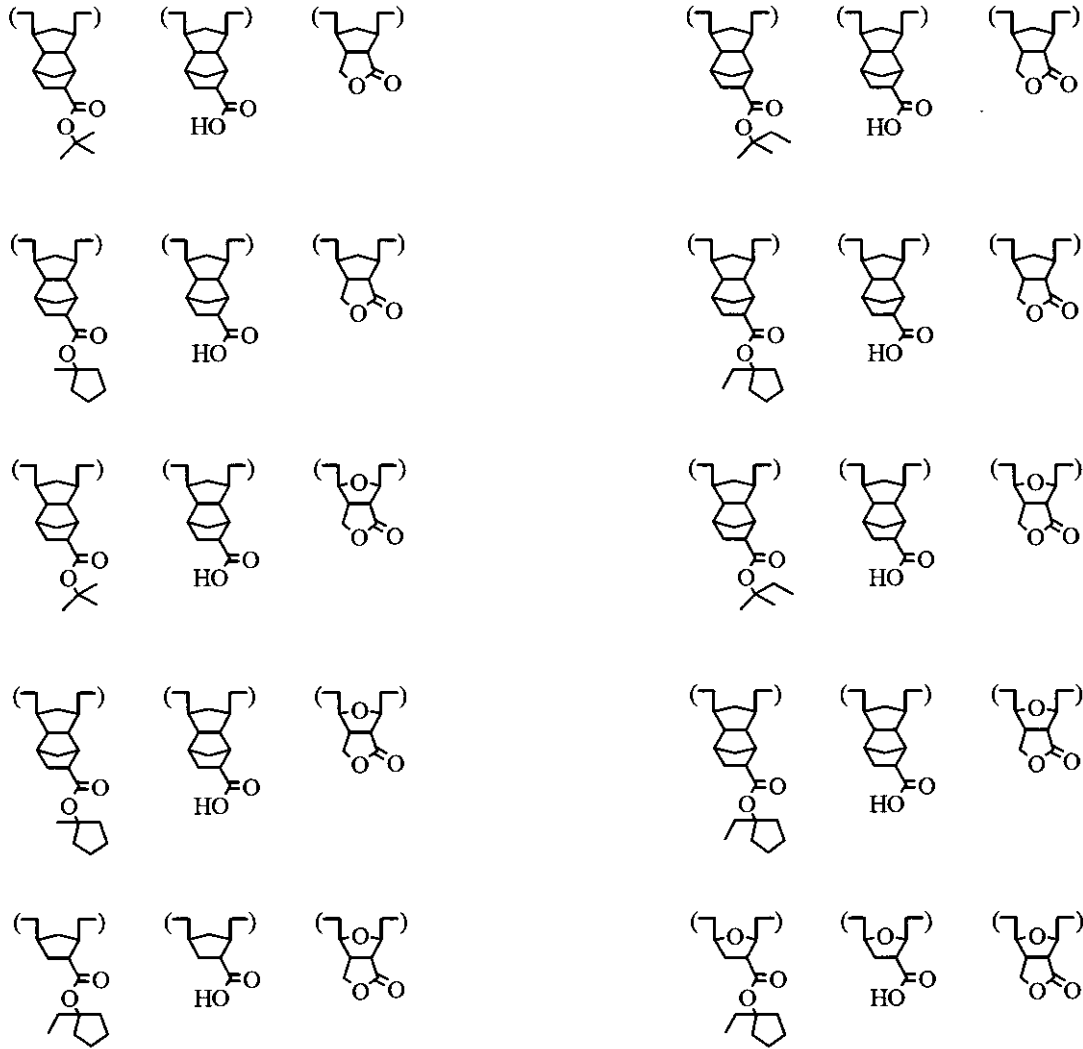
10



20

【 0 1 6 8】

【化67】



10

20

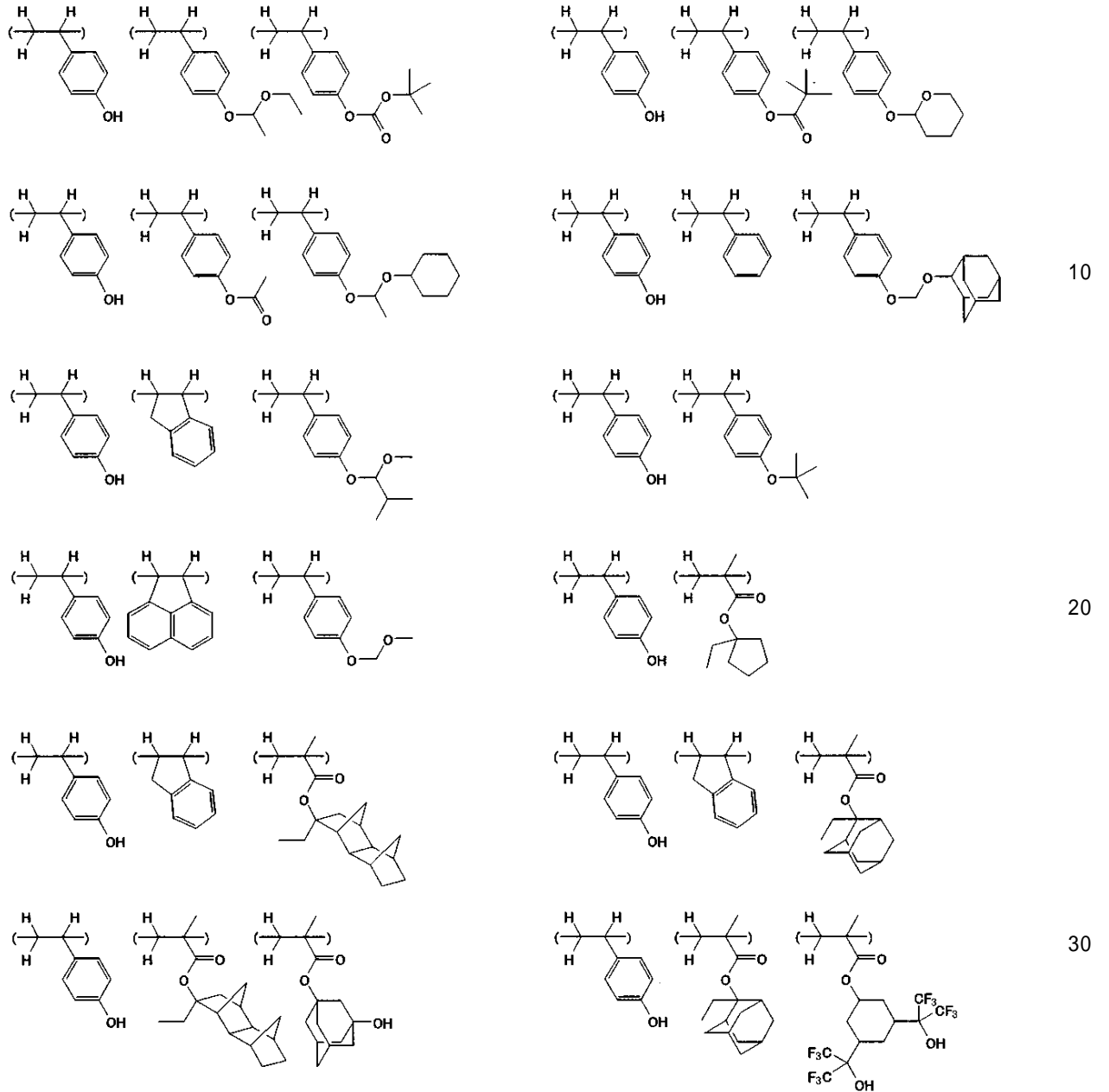
【0169】

上記式(R2)の高分子化合物として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0170】

30

## 【化 6 8】

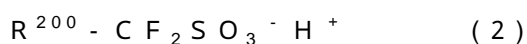


## 【 0 1 7 1】

上記他の高分子化合物の配合量は、本発明の上記樹脂成分(A)との合計量を100質量部とした際に、好ましくは0~80質量部、より好ましくは0~60質量部、更に好ましくは0~50質量部であるが、配合する場合は、20質量部以上、特に30質量部以上とすることが好ましい。上記他の高分子化合物の配合量が80質量部以下であれば、本発明の樹脂成分(A)の特徴が十分発揮され、解像性の低下やパターン形状の劣化を招く恐れが少ない。また、上記他の高分子化合物は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。

## 【 0 1 7 2】

本発明のレジスト材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトン放射線照射等の高エネルギー線に感応し、下記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生することを特徴とする光酸発生剤(B)を含有する。



## 【0173】

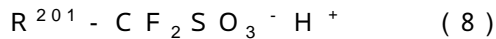
ここで、上記一般式(2)における $R^{200}$ はハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。

具体的なスルホン酸の例としては、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、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート等のパーフルオロアルキルスルホン酸や1,1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸やアラルキルスルホン酸の水素原子の一部がフッ素置換された構造が挙げられる。

10

## 【0174】

中でも好ましいスルホン酸は下記一般式(8)で示される構造、即ちパーフルオロアルキルスルホン酸でないスルホン酸である。



## 【0175】

ここで、上記一般式(8)における $R^{201}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~23の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよいが、パーフルオロアルキル基ではない。

20

## 【0176】

パーフルオロアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤は、ArF化学増幅型レジスト材料用途に広く使われているが、中でもパーフルオロオクタンスルホン酸、あるいはその誘導体はその頭文字をとりPFOSとして知られており、C-F結合に由来する安定性(非分解性)や疎水性、親油性に由来する生態濃縮性、蓄積性が問題となっている。

このようなPFOSに関する問題に対して、上記一般式(8)に含まれるフッ素の置換率

30

を下げた部分フッ素置換アルカンスルホン酸は有効である。具体的なスルホン酸の例としては、1,1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホン酸等が挙げられる。

## 【0177】

部分フッ素置換アルカンスルホン酸を発生する酸発生剤は、既に公開されている例もあり、例えば、特表2004-531749号公報には、1,1-ジフルオロアルケンと硫黄化合物により、1,1-ジフルオロアルキルスルホン酸塩を開発し、露光によりこのスルホン酸を発生する光酸発生剤、具体的にはジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム1,1-ジフルオロ-1-スルホネート-2-(1-ナフチル)エチレンを含有するレジスト材料や、特開2004-2252号公報、特開2005-352466号公報、特開2006-257078号公報などにも部分フッ素化アルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤を用いたレジスト材料が公開されている。

40

## 【0178】

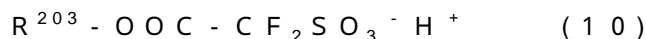
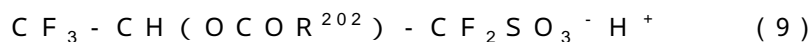
しかしながら、上記文献にて公開されている酸発生剤も、それだけでは解像性向上とハーフトーン位相シフトマスク使用下の表面荒れやサイドローブ耐性の改善を共に達成させる効果はなく、本発明が主張する、先に説明した特定の樹脂(A)、及び後に詳述する特定のオニウム塩(C)との組み合わせが必要である。

## 【0179】

50



また、より好ましいスルホン酸は下記一般式(9)又は(10)で示される、エステル基を含む構造である。



【0180】

ここで、上記一般式(9)における $\text{R}^{202}$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基あるいは置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。

10

【0181】

より具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-アントラニル基、2-フラニル基等を例示できる。この中で好ましく用いられるものとしては、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、フェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられ、より好ましくは*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基が挙げられる。

20

【0182】

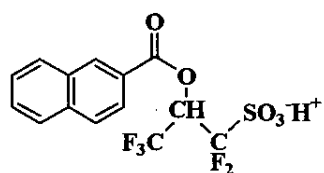
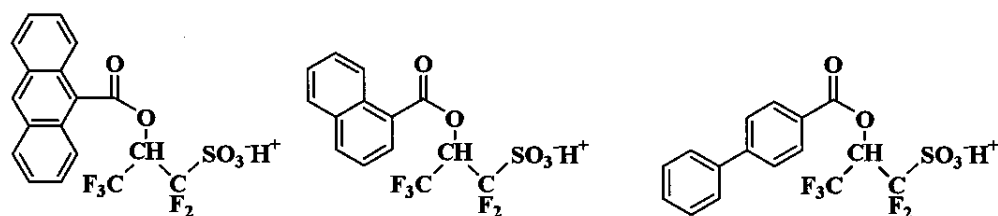
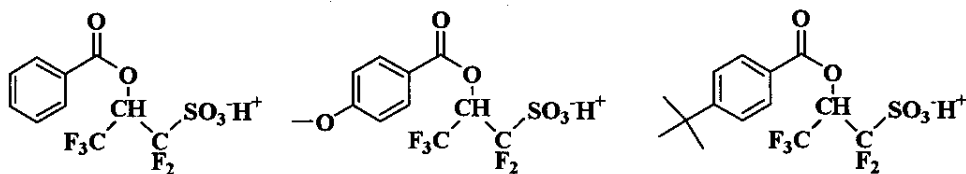
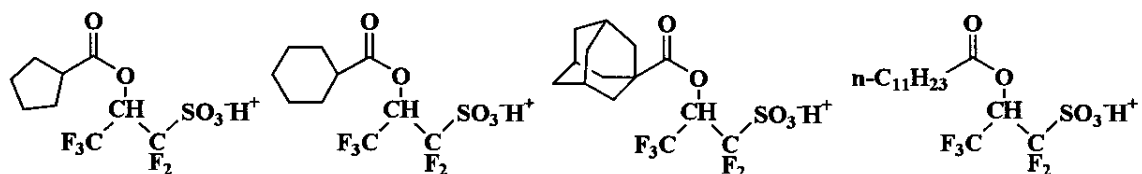
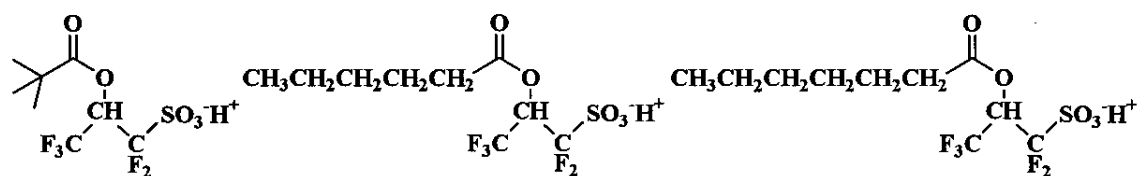
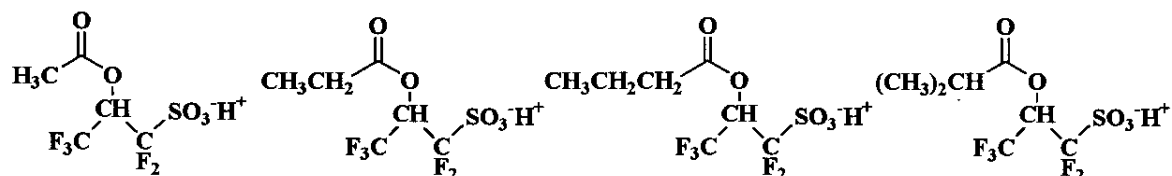
また、置換基を有するアルキル基、アリール基としては、2-カルボキシエチル基、2-(メトキシカルボニル)エチル基、2-(シクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基、2-(1-アダマンチルメチルオキシカルボニル)エチル基、2-カルボキシシクロヘキシル基、2-(メトキシカルボニル)シクロヘキシル基、2-(シクロヘキシルオキシカルボニル)シクロヘキシル基、2-(1-アダマンチルメチルオキシカルボニル)シクロヘキシル基、2-カルボキシフェニル基、2-カルボキシナフチル基、4-オキシシクロヘキシル基、4-オキシ-1-アダマンチル基などが挙げられる。

30

一般式(9)で示されるスルホン酸のより具体的な例を下記に示す。

【0183】

【化 6 9】



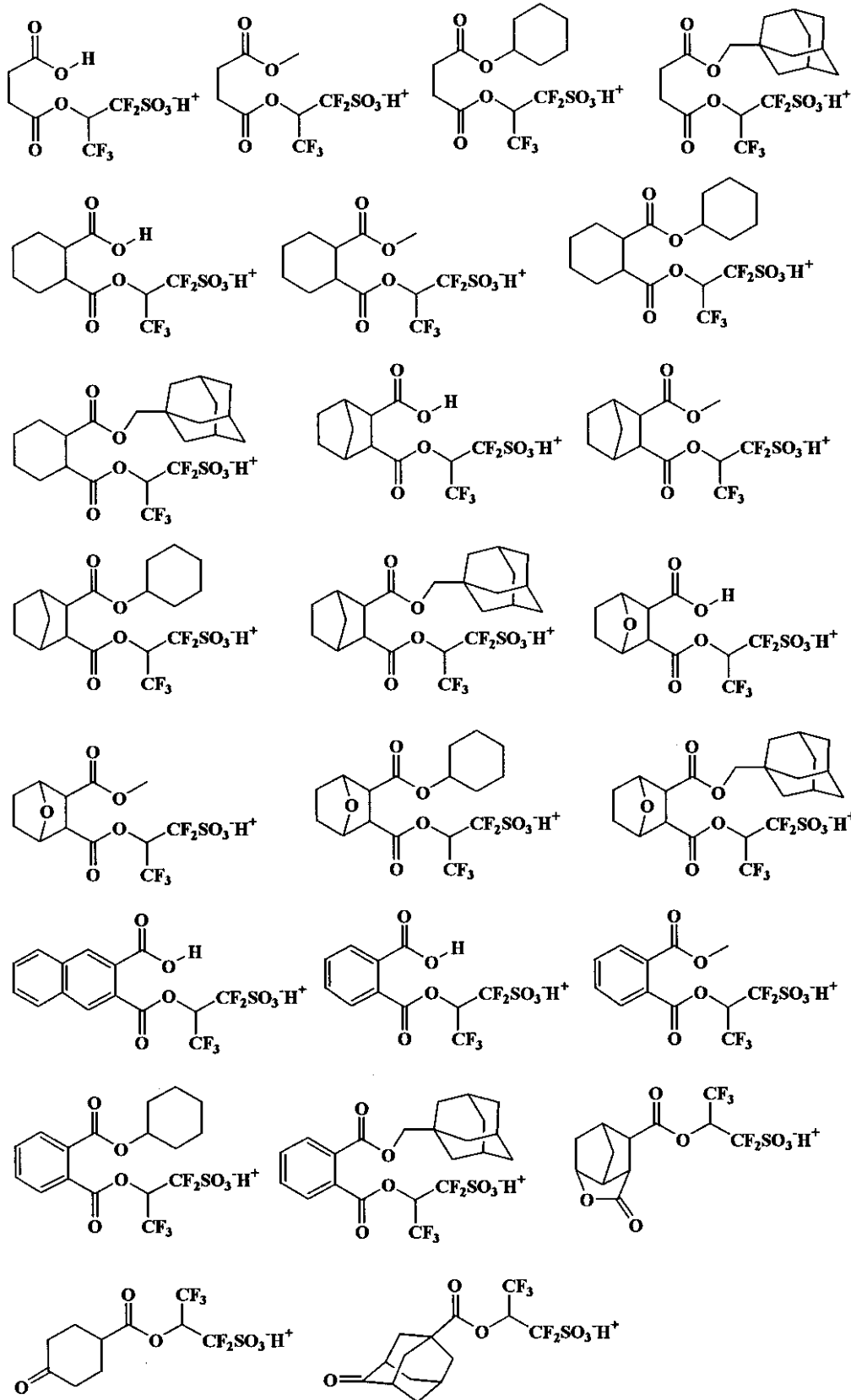
【 0 1 8 4 】

10

20

30

【化70】



【0185】

また、上記一般式(10)における $\text{R}^{203}$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基あるいは置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。

【0186】

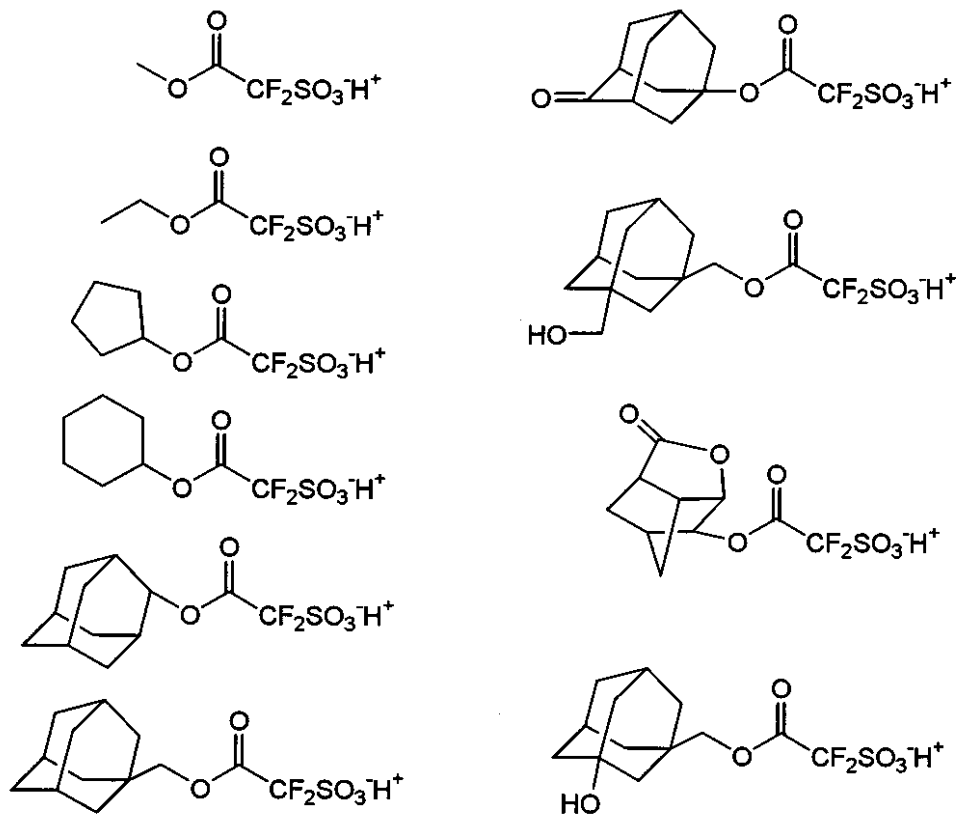
より具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、1-(3-ヒドロキシメチル)アダマンチルメチル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、1-(ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[*b*]フラン-6-イル基、1-(3-ヒドロキシ)アダマンチルメチル基などが挙げられる。

【0187】

一般式(10)で示されるスルホン酸のより具体的な例を下記に示す。

【0188】

【化71】



【0189】

上記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅レジスト材料用の光酸発生剤としては、たとえばスルホニウム塩、ヨードニウム塩、オキシムスルホネート、スルホニルオキシイミドに代表される化合物があるが、これらに限定されるものではない。

【0190】

上記スルホニウム塩のアニオンは上述のスルホン酸アニオンであるが、カチオンを具体的に示すとトリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、(4-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジ*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジ*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジ*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェ

10

20

30

40

50

ニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル2-チエニルスルホニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、4-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

10

## 【0191】

更には、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンに関しては、特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報等を参考にすることができ、これら重合可能なスルホニウム塩は、上述した高分子化合物の構成成分のモノマーとして用いることができる。

20

## 【0192】

上記ヨードニウム塩のアニオンは上述のスルホン酸アニオンであるが、カチオンを具体的に示すとビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-エチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-(1,1-ジメチルプロピル)フェニル)ヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-アクリロイルオキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メタクリロイルオキシフェニルフェニルヨードニウム等が挙げられるが、中でもビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムが好ましく用いられる。

30

## 【0193】

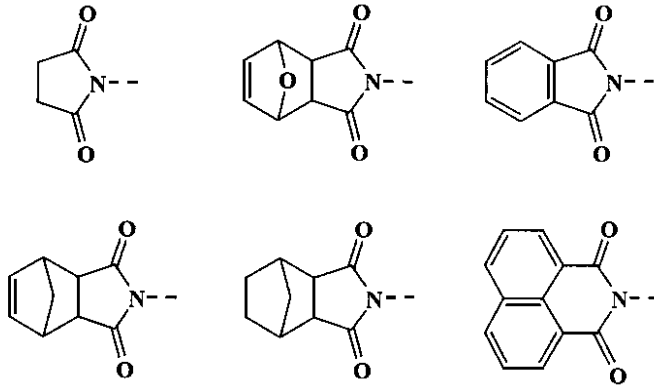
N-スルホニルオキシイミド化合物は上述のスルホン酸がN-ヒドロキシイミドとスルホン酸エステル結合したものだが、スルホネート部を除くイミド骨格の例を具体的に下記に示す。また、イミド骨格は特開2003-252855号公報を参考にできる。

尚、スルホネート部との結合位置を点線で示す。

## 【0194】

40

## 【化 7 2】



10

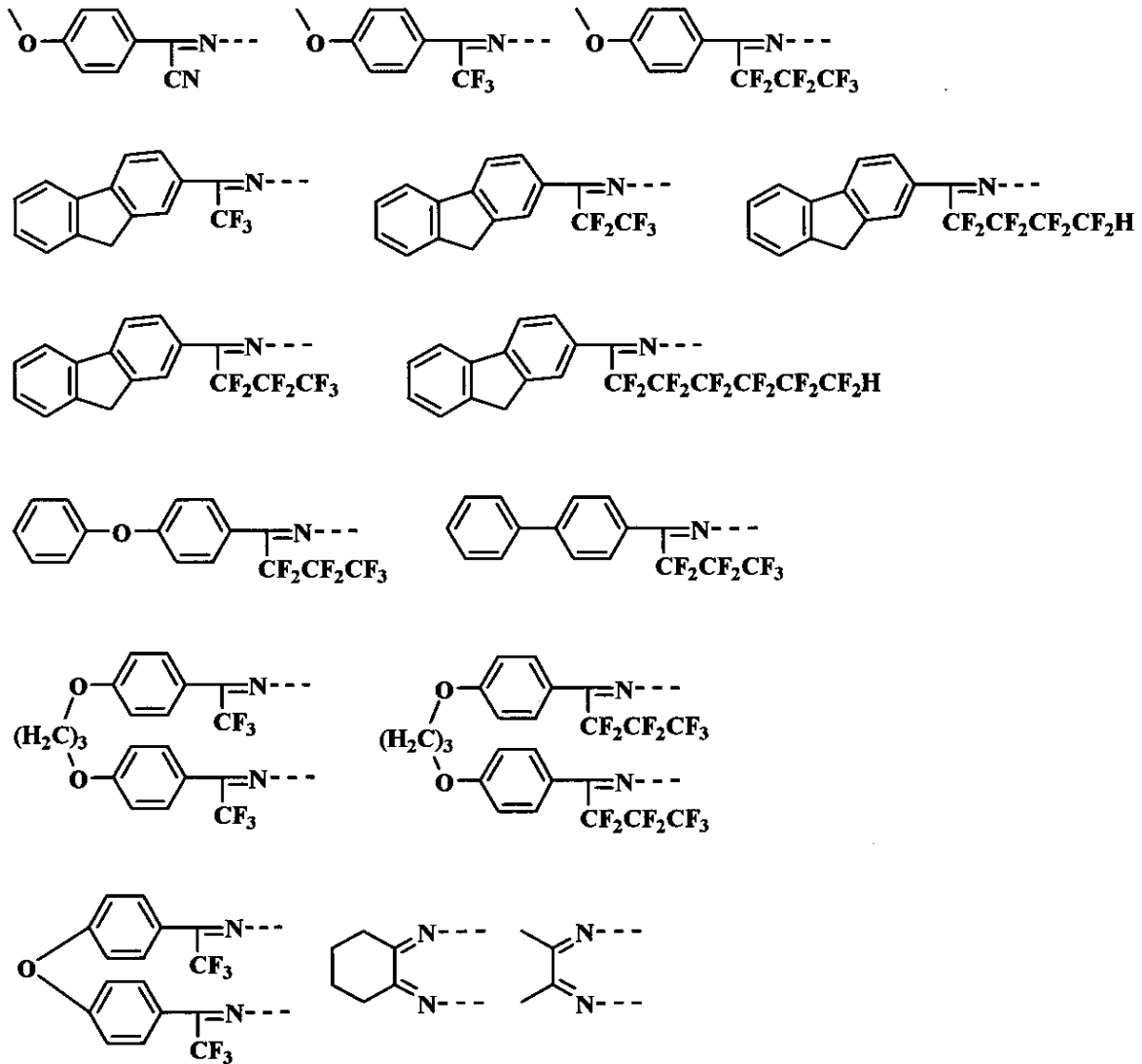
## 【0195】

オキシムスルホネート化合物は上述のスルホン酸がオキシムとスルホン酸エステル結合したものだが、より具体的なオキシムスルホネートの骨格の例を下記に示す。尚、スルホネート部との結合位置を点線で示す。また、これらオキシムスルホネートの骨格は米国特許第6261738号明細書、特開平9-95479号公報、特開平9-208554号公報、特開平9-230588号公報、特許第2906999号公報、特開平9-301948号公報、特開2000-314956号公報、特開2001-233842号公報、国際公開第2004/074242号公報に記載されている。

20

## 【0196】

## 【化 7 3】



10

20

30

## 【0197】

ここで、上記一般式(9)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤の合成方法について述べる。

## 【0198】

中井らにより1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを出発原料として開発された1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン-2-イルベンゾエート(Tetrahedron. Lett., Vol. 29, 4119 (1988))に代表される1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン-2-イル脂肪族カルボン酸エステルあるいは芳香族カルボン酸エステルを亜硫酸水素ナトリウムあるいは亜硫酸ナトリウムとアゾビスイソブチロニトリルや過酸化ベンゾイル等のラジカル開始剤存在下、溶剤として水あるいはアルコール及びその混合物中で反応させることにより対応するスルホン酸塩の合成を行うことができる(参考文献: R. B. Wagner et al., Synthetic Organic Chemistry p813-814, John Wiley & Sons, Inc. (1965))。更にいえば、上記方法で得たスルホン酸塩を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを用いて加水分解又はアルコールと塩基を用いて加溶媒分解した後に、適宜、脂肪族カルボン酸ハライドや脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸ハライドや芳香族カルボン酸無水物などで反応させることにより、当初有していたカルボン酸エステル構造とは異なるカルボン酸エステル構造を有するスルホン酸塩を得ることができる。

40

## 【0199】

50

このスルホン酸塩をスルホニウム塩、ヨードニウム塩とするには公知の方法で行なう事が出来、イミドスルホネート、オキシムスルホネートとするには上述のスルホン酸塩を公知の方法でスルホニルハライド、スルホン酸無水物とし対応するヒドロキシイミド、オキシムと反応させる事で合成することが出来る。

#### 【0200】

上記一般式(9)で示されるスルホン酸は、分子内にエステル部位を有しているため、嵩の低いアシル基から嵩高いアシル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基等の導入が容易であり、分子設計の幅を大きく持つことができる。また、これらスルホン酸を発生する光酸発生剤はデバイス作製工程での塗布、露光前焼成、露光、露光後焼成、現像の工程に問題なく使用できる。更にはArF液浸露光の際の水への溶出も抑えることができるのみならず、ウエハー上に残る水の影響も少なく、欠陥も抑えることができる。デバイス作製後のレジスト廃液処理の際にはエステル部位がアルカリ加水分解されるため、より低分子量の低蓄積性の化合物へと変換が可能であるし、燃焼による廃棄の際もフッ素置換率が低いため、燃焼性が高い。

10

#### 【0201】

更に、本発明の上記一般式(10)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤の合成方法は特開2006-257078号公報記載のようにジフルオロスルホ酢酸ナトリウムと対応するアルコールを酸触媒により脱水縮合させるか、1, 1'カルボニルジイミダゾール存在下、対応するアルコールと反応する事によりスルホン酸ナトリウムを合成することが出来、このスルホン酸塩をスルホニウム塩、ヨードニウム塩とするには公知の方法で行なう事が出来る。イミドスルホネート、オキシムスルホネートとするには上述のスルホン酸塩を公知の方法でスルホニルハライド、スルホン酸無水物とし対応するヒドロキシイミド、オキシムと反応させる事で合成することが出来る。

20

#### 【0202】

上記一般式(10)で示されるスルホン酸も一般式(9)で示されるスルホン酸と同様に、分子内にエステル部位を有しているため、分子設計の幅を大きく持つことができる。また、これらスルホン酸を発生する光酸発生剤はデバイス作製工程での塗布、露光前焼成、露光、露光後焼成、現像の工程に問題なく使用できる。更にはArF液浸露光の際の水への溶出も抑えることができるのみならず、ウエハー上に残る水の影響も少なく、欠陥も抑えることができる。デバイス作製後のレジスト廃液処理の際にはエステル部位がアルカリ加水分解されるため、より低分子量の低蓄積性の化合物へと変換が可能であるし、燃焼による廃棄の際もフッ素置換率が低いため、燃焼性が高い。

30

#### 【0203】

本発明の化学増幅型レジスト材料における光酸発生剤(B)の添加量はいずれでもよいが、レジスト材料中のベースポリマー(本発明の樹脂成分(A)または必要に応じてその他の樹脂成分)100質量部に対して好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.1~10質量部である。光酸発生剤が20質量部以下であれば、解像性の劣化や、現像/レジスト剥離時の異物の問題が起きる可能性が低い。上記光酸発生剤は、単独でも2種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

40

#### 【0204】

上記の化合物(B)の他に、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する別の光酸発生剤を含有してもよい。この光酸発生剤は高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでもよく、従来からレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料で用いられている公知のいずれの光酸発生剤であってもよい。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。活性光線又は放射線に感応して発生する酸は一部がフッ素化されたアルカンスルホン酸、アレンスルホン酸、トリスペーフルオロアルキルスルホニルメチド、ビスパーフルオロアルキ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が好ましく用いられる。以下に詳述するがこれらは単独であるいは2種以上混

50



合して用いることができる。

【0205】

スルホニウム塩は、スルホニウムカチオンとスルホネートあるいはビス（置換アルキルスルホニル）イミド、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（4-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（4-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、（3-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、（3,4-ジtert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3,4-ジtert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3,4-ジtert-ブトキシフェニル）スルホニウム、ジフェニル（4-チオフェノキシフェニル）スルホニウム、（4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリス（4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）スルホニウム、（4-tert-ブトキシフェニル）ビス（4-ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、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、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。

【0206】

ヨードニウム塩は、ヨードニウムカチオンとスルホネートあるいはビス（置換アルキルスルホニル）イミド、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、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、等が挙げられ、ビス（置換アルキルスルホニル）イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、パーフルオロ-1,3-プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられ、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドとしてはトリストリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0207】

N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、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

10

20

30

40

50

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、等の組み合わせの化合物が挙げられる。

【0208】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてをペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、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、等で置換した化合物が挙げられる。

【0209】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4 - ジニトロベンジルスルホネート、2 - ニトロベンジルスルホネート、2, 6 - ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、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、等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

【0210】

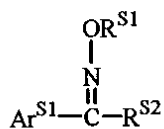
グリオキシム誘導体型の光酸発生剤は、特許第2906999号公報や特開平9 - 301948号公報に記載の化合物を挙げることができ、具体的にはビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス - O - (p - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ニオキシム、等が挙げられる。

【0211】

下記式で示されるオキシムスルホネート（例えばWO2004/074242に具体例記載）が挙げられる。

【0212】

【化74】



（式中、R<sup>S1</sup>は置換又は非置換の炭素数1～10のハロアルキルスルホニル又はハロベンゼンスルホニル基を表す。R<sup>S2</sup>は炭素数1～11のハロアルキル基を表す。Ar<sup>S1</sup>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。）

【0213】

具体的には、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (p - フルオロベンゼ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 - (p - フルオロベンゼ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 - (p - フルオロベンゼン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 - (p - フルオロベンゼン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 - (p - フルオロベンゼン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 - (p - フルオロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ヘキシル] - 4 - ビフェニル等が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0214】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の化合物、特にビス( - (p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

【0215】

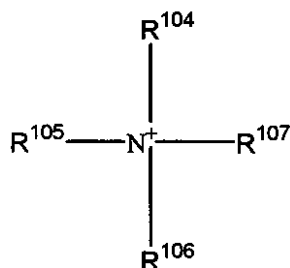
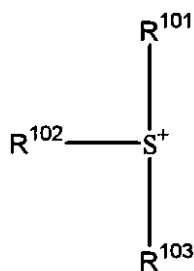
中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート、グリオキシム誘導体である。より好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネートである。具体的には、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-(p-フルオロベンゼ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-(p-フルオロベンゼンスルホニルルオキシイミノ)-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-(p-フルオロベンゼン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。

【0216】

本発明のレジスト材料は、少なくとも、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する樹脂成分(A)と紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、又はシンクロトロン放射線照射等の高エネルギー線に感応し、上記一般式(2)で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤(B)とともにカチオンが下記一般式(3)で示されるスルホニウム、又は下記一般式(4)で示されるアンモニウムであり、かつアニオンが下記一般式(5)~(7)のいずれかで示される構造のオニウム塩(C)を含有する。

【0217】

【化75】



(式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ はそれぞれ独立にエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボ

10

20

30

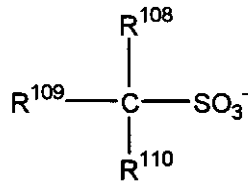
40

50

キシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のSと共に環を形成してもよい。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうち2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。

【0218】

【化76】

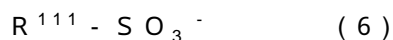


10

(式中、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ はそれぞれ独立に水素原子、又はフッ素以外のハロゲン原子、又はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。また、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ のうち2つ以上が相互に結合して環を形成してもよい。)

20

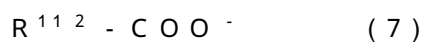
【0219】



(式中、 $R^{111}$ は炭素数1～20のアリール基を示す。該アリール基の水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよく、また、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【0220】

30



(式中、 $R^{112}$ はエーテル基、エステル基、カルボニル基を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を示し、これらの基の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基で一つ又は複数置換されていてもよい。)

【0221】

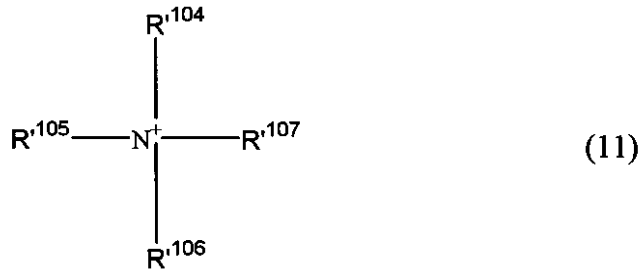
更にオニウム塩(C)のカチオンは、下記一般式(11)で示される4級アンモニウムであることが好ましい。

40

このように前記オニウム塩(C)のカチオンが一般式(11)に示す4級アンモニウムであれば、窒素原子上に水素原子が存在しないため、他の強塩基性の含窒素有機化合物の共存下においてもプロトン移動が起こらず、長期の保存安定性に優れる。

【0222】

## 【化77】



(式中、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ はそれぞれ独立に炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示す。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ のうちの2つ以上が相互に結合して式中のNと共に環を形成してもよい。)

## 【0223】

上記一般式(3)で示されるスルホニウムカチオンの具体例を示すと、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル2-チエニルスルホニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、4-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

更には、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンに関しては、特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報等を参考にすることができ、これら重合可能なスルホニウム塩は、上述の高分子化合物の繰返し単位に組み込まれていても良い。

## 【0224】

上述の一般式(4)で示されるアンモニウムカチオンはアンモニアや第一級、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等の窒素原子

10

20

30

40

50

にプロトン付加したアンモニウムカチオン、4級アンモニウムカチオンが挙げられる。

【0225】

具体的には、第一級の脂肪族アンモニウム類として、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、*n*-プロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、*n*-ブチルアンモニウム、イソブチルアンモニウム、*sec*-ブチルアンモニウム、*tert*-ブチルアンモニウム、ペンチルアンモニウム、*tert*-アミルアンモニウム、シクロペンチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、シクロヘキシルアンモニウム、ヘプチルアンモニウム、オクチルアンモニウム、ノニルアンモニウム、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、セチルアンモニウム、アミノメチルアンモニウム、2-アミノエチルアンモニウム等が例示され、第二級の脂肪族アンモニウム類として、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジ-*n*-プロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ジ-*n*-ブチルアンモニウム、ジイソブチルアンモニウム、ジ-*sec*-ブチルアンモニウム、ジペンチルアンモニウム、ジシクロペンチルアンモニウム、ジヘキシルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、ジヘプチルアンモニウム、ジオクチルアンモニウム、ジノニルアンモニウム、ジデシルアンモニウム、ジドデシルアンモニウム、ジセチルアンモニウム、メチル(メチルアミノ)メチルアンモニウム、メチル-2-(メチルアミノ)エチルアンモニウム等が例示され、第三級の脂肪族アンモニウム類として、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-*n*-プロピルアンモニウム、トリエイソプロピルアンモニウム、トリ-*n*-ブチルアンモニウム、トリエイソブチルアンモニウム、トリ-*sec*-ブチルアンモニウム、トリペンチルアンモニウム、トリシクロペンチルアンモニウム、トリヘキシルアンモニウム、トリシクロヘキシルアンモニウム、トリヘプチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、トリノニルアンモニウム、トリデシルアンモニウム、トリドデシルアンモニウム、トリセチルアンモニウム、ジメチル(ジメチルアミノ)メチルアンモニウム、ジメチル(2-ジメチルアミノエチル)アンモニウム等が例示される。

【0226】

また、混成アンモニウム類としては、例えばジメチルエチルアンモニウム、メチルエチルプロピルアンモニウム、ベンジルアンモニウム、フェネチルアンモニウム、ベンジルジメチルアンモニウム等が例示される。芳香族アンモニウム類及び複素環アンモニウム類の具体例としては、アニリニウム誘導体(例えばアニリニウム、*N*-メチルアニリニウム、*N*-エチルアニリニウム、*N*-プロピルアニリニウム、*N*,*N*-ジメチルアニリニウム、2-メチルアニリニウム、3-メチルアニリニウム、4-メチルアニリニウム、任意の置換位置のエチルアニリニウム、任意の置換位置のプロピルアニリニウム、任意の置換位置のトリメチルアニリニウム、2-ニトロアニリニウム、3-ニトロアニリニウム、4-ニトロアニリニウム、2,4-ジニトロアニリニウム、2,6-ジニトロアニリニウム、3,5-ジニトロアニリニウム、任意の置換位置の*N*,*N*-ジメチルトルイジニウム)、ジフェニル(*p*-トリル)アンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、トリフェニルアンモニウム、任意の置換位置のアミノフェニルアンモニウム、ナフチルアンモニウム、任意の置換位置のアミノナフチルアンモニウム、ピロリニウム誘導体(例えばピロリニウム、2*H*-ピロリニウム、1-メチルピロリニウム、2,4-ジメチルピロリニウム、2,5-ジメチルピロリニウム、*N*-メチルピロリニウム等)、オキサゾリウム誘導体(例えばオキサゾリウム、イソオキサゾリウム等)、チアゾリウム誘導体(例えばチアゾリウム、イソチアゾリウム等)、イミダゾリウム誘導体(例えばイミダゾリウム、4-メチルイミダゾリウム、4-メチル-2-フェニルイミダゾリウム等)、ピラゾリウム誘導体、フラザニウム誘導体、ピロリニウム誘導体(例えばピロリニウム、2-メチル-1-ピロリニウム等)、ピロリジニウム誘導体(例えばピロリジニウム、*N*-メチルピロリジニウム、ピロリジノニウム、*N*-メチルピロリドニウム等)、イミダゾリニウム誘導体、イミダゾリジニウム誘導体、ピリジニウム誘導体(例えばピリジニウム、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム、4-(1-ブチルペンチル)ピリジニウム、ジメチルピリジニウム、トリメチルピリジニウム、トリエチルピリジニウム、フェニルピリジニウム、3-メチル-2-フェニルピリジニウム、4-*te*

10

20

30

40

50

r t - ブチルピリジニウム、ジフェニルピリジニウム、ベンジルピリジニウム、メトキシピリジニウム、プトキシピリジニウム、ジメトキシピリジニウム、4 - ピロリジノピリジニウム、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジニウム、アミノピリジニウム、ジメチルアミノピリジニウム等)、ピリダジニウム誘導体、ピリミジニウム誘導体、ピラジニウム誘導体、ピラゾリニウム誘導体、ピラゾリジニウム誘導体、ピペリジニウム誘導体、ピペラジニウム誘導体、モルホリニウム誘導体、インドリニウム誘導体、イソインドリニウム誘導体、1H - インダゾリニウム誘導体、インドリニウム誘導体、キノリニウム誘導体(例えばキノリニウム)、イソキノリニウム誘導体、シンノリニウム誘導体、キナゾリニウム誘導体、キノキサリニウム誘導体、フタラジニウム誘導体、プリニウム誘導体、プテリジニウム誘導体、カルバゾリウム誘導体、フェナントリジニウム誘導体、アクリジニウム誘導体、フェナジニウム誘導体、1, 10 - フェナントロリニウム誘導体等が例示される。

10

## 【0227】

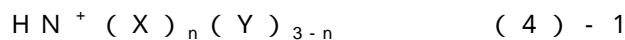
更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばカルボキシフェニルアンモニウム、カルボキシインドリニウム、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸、メトキシアラニン等のプロトン付加生成物)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3 - ピリジニウムスルホン酸等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 - ヒドロキシピリジニウム、任意の置換位置のヒドロキシアニリニウム、任意の置換位置のヒドロキシメチルアニリニウム、ヒドロキシキノリニウム、ジヒドロキシキノリニウム、2 - ヒドロキシエチルアンモニウム、ビス(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリス(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム、エチルビス(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム、ジエチル(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム、ヒドロキシプロピルアンモニウム、ビス(ヒドロキシプロピル)アンモニウム、トリス(ヒドロキシプロピル)アンモニウム、4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリニウム、2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピリジニウム、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジニウム、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジニウム、(2 - ヒドロキシエチル)ピペラジニウム、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピロリジニウム、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノニニウム、2, 3 - ジヒドロキシプロピルピペリジニウム、2, 3 - ジヒドロキシプロピルピペロリジニウム、8 - ヒドロキシユロリジニウム、3 - ヒドロキシクイヌクリジニウム等が例示される。

20

30

更に下記一般式(4) - 1で示されるアンモニウムカチオンが例示される。

## 【0228】



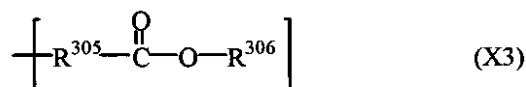
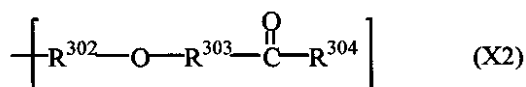
(式中、n = 1, 2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なっていてもよく、下記一般式(X1) ~ (X3)で表すことができる。)

## 【0229】

## 【化78】



40



(側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。)

50

## 【 0 2 3 0 】

ここで、 $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$ は水素原子、又は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環のいずれかを 1 あるいは複数含んでいてもよい。

## 【 0 2 3 1 】

$R^{303}$ は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{306}$ は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。

## 【 0 2 3 2 】

一般式 ( 4 ) - 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 ) アンモニウム、トリス { 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エチル } アンモニウム、トリス { 2 - ( 2 - メトキシエトキシメトキシ ) エチル } アンモニウム、トリス { 2 - ( 1 - メトキシエトキシ ) エチル } アンモニウム、トリス { 2 - ( 1 - エトキシエトキシ ) エチル } アンモニウム、トリス { 2 - ( 1 - エトキシプロポキシ ) エチル } アンモニウム、トリス [ 2 - { 2 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) エトキシ } エチル ] アンモニウム、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ [ 8 . 8 . 8 ] ヘキサコサプロトン付加物、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ [ 8 . 5 . 5 ] エイコサプロトン付加物、1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカンプロトン付加物、1 - アザ - 12 - クラウン - 4 プロトン付加物、1 - アザ - 15 - クラウン - 5 プロトン付加物、1 - アザ - 18 - クラウン - 6 プロトン付加物、トリス ( 2 - ホルミルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - アセトキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - プロピオニルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - ブチリルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - イソブチリルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - バレリルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - ピバロイルオキシエチル ) アンモニウム、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( アセトキシアセトキシ ) エチルアンモニウム、トリス ( 2 - メトキシカルボニルオキシエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル ) アンモニウム、トリス [ 2 - ( 2 - オキソプロポキシ ) エチル ] アンモニウム、トリス [ 2 - ( メトキシカルボニルメチル ) オキシエチル ] アンモニウム、トリス [ 2 - ( tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) エチル ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、トリス ( 2 - メトキシカルボニルエチル ) アンモニウム、トリス ( 2 - エトキシカルボニルエチル ) アンモニウム、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( メトキシカルボニル ) エチルアンモニウム、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( メトキシカルボニル ) エチルアンモニウム、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( エトキシカルボニル ) エチルアンモニウム、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( エトキシカルボニル ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ] エチルアンモニウム、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 ] エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - [ ( 2

10

20

30

40

50



- オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアンモニウム、N , N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - [ ( 2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル ) オキシカルボニル] エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、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 ) エチルアンモニウム、N , N - ビス ( 2 - メトキシエチル ) 2 - ( メトキシカルボニル ) エチルアンモニウム、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 ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、N - ( 2 - メトキシエチル ) ビス [ 2 - ( メトキシカルボニル ) エチル ] アンモニウム、N - プチルビス [ 2 - ( メトキシカルボニル ) エチル ] アンモニウム、N - プチルビス [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニル ) エチル ] アンモニウム、N - メチルビス ( 2 - アセトキシエチル ) アンモニウム、N - エチルビス ( 2 - アセトキシエチル ) アンモニウム、N - メチルビス ( 2 - ピパロイルオキシエチル ) アンモニウム、N - エチルビス [ 2 - ( メトキシカルボニルオキシ ) エチル ] アンモニウム、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 ] アンモニウム、トリス ( メトキシカルボニルメチル ) アンモニウム、トリス ( エトキシカルボニルメチル ) アンモニウム、N - プチルビス ( メトキシカルボニルメチル ) アンモニウム、N - ヘキシルビス ( メトキシカルボニルメチル ) アンモニウム、 - ( ジエチルアミノ ) - - - パレロラクトンプロトン付加物が例示される。

10

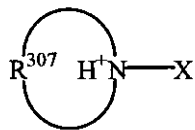
20

【 0 2 3 3 】

更に下記一般式 ( 4 ) - 2 に示される環状構造を持つアンモニウムカチオンが例示される。

【 0 2 3 4 】

【 化 7 9 】



(4)-2

30

( 式中、X は前述の通り、R<sup>307</sup> は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでもよい。 )

【 0 2 3 5 】

式 ( 4 ) - 2 として具体的には、1 - [ 2 - ( メトキシメトキシ ) エチル ] ピロリジン、1 - [ 2 - ( メトキシメトキシ ) エチル ] ピペリジン、4 - [ 2 - ( メトキシメトキシ ) エチル ] モルホリン、1 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ ) メトキシ ] エチル ] ピロリジン、1 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ ) メトキシ ] エチル ] ピペリジン、4 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ ) メトキシ ] エチル ] モルホリン、酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、4 - [ 2 - ( メトキシカルボニルオキシ ) エチル ] モルホリン、1 - [ 2 - ( t - ブトキシカルボニルオキシ ) エチル ] ピペリジン、4 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ ) エチル ] モルホリン、3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - ( チオモルホリノ ) プロピオン酸メチル

40

50

、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、3-(1-ピロリジニル)メチル-  
 -ブチロラクトン、3-ピペリジノ-  
 -ブチロラクトン、3-モルホリノ-  
 -パレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、  
 チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチル、  
 2-メトキシ酢酸2-モルホリノエチル、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸2-モルホリノエチル、  
 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸2-モルホリノエチル、ヘキサン酸2-モルホリノエチル、  
 オクタン酸2-モルホリノエチル、デカン酸2-モルホリノエチル、ラウリン酸2-モルホリノエチル、  
 ミリスチン酸2-モルホリノエチル、パルミチン酸2-モルホリノエチル、ステアリン酸2-モルホリノエチル  
 のプロトン付加物が例示される。

10

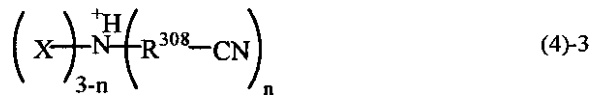
## 【0236】

更に、一般式(4)-3~(4)-6で表されるシアノ基を含むアンモニウムカチオンが例示される。

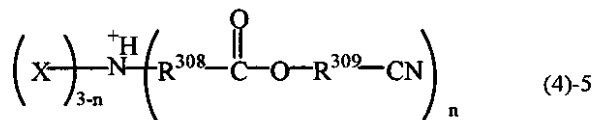
20

## 【0237】

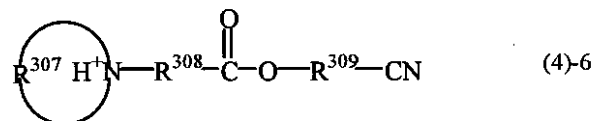
## 【化80】



30



40



(式中、X、R<sup>307</sup>、nは前述の通り、R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup>は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

## 【0238】

式(4)-3~(4)-6で表されるシアノ基を含むアンモニウムカチオンとして具体的には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

50

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 - 10  
 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( 20  
 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)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 - ピロリジニウムプロピオニトリル、1 - ピペリジニウムプロピオニト  
 リル、4 - モルホリニウムプロピオニトリル、1 - ピロリジニウムアセトニトリル、1  
 - ピペリジニウムアセトニトリル、4 - モルホリニウムアセトニトリル、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 - ピロリジニウムプロピオン酸シアノメチル、1 - ピペリジニウムプロピオン酸  
 シアノメチル、4 - モルホリニウムプロピオン酸シアノメチル、1 - ピロリジニウムプロ  
 ピオン酸(2 - シアノエチル)、1 - ピペリジニウムプロピオン酸(2 - シアノエチル) 50

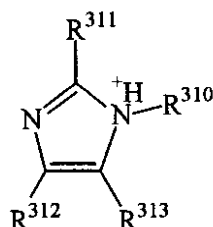
、4-ホルホリニウムプロピオン酸(2-シアノエチル)のプロトン付加物が例示される。

【0239】

更に、下記一般式(4)-7で表されるイミダゾリウム骨格及び極性官能基を有するアンモニウムカチオンが例示される。

【0240】

【化81】



(4)-7

10

(式中、R<sup>310</sup>は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基のいずれかを1個あるいは複数個含む。R<sup>311</sup>、R<sup>312</sup>、R<sup>313</sup>は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

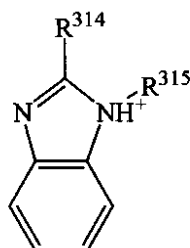
20

【0241】

更に、下記一般式(4)-8で示されるベンズイミダゾリウム骨格及び極性官能基を有するアンモニウムカチオンが例示される。

【0242】

【化82】



(4)-8

30

(式中、R<sup>314</sup>は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。R<sup>315</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基、シアノ基のいずれかを一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基のいずれかを一つ以上含んでもよい。)

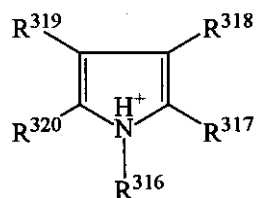
【0243】

更に、下記一般式(4)-9及び(4)-10で示される極性官能基を有するアンモニウムカチオンが例示される。

40

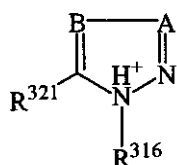
【0244】

【化 8 3】



(4)-9

10



(4)-10

(式中、Aは窒素原子又は C - R<sup>322</sup>である。Bは窒素原子又は C - R<sup>323</sup>である。R<sup>316</sup>は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を一つ以上含む。R<sup>317</sup>、R<sup>318</sup>、R<sup>319</sup>、R<sup>320</sup>は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基であるか、又は R<sup>317</sup>と R<sup>318</sup>、R<sup>319</sup>と R<sup>320</sup>はそれぞれ結合してベンゼン環、ナフタレン環あるいはピリジニウム環を形成してもよい。R<sup>321</sup>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<sup>322</sup>、R<sup>323</sup>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<sup>321</sup>と R<sup>323</sup>は結合してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。)

20

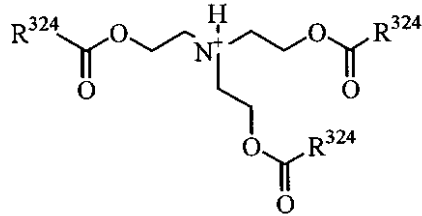
【 0 2 4 5】

更に、下記一般式(4) - 11, 12, 13及び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ンモニウムカチオンが例示される。

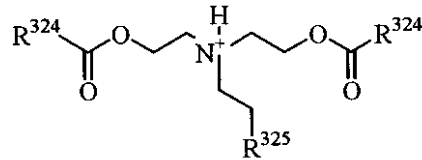
30

【 0 2 4 6】

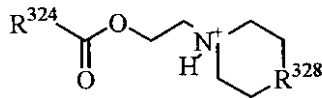
## 【化 8 4】



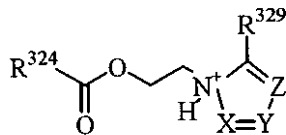
(4)-11



(4)-12



(4)-13



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

## 【0247】

更に、下記一般式(4)-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ンモニウムカチオンが例示される。

## 【0248】

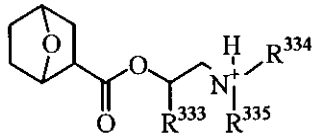
10

20

30

40

## 【化 8 5】



(4)-15

(式中、 $R^{333}$ は水素、又は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基である。 $R^{334}$ 及び $R^{335}$ はそれぞれ独立に、エーテル、カルボニル、エステル、アルコール、スルフィド、ニトリル、アンモニウム、イミン、アミドなどの極性官能基を一つ又は複数含んでいてもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基であって、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^{334}$ と $R^{335}$ は互いに結合して、炭素数2～20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成してもよい。)

10

## 【0249】

4級アンモニウム塩の具体例としてはテトラメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、トリデシルメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、フェニルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウムベンジルジメチルステアリルアンモニウムなどが例示される。

20

## 【0250】

上記一般式(5)で示されるアルカンスルホン酸アニオンの具体例としては、メタンスルホネート、エタンスルホネート、プロパンスルホネート、ブタンスルホネート、ペンタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、シクロヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、10-カンファースルホネートなどが例示される。

## 【0251】

上記一般式(6)で示されるアレンスルホン酸アニオンの具体例としては、ベンゼンスルホネート、4-トルエンスルホネート、2-トルエンスルホネート、任意の置換位置のキシレンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、4-メトキシベンゼンスルホネート、4-エチルベンゼンスルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、1-ナフタレンスルホネート、2-ナフタレンスルホネート、アントラキノン-1-スルホネート、アントラキノン-2-スルホネート、4-(4-メチルベンゼンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、3,4-ビス(4-メチルベンゼンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、6-(4-メチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフタレン-2-スルホネート、4-フェニルオキシベンゼンスルホネート、4-ジフェニルメチルベンゼンスルホネート、2,4-ジニトロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネートなどが例示される。

30

## 【0252】

上記一般式(7)で示されるカルボン酸アニオンの具体例としては、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、酪酸アニオン、イソ酪酸アニオン、吉草酸アニオン、イソ吉草酸アニオン、ピバル酸アニオン、ヘキサ酸アニオン、オクタン酸アニオン、シクロヘキサカルボン酸アニオン、シクロヘキシル酢酸アニオン、ラウリン酸アニオン、ミリスチン酸アニオン、パルミチン酸アニオン、ステアリン酸アニオン、フェニル酢酸アニオン、ジフェニル酢酸アニオン、フェノキシ酢酸アニオン、マンデル酸アニオン、ベンゾイルギ酸アニオン、ケイヒ酸アニオン、ジヒドロケイヒ酸アニオン、安息香酸アニオン、メチル安息香酸アニオン、サリチル酸アニオン、ナフタレンカルボン酸アニオン、アントラセンカルボン酸アニオン、アントラキノンカルボン酸アニオン、ヒドロキシ酢酸アニオン、ピバリン酸アニオン、乳酸アニオン、メトキシ酢酸アニオン、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸アニオン、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸アニオン

40

50

ン、ジフェノール酸アニオン、モノクロロ酢酸アニオン、ジクロロ酢酸アニオン、トリクロロ酢酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、ペンタフルオロプロピオン酸アニオン、ヘプタフルオロ酪酸アニオンなどが例示され、またコハク酸、酒石酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸などのジカルボン酸のモノアニオンが例示できる。

【0253】

上記一般式(11)で示される4級アンモニウム塩の具体例としてはテトラメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、トリデシルメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウムなどが例示される。

10

【0254】

好ましいオニウム塩の組合せとして、カチオンにはトリフェニルスルホニウム、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられ、アニオンとしてはメタンサルホネート、10-カンファースルホネート、トシレート、メシチレンサルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンサルホネート、4-(4-メチルベンゼンサルホニルオキシ)ベンゼンサルホネート、アセテート、ベンゾエート、パーフルオロ酪酸アニオンなどが挙げられる。

【0255】

上記オニウム塩の合成は特に制限されるものではないが公知のアニオン交換方法により合成できる。スルホニウムアルカンサルホネート、スルホニウムアレーンサルホネート、4級のアンモニウムアルカンサルホネート、4級のアンモニウムアレーンサルホネートは対応するスルホニウム塩化物、スルホニウム臭化物、4級アンモニウム塩化物、4級アンモニウム臭化物とアルカンサルホン酸あるいはその塩、アレーンサルホン酸あるいはその塩とを交換させる事で合成できる。4級アンモニウム塩以外のアンモニウム塩は前駆体アミンとアルカンサルホン酸、アレーンサルホン酸あるいはカルボン酸との中和反応で合成することが出来る他、アンモニウム塩酸塩などとした後にアルカンサルホン酸あるいはその塩、アレーンサルホン酸あるいはその塩とのアニオン交換により合成することが出来る。

20

30

ここでカルボキシレートについては前駆体オニウム塩化物、臭化物とのアニオン交換が定量的に進みにくい事から、イオン交換樹脂を用いてオニウムヒドロキシドとした後にアニオン交換を行うか、銀イオンや鉛イオンを用いて系中に存在する塩化物イオン、臭化物イオンを銀塩、鉛塩として沈殿除去することで合成できる。

【0256】

上記の構造を有するオニウム塩(C)を上記光酸発生剤(B)と併用した場合、(B)が発生する強い酸であるスルホン酸が、弱い酸の塩(C)との塩交換反応を起こし、強い酸の塩と弱い酸が発生する。この弱い酸(例えば、スルホン酸の位がフッ素化されていないアルカンサルホン酸、フッ素置換されていないアリールスルホン酸、又はカルボン酸)は樹脂の脱保護反応を起こす能力が乏しいため、結果的にアセタール保護基に特有の過度な脱保護反応を抑制する。特に、本発明が提案する構造のアセタール保護基で保護されたカルボン酸部分を有する樹脂成分(A)との組み合わせにおいて、適度な脱保護抑制能を示し、解像性を維持しながら、微少露光量域の溶解、即ち、ハーフトーン位相シフトマスク使用時の表面荒れやサイドローブ耐性を改善することが出来る。

40

【0257】

また、本発明のレジスト材料に、酸により分解し、酸を発生する化合物(酸増殖化合物)を添加してもよい。これらの化合物についてはJ. Photopolym. Sci. and Tech., 8, 43-44, 45-46(1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9, 29-30(1996)において記載されている。

50



## 【0258】

酸増殖化合物の例としては、tert-ブチル2-メチル2-トシロキシメチルアセトアセテート、2-フェニル2-(2-トシロキシエチル)1,3-ジオキソラン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。公知の光酸発生剤の中で安定性、特に熱安定性に劣る化合物は酸増殖化合物的な性質を示す場合が多い。

## 【0259】

本発明のレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中のベースポリマー100質量部に対して2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。添加量が2質量部以下であれば、拡散の制御が容易で解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こる恐れが少ない。

10

## 【0260】

本発明のレジスト材料は、上記(A)及び(B)及び(C)成分に加え、(D)有機溶剤を含有し、また、必要に応じ、(E)含窒素有機化合物、(F)界面活性剤、(G)その他の成分を含有することができる。

## 【0261】

本発明で使用される(D)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

20

30

## 【0262】

有機溶剤の使用量は、ベースポリマー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。

## 【0263】

更に、本発明のレジスト材料には、(E)成分として含窒素有機化合物を1種又は2種以上配合することができる。

## 【0264】

含窒素有機化合物としては、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。含窒素有機化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

40

## 【0265】

このような含窒素有機化合物としては、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料において従来から用いられている公知のいずれの含窒素有機化合物であってもよく、例示すると、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有機化合物、スルホニル基を有する含窒素有機化合物、水酸基を有する含窒素有機化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素有機化合物、アルコール性

50

含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。

【0266】

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

【0267】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、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、プトキシピリジン、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

30

40

50

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

## 【0268】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として 3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。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。

## 【0269】

更に下記一般式(B1)-1で示される含窒素有機化合物が例示される。

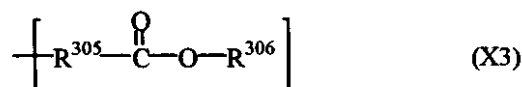
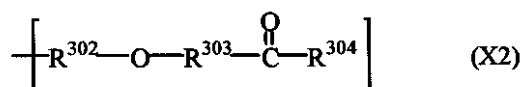
## 【0270】



(式中、n=1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なっていてもよく、下記一般式(X1)~(X3)で表すことができる。

## 【0271】

## 【化86】



(式中、側鎖Yは同一又は異種の、水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。)

10

20

30

40

50

## 【 0 2 7 2 】

ここで、 $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$ は水素原子、又は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環のいずれかを 1 あるいは複数含んでいてもよい。

## 【 0 2 7 3 】

$R^{303}$ は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{306}$ は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。

## 【 0 2 7 4 】

一般式 ( B 1 ) - 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ル ) オキシエチル ] アミン、トリス [ 2 - ( tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) エチル ] アミン、トリス [ 2 - ( シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ ) エチル ] アミン、トリス ( 2 - メトキシカルボニルエチル ) アミン、トリス ( 2 - エトキシカルボニルエチル ) アミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( メトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( メトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( エトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( エトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( 2 - ヒドロキシエトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( 2 - アセトキシエトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - [ ( メトキシカルボニル ) メトキシカルボニル ] エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - [ ( メトキシカルボニル ) メトキシカルボニル ] エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( 2 - オキソプロポキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( 2 - オキソプロポキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - ( テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - [ ( 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル ) オキシカルボニル ] エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) 2 - [ ( 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル ) オキシカルボニル ] エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) 2 - ( 4 - ヒドロキシブトキシカルボニル ) エチルアミン、N, N - ビス ( 2 - ホルミルオ

10

20

30

40

50

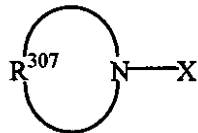
キシエチル) 2 - ( 4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル) エチルアミン、 N , N - ビス( 2 - ホルミルオキシエチル) 2 - ( 2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、 N , N - ビス( 2 - メトキシエチル) 2 - ( メトキシカルボニル) エチルアミン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル) ビス[ 2 - ( メトキシカルボニル) エチル] アミン、 N - ( 2 - アセトキシエチル) ビス[ 2 - ( メトキシカルボニル) エチル] アミン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル) ビス[ 2 - ( エトキシカルボニル) 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 2 7 5 】

更に下記一般式 ( B 1 ) - 2 に示される環状構造を持つ含窒素有機化合物が例示される。

【 0 2 7 6 】

【 化 8 7 】



(B1)-2

( 式中、 X は前述の通り、 R <sup>307</sup> は炭素数 2 ~ 2 0 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいてもよい。 )

【 0 2 7 7 】

式 ( B 1 ) - 2 として具体的には、 1 - [ 2 - ( メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、 1 - [ 2 - ( メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、 4 - [ 2 - ( メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、 1 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、 1 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、 4 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル) エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - ( 1 - ピロリジニル) エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル) エチル、 4 - [ 2 - ( メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、 1 - [ 2 - ( t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、 4 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、 3 - ( 1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、 3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、 3 - モルホリノプロピオン酸メチル、 3 - ( チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、 2 - メチル - 3 - ( 1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、 3 - モルホリノプロピオン酸エチル、 3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、 3 - ( 1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、 3 - ( 1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、 3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、 3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、 3 - ( 1 - ピロリジ

ニル)プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル、3 - モルホリノプロピオン酸  
 ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - (1 - ピロリジニル)メチル  
 - - ブチロラクトン、 - ピペリジノ - - ブチロラクトン、 - モルホリノ - - バ  
 レロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メ  
 チル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メ  
 トキシエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - (2 - メトキシエトキシ)  
 酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸 2 - モ  
 ルホリノエチル、ヘキサン酸 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  
 ルが例示される。

10

【0278】

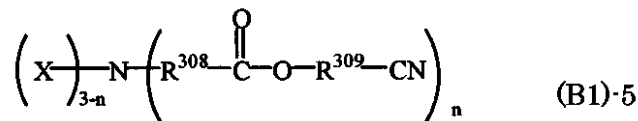
更に、一般式 (B1) - 3 ~ (B1) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物  
 が例示される。

【0279】

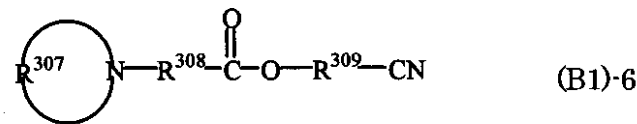
【化88】



20



30



(式中、X、R<sup>307</sup>、nは前述の通り、R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup>は同一又は異種の炭素数1~4の直  
 鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

40

【0280】

式 (B1) - 3 ~ (B1) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物として具体  
 的には3 - (ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチ  
 ル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) - 3 - ア  
 ミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロ  
 ピオニトリル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) - 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

50

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 ) 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。

## 【 0 2 8 1 】

更に、下記一般式 ( B 1 ) - 7 で表されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有する含窒素有機化合物が例示される。

## 【 0 2 8 2 】

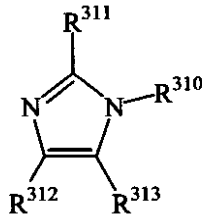
10

20

30

40

【化 8 9】



(B1)-7

(式中、 $R^{310}$ は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基のいずれかを1個あるいは複数個含む。 $R^{311}$ 、 $R^{312}$ 、 $R^{313}$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

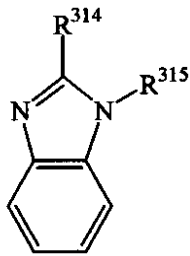
10

【0283】

更に、下記一般式(B1)-8で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する含窒素有機化合物が例示される。

【0284】

【化 9 0】



(B1)-8

20

(式中、 $R^{314}$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。 $R^{315}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基、シアノ基のいずれかを一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基のいずれかを一つ以上含んでいてもよい。)

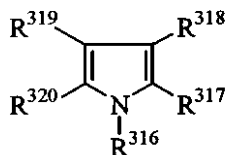
30

【0285】

更に、下記一般式(B1)-9及び(B1)-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。

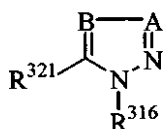
【0286】

【化 9 1】



(B1)-9

40



(B1)-10

(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

50



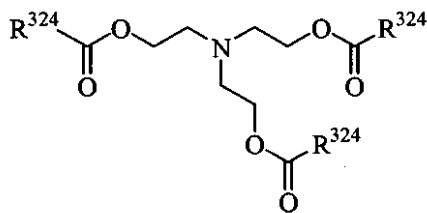
<sup>316</sup>は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を一つ以上含む。<sup>317</sup>R、<sup>318</sup>R、<sup>319</sup>R、<sup>320</sup>Rは水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基であるか、又は<sup>317</sup>Rと<sup>318</sup>R、<sup>319</sup>Rと<sup>320</sup>Rはそれぞれ結合してベンゼン環、ナフタレン環あるいはピリジン環を形成してもよい。<sup>321</sup>R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。<sup>322</sup>R、<sup>323</sup>R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。<sup>321</sup>Rと<sup>323</sup>Rは結合してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。)

【0287】

更に、下記一般式(B1)-11, 12, 13及び14で示される芳香族カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物が例示される。

【0288】

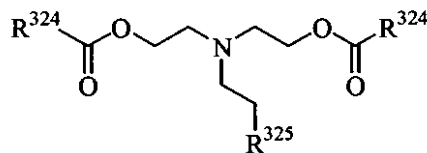
【化92】



(B1)-11

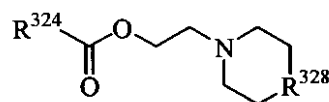
10

20

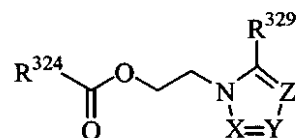


(B1)-12

30



(B1)-13



(B1)-14

40

(式中、<sup>324</sup>Rは炭素数6～20のアリール基又は炭素数4～20のヘテロ芳香族基であって、水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアシルオキシ基、又は、炭素数1～10のアルキルチオ基で置換されていてもよい。<sup>325</sup>RはCO<sub>2</sub>R<sup>326</sup>、OR<sup>327</sup>又はシアノ基である。<sup>326</sup>R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。<sup>327</sup>R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～

50

10のアルキル基又はアシル基である。R<sup>328</sup>は単結合、メチレン基、エチレン基、硫黄原子又は-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-基である。n=0, 1, 2, 3又は4である。R<sup>329</sup>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<sup>330</sup>である。Yは窒素原子又はCR<sup>331</sup>である。Zは窒素原子又はCR<sup>332</sup>である。R<sup>330</sup>、R<sup>331</sup>、R<sup>332</sup>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はフェニル基であるか、あるいはR<sup>330</sup>とR<sup>331</sup>又はR<sup>331</sup>とR<sup>332</sup>が結合して、炭素数6~20の芳香環又は炭素数2~20のヘテロ芳香環を形成してもよい。) )

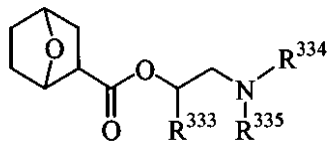
【0289】

更に、下記一般式(B1)-15で示される7-オキサノルボルナン-2-カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物が例示される。

10

【0290】

【化93】



(B1)-15

(式中、R<sup>333</sup>は水素、又は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基である。R<sup>334</sup>及びR<sup>335</sup>はそれぞれ独立に、エーテル、カルボニル、エステル、アルコール、スルフィド、ニトリル、アミン、イミン、アミドなどの極性官能基を一つ又は複数含んでもよい炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、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<sup>334</sup>とR<sup>335</sup>は互いに結合して、炭素数2~20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成してもよい。)

20

【0291】

なお、含窒素有機化合物の配合量は、ベースポリマー100質量部に対して0.001~4質量部、特に0.01~2質量部が好適である。配合量が0.001質量部以上であれば十分な配合効果が得られ、4質量部以下であれば感度が低下しすぎる恐れが少ない。

【0292】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分(F)として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

30

【0293】

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。

40

【0294】

本発明のレジスト材料には、必要に応じ、任意成分(G)として更に、溶解制御剤、カルボン酸化合物、アセチレンアルコール誘導体などの他の成分を添加してもよい。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0295】

50

本発明のレジスト材料に添加することができる溶解制御剤としては、質量平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合することができる。

【0296】

なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

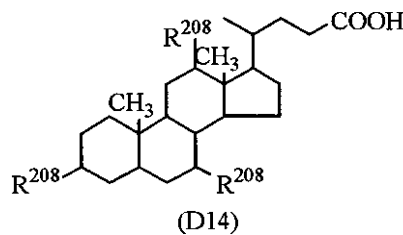
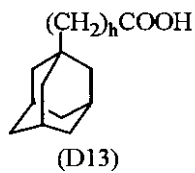
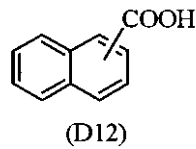
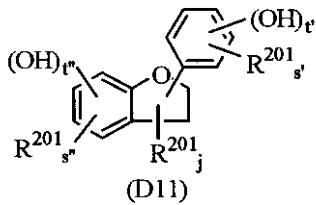
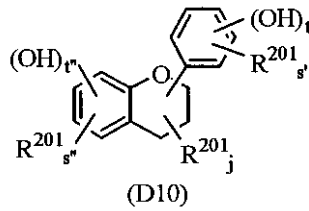
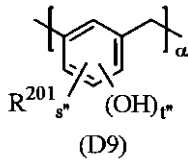
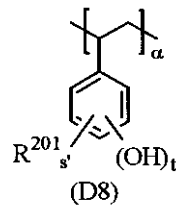
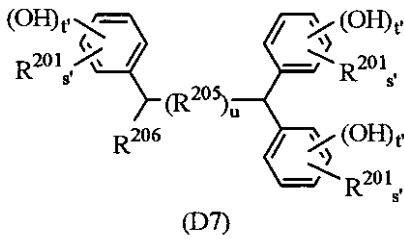
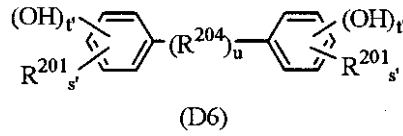
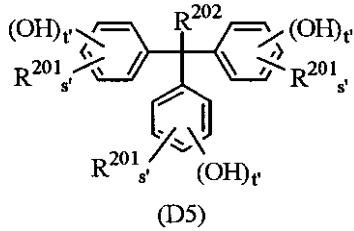
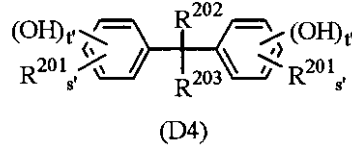
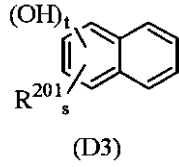
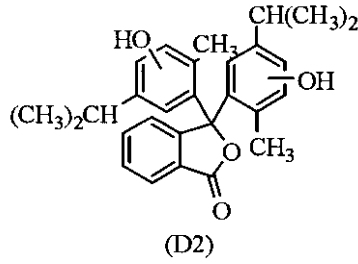
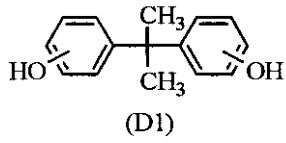
10

【0297】

この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0298】

## 【化94】



## 【0299】

上記式中、 $R^{201}$ と $R^{202}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示し、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

## 【0300】

10

20

30

40

50

$R^{203}$ は、水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ (式中、 $R^{207}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)を示し、例えば、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ が挙げられる。

## 【0301】

$R^{204}$ は、 $-(CH_2)_i-$ ( $i=2\sim 10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示し、例えば、エチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

## 【0302】

$R^{205}$ は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示し、例えば、メチレン基、あるいは $R^{204}$ と同様なものが挙げられる。

10

## 【0303】

$R^{206}$ は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれの水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示し、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれの水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

## 【0304】

$R^{208}$ は、水素原子又は水酸基を示す。

20

$j$ は0～5の整数である。 $u$ 、 $h$ は0又は1である。 $s$ 、 $t$ 、 $s'$ 、 $t'$ 、 $s''$ 、 $t''$ はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $j$ は式(D8)、(D9)の化合物の質量平均分子量を100～1,000とする数である。

## 【0305】

溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には前記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

## 【0306】

30

上記溶解制御剤の配合量は、レジスト材料中のベースポリマー100質量部に対し、0～50質量部、好ましくは0～40質量部、より好ましくは0～30質量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が50質量部以下であればパターンの膜減りが生じたり、解像度が低下する恐れが少ない。

## 【0307】

なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

## 【0308】

また、本発明のレジスト材料に添加することができるカルボン酸化合物としては、例えば下記[I群]及び[II群]から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED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ものである。

40

## [I群]

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

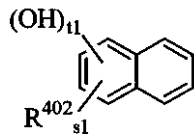
## [II群]

下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

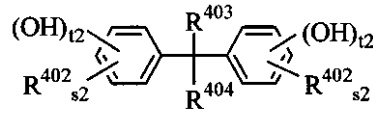
## 【0309】

50

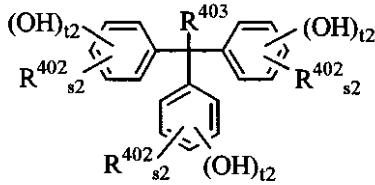
【化 9 5】



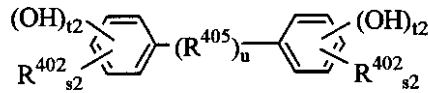
(A1)



(A2)

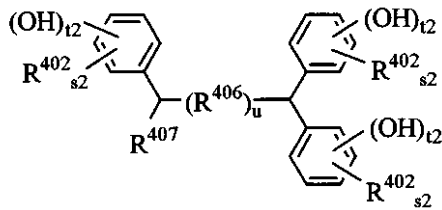


(A3)

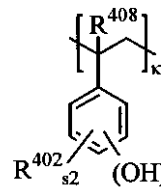


(A4)

10

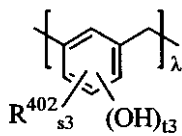


(A5)

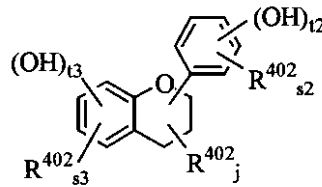


(A6)

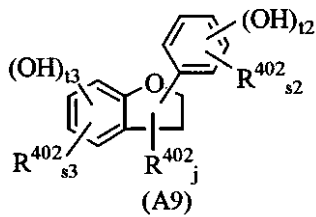
20



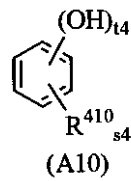
(A7)



(A8)



(A9)

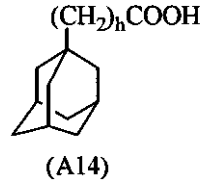
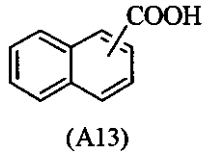
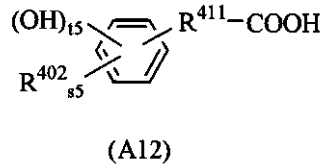
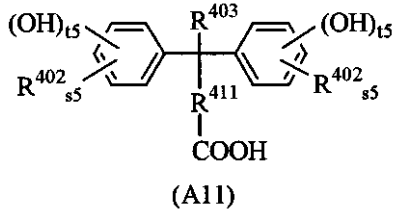


(A10)

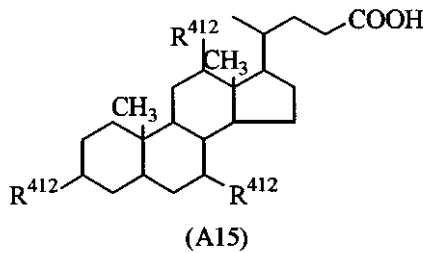
30

【 0 3 1 0 】

## 【化96】



10



20

## 【0311】

上記式中、 $R^{402}$ 、 $R^{403}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{404}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基( $R'$ は水素原子又は $-R^{409}-COOH$ )を示す。

## 【0312】

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

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

30

$R^{407}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。

$R^{408}$ 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。

$R^{410}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基(式中、 $R^{411}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)を示す。

$R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。

## 【0313】

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

40

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

$u$ は、 $1 \leq u \leq 4$ を満足する数であり、 $h$ は、 $0 \leq h \leq 4$ を満足する数である。

$j$ 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。

$h$ 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。

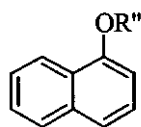
## 【0314】

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。

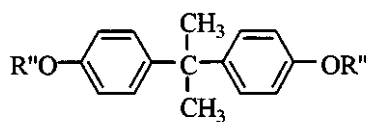
50

【 0 3 1 5 】

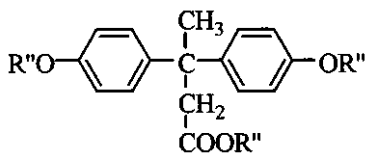
【 化 9 7 】



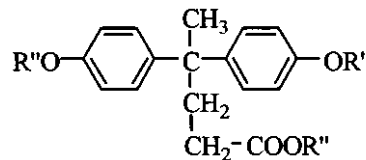
(AI-1)



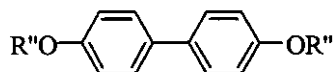
(AI-2)



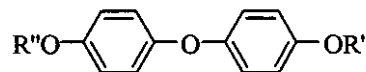
(AI-3)



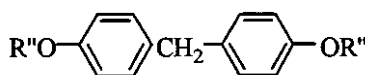
(AI-4)



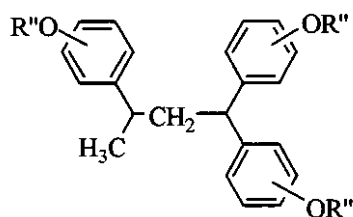
(AI-5)



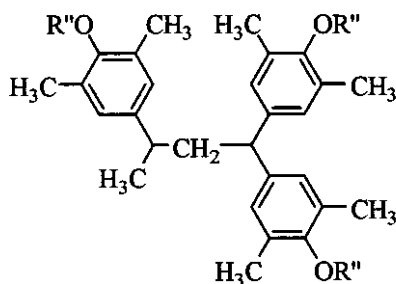
(AI-6)



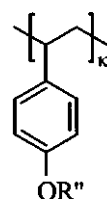
(AI-7)



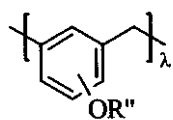
(AI-8)



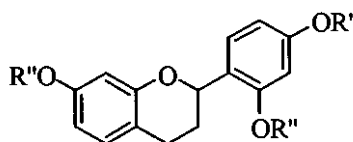
(AI-9)



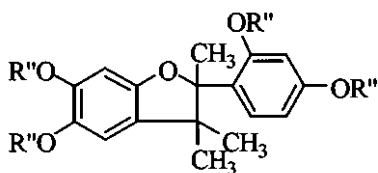
(AI-10)



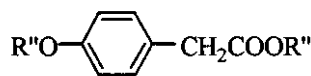
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)



(AI-14)

10

20

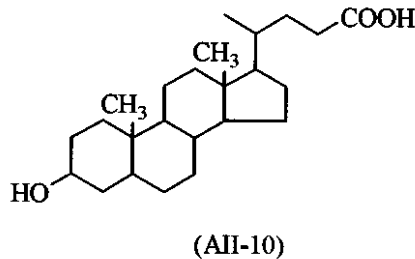
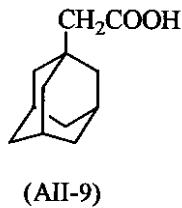
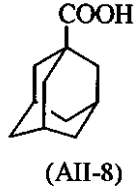
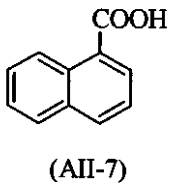
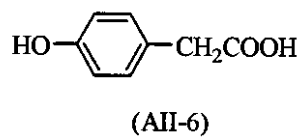
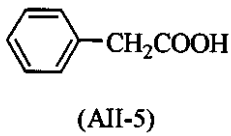
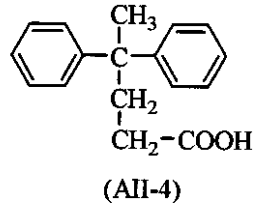
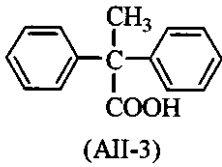
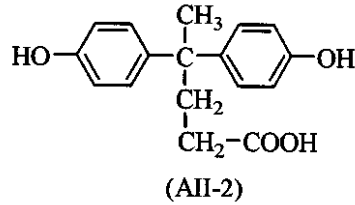
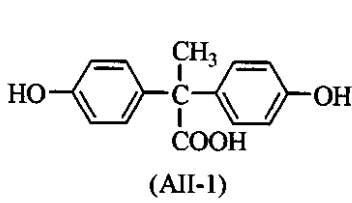
30

40

【 0 3 1 6 】



## 【化98】



(式中、R' は水素原子又はCH<sub>2</sub>COOH基を示し、各化合物においてR' の10～100モル%はCH<sub>2</sub>COOH基である。 と は上記と同様の意味を示す。)

## 【0317】

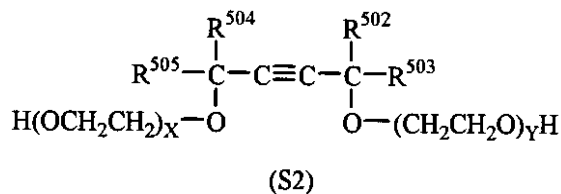
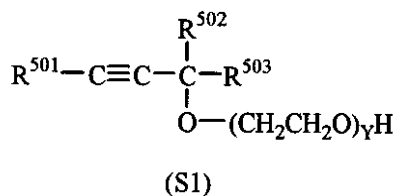
なお、上記分子内に C-COOHで示される基を有する化合物の添加量は、ベースポリマー100質量部に対して0～5質量部、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。5質量部以下であればレジスト材料の解像度が低下する恐れが少ない。

## 【0318】

また、本発明のレジスト材料に添加することができるアセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

## 【0319】

## 【化99】



10

20

30

40

50

(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、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $X$ 、 $Y$ は0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 < X < 30$ 、 $0 < Y < 30$ 、 $0 < X + Y < 40$ である。)

【0320】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

10

【0321】

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物のベースポリマー100質量部に対し0～2質量部、より好ましくは0.01～2質量部、更に好ましくは0.02～1質量部である。2質量部以下であれば、レジスト材料の解像性が低下する恐れが少ない。

【0322】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、少なくとも、上記本発明のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法を用いることができる。

20

【0323】

もちろん、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてもよいことは言うまでもない。

このようなパターン形成は、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。

【0324】

例えば、シリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1～2.0  $\mu\text{m}$ となるように本発明のレジスト材料を塗布し、これをホットプレート上で60～150、1～10分間、好ましくは80～140、1～5分間プリベークする。

【0325】

次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線又は電子線を露光量1～200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは10～100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射する。露光は通常の露光法その他、場合によってはレンズとレジストの間を水等で浸漬する液浸 (Immersion) 法を用いることも可能である。

30

【0326】

次いで、ホットプレート上で、60～150、1～5分間、好ましくは80～140、1～3分間ポストエクスポージャーベーク (PEB) する。

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

40

【0327】

なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも250～190 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【実施例】

【0328】

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

【0329】

(レジスト材料の調製)

50

下記表 1 に示した組成で、樹脂成分、光酸発生剤、オニウム塩、塩基性化合物、及び溶剤を混合、溶解後にそれらをテフロン（登録商標）製フィルター（孔径 0.2 μm）で濾過し、本発明にかかるレジスト材料とした。なお、溶剤はすべて界面活性剤として KH-20（旭硝子（株）製）を 0.01 質量% 含むものを用いた。

【0330】

【表 1】

レジスト材料	樹脂成分	光酸発生剤	オニウム塩	塩基性化合物	溶剤1	溶剤2
R-01	P-01 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-02	P-02 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-03	P-03 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-04	P-04 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-05	P-05 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-06	P-06 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-07	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-08	P-08 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-09	P-09 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-10	P-10 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-11	P-11 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-12	P-12 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-13	P-13 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-14	P-14 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-15	P-15 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-16	P-16 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-17	P-17 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-18	P-18 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-19	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-20	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-21	P-21 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-22	P-22 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-23	P-23 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-24	P-24 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-25	P-25 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-26	P-26 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-27	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-28	P-07 (80)	PAG-2 (4.1)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-29	P-07 (80)	PAG-3 (4.2)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-30	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-31	P-07 (80)	PAG-5 (4.7)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-32	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-33	P-07 (80)	PAG-7 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-34	P-07 (80)	PAG-8 (4.9)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-35	P-07 (80)	PAG-9 (4.4)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-36	P-07 (80)	PAG-10 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-37	P-07 (80)	PAG-11 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-38	P-07 (80)	PAG-12 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-39	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-2 (1.1)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-40	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-3 (0.56)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-41	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-4 (0.52)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-42	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-43	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-6 (0.92)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-44	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-7 (0.56)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-45	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-8 (0.76)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-46	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-9 (0.88)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-47	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-10 (0.68)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-48	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-11 (0.52)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-49	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-12 (0.60)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-50	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-13 (0.76)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-51	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-52	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-53	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-12 (0.60)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-54	P-19 (80)	PAG-6 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-55	P-19 (80)	PAG-6 (5.0)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-56	P-19 (80)	PAG-4 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-57	P-19 (80)	PAG-4 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-58	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-59	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)

10

20

30

40

50

表 1 中の括弧内は配合量（質量部）を示す。

【 0 3 3 1 】

下記表 2 に示した組成で、実施例と同様の手順に従い、比較用のレジスト材料を調製した。

【 0 3 3 2 】

【表 2】

レジスト材料	樹脂成分	光酸発生剤	オニウム塩	塩基性化合物	溶剤1	溶剤2
R-60	P-28 (80)	PAG-1 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-61	P-31 (80)	PAG-1 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-62	P-28 (80)	PAG-2 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-63	P-31 (80)	PAG-2 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-64	P-28 (80)	PAG-3 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-65	P-31 (80)	PAG-3 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-66	P-27 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-67	P-28 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-68	P-29 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-69	P-30 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-70	P-31 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-71	P-27 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-72	P-28 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-73	P-29 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-74	P-30 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-75	P-31 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-76	P-03 (80)	PAG'-13 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-77	P-07 (80)	PAG'-13 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-78	P-03 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-79	P-07 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-80	P-20 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-81	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-82	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-83	P-07 (80)	PAG-2 (5.0)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-84	P-07 (80)	PAG-2 (5.0)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-85	P-07 (80)	PAG-3 (4.2)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-86	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-87	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	S'-15 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-88	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-89	P-07 (80)	PAG-9 (4.6)	S'-15 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-90	P-07 (80)	PAG-9 (4.6)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)

表 2 中の括弧内は配合量（質量部）を示す。

【 0 3 3 3 】

表 1, 2 中、括弧内の数値は質量部を表す。略号で示した光酸発生剤、塩基性化合物及び溶剤は、それぞれ下記の通りである。

Base-1 : トリ(2-メトキシメトキシエチル)アミン

PGMEA : 酢酸1-メトキシイソプロピル

CyHO : シクロヘキサノン

表 1, 2 中、略号で示した樹脂成分は、それぞれ下記表 3 ~ 6 で示される高分子化合物である。

【 0 3 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

樹脂成分	単位1 (導入比)	単位2 (導入比)	単位3 (導入比)	単位4 (導入比)	質量平均分子量
P-01	A-1M (0.50)	B-2M (0.50)			7,200
P-02	A-9M (0.50)	B-2M (0.50)			6,900
P-03	A-1M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,500
P-04	A-2M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,600
P-05	A-3M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,000
P-06	A-4M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,900
P-07	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,100
P-08	A-6M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,300
P-09	A-7M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,400
P-10	A-8M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,400
P-11	A-9M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,800
P-12	A-1M (0.40)	B-1M (0.25)	B-3M (0.35)		7,000
P-13	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-4M (0.35)		7,200
P-14	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-5M (0.35)		7,100
P-15	A-9M (0.40)	B-1A (0.25)	B-2M (0.35)		6,300
P-16	A-9M (0.40)	B-1A (0.25)	B-4A (0.35)		8,100
P-17	A-1M (0.20)	A'-12M (0.30)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	6,900
P-18	A-5M (0.30)	A-9M (0.10)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)	6,500
P-19	A-5M (0.30)	A'-11M (0.10)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)	7,800
P-20	A-9M (0.30)	A'-12M (0.20)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	8,200
P-21	A-6M (0.30)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	B-5M (0.20)	7,200
P-22	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	B-6M (0.10)	7,200
P-23	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-1M (0.10)	5,900
P-24	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-2M (0.10)	6,000
P-25	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-3M (0.10)	6,400
P-26	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-4M (0.10)	6,700
P-27	A'-10M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,900
P-28	A'-11M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,000
P-29	A'-12M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,200
P-30	A'-13M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,300
P-31	A'-14M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,400

表 3 中の導入比はモル比を示す。

【 0 3 3 5 】

10

20

30

【表 4】

A·1M(R=CH <sub>3</sub> ) A·1A(R=H)	A·2M(R=CH <sub>3</sub> ) A·2A(R=H)	A·3M(R=CH <sub>3</sub> ) A·3A(R=H)	A·4M(R=CH <sub>3</sub> ) A·4A(R=H)	A·5M(R=CH <sub>3</sub> ) A·5A(R=H)	A·6M(R=CH <sub>3</sub> ) A·6A(R=H)
A·7M(R=CH <sub>3</sub> ) A·7A(R=H)	A·8M(R=CH <sub>3</sub> ) A·8A(R=H)	A·9M(R=CH <sub>3</sub> ) A·9A(R=H)			
A·10M(R=CH <sub>3</sub> ) A·10A(R=H)	A·11M(R=CH <sub>3</sub> ) A·11A(R=H)	A·12M(R=CH <sub>3</sub> ) A·12A(R=H)	A·13M(R=CH <sub>3</sub> ) A·13A(R=H)	A·14M(R=CH <sub>3</sub> ) A·14A(R=H)	

10

20

【 0 3 3 6 】

【表 5】

B-1M (R=CH <sub>3</sub> ) B-1A (R=H)	B-2M (R=CH <sub>3</sub> ) B-2A (R=H)	B-3M (R=CH <sub>3</sub> ) B-3A (R=H)	B-4M (R=CH <sub>3</sub> ) B-4A (R=H)	B-5M (R=CH <sub>3</sub> ) B-5A (R=H)	B-6M (R=CH <sub>3</sub> ) B-6A (R=H)

30

40

【 0 3 3 7 】

【表 6】

F-1M (R=CH <sub>3</sub> )	F-2M (R=CH <sub>3</sub> )	F-3M (R=CH <sub>3</sub> )	F-4M (R=CH <sub>3</sub> )		
F-1A (R=H)	F-2A (R=H)	F-3A (R=H)	F-4A (R=H)		

10

【 0 3 3 8 】

表 1、2 において略号で示した光酸発生剤は、下記表 7 に記載の化合物である。

【 0 3 3 9 】

【表 7】

PAG-1 	PAG-2 	PAG-3 
PAG-4 	PAG-5 	PAG-6 
PAG-7 	PAG-8 	PAG-9 
PAG-10 	PAG-11 	PAG-12 
PAG-13 	PAG-14 	

20

30

【 0 3 4 0 】

表 1、2 において略号で示したオニウム塩は、下記表 8 に記載の化合物である。

【 0 3 4 1 】

40

【表 8】

S-1	10-カンファースルホン酸トリフェニルスルホニウム
S-2	2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸トリフェニルスルホニウム
S-3	10-カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム
S-4	10-カンファースルホン酸テトラメチルアンモニウム
S-5	10-カンファースルホン酸テトラブチルアンモニウム
S-6	10-カンファースルホン酸ステアリルトリメチルアンモニウム
S-7	メタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム
S-8	メチレンスルホン酸テトラブチルアンモニウム
S-9	2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム
S-10	トシル酸テトラブチルアンモニウム
S-11	酢酸テトラブチルアンモニウム
S-12	安息香酸テトラブチルアンモニウム
S-13	ヘptaフルオロ酪酸テトラブチルアンモニウム
S-14	ノナフルオロブタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム
S-15	ペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム

10

## 【0342】

(レジスト材料の評価：実施例01～59及び比較例01～31)

本発明のレジスト材料(R-01～59)及び比較用のレジスト材料(R-60～90)を、反射防止膜(日産化学工業(株)製、ARC29A、78nm)を塗布したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110、60秒間の熱処理を施して、厚さ200nmのレジスト膜を形成した。

これをArFエキシマレーザーステッパー((株)ニコン製、NA=0.85)を用いて露光し、60秒間の熱処理(PEB)を施した後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、220nmピッチ及び330nmピッチのホールパターンを形成した。マスクは透過率6%のハーフトーン位相シフトマスクを使用した。PEBにおいては、各レジスト材料に最適化した温度を適用した。

20

作製したパターン付きウエハーを上空SEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、マスク上のデザインが130nm径のホールである箇所において、ウエハー上ホール径が110nmに仕上がる露光量を最適露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )とし、該最適露光量での表面荒れの程度を確認した。

また、露光の際に焦点距離を変化させ、最適露光量においてホールパターンが分離解像している焦点距離の範囲(焦点深度)を測り、解像性の尺度とした(値が大きいほど良好)。

30

また、マスク上の寸法において、ピッチ固定でホール径のみ変化させた(124～136nm、2nm刻み)パターンを用意し、ウエハー転写後の寸法を測定、測定された寸法のマスク上寸法に対する依存性を求め、マスク忠実性(ウエハー上寸法変化量/マスク上寸法変化量、小さいほど良好)とした。

さらに、330nmピッチのホールパターンにおいて、ウエハー上ホール径が110nmに仕上がる(マスク上130nm)露光量を $E_0$ とし、サイドローブが発現する最低露光量を $E_s$ とし、 $E_s/E_0$ を求め、サイドローブマージンとした(大きいほど良好)。

## 【0343】

本発明のレジスト材料の評価結果(焦点深度、マスク忠実性、サイドローブマージン、表面荒れの程度)を表9に、比較用のレジスト材料の評価結果(焦点深度、マスク忠実性、サイドローブマージン、表面荒れの程度)を表10にそれぞれ示す。

40

## 【0344】



【表 9】

実施例	レジスト材料	PEB温度	最適露光量	焦点深度	マスク忠実性	Es/Eo	表面荒れの程度
01	R-01	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.19	わずかに荒れ
02	R-02	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.20	荒れ無し
03	R-03	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.23	荒れ無し
04	R-04	115℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.25	荒れ無し
05	R-05	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.19	わずかに荒れ
06	R-06	110℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.21	わずかに荒れ
07	R-07	110℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.25	荒れ無し
08	R-08	105℃	34.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.0	1.28	荒れ無し
09	R-09	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.28	荒れ無し
10	R-10	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.3	1.20	荒れ無し
11	R-11	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.7	1.25	荒れ無し
12	R-12	115℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.9	1.19	荒れ無し
13	R-13	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.29	荒れ無し
14	R-14	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.29	荒れ無し
15	R-15	115℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.30	荒れ無し
16	R-16	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.2	1.25	荒れ無し
17	R-17	115℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.0	1.23	荒れ無し
18	R-18	110℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.19	荒れ無し
19	R-19	115℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.23	荒れ無し
20	R-20	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.27	荒れ無し
21	R-21	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.30	荒れ無し
22	R-22	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.28	わずかに荒れ
23	R-23	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.26	荒れ無し
24	R-24	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.0	1.25	わずかに荒れ
25	R-25	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.7	1.19	荒れ無し
26	R-26	100℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	1.20	荒れ無し
27	R-27	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.18	わずかに荒れ
28	R-28	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.20	わずかに荒れ
29	R-29	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	1.19	荒れ無し
30	R-30	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.5	1.21	荒れ無し
31	R-31	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.8	1.25	荒れ無し
32	R-32	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.30	荒れ無し
33	R-33	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.34	荒れ無し
34	R-34	105℃	47.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.31	荒れ無し
35	R-35	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.30	荒れ無し
36	R-36	105℃	35.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.9	1.29	荒れ無し
37	R-37	105℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.22	荒れ無し
38	R-38	105℃	49.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.25	荒れ無し
39	R-39	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.30	荒れ無し
40	R-40	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.1	1.19	荒れ無し
41	R-41	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.8	1.32	荒れ無し
42	R-42	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.21	荒れ無し
43	R-43	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.23	荒れ無し
44	R-44	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.3	1.26	荒れ無し
45	R-45	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.30	荒れ無し
46	R-46	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.8	1.27	荒れ無し
47	R-47	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.1	1.22	荒れ無し
48	R-48	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.20	荒れ無し
49	R-49	105℃	48.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.3	1.20	荒れ無し
50	R-50	105℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.30	荒れ無し
51	R-51	105℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	1.31	荒れ無し
52	R-52	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.22	荒れ無し
53	R-53	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.23	荒れ無し
54	R-54	100℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.19	荒れ無し
55	R-55	100℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.20	荒れ無し
56	R-56	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.23	荒れ無し
57	R-57	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.32	荒れ無し
58	R-58	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	1.22	荒れ無し
59	R-59	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.20	荒れ無し

【 0 3 4 5 】

【表 10】

比較例	レジスト材料	PEB温度	最適露光量	焦点深度	マスク忠実性	Es/Eo	表面荒れの程度
01	R-60	130℃	34.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.8	1.19	荒れ無し
02	R-61	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.6	0.98	激しい荒れ
03	R-62	130℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.6	1.17	荒れ無し
04	R-63	100℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.96	激しい荒れ
05	R-64	130℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.9	1.22	荒れ無し
06	R-65	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	4.5	1.00	激しい荒れ
07	R-66	130℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.19	荒れ無し
08	R-67	130℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	5.0	1.26	荒れ無し
09	R-68	125℃	35.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.1	1.26	荒れ無し
10	R-69	110℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.98	激しい荒れ
11	R-70	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	0.96	激しい荒れ
12	R-71	130℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.8	1.19	荒れ無し
13	R-72	130℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.26	荒れ無し
14	R-73	125℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.3	1.26	荒れ無し
15	R-74	110℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	0.98	激しい荒れ
16	R-75	100℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	0.96	激しい荒れ
17	R-76	140℃	48.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	5.4	1.10	激しい荒れ
18	R-77	135℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	5.5	1.04	激しい荒れ
19	R-78	125℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.06	わずかに荒れ
20	R-79	130℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.8	1.11	わずかに荒れ
21	R-80	120℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.6	1.08	わずかに荒れ
22	R-81	105℃	25.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.92	激しい荒れ
23	R-82	105℃	22.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.95	激しい荒れ
24	R-83	105℃	28.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.3	0.95	激しい荒れ
25	R-84	105℃	26.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.98	激しい荒れ
26	R-85	105℃	22.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.0	0.94	激しい荒れ
27	R-86	105℃	19.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.95	激しい荒れ
28	R-87	105℃	20.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.93	激しい荒れ
29	R-88	105℃	26.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.97	激しい荒れ
30	R-89	105℃	21.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	4.6	0.95	激しい荒れ
31	R-90	105℃	27.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.98	激しい荒れ

10

20

30

## 【0346】

表9及び表10の結果より、本発明のレジスト材料が高い解像性、即ち広い焦点深度を有すると共に、マスク忠実性にも優れ、かつハーフトーン位相シフトマスク使用下での表面荒れ耐性やサイドローブ耐性においても優れることが確認できた。

## 【0347】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 谷口 良輔

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 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2002-122994(JP,A)  
特開2005-234449(JP,A)  
特開2002-251012(JP,A)  
特開2001-194794(JP,A)  
特開2006-322989(JP,A)  
特開2006-002073(JP,A)  
特開2005-173463(JP,A)  
特開2005-091427(JP,A)  
特開2003-173027(JP,A)  
特開2006-322988(JP,A)  
特開2006-257078(JP,A)  
特開2003-005376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039  
G03F 7/004  
H01L 21/027  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)