

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4002176号
(P4002176)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.	F I
C07C 311/48 (2006.01)	C O 7 C 311/48
C07D 333/46 (2006.01)	C O 7 D 333/46
C07D 335/02 (2006.01)	C O 7 D 335/02
G03F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 3 A
G03F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
請求項の数 10 (全 66 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-369145 (P2002-369145)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成14年12月20日(2002.12.20)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-261529 (P2003-261529A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成15年9月19日(2003.9.19)	(74) 代理人	100099623
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)		弁理士 奥山 尚一
(31) 優先権主張番号	特願2001-397192 (P2001-397192)	(74) 代理人	100096769
(32) 優先日	平成13年12月27日(2001.12.27)		弁理士 有原 幸一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100107319
			弁理士 松島 鉄男
		(74) 代理人	100114591
			弁理士 河村 英文
		(72) 発明者	島山 潤
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の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

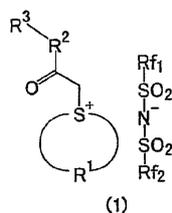
(54) 【発明の名称】 光酸発生化合物、化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

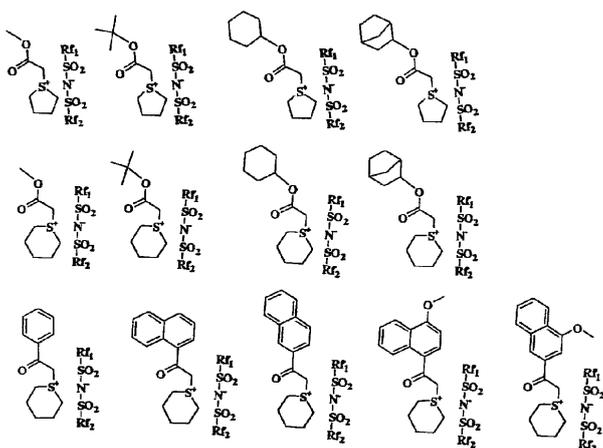
【化1A】



(R¹ は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基であり、R² は単結合、酸素原子、窒素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基である。R³ は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化されたアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化されたアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、フェニル基、置換フェニル基、アセチル基、又はベンゾイルオキシ基で置換されていても良い。R f₁、R f₂ は一個以上のフッ素原子を含む炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

で示される光酸発生化合物であって、下記式

【化 1 B】



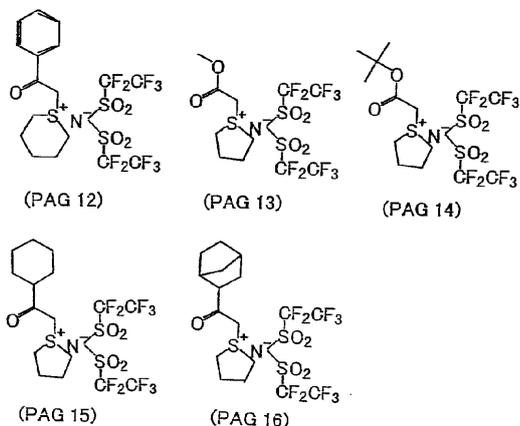
10

から選択される光酸発生化合物。

【請求項 2】

下記式

【化 1 C】



20

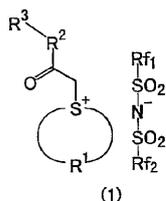
30

から選択される請求項 1 に記載の光酸発生化合物。

【請求項 3】

ベース樹脂と酸発生剤と溶剤とを含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料において、
該酸発生剤が、下記一般式 (1)

【化 2 A】



40

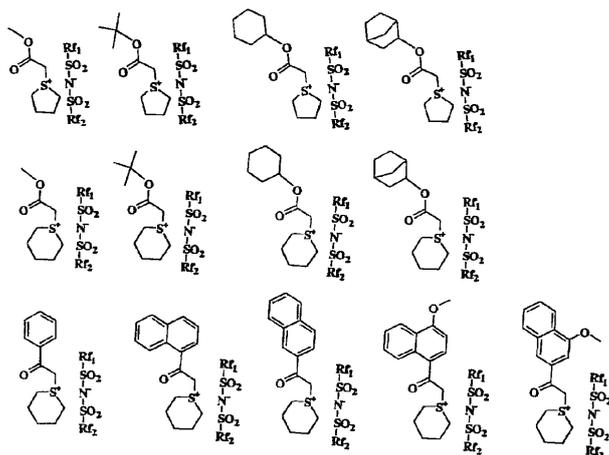
(上式中、Rf₁、Rf₂は一個以上のフッ素原子を含む炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。R¹は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基であり、R²は単結合、酸素原子、窒素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基である。R³は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化されたアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化されたアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、フェニル基、置換フェニル基、アセチル基、又はベンゾイルオキシ基で置換されていて

50

も良い。)

で示されるオニウム塩であって、下記式

【化 2 B】



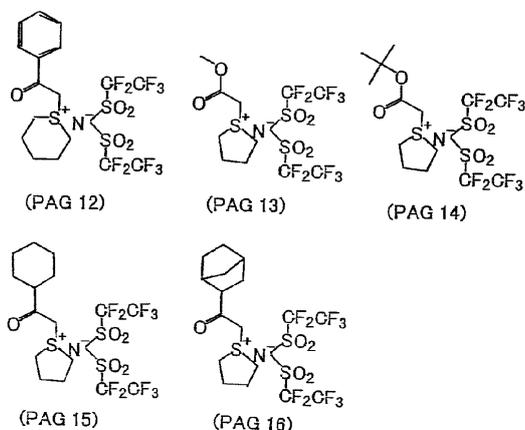
10

から選択される化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 4】

上記酸発生剤が、下記式

【化 2 C】



30

から選択される請求項 3 に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 5】

上記ベース樹脂が、現像液に対して不溶又は難溶であって、酸によって現像液可溶となる請求項 3 又は請求項 4 に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】

上記ベース樹脂が、ポリヒドロキシシスチレン及びそのヒドロキシル基の一部又は全部が酸不安定基で置換されたポリヒドロキシシスチレン誘導体、ポリアクリル酸及びそのエステル、ポリメタクリル酸及びそのエステル、アクリル酸とメタクリル酸の共重合体及びそのエステル、シクロオレフィンと無水マレイン酸の共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とアクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とメタクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドとアクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドとメタクリル酸エステルの共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体からなる一群から選択される 1 種以上の高分子重合体である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の

40

50

化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 7】

上記ベース樹脂が、珪素原子を含有する高分子構造体である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 8】

更に、塩基性化合物を含有する請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 9】

更に、溶解阻止剤を含有する請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

10

【請求項 10】

請求項 3 ~ 9 のいずれかに記載のレジスト材料を基盤上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線で露光する工程と、加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のフッ素基含有アルキルイミド酸を発生するオニウム塩及びこれを含有することを特徴とする波長 300 nm 以下の高エネルギー線露光用レジスト材料、及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

近年、LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として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が有望視されている。

現在、KrF エキシマレーザーを使ったフォトリソグラフィーによって 0.15 μm ルールの先端半導体の生産が行われており、0.13 μm ルール生産も開始されようとしている。ArF 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、0.13 μm 以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】

30

特に、ArF 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では、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる、感度の高いレジスト材料が求められている。高感度レジスト材料を実現する方策としては、各組成物として波長 193 nm において高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えばベース樹脂については、ポリ(メタ)アクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるといふ点ではある程度の成果を得ている。しかしながら酸発生剤については、透明性を上げると酸発生効率が下がって結果的に低感度になったり、あるいは熱安定性や保存安定性を欠くものになってしまったりと、未だ実用に足るものが得られていないのが現状である。

40

【0004】

例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 等において提案されているアルキルスルホニウム塩は、非常に透明性が高い一方で酸発生効率が十分でなく、また熱安定性にも難があり、好適でない。特許文献 4 等において提案されているアルキルアリアルスルホニウム塩は、透明性と酸発生効率とのバランスが良くて高感度であるものの、熱安定性、保存安定性に欠ける。KrF エキシマレーザー光を用いたフォトリソグラフィーで有効だったアリアルスルホニウム塩は、酸発生効率、熱安定性、保存安定性には優れるものの透明性が著しく低く、現像後のパターンは激しいテーパ形状となる。透明性を補うためにレジストを薄膜化する方策もあるが、この場合レジスト膜のエッチング耐性を著しく低下させることになるので、パターン形成方法として好適ではない。

50

【0005】

これらは主にオニウム塩のカチオン側の構造を変えた場合であるが、解像性やパターン形状において、発生する酸の種類と酸不安定基の種類は密接な関係があることが報告されている。例えば、K r F リソグラフィ用のポリヒドロキシスチレン及びポリヒドロキシスチレン/(メタ)アクリレート共重合ベースのレジストにおいて酸の種類を変えた検討が数多く報告されている。例えば、特許文献5においては、カンファースルホン酸が発生する酸発生剤を添加したときに良好なパターン形状を得ることができるということが報告されている。しかしながら、脂環式構造をもつA r F用ポリマーにおいては酸脱離の反応性が低く、ポリヒドロキシスチレン及びポリヒドロキシスチレン/(メタ)アクリレート共重合体酸脱離基と同じであっても、カンファースルホン酸では脱離反応が進行しない。なお、(メタ)アクリレートは、メタクリレート及び/又はアクリレートを意味する。

10

【0006】

オニウム塩のアニオン側としては、主に酸性度が高いフッ素化アルキルスルホン酸が適用されている。フッ素化アルキルスルホン酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘキサデカフルオロオクタンスルホン酸が挙げられる。また、フッ素置換あるいはフッ素アルキル置換したアリールスルホン酸も挙げられる。具体的には、4-フルオロベンゼンスルホン酸、3-ベンゼンスルホン酸、2-ベンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,3-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,6-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3,5-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,3,4-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,3,4,5,6ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、5-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、6-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルナフチル-2-スルホン酸などが挙げられる。

20

【0007】

一方、微細化の促進とともに、ラインエッジラフネス及び孤立パターンと密集パターンの寸法差(I/Gバイアス)が問題になってきている。マスク上の寸法が同じであっても、現像後の密集パターンと孤立パターンに寸法差が生じることは従来から良く知られている。特に波長を超える寸法において、上記問題が深刻である。これは、密集パターンと孤立

30

【0008】

例えば、図1に、波長248nm、NA0.6、0.75の光学条件で、0.18ミクロンの繰り返しラインのピッチを横軸にして変化させたときのラインの寸法を縦軸として示す。0.36ミクロンピッチ(0.18ミクロンライン、0.18ミクロンスペース)でライン寸法が0.18ミクロンになるように規格化すると、光学像の寸法が、ピッチの拡大とともに一旦細くなって太くなっていく。次に、現像後のレジストライン寸法を求めた結果も示す。レジスト寸法と光学像の寸法はK L A - テンコール社(旧フィンリ社(F i n l e T e c h n o l o g i e s I n c .))から販売されているシミュレーションソフトウェアP R O L I T H 2 V e r . 6 . 0を用いた。レジスト寸法は、ピッチの拡大とともに細くなり、更に酸拡散の増大によってますます細くなっていく。密集パターンに比べて孤立パターンの寸法が細くなる疎密依存性の問題が深刻化している。疎密依存性を小さくする方法として酸拡散を小さくする方法が有効であることは、上記シミュレーション結果から理解できる。

40

【0009】

しかしながら、酸拡散を小さくしすぎると、現像後のレジストパターンの側壁が、定在波による凹凸や肌荒れが起きる、あるいはラインエッジラフネスが大きくなる問題が生じる。例えば、前述K L A - テンコール社シミュレーションソフトウェアP R O L I T H V e r . 6 . 0を用いてS i基盤上、酸拡散距離を変化させたときの0.18μmラインアンドスペースパターンのレジスト断面形状計算結果を図2に示す。

50

酸拡散距離が小さいほど定在波による側壁の凹凸が顕著になることが示されている。上空SEMから観察されるラインエッジラフネスについても同様の傾向を示し、すなわち酸拡散が小さい場合ほどラインエッジラフネスが増大する。ラインのラフネスを小さくするためには酸拡散距離を増大させる方法が一般的だが、これではこれ以上の疎密依存性を改善することができない。

図1においては、酸拡散距離が大きくなるほど、ピッチが小さい密なパターンと、ピッチが大きい疎なパターンとの寸法の差が大きくなる。即ち、疎密依存性が大きくなることが示されている。ラインエッジラフネスの低減と疎密依存性の低減はトレードオフの関係にあり、容易に両立することは難しいと考えることができる。

【0010】

ラインエッジラフネスを改善する方法として、光のコントラストを向上させる方法が挙げられる。例えば、同一露光波長であればライン幅の寸法が大きいほどラインエッジラフネスが小さくなるし、同一露光波長、同一寸法であっても、ステッパーのNAが高いほど、繰り返しパターンの場合では通常照明より変形照明（例えば輪帯照明、4重極照明）、通常Crマスクよりは位相シフトマスクの方が小さなラインエッジラフネスとなる。パターンのラインエッジの光学コントラストとラインエッジラフネスは相関があり、ラインエッジの光学コントラストが急峻なほどラインエッジラフネスが小さくなる。また、露光波長においては短波長露光の方が小さなラインエッジラフネスとなると予想される。しかしながら、KrF露光とArF露光におけるラインエッジラフネスを比較した場合、ArF露光の方が短波長の分だけ光学コントラストが高く、ラインエッジラフネスが小さくなるはずであるが、実際にはKrF露光の方が優れているという報告がある（非特許文献1）。これはKrFとArFレジスト材料の性能差によるものであり、特に、ArF露光における材料起因のラインエッジラフネスは深刻であることを示し、ラインエッジラフネスを改善しつつ、同時に疎密依存性を劣化させない酸発生剤が望まれているのである。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-25846号公報

【特許文献2】

特開平7-28237号公報

【特許文献3】

特開平8-27102号公報

【特許文献4】

特開平10-319581号公報

【特許文献5】

米国特許第5744537号

【非特許文献1】

SPIE 3999, 264, (2001)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下の高エネルギー線に対して高感度、高解像でラインエッジラフネスが小さく、かつ熱安定性、保存安定性に優れた新規な酸発生剤及びこれを含む高解像性レジスト材料、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。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、フッ素基含有アルキルイミド酸を発生する、好ましくは下記一般式(1)又は(2)で示されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩が300nm以下の高エネルギー線に対して高感度であり、かつ十分な熱安定性と保存安定性を有していること、このものを配合した化学増幅ポジ型レジスト材料が高解像性を有し、かつラインエッジラフネスと疎密依存性を改善することができ、精密

10

20

30

40

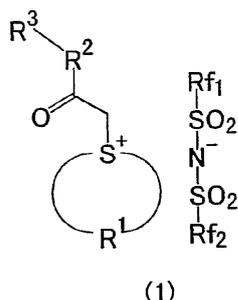
50

な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0014】

即ち、本発明は、一般式(1)で示される光酸発生化合物を提供する。

【化3】



10

(R^1 は炭素数2~8のアルキレン基であり、 R^2 は単結合、酸素原子、窒素原子又は炭素数1~4のアルキレン基である。 R^3 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であり、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のフッ素化されたアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、フェニル基、置換フェニル基、アセチル基、又はベンゾイルオキシ基で置換されていても良い。 Rf_1 、 Rf_2 は一個以上のフッ素原子を含む炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

20

また、本発明は、ベース樹脂と酸発生剤と溶剤とを含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料において、該酸発生剤が、フッ素基含有アルキルイミド酸を発生することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、及び該レジスト材料を基盤上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線で露光する工程と、加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法を提供する。

【0015】

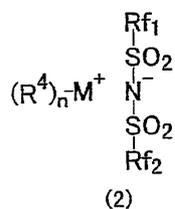
【発明の実施の形態】

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

30

本発明に用いる酸発生剤は、フッ素基含有アルキルイミド酸を発生することを特徴とするが、好ましくは、上記一般式(1)で示されるオニウム塩である。下記一般式(2)で示されるオニウム塩は参考例である。

【化4】



40

【0016】

一般式(1)において、 R^1 は、好ましくは炭素数4又は5のアルキレン基である。一般式(1)において、 R^3 は、好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

【0017】

一般式(1)又は(2)において、 Rf_1 、 Rf_2 は、一個以上のフッ素原子を含む炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^1 は同一又は非同一の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基又は二重結合などを含んでいても良く、又は炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム又はスル

50

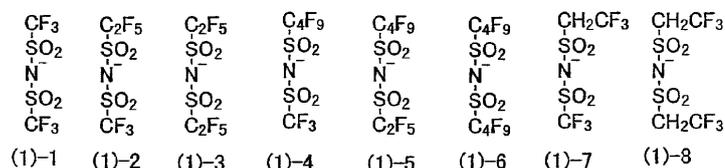
ホニウムを表し、nは2又は3である。

【0018】

一般式(1)又は(2)におけるアニオン部分は、フッ素基含有アルキルイミドアニオンであり、Rf₁、Rf₂の組み合わせを変えることによって多様な組み合わせがあり、その全てを示すことは出来ないが、例えば下記に例示することができる。

【0019】

【化5】



10

【0020】

一般的に酸拡散距離を制御するために、発生酸の分子量によってコントロールする手法が一般的である。例えば、酸拡散距離を大きくする場合は、パーフルオロアルキル基の鎖長の短いスルホン酸が発生する酸発生剤を添加し、逆に酸拡散距離を短くする場合はパーフルオロアルキル基の鎖長の長いスルホン酸が発生する酸発生剤を添加する。しかしながら、従来用いられてきた、パーフルオロアルキルスルホン酸あるいはパーフルオロアリールスルホン酸は、1個のアルキル基あるいはアリール基の長さで酸拡散距離を制御することになるため、厳密な酸拡散距離のコントロールが困難であった。しかしながら、本発明に挙げられるフッ素基含有アルキルイミド酸はアルキル基が2個あるため、鎖長の異なる2つのアルキル基の様々な組み合わせが可能であり、厳密な酸拡散距離のコントロールが可能になった。更に、フッ素基含有アルキルイミド酸はパーフルオロアルキルスルホン酸に比べて、同じアルキル鎖長であっても酸拡散距離が短くなる傾向が認められた。

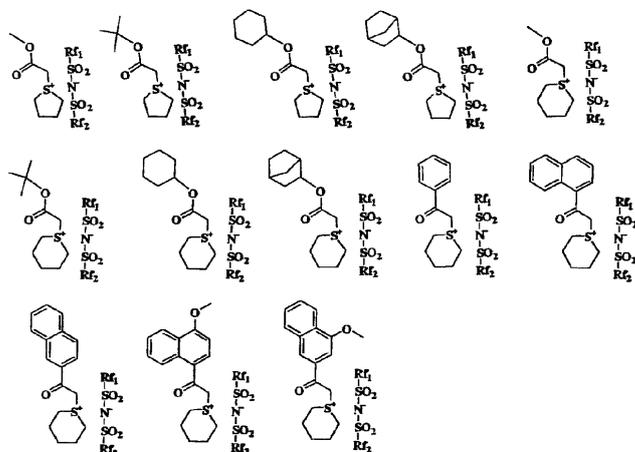
20

【0021】

【発明の実施の形態】

一般式(1)に示されるオニウム塩化合物は、具体的には下記のとおりである。

【化6】



30

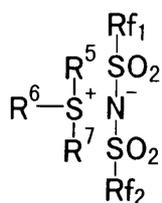
40

【0022】

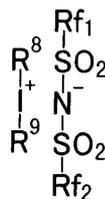
本発明のオニウム塩は発生する酸の構造すなわちアニオン側を限定するものであるが、カチオン側は特に限定しない。一般式(2)においてMは硫黄原子、ヨウ素原子が挙げられ、一般式(2)は一般式(2)-s、(2)-iで表すことができる。具体的には下記構造を例示することができる。

【化7】

50



(2)-s



(2)-i

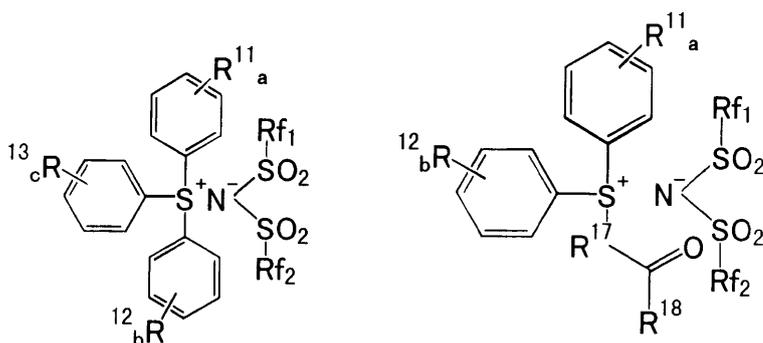
ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、同一又は非同一の炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、 R^5 と R^6 あるいは R^6 と R^7 、 R^5 と R^7 がそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^8 と R^9 は、同一又は非同一の炭素数6～20のアリール基であり、 R^8 と R^9 がそれぞれ結合して環を形成してもよい。

10

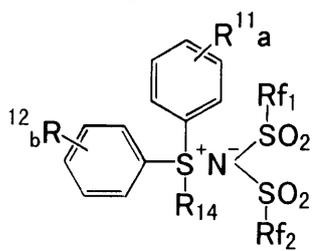
【0023】

一般式(2)-sは具体的には下記構造を例示することができる。

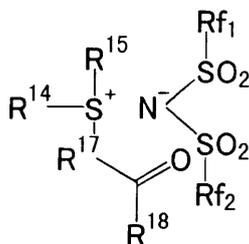
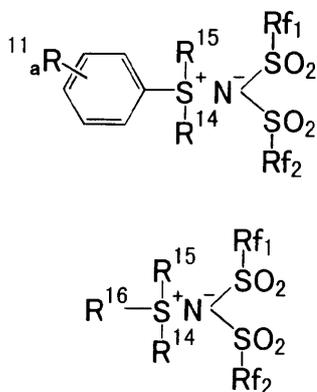
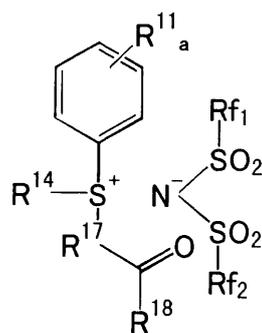
【化8】



20



30



40

【0024】

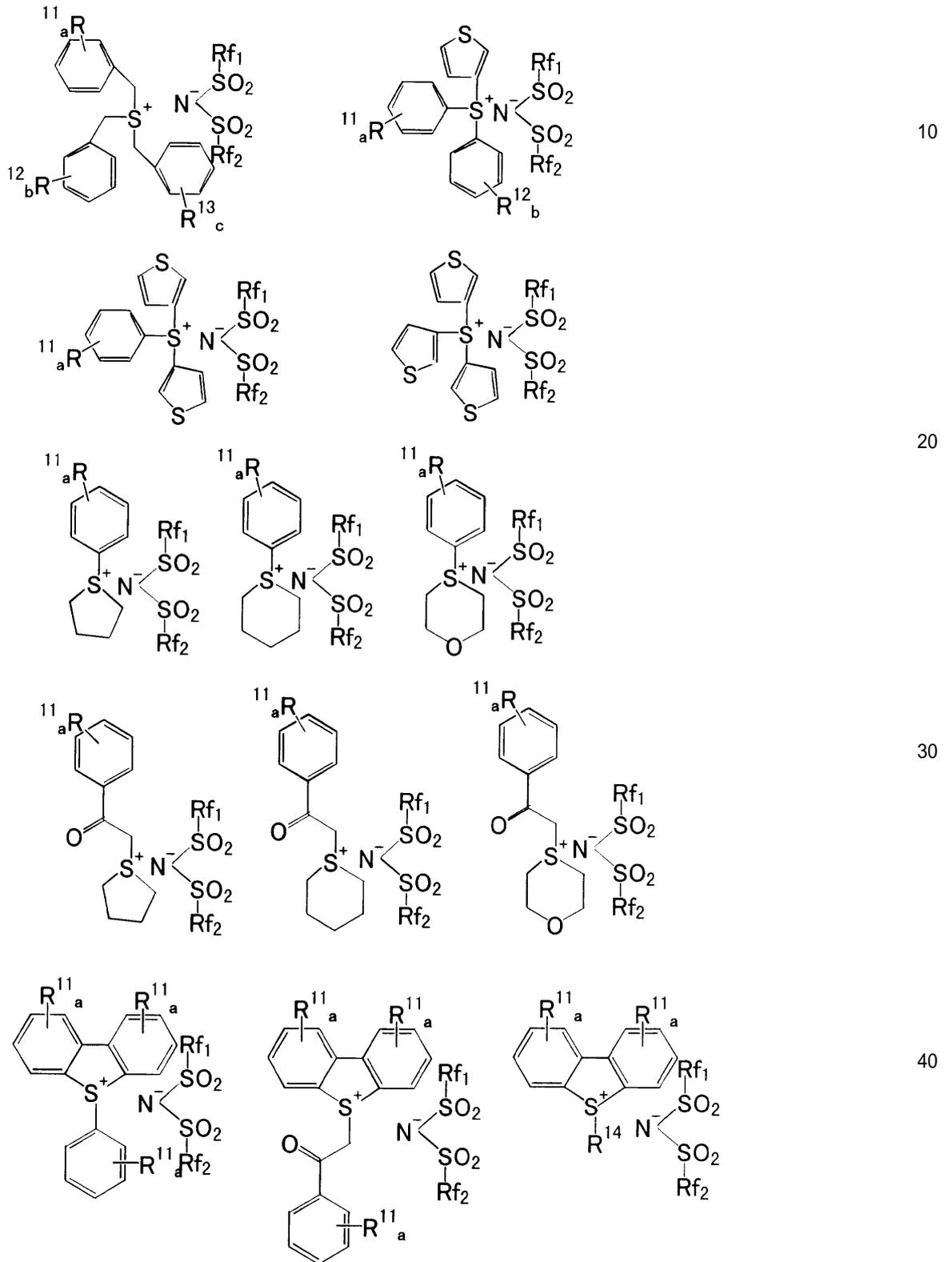
ここで、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基であり、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であってエステル基、カルボニル基、ラクトン環を含んでもよいアルキル基である。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、独立して炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基、ラクトン環を含んでも

50

よい。R¹⁷は、メチレン基であり、R¹⁸は、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R¹⁷とR¹⁸が結合して環を形成してもよい。a、b、cは、独立して0～5の整数である。

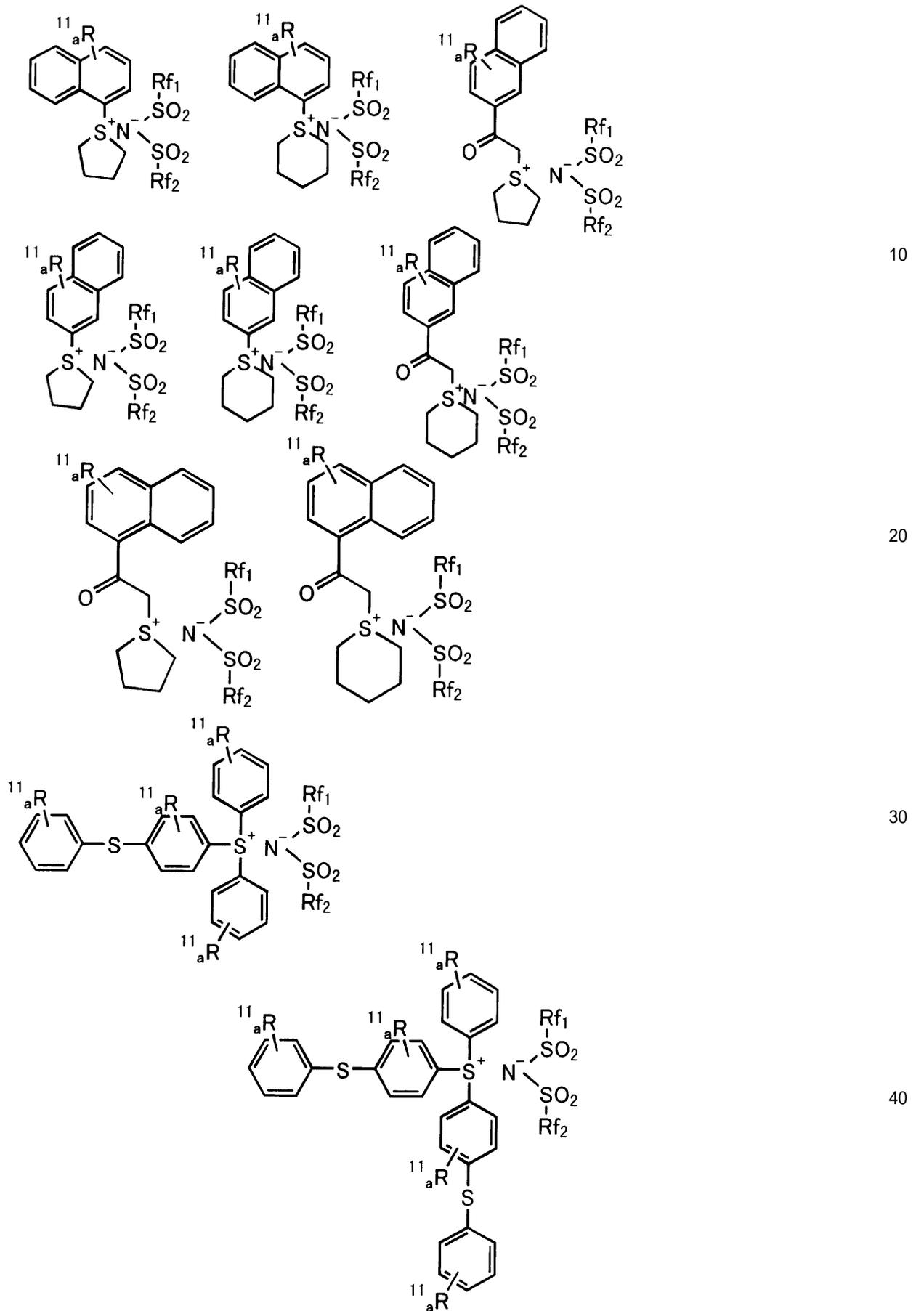
【0025】

【化9】



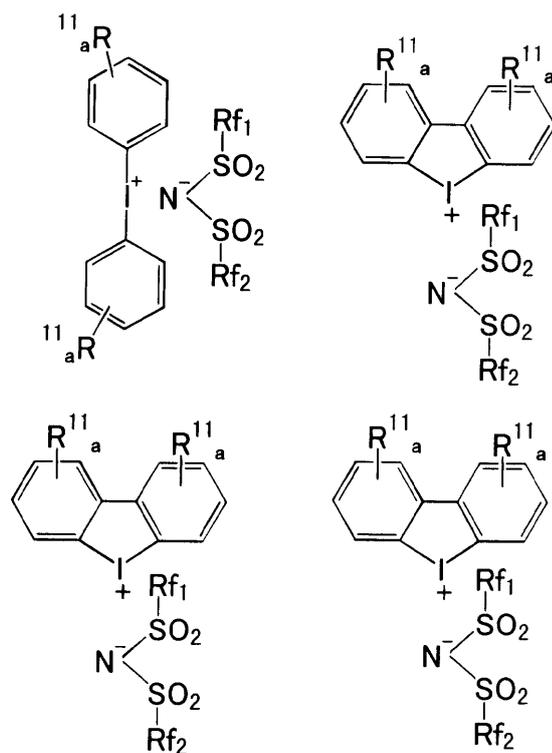
【0026】

【化10】



一般式(2) - i は具体的には下記構造を例示することができる。

【化11】



10

20

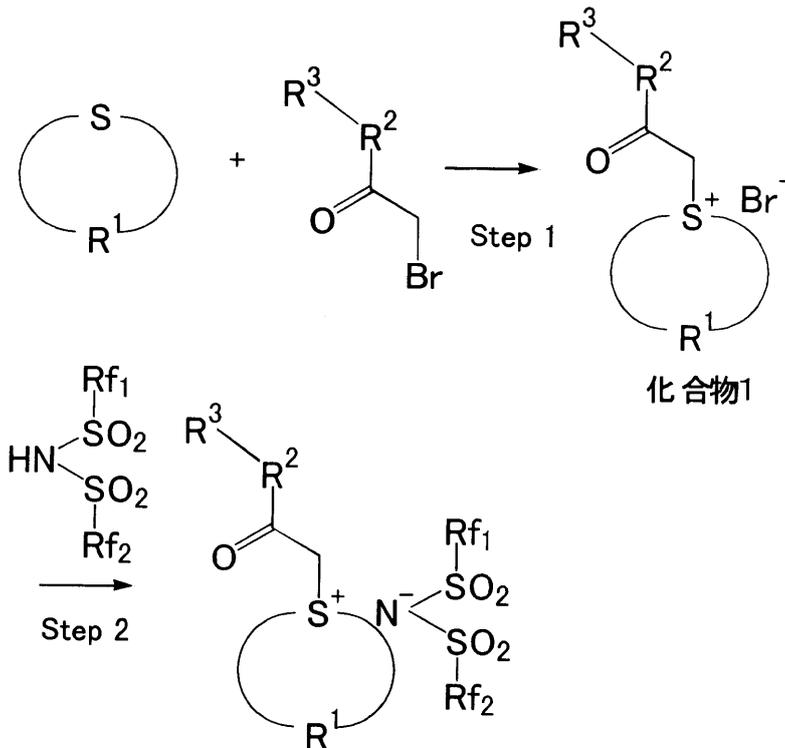
【0028】

一般式(1)に挙げられるスルホニウム塩の合成方法は、例えばチオフェン化合物と臭化アセチル化合物との反応(Step 1)、イオン交換反応(Step 2)に示される。Step 1において反応はニトロメタン中室温で数時間の攪拌で終了する。チオフェン化合物と臭化アセチル化合物の量は等モルである。得られた化合物1をジエチルエーテルと水で洗浄し、水相に抽出する。次にフッ素基含有イミド酸を化合物1に対して等モル添加し、ジクロロメタンまたはクロロホルムを添加し、室温数分～数十分室温攪拌しながらアニオン交換を行い、最終化合物の有機相抽出を行う。有機相を濃縮、ジエチルエーテルで結晶化、精製を行い最終化合物を得る。

30

【0029】

【化12】



10

20

【0030】

上記式(1)又は(2)のオニウム塩の配合量は、好ましくはベース樹脂100重量部に対して0.1~15重量部、特に0.5~10重量部である。配合量が少なすぎると低感度となることがあり、多すぎると透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0031】

本発明に用いるベース樹脂は、好ましくは、現像液に対して不溶又は難溶であって、酸によって現像液可溶となるものである。現像液に対して不溶又は難溶とは、2.38重量% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解度が0~20 /秒であり、現像液可溶とは、20~300 /秒である。

30

【0032】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料に用いるベース樹脂としては、ポリヒドロキシシスチレン及びそのヒドロキシル基の一部又は全部が酸不安定基で置換されたポリヒドロキシシスチレン誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸及びそのエステル(アクリル酸とメタクリル酸の共重合体及びそのエステルを含む。)、シクロオレフィンと無水マレイン酸の共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とアクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とメタクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンと無水マレイン酸とアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドとアクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドとメタクリル酸エステルの共重合体、シクロオレフィンとマレイミドとアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体からなる一群から選択される1種以上の高分子重合体が挙げられる。

40

本発明に用いるベース樹脂としては、好ましくは、KrFエキシマレーザー用レジスト用としては、ポリヒドロキシシスチレン(PHS)、その一部又は全部のヒドロキシル基が酸不安定基で置換されたヒドロキシシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシシスチレンと(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、ヒドロキシシスチレンとマレイミドNカルボン酸エステルとの共重合体、ArFエキシマレーザー用レジストとしては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル系、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合系、テトラシクロドド

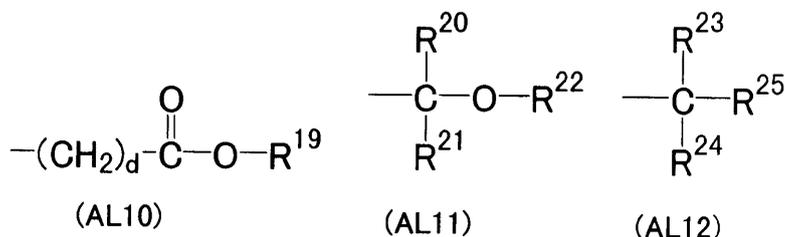
50

センと無水マレイン酸との交互共重合系、ポリノルボルネン系、開環重合によるメタセシス重合系があげられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。ポジ型レジストの場合、フェノールあるいはカルボキシル基の水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げる場合が一般的である。ベースポリマーにおける酸不安定基は、種々選定されるが、特に下記式 (AL10)、(AL11) で示される基、下記式 (AL12) で示される炭素数 4 ~ 40 の三級アルキル基、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であることが好ましい。なお、(メタ)アクリル酸は、メタクリル酸及び/又はアクリル酸を意味する。

【0033】

【化13】

10



【0034】

式 (AL10)、(AL11) において R^{19} 、 R^{22} は、独立して炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 R^{20} 、 R^{21} は、独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでも良く、 d は 0 ~ 10 の整数である。 R^{20} と R^{21} 、 R^{20} と R^{22} 、 R^{21} と R^{22} はそれぞれ結合して環を形成しても良い。

20

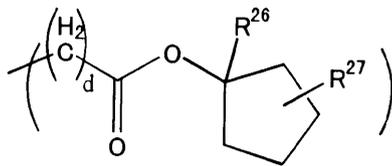
【0035】

式 (AL10) に示される化合物を具体的に例示すると、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-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等、また下記一般式 (AL10)-1 ~ (AL10)-10 で示される置換基が挙げられる。

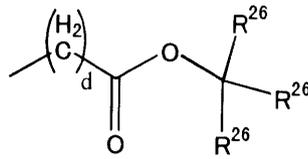
30

【0036】

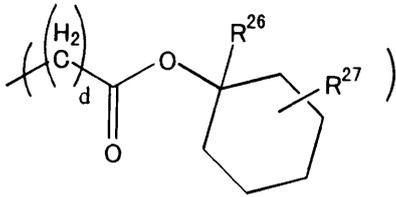
【化14】



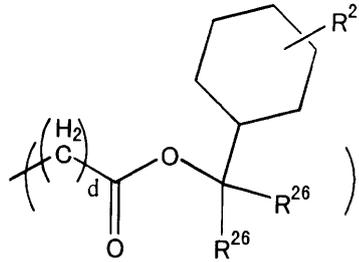
(AL10)-1



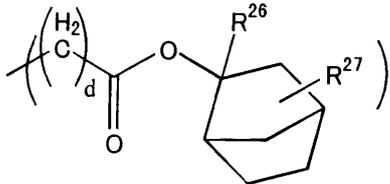
(AL10)-2



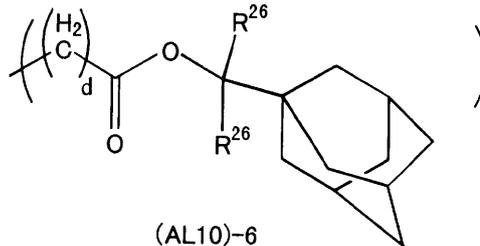
(AL10)-3



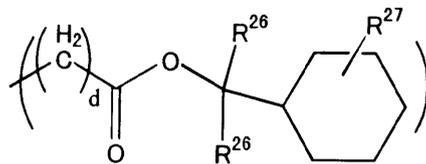
(AL10)-4



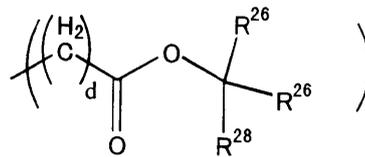
(AL10)-5



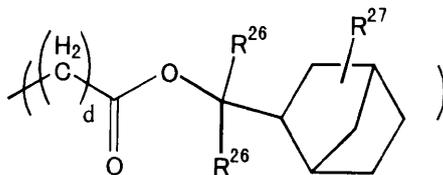
(AL10)-6



(AL10)-7



(AL10)-8



(AL10)-9

【0037】

式(AL10)-1~(AL10)-10中、 R^{26} は、同一又は非同一の炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基若しくはアラルキル基を示す。 R^{27} は存在しないか又は炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を示す。 R^{28} は炭素数6~20のアリール基又はアラルキル基を示す。 d は0~6の整数である。

【0038】

式(AL11)で示されるアセタール化合物を(AL11)-1~(AL11)-23に例示する。

【0039】

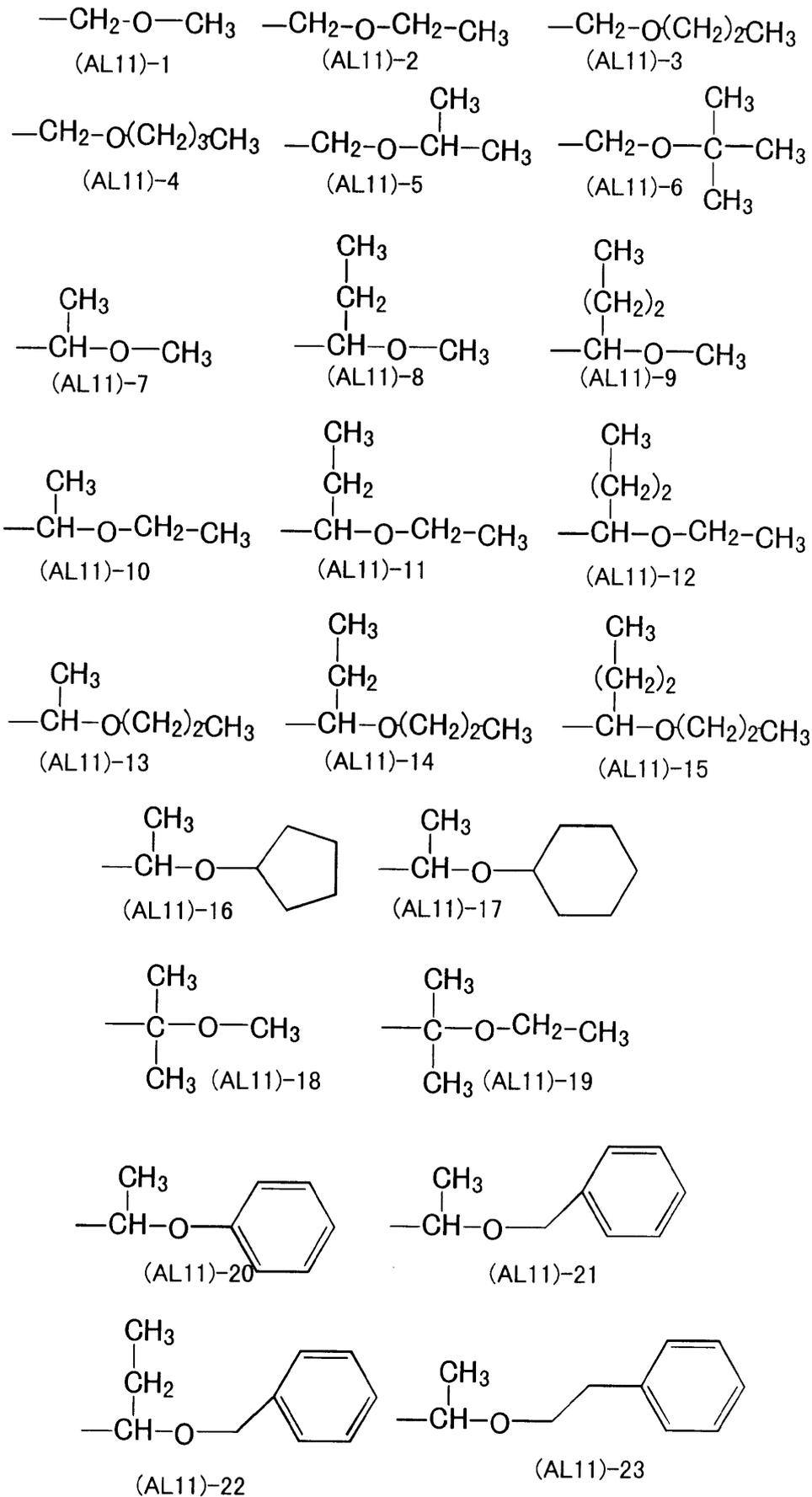
【化15】

10

20

30

40



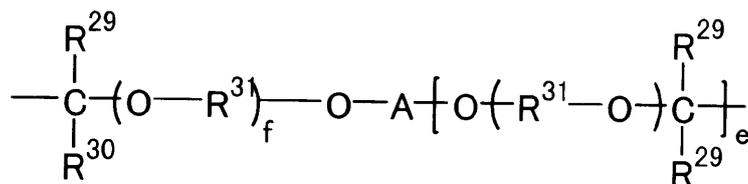
【 0 0 4 0 】

また、ベース樹脂の水酸基の水素原子の1%以上が一般式(A L 1 1 a)あるいは(A L

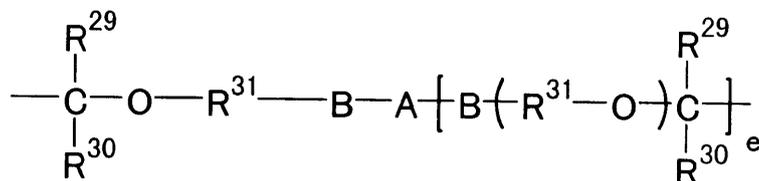
11b) で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0041】

【化16】



(AL11a)



(AL11b)

10

【0042】

式中、 R^{29} 、 R^{30} は、独立して水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。又は、 R^{29} と R^{30} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{29} 、 R^{30} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{31} は、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 f は0～10の整数である。 A は、 $e+1$ 価の炭素数1～50の脂肪族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は、 $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $NHC ONH-$ を示す。 e は1～7の整数である。

20

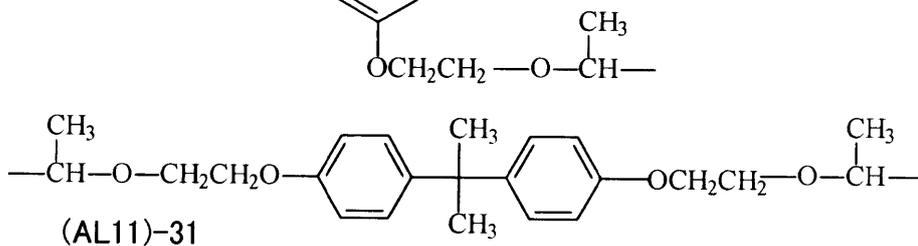
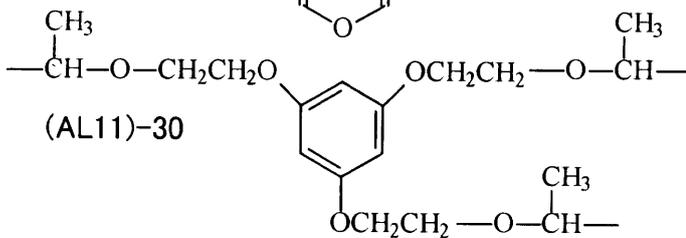
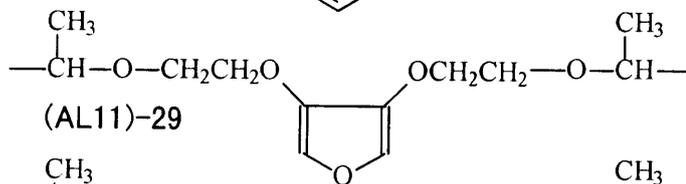
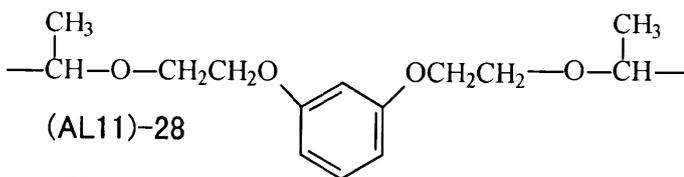
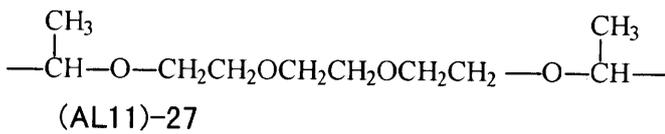
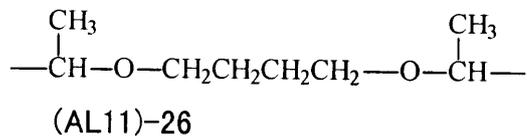
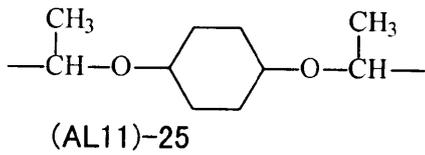
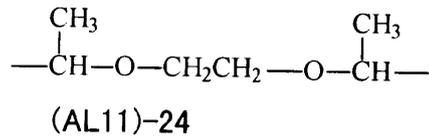
【0043】

一般式(AL11-a)、(AL11-b)に示される架橋型アセタールは、具体的には下記(AL11)-24～(AL11)-31に挙げることができる。

30

【0044】

【化17】



10

20

30

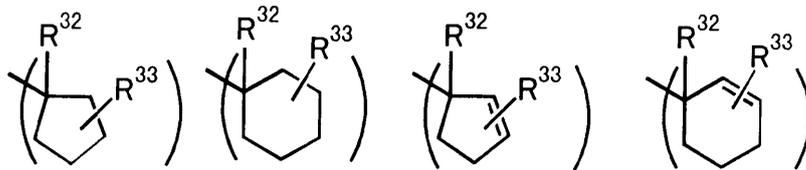
【 0 0 4 5 】

式 (AL12) に示される第三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等あるいは下記一般式 (AL12) - 1 ~ (AL12) - 18 を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 8 】

40

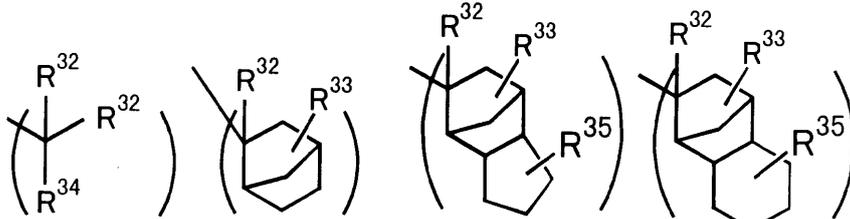


(AL12)-1

(AL12)-2

(AL12)-3

(AL12)-4

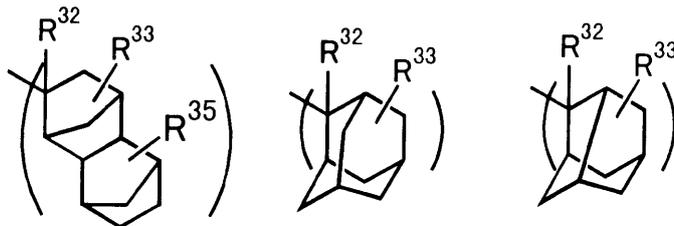


(AL12)-5

(AL12)-6

(AL12)-7

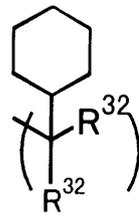
(AL12)-8



(AL12)-9

(AL12)-10

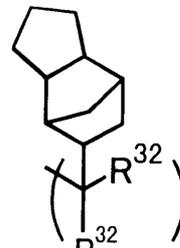
(AL12)-11



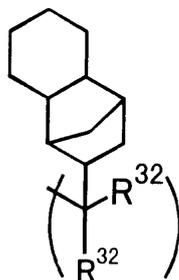
(AL12)-12



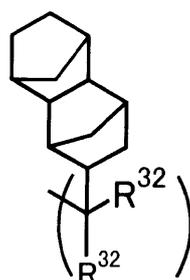
(AL12)-13



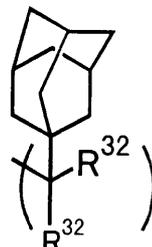
(AL12)-14



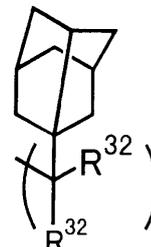
(AL12)-15



(AL12)-16



(AL12)-17



(AL12)-18

【 0 0 4 7 】

上式中、 R^{32} は、同一又は非同一の炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基若しくはアラルキル基を示す。 R^{33} 、 R^{35} は、存在しないか又は独立して炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。 R^{34} は、炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基を示す。

【 0 0 4 8 】

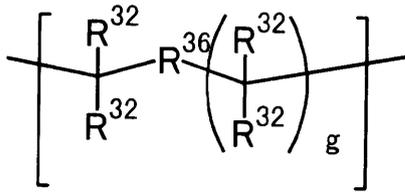
【 化 1 9 】

10

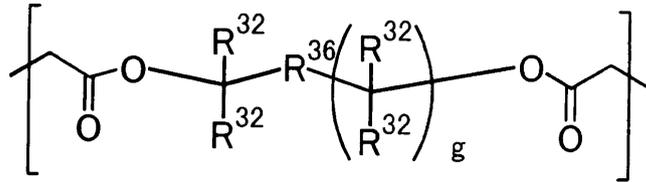
20

30

40



(AL12)-19



(AL12)-20

【0049】

更に (AL12) - 19、(AL12) - 20 に示すように、2 価以上のアルキレン基又はアリーレン基である R^{36} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていても良い。式 (12) - 19 の R^{32} は、前述と同様、 R^{36} は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 g は、1 ~ 3 の整数である。

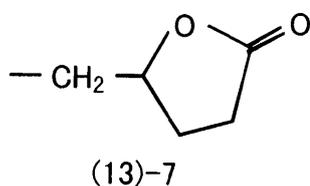
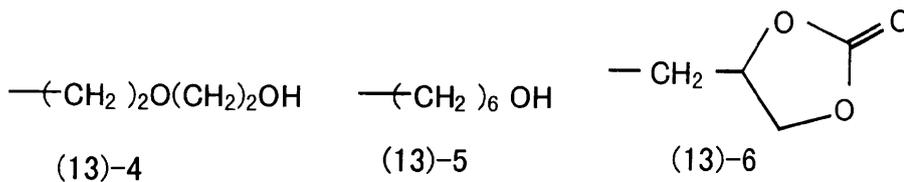
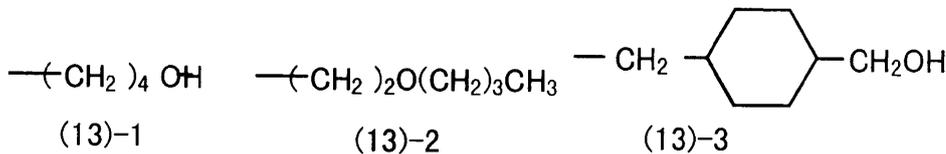
10

【0050】

更に、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記 (13) - 1 ~ (13) - 7 に示すことができる。

【0051】

【化20】



20

30

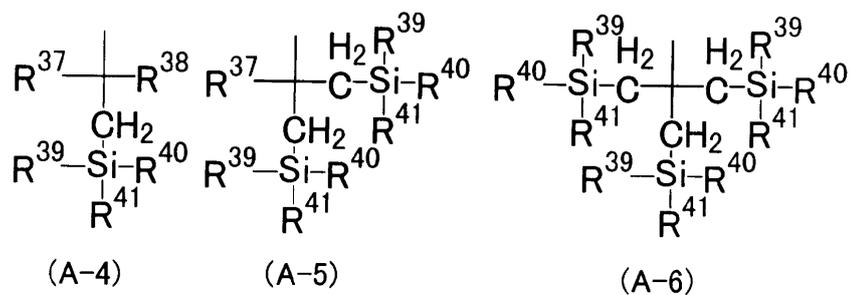
【0052】

本発明に用いるベース樹脂は、好ましくは珪素原子を含有する高分子構造体である。珪素含有ポリマーとしては、酸不安定基として珪素を含有するポリマーが第一に挙げられる。珪素を含有する酸不安定基としては、炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基が挙げられ、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。また、次に示す珪素含有酸不安定基を用いることができる。

40

【0053】

【化21】



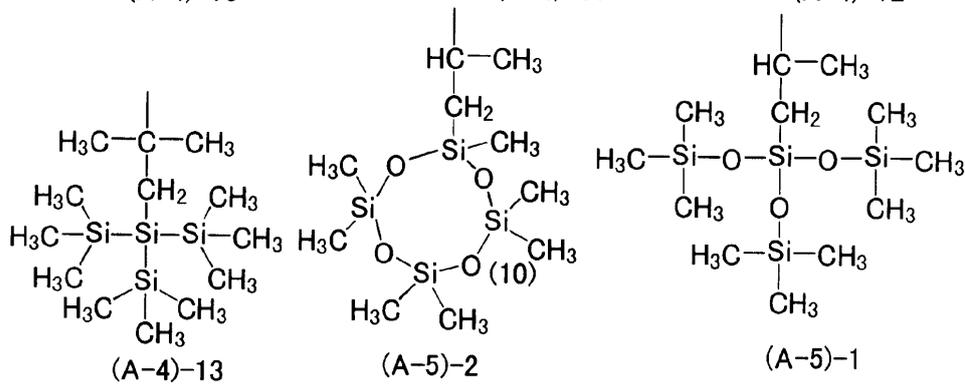
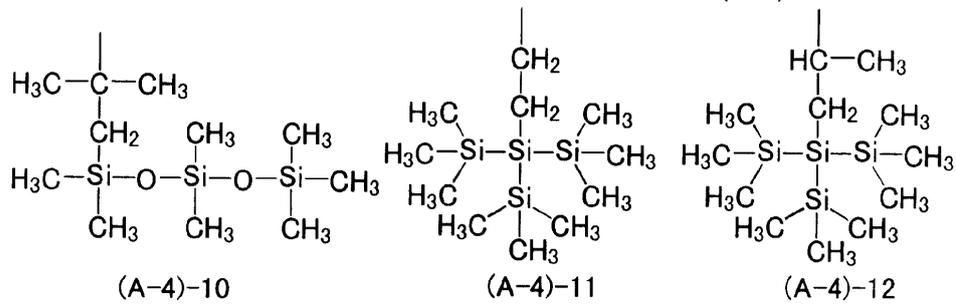
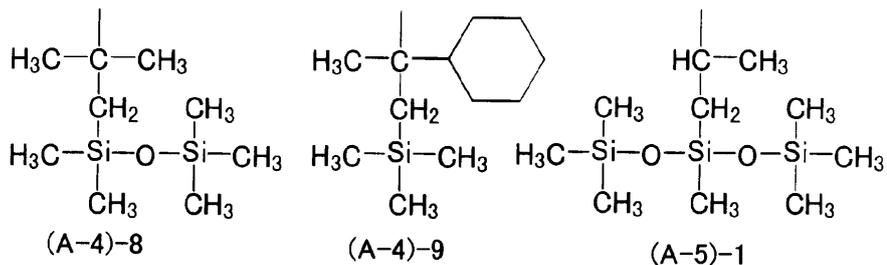
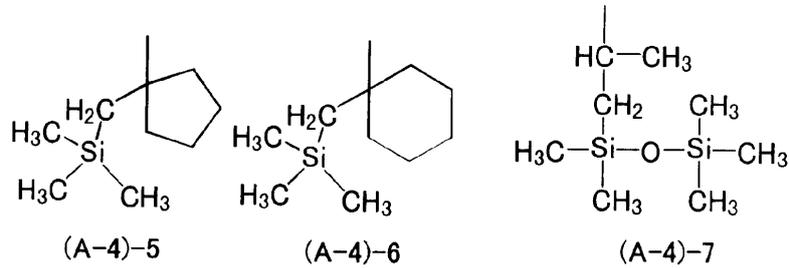
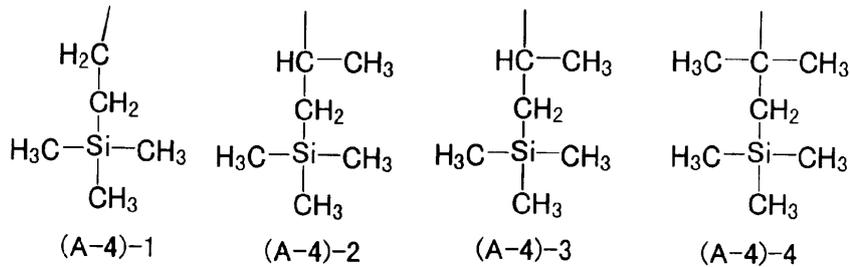
上式中、 R^{37} 、 R^{38} は、独立して水素原子又は炭素数1～20のアルキル基である。 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} は、同一又は非同一の炭素数1～20のアルキル基若しくはハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合若しくはシルエチレン結合で結合している珪素含有基又はトリメチルシリル基である。 R^{37} と R^{38} は、結合して環を形成してもよい。

【0054】

(A-4)、(A-5)、(A-6)は具体的には下記に示すことができる。

【0055】

【化22】



【 0 0 5 6 】

また、一般式 (A - 7) あるいは (A - 8) で表される環状の珪素含有酸不安定基を用いることもできる。

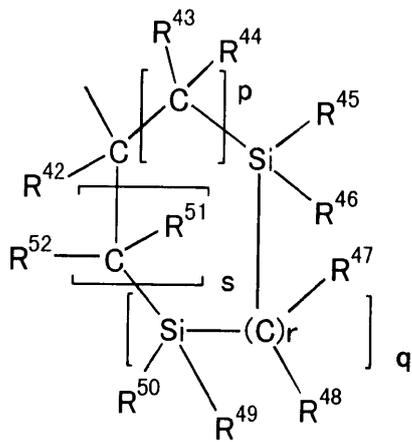
【 化 2 3 】

10

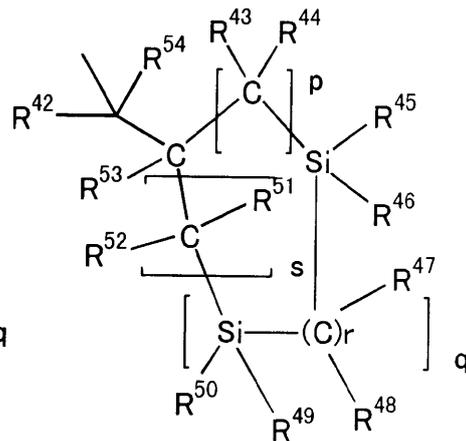
20

30

40



A-7



A-8

10

【0057】

ここで、 R^{42} 、 R^{54} は、独立して炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} は、独立して水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基である。 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。 p 、 q 、 r 、 s は、0～10の整数であり、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。

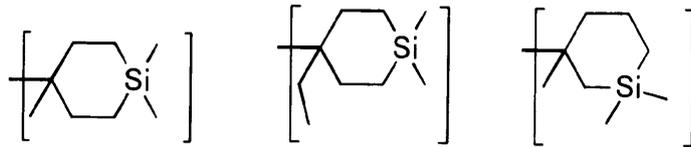
20

【0058】

(A-7)、(A-8)は具体的には下記に示すことができる。

【0059】

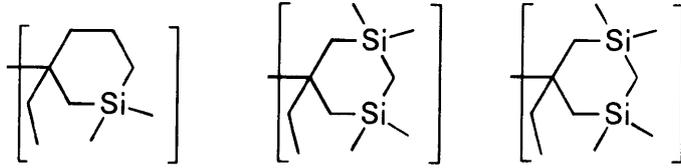
【化24】



(A-7)-1

(A-7)-2

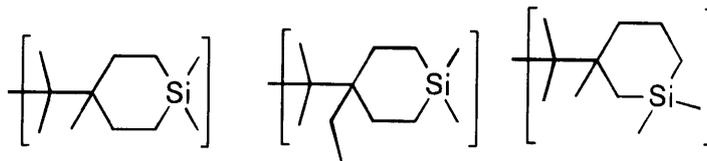
(A-7)-3



(A-7)-4

(A-7)-5

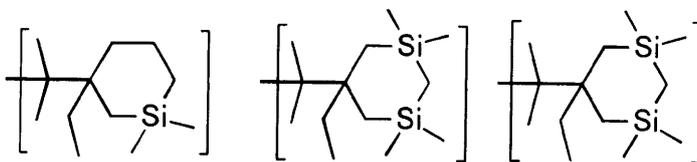
(A-7)-6



(A-8)-1

(A-8)-2

(A-8)-3



(A-8)-4

(A-8)-5

(A-8)-6

【0060】

酸不安定基が炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。

【0061】

本発明に用いる珪素含有ポリマーとしては、第二には、酸に対して安定な珪素含有繰り返し単位を用いることもできる。

酸に対して安定な珪素含有繰り返し単位は下記に示すことができる。

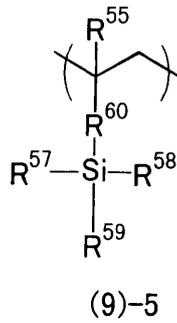
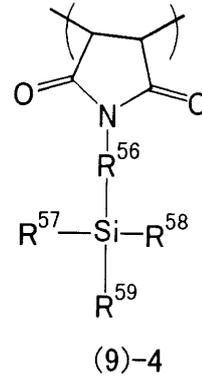
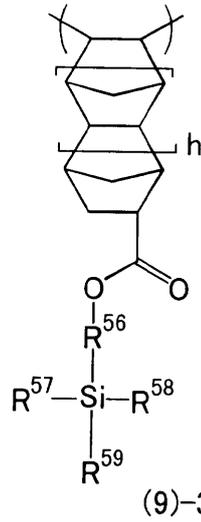
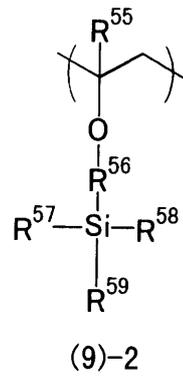
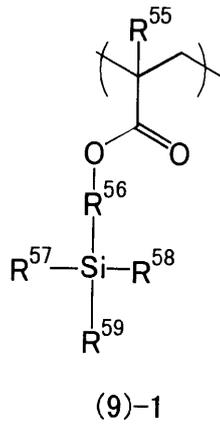
【0062】

【化25】

10

20

30



10

20

【 0 0 6 3 】

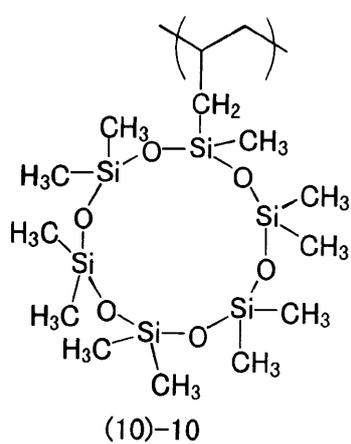
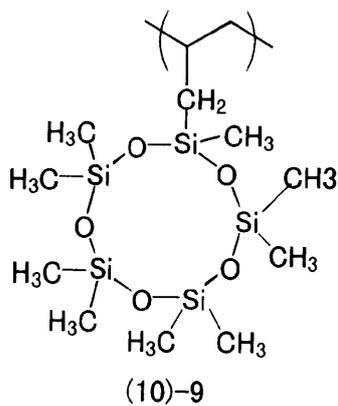
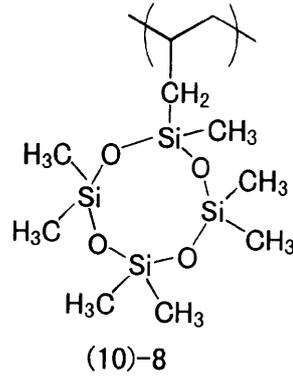
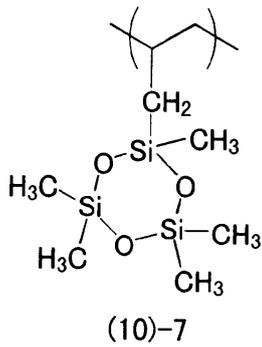
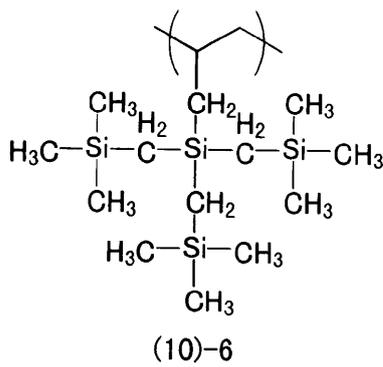
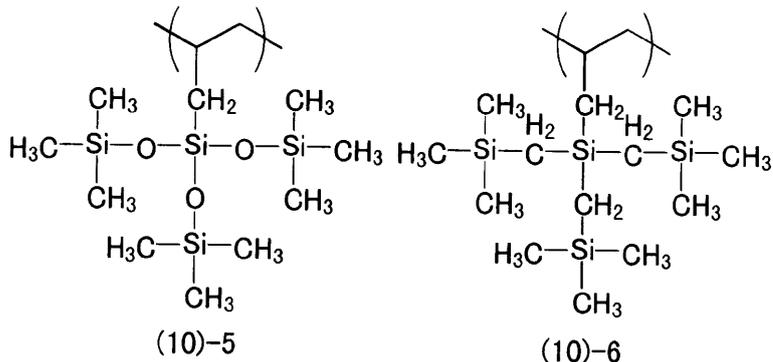
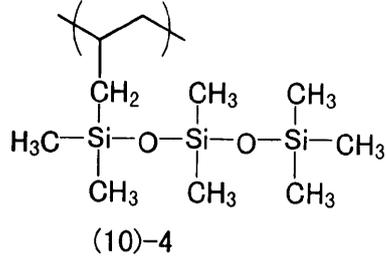
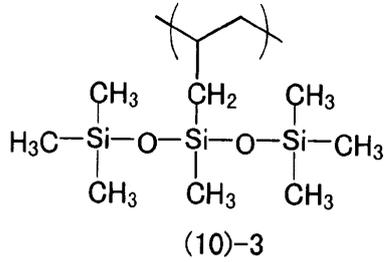
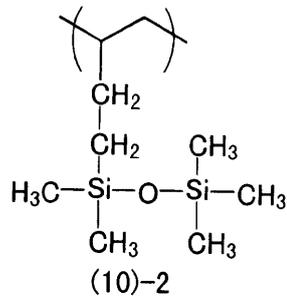
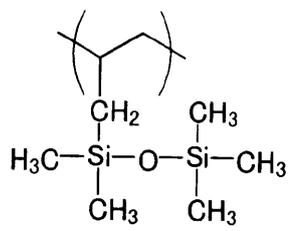
ここで、 R^{55} は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 R^{56} は、炭素数3～10の2価の炭化水素基である。 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} は、同一又は非同ーの水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、フッ素原子を含むアルキル基、珪素原子を含む炭化水素基、又はシロキサン結合を含む基であり、 R^{57} と R^{58} 、 R^{58} と R^{59} 、又は R^{57} と R^{59} がそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^{25} は、単結合又は炭素数1～4のアルキレン基である。 h は0又は1である。

例えば(9)-5をより具体的に例示すると下記のようになる。

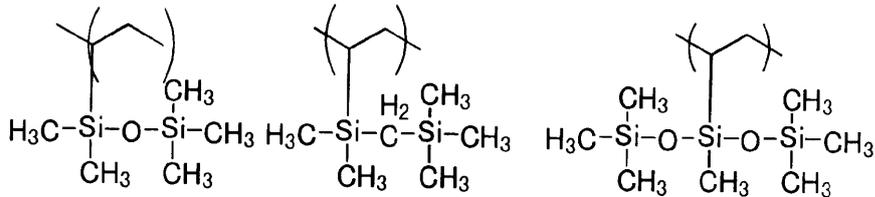
【 0 0 6 4 】

【 化 2 6 】

30



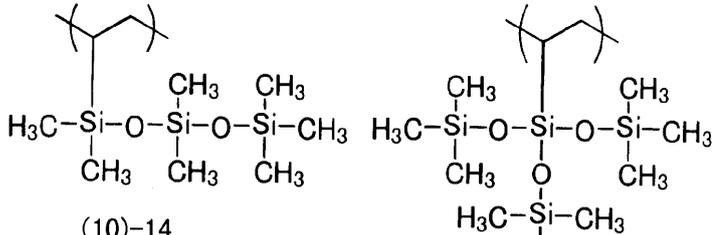
【化 2 7】



(10)-11

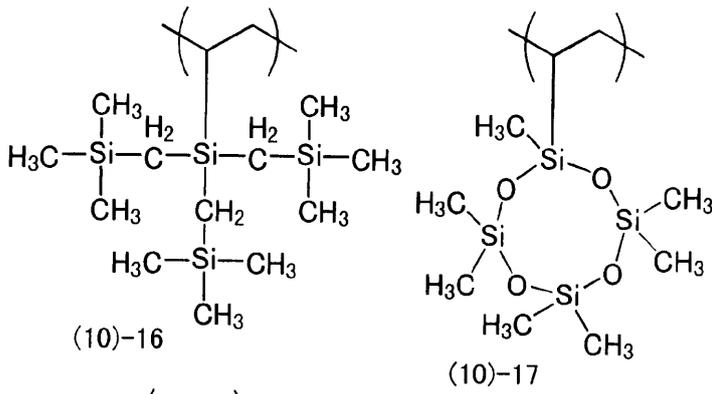
(10)-12

(10)-13



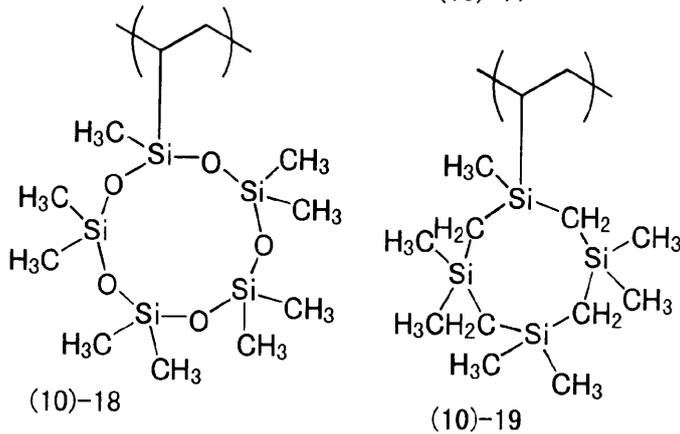
(10)-14

(10)-15



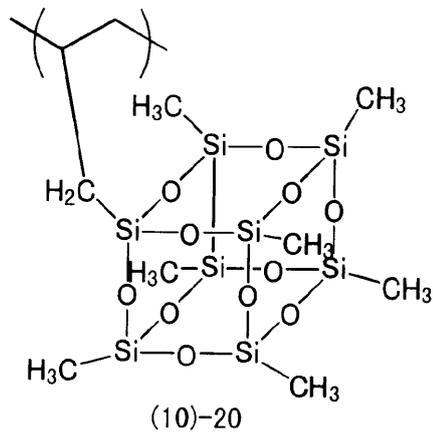
(10)-16

(10)-17



(10)-18

(10)-19



(10)-20

10

20

30

40

50

【0066】

本発明に用いるベース樹脂としては、1種に限らず2種以上の高分子化合物であってもよい。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。分子量、分散度が異なる複数種の高分子化合物を用いることもできる。ベース樹脂に用いる高分子化合物の分子量は、ガスパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレン換算で求めることができる。好ましい重量平均分子量は、5,000～100,000である。5,000に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を超えると解像性に劣る場合がある。ベース樹脂として珪素含有ポリマーを用いる場合に、珪素含有ポリマーの好ましい重量平均分子量の範囲についても同様である。

10

【0067】

本発明のレジスト材料には、上記一般式（1）で示されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩とは異なる従来から提案された酸発生剤を配合することができる。

酸発生剤として配合する化合物としては、

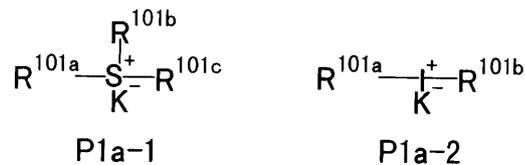
- i . 下記一般式（P1a-1）、（P1a-2）又は（P1b）のオニウム塩、
- ii . 下記一般式（P2）のジアゾメタン誘導体、
- iii . 下記一般式（P3）のグリオキシム誘導体、
- iv . 下記一般式（P4）のビスルホン誘導体、
- v . 下記一般式（P5）のN-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi . -ケトスルホン酸誘導体、
- vii . ジスルホン誘導体、
- viii . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- ix . スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

20

【0068】

【化28】



30

（上式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は、独立してそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。K⁻は（1）、（2）、（3）以外の非求核性対向イオンを表す。）

【0069】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は、互いに同一であっても異なってもよく、具体的には、アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げるこ

40

50

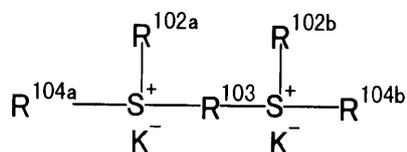
とができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハラ

10

【0070】

【化29】

20



P1b

(上式中、R^{102a}、R^{102b}は、独立してそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}は、独立してそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

30

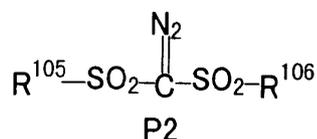
【0071】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

40

【0072】

【化30】



50

(上式中、 R^{105} 、 R^{106} は、独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基若しくはハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくはハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

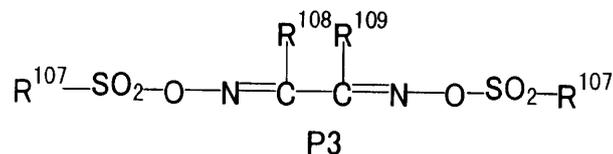
【0073】

R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としては、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

10

【0074】

【化31】



20

(上式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は、独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基若しくはハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくはハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

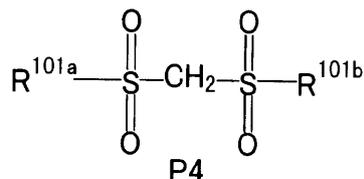
30

【0075】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0076】

【化32】

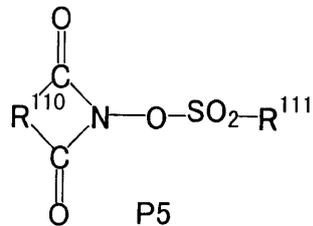


40

(上式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0077】

【化33】



【 0 0 7 8 】

(上式中、 R^{110} は、炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は、更に炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルキル基、炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルケニル基、炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は、更に炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基；又は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基若しくはアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；又は炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子若しくはフッ素原子で置換されていてもよい。)

【 0 0 7 9 】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1-フェニル-1,2-エチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 R^{101a} ～ R^{101c} と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p-tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

具体的には、オニウム塩として、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p-tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸

(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

10

20

【0082】

ジアゾメタン誘導体として、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

30

【0083】

グリオキシム誘導体として、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-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-(*tert*-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチ

40

50

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 - t e r t - ブチルベンゼンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (カンファースルホニル) - - ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

ビススルホン誘導体として、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス - p - トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

- ケトスルホン誘導体として、2 - シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン、2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

ジスルホン誘導体として、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

ニトロベンジルスルホネート誘導体として、p - トルエンスルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、p - トルエンスルホン酸 2 , 4 - ジニトロベンジル等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

スルホン酸エステル誘導体として、1 , 2 , 3 - トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体として、N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - オクタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - クロロエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ナフタレンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - ナフタレンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド p - トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメ

10

20

30

40

50

タンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2 - ノルボニル) メチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が用いられる。

【 0 0 9 1 】

なお、上記酸発生剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【 0 0 9 2 】

上記酸発生剤の添加量は、上記式 (1) のスルホニウム塩との合計量として、ベース樹脂 1 0 0 重量部に対して好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 重量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 8 重量部である。0 . 1 重量部より少ないと低感度となることがあり、1 5 重量部より多いと透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【 0 0 9 3 】

本発明で使用される有機溶剤としては、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 - 2 - n - アミルケトン等のケトン類、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 t e r t - ブチル、プロピオン酸 t e r t - ブチル、プロピレングリコールモノ t e r t - ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、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。

【 0 0 9 4 】

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 - プロパノールの他、安

10

20

30

40

50

全溶剤である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。

【0095】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200～1,000重量部、特に400～800重量部が好適である。

【0096】

本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、重量平均分子量が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80～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

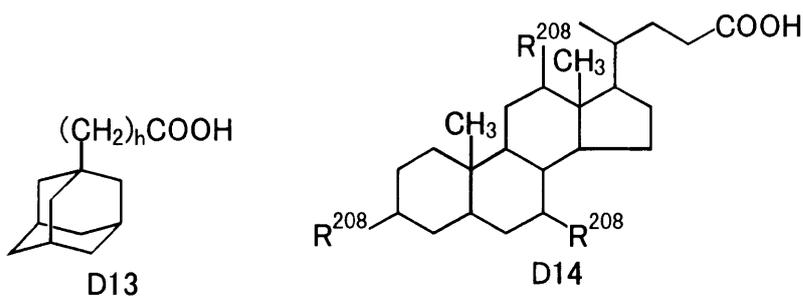
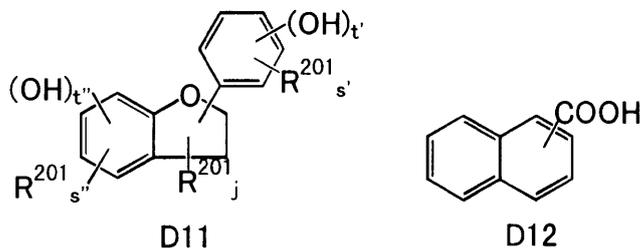
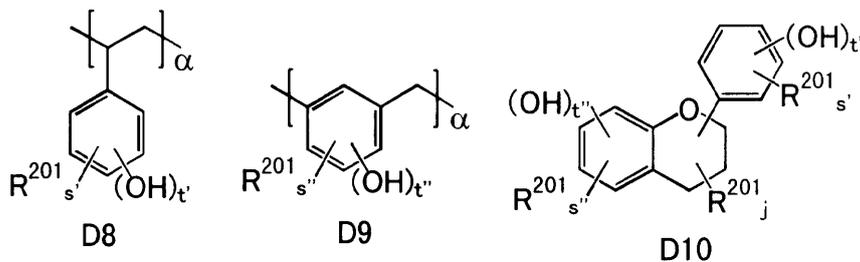
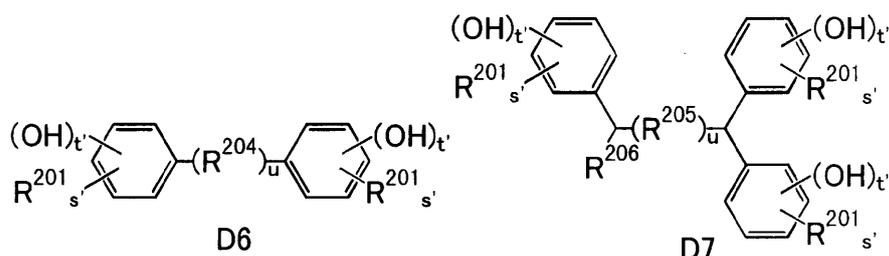
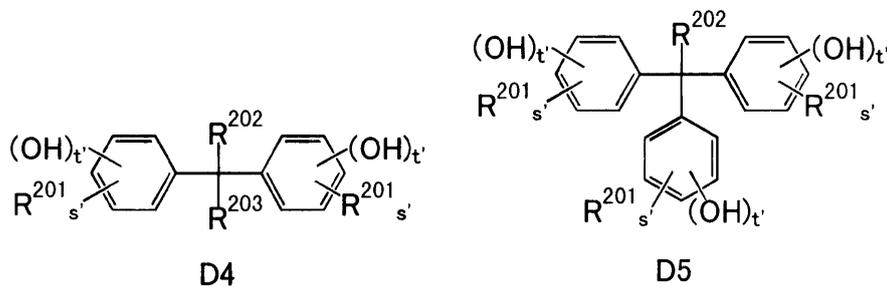
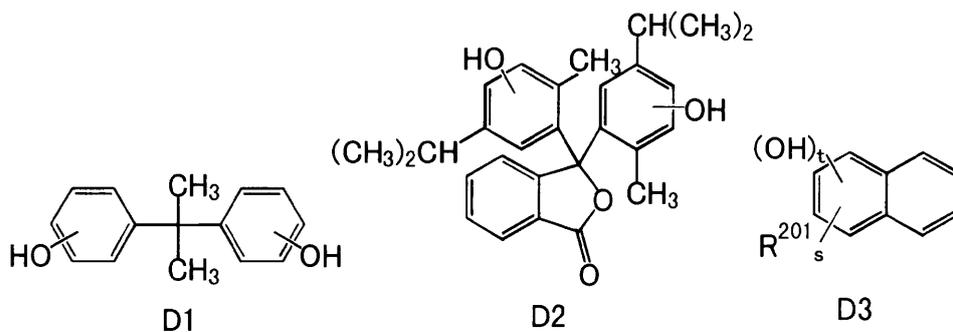
10

なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の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。

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。

【0097】

【化34】



【 0 0 9 8 】

(上式中、 R^{201} 、 R^{202} は、独立してそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基を示す。 R^{203} は、水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は $-(R^{207})_kC$

10

20

30

40

50

OOH (kは0又は1である。)を示す。R²⁰⁴は、-(CH₂)_i- (iは2~10の整数である。)、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。R²⁰⁵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。R²⁰⁶は水素原子、炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は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。R²⁰⁷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。R²⁰⁸は水素原子又は水酸基を示す。jは0~5の整数である。u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。は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。) 10

【0099】

上式中、R²⁰¹、R²⁰²としては、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、シクロヘキシル基等が挙げられる。R²⁰³としては、例えばR²⁰¹、R²⁰²と同様なもの、或いは-COOH、-CH₂COOH、R²⁰⁴としては、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。R²⁰⁵としては、例えばメチレン基、或いはR²⁰⁴と同様なもの、R²⁰⁶としては例えば水素原子、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。 20

【0100】

ここで、溶解阻止剤の酸不安定基としては、ベースポリマーと同じ酸不安定基が挙げられるが、ベースポリマーと同一であっても異なっても良い。また、異なる2種以上の溶解阻止剤を添加することも可能である。

【0101】

上記溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対し、0~50重量部、好ましくは5~50重量部、より好ましくは10~30重量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5重量部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50重量部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0102】

なお、上記のような溶解阻止剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物 30
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。

【0103】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。
塩基性化合物としては、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。塩基性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、基盤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。

【0104】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。 40

【0105】

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る。 50

【0106】

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る。

【0107】

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

【0108】

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。

20

【0109】

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、2H-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、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ペリジン誘導体、ペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、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

30

40

50

、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0110】

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）等が例示される。

【0111】

スルホニル基を有する含窒素化合物としては、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る。

10

【0112】

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、トリイソプロパノールアミン、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。

20

【0113】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0114】

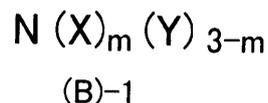
イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

30

【0115】

更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【化35】



40

上式中、m = 1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なっていても良く、下記一般式(X)-1 ~ (X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1 ~ 20のアルキル基を示し、該アルキル基はエーテル基若しくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成しても良い。

【0116】

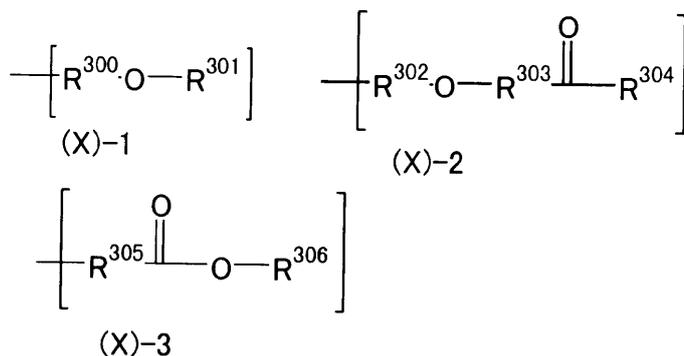
ここでR³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は、独立して炭素数1 ~ 4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は、独立して水素原子、又は炭素数1 ~ 20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1又は複数含んでもよい。

50

R³⁰³は、単結合、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。R³⁰⁶は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいても良い。

【0117】

【化36】



10

【0118】

一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

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-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビ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-

20

30

40

50

(2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (4 - ヒドロキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - メトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - プチルビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、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 - ピパ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 - (tert - 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 - プチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N - ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 - (ジエチルアミノ) - - パレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

10

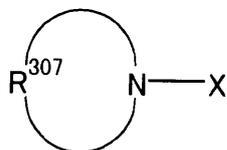
20

【0119】

更に下記一般式(B) - 2に示される環状構造を持つ塩基化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【化37】

30



(B)-2

(上式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷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良い。

40

【0120】

B - 2は、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 - (t - ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペ

50

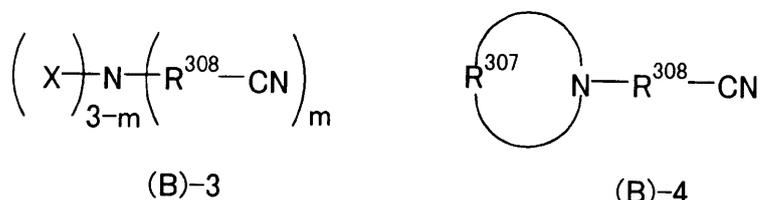
リジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) 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 - メトキシエチルで挙げることができる。

10

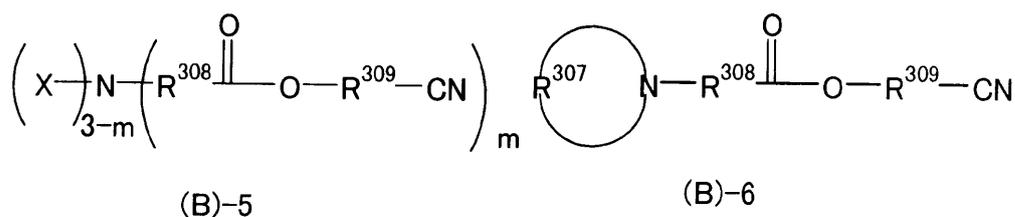
【 0 1 2 1 】

更に、一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基化合物を添加することができる

【 化 3 8 】



20



30

(上式中、X、R³⁰⁷、mは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は、独立して同一又は異種の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。)

【 0 1 2 2 】

シアノ基を含む塩基は、具体的には 3 - (ジエチルアミノ) プロピオニトリル、N、N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - エチル - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N

40

50

- (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ルル - 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 - 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。

【0123】

上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~1重量部である。配合量が0.001重量部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10重量部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0124】

更に、本発明のレジスト材料には、分子内に C - COOH で示される基を有する化合物(有機酸)を配合することができる。

分子内に C - COOH で示される基を有する化合物としては、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

10

20

30

40

50

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、窒化膜基盤上でのエッジラフネスが改善されるのである。

[I 群]

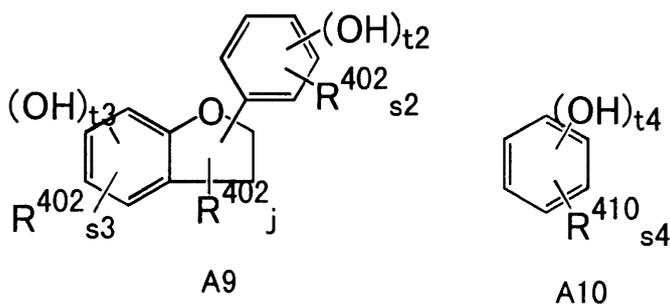
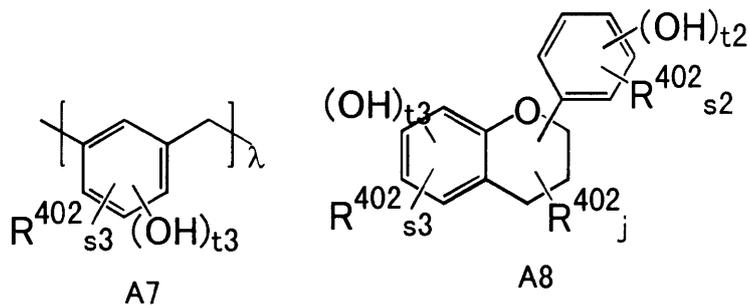
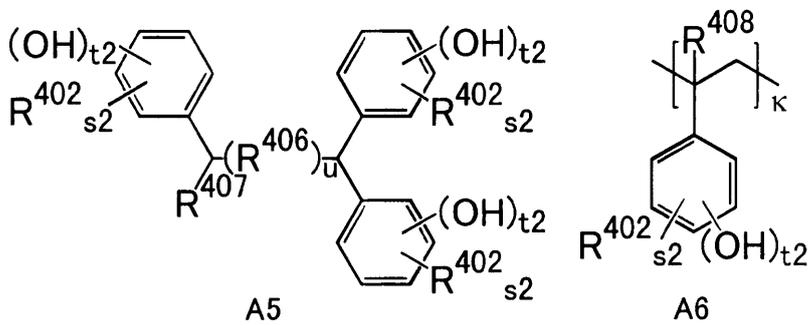
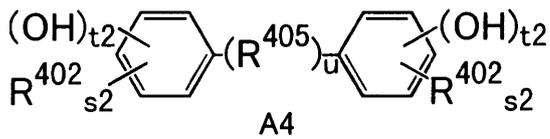
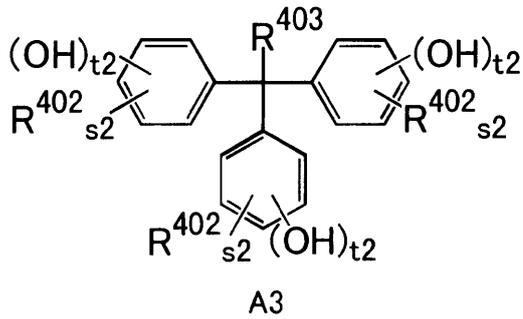
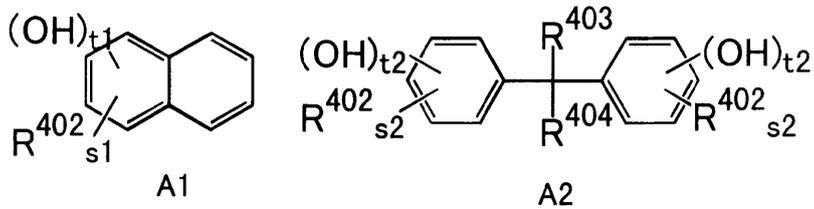
下記一般式 (A 1) ~ (A 1 0) で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基) により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基 (C) と $C-COOH$ で示される基 (D) とのモル比率が $C / (C + D) = 0.1 \sim 1.0$ である化合物。

[I I 群]

下記一般式 (A 1 1) ~ (A 1 5) で示される化合物。

【 0 1 2 5 】

【 化 3 9 】



【 0 1 2 6 】

(上式中、 R^{408} は、水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} は、独立してそれぞれ水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～8の直鎖

10

20

30

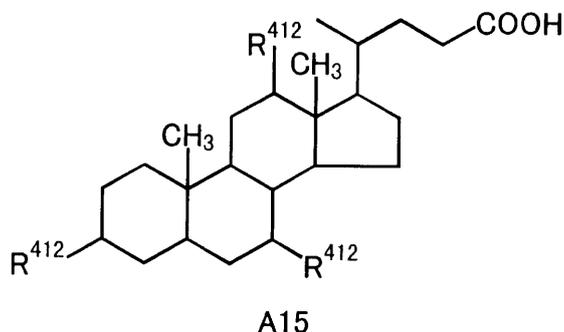
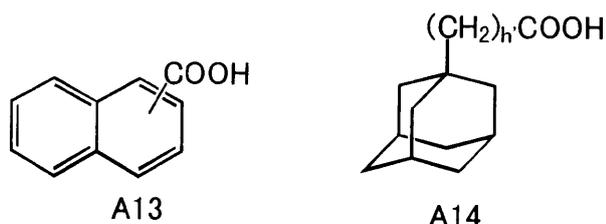
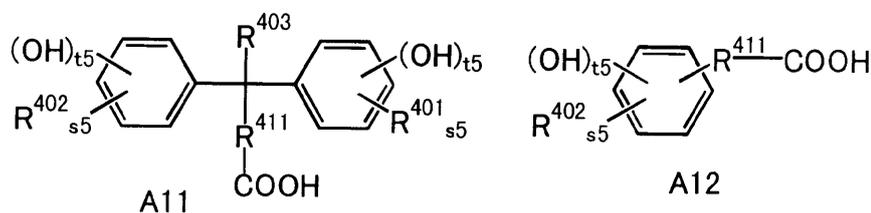
40

50

状若しくは分岐状のアルケニル基を示す。R⁴⁰⁴は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は - (R⁴⁰⁹)_k - COOR' 基 (R' は水素原子又は - R⁴⁰⁹ - COOHを表し、kは0又は1である。)を示す。R⁴⁰⁵は、- (CH₂)_i - (iは2～10の整数である。)、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。R⁴⁰⁶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。R⁴⁰⁷は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基若しくはナフチル基を示す。R⁴⁰⁹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。R⁴¹⁰は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は - R⁴¹¹ - COOH基を示す。R⁴¹¹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。jは0～5の整数である。uは0又は1である。s₁、t₁、s₂、t₂、s₃、t₃、s₄、t₄はそれぞれs₁ + t₁ = 8、s₂ + t₂ = 5、s₃ + t₃ = 4、s₄ + t₄ = 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。は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0127】

【化40】



【0128】

(上式中、R⁴⁰²、R⁴⁰³、R⁴¹¹は、上記と同様の意味を示す。R⁴¹²は、水素原子又は水酸基を示す。s₅、t₅は、s₅ = 0、t₅ = 0で、s₅ + t₅ = 5を満足する数である。h'は0又は1である。)

【0129】

本成分として、具体的には下記一般式A I - 1～14及びA I I - 1～10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。

【0130】

10

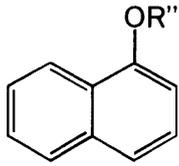
20

30

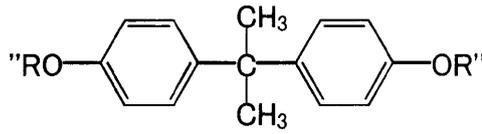
40

50

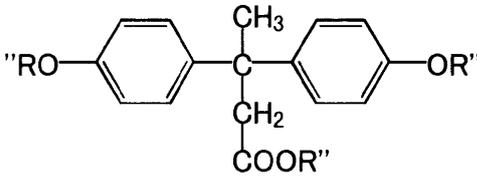
【化 4 1】



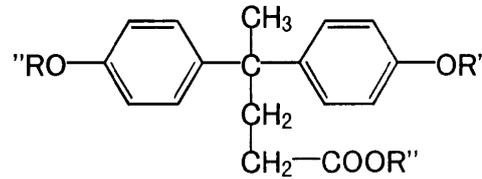
AI-1



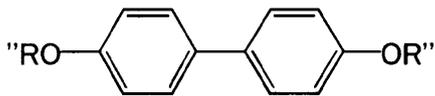
AI-2



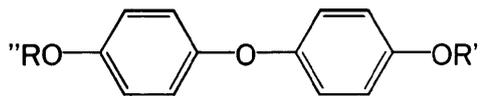
AI-3



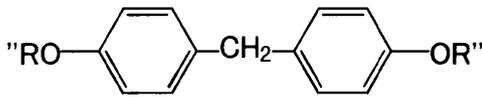
AI-4



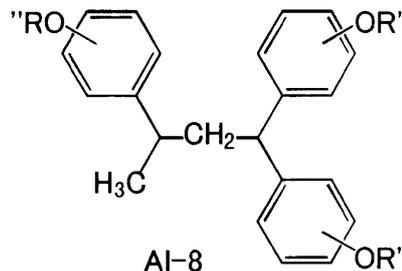
AI-5



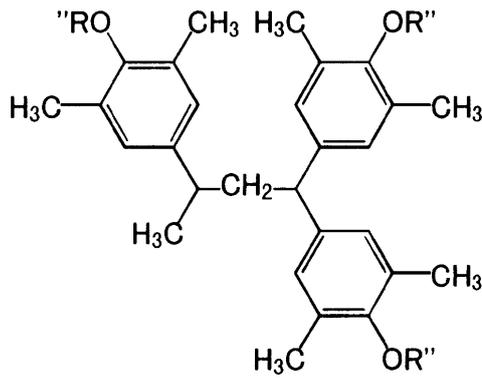
AI-6



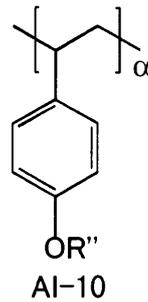
AI-7



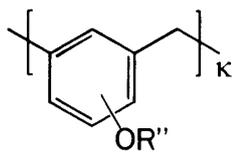
AI-8



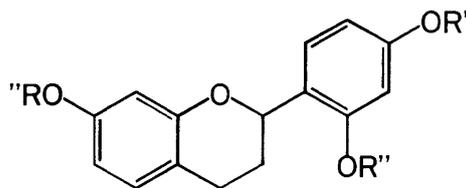
AI-9



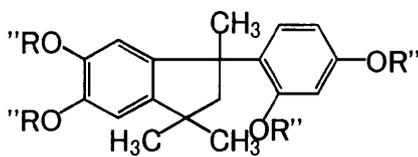
AI-10



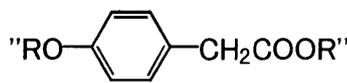
AI-11



AI-12



AI-13

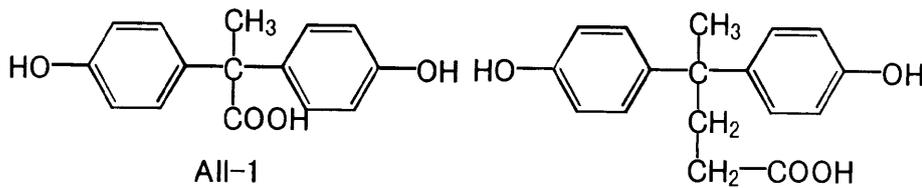


AI-14

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

【0132】

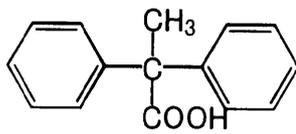
【化42】



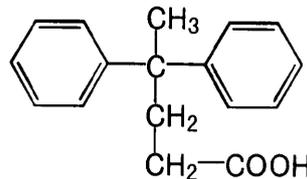
AII-1

AII-2

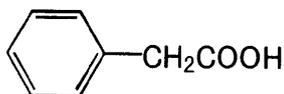
10



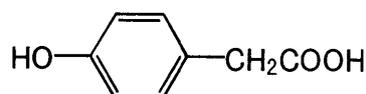
AII-3



AII-4

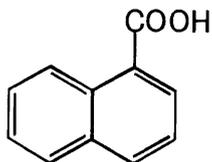


AII-5

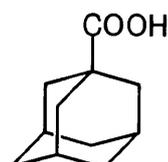


AII-6

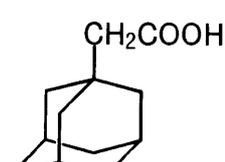
20



AII-7

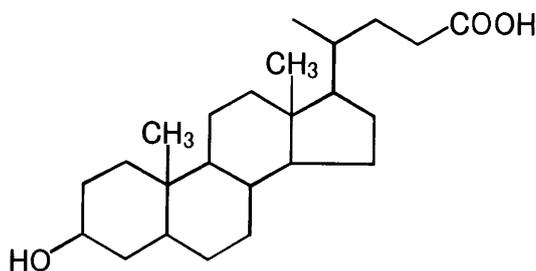


AII-8



AII-9

30



AII-10

【0133】

なお、上記分子内に C-COOHで示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0134】

上記分子内に C-COOHで示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0～5重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.1～3重量部、更に好ましくは0.1～2重量部である。5重量部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0135】

更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

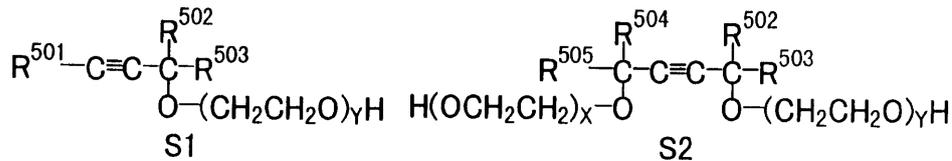
40

50

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。

【0136】

【化43】



（上式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} は、独立してそれぞれ水素原子、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、 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ を満足する。）

【0137】

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（日信化学工業社製）等が挙げられる。

【0138】

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100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0139】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、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。

【0140】

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ンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物（式中、EOはエチレンオキシドの略である。）、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社製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子社製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業社製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業社製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業社製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム社製）、「X-70-093」（信越化学工業社製）が挙げられる。

【0141】

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、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基盤上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.3～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～180、1～10分間、好ましくは80～150、1～5分間プリベークする。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、KrF又はArFエキシマレーザーを露光量1～100mJ/cm²程度、好ましくは5～50mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～180、1～5分間、好ましくは80～150、1～3分間ポストエクスポーズジャベーク（PEB）する。更に、0.1～5重量%、好ましくは2～3重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

10

20

30

40

50

(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基盤上に目的のパターンが形成される。なお、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0142】

【実施例】

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

参考合成例 1

2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウムブロミド水溶液の合成

10

2 - プロモアセトフェノン 4.97g (0.025モル) をニトロメタン 9.5g に溶解した。テトラヒドロチオフェン 2.2g (0.025モル) を室温で添加し、このまま室温で2時間熟成した。反応の進行により反応液が固化した。水 70g とジエチルエーテル 50g を加えて固形物を溶解した。水層を分取して更にジエチルエーテル 50g を加えて洗浄し、親油性の不純物を除去した。

この水溶液を用いて種々のビスパーフルオロアルキルスルホンイミドとのアニオン交換を行なった。

【0143】

2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドの合成

20

上記の 2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウムブロミド水溶液にビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド 9.5g (0.025モル) を加えると油状物が分離した。この油状物をジクロロメタン 100g を用いて抽出した。有機層を水 50g で4回洗浄し、有機層をロータリエヴァポレーターで濃縮して油状物 15g を得た。この油状物にジエチルエーテル 50g を加えて結晶化させ、結晶を減圧ろ過、乾燥して白色結晶 13g を得た。収率 66%。

【0144】

得られたサンプルの TOF - MS 分析を行った。測定装置は Kratos Kompact Probe MALDI - TOFMS、陽イオン、陰イオンのどちらの加速電圧も 5kV、質量校正は C₆₀、直線飛行で行った。陽イオンとして 207.3 の質量ピーク、379.9 の陰イオンピークが得られ、陽イオンの質量は 2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウムと一致、陰イオンはビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドの質量に一致した。

30

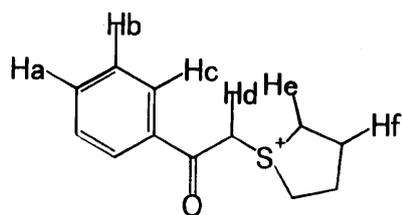
【0145】

IR と ¹H - NMR の分析結果は下記の通りであった。

IR (薄膜): = 3077、3031、2975、2929、1687、1598、1583、1452、1430、1386、1351、1332、1230、1174、1141、1083、995、975、906、883、775、755、740、684、640、613、568、536、524 cm⁻¹
¹H - NMR (300MHz in CDCl₃): = 7.617 - 7.666 ppm (Ha、1H、三重項)、7.424 - 7.482 ppm (Hb、2H、3重項)、7.911 - 7.935 ppm (Hc、2H、二重項)、5.117 ppm (Hd、2H、一重項)、3.473 - 3.720 ppm (He、4H、多重項)、2.256 - 2.500 (Hf、4H、多重項)

40

【化44】



【0146】

参考合成例2

2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム ビス (パーフルオロ - n - ブチルスルホニル) イミドの合成 10

上記の 2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウムブロミド水溶液にビス (パーフルオロ - n - ブチルスルホニル) イミド 14.5g (0.025モル) を加えると油状物が分離した。この油状物をジクロロメタン 150g を用いて抽出した。有機層を水 80g で 4 回洗浄し、有機層をロータリエヴァポレーターで濃縮して油状物 18g を得た。この油状物にジエチルエーテル 50g を加えて結晶化させ、結晶を減圧ろ過、乾燥して白色結晶 13.5g を得た。収率 68% 得られたサンプルの TOF - MS 分析を行った。陽イオンとして 207.3 の質量ピーク、579.9 の陰イオンピークが得られ、陽イオンの質量は 2 - オキシ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウムと一致、陰イオンはビス (パーフルオロ - n - ブチルスルホニル) イミドの質量に一致した。 20

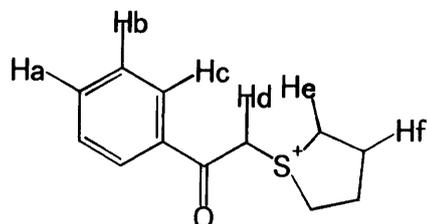
【0147】

IR と ^1H - NMR の分析結果は下記の通りであった。

IR (薄膜) : $\nu = 3066, 3043, 3023, 2966, 2921, 1685, 1598, 1583, 1452, 1430, 1386, 1359, 1326, 1290, 1257, 1214, 1197, 1153, 1062, 1035, 991, 887, 875, 806, 738, 721, 701, 688, 651, 636, 615, 595, 576, 536, 512 \text{ cm}^{-1}$

^1H - NMR (300MHz in CDCl_3) : $\delta = 7.617 - 7.666 \text{ ppm}$ (Ha, 1H, 三重項)、 $7.424 - 7.482 \text{ ppm}$ (Hb, 2H, 3重項)、 $7.911 - 7.935 \text{ ppm}$ (Hc, 2H, 二重項)、 5.117 ppm (Hd, 2H, 一重項)、 $3.473 - 3.720 \text{ ppm}$ (He, 4H, 多重項)、 $2.256 - 2.500$ (Hf, 4H, 多重項) 30

【化45】



40

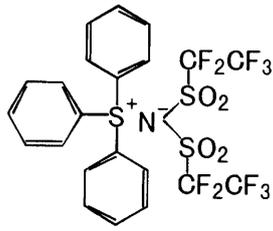
【0148】

実施例及び参考例

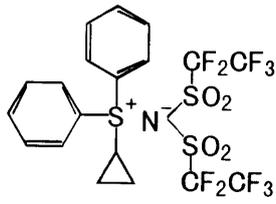
下記式で示されるスルホニウム塩及びヨードニウム塩 (P A G 1 ~ 16) について、レジストにした際の感度及び解像性の評価を行った。P A G 1 2 ~ 16 を用いたものが実施例であり、それ以外は参考例である。

【0149】

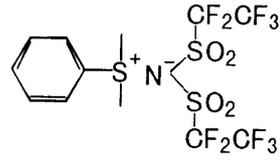
【化46】



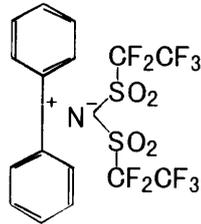
(PAG 1)



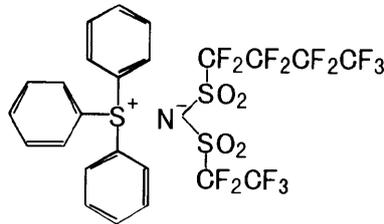
(PAG 2)



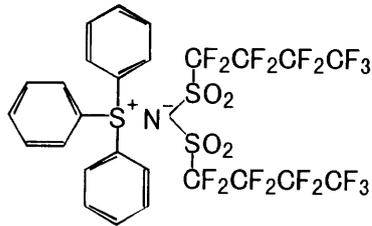
(PAG 3)



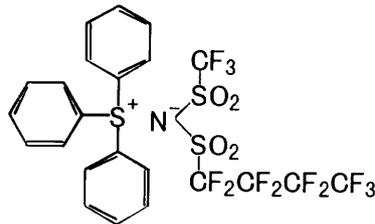
(PAG 4)



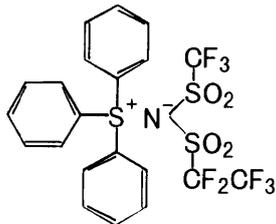
(PAG 5)



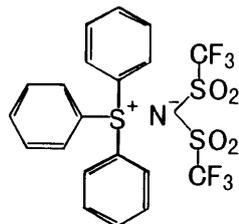
(PAG 6)



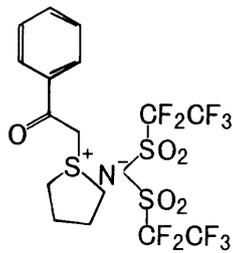
(PAG 7)



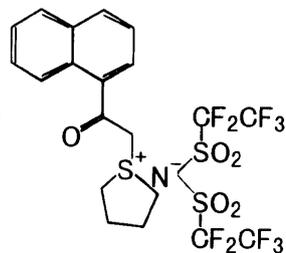
(PAG 8)



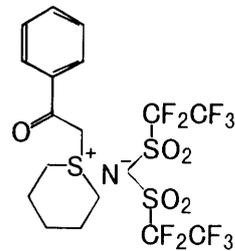
(PAG 9)



(PAG 10)



(PAG 11)



(PAG 12)

10

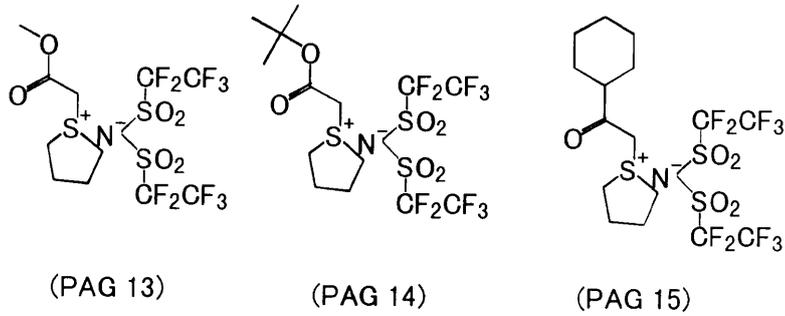
20

30

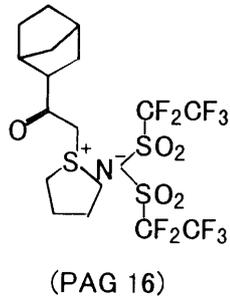
40

【 0 1 5 0 】

【 化 4 7 】



10



【 0 1 5 1 】

20

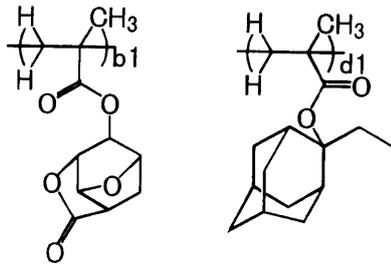
実施例 1 2 ~ 1 6 及び 1 8 ~ 1 9、参考例 1 ~ 1 1、1 7 及び 2 0 ~ 6 4 レジストの解像性の評価

上記式で示されるスルホニウム塩及びヨードニウム塩 (P A G 1 ~ 1 6) を酸発生剤として、また下記式で示されるポリマー (P o l y m e r 1 ~ 2 6) をベース樹脂として使用し、下記式で示される溶解制御剤 (D R R 1 ~ 4)、塩基性化合物、有機酸として式で示される分子内に C - C O O H で示される基を有する化合物 (A C C 1、2) を表に示す組成で F C - 4 3 0 (住友 3 M 社製) 0 . 0 1 重量% を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を 0 . 2 μ m のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

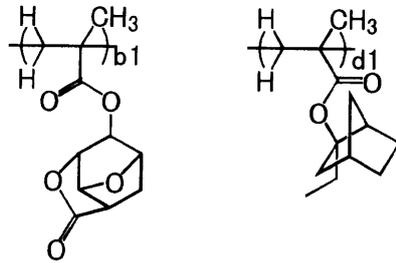
【 0 1 5 2 】

30

【 化 4 8 】

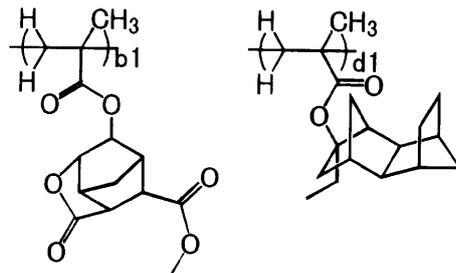


(Polymer 1)
 (b1=0.40, d1=0.60,
 Mw=11,200)



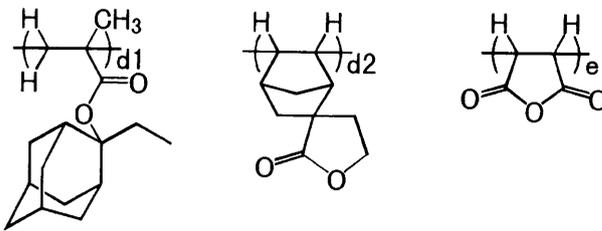
(Polymer 2)
 (b1=0.50, d1=0.50,
 Mw=11,800)

10

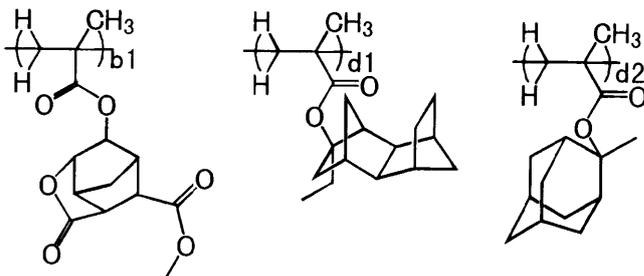


(Polymer 3)
 (b1=0.50, d1=0.50,
 Mw=10,900)

20

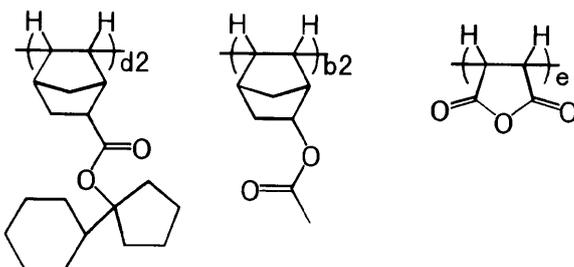


(Polymer 4)
 (d1=0.30, d2=0.35,
 e=0.35, Mw=10,500)



(Polymer 5)
 (b1=0.40, d1=0.30,
 d2=0.30, Mw=12,500)

30

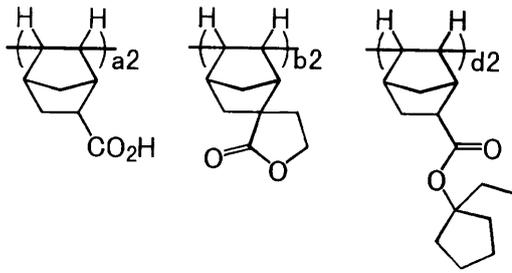


(Polymer 6)
 (d2=0.35, b2=0.15,
 e=0.50, Mw=8,300)

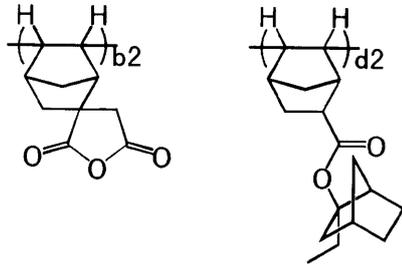
40

【 0 1 5 3 】

【 化 4 9 】

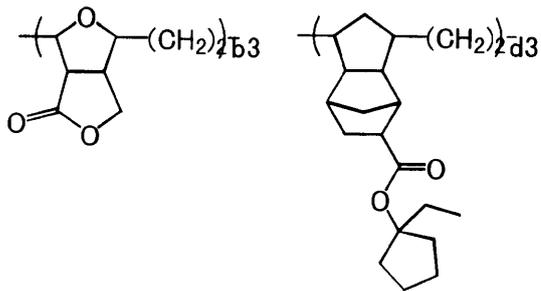


(Polymer 7)
 $(a_2=0.10, b_2=0.30,$
 $d_1=0.60, M_w=27,600)$



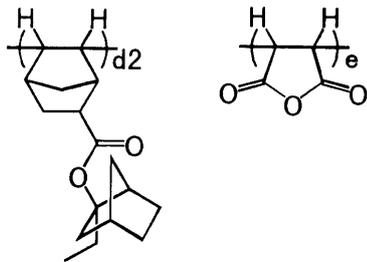
(Polymer 8)
 $(b_2=0.40, d_2=0.60,$
 $M_w=18,300)$

10



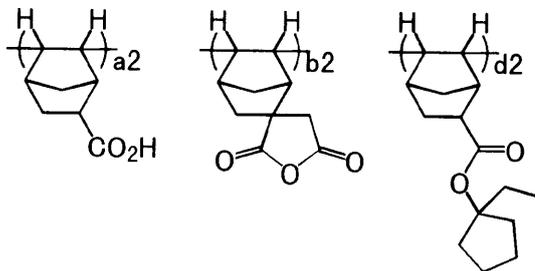
(Polymer 9)
 $(b_3=0.50, d_3=0.50,$
 $M_w=29,100)$

20

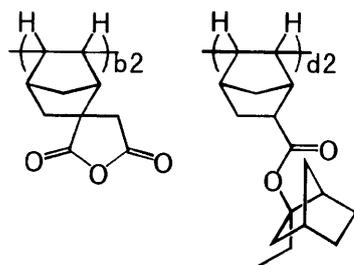


(Polymer 10)
 $(d_2=0.50, e=0.50,$
 $M_w=8,300)$

30



(Polymer 11)
 $(a_2=0.10, b_2=0.30,$
 $d_1=0.60, M_w=27,600)$

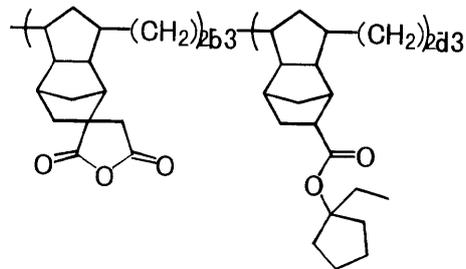


(Polymer 12)
 $(b_2=0.40, d_2=0.60,$
 $M_w=18,300)$

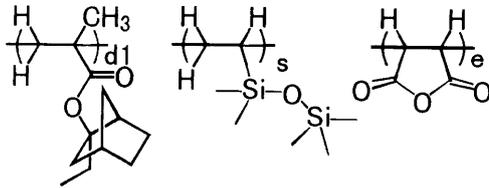
40

【 0 1 5 4 】

【 化 5 0 】

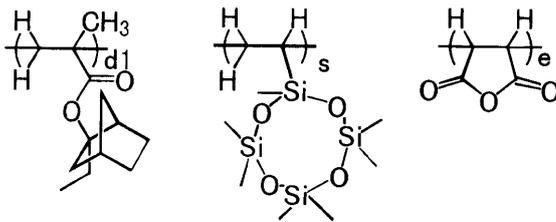


(Polymer 13)
($b_3=0.40$, $d_3=0.60$,
 $M_w=29,100$)



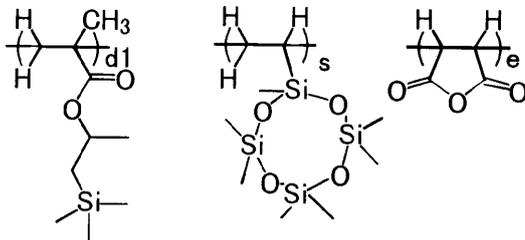
(Polymer 14)
($d_1=0.40$, $S=0.20$,
 $e=0.40$ $M_w=10,200$)

10

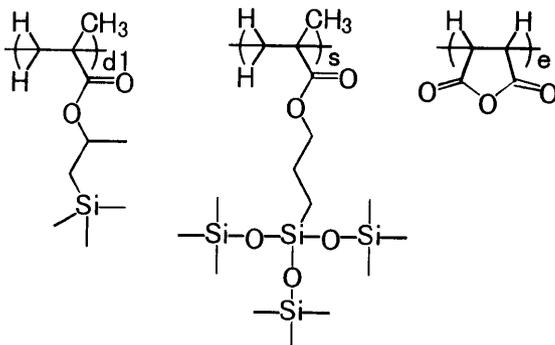


(Polymer 15)
($d_1=0.45$, $S=0.10$, $e=0.45$
 $M_w=12,200$)

20

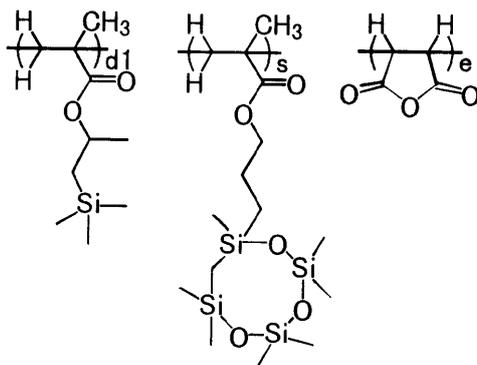


(Polymer 16)
($d_1=0.45$, $S=0.10$,
 $e=0.45$ $M_w=14,200$)



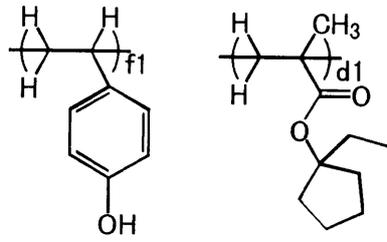
(Polymer 17)
($d_1=0.45$, $S=0.10$,
 $e=0.45$ $M_w=10,200$)

30

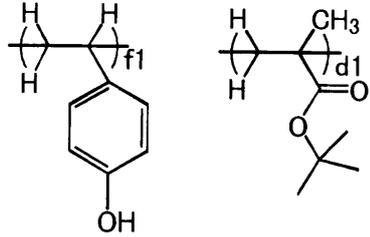


(Polymer 18)
($d_1=0.45$, $S=0.10$,
 $e=0.45$ $M_w=12,600$)

40

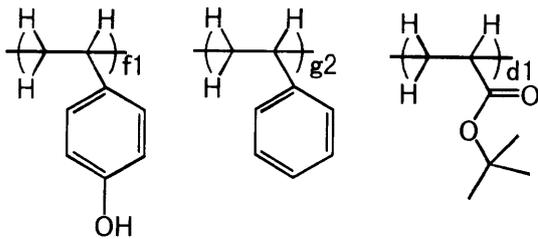


(Polymer 19)
 (f1=0.70, d1=0.30,
 Mw=14200)



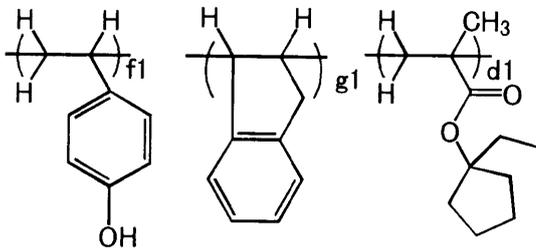
(Polymer 20)
 (f1=0.65, d1=0.35,
 Mw=13600)

10

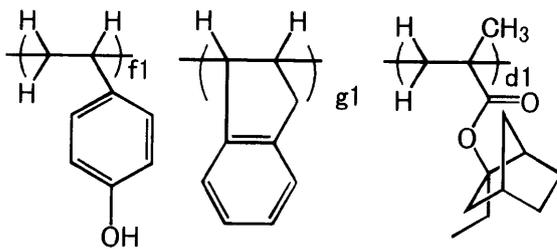


(Polymer 21)
 (f1=0.65, g2=0.20,
 d1=0.15, Mw=12200)

20



(Polymer 22)
 (f1=0.70, g1=0.15,
 d1=0.15 Mw=8900)

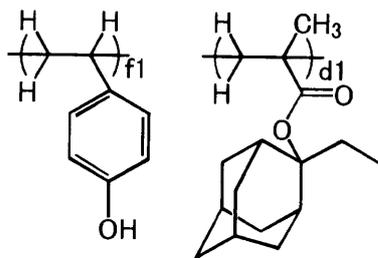


(Polymer 23)
 (f1=0.70, g1=0.13,
 d1=0.12, Mw=9800)

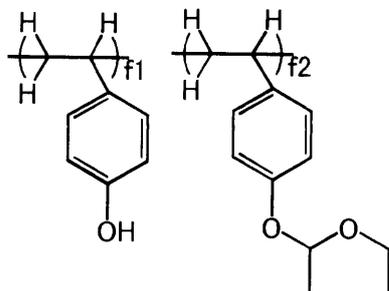
30

【 0 1 5 6 】

【 化 5 2 】

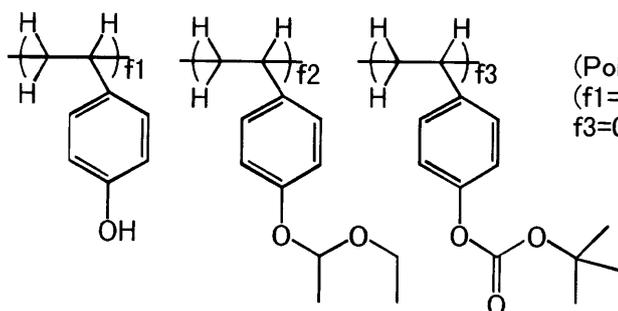


(Polymer 24)
(f1=0.85, d1=0.15,
Mw=10900)



(Polymer 25)
(f1=0.65, f2=0.35,
Mw=11000)

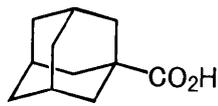
10



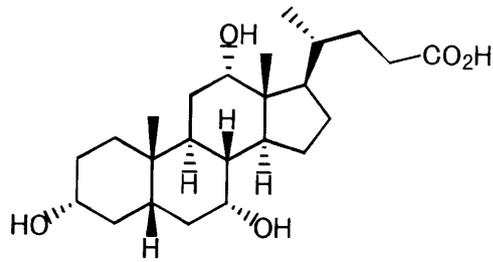
(Polymer 26)
(f1=0.65, f2=0.20
f3=0.15, Mw=11000)

20

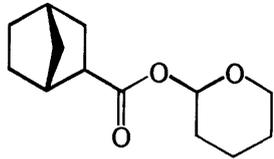
【 0 1 5 7 】
【 化 5 3 】



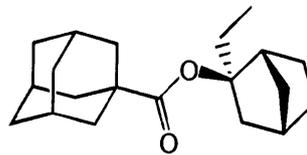
(ACC 1)



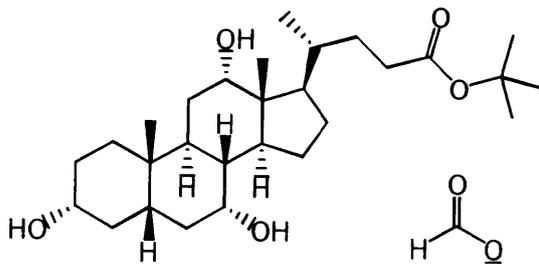
(ACC 2)



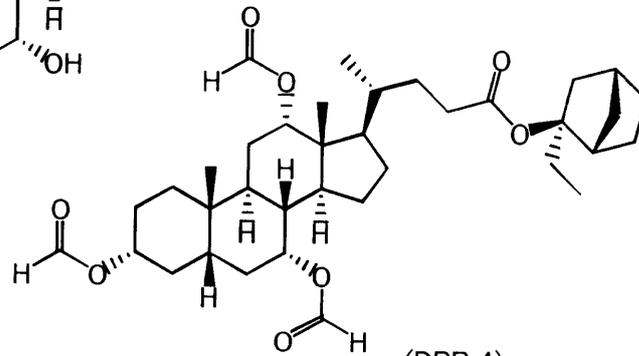
(DRR 1)



(DRR 2)



(DRR 3)



(DRR 4)

10

20

30

【 0 1 5 8 】

A r F 露光実施例及び参考例

ポリマー 1 ~ 1 8 を用いたレジストについては A r F (波長 1 9 3 n m) 露光を行った。

シリコン基盤上に反射防止膜溶液 (シプレイ社 A R 1 9) を塗布し、2 0 0 度で 6 0 秒間ベークして作成した反射防止膜 (8 2 n m 膜厚) 基盤上にレジスト溶液をスピコーティングし、ホットプレートを用いて 1 1 0 ° で 6 0 秒間ベークし、3 0 0 n m 膜厚のレジスト膜を作成した。これを A r F エキシマレーザーマイクロステッパー (ニコン社製 N A = 0 . 5 5 、 0 . 7) を用いて露光し、1 1 0 ° で 9 0 秒間ベーク (P E B) を施し、2 . 3 8 重量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で 3 0 秒間現像を行った。

40

レジストの評価は、0 . 2 0 μ m のグループのラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量を最適露光量 (E o p 、 m J / c m 2) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅 (μ m) を評価レジストの解像度とし、同じ露光量のラインアンドスペース 1 : 1 0 の孤立線の線幅を測長して、グループ線の線幅から孤立線の線幅を引いた値を、孤立パターンと密集パターンの寸法差 (I / G バイアス) とした。また、グループラインの凹凸を測定し、ラインエッジラフネスとした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 9 】

50

K r F 露光実施例及び参考例

ポリマー 19 ~ 26 を用いたレジストについては K r F (波長 248 nm) 露光を行った。

シリコン基盤上に反射防止膜溶液 (ブリュウワーサイエンス社製 D U V - 30) を塗布し、200度で60秒間ベークして作成した反射防止膜 (55 nm 膜厚) 基盤上にレジスト溶液をスピニングし、ホットプレートを用いて100度で60秒間ベークし、400 nm 膜厚のレジスト膜を作成した。これを K r F エキシマレーザーキャナー (ニコン社製 S 203 B、NA = 0.68、s = 0.75) を用いて露光し、110度で90秒間ベーク (P E B) を施し、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行った。

レジストの評価は、0.18 μm のグループのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量 (E_{op} 、 mJ/cm^2) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅 (μm) を評価レジストの解像度とし、同じ露光量のラインアンドスペース1:10の孤立線の線幅を測長して、グループ線の線幅から孤立線の線幅を引いた値を、孤立パターンと密集パターンの寸法差 (I / G バイアス) とした。また、グループラインの凹凸を測定し、ラインエッジラフネスとした。結果を表2に示す。

【 0160 】

各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。

P G M E A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

C y H O : シクロヘキサノン

P G / E L : P G M E A 70% と乳酸エチル 30% の混合溶剤

T B A : トリブチルアミン

T E A : トリエタノールアミン

T M M E A : トリスメトキシメトキシエチルアミン

T M E M E A : トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

A A A : トリス (2 - アセトキシエチル) アミン

A A C N : 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

【 0161 】

比較例

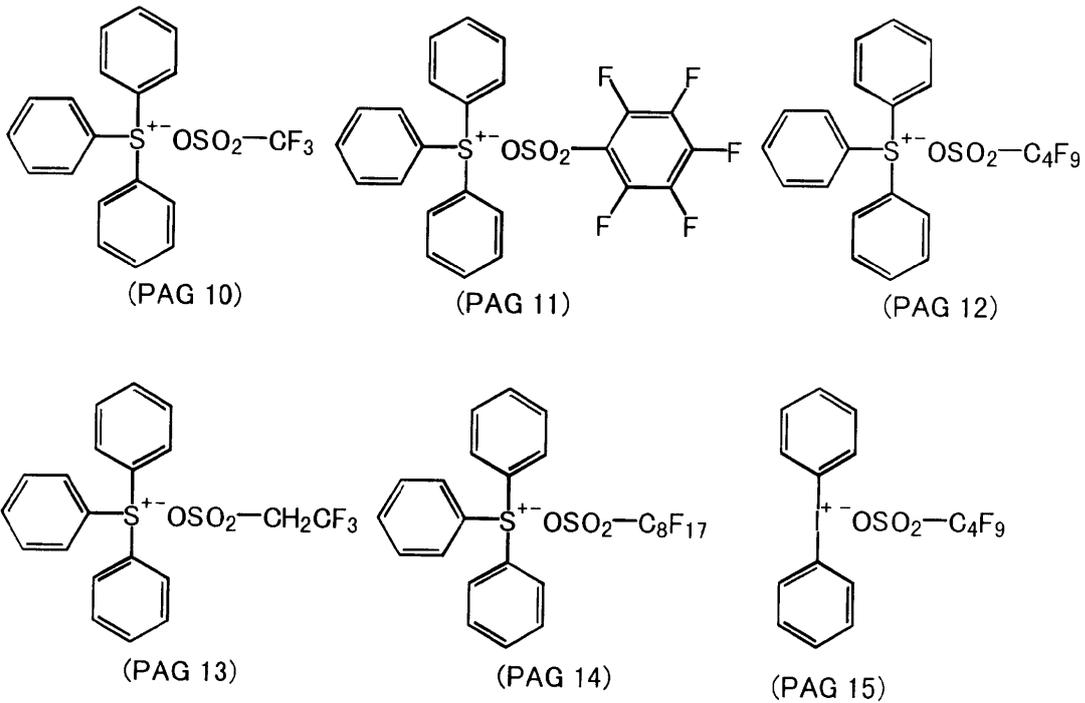
比較のため、下記式で示されるスルホニウム塩 (P A G 10 ~ 15) について、レジストにした際の感度及び解像性の評価を行った。

【 化 5 4 】

10

20

30



10

20

【 0 1 6 2 】

比較例 1 ~ 6

上記式で示されるスルホニウム塩 (P A G 1 0 ~ 1 5) を使用して、上記と同様に表 3 に示す組成でレジストを調製し、上記と同様 A r F マイクロステッパーで露光し、感度及び解像性の評価を行った。

各レジストの組成及び評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 6 3 】

表 1、2 及び 3 の結果より、本発明のレジスト材料が従来品に比べ高感度及び高解像性で、しかもラインエッジラフネスと I / G バイアスに優れていることが確認された。

【 0 1 6 4 】

【 発明の効果 】

本発明の酸発生剤を添加したレジスト材料は、特に解像性に優れ、孤立パターンと密集パターンの寸法差が小さくかつラインエッジラフネスも小さいという特徴を有する。

【 0 1 6 5 】

【 表 1 】

30

	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解阻止剤 又は有機酸 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	I/G ハイパス (nm)	ラインレジ ラフネス (nm)
参考例 1	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	35.0	0.15	25	5.0
参考例 2	Polymer1 (80)	PAG2 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	31.0	0.15	29	6.0
参考例 3	Polymer1 (80)	PAG3 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	28.0	0.15	35	6.3
参考例 4	Polymer1 (80)	PAG4 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	45.0	0.15	20	7.2
参考例 5	Polymer1 (80)	PAG5 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	42.0	0.15	19	8.2
参考例 6	Polymer1 (80)	PAG6 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	50.0	0.16	12	8.5
参考例 7	Polymer1 (80)	PAG7 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	50.0	0.16	29	8.5
参考例 8	Polymer1 (80)	PAG8 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	50.0	0.16	35	3.6
参考例 9	Polymer1 (80)	PAG9 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	50.0	0.16	40	4.2
参考例 10	Polymer1 (80)	PAG10 (4)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	32.0	0.16	45	3.1
参考例 11	Polymer1 (80)	PAG11 (6)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	65.0	0.16	42	3.0
実施例 12	Polymer1 (80)	PAG12 (3)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	28.0	0.16	41	3.5
実施例 13	Polymer1 (80)	PAG13 (7)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	45.0	0.16	42	3.6
実施例 14	Polymer1 (80)	PAG14 (7)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	35.0	0.16	45	3.3
実施例 15	Polymer1 (80)	PAG15 (6)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	31.0	0.16	48	3.8
実施例 16	Polymer1 (80)	PAG16 (6)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	55.0	0.16	41	3.5
参考例 17	Polymer1 (80)	PAG10 (2) PAG1 (2)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	28.0	0.16	39	3.7
実施例 18	Polymer1 (80)	PAG10 (2) PAG12 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	26.0	0.16	42	3.8

10

20

30

【 0 1 6 6 】

【 表 2 】

	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解阻止剤 又は有機酸 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	I/G λ' 47λ (nm)	ラインジ ャネス (nm)
実施例 19	Polymer1 (80)	PAG10 (2) PAG15 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	42.0	0.16	32	4.2
参考例 20	Polymer2 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	22.0	0.16	33	3.6
参考例 21	Polymer3 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	15.0	0.15	38	2.2
参考例 22	Polymer4 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	25.0	0.15	13	8.8
参考例 23	Polymer5 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	39.0	0.17	19	5.6
参考例 24	Polymer6 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	29.0	0.17	30	6.3
参考例 25	Polymer7 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	25.0	0.15	35	5.6
参考例 26	Polymer8 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	22.0	0.15	38	6.3
参考例 27	Polymer9 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	22.0	0.18	42	3.2
参考例 28	Polymer10 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	19.0	0.16	30	6.6
参考例 29	Polymer11 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	28.0	0.16	45	5.5
参考例 30	Polymer12 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	15.0	0.18	46	5.8
参考例 31	Polymer13 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	CyHO (560)	19.0	0.18	48	5.5
参考例 32	Polymer14 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	29.0	0.15	22	8.8
参考例 33	Polymer15 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	32.0	0.15	12	9.8
参考例 34	Polymer16 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	26.0	0.15	20	8.8
参考例 35	Polymer17 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	29.0	0.17	25	5.6
参考例 36	Polymer18 (80)	PAG1 (1.5)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	25.0	0.18	28	5.1

10

20

【 0 1 6 7 】

【 表 3 】

30

	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解阻止剤 又は有機酸 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	I/G 比率 (nm)	ラインエッジ ラフネス (nm)
参考例 37	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	30.0	0.15	26	4.8
参考例 38	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		TMMEA (0.13)	PGMEA (480)	25.0	0.15	22	4.7
参考例 39	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		TMMEA (0.20)	PGMEA (480)	26.0	0.15	21	4.6
参考例 40	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		AAA (0.10)	PGMEA (480)	30.0	0.14	21	4.1
参考例 41	Polymer1 (80)	PAG1 (1.5)		AACN (0.10)	PGMEA (480)	32.0	0.14	20	4.8
参考例 42	Polymer7 (80)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	CyHO (560)	29.0	0.15	33	5.6
参考例 43	Polymer7 (64)	PAG1 (1.5)	DRR1 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	20.0	0.15	38	3.8
参考例 44	Polymer7 (64)	PAG1 (1.5)	DRR2 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	19.0	0.15	40	3.3
参考例 45	Polymer7 (64)	PAG1 (1.5)	DRR3 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	22.0	0.15	39	3.6
参考例 46	Polymer7 (64)	PAG1 (1.5)	DRR4 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	22.0	0.15	45	3.6
参考例 47	Polymer4 (80)	PAG1 (2)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	22.0	0.15	12	7.6
参考例 48	Polymer4 (80)	PAG1 (2)	ACC1 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	21.0	0.15	15	5.2
参考例 49	Polymer4 (80)	PAG1 (2)	ACC2 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	20.0	0.15	16	5.5
参考例 50	Polymer8 (80)	PAG1 (2)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	22.0	0.15	30	6.3
参考例 51	Polymer8 (80)	PAG1 (2)	ACC1 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	21.0	0.16	32	4.4
参考例 52	Polymer8 (80)	PAG1 (2)	ACC2 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	20.0	0.16	34	4.8
参考例 53	Polymer3 (40) Polymer5 (40)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	18.0	0.16	33	6.3
参考例 54	Polymer5 (40) Polymer6 (40)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	16.0	0.16	38	5.2

10

20

【 0 1 6 8 】

【 表 4 】

30

	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解阻止剤 又は有機酸 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	I/G 比率 (nm)	ラインエッジ ラフネス (nm)
参考例 55	Polymer5 (40) Polymer8 (40)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	CyHO (560)	31.0	0.15	35	4.4
参考例 56	Polymer5 (40) Polymer9 (40)	PAG1 (1.5)		TEA (0.10)	CyHO (560)	28.0	0.15	33	6.6
参考例 57	Polymer19 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	35.0	0.15	25	5.0
参考例 58	Polymer20 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	31.0	0.15	29	6.0
参考例 59	Polymer21 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	28.0	0.15	33	6.3
参考例 60	Polymer22 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	45.0	0.15	21	7.2
参考例 61	Polymer23 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	42.0	0.15	20	8.2
参考例 62	Polymer24 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	50.0	0.16	18	8.5
参考例 63	Polymer25 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	33.0	0.15	22	4.8
参考例 64	Polymer26 (80)	PAG6 (4.0)		TMMEA (0.10)	PGMEA (560)	18.0	0.16	21	3.2

40

50

【 0 1 6 9 】

【表 5】

比較例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解阻止剤 又は有機酸 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	I/G ハイアス (nm)	ラインエッジ* ラフネス (nm)
1	Polymer1 (80)	PAG10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.1	0.16	128	5.8
2	Polymer1 (80)	PAG11 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.9	0.16	145	4.9
3	Polymer1 (80)	PAG12 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.0	0.16	45	9.5
4	Polymer1 (80)	PAG13 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.4	0.16	168	4.3
5	Polymer1 (80)	PAG14 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	8.9	0.16	22	16.9
6	Polymer1 (80)	PAG15 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.2	0.16	18	16.9

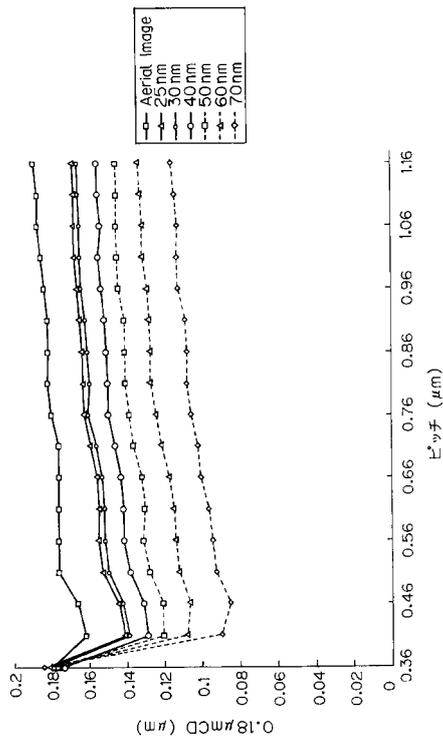
10

【図面の簡単な説明】

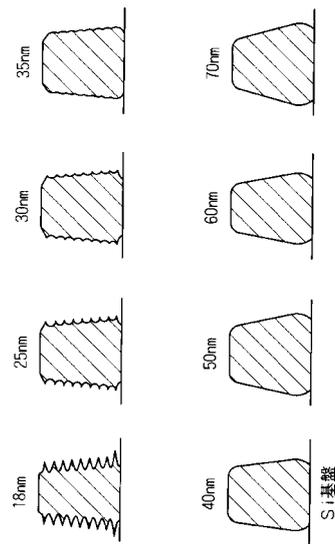
【図 1】ラインピッチ及び酸拡散距離を変化させたときのライン寸法の変化を示すシミュレーション計算結果であり、25～70nmは酸拡散距離を示す。 20

【図 2】酸拡散距離を18～70nmに変化させたときのレジスト断面形状のシミュレーション計算結果である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 小林 知洋
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 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
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 4 1 5 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 5 7 8 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 4 0 3 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 4 6 7 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 2 3 7 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 5 1 0 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 5 1 0 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07C 311/00
C07D 333/00
C07D 335/00
G03F 7/00
H01L 21/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)