

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4235810号
(P4235810)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int. Cl.		F I
C O 8 F 220/28	(2006.01)	C O 8 F 220/28
C O 8 F 216/14	(2006.01)	C O 8 F 216/14
C O 8 F 232/08	(2006.01)	C O 8 F 232/08
G O 3 F 7/039	(2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
H O 1 L 21/027	(2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 6 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2003-363134 (P2003-363134)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年10月23日(2003.10.23)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-126558 (P2005-126558A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年5月19日(2005.5.19)	(73) 特許権者	000005821
審査請求日	平成18年4月4日(2006.4.4)		パナソニック株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(73) 特許権者	000002200
			セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成

最終頁に続く

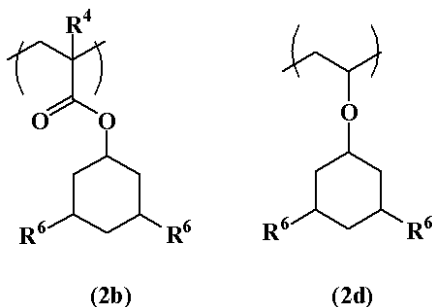
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

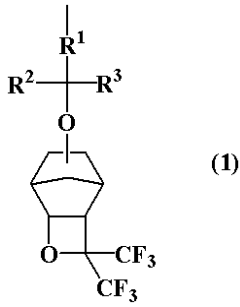
下記一般式(2b)又は(2d)で表される繰返し単位を一つ又は二つ以上有すると共に、下記式(i)~(vii)で示されるいずれかの繰返し単位を有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化1】



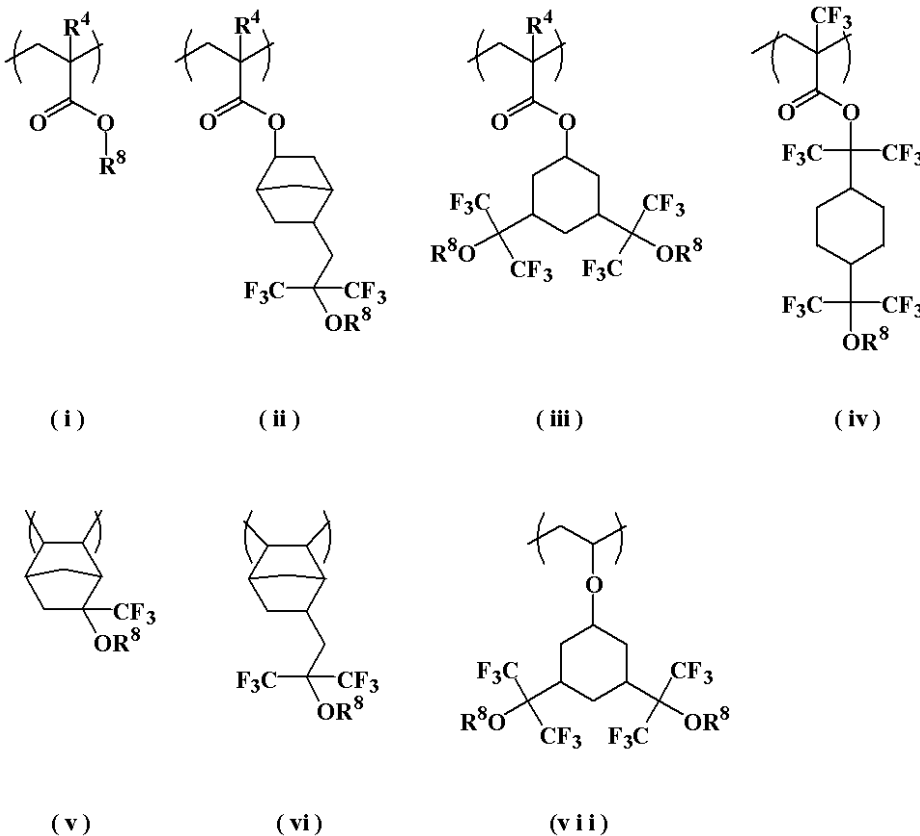
(式中、 R^4 はフッ素原子又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である。 R^6 は下記一般式(1)で表される置換基である。)

【化 2】



(式中、 R^1 は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 R^2 及び R^3 は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は一つ以上のフッ素原子を含む。)

【化 3】



(式中、 R^4 はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 R^8 は水素原子、酸不安定基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。)

【請求項 2】

(A) 請求項 1 に記載の高分子化合物、
 (B) 有機溶剤、
 (C) 酸発生剤
 を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 3】

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項 2 記載のレジスト材料。

【請求項 4】

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項 2 又は 3 記載のレジスト材料。

【請求項5】

(1) 請求項2乃至4のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
 (2) 次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、
 (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】

前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【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。

20

微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。レジスト材料の高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特許文献1, 2: 特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。

【0003】

また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.10ミクロンルール以下の検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

30

【0004】

ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を0.09μm以下にすることが期待されているが、ノボラック樹脂やポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特許文献3～6: 特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、国際公開第97/33198号パンフレット)。

【0005】

40

F₂(157nm)に関しては0.07μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルには程遠いことが判明した。

【0006】

157nm付近における透過率を向上するためには、強い吸収のあるカルボニル基や炭素-炭素間二重結合のユニットを低減化することも一つの有効な方法だが、最近の研究結果により、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入がF₂領域での透過率向上に効果があ

50

ることがわかってきた。例えば、「Polymer design for 157 nm chemically amplified resists」(非特許文献1)において、 t -トリフルオロメチルアクリル酸 *tert*-ブチルと5-(2-ヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エチル)-2-ノルボルネンとの共重合体、及び t -トリフルオロメチルアクリル酸 *tert*-ブチルと4-(2-ヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)メチルスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料は、157 nmにおけるポリマーの吸光度が3程度まで向上することが報告された。

【0007】

しかしながら、 F_2 露光により膜厚2000以上で矩形なパターンを得るためには2以下の吸光度が必要と考えられるため、上記の樹脂ではまだ透明性が不十分である。これに対し、「Synthesis of novel fluoropolymers for 157 nm photoresists by cyclo-polymerization」(非特許文献2)において、吸光度が1以下という極めて高透明な樹脂が提案された。このポリマーは高透明であるだけでなく、基板密着性や現像液との親和性にも優れるが、ドライエッチング耐性がKrFやArF用の汎用ポリマーに比べて決定的に低いことが欠点とされている。

10

【0008】

【特許文献1】特公平2-27660号公報

【特許文献2】特開昭63-27829号公報

【特許文献3】特開平9-73173号公報

【特許文献4】特開平10-10739号公報

【特許文献5】特開平9-230595号公報

【特許文献6】国際公開第97/33198号パンフレット

【特許文献7】特開2001-146505号公報

【非特許文献1】Proc. SPIE. 4345, pp. 273-284, 2001.

【非特許文献2】Proc. SPIE. 4690, pp. 76-83, 2002.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300 nm以下、特にKrF(248 nm)、ArF(193 nm)、 F_2 (157 nm)等の光源に対する透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベース樹脂として有用な新規高分子化合物、これを用いた化学増幅レジ型レジスト材料、並びにこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記課題を克服するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で表される部分構造を繰り返し単位内に含むポリマーが、樹脂の高透明性を保持しつつ、高いドライエッチング耐性、基板密着性、現像液との親和性にも優れるレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料になりうることを知見し、本発明に至ったものである。

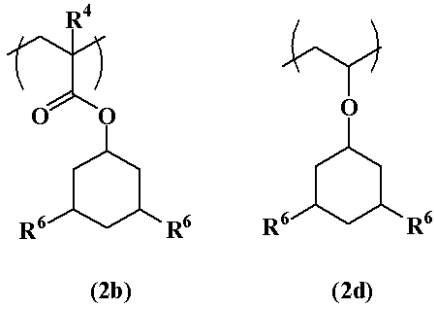
40

【0011】

即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。
請求項1:

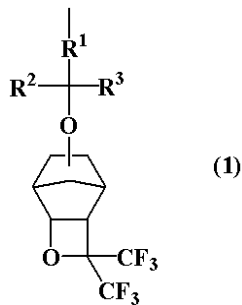
下記一般式(2b)又は(2d)で表される繰り返し単位を一つ又は二つ以上有すると共に、下記式(i)~(vii)で示されるいずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化 1】



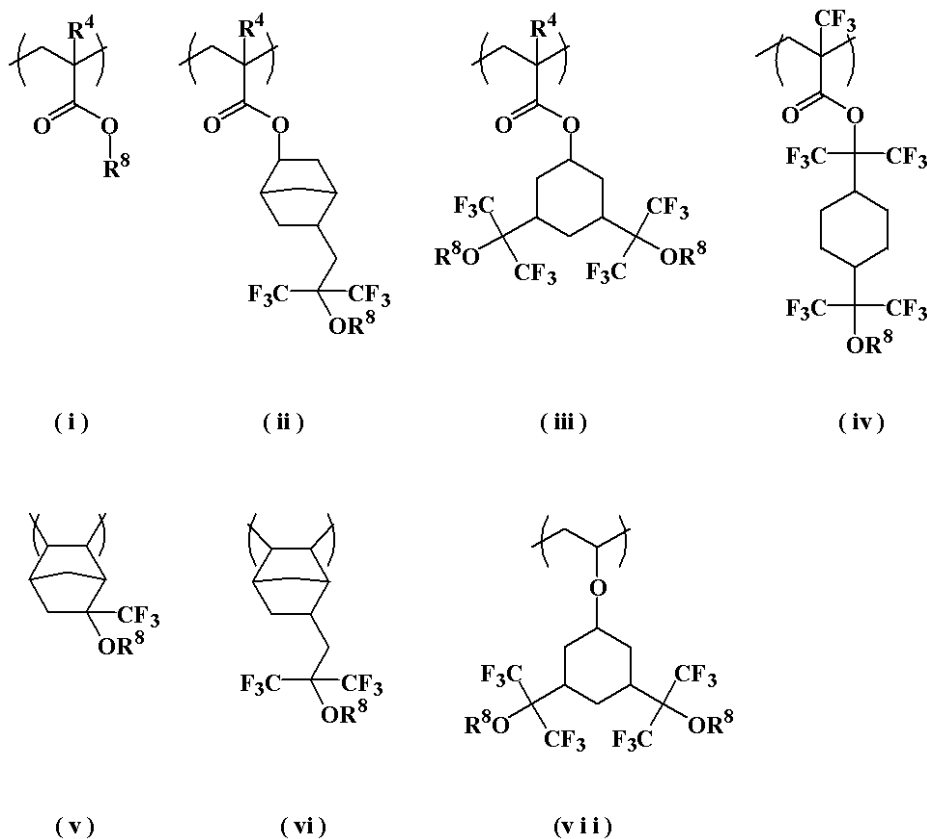
(式中、 R^4 はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基である。 R^6 は下記一般式 (1) で表される置換基である。)

【化 2】



(式中、 R^1 は単結合、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 R^2 及び R^3 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は一つ以上のフッ素原子を含む。)

【化 2 7】



10

20

30

40

50

(式中、 R^4 はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 R^8 は水素原子、酸不安定基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。)

請求項2:

(A) 請求項1に記載の高分子化合物、
 (B) 有機溶剤、
 (C) 酸発生剤
 を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項3:

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項2記載のレジスト材料。

10

請求項4:

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項2又は3記載のレジスト材料。

請求項5:

(1) 請求項2乃至4のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
 (2) 次に、加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、
 (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
 を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項6:

20

前記高エネルギー線が F_2 レーザー、 Ar_2 レーザー、又は軟X線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。

【発明の効果】

【0012】

本発明の新規な含フッ素脂環式高分子化合物は、波長200nm以下、特に波長160nm以下の放射線、例えば F_2 レーザー光に対して優れた透明性を有し、かつ樹脂の基板密着性とドライエッチング耐性に優れ、更には解像性が良好である。そして、本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下、特に200nm以下、とりわけ160nm以下の波長における感度が優れている上に、親水性の含フッ素脂環式基を樹脂中に導入することにより、樹脂の透明性、基板密着性、及び現像液親和性を損なうことなく十分なドライエッチング耐性を確保できる。更に、従来のレジスト材料に比べて露光後のアウトガスを低減化することも可能である。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特に F_2 レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

F_2 レジストの大きな問題点の一つとしてベース樹脂の透過率が挙げられる。先述の通り、カルボニル基や芳香環などの置換基を含む樹脂は F_2 領域において強い吸収があるため、 F_2 レジストに要求されている2以下の吸光度を実現することは難しい。また、樹脂中へのフッ素原子の導入により樹脂の透過率を向上させることは可能だが、透明性確保のためにフッ素含有率を高めると一般には樹脂の撥水性が高くなり、樹脂の基板密着性や現像液親和性が低下し、更には樹脂のドライエッチング耐性も低下する。

40

【0014】

また、樹脂の撥水性を抑えながらフッ素含有率を上げようとする場合、ヘキサフルオロイソプロパノール(以下、HFAと略記する)ユニットの導入が一つの解決策になるが、HFAユニットの含有率を高めると未露光部の現像液への溶解が促進され、溶解コントラストが悪くなってしまふ。未露光部の溶解を防ぐためにHFAユニットの水酸基をアルコキシメチル基などの置換基で保護すると、今度は露光後のアウトガスが顕著になるという

50

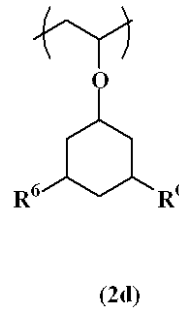
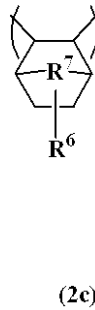
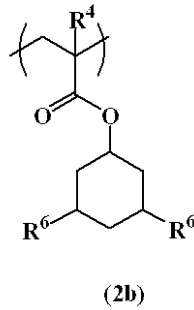
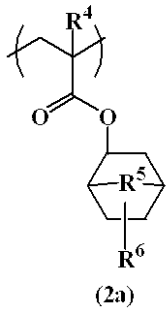
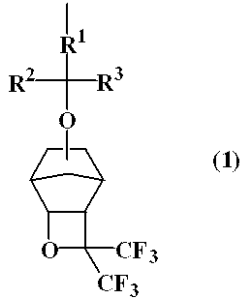
問題が新たに生じてくる。

【 0 0 1 5 】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位は、側鎖に親水性の含フッ素ユニットを含むため、基板密着性や現像液親和性を損なうことなく樹脂の透明性を向上させることができ、更には高いドライエッチング耐性なども期待できる。特に、本発明では一般式(1)で表される部分構造を下記一般式(2a)~(2d)で表される繰り返し単位中に組み込むことにより、樹脂の透明性を損なうことなく、ドライエッチング耐性、基板密着性、現像液親和性などを向上させることに成功し、更には露光後のアウトガスも低く抑えることが可能なレジスト材料が得られた。

【 0 0 1 6 】

【化3】



(式中、 R^1 は単結合、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 R^2 及び R^3 は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は一つ以上のフッ素原子を含む。 R^4 はフッ素原子又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である。 R^5 及び R^7 はメチレン基又は酸素原子である。 R^6 は上記一般式(1)で表される置換基である。)

【 0 0 1 7 】

この場合、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、2-アダマンチル基、(2-アダマンチル)メチル基等が例示でき、特に炭素数1~10のものが好ましい。

【 0 0 1 8 】

フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基としては、上記アルキル基中の一個の水素原子を脱離したものが用いられ、フッ素化されたアルキレン基はそれら

10

20

30

40

50

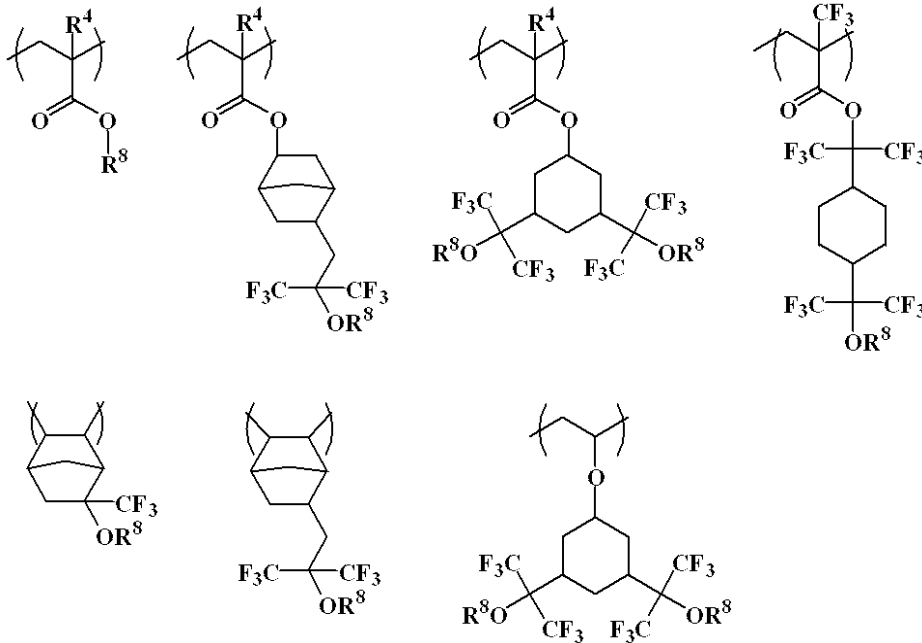
の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが用いられる。

【0020】

本発明の高分子化合物はレジスト材料の溶解コントラストやドライエッチング耐性、樹脂の基板密着性や透明性などの諸性能を向上させる点から、上記一般式(1)で表される部分構造を含む繰り返し単位もしくは上記一般式(2a)~(2d)で表される繰り返し単位以外に下記のような単位(以下、これらを総称してU2ユニットという)を導入することができる。

【0021】

【化4】



10

20

(式中、 R^4 はフッ素原子又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である。 R^8 は水素原子、酸不安定基、密着性基、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。)

30

【0022】

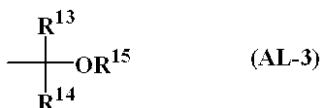
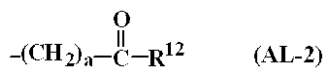
ここで、 R^8 で表される酸不安定基について説明する。酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(AL-1)~(AL-3)で示される基であることが望ましい。下記一般式(AL-1)~(AL-3)で表される酸不安定基は環状構造を有する方がエッチング耐性向上効果が高く、単環構造でもよいが、有橋環式構造であれば更にエッチング耐性を向上させることができる。また、一般に環式構造を含む酸不安定基は脱離反応性が高く、コントラストあるいは溶解特性の値を向上させることができる。

【0023】

【化5】



40



50

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は同一又は異種の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよく、有橋環式炭化水素基であってもよい。又は R^9 と R^{10} 、 R^9 と R^{11} 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して、これらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20、特に5～15の環を形成してもよい。 R^{12} 及び R^{15} 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、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^{13} 及び R^{14} 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、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^{13} と R^{14} 、 R^{13} と R^{15} 、 R^{14} と R^{15} 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5～15の環を形成してもよい。 a は0～6の整数である。)

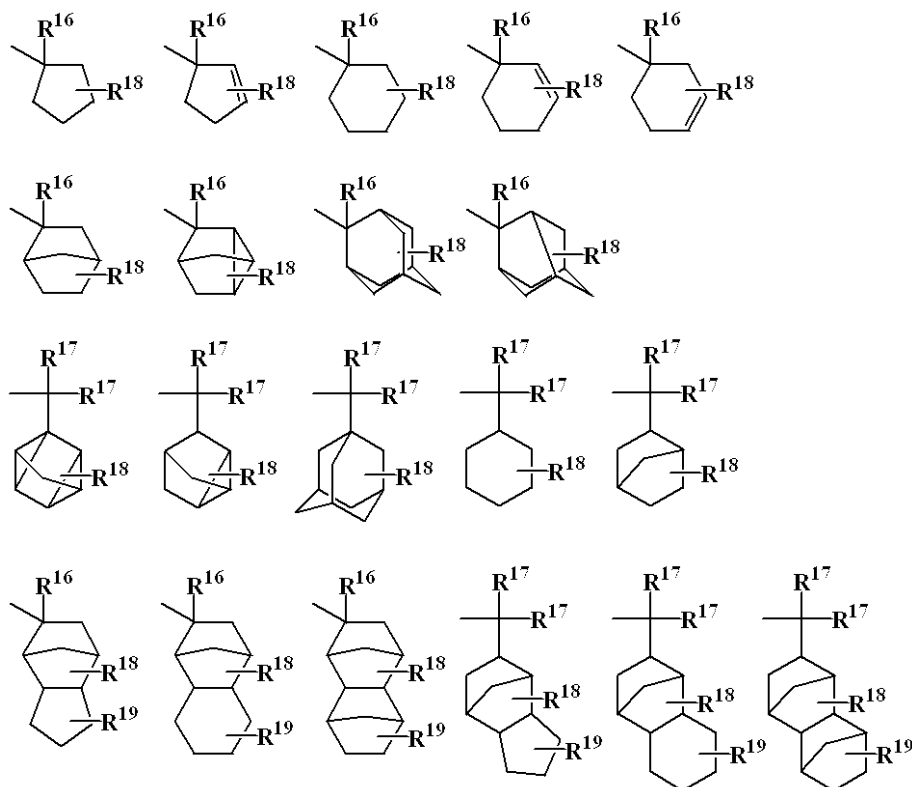
10

【0024】

上記一般式(AL-1)において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メンチル基等が挙げられる。更に、上記一般式(AL-1)に示される酸不安定基の具体例として、下記に示す置換基を挙げることができる。

【0025】

【化6】



20

30

40

(式中、 R^{16} 及び R^{17} は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20、特に1～10のアルキル基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は水素原子、又は炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよい。)

【0026】

R^{16} 及び R^{17} の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。また、 R^{18} 及び R^{19} の具体例としては、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基等が挙げられ、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキ

50

シル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。なお、R¹⁸及びR¹⁹が酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含む場合、例えば、-OH、-OR²⁰、-O-、-S-、-S(=O)-、-NH₂、-NHR²⁰、-N(R²⁰)₂、-NH-、-NR²⁰-等の形で含有することができる（R²⁰は炭素数1～5のアルキル基を示す。）。

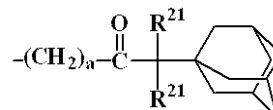
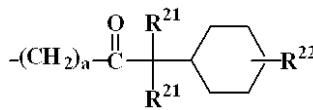
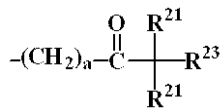
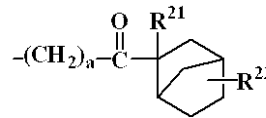
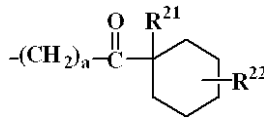
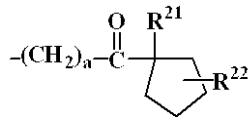
【0027】

上記一般式(AL-2)の酸不安定基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等の他、下記の置換基が例示できる。

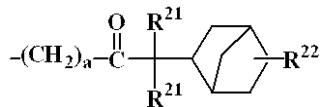
10

【0028】

【化7】



20



(式中、R²¹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、又は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基を示す。R²²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。R²³は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基を示す。aは0～6の整数である。)

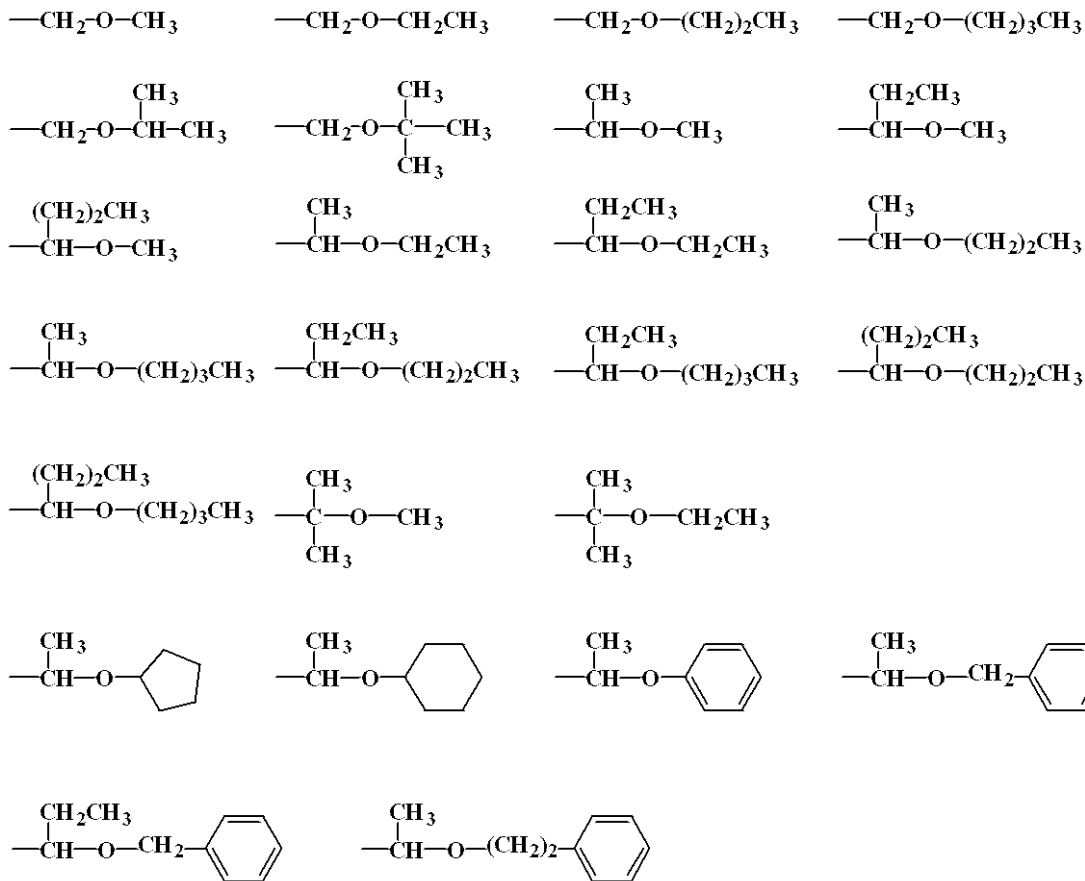
30

【0029】

上記一般式(AL-3)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0030】

【化 8】



10

20

【0031】

また、上記一般式 (AL-3) で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

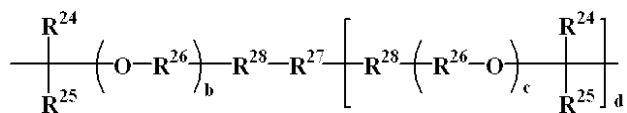
【0032】

更に、上記一般式 (AL-3) で表される酸不安定基のうち、下記一般式で例示されるように、ベース樹脂が分子内又は分子間架橋される構造のものも用いることもできる。

30

【0033】

【化 9】



(式中、 R^{24} 及び R^{25} 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。 R^{24} 及び R^{25} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{24} 及び R^{25} は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{26} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{27} は、 $(d+1)$ 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す。これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 R^{28} は —CO—O— 、 —NHCO—O— 、又は —NHCONH— を示す。 b 及び c は0~10の整数である。 d は1~7の整数である。)

40

【0034】

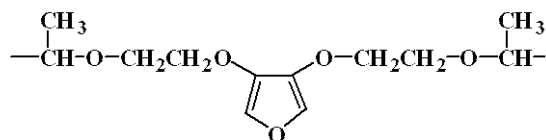
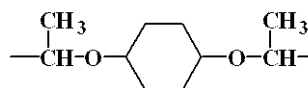
上記架橋式酸不安定基において、 R^{27} は好ましくは2~4価の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素数6~30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、ま

50

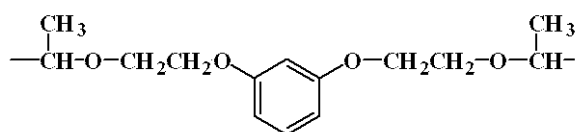
たその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。b及びcは好ましくは0～5の整数、dは好ましくは1～3の整数である。架橋式アセタール基の好適な例としては、下記の基が例示できる。

【0035】

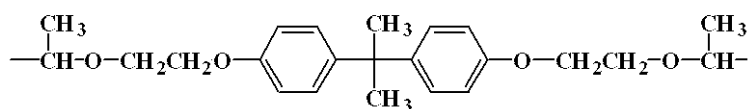
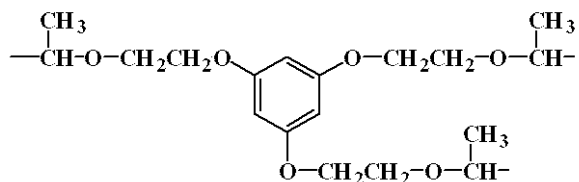
【化10】



10



20



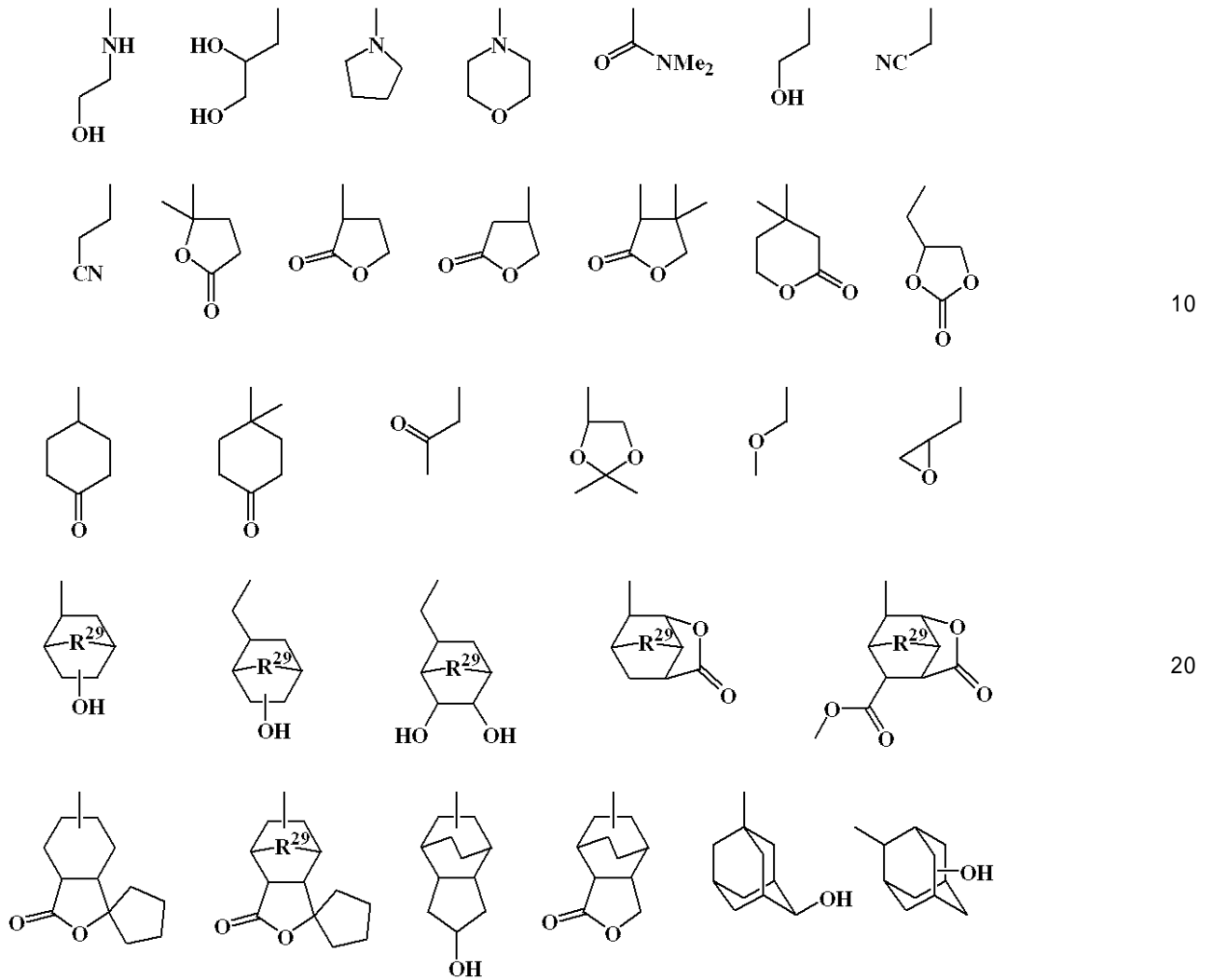
30

【0036】

次に、R⁸で表される密着性基について説明する。密着性基としては種々選定されるが、特に下記一般式で示される基等であることが好ましい。

【0037】

【化 1 1】



10

20

30

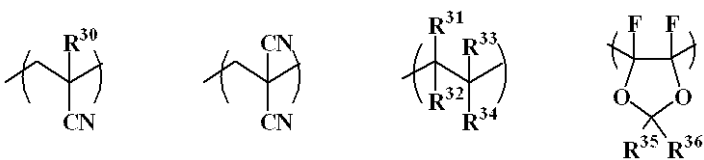
(式中、 R^{29} はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり、Meはメチル基を示す。)

【0038】

本発明の高分子化合物では、樹脂の透明性の向上のため、更に下記のような単位を導入することができる。

【0039】

【化 1 2】



40

(式中、 $R^{30} \sim R^{34}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基であり、 $R^{30} \sim R^{34}$ のうち少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 R^{35} 及び R^{36} は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。)

【0040】

本発明の高分子化合物において、一般式(1)で表される部分構造を有するユニットもしくは一般式(2a)～(2d)で表されるユニットをU1、溶解コントラストなどの性能改善ユニットをU2、それ以外のユニットの単位をU3とする場合、 $U1 + U2 + U3 = 1$ であり、

50

$0 < U_1 \leq 0.8$ 、より好ましくは、 $0.1 \leq U_1 \leq 0.6$ 、
 $0 < U_2 \leq 0.8$ 、より好ましくは、 $0.1 \leq U_2 \leq 0.6$ 、
 $0 \leq U_3 \leq 0.5$ 、より好ましくは、 $0 \leq U_3 \leq 0.3$

であることが好ましい。

【0041】

本発明の高分子化合物を合成する場合は、上記一般式(1)で表される部分構造を有するユニットに対応するモノマー乃至は一般式(2a)~(2d)で表されるユニットに対応するモノマー、溶解コントラストなどの性能改善ユニットに対応するモノマーなどを溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。

【0042】

重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。ポリマー(I)及びポリマー(II)の合成反応においては、いずれについても2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略記)等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合が用いられ、反応はその常法に従って行うことができる。

【0043】

ラジカル重合反応を行う際の開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過氧化物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5質量%、特に0.01~2質量%が採用される。

【0044】

重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0045】

重合反応の反応温度は、重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0046】

このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0047】

上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~500,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。この場合、重量平均分子量はGPCを用いて測定されたポリスチレンの重量平均分子量換算値として得られた値である。

【0048】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レ

10

20

30

40

50

ジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0049】

本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

- (A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

を含有する。この場合、これらレジスト材料に、更に

- (D) 塩基性化合物、
- (E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0050】

本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0051】

また、フッ素化された有機溶剤も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロエタノール、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロピルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサンジオン、2,2

10

20

30

40

50

、 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペンタノール、 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロ - 1 - デカノール、 パーフルオロ (2, 5 - ジメチル - 3, 6 - ジオキサニオニック) 酸メチルエステル、 2 H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサノナン、 1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロノナン - 1, 2 - ジオール、 1 H, 1 H, 9 H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、 1 H, 1 H - パーフルオロオクタノール、 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール、 2 H - パーフルオロ - 5, 8, 11, 14 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオキサオクタデカン、 パーフルオロトリブチルアミン、 パーフルオロトリヘキシルアミン、 パーフルオロ - 2, 5, 8 - トリメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオキサオクタデカン、 パーフルオロ - 2, 5, 8 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、 パーフルオロトリペンチルアミン、 パーフルオロトリイソプロピルアミン、 1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロウンデカン - 1, 2 - ジオール、 トリフルオロブタノール、 1, 1, 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2, 4 - ヘキサンジオン、 1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、 3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、 1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、 パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、 パーフルオロデカリン、 パーフルオロ (1, 2 - ジメチルシクロヘキサン)、 パーフルオロ (1, 3 - ジメチルシクロヘキサン)、 プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、 プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、 トリフルオロメチル酢酸ブチル、 3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、 パーフルオロシクロヘキサン、 プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、 トリフルオロ酢酸ブチル、 1, 1, 1 - トリフルオロ - 5, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサンジオン等が例示できる。

【 0 0 5 2 】

これらの溶媒は 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して使用することもできるが、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 - プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【 0 0 5 3 】

上記溶剤の使用量は、ベース樹脂 100 部 (質量部、以下同じ) に対し 300 ~ 10,000 部、特に 500 ~ 5,000 部が好ましい。

【 0 0 5 4 】

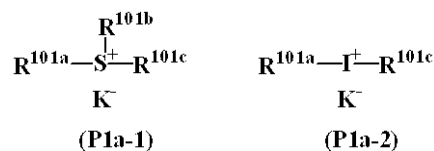
(C) 成分の酸発生剤としては、

- i . 下記一般式 (P 1 a - 1)、 (P 1 a - 2) 又は (P 1 b) のオニウム塩、
- ii . 下記一般式 (P 2) のジアゾメタン誘導体、
- iii . 下記一般式 (P 3) のグリオキシム誘導体、
- iv . 下記一般式 (P 4) のビススルホン誘導体、
- v . 下記一般式 (P 5) の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi . - ケツスルホン酸誘導体、
- vii . ジスルホン誘導体、
- viii . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- ix . スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】



10

20

30

40

50

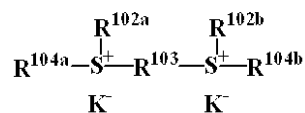
(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

【0056】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*tert*-ブトキシフェニル基、*m-tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリ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等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、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、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0057】

【化14】



(P1b)

(式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

【0058】

上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基

10

20

30

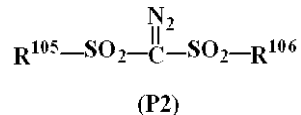
40

50

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

【0059】

【化15】



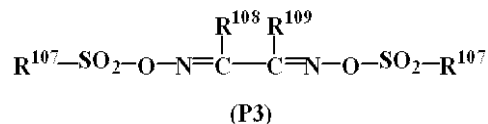
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0060】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0061】

【化16】



(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0062】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

10

20

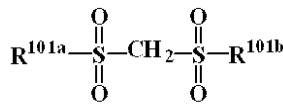
30

40

50

【 0 0 6 3 】

【 化 1 7 】

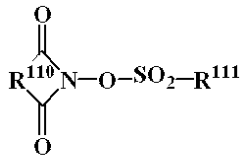


(P4)

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。)

【 0 0 6 4 】

【 化 1 8 】



(P5)

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

【 0 0 6 5 】

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

【 0 0 6 6 】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよい

10

20

30

40

50

フェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0067】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,

10

20

30

40

50

トラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

10

【0068】

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

20

【0069】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0070】

(D)成分の塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基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。

30

【0071】

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

【0072】

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

40

50

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 - s e c - 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。

【 0 0 7 3 】

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、フェレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - 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、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、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、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【 0 0 7 4 】

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

10

20

30

40

50

化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2 , 4 - キノリンジオール、3 - インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2 , 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル) ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル) フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

10

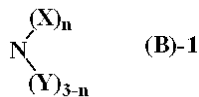
【 0 0 7 5 】

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

【 0 0 7 6 】

20

【 化 1 9 】

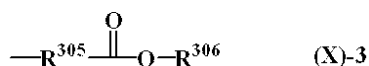
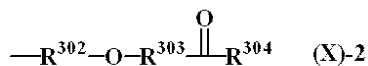
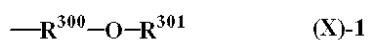


(式中、n は 1、2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。)

【 0 0 7 7 】

30

【 化 2 0 】



【 0 0 7 8 】

ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵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、R³⁰¹、R³⁰⁴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。R³⁰³は単結合、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

40

【 0 0 7 9 】

上記一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス (2 - メトキシメトキシエチル) アミン、トリス { 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (2 - メトキシエトキシメトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (1 - メトキシエトキシ) エチル } アミン、トリス { 2 - (1 - エトキシエト

50

キシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エココサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(

10

20

30

40

50

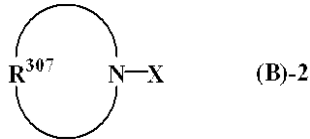
メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 γ -(ジエチルアミノ)- γ -バレロラク톤を例示できるが、これらに制限されない。

【0080】

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

【0081】

【化21】



(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0082】

上記式(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、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-(tert-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、 γ -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラク톤、 γ -ピペリジノ- γ -ブチロラク톤、 γ -モルホリノ- γ -バレロラク톤、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0083】

更に、下記一般式(B)-3~(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0084】

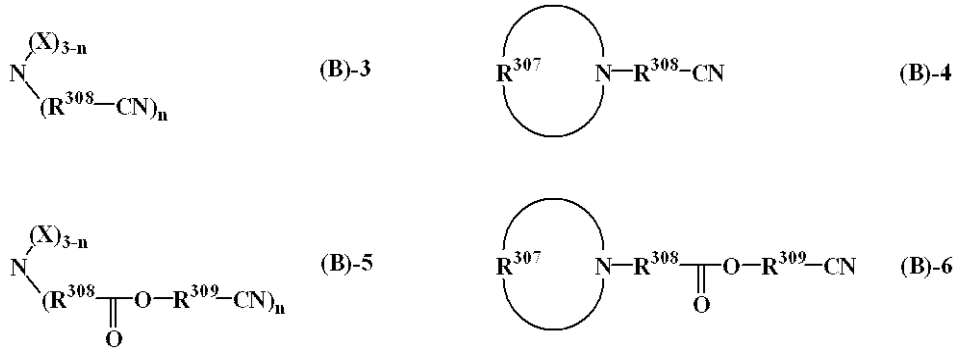
10

20

30

40

【化 2 2】



10

(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹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。)

【0085】

シアノ基を含む塩基性化合物は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N,

20

30

40

50

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

10

【0086】

なお、本発明の塩基性化合物の配合量はベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

20

【0087】

(E)成分の溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100~1,000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10~100モル%の割合で置換した化合物が好ましい。

【0088】

このような好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシフェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4 - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2, 2 - ビス(4' - (2'' - テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2, 2 - ビス(4' - (2'' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - tert - ブトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - (1'' - エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - (1'' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4 - ビス(4' - (2'' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (2'' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - tert - ブトキシフェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (1'' - エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (1'' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert - ブチル、トリス(4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - tert - ブトキシフェニル)メタン、トリス(4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4 - tert -

30

40

50

プトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-プトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-プトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-プトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0089】

なお、上記化合物の重量平均分子量は100~1,000、好ましくは150~800である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~50部、好ましくは5~50部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【0090】

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。

【0091】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプトダクツ)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ化学工業)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム)、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、サーフィノールE1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40(旭硝子)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP-341、X-70-092、X-70-093(信越化学工業)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業)が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004、KH-20、KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0092】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200、10秒~10分間、好ましくは80~150、30秒~5分間プリベークする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~2000mJ/cm²程度、好ましくは10~1000mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150、10秒~5分間、好ましくは80~130、3

10

20

30

40

50

0 秒～3 分間ポストエクスポージャベーク (P E B) する。更に、0 . 1 ～ 5 質量 %、好ましくは 2 ～ 3 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、1 0 秒～3 分間、好ましくは 3 0 秒～2 分間、浸漬 (d i p) 法、パドル (p u d d l e) 法、スプレー (s p r a y) 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。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも 2 5 4 ～ 1 2 0 n m の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に 2 4 8 n m の K r F、1 9 3 n m の A r F、1 5 7 n m の F₂、1 4 6 n m の K r₂、1 3 4 n m の K r A r、1 2 6 n m の A r₂ 等のレーザー、X 線及び電子線による微細パターンニングに最適であるが、とりわけ波長 1 0 0 ～ 1 8 0 n m 帯又は 1 ～ 3 0 n m 帯の高エネルギー線での露光が好ましい。なお、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

10

【実施例】

【0093】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、いずれのポリマーについても、重量平均分子量 (= M w) 及び数平均分子量 (= M n) の測定は、G P C (H L C - 8 1 2 0 及び H L C - 8 2 2 0、いずれも東ソー社製) を用いて行った。

【0094】

[合成例 1] 下記モノマー 1、モノマー 2、モノマー 3 の共重合 (0 . 4 / 0 . 3 / 0 . 3)

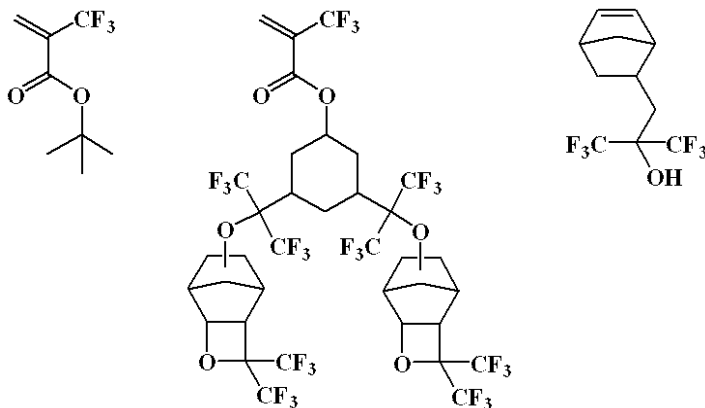
20

5 0 0 m L のフラスコ中に下記モノマー 1 を 3 . 2 6 g、下記モノマー 2 を 1 3 . 3 3 g、下記モノマー 3 を 3 . 4 1 g 仕込み、酢酸エチル 6 . 6 7 g に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 A I B N を 0 . 2 0 4 g 投入し、6 0 まで昇温して 2 4 時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフラン (以下、T H F と略記) に溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 1 4 . 5 g の白色重合体 (以下、ポリマー 1 と略記) は、G P C により重量平均分子量 (= M w) が 9 , 5 0 0、分散度 (= M w / M n) が 1 . 7 の重合体であることが確認できた。¹H - N M R 及び ¹⁹F - N M R の測定結果より、ポリマー 1 中のモノマー 1、モノマー 2、モノマー 3 の存在比は 0 . 4 1 : 0 . 2 9 : 0 . 3 0 のモル比であることがわかった。

30

【0095】

【化 2 3】



モノマー 1

モノマー 2

モノマー 3

40

【0096】

[合成例 2] モノマー 1、モノマー 2、下記モノマー 4 の共重合 (0 . 4 / 0 . 3 / 0 . 3)

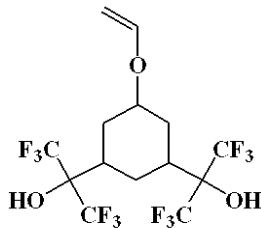
5 0 0 m L のフラスコ中にモノマー 1 を 2 . 9 2 g、モノマー 2 を 1 1 . 9 6 g、下記モノマー 4 を 5 . 1 2 g 仕込み、酢酸エチル 6 . 6 7 g に溶解させ、十分に系中の酸素を

50

除去した後、開始剤 AIBN を 0.183 g 投入し、60℃ まで昇温して 24 時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーを THF に溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 13.5 g の白色重合体（以下、ポリマー 2 と略記）は、GPC により重量平均分子量（= Mw）が 9,200、分散度（= Mw/Mn）が 1.7 の重合体であることが確認できた。¹H-NMR 及び¹⁹F-NMR の測定結果より、ポリマー 2 中のモノマー 1、モノマー 2、モノマー 4 の存在比は 0.41 : 0.28 : 0.31 のモル比であることがわかった。

【0097】

【化24】



モノマー 4

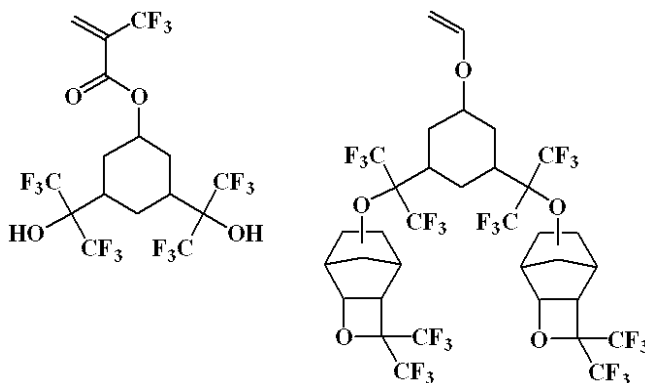
【0098】

【合成例 3】 モノマー 1、下記モノマー 5、モノマー 6 の共重合（0.4 / 0.3 / 0.3）

500 mL のフラスコ中にモノマー 1 を 2.92 g、下記モノマー 5 を 6.19 g、下記モノマー 6 を 10.89 g 仕込み、酢酸エチル 6.67 g に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN を 0.183 g 投入し、60℃ まで昇温して 24 時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーを THF に溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.0 g の白色重合体（以下、ポリマー 3 と略記）は、GPC により重量平均分子量（= Mw）が 9,600、分散度（= Mw/Mn）が 1.7 の重合体であることが確認できた。¹H-NMR 及び¹⁹F-NMR の測定結果より、ポリマー 3 中のモノマー 1、モノマー 5、モノマー 6 の存在比は 0.43 : 0.29 : 0.28 のモル比であることがわかった。

【0099】

【化25】



モノマー 5

モノマー 6

【0100】

【合成例 4】 モノマー 2、モノマー 4、モノマー 5 の共重合（0.4 / 0.3 / 0.3）及び後メトキシメチル化反応

10

20

30

40

50

500 mLのフラスコ中にモノマー2を11.70 g、モノマー4を3.76 g、モノマー5を4.54 g仕込み、酢酸エチル6.67 gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.135 g投入し、60 まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.9 gの白色重合体は、GPCにより重量平均分子量(=Mw)が9,300、分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定結果より、得られたポリマー中のモノマー2、モノマー4、モノマー5の存在比は0.35:0.33:0.32のモル比であることがわかった。

10

【0101】

次に、500 mLのフラスコ中に水素化ナトリウム0.27 gを投入し、窒素気流下で十分にヘキサンで洗浄後、THF50 mLを投入した。得られたポリマー10 gを100 mLのTHFに溶解させ、上記フラスコ中に室温で滴下した。滴下終了後、40 で5時間攪拌し、熟成反応を行った。フラスコを室温に戻し、0.439 gのクロロメチルメチルエーテルを室温で滴下し、更に24時間攪拌した。得られたポリマーを精製するために、反応液を5%酢酸水溶液中に投入し、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた8.3 gの白色重合体(以下、ポリマー4と略記)は、GPCにより重量平均分子量(=Mw)が9,500、分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定結果より、ポリマー4の酸性水酸基の水素原子の19モル%がメトキシメチル基で置換されていることがわかった。

20

【0102】

[合成例5] モノマー5、モノマー6の共重合(0.7/0.3)及び後メトキシメチル化反応

500 mLのフラスコ中にモノマー5を10.13 g、モノマー6を9.88 g仕込み、酢酸エチル6.67 gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.166 g投入し、60 まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.9 gの白色重合体は、GPCにより重量平均分子量(=Mw)が9,000、分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定結果より、得られたポリマー中のモノマー5、モノマー6の存在比は0.70:0.30のモル比であることがわかった。

30

【0103】

次に、500 mLのフラスコ中に水素化ナトリウム0.263 gを投入し、窒素気流下で十分にヘキサンで洗浄後、THF50 mLを投入した。得られたポリマー10 gを100 mLのTHFに溶解させ、上記フラスコ中に室温で滴下した。滴下終了後、40 で5時間攪拌し、熟成反応を行った。フラスコを室温に戻し、0.427 gのクロロメチルメチルエーテルを室温で滴下し、更に24時間攪拌した。得られたポリマーを精製するために、反応液を5%酢酸水溶液中に投入し、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた8.7 gの白色重合体(以下、ポリマー5と略記)は、GPCにより重量平均分子量(=Mw)が9,200、分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定結果より、ポリマー5の酸性水酸基の水素原子の18モル%がメトキシメチル基で置換されていることがわかった。

40

【0104】

50

[評価例]

ポリマー透過率測定

表 1 に示すポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEA と略記）20 g に十分に溶解させ、0.2 μm のフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量（= Mw）10,000、分散度（= Mw / Mn）1.1 の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の 30 モル% をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー 1 とした。同様に、分子量（= Mw）15,000、分散度（= Mw / Mn）1.7 のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー 2、メタ/パラ比 40/60 で分子量（= Mw）9,000、分散度（= Mw / Mn）2.5 のノボラックポリマーを比較例用ポリマー 3 とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【 0 1 0 5 】

ポリマー溶液を MgF₂ 基板にスピコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて 100 °C で 90 秒間バークし、厚さ 100 nm のポリマー膜を MgF₂ 基板上に作製した。この基板を真空紫外光度計（日本分光製、VUV-200S）に設置し、248 nm、193 nm、157 nm における透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。表 1 より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂（157 nm）の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
ポリマー1	93	91	68
ポリマー2	92	92	71
ポリマー3	93	91	72
ポリマー4	93	91	75
ポリマー5	93	90	75
比較例用ポリマー1	90	5	15
比較例用ポリマー2	91	80	12
比較例用ポリマー3	82	6	17

【 0 1 0 7 】

レジスト調製及び露光

ポリマー 1 ~ 5 及び下記に示す成分を表 2 に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。

次に、DUV-30（Brewer Science 社製）を 85 nm の膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピコーティング後、ホットプレートを用いて 120 °C で 90 秒間バークし、レジストの厚みを 200 nm の厚さにした。これに F₂ レーザー（VUVES、リソテック社製）で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに 120 °C で 90 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 60 秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。また、膜厚が 0 になった露光量を E_{th} として、更にそのときの傾きの tan θ をとして求めた。更に、KrF スキャナー（S203B、ニコン社製、NA0.68、0.75、2/3 輪帯照明、Cr マスク）を用いて露光を行い、150 nm ラインアンドスペース 1:1 で解像している最小のマスク寸法のパターンを求め、限界解像度とした。これらのデータは表 2 にまとめて記載した。

VUVES 露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

【 0 1 0 8 】

【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)	溶解 阻止剤 (質量部)	溶媒 (質量部)	E_{th} 感度 (mJ/cm^2)	γ	限界 解像度 (nm)
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	トリブチル アミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	4.5	7.8	120
ポリマー2 (100)	PAG1 (4)	トリブチル アミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	4.3	8.8	120
ポリマー3 (100)	PAG1 (4)	トリブチル アミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	3.5	8.2	120
ポリマー4 (100)	PAG1 (4)	トリブチル アミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	4.6	9.2	120
ポリマー5 (100)	PAG1 (4)	トリブチル アミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	4.1	8.2	120
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	5.5	9.2	120
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	AAA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	6.2	10.5	120
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	AACN (0.2)	—	PGMEA (1,000)	7.7	11.2	120
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	DRI1 (10)	PGMEA (1,000)	4.4	9.0	120
ポリマー1 (100)	PAG2 (4)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	3.3	11.5	120
比較例用 ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	トリエタノー ルアミン (0.2)	—	PGMEA (1,000)	4.0	4.2	160

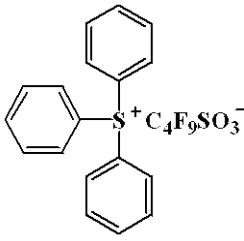
10

20

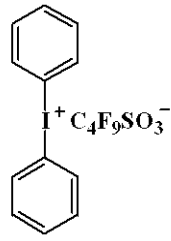
30

【 0 1 0 9 】

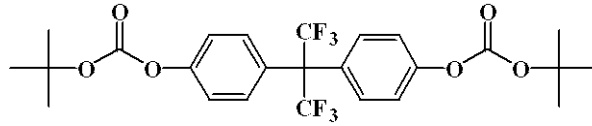
【化 2 6】



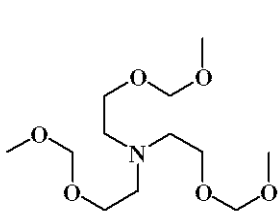
PAG1



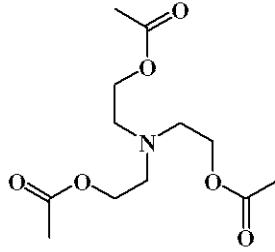
PAG2



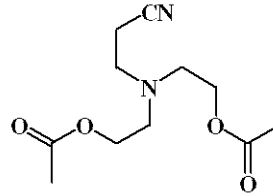
DRI1



TMMEA



AAA



AACN

フロントページの続き

- (74)代理人 100124590
弁理士 石川 武史
- (72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内
- (72)発明者 小森谷 治彦
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 山中 一広
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

審査官 久保田 英樹

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 1 6 / 0 0 - 2 0 / 7 0
W P I
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)