

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5013119号  
(P5013119)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F 7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/40	511		
<b>G03F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/039	601		
<b>H01L 21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L 21/30	502R		
		G03F 7/40	501		

請求項の数 11 (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2008-190478 (P2008-190478)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-93150 (P2009-93150A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成21年4月30日 (2009.4.30)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成22年5月21日 (2010.5.21)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2007-243657 (P2007-243657)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成19年9月20日 (2007.9.20)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	島山 潤
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法並びにこれに用いるレジスト材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後波長200nm以下の高エネルギー線の照射によって第1のレジスト膜を架橋硬化させ、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後波長200nm以下の高エネルギー線の照射と加熱によって第1のレジスト膜を架橋硬化させ、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】

10

20

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後加熱し、次いで波長200nm以下の高エネルギー線を照射して第1のレジスト膜を架橋硬化し、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線です記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】

現像によって形成した第1のレジストパターンの架橋に用いる波長200nm以下の高エネルギー線が、波長193nmのArFエキシマ光、波長172nmのXe<sub>2</sub>エキシマ光、157nmのF<sub>2</sub>エキシマ光、146nmのKr<sub>2</sub>エキシマ光、126nmのAr<sub>2</sub>エキシマ光、又は電子線であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項5】

第1のレジストパターン及び第2のレジストパターンを形成するための露光が、波長193nmのArFエキシマレーザーによる屈折率1.4以上の液体をレンズとウエハーの間に浸漬した液浸リソグラフィであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項6】

屈折率1.4以上の液体が水であることを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。

【請求項7】

第1のパターンのスペース部分に第2のパターンを形成することによってパターン間を縮小することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項8】

第1のパターンと交わる第2のパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

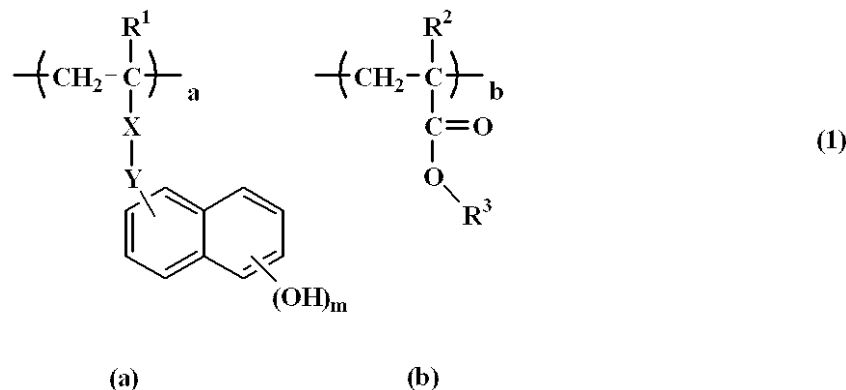
【請求項9】

第1のパターンのパターンが形成されていないスペース部分に第1のパターンと異なる方向に第2のパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項10】

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物が、下記一般式(1)に示される繰り返し単位(a)と繰り返し単位(b)を有するものであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のパターン形成方法に用いるポジ型レジスト材料。

【化1】



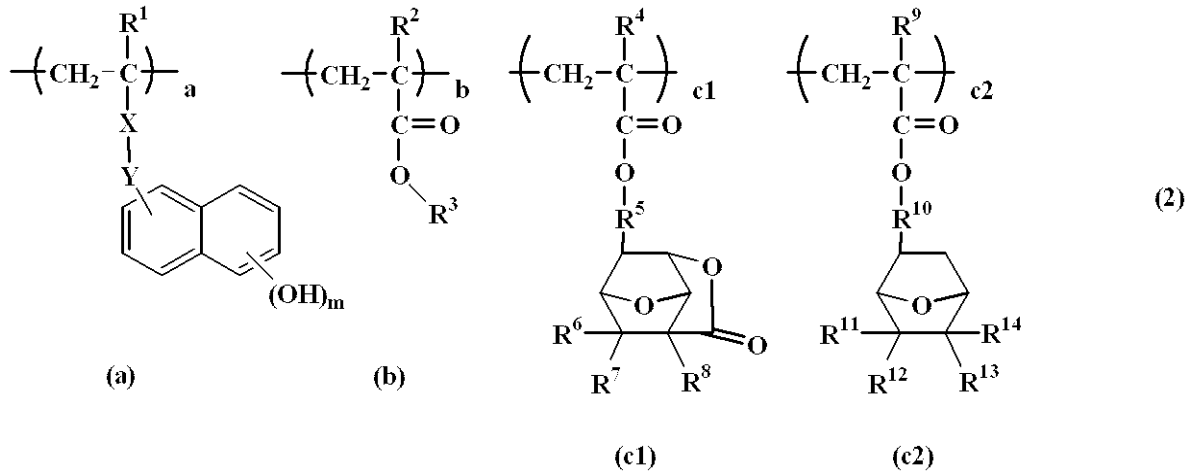
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、又は-C

(=O) - O - であり、Yは単結合、又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。mは1又は2であり、R<sup>3</sup>は酸不安定基を示す。a、bは0 < a < 1.0、0 < b < 1.0、0 < a + b < 1.0の範囲である。)

【請求項11】

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物が、下記一般式(2)に示される繰り返し単位(a)及び(b)、並びに(c1)及び(c2)から選ばれる少なくとも1つを有するものであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のパターン形成方法に用いるポジ型レジスト材料。

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>9</sup>は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、又は-C(=O)-O-であり、Yは単結合、又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。mは1又は2であり、R<sup>3</sup>は酸不安定基を示す。R<sup>5</sup>、R<sup>10</sup>は単結合、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は1級又は2級である。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。a、b、c1、c2は0 < a < 1.0、0 < b < 1.0、0 < c1 < 1.0、0 < c2 < 1.0、0 < c1 + c2 < 1.0、0 < a + b + c1 + c2 < 1.0の範囲である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に1回目の露光でパターンを形成し、極短波長光や電子線(EB)の照射によって1回目に形成されたパターンを有機溶媒やアルカリ水溶液に不溶にすることによって、1回目の露光で形成されたパターンのスペース部分に2回目の露光でラインパターンを形成して、パターン間の距離を縮小する方法として有効なパターン形成方法及びこれに用いるレジスト材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、1980年代には水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、1990年代の64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイ

10

20

30

40

50

ナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィーは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせて65nmノードデバイスの検討が行われている。次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF<sub>2</sub>リソグラフィーが候補に挙がった。しかしながら、投影レンズに高価なCaF<sub>2</sub>単結晶を大量に用いることによるスキナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々問題により、F<sub>2</sub>リソグラフィーの先送りと、ArF液浸リソグラフィーの早期導入が提唱された(非特許文献1:Proc. SPIE Vol. 4690 xxxix)。

10

## 【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいて、投影レンズとウエハーの間に水を含浸させることが提案されている。193nmにおける水の屈折率は1.44であり、NA(開口数)1.0以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上はNAを1.44近くにまで上げるができる。当初、水温変化に伴う屈折率変化による解像性の劣化やフォーカスのシフトが指摘された。水温を1/100以内にコントロールすることと、露光によるレジスト膜からの発熱による影響もほぼ心配ないことが確認され、屈折率変化の問題が解決された。水中のマイクロバブルがパターン転写されることも危惧されたが、水の脱気を十分に行うことと、露光によるレジスト膜からのバブル発生の心配がないことが確認された。1980年代の液浸リソグラフィーの初期段階では、ステージを全て水に浸ける方式が提案されていたが、高速スキナーの動作に対応するために投影レンズとウエハーの間のみ水を挿入し、水の給排水ノズルを備えたパーシャルフィル方式が採用された。水を用いた液浸によって原理的にはNAが1以上のレンズ設計が可能になったが、従来の屈折率系による光学系では巨大なレンズになってしまい、レンズが自身の自重によって変形してしまう問題が生じた。よりコンパクトなレンズ設計のために反射屈折(Catadioptric)光学系が提案され、NA1.0以上のレンズ設計が加速された。NA1.2以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで45nmノードの可能性が示され(非特許文献2:Proc. SPIE Vol. 5040 p724)、更にはNA1.35のレンズの開発も行われている。

20

30

## 【0004】

32nmノードのリソグラフィー技術としては、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィーが候補に挙げられている。EUVリソグラフィーの問題点としてはレーザーの高出力化、レジスト膜の高感度化、高解像度化、低ラインエッジラフネス(LWR)化、無欠陥MoSi積層マスク、反射ミラーの低収差化などが挙げられ、克服すべき問題が山積している。

40

## 【0005】

NA1.35レンズを使った水液浸リソグラフィーの最高NAで到達できる解像度は40~38nmであり、32nmには到達できない。そこで更にNAを高めるための高屈折率材料の開発が行われている。レンズのNAの限界を決めるのは投影レンズ、液体、レジスト膜の中で最小の屈折率である。水液浸の場合、投影レンズ(合成石英で屈折率1.5)、レジスト膜(従来のメタクリレート系で屈折率1.7)に比べて水の屈折率が最も低く、水の屈折率によって投影レンズのNAが決まっていた。最近、屈折率1.65の高透明な液体が開発されてきている。この場合、合成石英による投影レンズの屈折率が最も低く、屈折率の高い投影レンズ材料を開発する必要がある。LUA G(Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)ガ

50

ーネットは屈折率が2以上であり、最も期待される材料ではあるが、複屈折率と吸収が大きい問題を持っている。また、屈折率1.8以上の投影レンズ材料が開発されたとしても屈折率1.65の液体ではNAは1.55止まりであり、32nmを解像できない。32nmを解像するには屈折率1.8以上の液体が必要である。今のところ吸収と屈折率がトレードオフの関係にあり、このような材料は未だ見つからない。アルカン系化合物の場合、屈折率を上げるためには直鎖状よりは有橋環式化合物の方が好ましいが、環式化合物は粘度が高いために露光装置ステージの高速スキャンに追従できない問題も孕んでいる。また、屈折率1.8の液体が開発された場合、屈折率の最小がレジスト膜になるために、レジスト膜も1.8以上に高屈折率化する必要がある。

#### 【0006】

ここで最近注目を浴びているのは1回目の露光と現像でパターンを形成し、2回目の露光で1回目のパターンの丁度間にパターンを形成するダブルパターンニングプロセスである(非特許文献3: Proc. SPIE Vol. 5992 59921Q-1-16)。ダブルパターンニングの方法としては多くのプロセスが提案されている。例えば、1回目の露光と現像でラインとスペースが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にハードマスクをもう1層敷いて1回目の露光のスペース部分にフォトレジスト膜の露光と現像でラインパターンを形成してハードマスクをドライエッチングで加工して初めのパターンのピッチの半分のラインアンドスペースパターンを形成する方法である。また、1回目の露光と現像でスペースとラインが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクをドライエッチングで加工し、その上にフォトレジスト膜を塗布してハードマスクが残っている部分に2回目のスペースパターンを露光しハードマスクをドライエッチングで加工する。いずれも2回のドライエッチングでハードマスクを加工する。

#### 【0007】

前述の方法では、ハードマスクを2回敷く必要があり、後者の方法ではハードマスクが1層で済むが、ラインパターンに比べて解像が困難なトレンチパターンを形成する必要がある。後者の方法では、トレンチパターンの形成にネガ型レジスト材料を使う方法がある。これだとポジパターンでラインを形成するのと同じ高コントラストの光を用いることができるが、ポジ型レジスト材料に比べてネガ型レジスト材料の方が溶解コントラストが低いために、ポジ型レジスト材料でラインを形成する場合に比較してネガ型レジスト材料で同じ寸法のトレンチパターンを形成した場合を比較するとネガ型レジスト材料を使った方が解像性が低い。後者の方法で、ポジ型レジスト材料を用いて広いトレンチパターンを形成してから、基板を加熱してトレンチパターンをシュリンクさせるサーマルフロー法や、現像後のトレンチパターンの上に水溶性膜をコートしてから加熱してレジスト膜表面を架橋させることによってトレンチをシュリンクさせるRELACS法を適用させることも考えられるが、プロキシミティーバイアスが劣化するという欠点やプロセスが更に煩雑化し、スループットが低下する欠点が生じる。

#### 【0008】

前者、後者の方法においても、基板加工のエッチングは2回必要なため、スループットの低下と2回のエッチングによるパターンの変形や位置ずれが生じる問題がある。

#### 【0009】

エッチングを1回で済ませるために、1回目の露光でネガ型レジスト材料を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料を用いる方法がある。1回目の露光でポジ型レジスト材料を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料が溶解しない炭素4以上の高級アルコールに溶解させたネガ型レジスト材料を用いる方法もある。これらの場合、解像性が低いネガ型レジスト材料を使うと解像性の劣化が生じる。

#### 【0010】

1回目の露光と2回目の露光の間にPEB(Post Exposure Bake)、現像を行わない方法は、最もシンプルな方法である。この場合、1回目の露光を行い、位置をずらしたパターンが描画されたマスクに交換して2回目の露光を行い、PEB、現

10

20

30

40

50

像、ドライエッチングを行う。1回の露光毎にマスクを交換するとスループットが非常に低下するので、ある程度まとめて1回目の露光を行った後に2回目の露光を行う。そうすると、1回目の露光と2回目の露光の間の放置時間によっては酸の拡散による寸法変動やT-top形状発生などの形状の変化が生じる。T-topの発生を抑えるためにはレジスト保護膜の適用は効果的である。液浸用レジスト保護膜を適用することによって、2回の露光と1回のPEB、現像、ドライエッチングを行うプロセスを行うことができる。2台のスキナーを並べて1回目の露光と2回目の露光を連続して行うこともできる。この場合は2台のスキナー間のレンズの収差によって生じる位置ずれや、スキナーコストが倍になる問題が生じる。

1回目の露光の隣にハーフピッチだけずらした位置に2回目の露光を行うと、1回目と2回目のエネルギーが相殺されて、コントラストが0になる。レジスト膜上にコントラスト増強膜(CEL)を適用すると、レジストに入射する光が非線形となり、1回目と2回目の光が相殺せず、ピッチが半分の像が形成される(非特許文献4: Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 33(1994) p6874-6877)。また、レジストの酸発生剤として2光子吸収の酸発生剤を用いて非線形なコントラストを生み出すことによって同様の効果を生み出すことが期待される。

#### 【0011】

ダブルパターンングにおいて最もクリティカルな問題となるのは、1回目のパターンと2回目のパターンの合わせ精度である。位置ずれの大きさがラインの寸法のバラツキとなるために、例えば32nmのラインを10%の精度で形成しようとするとき、3.2nm以内の合わせ精度が必要となる。現状のスキナーの合わせ精度が8nm程度であるので、大幅な精度の向上が必要である。

#### 【0012】

光照射によってフォトレジスト膜を改質する技術は、従来からよく知られており、特にエッチング耐性の向上のために検討された。例えば、特許文献1:特開平5-102029号公報ではホットプレートでフォトレジスト膜が塗布された基板を加熱しながら真空中で短波長の光を照射する方法、特許文献2~5:特開平5-190444号公報、特開平9-63921号公報、特開2000-331910号公報、特開2003-158057号公報には光照射装置が提案されている。特許文献6:特開2005-189842号公報には、現像後のフォトレジスト現像中に光架橋性硬化助剤を含む溶液を塗布し、短波長の光照射によってフォトレジスト膜を疎水性化してレジストのパターン倒れを防止する方法が提案されている。

#### 【0013】

ノボラック樹脂や、ポリヒドロキシスチレンを波長200nm以下の短波長光で照射すると、架橋が進行して有機溶媒やアルカリ現像液に不溶になる現象はよく知られている。フェノール性のヒドロキシ基が短波長光の照射によって架橋反応を引き起こすと考えられている。前記照射装置による短波長光源の照射によって、フェノール性のヒドロキシ基を有するi線レジスト、KrFレジストの現像後のパターンを架橋することによってエッチング耐性を向上している。

#### 【0014】

ここで、ナフタレン環は波長193nmの吸収が小さい芳香族であり、ヒドロキシビニルナフタレン共重合ポリマーをベースとしたArFレジスト材料が提案されている(特許文献7,8:特開2004-163877号公報、特開2002-107933号公報参照)。

#### 【0015】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxxix

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724

【非特許文献3】Proc. SPIE Vol. 5992 59921Q-1-16

【非特許文献4】Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 33(1994) p6874-6877

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平5 - 102029号公報  
 【特許文献2】特開平5 - 190444号公報  
 【特許文献3】特開平9 - 63921号公報  
 【特許文献4】特開2000 - 331910号公報  
 【特許文献5】特開2003 - 158057号公報  
 【特許文献6】特開2005 - 189842号公報  
 【特許文献7】特開2004 - 163877号公報  
 【特許文献8】特開2002 - 107933号公報  
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0016】

上述したように、2回の露光と現像により作製したレジストパターンを、2回のドライエッチングで基板加工を行おうとすると、スループットが半分に低下する。また、ドライエッチングによるパターンの位置ずれの問題が生じる。

【0017】

本発明は、上記事情を改善したもので、1回のドライエッチングで基板を加工するダブルパターンングプロセスを可能にするためのパターン形成方法、即ち、ヒドロキシナフチル基を有する高分子化合物をベースとする1回目のレジストパターン（1回目のレジスト膜）を、波長200nm以下の極短波長光の照射により硬化させ、1回目と2回目のレジスト膜のミキシングと2回目の現像時に1回目のレジストパターンが現像液に溶解しないためのパターン形成方法及びこれに用いるレジスト材料を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記課題を解決するために、本発明によれば、1回目のレジストパターン形成後のスペース部分に2回目のレジスト膜を塗布してパターンを形成するパターン形成方法において、下記に示される方法が有効であることを知見した。

【0019】

従って、本発明は、下記のパターン形成方法並びにこれに用いるレジスト材料を提供する。

請求項1：

30

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後波長200nm以下の高エネルギー線の照射によって第1のレジスト膜を架橋硬化させ、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

請求項2：

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後波長200nm以下の高エネルギー線の照射と加熱によって第1のレジスト膜を架橋硬化させ、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

40

請求項3：

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第1のレジス

50

ト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて上記レジスト膜を現像し、その後加熱し、次いで波長200nm以下の高エネルギー線を照射して第1のレジスト膜を架橋硬化し、その上に第2のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して第2のレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記第2のレジスト膜を露光し、加熱処理後に現像液を用いて第2のレジスト膜を現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

請求項4：

現像によって形成した第1のレジストパターン<sup>10</sup>の架橋に用いる波長200nm以下の高エネルギー線が、波長193nmのArFエキシマ光、波長172nmのXe<sub>2</sub>エキシマ光、157nmのF<sub>2</sub>エキシマ光、146nmのKr<sub>2</sub>エキシマ光、126nmのAr<sub>2</sub>エキシマ光、又は電子線であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のパターン形成方法。

請求項5：

第1のレジストパターン及び第2のレジストパターンを形成するための露光が、波長193nmのArFエキシマレーザーによる屈折率1.4以上の液体をレンズとウエハの間に浸漬した液浸リソグラフィであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のパターン形成方法。

請求項6：

屈折率1.4以上の液体が水であることを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。<sup>20</sup>

請求項7：

第1のパターンのスペース部分に第2のパターンを形成することによってパターン間を縮小することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

請求項8：

第1のパターンと交わる第2のパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

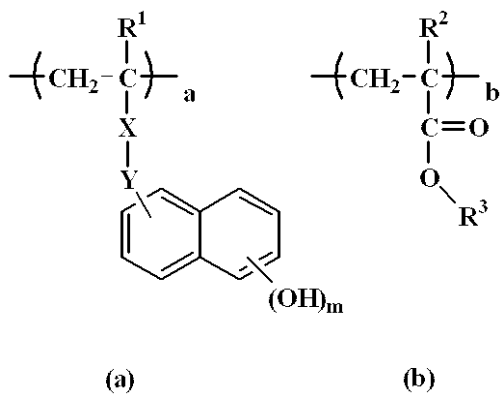
請求項9：

第1のパターンのパターンが形成されていないスペース部分に第1のパターンと異なる方向に第2のパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のパターン形成方法。<sup>30</sup>

請求項10：

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物が、下記一般式(1)に示される繰り返し単位(a)と繰り返し単位(b)を有するものであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のパターン形成方法に用いるポジ型レジスト材料。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、又は-C(=O)-O-であり、Yは単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。mは1又は2であり、R<sup>3</sup>は酸不<sup>50</sup>

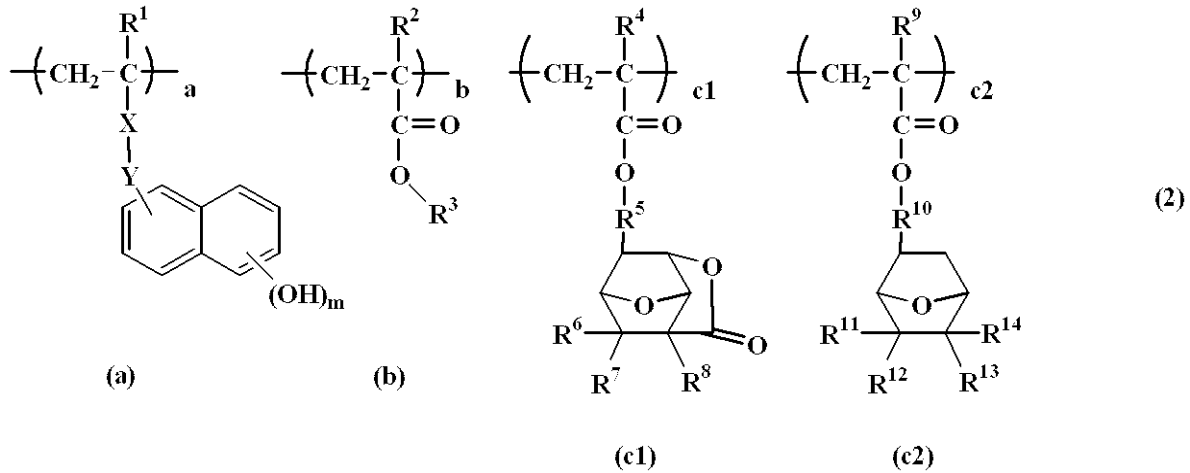


安定基を示す。a、bは $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < a + b < 1.0$ の範囲である。)

請求項11:

ナフトールを有する繰り返し単位と酸によってアルカリ溶解性が向上する繰り返し単位とを含む高分子化合物が、下記一般式(2)に示される繰り返し単位(a)及び(b)、並びに(c1)及び(c2)から選ばれる少なくとも1つを有するものであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のパターン形成方法に用いるポジ型レジスト材料。

【化2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^9$ は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、又は $-C(=O)-O-$ であり、Yは単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。mは1又は2であり、 $R^3$ は酸不安定基を示す。 $R^5$ 、 $R^{10}$ は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は1級又は2級である。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。a、b、c1、c2は $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c1 < 1.0$ 、 $0 < c2 < 1.0$ 、 $0 < a + b + c1 + c2 < 1.0$ の範囲である。)

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、第1のポジ型レジスト材料を用い、露光と現像による第1のパターンを形成後、波長200nm以下の高エネルギー線、特に波長193nmのArFエキシマ光、波長172nmのXe<sub>2</sub>エキシマ光、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマ光、波長146nmのKr<sub>2</sub>エキシマ光、126nmのAr<sub>2</sub>エキシマ光、及び電子線から選ばれ、これによる架橋反応によってアルカリ現像液とレジスト溶液に不溶化する。その上に更に第2のレジスト材料を塗布し、露光現像することにより、第1のパターンのスペース部分に第2のパターンを形成することによってパターンとパターンのピッチを半分にするダブルパターンニングを行い、一度のドライエッチングによって基板を加工することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明者は、2回の露光と現像によって半分のピッチのパターンを得るダブルパターンニングリソグラフィにおいて、1回のドライエッチングによって基板を加工するためのポジ型レジスト材料を得るために鋭意検討を行った。

【0022】

即ち、本発明者は、第1のポジ型レジスト材料を用い、露光と現像によって第1のパターンを形成後、波長200nm以下の高エネルギー線による架橋、特に波長193nmの

10

20

30

40

50

ArFエキシマ光、波長172nmのXe<sub>2</sub>エキシマ光、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマ光、波長146nmのKr<sub>2</sub>エキシマ光、又は126nmのAr<sub>2</sub>エキシマ光の照射による架橋反応によって第1のパターンをアルカリ現像液やレジスト溶媒に不溶化させ、その上に更に第2のレジスト材料を塗布し、露光現像することにより、第1のパターンのスペース部分に第2のパターンを形成することによってパターンとパターンのピッチを半分にするダブルパターンングを行い、一度のドライエッチングによって基板を加工することが可能であることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0023】

また、前記第1及び第2のポジ型レジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料であることが好ましく、更に少なくとも酸不安定基を有する繰り返し単位、更にナフトールを有する繰り返し単位を有するベース樹脂を含むものであることが好ましい。

10

【0024】

波長200nm以下の照射によって、フェノール化合物が架橋、硬化することはよく知られている。しかしながら、クレゾールノボラックやポリヒドロキシスチレンは、パターンを形成するための波長193nmのArFエキシマレーザーに極めて強い吸収を持つために、第1のパターンを形成することができない。ここで、ナフトールはフェノール性のヒドロキシ基を有するために波長200nm以下の照射による架橋を促進させる。また、ナフトールは波長193nmにおける吸収がそれほど大きくないために、ナフトールを密着性基として有する高分子化合物をベースとするレジスト材料は、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいてパターン形成が可能である。

20

【0025】

7-オキサノルボルナン環は、酸と熱による架橋反応によって膜を硬化させる性質を有する。ナフトールの光照射による硬化反応と、光照射によって発生した酸と熱による7-オキサノルボルナン環の架橋反応を組み合わせることによって、より強固で溶媒とアルカリ現像液に不溶な膜を形成することができる。

【0026】

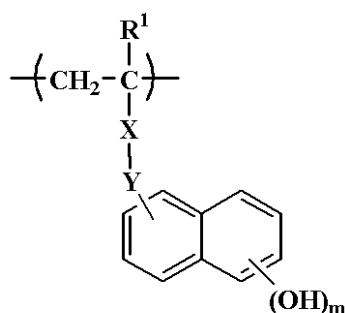
このような化学増幅ポジ型レジスト材料であれば、ベース樹脂がナフトールの密着性基を有する繰り返し単位を含むことで、基板との高い密着性を実現できる。更に、ベース樹脂が酸不安定基を有する繰り返し単位を有することで、露光時に酸発生剤が発生する酸により酸不安定基を脱離させて、レジスト露光部を現像液に溶解させるように変換することにより、極めて高精度なパターンを得ることができる。

30

【0027】

本発明に係るパターン形成方法に用いられる第1のポジ型レジスト材料におけるベース樹脂として的高分子化合物としては、密着性基としてナフトールを有するものが好ましく、特には下記一般式(a)で示される繰り返し単位を有するものである。

【化3】



40

(a)

(式中、R<sup>1</sup>は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、又は-C(=O)-O-であり、Yは単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基で

50

、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。mは1又は2である。)

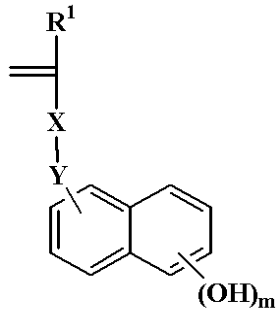
【0028】

ここで、炭素数1～6のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、シクロペンチレン基、n-ヘキシレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。

【0029】

一般式(a)で示される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記一般式Maで示される。ここで、R<sup>1</sup>、X、Y、mは前述と同じである。

【化4】



Ma

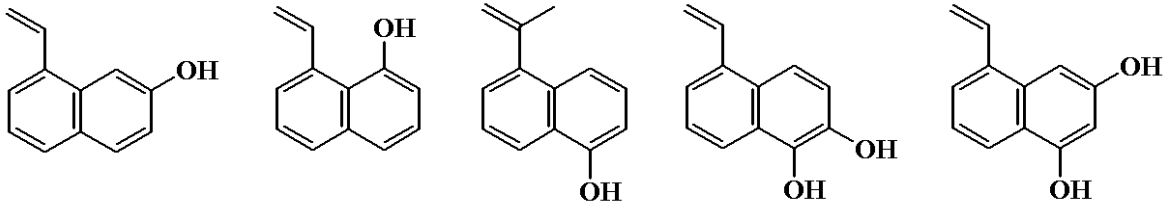
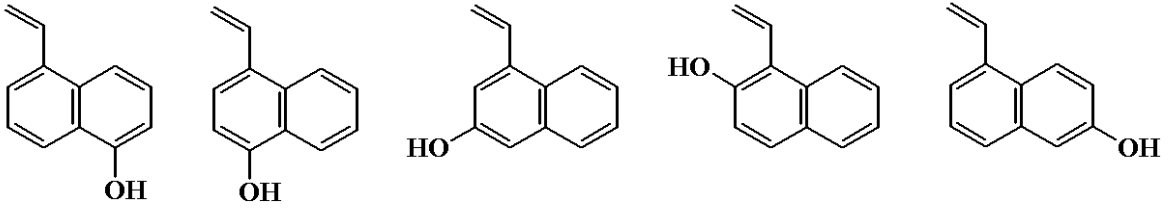
【0030】

Maとしては、具体的には下記に例示することができる。

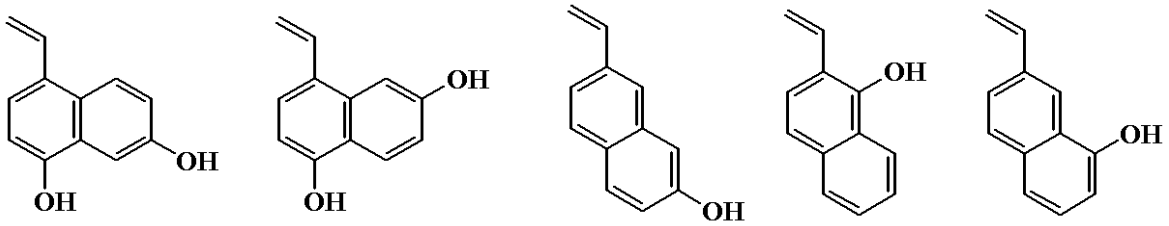
10

20

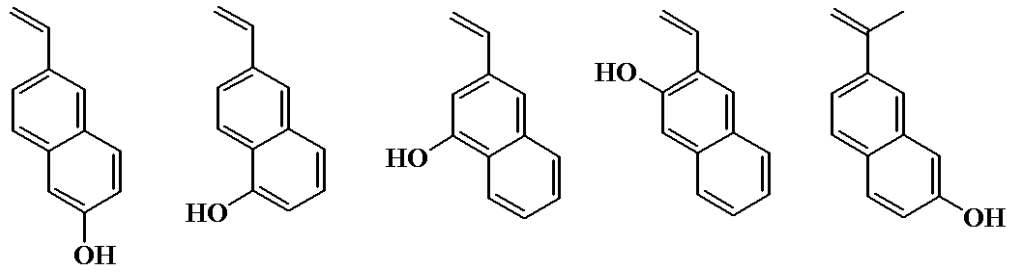
【化 5】



10



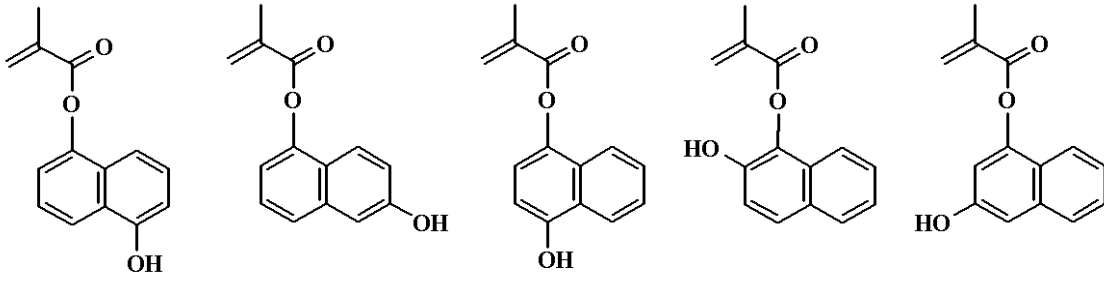
20



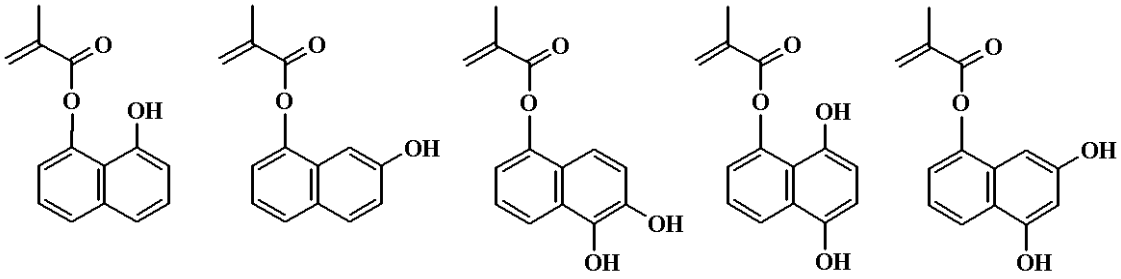
30

【 0 0 3 1 】

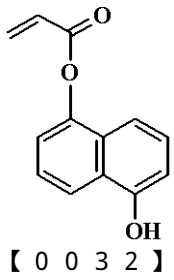
【化 6】



10

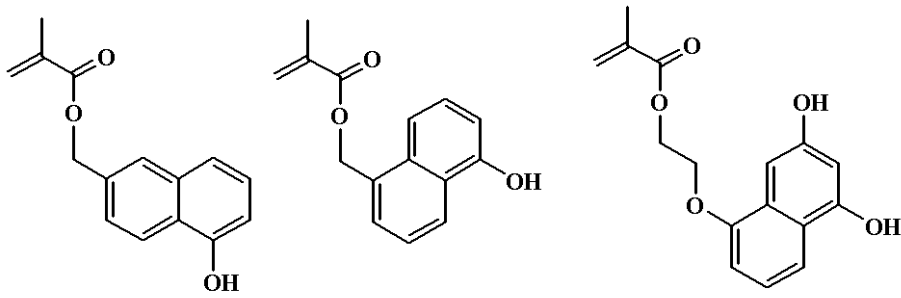


20

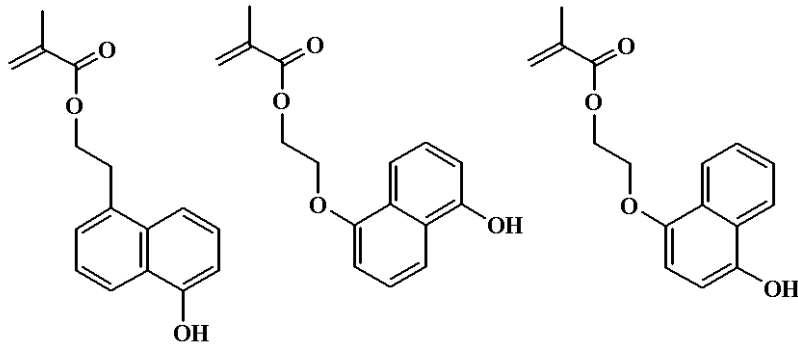


【 0 0 3 2 】

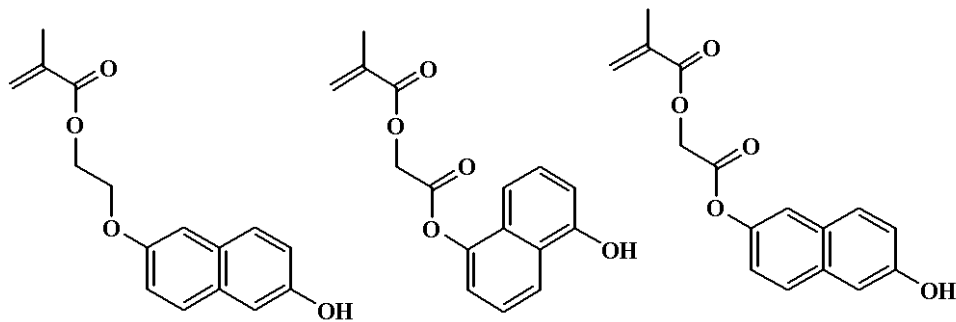
## 【化7】



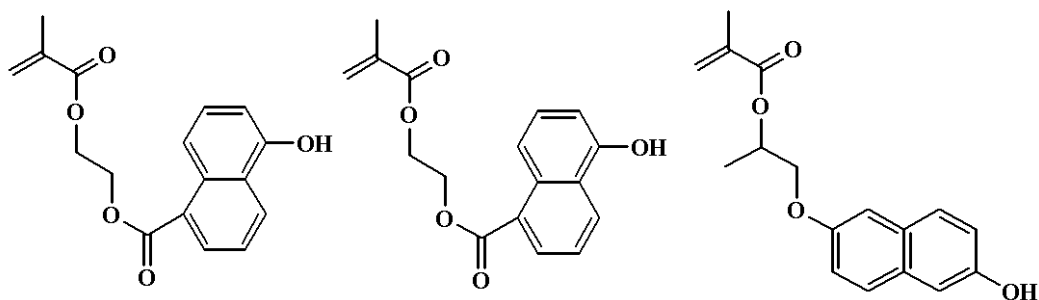
10



20



30

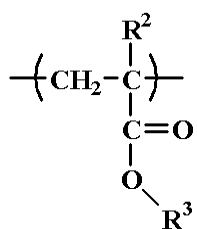


## 【0033】

また、第1のポジ型レジスト材料におけるベース樹脂としての高分子化合物としては、前記一般式(a)で示される繰り返し単位に加えて、下記一般式(b)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

40

## 【化8】



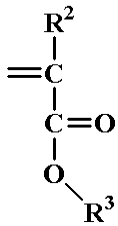
50

(式中、 $R^2$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^3$ は酸不安定基である。)

【0034】

一般式(b)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記一般式Mbで示される。ここで、 $R^2$ 、 $R^3$ は前述と同じである。

【化9】



10

Mb

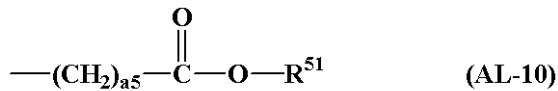
【0035】

一般式(b)中、 $R^3$ で示される酸不安定基は種々選定されるが、特に下記式(AL-10)、(AL-11)で示される基、下記式(AL-12)で示される3級アルキル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0036】

20

【化10】



30

【0037】

式(AL-10)、(AL-11)において、 $R^{51}$ 、 $R^{54}$ は炭素数1~40、特に1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $a_5$ は0~10の整数である。 $R^{52}$ と $R^{53}$ 、 $R^{52}$ と $R^{54}$ 、 $R^{53}$ と $R^{54}$ はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3~20、特に4~16の環、特に脂環を形成してもよい。

40

$R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ はそれぞれ炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。あるいは $R^{55}$ と $R^{56}$ 、 $R^{55}$ と $R^{57}$ 、 $R^{56}$ と $R^{57}$ はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20、特に4~16の環、特に脂環を形成してもよい。

【0038】

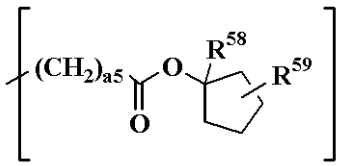
式(AL-10)に示される化合物を具体的に例示すると、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシ

50

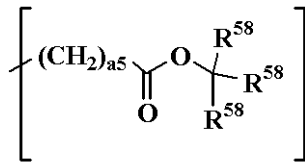
カルボニルメチル基等、また下記一般式 (AL-10)-1 ~ (AL-10)-10 で示される置換基が挙げられる。

【0039】

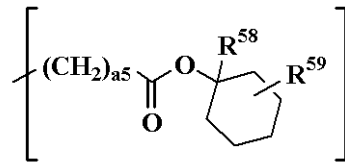
【化11】



(AL-10)-1

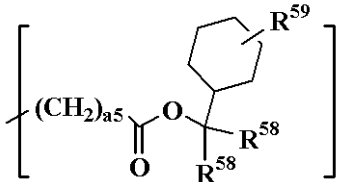


(AL-10)-2

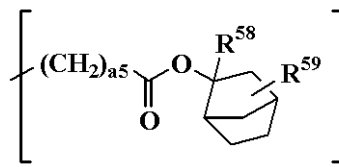


(AL-10)-3

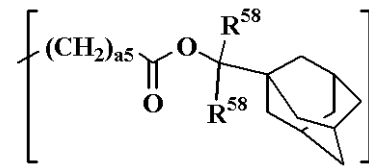
10



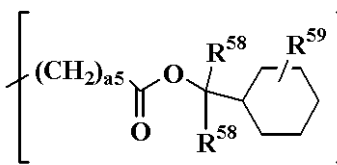
(AL-10)-4



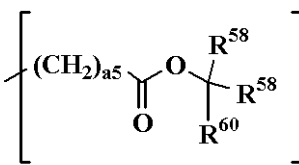
(AL-10)-5



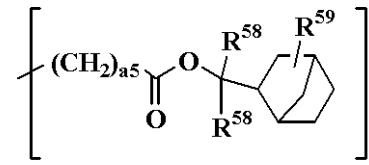
(AL-10)-6



(AL-10)-7

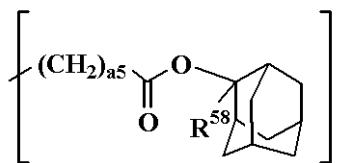


(AL-10)-8



(AL-10)-9

20



(AL-10)-10

30

【0040】

式 (AL-10)-1 ~ (AL-10)-10 中、R<sup>58</sup>は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。R<sup>59</sup>は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>60</sup>は炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。

【0041】

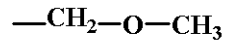
前記式 (AL-11) で示されるアセタール化合物を (AL-11)-1 ~ (AL-11)-34 に例示する。

【0042】

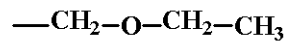
40



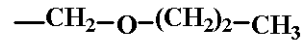
【化 1 2】



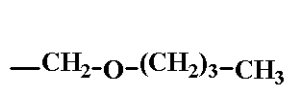
(AL-11)-1



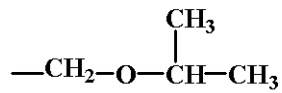
(AL-11)-2



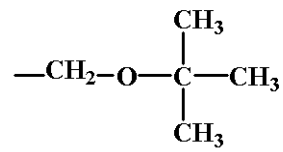
(AL-11)-3



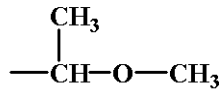
(AL-11)-4



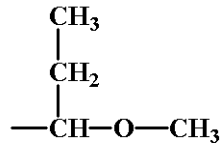
(AL-11)-5



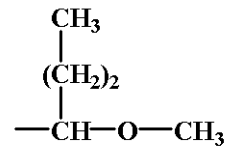
(AL-11)-6



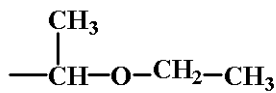
(AL-11)-7



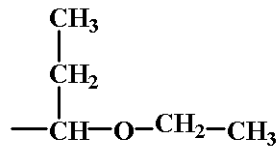
(AL-11)-8



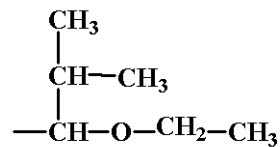
(AL-11)-9



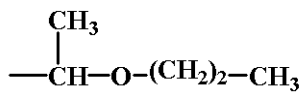
(AL-11)-10



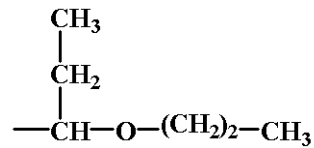
(AL-11)-11



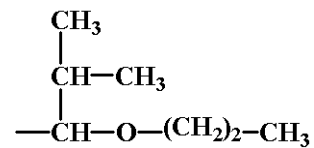
(AL-11)-12



(AL-11)-13



(AL-11)-14



(AL-11)-15

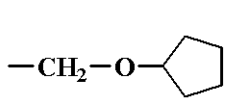
【 0 0 4 3】

10

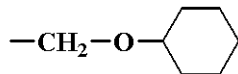
20

30

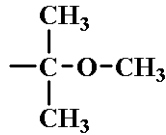
## 【化 1 3】



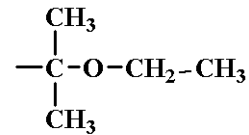
(AL-11)-16



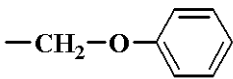
(AL-11)-17



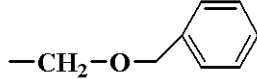
(AL-11)-18



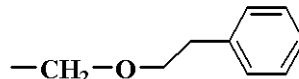
(AL-11)-19



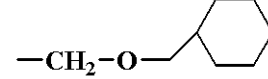
(AL-11)-20



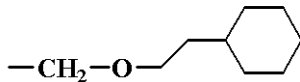
(AL-11)-21



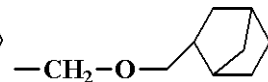
(AL-11)-22



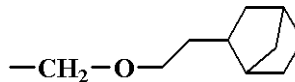
(AL-11)-23



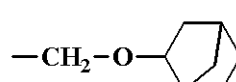
(AL-11)-24



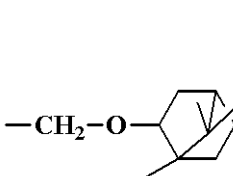
(AL-11)-25



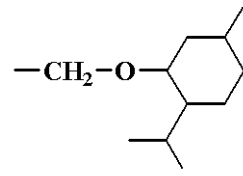
(AL-11)-26



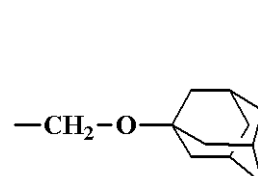
(AL-11)-27



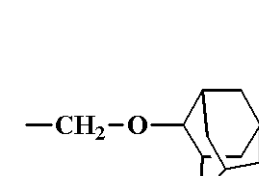
(AL-11)-28



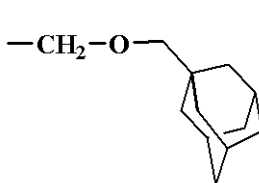
(AL-11)-29



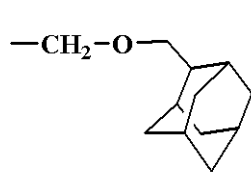
(AL-11)-30



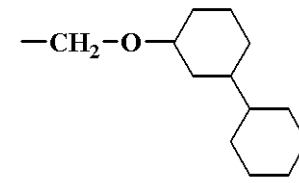
(AL-11)-31



(AL-11)-32



(AL-11)-33



(AL-11)-34

## 【 0 0 4 4 】

また、一般式 (AL-11a) あるいは (AL-11b) で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

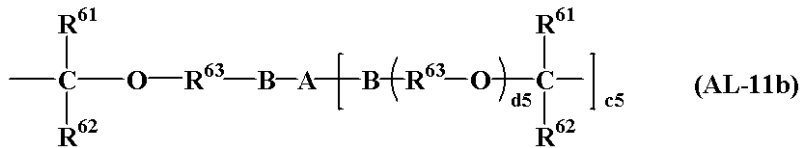
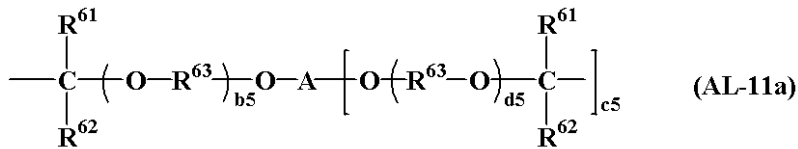
10

20

30

40

## 【化 1 4】



10

## 【0046】

上記式中、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 $\text{R}^{61}$ と $\text{R}^{62}$ は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ 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。 $\text{R}^{63}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b_5$ 、 $d_5$ は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 $c_5$ は1～7の整数である。Aは、 $(c_5 + 1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族も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O、S、N等の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るもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

20

## 【0047】

この場合、好ましくはAは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はO、S、N等のヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されているもよい。また、 $c_5$ は好ましくは1～3の整数である。

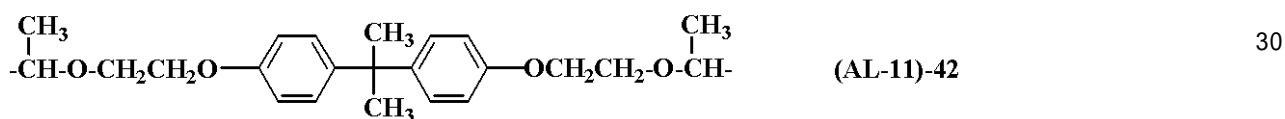
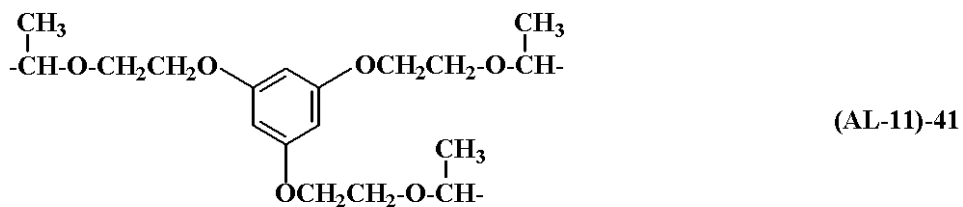
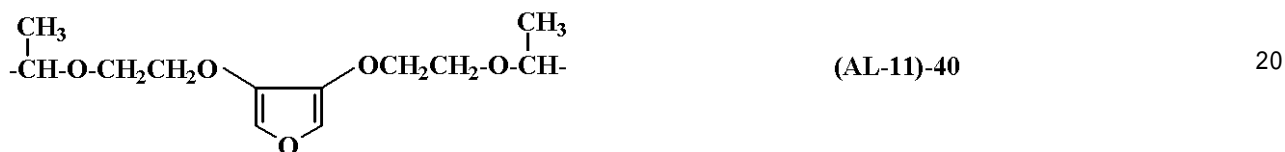
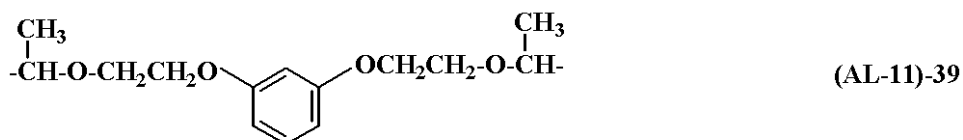
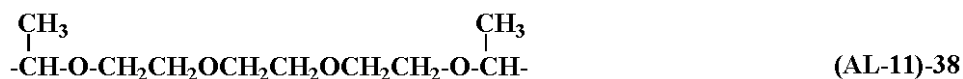
## 【0048】

一般式(AL-11a)、(AL-11b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(AL-11)-35～(AL-11)-42のものが挙げられる。

30

## 【0049】

## 【化 1 5】

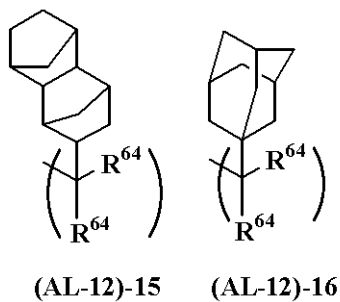
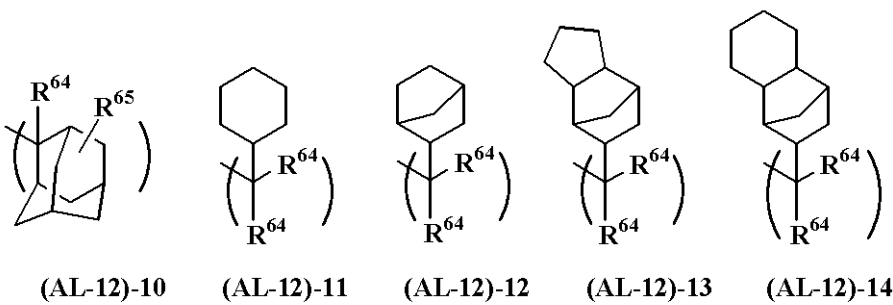
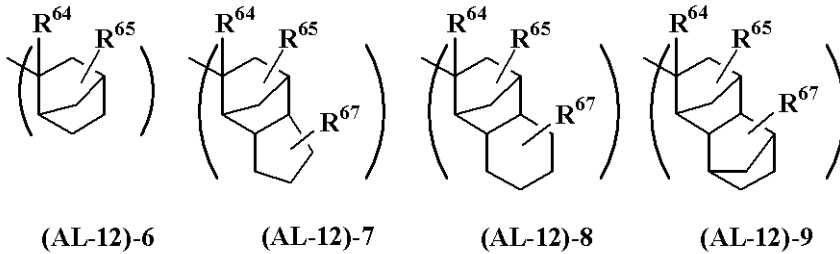
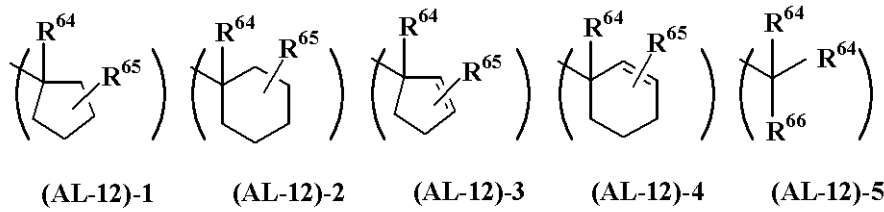


## 【 0 0 5 0】

次に、前記式 (AL-12) に示される 3 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、tert-アミル基等、あるいは下記一般式 (AL-12) - 1 ~ (AL-12) - 16 を挙げるができる。

## 【 0 0 5 1】

## 【化 16】



## 【0052】

上記式中、 $R^{64}$ は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。 $R^{65}$ 、 $R^{67}$ は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{66}$ は炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。

## 【0053】

更に、下記式(AL-12)-17、(AL-12)-18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 $R^{68}$ 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よい。式(AL-12)-17、(AL-12)-18の $R^{64}$ は前述と同様、 $R^{68}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又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。 $b$ は1～3の整数である。

## 【0054】

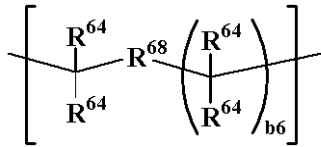
10

20

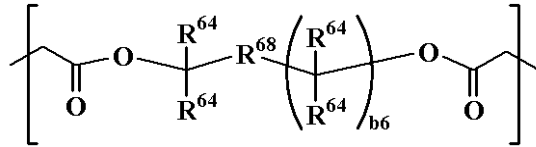
30

40

【化17】



(AL-12)-17



(AL-12)-18

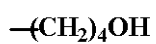
10

【0055】

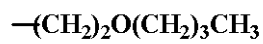
更に、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(AL-13)-1~(AL-13)-7に示すことができる。

【0056】

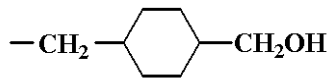
【化18】



(AL-13)-1

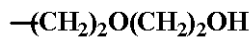


(AL-13)-2

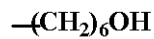


(AL-13)-3

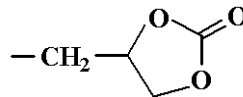
20



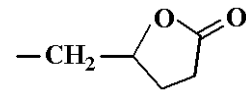
(AL-13)-4



(AL-13)-5



(AL-13)-6

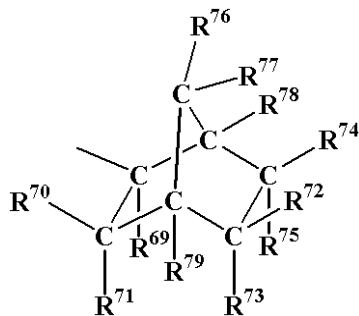


(AL-13)-7

【0057】

特に、上記式(AL-12)の酸不安定基としては、下記式(AL-12)-19に示されるエキソ体構造を有するものが好ましい。

【化19】



(AL-12)-19

30

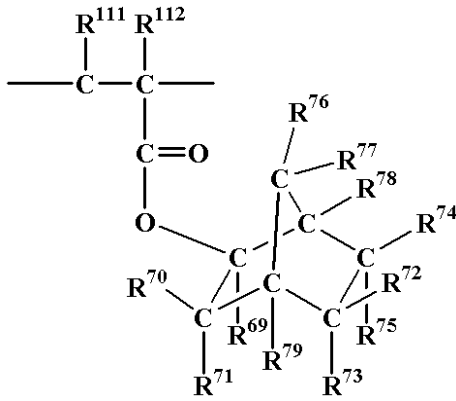
(式中、 $R^{69}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{70}$ ~ $R^{75}$ 及び $R^{78}$ 、 $R^{79}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の1価の炭化水素基を示し、 $R^{76}$ 、 $R^{77}$ は水素原子を示す。あるいは、 $R^{70}$ と $R^{71}$ 、 $R^{72}$ と $R^{74}$ 、 $R^{72}$ と $R^{75}$ 、 $R^{73}$ と $R^{75}$ 、 $R^{73}$ と $R^{79}$ 、 $R^{74}$ と $R^{78}$ 、 $R^{76}$ と $R^{77}$ 又は $R^{77}$ と $R^{78}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基等の2価の炭化水素基を示す。また $R^{70}$ と $R^{79}$ 、 $R^{76}$ と $R^{79}$ 又は $R^{72}$ と $R^{74}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。)

40

【0058】

50

ここで、一般式 (AL - 12) - 19 に示すエキソ体構造を有する下記繰り返し単位  
【化20】

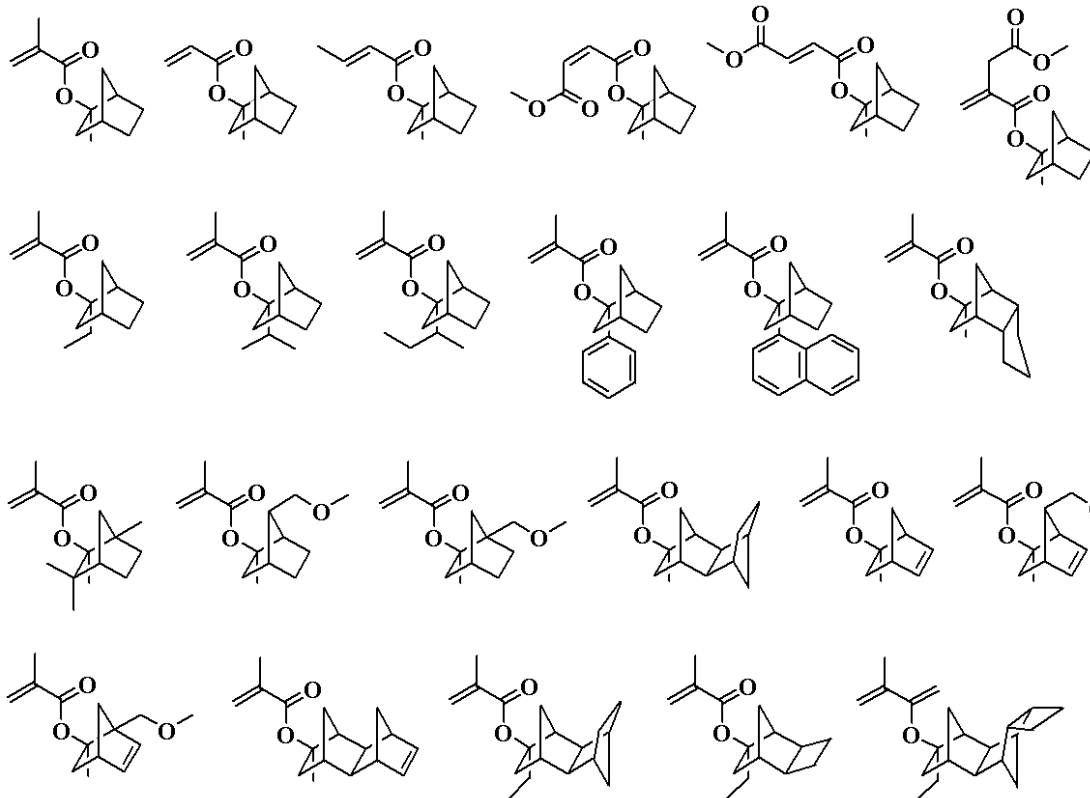


10

を得るためのエステル体のモノマーとしては、特開2000-327633号公報に示されている。具体的には下記に示すものを挙げることができるが、これらに限定されることはない。なお、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ は、互いに独立に、水素原子、メチル基、 $-COOCH_3$ 、 $-CH_2COOCH_3$ 等を示す。

【0059】

【化21】



20

30

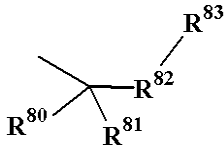
40

【0060】

更に、上記式 (AL - 12) の酸不安定基としては、下記式 (AL - 12) - 20 に示されるフランジール、テトラヒドロフランジール又はオキサノルボルナンジールを有する酸不安定基を挙げることができる。

【0061】

【化 2 2】



(AL-12)-20

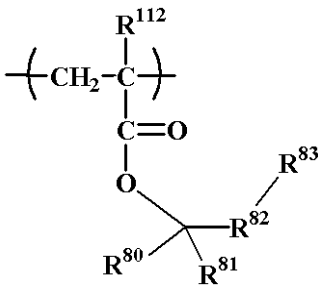
(式中、 $R^{80}$ 、 $R^{81}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。又は、 $R^{80}$ 、 $R^{81}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 $R^{82}$ はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。 $R^{83}$ は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。)

10

【0062】

フランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する酸不安定基で置換された繰り返し単位

【化 2 3】



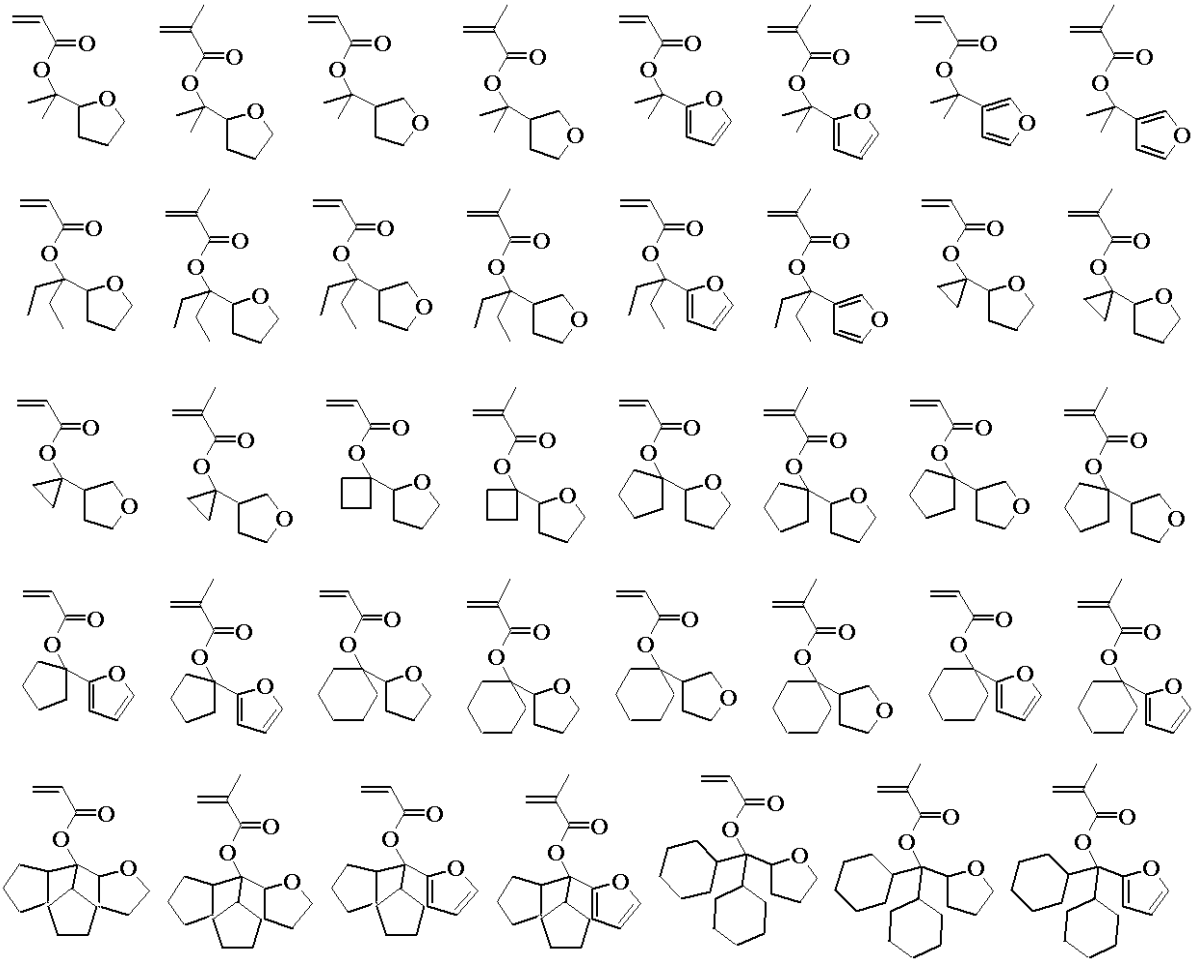
20

を得るためのモノマーとしては、下記に例示される。なお、 $R^{112}$ は上記の通りである。また、下記式中Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【0063】



## 【化 2 4】

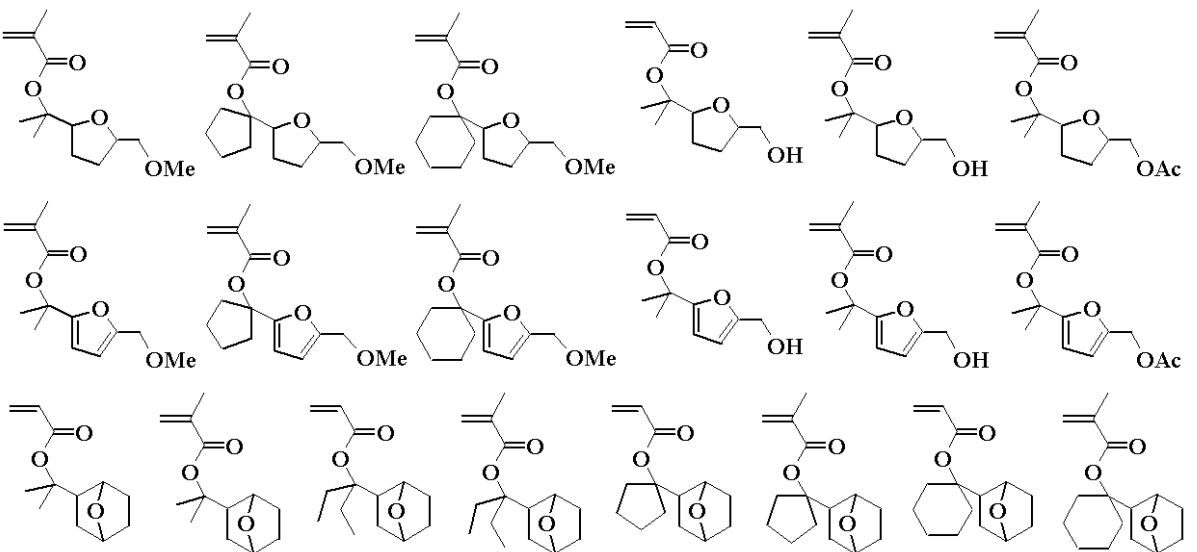


10

20

## 【0064】

## 【化 2 5】



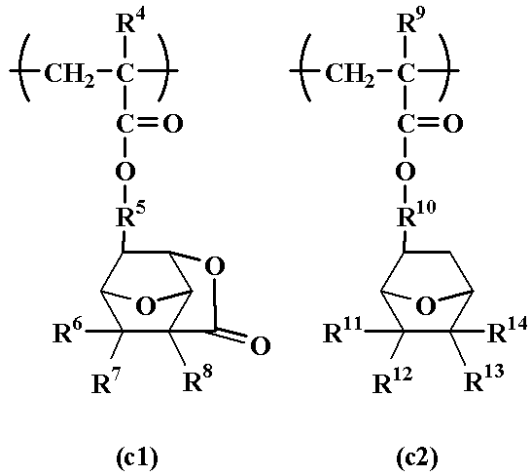
30

40

## 【0065】

上記第1のポジ型レジスト材料におけるベース樹脂としての高分子化合物は、更に下記一般式(c1)又は(c2)で示される7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

## 【化 2 6】



10

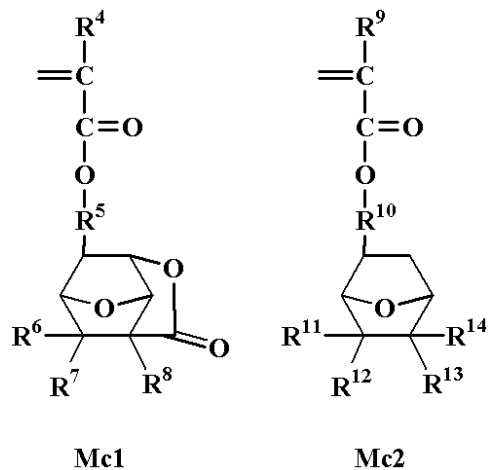
(式中、 $R^4$ 、 $R^9$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^5$ 、 $R^{10}$ は単結合、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は1級又は2級である。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

20

## 【0066】

7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記一般式Mc1、Mc2で示される。ここで、 $R^4 \sim R^{14}$ は前述と同じである。

## 【化 2 7】



30

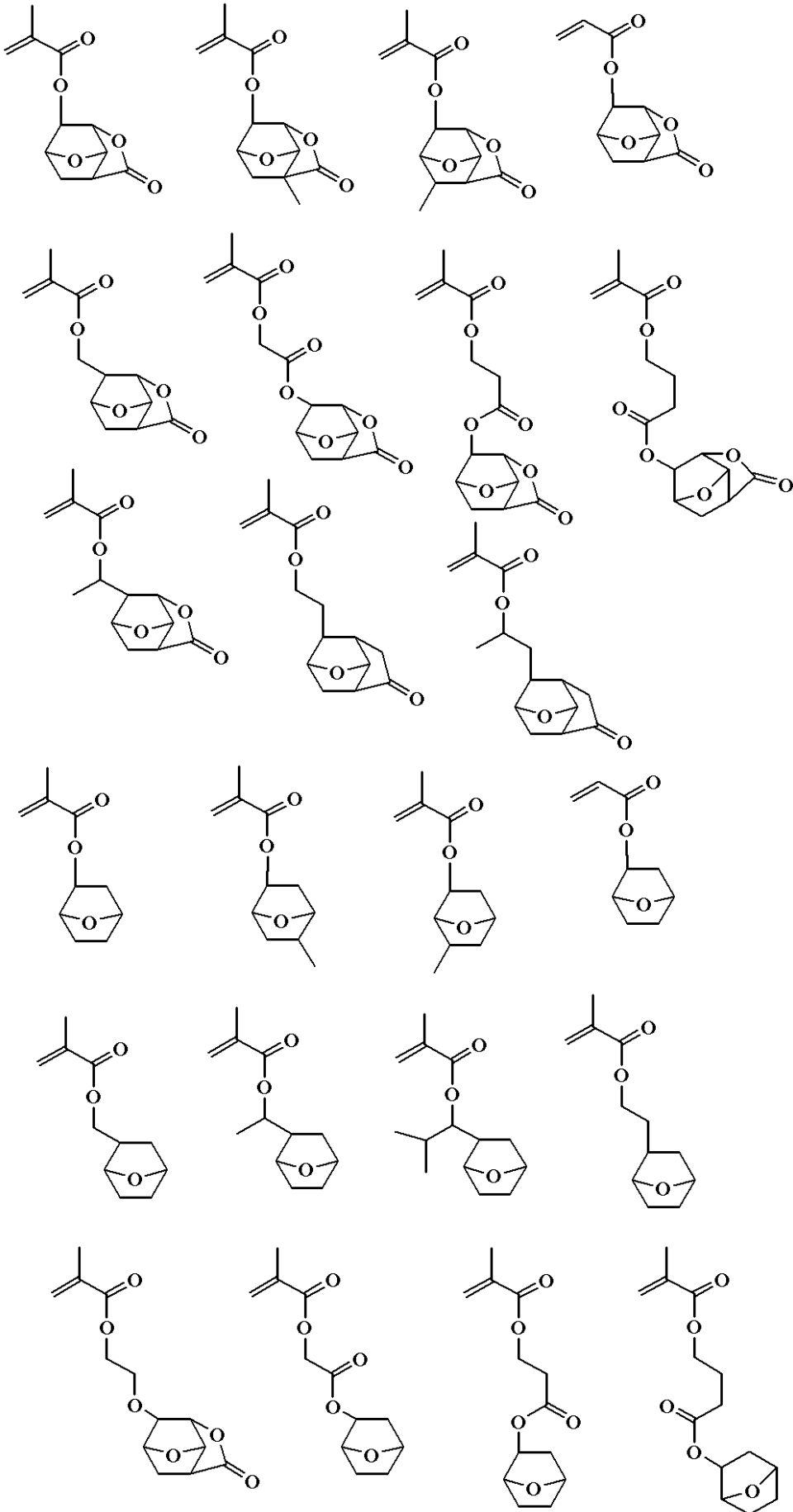
## 【0067】

繰り返し単位 c 1、c 2 を得るためのモノマーとしては、具体的に下記に挙げることができる。

40

## 【0068】

【化 2 8】



10

20

30

40

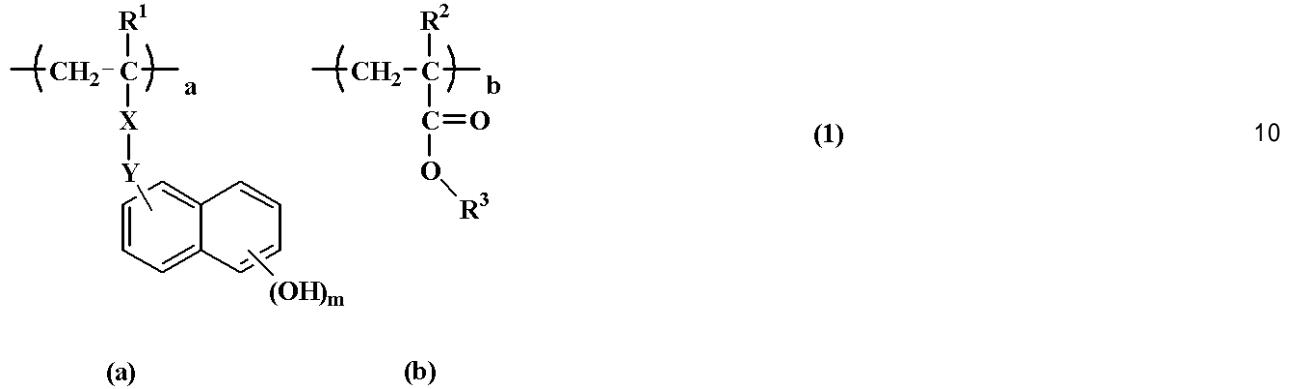
【 0 0 6 9 】

50

以上のことから、第1のポジ型レジスト材料は、ベース樹脂として、下記一般式(1)に示される繰り返し単位(a)と(b)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物、特に下記一般式(2)に示される繰り返し単位(a)、(b)、(c1)、(c2)を有する高分子化合物が好ましい。

【0070】

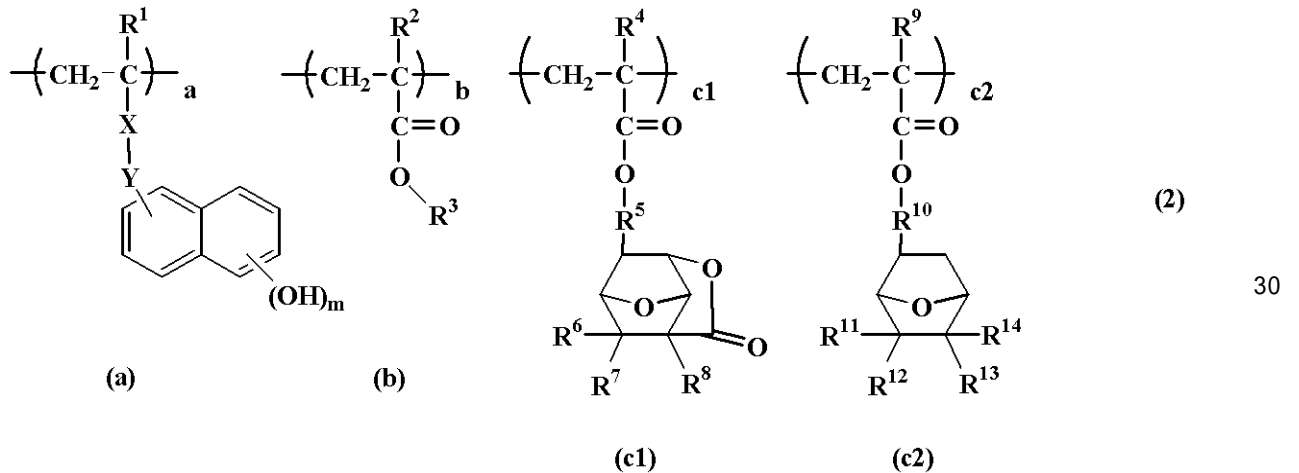
【化29】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ 、 $R^3$ は上記の通り。 $a$ 、 $b$ は $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < a + b < 1.0$ の範囲である。)

【0071】

【化30】



(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ は上記の通り。 $a$ 、 $b$ 、 $c1$ 、 $c2$ は $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c1 < 1.0$ 、 $0 < c2 < 1.0$ 、 $0 < c1 + c2 < 1.0$ 、 $0 < a + b + c1 + c2 < 1.0$ の範囲である。)

【0072】

本発明のパターン形成方法に用いられる高分子化合物は、一般式(1)に示される繰り返し単位(a)の内の少なくとも1つの繰り返し単位と繰り返し単位(b)と繰り返し単位(c1)又は(c2)とを有することが好ましいが、更にはヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラク톤環、カルボニル基、カルボン酸無水物基等の密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位dを共重合させてもよい。

繰り返し単位dのモノマー単位は下記に例示される。

【0073】

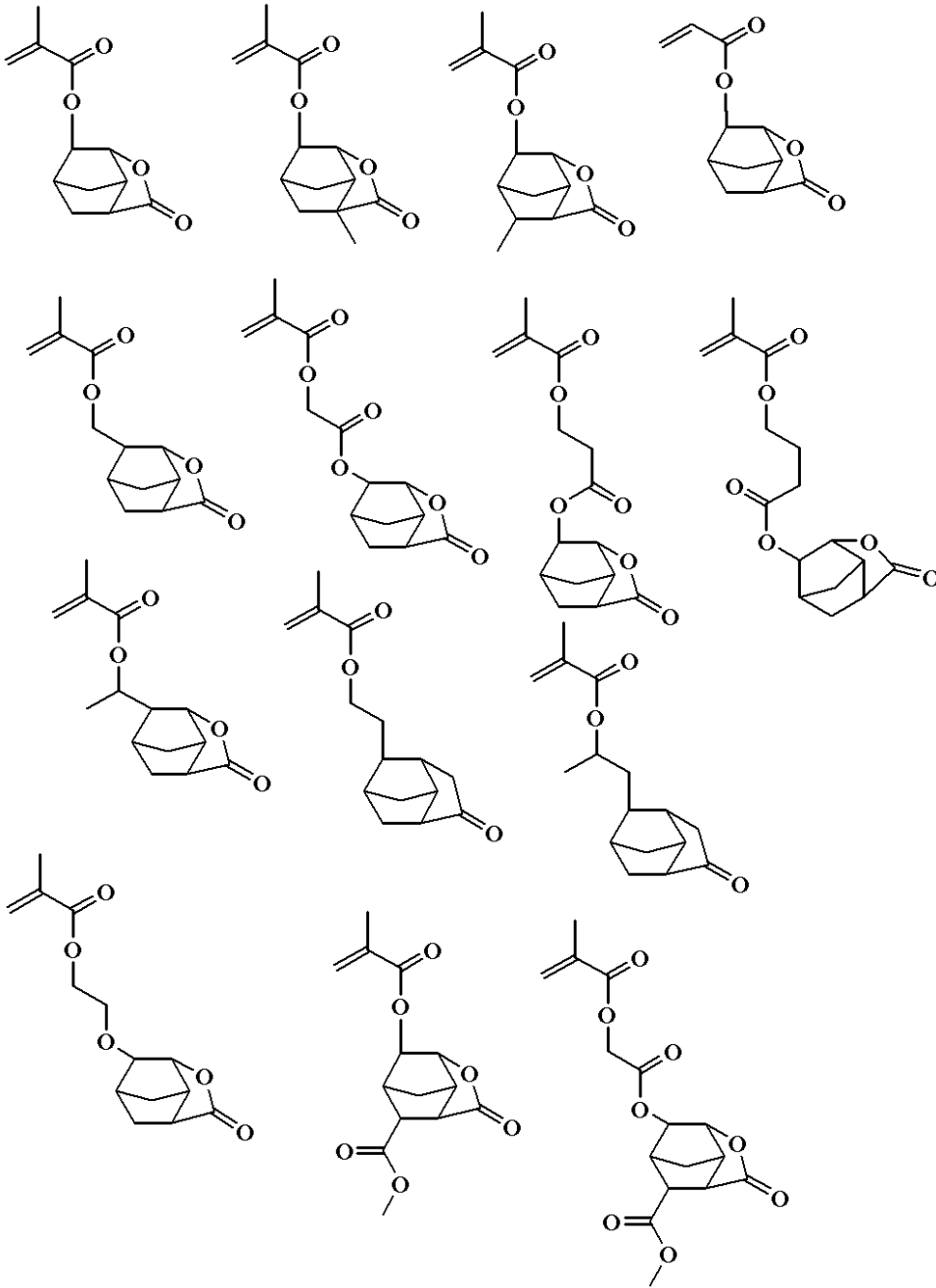
10

20

30

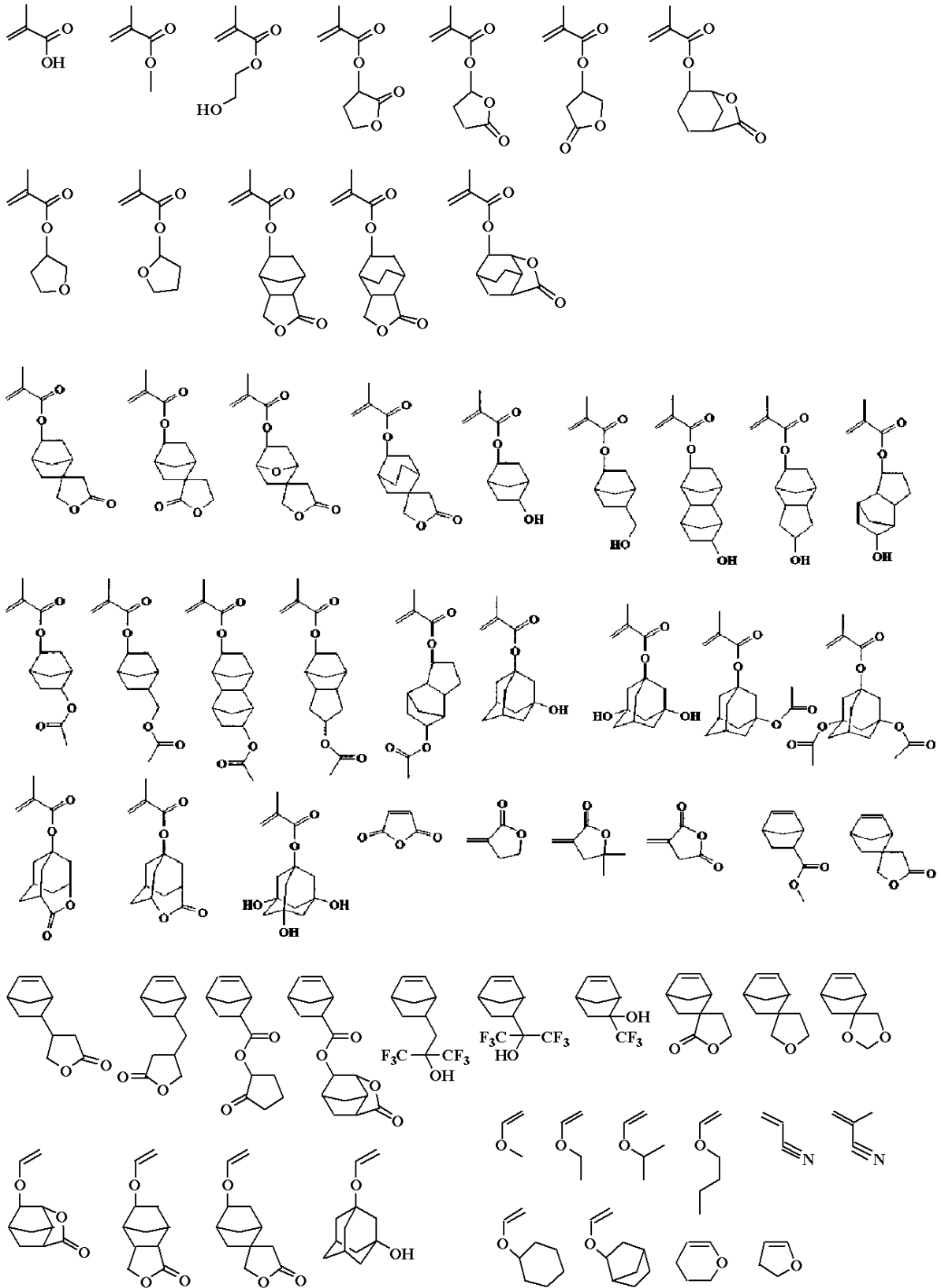
40

【化 3 1】



【 0 0 7 4 】

【化 3 2】



10

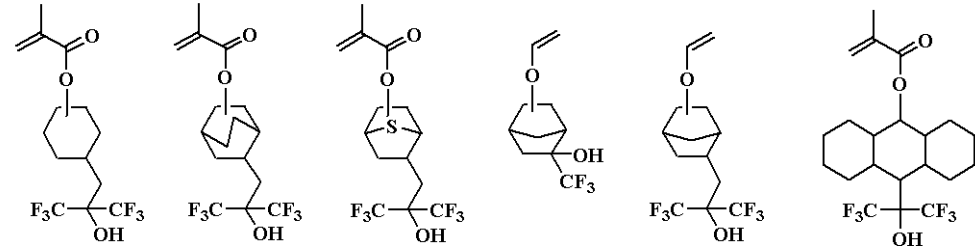
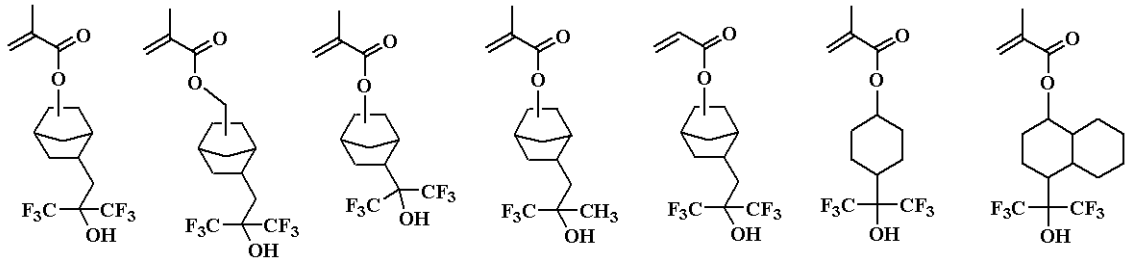
20

30

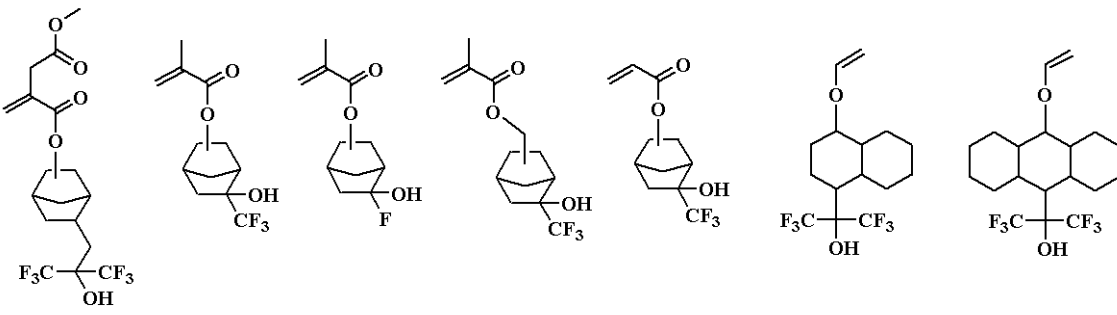
40

【 0 0 7 5 】

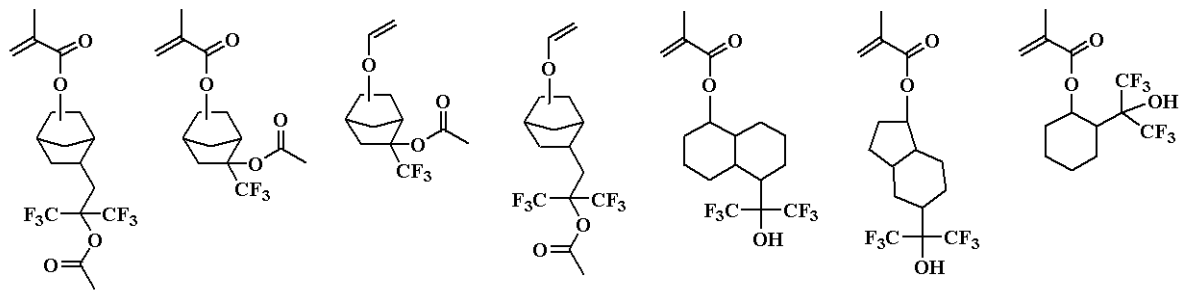
【化 3 3】



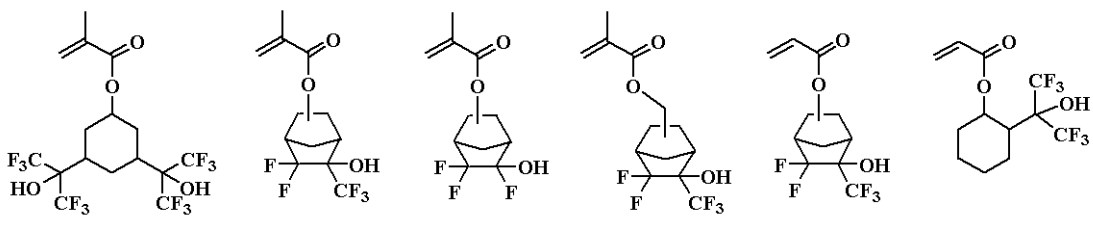
10



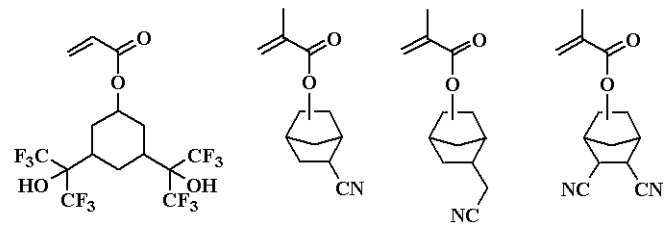
20



30

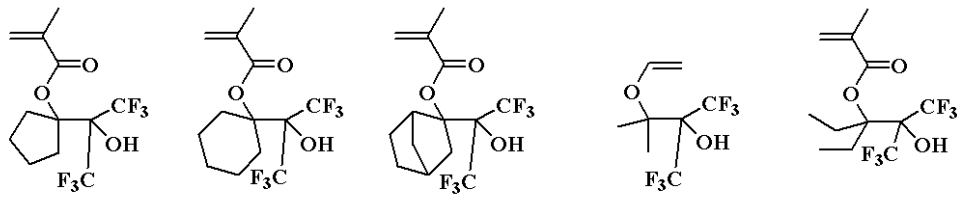
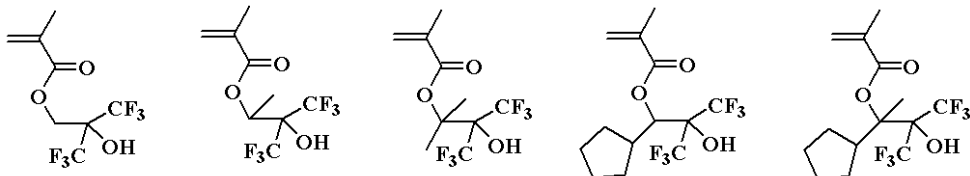


40

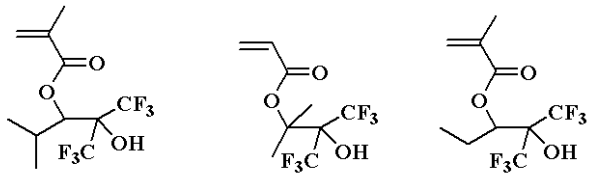


【 0 0 7 6 】

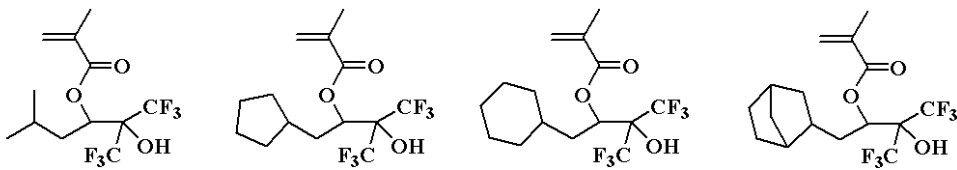
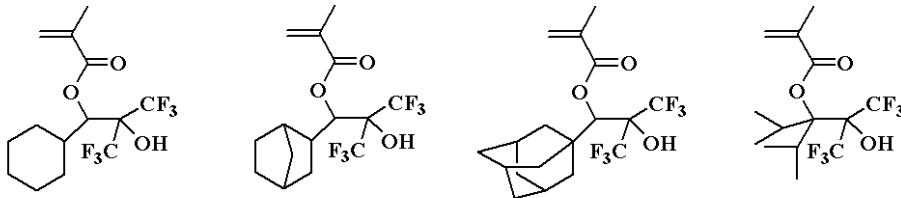
## 【化 3 4】



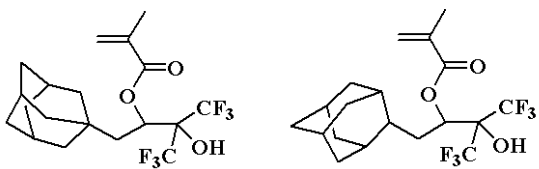
10



20



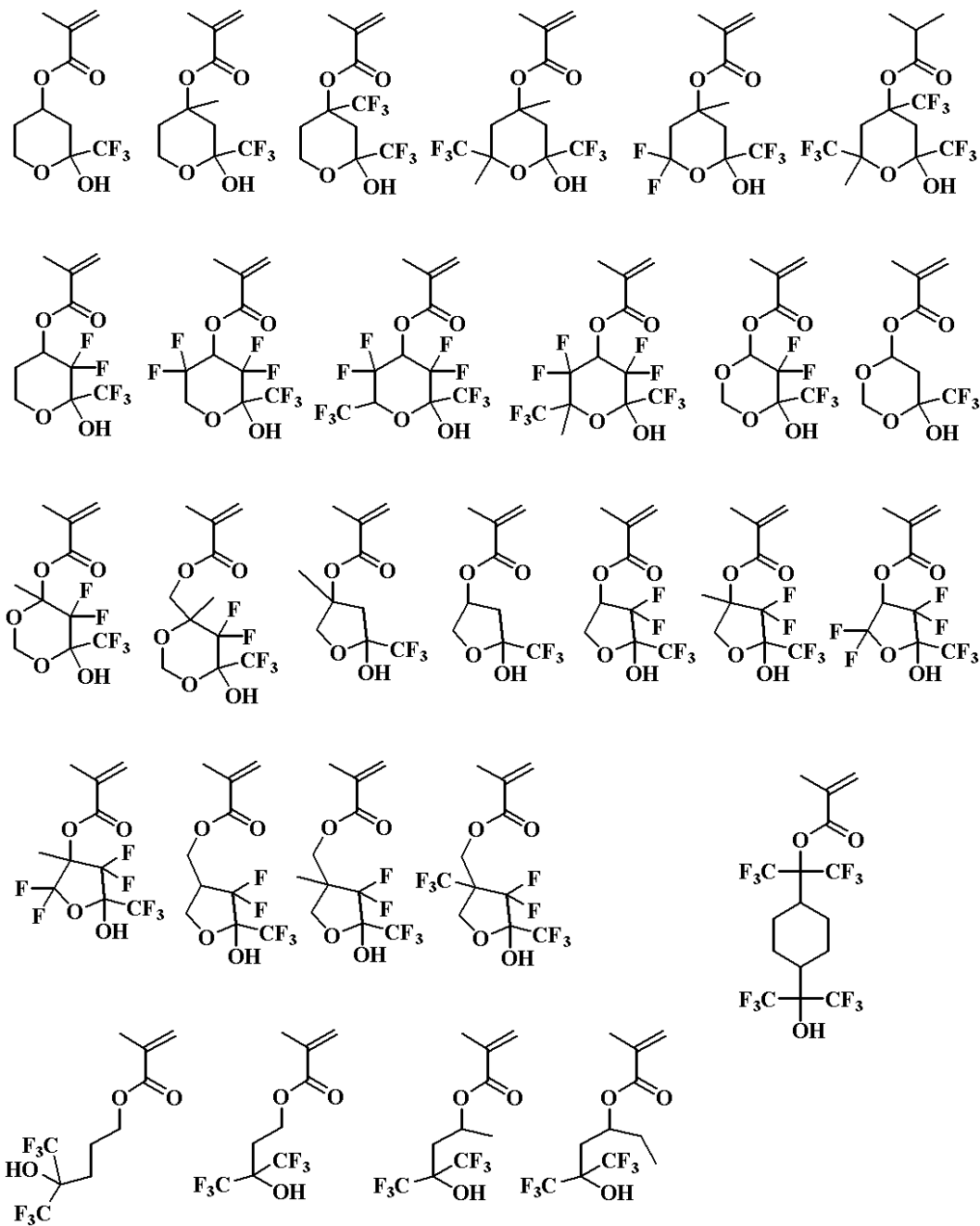
30



## 【 0 0 7 7 】

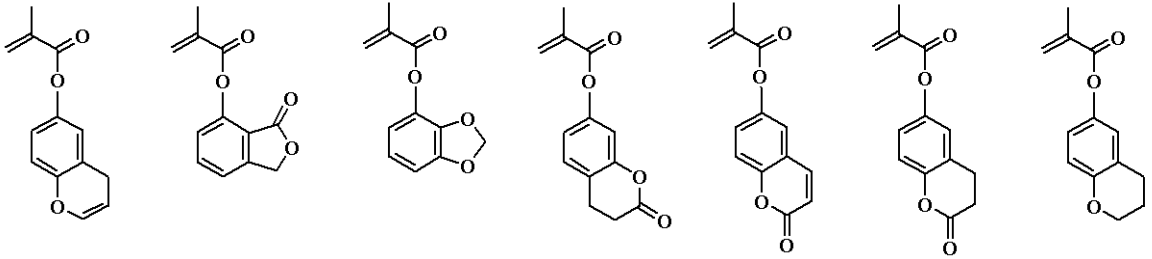
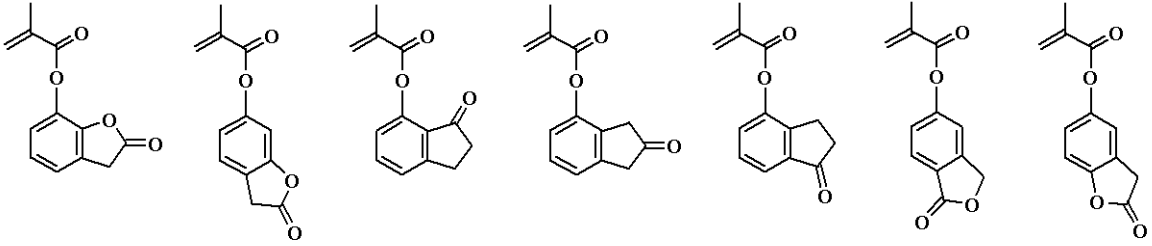


【化 3 5】

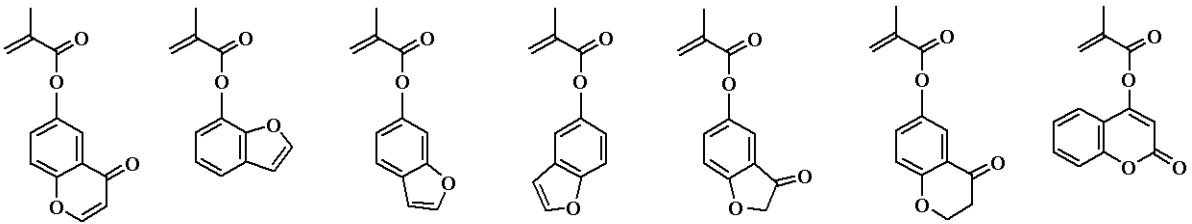


【 0 0 7 8 】

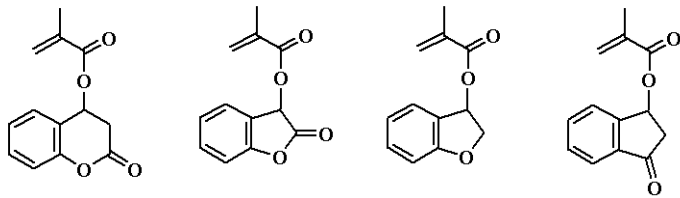
【化 3 6】



10



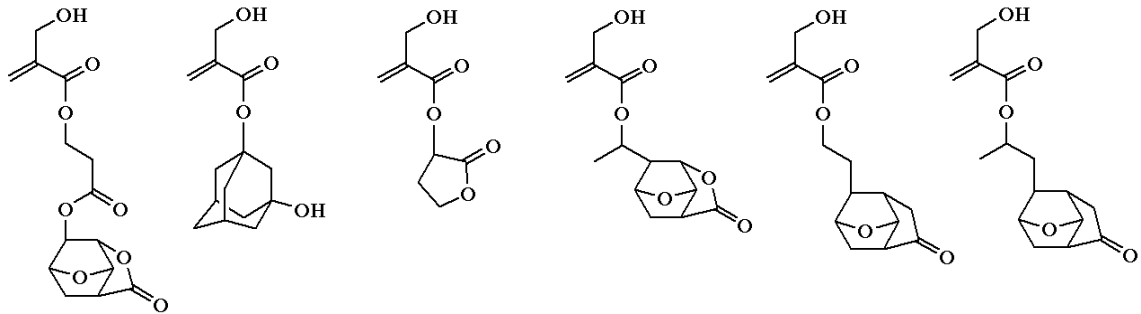
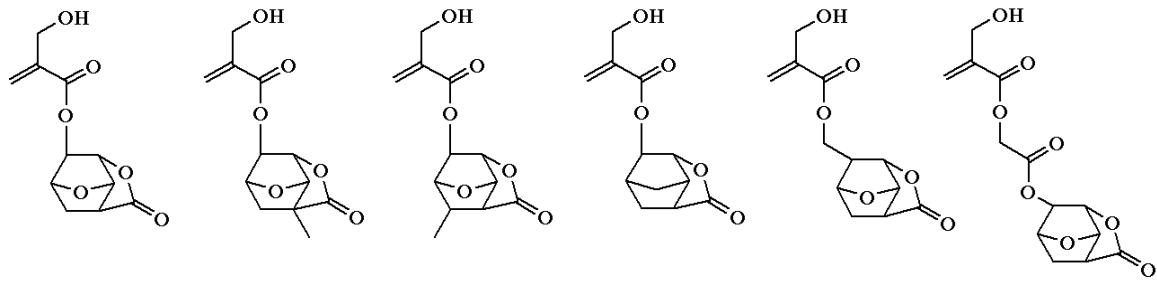
20



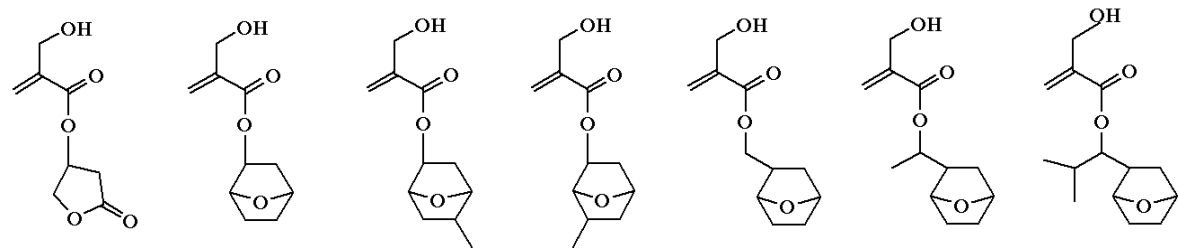
【 0 0 7 9 】

30

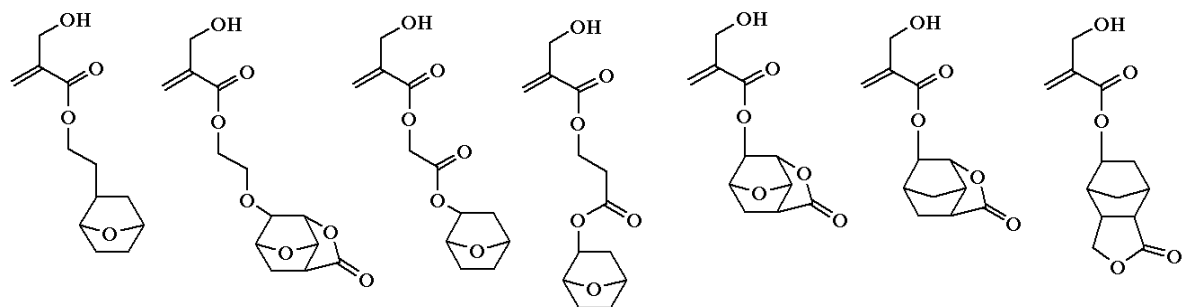
## 【化 37】



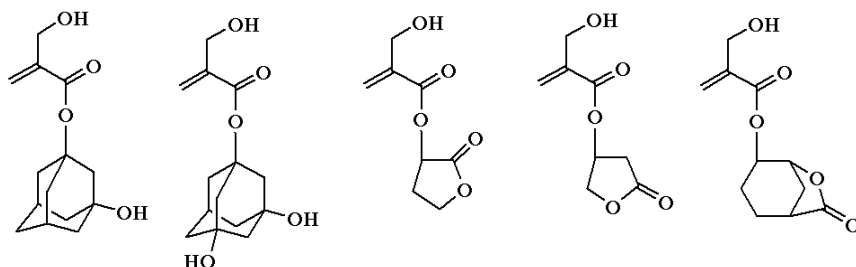
10



20



30



40

## 【0080】

上記繰り返し単位 a、b、c 1、c 2、d において、これら繰り返し単位の比率は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c 1 < 1.0$ 、 $0 < c 2 < 1.0$ 、 $0 < d < 1.0$  で、 $0 < a + b + c 1 + c 2 + d < 1.0$  であり、この場合、特に好適には  $0 < c 1 + c 2 < 1.0$  である。

好ましくは  $0.05 < a < 0.8$ 、 $0.1 < b < 0.8$ 、 $0 < c 1 < 0.8$ 、 $0 < c 2 < 0.8$ 、 $0 < d < 0.8$  で、 $0.2 < a + b + c 1 + c 2 + d < 1.0$  であり、この場合、特に好適には  $0.1 < c 1 + c 2 < 0.8$  で、 $0.3 < a + b + c 1 + c 2 + d < 1$

50

、0である。

より好ましくは  $0.07 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.12 \leq b \leq 0.7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq c_2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ で、 $0.3 \leq a + b + c_1 + c_2 + d \leq 1.0$ であり、この場合、特に好適には  $0.2 \leq c_1 + c_2 \leq 0.7$ で、 $0.5 \leq a + b + c_1 + c_2 + d \leq 1.0$ である。

【0081】

なお、 $a + b + c_1 + c_2 + d = 1.0$ であることが好ましい。ここで、例えば  $a + b + c_1 + c_2 = 1$ とは、繰り返し単位  $a$ 、 $b$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ を含む高分子化合物において、繰り返し単位  $a$ 、 $b$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a + b + c_1 + c_2 < 1$ とは、繰り返し単位  $a$ 、 $b$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満で  $a$ 、 $b$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 以外に他の繰り返し単位  $d$ を有していることを示す。

10

【0082】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジストのベースポリマーとなる高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000、特に2,000~30,000であることが好ましい。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料現像後の熱架橋における架橋効率が低下するものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなる可能性がある。

【0083】

20

更に、本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料のベースポリマーとなる高分子化合物においては、分子量分布( $M_w/M_n$ )が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

【0084】

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる2つ以上のポリマーをブレンドすることも可能である。

30

【0085】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては繰り返し単位  $a$ 、 $b$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $d$ を得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え加熱重合を行う方法があり、これにより高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80℃に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、酸不安定基を酸触媒によって一旦脱離し、その後保護化あるいは部分保護化してもよい。なお、上記ベース樹脂を構成する高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

40

【0086】

本発明のレジスト材料は、特に化学増幅ポジ型レジスト材料として機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム

50

- O - スルホネート型酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0087】

スルホニウム塩は、スルホニウムカチオンとスルホネートあるいはビス（置換アルキルスルホニル）イミド、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、（4 - t e r t - ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（4 - t e r t - ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（4 - t e r t - ブトキシフェニル）スルホニウム、（3 - t e r t - ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3 - t e r t - ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3 - t e r t - ブトキシフェニル）スルホニウム、（3, 4 - ジt e r t - ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3, 4 - ジt e r t - ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3, 4 - ジt e r t - ブトキシフェニル）スルホニウム、ジフェニル（4 - チオフェノキシフェニル）スルホニウム、（4 - t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリス（4 - t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）スルホニウム、（4 - t e r t - ブトキシフェニル）ビス（4 - ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、トリス（4 - ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、2 - ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2 - ナフチルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4 - メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2 - オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2 - オキソ - 2 - フェニルエチルチアシクロペンタニウム、4 - n - ブトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム、2 - n - ブトキシナフチル - 1 - チアシクロペンタニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4 - (4' - トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサニルカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 - t e r t - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル)エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])ドデカ - 3 - エン - 8 - イル)エタンスルホネート等が挙げられ、ビス（置換アルキルスルホニル）イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、1, 3 - プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられ、トリス（置換アル

10

20

30

40

50

キルスルホニル)メチドとしてはトリストリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【0088】

ヨードニウム塩は、ヨードニウムカチオンとスルホネートあるいはビス(置換アルキルスルホニル)イミド、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサニルカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(4-tert-ブチルベンゾイルオキシ)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アダマンタンカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-トシルオキシプロパンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート等が挙げられ、ビス(置換アルキルスルホニル)イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、1,3-プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられ、トリス(置換アルキルスルホニル)メチドとしてはトリストリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0089】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(パーフルオロイソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メタンスルホニルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(4-トルエンスルホニルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メ

10

20

30

40

50

チル - 5 - イソプロピル - 4 - ( n - ヘキシルオキシ ) フェニルスルホニル ) ジアゾメタン、 4 - メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、 t e r t ブチルカルボニル - 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、 2 - ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、 4 - メチルフェニルスルホニル 2 - ナフトイルジアゾメタン、 メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、 t e r t ブトキシカルボニル - 4 - メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニル - カルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

N - スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、 5 - ノルボルナン - 2 , 3 - ジカルボン酸イミド、 7 - オキサビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、 4 - フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、 2 - ベンゾイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ( 4 - フェニルベンゾイルオキシ ) プロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピパロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - シクロヘキサンカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、 2 - ナフトイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - ( 4 - t e r t - ブチルベンゾイルオキシ ) - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 2 - アセチルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - ( ノルボルナン - 2 - イル ) エタンスルホネート、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - ( テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2,5</sup> . 1 <sup>7,10</sup> ] ドデカ - 3 - エン - 8 - イル ) エタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてをトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、 4 - フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、 2 - ベンゾイルオキシ - 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ( 4 - フェニルベンゾイルオキシ ) プ

10

20

30

40

50

ロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロ  
 パンスルホネート、2 - シクロヘキサンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタ  
 フルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオ  
 キシプロパンスルホネート、2 - ナフトイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオ  
 ロプロパンスルホネート、2 - (4 - tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3  
 , 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アダンマンタンカルボニルオキシ  
 - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1  
 , 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタ  
 フルオロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ  
 - 2 - トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタン  
 スルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタ  
 ンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
 ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート等で置換した化合物  
 が挙げられる。

10

## 【0093】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4 - ジニトロベンジルスルホ  
 ネート、2 - ニトロベンジルスルホネート、2, 6 - ジニトロベンジルスルホネートが挙  
 げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフル  
 オロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサ  
 スルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデ  
 カフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート、ペン  
 タフルオロベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 -  
 フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタ  
 レンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼ  
 ンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 - ベンゾイルオキシ - 1,  
 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフ  
 ルオロ - 2 - (4 - フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3,  
 3 - ペンタフルオロ - 2 - ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2 - シクロヘキサ  
 ンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,  
 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - フロイルオキシプロパンスルホネート、2 - ナフ  
 トイルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンスルホネート、2 - (4 -  
 tert - ブチルベンゾイルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン  
 スルホネート、2 - アダンマンタンカルボニルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオ  
 ロプロパンスルホネート、2 - アセチルオキシ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ  
 プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン  
 スルホネート、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - トシルオキシプロパンスルホ  
 ネート、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テ  
 テラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、1, 1, 2, 2 - テ  
 テラフルオロ - 2 - (テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
 ドデカ - 3 - エン - 8 - イル) エタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオ  
 ロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

20

30

40

## 【0094】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4 -  
 メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2 - ナフチルスルホニル)メタン、2, 2 -  
 ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メチルフェニルスルホニル)  
 プロパン、2, 2 - ビス(2 - ナフチルスルホニル)プロパン、2 - メチル - 2 - (p -  
 トルエンスルホニル)プロピオフェノン、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, 4 - ジメチル - 2 - (p - トルエンスルホニル)ペ  
 ンタン - 3 - オン等が挙げられる。

## 【0095】

50



グリオキシム誘導体型の光酸発生剤は、特許第2906999号公報や特開平9-301948号公報に記載の化合物を挙げることができ、具体的にはビス-O-(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-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(2,2,2-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(10-カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(2,2,2-トリフルオロエタンスルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(10-カンファースルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル)-ニオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ニオキシム等が挙げられる。

10

20

## 【0096】

また、米国特許第6004724号明細書記載のオキシムスルホネート、特に(5-(4-トルエンスルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(4-トルエンスルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル等が挙げられ、更に米国特許第6916591号明細書記載の(5-(4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(2,5-ビス(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホニル)オキシイミノ-5H-チオフエン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル等が挙げられる。

30

## 【0097】

米国特許第6261738号明細書、特開2000-314956号公報記載のオキシムスルホネート、特に2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-メチルスルホネート、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(メチルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホネート)、2,2,2-トリフルオロ-1-(2,4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホネート)、2,2,2-

40

50



ルオロ - 1 - (フェニル) - ブタノンオキシム - O - (10 - カンホリル) スルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (フェニル - 1, 4 - ジオキサ - ブト - 1 - イル) フェニル] - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニルフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 1, 3 - ビス [1 - (4 - フェノキシフェニル) - 2, 2, 2 - トリフルオロエタノンオキシム - O - スルホニル] フェニル、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルカルボニルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [6H, 7H - 5, 8 - ジオキソナフト - 2 - イル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メトキシカルボニルメトキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (メトキシカルボニル) - (4 - アミノ - 1 - オキサ - ペンタ - 1 - イル) - フェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [3, 5 - ジメチル - 4 - エトキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [2 - チオフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 及び 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [1 - ジオキサ - チオフェン - 2 - イル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメタンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (トリフルオロメタンスルホネート)、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - プロパンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (1 - プロパンスルホネート)、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (1 - ブタンスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (1 - ブタンスルホネート) 等が挙げられ、更に米国特許第 6916591 号明細書記載の 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホネート)、  
 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホネート) 等が挙げられる。

10

20

30

40

【0098】

特開平 9 - 95479 号公報、特開平 9 - 230588 号公報あるいは文中の従来技術として記載のオキシムスルホネートとして、  
 - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、  
 - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、  
 - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、  
 - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - ク

50

ロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チェニルアセトニトリル、 - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - [(4 - トルエンズルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 - (トシルオキシイミノ) - 3 - チェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

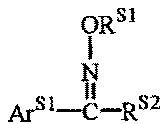
10

## 【0099】

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

## 【化38】

20



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

## 【0100】

30

具体的には、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ペンチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ブチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ヘキシル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ペンチル] - 4 - ビフェニル、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ブチル] - 4 - ビフェニル、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ヘキシル] - 4 - ビフェニルなどが挙げられる。

40

## 【0101】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9 - 208554号公報記載の化合物、特にビス( - (4 - トルエンズルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (メタンスルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (ブタンスルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (10 - カンファースルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (4 - トルエンズルホニルオキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (トリフルオロメタンスルホニルオキシイミノ) - p - フェ

50

ニレンジアセトニトリル、ビス( - (4 - メトキシベンゼンスルホニルオキシ)イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (4 - トルエンズルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (ベンゼンスルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (メタンスルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (ブタンスルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (10 - カンファースルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (4 - トルエンズルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス( - (4 - メトキシベンゼンスルホニルオキシ)イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

10

## 【0102】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシイミド、オキシム - O - スルホネート、グリオキシム誘導体である。より好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシイミド、オキシム - O - スルホネートである。具体的にはトリフェニルスルホニウム p - トルエンズルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4 - (4' - トルエンズルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム - 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンズルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4 - (4' - トルエンズルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4 - メチルフェニル)スルホニウム、カンファースルホネート、トリス(4 - tert - ブチルフェニル)スルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - 1 - ブタンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、4 - tert - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - 1 - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ナフチル - エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル)エタンスルホネート、ビス(tert - ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - メチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - (n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2 - メチル - 5 - イソプロピル - 4 - (n - ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - tert - ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、N - カンファースルホニルオキシ - 5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、N - p - トルエンズルホニルオキシ - 5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸イミド、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ペンチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ブチル] - フルオレン、2 - [2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - (ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ) - ヘキシル] - フルオレン等が挙げられる。

20

30

40

## 【0103】

本発明の化学増幅型レジスト材料における光酸発生剤の添加量はいずれでもよいが、レ

50

レジスト材料中のベース樹脂（上記高分子化合物）100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.1～10質量部である。光酸発生剤が20質量部以下であれば、フォトレジスト膜の透過率が十分大きく、解像性能の劣化が起こるおそれが少ない。上記光酸発生剤は、単独でも2種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0104】

また、本発明のレジスト材料に、酸により分解し、酸を発生する化合物（酸増殖化合物）を添加してもよい。

【0105】

これらの化合物についてはJ. Photopolym. Sci. and Tech., 8.43-44, 45-46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9.29-30 (1996)において記載されている。

10

【0106】

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

【0107】

本発明のレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100質量部に対して2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。2質量部以下であれば、拡散が制御され解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こるおそれが少ない。

20

【0108】

本発明のレジスト材料は、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、界面活性剤のいずれか1つ以上を含有することができる。

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tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

30

40

【0109】

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

【0110】

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

【0111】

含窒素有機化合物としては、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

50

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

【0112】

このような含窒素有機化合物としては、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、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。

10

【0113】

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

20

30

【0114】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリ

40

50

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 - t e r t - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、4 - ピロリジノピリジン、2 - ( 1 - エチルプロピル ) ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1 H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体 ( 例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、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 , 1 0 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

10

## 【 0 1 1 5 】

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

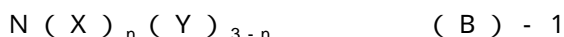
20

30

40

## 【 0 1 1 6 】

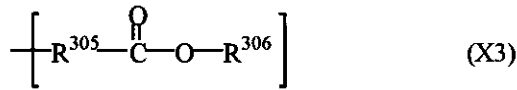
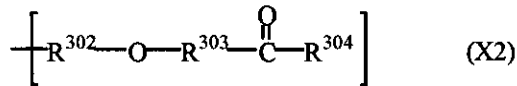
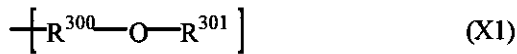
更に、下記一般式 ( B ) - 1 で示される含窒素有機化合物が例示される。



( 上記式中、n = 1 , 2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式 ( X 1 )、( X 2 ) 又は ( X 3 )



## 【化 3 9】



10

で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。)

## 【 0 1 1 7 】

上記一般式 (X1) ~ (X3) 中、R<sup>300</sup>、R<sup>302</sup>、R<sup>305</sup> は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R<sup>301</sup>、R<sup>304</sup> は水素原子、又は炭素数 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、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

R<sup>303</sup> は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R<sup>306</sup> 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、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

20

## 【 0 1 1 8 】

上記一般式 (B) - 1 で表される化合物として具体的には、トリス (2 - メトキシメトキシエチル) アミン、トリス { 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (2 - メトキシエトキシメトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (1 - メトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (1 - エトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (1 - エトキシプロポキシ) エチル } アミン、トリス [ 2 - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ } エチル ] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ [ 8 . 8 . 8 ] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ [ 8 . 5 . 5 ] エイコサン、1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザピシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス (2 - ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 - アセトキシエチル) アミン、トリス (2 - プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ピパ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

30

40

50

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

10

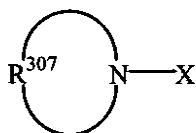
20

30

## 【0119】

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

## 【化40】



(B)-2

40

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

## 【0120】

上記一般式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン

50

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

10

20

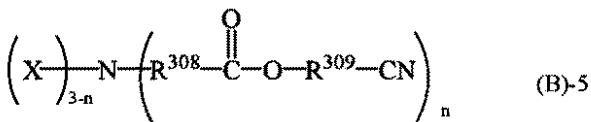
【 0 1 2 1 】

更に、下記一般式 ( B ) - 3 ~ ( B ) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物が例示される。

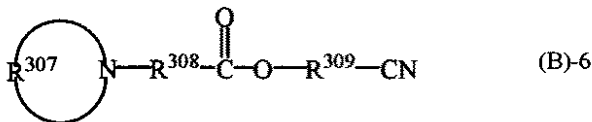
【 化 4 1 】



30



40



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

【 0 1 2 2 】

上記一般式 ( B ) - 3 ~ ( B ) - 6 で表されるシアノ基を含む含窒素有機化合物として具体的には、3 - ( ジエチルアミノ ) プロピオニトリル、N, N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) -

50

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

10

20

30

40

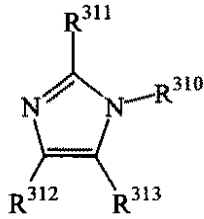
50

ノエチル)が例示される。

【0123】

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

【化42】



(B)-7

10

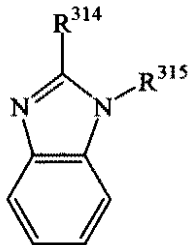
(上記式中、 $R^{310}$ は炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、アセタール基のいずれかを1個あるいは複数個含む。 $R^{311}$ 、 $R^{312}$ 、 $R^{313}$ は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。)

【0124】

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

20

【化43】



(B)-8

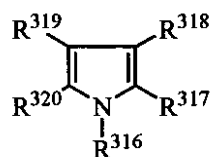
30

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

【0125】

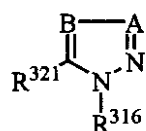
更に、下記一般式(B)-9及び(B)-10で示される極性官能基を有する含窒素複素環化合物が例示される。

【化44】



(B)-9

40



(B)-10

50

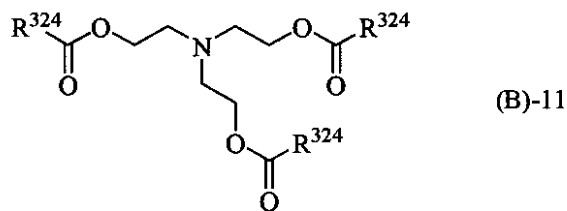
(上記式中、Aは窒素原子又は C - R<sup>322</sup>である。Bは窒素原子又は C - R<sup>323</sup>である。R<sup>316</sup>は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を一つ以上含む。R<sup>317</sup>、R<sup>318</sup>、R<sup>319</sup>、R<sup>320</sup>は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はアリール基であるか、又はR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

10

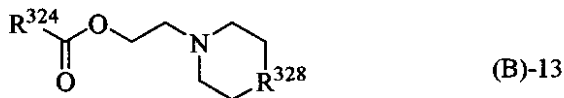
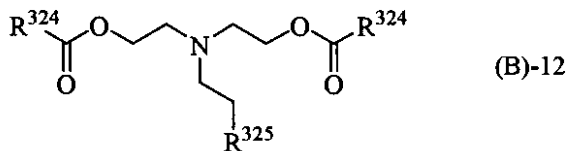
【0126】

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

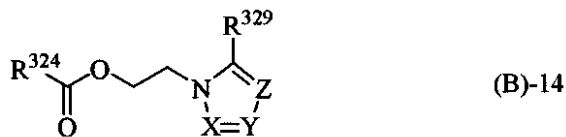
【化45】



20



30



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

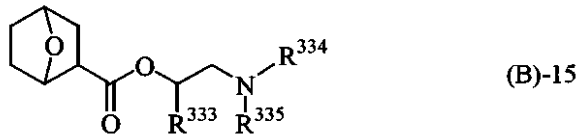
40

【0127】

50

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

【化46】



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

10

【0128】

なお、含窒素有機化合物の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0.001~2質量部、特に0.01~1質量部が好適である。配合量が0.001質量部以上であれば十分な配合効果が得られ、2質量部以下であれば感度が低下するおそれが少ない。

20

【0129】

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。

【0130】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-4430」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」、「FC-4430」(住友スリーエム(株)製)、「KH-20」、「KH-30」(いずれも旭硝子(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

30

【0131】

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

40

【0132】

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

【0133】

なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール

50

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

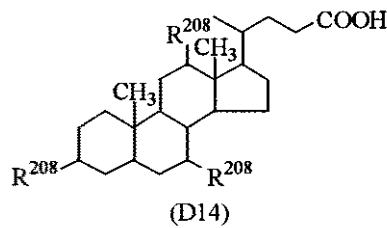
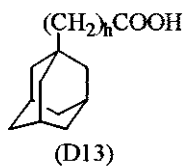
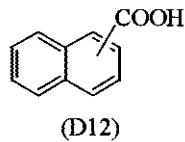
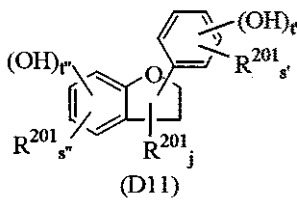
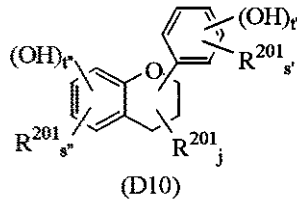
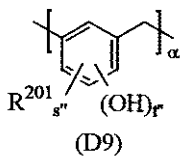
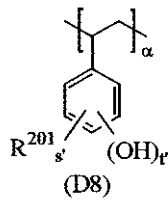
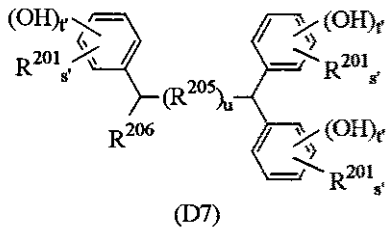
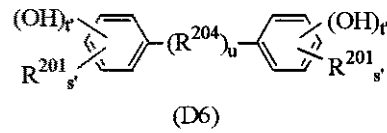
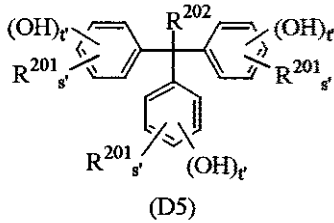
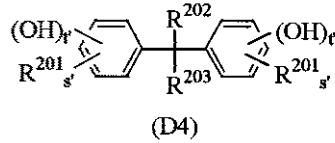
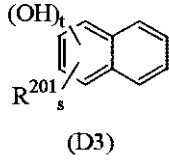
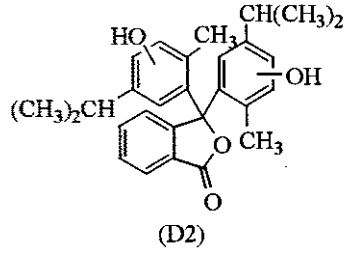
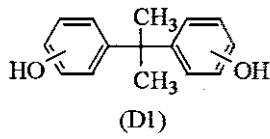
【0134】

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。

【0135】



## 【化 4 7】



## 【 0 1 3 6】

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

$R^{203}$ は、水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_nCOOH$ （式中、 $R^{207}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐

10

20

30

40

50

状のアルキレン基を示す。hは0又は1である。)を示し、例えば、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ が挙げられる。

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

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

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

$R^{208}$ は、水素原子又は水酸基を示す。

#### 【0137】

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

#### 【0138】

溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には前記一般式(AL-10)及び(AL-11)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

#### 【0139】

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

#### 【0140】

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

#### 【0141】

本発明のレジスト材料に添加することができるカルボン酸化合物としては、例えば下記[I群]及び[II群]から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED(Post Exposure Delay)安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善される。

#### 【0142】

##### [I群]

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

##### [II群]

下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

#### 【0143】

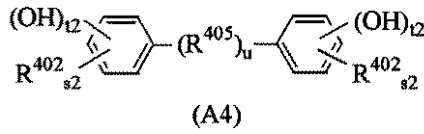
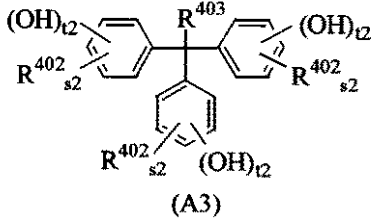
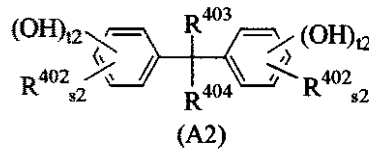
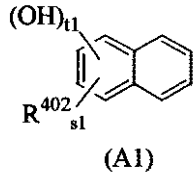
10

20

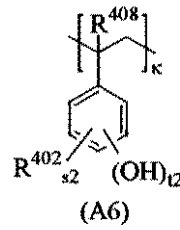
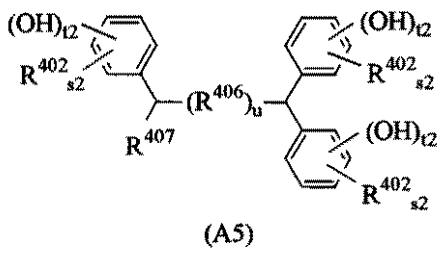
30

40

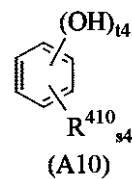
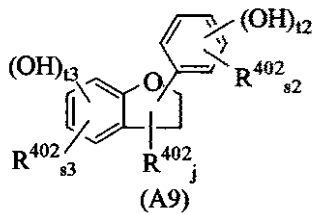
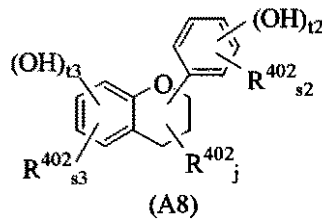
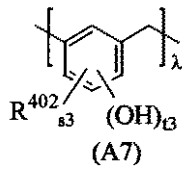
【化 4 8】



10



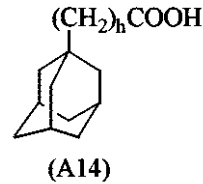
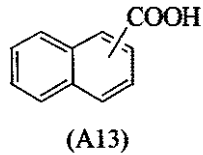
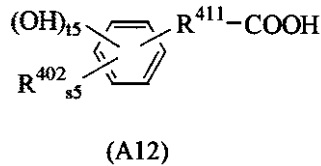
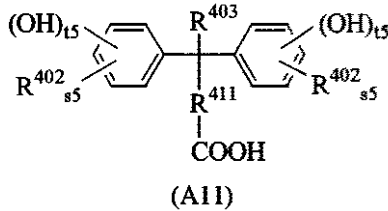
20



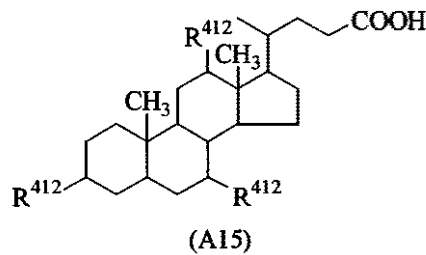
30

【 0 1 4 4】

## 【化 4 9】



10



20

## 【 0 1 4 5】

上記式中、 $R^{408}$ は水素原子又はメチル基を示す。

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

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

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

30

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

$R^{409}$ は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

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

$R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。

## 【 0 1 4 6】

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

40

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

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

## 【 0 1 4 7】

は式 (A 6) の化合物を質量平均分子量 1,000 ~ 5,000 とする数である。

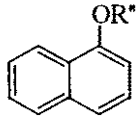
は式 (A 7) の化合物を質量平均分子量 1,000 ~ 10,000 とする数である。

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

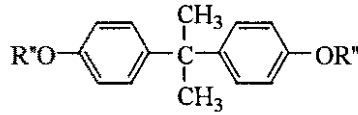
## 【 0 1 4 8】

50

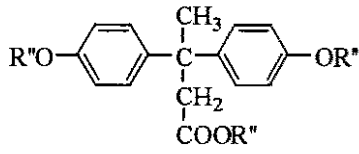
【化50】



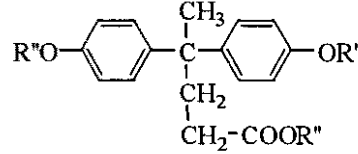
(AI-1)



(AI-2)

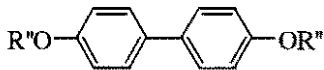


(AI-3)

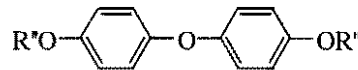


(AI-4)

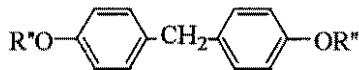
10



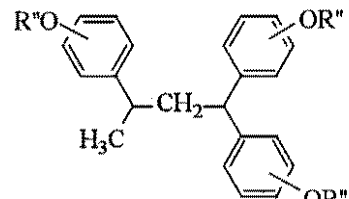
(AI-5)



(AI-6)

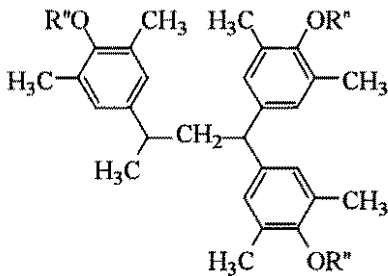


(AI-7)

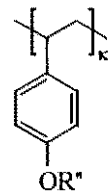


(AI-8)

20

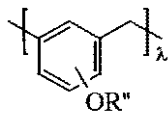


(AI-9)

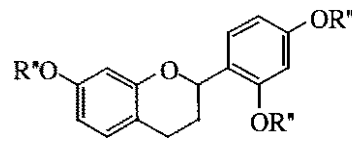


(AI-10)

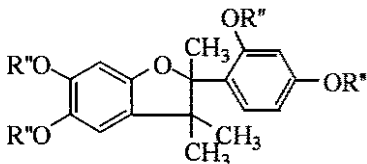
30



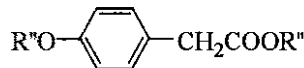
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)

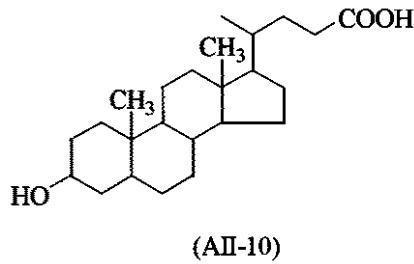
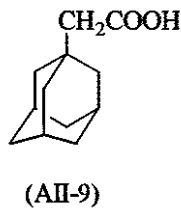
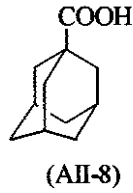
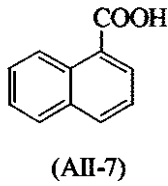
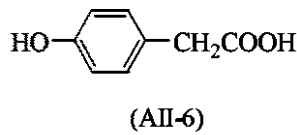
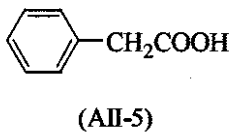
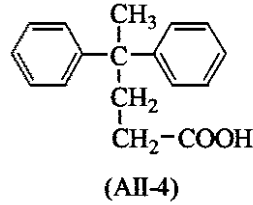
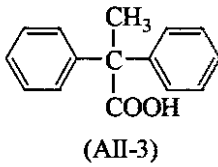
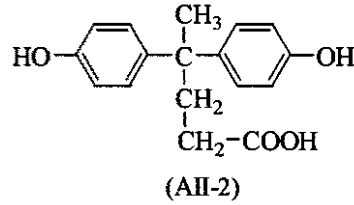
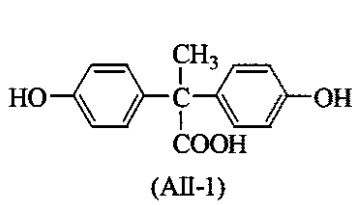


(AI-14)

40

【0149】

## 【化51】



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

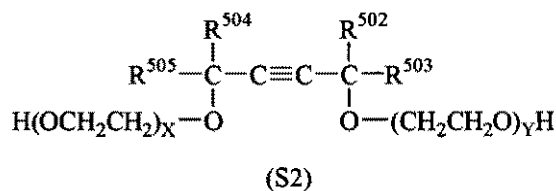
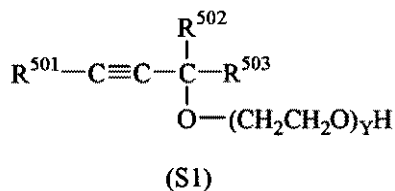
## 【0150】

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

## 【0151】

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

## 【化52】



10

20

30

40

50

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

【0152】

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

10

【0153】

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100質量%中0.01～2質量%、より好ましくは0.02～1質量%である。0.01質量%以上であれば塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られ、2質量%以下であればレジスト材料の解像性が低下するおそれが少ない。

【0154】

ここで、ダブルパターニングについて説明すると、図1～3は従来のダブルパターニング方法を示す。

図1に示すダブルパターニング方法1において、基板10上の被加工基板20上にフォトレジスト膜30を塗布、形成する。フォトレジストパターンのパターン倒れ防止のため、フォトレジスト膜の薄膜化が進行しており、それに伴うエッチング耐性の低下を補うためにハードマスクを用いて被加工基板を加工する方法が行われている。ここで、図1に示すダブルパターニング方法としては、フォトレジスト膜30と被加工基板20の間にハードマスク40を敷く積層膜である(図1-A)。ダブルパターニング方法において、ハードマスクは必ずしも必須ではないし、ハードマスクの代わりにカーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜を敷いても構わないし、ハードマスクとフォトレジスト膜との間に有機反射防止膜を敷いても構わない。ハードマスクとしては、 $SiO_2$ 、 $SiN$ 、 $SiON$ 、 $p-Si$ などが用いられる。また、ダブルパターニング方法1において、用いるレジスト材料はポジ型レジスト材料である。この方法においては、上記レジスト膜30を露光、現像し(図1-B)、次いでハードマスク40をドライエッチングし(図1-C)、フォトレジスト膜を剥離後、2回目のフォトレジスト膜50を塗布、形成し、露光、現像を行う(図1-D)。次に、被加工基板20をドライエッチングする(図1-E)が、ハードマスクパターンと、2回目のフォトレジストパターンをマスクにしてエッチングするために、ハードマスク40とフォトレジスト膜50のエッチング耐性の違いにより被加工基板のエッチング後のパターン寸法にずれが生じる。

20

30

【0155】

前記問題を解決するために、図2に示すダブルパターニング方法2では、ハードマスクを2層敷き、1回目のレジストパターンで上層のハードマスク42を加工し、2回目のレジストパターンで下層のハードマスク41を加工し、2つのハードマスクパターンを用いて被加工基板をドライエッチングする。第1ハードマスク41と第2ハードマスク42のエッチング選択比が高いことが必要であり、かなり複雑なプロセスになる。

40

【0156】

図3に示すダブルパターニング方法3は、トレンチパターンを用いる方法である。これならばハードマスクは1層で済む。しかしながら、ラインパターンに比べてトレンチパターンは光のコントラストが低いために、現像後のパターンの解像が難しく、マージンが狭い欠点がある。広いトレンチパターンを形成してからサーマルフローやRELAQS法などでシュリンクさせることも可能であるが、プロセスが煩雑化する。ネガ型レジスト材料を用いれば高い光学コントラストで露光が可能であるが、ネガ型レジスト材料は一般的にポジ型レジスト材料に比べてコントラストが低く、解像性能が低い欠点がある。トレンチプロセスは、1回目のトレンチと2回目のトレンチの位置ずれが、最終的に残るラインの

50

線幅ずれにつながるため、非常に高精度なアライメントが必要である。

いずれにしてもこれまでに挙げられるダブルパターニング方法 1 ~ 3 は、ハードマスクのエッチングを 2 回行うことになり、プロセス上の欠点である。

【 0 1 5 7 】

これに対し、本発明に係るダブルパターニング方法は、図 4 に示す通りであり、図 1 - A と同様に、基板 10 上の被加工基板 20 上にハードマスク 40 を介して第 1 のポジ型レジスト材料による第 1 のフォトリソ膜 30 を形成する (図 4 - A)。次いで、第 1 のレジスト膜 30 を露光、現像し (図 4 - B)、その後波長 200 nm 以下の紫外線の照射によりレジスト膜 30 を架橋硬化させ、架橋レジスト膜 30 a を形成する (図 4 - C)。この場合、波長 200 nm 以下の紫外線の照射前に加熱による架橋を更に行うようにしてもよいし、紫外線照射後に加熱による架橋を更に行うようにしてもよい。加熱による架橋は、紫外線照射による架橋と相まってより強固なパターンを形成することができる。加熱温度としては、150 以上 300 以下、5 ~ 600 秒の範囲が好ましい。150 よりも低い温度では架橋不足のために 2 回目のパターンを形成するためのレジスト塗布時、あるいは 2 回目の現像で 1 回目のパターンが溶解してしまうことがある。300 を超えると、ポリマー主鎖の分解や熱フローによりパターンが変形することがある。更に、その上に第 2 のレジスト材料を塗布して第 2 のレジスト膜 50 を形成し、露光、現像して、上記第 1 のレジスト膜 30 (架橋レジスト膜 30 a) のパターンのスペース部分に第 2 のフォトリソ膜 50 のパターンを形成する (図 4 - D)。次に、ハードマスク 40 をエッチングし (図 4 - E)、更に被加工基板 20 をドライエッチングし、上記架橋レジスト膜 30 a 及び第 2 のレジスト膜 50 を除去する (図 4 - F)。

【 0 1 5 8 】

図 4 に示されるのは、第 1 のパターンの間に第 2 のパターンを形成する方法であるが、第 1 のパターンと直交する第 2 のパターンを形成してもよい (図 5)。1 回の露光で直交するパターンを形成することもできるが、ダイポール照明と偏光照明を組み合わせればラインパターンのコントラストを非常に高くすることができる。図 5 - A に示されるように Y 方向のラインをパターニングし、このパターンを本発明の方法で不溶化し、図 5 - B に示されるように 2 回目のレジストを塗布して X 方向ラインを形成する。X と Y のラインを組み合わせると格子状パターンを形成することによって空いた部分をホールにする。形成するのは直交パターンだけとは限らず、T 型パターンもよいし、図 6 に示されるように離れていてもよい。

【 0 1 5 9 】

この場合、基板 10 としては、シリコン基板が一般的に用いられる。被加工基板 20 としては、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、SiOC、p-Si、 $\alpha$ -Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が挙げられる。また、ハードマスク 40 としては、上述した通りである。なお、ハードマスクの代わりにカーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜あるいは有機反射防止膜等の中間介在層を形成してもよい。

【 0 1 6 0 】

本発明においては、上記被加工基板に直接又は上記ハードマスク等の中間介在層を介して第 1 のポジ型レジスト材料による第 1 のレジスト膜を形成するが、第 1 のレジスト膜の厚さとしては、10 ~ 1,000 nm、特に 20 ~ 500 nm であることが好ましい。このレジスト膜は、露光前に加熱 (プリベーク) を行うが、この条件としては 60 ~ 180、特に 70 ~ 150 で 10 ~ 300 秒間、特に 15 ~ 200 秒間行うことが好ましい。

【 0 1 6 1 】

次いで、露光を行う。ここで、露光は波長 140 ~ 250 nm の高エネルギー線、その中でも ArF エキシマレーザーによる 193 nm の露光が最も好ましく用いられる。露光は大気中や窒素気流中のドライ雰囲気でもよいし、水中の液浸露光であってもよい。ArF 液浸リソグラフィにおいては液浸溶媒として純水、又はアルカンなどの屈折率が 1 以

10

20

30

40

50



上で露光波長に高透明の液体が用いられる。液浸リソグラフィーでは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に、純水やその他の液体を挿入する。これによってNAが1.0以上のレンズ設計が可能となり、より微細なパターン形成が可能になる。液浸リソグラフィーはArFリソグラフィーを45nmノードまで延命させるための重要な技術である。液浸露光の場合は、レジスト膜上に残った水滴残りを除去するための露光後の純水リンス(ポストソーク)を行ってもよいし、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために、プリベーク後のレジスト膜上に保護膜を形成させてもよい。液浸リソグラフィーに用いられるレジスト保護膜としては、例えば、水に不溶でアルカリ現像液に溶解する1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する高分子化合物をベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶媒に溶解させた材料が好ましい。フォトレジスト膜形成後に、純水リンス(ポストソーク)を行うことによって膜表面からの酸発生剤などの抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス(ポストソーク)を行ってもよい。

#### 【0162】

露光における露光量は1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60~150、1~5分間、好ましくは80~120、1~3分間ポストエクスポジューベーク(PEB)する。

#### 【0163】

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

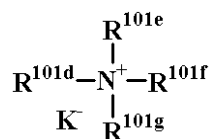
#### 【0164】

現像後のレジストパターンの硬化には波長200nm以下の光照射と場合によっては加熱による架橋が必要である。現像後の光照射は波長200nm以下の高エネルギー線、具体的には、波長193nmのArFエキシマ光、波長172nmのXe<sub>2</sub>エキシマ光、157nmのF<sub>2</sub>エキシマ光、146nmのKr<sub>2</sub>エキシマ光、126nmのAr<sub>2</sub>エキシマ光、又は電子線が好ましく、露光量は光の場合は露光量10mJ/cm<sup>2</sup>~10J/cm<sup>2</sup>の範囲である。波長200nm以下、特に193nm、172nm、157nm、146nm、122nmのエキシマレーザーや、エキシマランプの照射は、光酸発生剤からの酸の発生だけでなく、光照射による架橋反応を促進させる。更に、フォトレジスト材料としてアンモニウム塩の熱酸発生剤をフォトレジスト材料のベース樹脂100質量部に対して0.001~20質量部、好ましくは0.01~10質量部添加しておいて、加熱によって酸を発生させることもできる。この場合、酸の発生と架橋反応は同時に進行する。加熱の条件は100~300、特に130~250の温度範囲で10~300秒の範囲が好ましい。これにより、溶媒及びアルカリ現像液に不溶の架橋レジスト膜が形成される。

#### 【0165】

なお、上記アンモニウム塩の熱酸発生剤としては、下記のもの挙げられる。

#### 【化53】



(P1a-2)

(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状の

10

20

30

40

50

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 のアラルキル基又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 位の少なくとも 1 つがフッ素化されたスルホン酸、又はパーフルオロアルキルイミド酸もしくはパーフルオロアルキルメチド酸である。 $R^{101d}$ 、 $R^{101e}$ 、 $R^{101f}$ 、 $R^{101g}$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又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 のアラルキル基又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によ

10

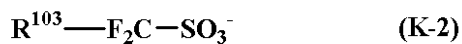
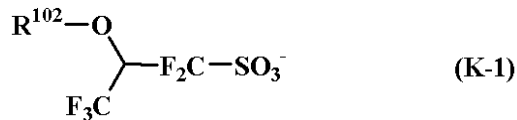
## 【0166】

$K^-$ として具体的には、トリフレート、ノナフレート等のパーフルオロアルカンスルホン酸、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸、更には下記一般式(K-1)に示される 位がフルオロ置換されたスルホネート、下記一般式(K-2)に示される 位がフルオロ置換されたスルホネートが挙げられる。

20

## 【0167】

## 【化54】



30

## 【0168】

一般式(K-1)中、 $R^{102}$ は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアシル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はアリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環を有していてもよく、又はこれらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。一般式(K-2)中、 $R^{103}$ は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

## 【0169】

なお、波長 180 nm 以下の光照射を大気中で行うと、オゾンの発生によりレジスト表面が酸化され、膜厚がかなり減少してしまう。光照射によるオゾン酸化は、基板に付着した有機物のクリーニングに用いられているので、レジスト膜もオゾンによってクリーニングされ、露光量が多いと膜が消失してしまう。そこで、波長 172 nm、157 nm、146 nm、122 nm のエキシマレーザーや、エキシマランプを照射する場合は、窒素ガスや、He ガス、アルゴンガス、Kr ガスなどの不活性ガスでパージし、酸素や水分濃度が 10 ppm 以下の雰囲気で行うことが望ましい。

40

## 【0170】

次に、この架橋レジスト膜のパターンが形成されたハードマスク等の中間介在層上にレジスト材料を塗布して第 2 のレジスト膜を形成するが、このレジスト材料としては、ポジ型、特に化学増幅ポジ型レジスト材料が好ましい。この場合のレジスト材料としては、上

50

述べた第1のレジスト材料と同様のものを使用し得るほか、公知のレジスト材料を使用することもできる。この場合、本発明のパターン形成方法は、第1のレジストパターン現像後に架橋反応を行うことを特徴とするが、第2のレジストパターンの現像後において、架橋反応は特に必要ではない。従って、第2のレジストパターンを形成するためのレジスト材料として、一般式(1)に示されるナフトールは必須ではなく、従来より公知のいずれの化学増幅ポジ型レジスト材料をも使用し得る。

【0171】

この第2のレジスト膜については、常法に従って、露光、現像を行い、第2のレジスト膜のパターンを上記架橋レジスト膜パターンのスペース部分に形成し、パターン間の距離を半減することが好ましい。なお、第2のレジスト膜の膜厚、露光、現像等の条件としては、上述した条件と同様とすることができる。

10

【0172】

次いで、これら架橋レジスト膜及び第2のレジスト膜をマスクとしてハードマスク等の中間介在層をエッチングし、更に被加工基板のエッチングを行う。この場合、ハードマスク等の中間介在層のエッチングは、フロン系、ハロゲン系のガスを用いてドライエッチングすることによって行うことができ、被加工基板のエッチングは、ハードマスクとのエッチング選択比をとるためのエッチングガス及び条件を適宜選択することができる。次いで、架橋レジスト膜、第2のレジスト膜を除去するが、これらの除去は、ハードマスク等の中間介在層のエッチング後に行ってもよい。なお、架橋レジスト膜の除去は、酸素、ラジカルなどのドライエッチングによって行うことができ、第2のレジスト膜の除去は上記と同様に、あるいはアミン系、又は硫酸/過酸化水素水、又は有機溶媒などの剥離液によって行うことができる。

20

【実施例】

【0173】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例等に制限されるものではない。なお、重量平均分子量(Mw)はGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量を示す。

【0174】

[合成例]

レジスト材料に添加される高分子化合物として、各々のモノマーを組み合わせ、テトラヒドロフラン溶媒下で共重合反応を行い、メタノールに晶出し、更にヘキサンで洗浄を繰り返した後に単離、乾燥して、以下に示す組成の高分子化合物(ポリマー1~14及び比較ポリマー1)を得た。得られた高分子化合物の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量及び分散度はゲルパーミエーションクロマトグラフにより確認した。

30

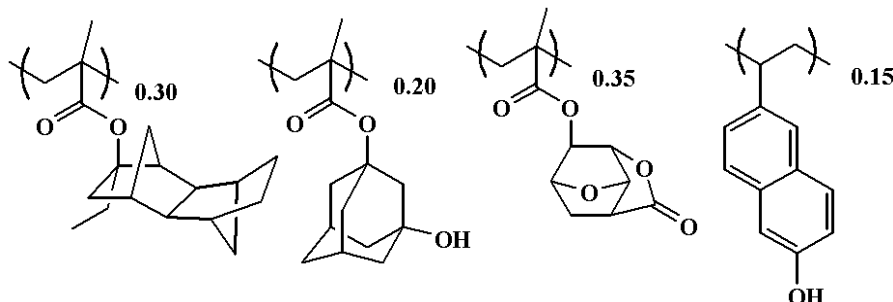
【0175】

ポリマー1

分子量(Mw) = 8,300

分散度(Mw/Mn) = 1.76

【化55】



ポリマー1

40

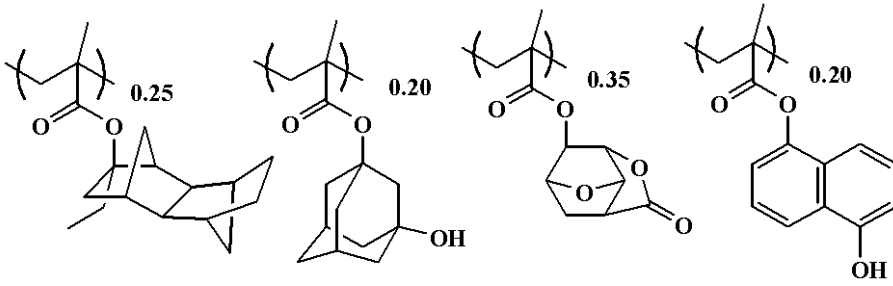
【0176】

ポリマー2

50

分子量 ( Mw ) = 8 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 7 7

【化 5 6】



ポリマー 2

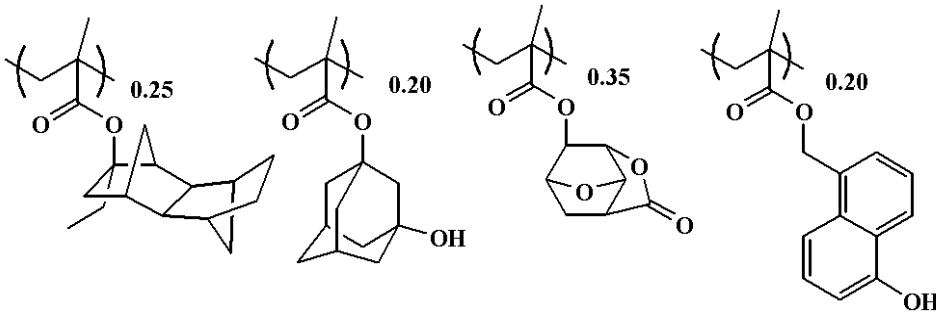
10

【 0 1 7 7】

ポリマー 3

分子量 ( Mw ) = 7 , 6 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 8 0

【化 5 7】



ポリマー 3

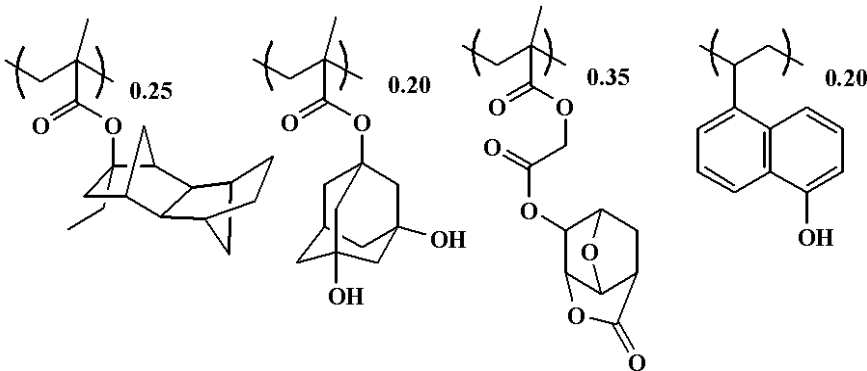
20

【 0 1 7 8】

ポリマー 4

分子量 ( Mw ) = 9 , 1 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 7 2

【化 5 8】



ポリマー 4

30

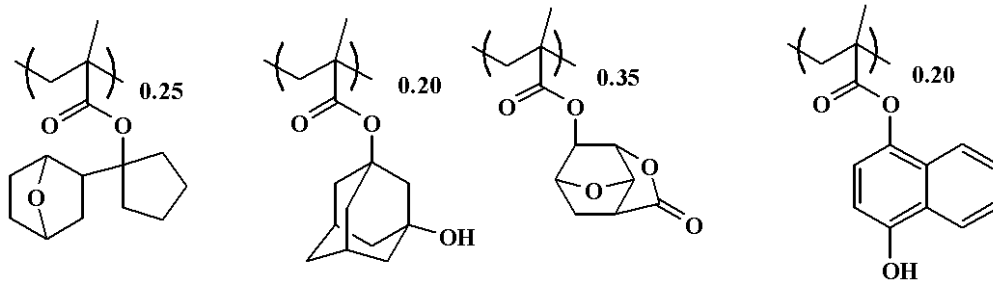
【 0 1 7 9】

ポリマー 5

分子量 ( Mw ) = 7 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 7 9

40

【化59】



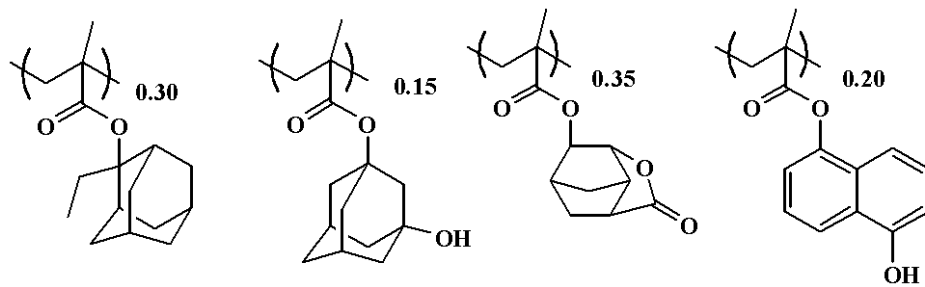
ポリマー5

【0180】

ポリマー6

分子量 (Mw) = 7,600  
 分散度 (Mw / Mn) = 1.79

【化60】



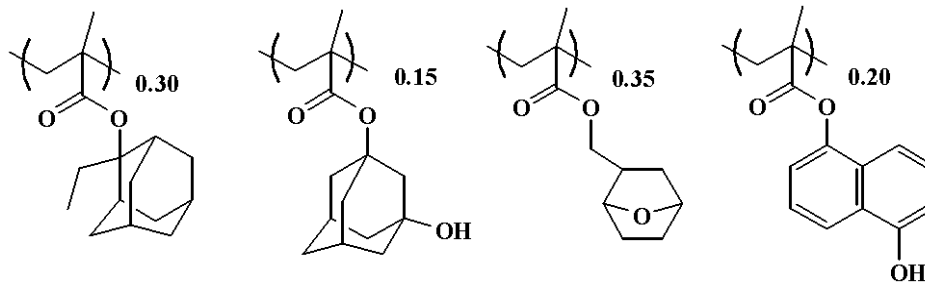
ポリマー6

【0181】

ポリマー7

分子量 (Mw) = 8,900  
 分散度 (Mw / Mn) = 1.84

【化61】



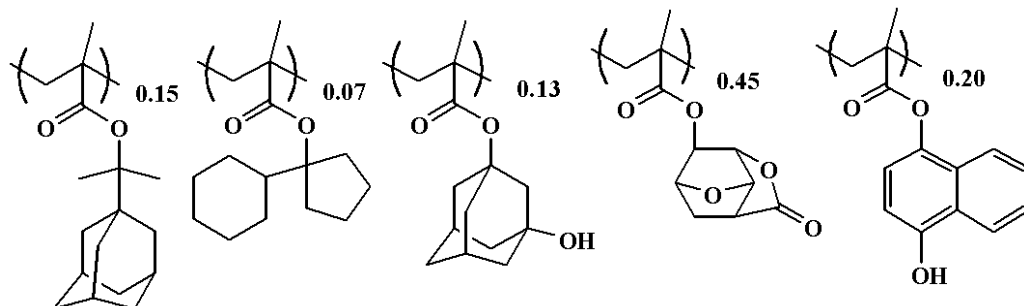
ポリマー7

【0182】

ポリマー8

分子量 (Mw) = 7,200  
 分散度 (Mw / Mn) = 1.75

【化62】



ポリマー8

【0183】

10

20

30

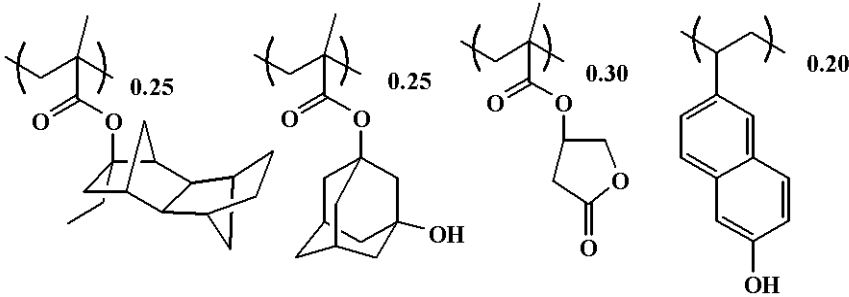
40

50

ポリマー 9

分子量 (Mw) = 8,100  
分散度 (Mw / Mn) = 1.68

【化63】



ポリマー 9

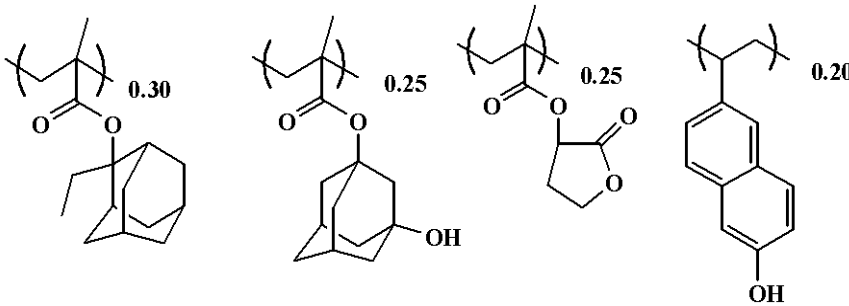
10

【0184】

ポリマー 10

分子量 (Mw) = 9,100  
分散度 (Mw / Mn) = 1.79

【化64】



ポリマー 10

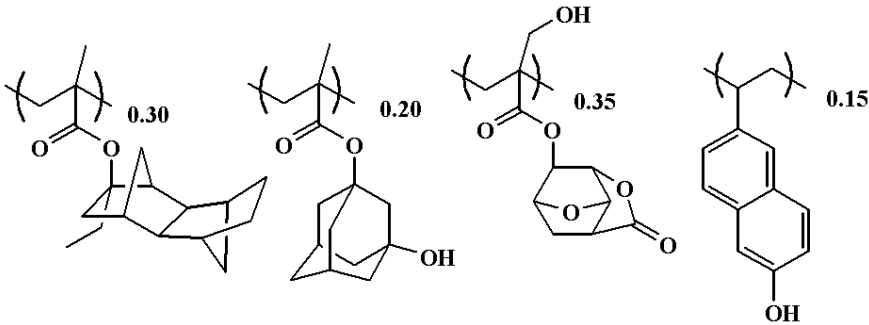
20

【0185】

ポリマー 11

分子量 (Mw) = 8,300  
分散度 (Mw / Mn) = 1.74

【化65】



ポリマー 11

30

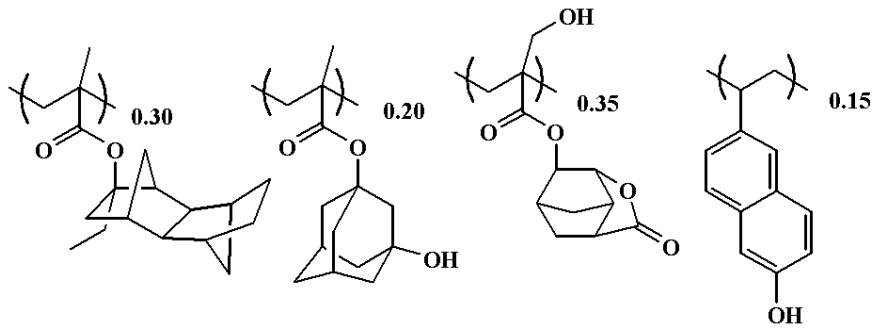
【0186】

ポリマー 12

分子量 (Mw) = 8,500  
分散度 (Mw / Mn) = 1.92

40

【化66】



ポリマー12

10

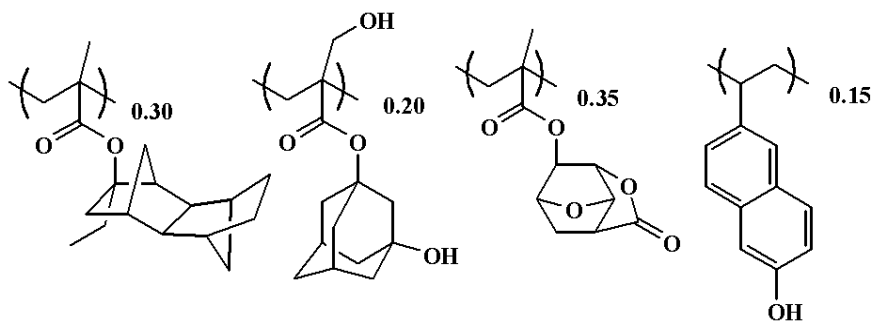
【0187】

ポリマー13

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.74

【化67】



ポリマー13

20

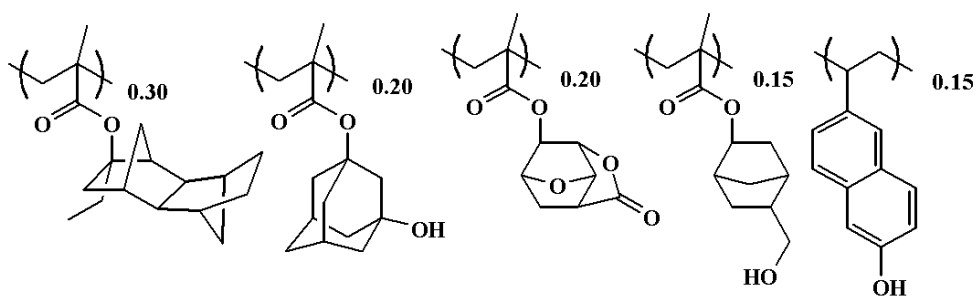
【0188】

ポリマー14

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.74

【化68】



ポリマー14

30

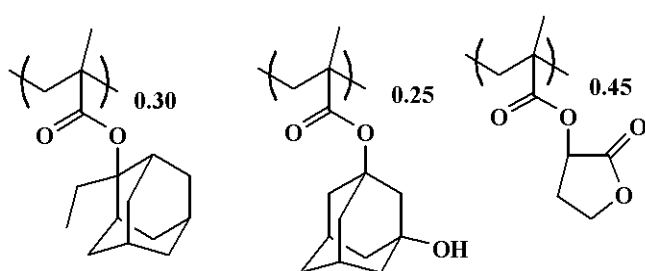
【0189】

比較ポリマー1

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.86

【化69】



比較ポリマー1

40

50

## 【 0 1 9 0 】

[ 実施例 1 ~ 2 8、比較例 1 ~ 3 ]

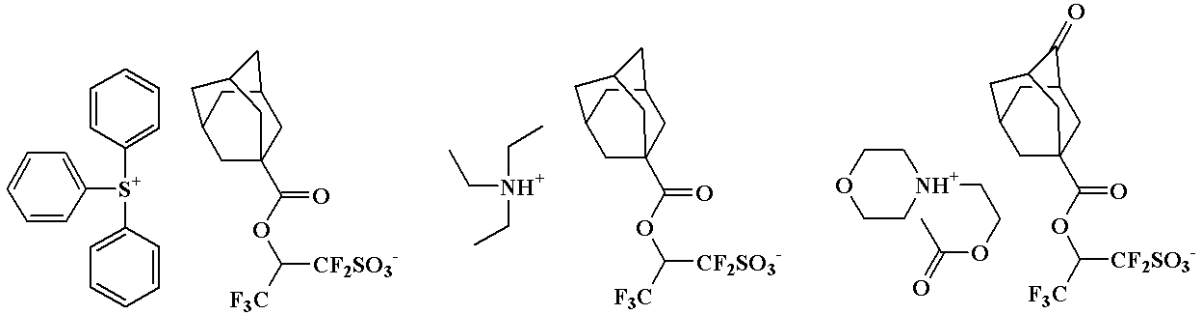
## ポリマーの光照射による架橋性の評価

上記で合成した高分子化合物（ポリマー 1 ~ 1 4 及び比較ポリマー 1）の光照射による架橋性を調べるために、下記表 1 に示す組成で、各ポリマー、酸発生剤、溶剤を混合し、 $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン（登録商標）フィルターで濾過した溶液を調製した。

表 1 中の各組成は次の通りである。

酸発生剤：PAG（光酸発生剤）1、TAG（熱酸発生剤）1、2（下記構造式参照）

## 【化 7 0】



PAG 1

TAG 1

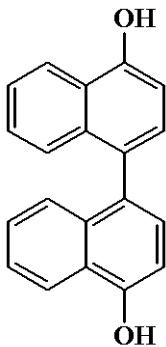
TAG 2

10

20

溶解制御剤：DRR（下記構造式参照）

## 【化 7 1】



DRR

30

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

CyH（シクロヘキサノン）

## 【 0 1 9 1 】

8 インチシリコン基板に各ポリマー溶液を塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークし、膜厚光学式膜厚計の測定で膜厚が  $200 \text{ nm}$  になるようにした。

40

実施例 1 ~ 1 0 は  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした後に波長  $172 \text{ nm}$ 、放射照度  $10 \text{ mW}$  の  $\text{Xe}_2$  エキシマランプで  $300 \text{ mJ/cm}^2$  の光を照射した。実施例 1 2 ~ 2 1 は波長  $172 \text{ nm}$ 、放射照度  $10 \text{ mW}$  の  $\text{Xe}_2$  エキシマランプで  $100 \text{ mJ/cm}^2$  の光を照射した後に  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした。実施例 1 1 は  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした後に波長  $146 \text{ nm}$ 、放射照度  $2 \text{ mW}$  の  $\text{Kr}_2$  エキシマランプで  $300 \text{ mJ/cm}^2$  の光を照射した。実施例 2 2 ~ 2 8 は  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした後、波長  $172 \text{ nm}$ 、放射照度  $10 \text{ mW}$  の  $\text{Xe}_2$  エキシマランプで  $50 \text{ mJ/cm}^2$  の光を照射した後に  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした。

比較例 1 は光を照射しない場合、比較例 2 は  $180^\circ\text{C}$  で 60 秒間バークした後に  $10 \text{ m}$

50



WのXe<sub>2</sub>エキシマランプで300 mJ / cm<sup>2</sup>の光を照射した。比較例3は10 mWのXe<sub>2</sub>エキシマランプで100 mJ / cm<sup>2</sup>照射した後に180 で60秒間ベークした。

【0192】

溶媒処理による減膜では、膜上にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とシクロヘキサノン(CyH)70:30質量比の混合溶媒を20秒間ディスペンスし、2,000 rpmで30秒間スピンドライ、100 で60秒間乾燥した後に膜厚を測定し、溶媒ディスペンス前の膜厚との差を求めた。現像による減膜では2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間パドル現像を行い、現像前の膜厚との差を求めた。

結果を表1に示す。

【0193】

【表 1】

	ポリマー (質量部)	溶解制御剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	溶媒処理後による 減膜 (nm)	現像による 減膜 (nm)
実施例 1	ポリマー1 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	0.5	0
実施例 2	ポリマー2 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	0.8	0
実施例 3	ポリマー3 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	1.2	0
実施例 4	ポリマー4 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	1.0	0
実施例 5	ポリマー5 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	1.5	0.6
実施例 6	ポリマー6 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	2.0	0
実施例 7	ポリマー7 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	0.5	0
実施例 8	ポリマー8 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	1.5	0
実施例 9	ポリマー9 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	2.2	0
実施例 10	ポリマー10 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	1.2	0
実施例 11	ポリマー1 (100)	—	—	PGMEA(800) CyH(200)	0.1	0
実施例 12	ポリマー1 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.1
実施例 13	ポリマー2 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.2
実施例 14	ポリマー3 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 15	ポリマー4 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.2
実施例 16	ポリマー5 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 17	ポリマー7 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0
実施例 18	ポリマー8 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.6
実施例 19	ポリマー9 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	1.0
実施例 20	ポリマー10 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	1.2	0.9
実施例 21	ポリマー1 (100)	DRR(10)	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0.2	0.2
実施例 22	ポリマー1 (100)	—	PAG1(4.0) TAG1(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.1
実施例 23	ポリマー2 (100)	—	PAG1(4.0) TAG1(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 24	ポリマー3 (100)	—	PAG1(4.0) TAG2(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.5
実施例 25	ポリマー11 (100)	—	PAG1(4.0) TAG2(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 26	ポリマー12 (100)	—	PAG1(4.0) TAG2(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 27	ポリマー13 (100)	—	PAG1(4.0) TAG2(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.3
実施例 28	ポリマー14 (100)	—	PAG1(4.0) TAG2(1.0)	PGMEA(800) CyH(200)	0	0.2
比較例 1	ポリマー1 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	200	0
比較例 2	比較ポリマー1 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	200	0
比較例 3	比較ポリマー1 (100)	—	PAG1(4.0)	PGMEA(800) CyH(200)	120	200

## 【0194】

表1の結果から、波長200nm以下の光照射によって溶媒耐性、アルカリ現像液耐性が向上していることから、光照射によって架橋が進行していることが確認された。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 5 】

[ 実施例 2 9 ~ 4 8、比較例 4 ~ 9 ]

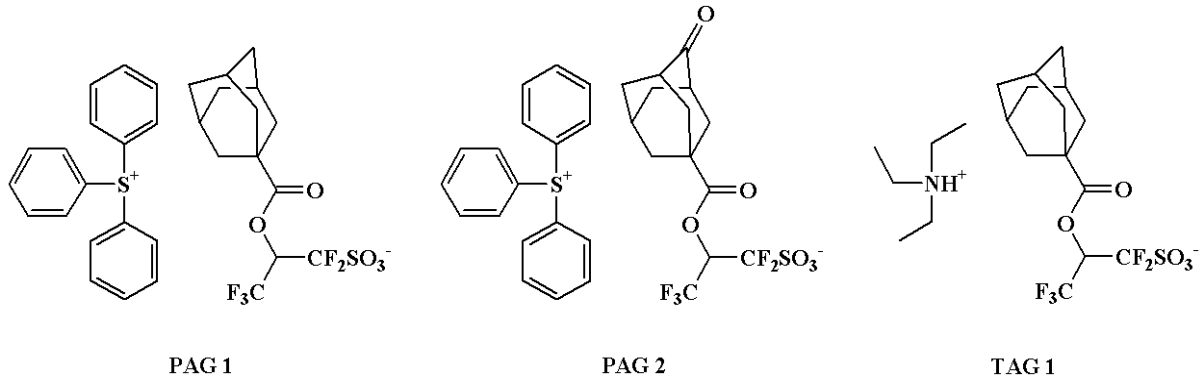
## ポジ型レジスト材料の調製

上記で合成した高分子化合物（ポリマー 1 ~ 1 4 及び比較ポリマー 1）を用いて、下記表 2 に示す組成で溶解させた溶液を 0 . 2  $\mu\text{m}$  サイズのフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

表 2 中の各組成は次の通りである。

酸発生剤：PAG 1，2、TAG 1（下記構造式参照）

## 【化 7 2】

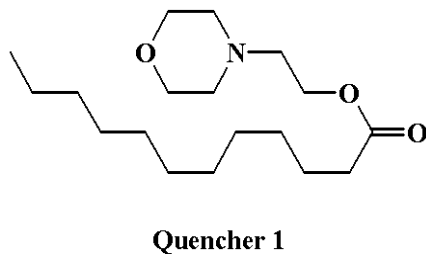


10

20

塩基性化合物：Quencher 1（下記構造式参照）

## 【化 7 3】



30

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

CyH（シクロヘキサノン）

## 【 0 1 9 6 】

## ダブルパターンング評価（ 1 ）

表 2 中に示される実施例 2 9 ~ 4 4、比較例 4，5 で調製したレジスト材料を、シリコンウエハーに ARC - 2 9 A（日産化学工業（株）製）を 8 0 nm の膜厚で成膜した基板上にスピコーティングし、ホットプレートを用いて 1 1 0  $^{\circ}\text{C}$  で 6 0 秒間バークし、レジスト膜の厚みを 1 2 0 nm にした。

これを ArF エキシマレーザースキャナー（（株）ニコン製、NSR - S 3 0 7 E，NA 0 . 8 5、0 . 9 3、通常照明、6 % ハーフトーン位相シフトマスク）を用いて露光し、露光後、直ちに 1 0 0  $^{\circ}\text{C}$  で 6 0 秒間バークし、2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で 3 0 秒間現像を行って、寸法が 7 0 nm でピッチが 3 5 0 nm のポジ型の孤立パターン（第 1 のパターン）を得た。

40

実施例 2 9 ~ 3 9、4 1 ~ 4 4 では、波長 1 7 2 nm の Xe<sub>2</sub> エキシマランプ（1 0 0 mJ / cm<sup>2</sup> 又は 5 0 0 mJ / cm<sup>2</sup>）を用いて露光後、1 8 0  $^{\circ}\text{C}$  で 6 0 秒間バークを行った。実施例 4 0 では、1 8 0  $^{\circ}\text{C}$  で 6 0 秒間バークの後、波長 1 7 2 nm の Xe<sub>2</sub> エキシマランプ（5 0 0 mJ / cm<sup>2</sup>）を用いて露光を行った。

比較例 4 は光を照射しない場合、比較例 5 は波長 1 7 2 nm の Xe<sub>2</sub> エキシマランプ（1 0 0 mJ / cm<sup>2</sup>）を用いて露光を行った後、1 8 0  $^{\circ}\text{C}$  で 6 0 秒間バークを行った。

次いで、第 1 のパターン上に同じレジスト材料を 1 2 0 nm の膜厚になるように塗布し

50

、ベークを行ったウエハーを用意した。このウエハーを用いてラインパターンの位置をウエハー上で170nmずらしたパターンのマスクを用いて第1のパターンと同じようにArFエキシマレーザーキャナーで露光、PEB、現像を行い、第1のパターンの寸法を測定した。

結果を表2に示す。

【0197】

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	照射光波長、 照射量	第2のパターン 形成後 第1のパターン 寸法
実施例 29	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	61nm
実施例 30	ポリマー2 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	63nm
実施例 31	ポリマー3 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	60nm
実施例 32	ポリマー4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	72nm
実施例 33	ポリマー5 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	65nm
実施例 34	ポリマー6 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	58nm
実施例 35	ポリマー7 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	57nm
実施例 36	ポリマー8 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	58nm
実施例 37	ポリマー9 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	52nm
実施例 38	ポリマー10 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	56nm
実施例 39	ポリマー2 (100)	PAG2 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	64nm
実施例 40	ポリマー2 (100)	PAG1 (14.0) TAG1 (1.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 500mJ/cm <sup>2</sup>	64nm
実施例 41	ポリマー11 (100)	PAG1 (14.0) TAG1 (1.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 500mJ/cm <sup>2</sup>	64nm
実施例 42	ポリマー12 (100)	PAG1 (14.0) TAG1 (1.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 500mJ/cm <sup>2</sup>	65nm
実施例 43	ポリマー13 (100)	PAG1 (14.0) TAG1 (1.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 500mJ/cm <sup>2</sup>	66nm
実施例 44	ポリマー14 (100)	PAG1 (14.0) TAG1 (1.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 500mJ/cm <sup>2</sup>	68nm
比較例 4	ポリマー2 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	—	パターン消失
比較例 5	比較ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	22nm

10

20

30

40

## 【0198】

## ダブルパターンング評価(2)

表3中に示される実施例45, 46、比較例6, 7で調製したレジスト材料を、シリコンウエハーにARC-29A(日産化学工業(株)製)を80nmの膜厚で成膜した基板上にスピコートし、ホットプレートを用いて100で60秒間バークし、レジ

50

スト膜の厚みを100nmにした。その上に表4に示される組成の保護膜(TC1)を塗布し、90で60秒間ベークして保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30、0.98/0.78、20度ダイポール照明通常照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてs偏光照明でX方向40nmラインアンドスペースパターンを露光し、露光後、直ちに100で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースの第1パターンを得た。

第1パターンに表3に示す条件で紫外線を照射し、照射後200で60秒間ベークした。

次に、第1パターン上に同じレジストと同じ保護膜を同じ条件で塗布、ベークし、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30、0.98/0.78、20度ダイポール照明通常照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてs偏光照明でY方向40nmラインアンドスペースパターンを露光し、露光後、直ちに100で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースの第2パターンを得た。第1パターンと、直交する2パターンのそれぞれのラインの幅を測長SEM((株)日立製作所製S-9380)で測定した。

結果を表3に示す。

【0199】

【表3】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	照射光波長、 照射量	第2のパターン 形成後 第1のパターン 寸法	第2のパターン 寸法
実施例 45	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	38nm	40nm
実施例 46	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	193nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	36nm	40nm
比較例 6	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	—	パターン消失	41nm
比較例 7	比較ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1,500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	10nm	41nm

【0200】

【表4】

保護膜	ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
TC1	保護膜ポリマー (100)	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)

保護膜ポリマー

分子量(Mw) = 8,800

分散度(Mw/Mn) = 1.69

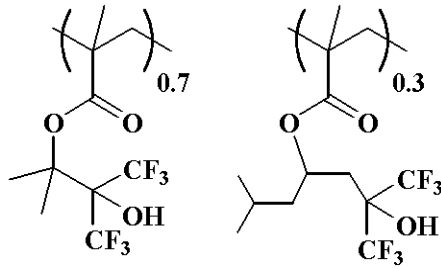
10

20

30

40

## 【化74】



保護膜ポリマー

## 【0201】

10

## ダブルパターンング評価(3)

表5中に示される実施例47, 48, 比較例8, 9で調製したレジスト材料を、シリコンウエハーにARC-29A(日産化学工業(株)製)を80nmの膜厚で成膜した基板の上にスピコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間バークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。

その上に表4に示される組成の保護膜(TC1)を塗布し、90℃で60秒間バークして保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30, 0.98/0.78, 20度ダイポール照明通常照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてs偏光照明でY方向40nmライン160nmピッチのパターンを露光し、露光後、直ちに100℃で60秒間バークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、ラインとスペースの比が1:3のライン寸法が40nmの第1パターンを得た。第1パターンに表5に示す条件で紫外線を照射し、照射後200℃で60秒間バークした。次に第1パターン上に同じレジストと同じ保護膜を同じ条件で塗布、バークし、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30, 0.98/0.78, 20度ダイポール照明通常照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いて第1パターンよりX方向に80nmずらした位置にs偏光照明でY方向40nmライン160nmピッチのパターンを露光し、露光後、直ちに100℃で60秒間バークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースの第2パターンを得た。第1パターンと、これと平行する第2パターンのそれぞれのラインの幅を測長SEM((株)日立製作所製S-9380)で測定した。

結果を表5に示す。

## 【0202】

## 【表5】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	照射光波長、 照射量	第2のパターン 形成後 第1のパターン 寸法	第2のパターン 寸法
実施例 47	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1, 500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	37nm	40nm
実施例 48	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1, 500) CyH(500)	193nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	35nm	40nm
比較例 8	ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1, 500) CyH(500)	—	パターン消失	41nm
比較例 9	比較ポリマー1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	PGMEA(1, 500) CyH(500)	172nm、 100mJ/cm <sup>2</sup>	12nm	41nm

## 【0203】

実施例29~44を使ったレジスト材料では、第1のパターンの間に第2のパターンのラインが形成されていることが確認された。比較例4では、第2のパターンは形成された

50

が、第1のパターンは第2のレジスト塗布時に溶解したためにパターンが形成されていなかった。ナフトールを有していない比較ポリマー1をベースとしたレジスト材料を用いた比較例5の場合、第1のパターンの不溶化が完全でないため、第1のパターン寸法の細りが顕著であった。

【0204】

実施例45, 46を使ったレジスト材料では、第1のパターンと直交する第2のパターンのラインが形成され、ホールパターンが形成されていることが確認された。比較例6では、第2のパターンは形成されたが、第1のパターンは第2のレジスト塗布時に溶解したためにパターンが形成されていなかった。ナフトールを有していない比較ポリマー1をベースとしたレジスト材料を用いた比較例7の場合、第1のパターンの不溶化が完全でないため、第1のパターン寸法の細りが顕著であった。

10

【0205】

実施例47, 48を使ったレジスト材料では、第1のパターンのスペース部分に第2のパターンのラインが形成されていることが確認された。比較例8では、第2のパターンは形成されたが、第1のパターンは第2のレジスト塗布時に溶解したためにパターンが形成されていなかった。ナフトールを有していない比較ポリマー1をベースとしたレジスト材料を用いた比較例9の場合、第1のパターンの不溶化が完全でないため、第1のパターン寸法の細りが顕著であった。

【0206】

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

20

【図面の簡単な説明】

【0207】

【図1】従来のダブルパターニング方法の一例を説明する断面図であり、Aは、基板上に被加工基板、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、Bは、レジスト膜を露光、現像した状態、Cは、ハードマスクをエッチングした状態、Dは、第2のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、Eは、被加工基板をエッチングした状態を示す。

【図2】従来のダブルパターニング方法の他の例を説明する断面図であり、Aは、基板上に被加工基板、第1及び第2のハードマスク、レジスト膜を形成した状態、Bは、レジスト膜を露光、現像した状態、Cは、第2のハードマスクをエッチングした状態、Dは、第1のレジスト膜を除去して第2のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、Eは、第1のハードマスクをエッチングした状態、Fは、被加工基板をエッチングした状態を示す。

30

【図3】従来のダブルパターニング方法の別の例を説明する断面図であり、Aは、基板上に被加工基板、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、Bは、レジスト膜を露光、現像した状態、Cは、ハードマスクをエッチングした状態、Dは、第1のレジスト膜を除去して第2のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、Eは、更にハードマスクをエッチングした状態、Fは、被加工基板をエッチングした状態を示す。

40

【図4】本発明のダブルパターニング方法の一例を説明する断面図であり、Aは、基板上に被加工基板、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、Bは、レジスト膜を露光、現像した状態、Cは、レジスト膜を架橋した状態、Dは、第2のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、Eは、ハードマスクをエッチングした状態、Fは、被加工基板をエッチングした状態を示す。

【図5】本発明のダブルパターニング方法の一例を説明する上空図であり、Aは、第1のパターンを形成した状態、Bは、第1のパターン形成後、第1のパターンと交わる第2のパターンをした状態を示す。

【図6】本発明のダブルパターニング方法の別の例を説明する上空図であり、Aは、第1のパターンを形成した状態、Bは、第1のパターン形成後、第1のパターンと離れた第2

50



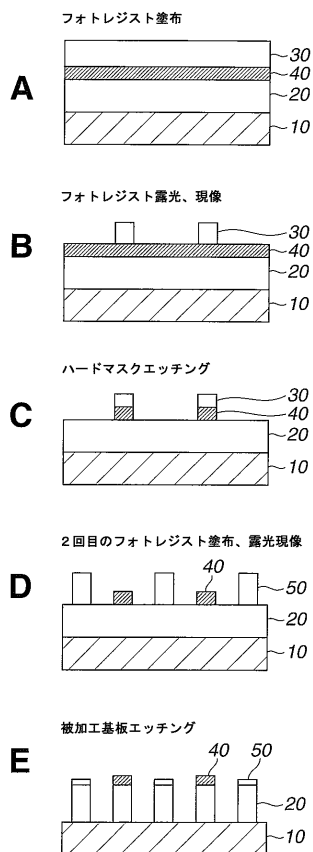
のパターンを形成した状態を示す。

【符号の説明】

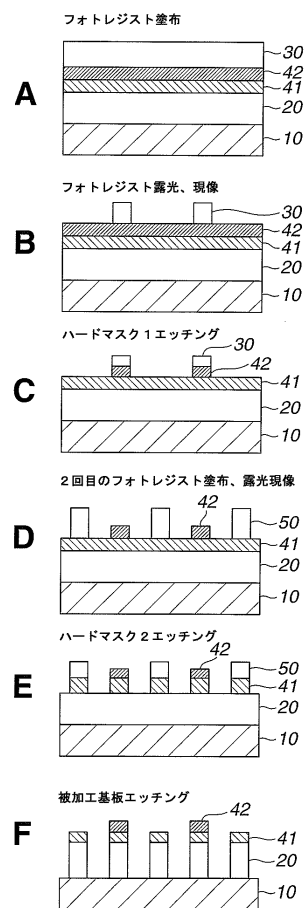
【0208】

- 10 基板
- 20 被加工基板
- 30 レジスト膜
- 30a 架橋レジスト膜
- 40 ハードマスク
- 50 第2のレジスト膜

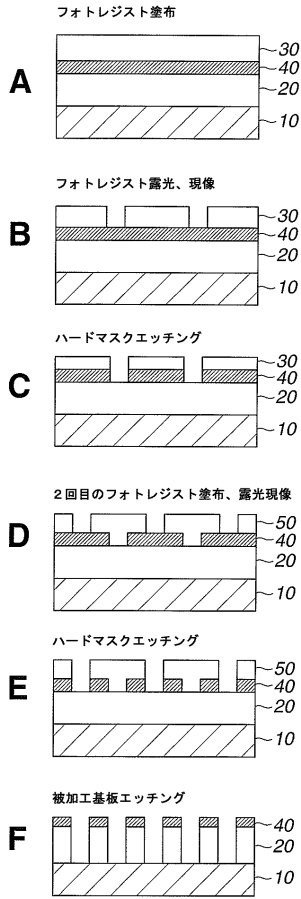
【図1】



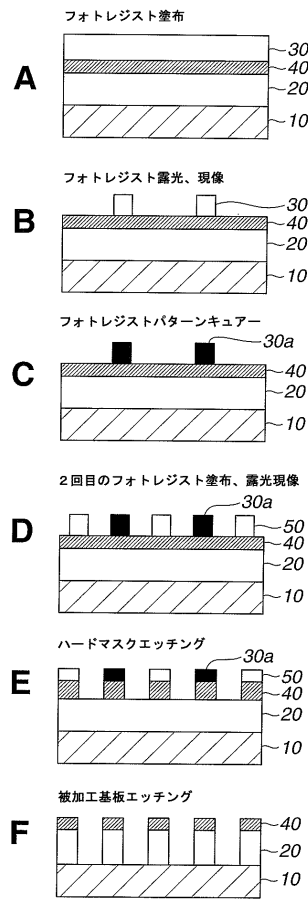
【図2】



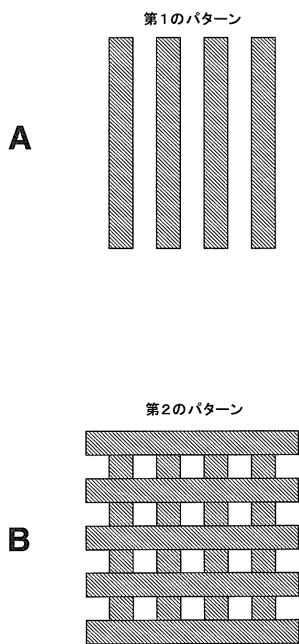
【図3】



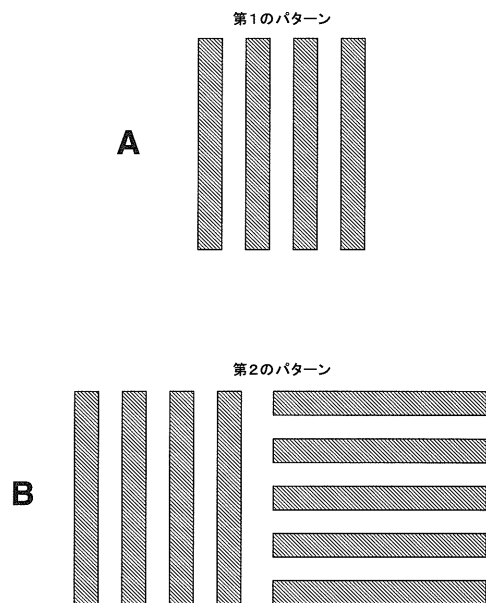
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2007-114728(JP,A)  
特開2005-197349(JP,A)  
特開2002-107933(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42