

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4539847号  
(P4539847)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int. Cl. F I  
**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 8 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2005-107100 (P2005-107100)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成17年4月4日(2005.4.4)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-321765 (P2005-321765A)		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11月17日(2005.11.17)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成19年4月23日(2007.4.23)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2004-115088 (P2004-115088)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成16年4月9日(2004.4.9)		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

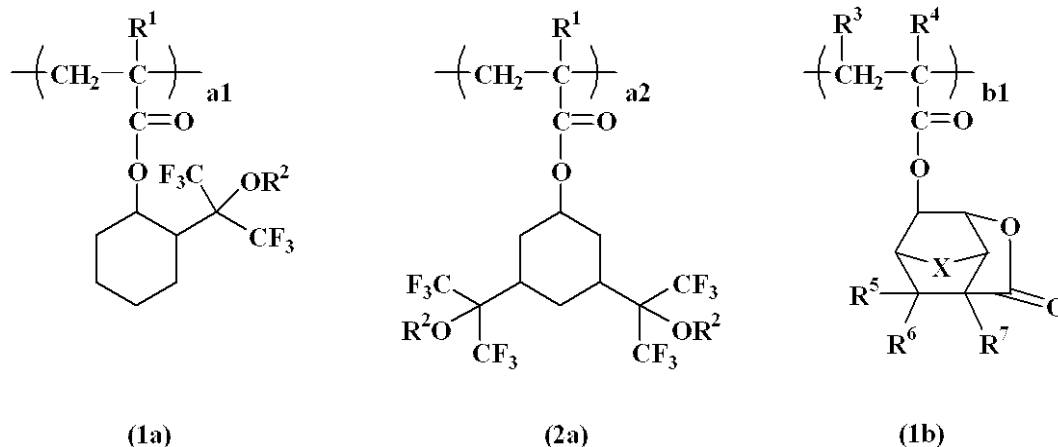
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト材料並びにこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1a)及び/又は(2a)と(1b)とで示される繰り返し単位をそれぞれ有する高分子化合物を含有するレジスト材料。

【化1】



(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。R<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10のアシル基又は酸不安定基である。R<sup>3</sup>は水素原子、メチル基、又は-CO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>を示し、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基、又は-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>を示す。R<sup>8</sup>は同

—又は異種の水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。X は - C H<sub>2</sub> -、- O - 又は - S - であるが、R<sup>5</sup> ~ R<sup>7</sup> の全てが水素原子の場合 - C H<sub>2</sub> - とはならない。R<sup>5</sup> ~ R<sup>7</sup> は水素原子、メチル基、又は - C O<sub>2</sub> R<sup>9</sup> であり、R<sup>9</sup> は水素原子、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。a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、b<sub>1</sub> は、

$$\begin{aligned} 0 &< a_1 / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< a_2 / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< (a_1 + a_2) / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< (b_1) / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.8 \end{aligned}$$

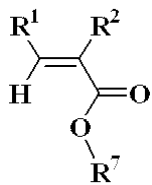
を満足する数である。)

10

【請求項 2】

高分子化合物が、更に酸不安定基を有する下記一般式 (1c) で示されるモノマーに基づく繰り返し単位を有する請求項 1 に記載のレジスト材料。

【化 5 2】



(1c)

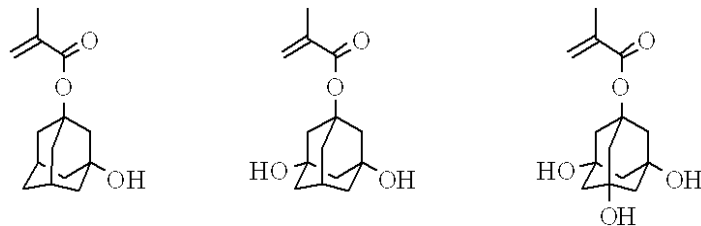
20

(ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は請求項 1 に記載の通り、R<sup>7</sup> は酸不安定基である。)

【請求項 3】

高分子化合物が、更に下記のいずれかのモノマーに基づく繰り返し単位を有する請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

【化 5 3】



30

【請求項 4】

(A) ベース樹脂として請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物、  
(B) 有機溶剤、  
(C) 酸発生剤  
を含有する化学増幅型のポジ型レジスト材料。

【請求項 5】

更に、溶解阻止剤を含有する請求項 4 に記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 6】

更に、塩基性化合物及び / 又は界面活性剤を含有する請求項 4 又は 5 に記載のポジ型レジスト材料。

40

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

前記高エネルギー線が、波長 180 ~ 200 nm の範囲のものであることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高エネルギー線での露光において、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、ラインエッジラフネスが小さく、優れたエッチング耐性を示す、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクパターン作製における微細パターン形成用材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、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急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18 $\mu$ mルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(例えば、特許文献1, 2参照)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

10

## 【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3 $\mu$ mプロセスに使われ始め、0.25 $\mu$ mルールを経て、現在0.18 $\mu$ mルールの量産化への適用、更に0.15 $\mu$ mルール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。KrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザー(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13 $\mu$ m以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂は、波長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づらかった。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、アクリル系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た(例えば、特許文献3~6参照)。

20

## 【0004】

特にその中でも、解像性が高い(メタ)アクリルベース樹脂のレジストが検討されている。(メタ)アクリル樹脂としては、酸不安定基ユニットとしてメチルアダマンタンエステルを持つ(メタ)アクリルと密着性基ユニットとしてラクトン環のエステルを持つ(メタ)アクリルとの組み合わせが提案されている(例えば、特許文献7参照)。更に、エッチング耐性を強化させた密着性基として、ノルボルニルラクトンが提案されている(例えば、特許文献8~10参照)。

30

## 【0005】

ArFリソグラフィーにおける課題の一つとして、ラインエッジラフネスの低減と現像後の残渣の低減が挙げられる。ラインエッジラフネスの要因の一つとして現像時の膨潤が挙げられる。KrFリソグラフィー用のレジストとして用いられているポリヒドロキシシチレンのフェノールは弱い酸性基であり適度なアルカリ溶解性があるため膨潤しにくい、疎水性の高い脂環族基を含むポリマーは酸性度の高いカルボン酸によって溶解させるために現像時の膨潤が発生し易くなっている。

40

## 【0006】

ここで、QCM(Quartz Crystal Microbalance)法によるレジストの現像特性の測定により、現像中の膨潤量が報告されている(例えば、非特許文献1参照)。従来の光学干渉式の膜厚測定方法では、現像中の膜の膨潤が観測できなかったが、QCM法では膜の重量変化を電氣的に測定するために、膨潤による膜の重量増加を観測することが可能である。非特許文献1において、シクロオレフィンポリマーベースのArFレジストの膨潤が示されている。特にカルボン酸を密着性基として用いた場合に激しい膨潤が観察されている。

ヘキサフルオロカルピノール基が膨潤低減に効果があることが報告されている。ヘキサフルオロカルピノール基を有するノルボルネンの膨潤が小さく、このものを密着性基とし

50

て用いたポリノルボルネンを使ったレジストが報告されている（非特許文献 2，3 参照）。ヘキサフルオロカルピノール基を有するアクリレートも報告されている（特許文献 11）。

【0007】

【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 公報

【特許文献 4】特開平 10 - 10739 公報

【特許文献 5】特開平 9 - 230595 公報

【特許文献 6】国際公開第 97 / 33198 号パンフレット

10

【特許文献 7】特開平 9 - 90637 号公報

【特許文献 8】特開 2000 - 26446 号公報

【特許文献 9】特開 2000 - 159758 号公報

【特許文献 10】特開 2002 - 371114 号公報

【特許文献 11】特開 2003 - 40480 号公報

【非特許文献 1】Proc. SPIE Vol. 3999, p 2 (2000)

【非特許文献 2】Proc. SPIE Vol. 5039, p 70 (2003)

【非特許文献 3】Proc. SPIE Vol. 5039, p 61 (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

本発明はこのような問題に鑑みてなされたもので、高エネルギー線での露光において、高感度で高解像性を有し、また、現像時の膨潤が抑えられるためラインエッジラフネスが小さく、現像後の残渣が少ないポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、高エネルギー線での露光において、高感度で高解像性を有し、また、現像時の膨潤が抑えられるためラインエッジラフネスが小さく、現像後の残渣が少ないポジ型レジスト材料を得るために鋭意検討を行った。

30

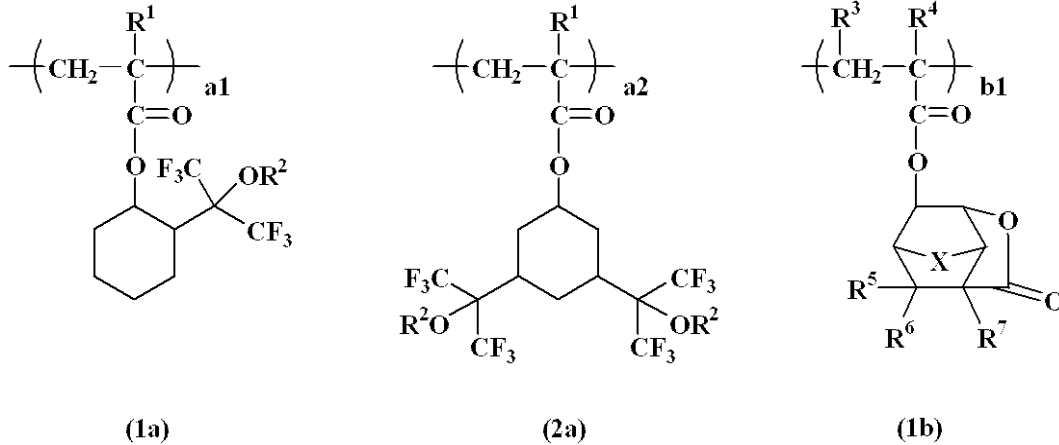
また、F<sub>2</sub>リソグラフィー用として、ヘキサフルオロアルコールを用いたレジストの検討が行われている。ヘキサフルオロアルコールは、フェノールと同程度の酸性度を持ち、現像液中の膨潤も小さいことが報告されている（J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 16, No. 4, p 523 (2003)）。また、ヘキサフルオロアルコールを有するポリノルボルネン、ヘキサフルオロアルコールをペンダントとするトリフルオロメチルアクリレートが紹介され、ArFエキシマレーザーによる露光における露光特性が紹介されている状況において、本発明者らは、種々検討した結果、ヘキサフルオロアルコールを密着性基として有するだけでは十分な密着性を有することができず、特にラクトン基を密着性基として有する繰り返し単位と共重合することによって、親水性とアルカリ可溶性、密着性のバランスを取ることができることが判明した。特に、有橋環式のラクトン基を有する（メタ）アクリレートと、酸脱離性基を有する（メタ）アクリレートと、ヘキサフルオロアルコールに代表されるアルカリ溶解性を有する密着性基とを組み合わせ得られる高分子化合物をベース樹脂として用いることによって、高感度で高解像性を有する上に、現像中の膨潤によるラインエッジラフネスが少なく、現像後の残渣が少なく、かつドライエッチング耐性にも優れるポジ型レジスト材料を提供できることを見出し、本発明を完成させたものである。

40

【0010】

従って、本発明は、下記一般式（1a）及び／又は（2a）と（1b）とで示される繰り返し単位をそれぞれ有する高分子化合物を含有するレジスト材料を提供する。

## 【化1】



10

(式中、 $\text{R}^1$ は同一又は異種の水素原子、又はメチル基を示す。 $\text{R}^2$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10のアシル基又は酸不安定基である。 $\text{R}^3$ は水素原子、メチル基、又は $-\text{CO}_2\text{R}^8$ を示し、 $\text{R}^4$ は水素原子、メチル基、又は $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^8$ を示す。 $\text{R}^8$ は同一又は異種の水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{X}$ は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ であるが、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ の全てが水素原子の場合 $-\text{CH}_2-$ とはならない。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は水素原子、メチル基、又は $-\text{CO}_2\text{R}^9$ であり、 $\text{R}^9$ は水素原子、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。 $a1$ 、 $a2$ 、 $b1$ は、

20

$$\begin{aligned} 0 &< a1 / (a1 + a2 + b1) < 0.9 \\ 0 &< a2 / (a1 + a2 + b1) < 0.9 \\ 0 &< (a1 + a2) / (a1 + a2 + b1) < 0.9 \\ 0 &< (b1) / (a1 + a2 + b1) < 0.8 \end{aligned}$$

を満足する数である。)

## 【0011】

このような本発明の高分子化合物をベース樹脂として含むポジ型レジスト材料(請求項4)は、高エネルギー線での露光において、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、現像時の膨潤が抑えられるためラインエッジラフネスが小さく、エッチング残渣が少なく、またエッチング耐性に優れたものとなる。従って、これらの特性を有することから、実用性がきわめて高く、超LSI製造用あるいはフォトマスクパターン作製における微細パターン形成材料として好適である。

30

## 【0012】

この場合、本発明のポジ型レジスト材料では、更に有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型のレジスト材料とするのが好ましい。このように、本発明の高分子化合物をベース樹脂として用い、更に有機溶剤及び酸発生剤を配合することによって、露光部では前記高分子化合物が酸触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、きわめて高感度の化学増幅ポジ型レジスト材料とすることができ、近年要求される超LSI製造用等の微細パターン形成材料として非常に好適である。本発明のポジ型レジスト材料では、更に溶解阻止剤を含有するものとすることができる。このように、ポジ型レジスト材料に溶解阻止剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。また、本発明のポジ型レジスト材料では、更に添加剤として塩基性化合物及び/又は界面活性剤が配合されたものとすることができる。このように、塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中の酸の拡散速度を抑制し解像度を一層向上させることができるし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。

40

## 【0013】

このような本発明のレジスト材料は、少なくとも、該レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程と

50

を行うことによって、半導体基板やマスク基板等にパターンを形成する方法として用いることができる。もちろん、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種工程が行われてもよいことはいうまでもない。この場合、前記高エネルギー線を、波長180～200nmの範囲のものとすることができる。本発明の高分子化合物をベース樹脂として含むレジスト材料は、特に波長180～200nmの範囲の高エネルギー線での露光において好適に使用でき、この範囲の露光波長において感度が優れているものである。

【発明の効果】

【0014】

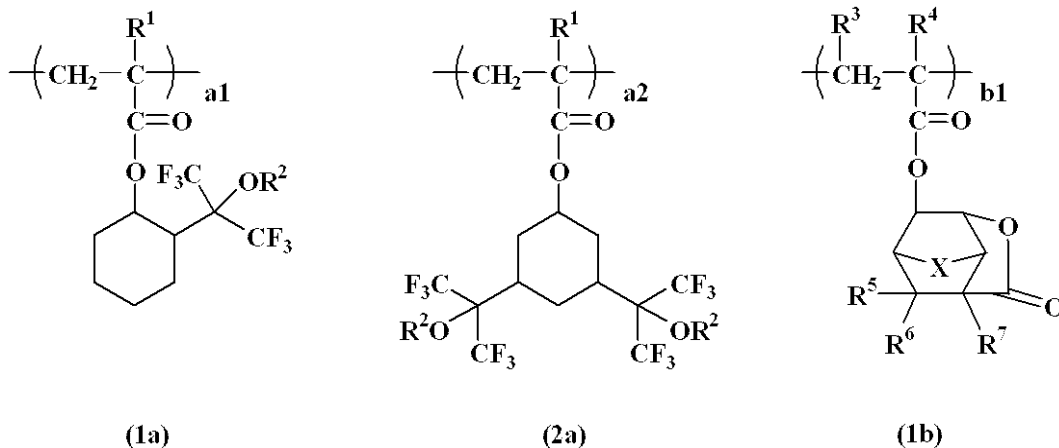
本発明によれば、ヘキサフルオロカルビノール基を有する特定の繰り返し単位と有橋環式のラクトン環を有する(メタ)アクリル単位、酸分解基を有する(メタ)アクリル単位とを共重合する高分子化合物が提供され、この高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、高感度で高解像性を有し、ラインエッジラフネスが小さく、また、現像後の残渣が低減され、QCM法等による測定による現像中の膨潤が抑えられているものとする。従って、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクパターン作製における微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料等のポジ型レジスト材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に係るレジスト材料は、下記一般式(1a)及び/又は(2a)と(1b)とで示される繰り返し単位をそれぞれ有する高分子化合物を含有する。

【化1】



(式中、 $R^1$ は同一又は異種の水素原子、又はメチル基を示す。 $R^2$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10のアシル基又は酸不安定基である。 $R^3$ は水素原子、メチル基、又は $-CO_2R^8$ を示し、 $R^4$ は水素原子、メチル基、又は $-CH_2CO_2R^8$ を示す。 $R^8$ は同一又は異種の水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $X$ は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ であるが、 $R^5 \sim R^7$ の全てが水素原子の場合 $-CH_2-$ とはならない。 $R^5 \sim R^7$ は水素原子、メチル基、又は $-CO_2R^9$ であり、 $R^9$ は水素原子、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。 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$ は、

$$\begin{aligned} 0 &< a_1 / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< a_2 / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< (a_1 + a_2) / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.9 \\ 0 &< (b_1) / (a_1 + a_2 + b_1) < 0.8 \end{aligned}$$

を満足する数である。)

【0016】

ここで、 $R^2$ のアシル基としては、アセチル基、ピバロイル基等が挙げられ、特に炭素数1～6のものが好ましい。酸不安定基については後述する。 $R^8$ のアルキル基としては

10

20

30

40

50

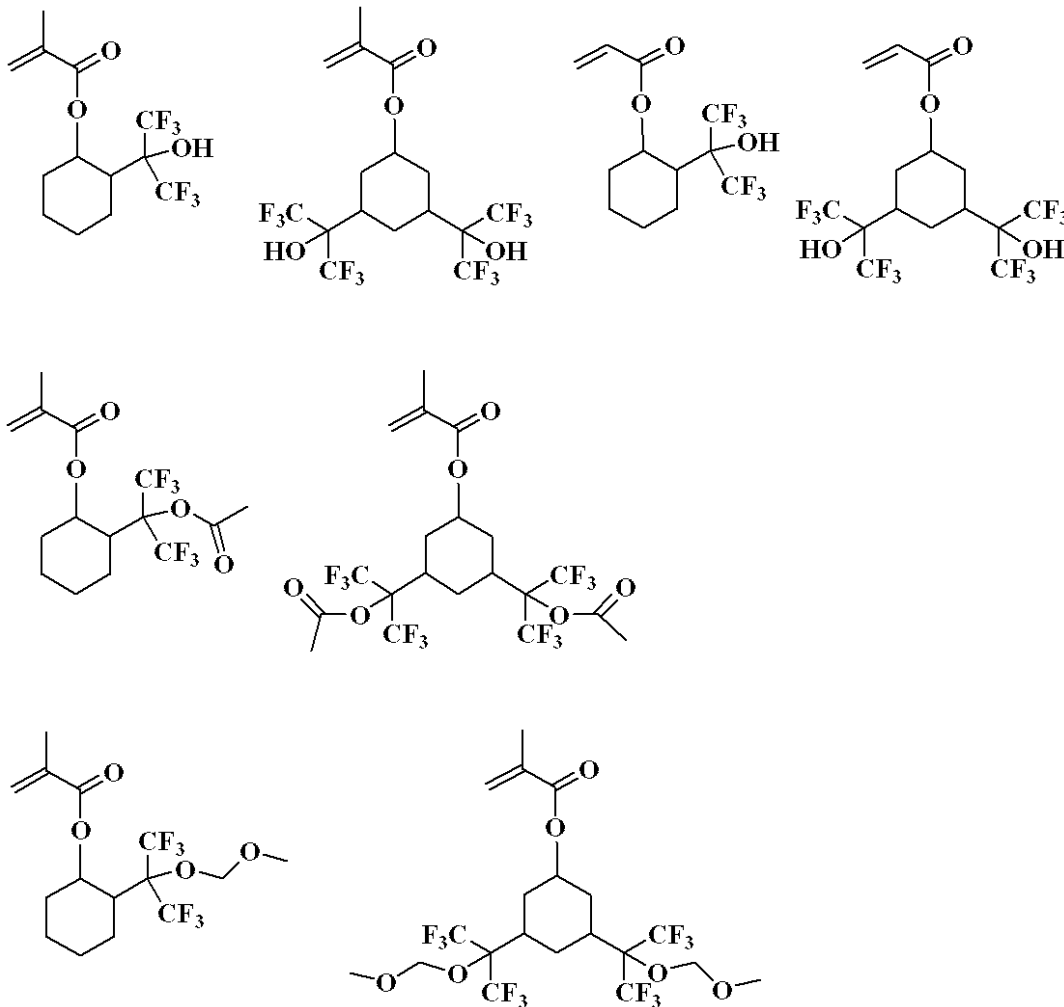
、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられ、特に炭素数1~12のものが好ましい。R<sup>9</sup>のアルキル基としては、上記R<sup>8</sup>で例示されたものと同様のものが挙げられ、特に炭素数1~12のものが好ましい。

【0017】

上記一般式(1a)、(2a)に示す繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、下記のものを用いることができる。

【0018】

【化3】



10

20

30

【0019】

重合前のモノマーとしては、 $-C(CF_3)_2-$ の炭素原子に結合する基がアセチル基であって、重合後のアルカリ加水分解によってヒドロキシ基にして、場合によってはその後ヒドロキシ基の水素原子を酸不安定基で置換してもよい。

40

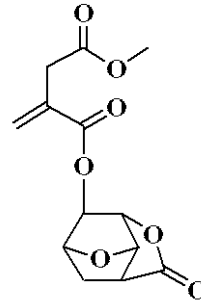
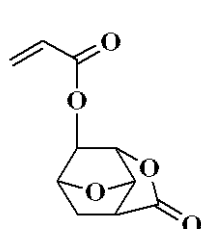
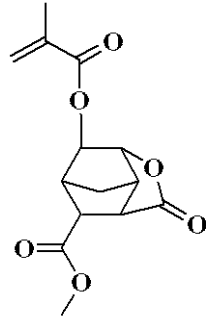
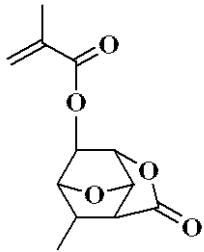
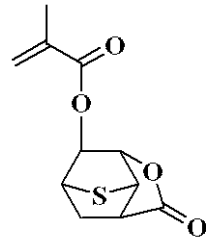
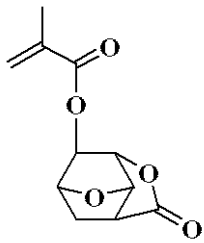
【0020】

本発明の高分子化合物は、一般式(1a)、(2a)に示されるヘキサフルオロカルピノールを有する繰り返し単位と、一般式(1b)に示される特定のラクトン環を有するエステル体のモノマー(繰り返し単位b1)を共重合することを必須とする。

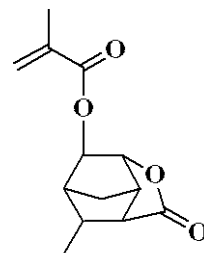
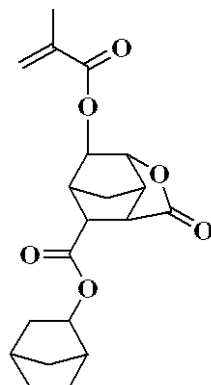
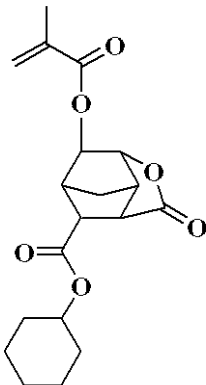
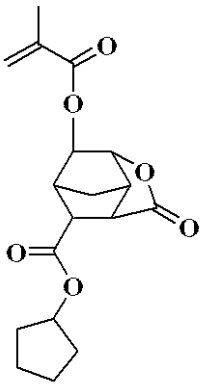
ここで、モノマー(1b)は具体的には下記に例示することができる。

【0021】

## 【化4】



10



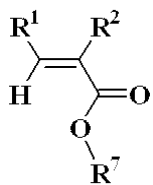
20

## 【0022】

本発明のレジスト材料に配合する高分子化合物は、ポジ型レジストとするためには、酸不安定基を有する下記一般式に示されるモノマー(1c)と共重合することが好ましい。

## 【0023】

## 【化5】



(1c)

30

(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ は前述の通り、 $R^7$ は酸不安定基である。)

## 【0024】

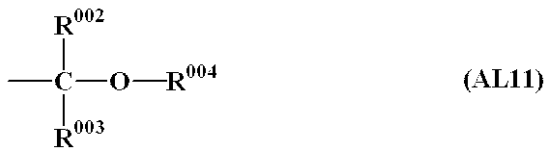
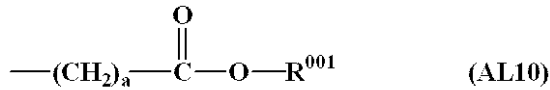
次に、一般式(1a)、(1c)中、 $R^3$ 、 $R^7$ で示される酸不安定基は、種々選定されるが、同一でも異なってもよく、特に下記式(AL10)、(AL11)で示される基、下記式(AL12)で示される炭素数4~40の3級アルキル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

## 【0025】

40



【化 6】



10

【 0 0 2 6 】

式 (AL10)、(AL11) において  $\text{R}^{001}$ 、 $\text{R}^{004}$  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。 $a$  は 0 ~ 10 の整数である。 $\text{R}^{002}$ 、 $\text{R}^{003}$  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。 $\text{R}^{002}$  と  $\text{R}^{003}$ 、 $\text{R}^{002}$  と  $\text{R}^{004}$ 、 $\text{R}^{003}$  と  $\text{R}^{004}$  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 ~ 10、特に 3 ~ 8 の環を形成してもよい。 $\text{R}^{005}$ 、 $\text{R}^{006}$ 、 $\text{R}^{007}$  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る。あるいは  $\text{R}^{005}$  と  $\text{R}^{006}$ 、 $\text{R}^{005}$  と  $\text{R}^{007}$ 、 $\text{R}^{006}$  と  $\text{R}^{007}$  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 ~ 16、特に 3 ~ 12 の環を形成してもよい。

20

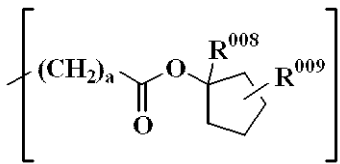
【 0 0 2 7 】

式 (AL10) に示される化合物を具体的に例示すると、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等、また下記式 (AL10) - 1 ~ (AL10) - 9 で示される置換基が挙げられる。

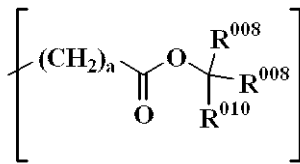
30

【 0 0 2 8 】

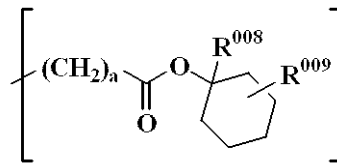
## 【化7】



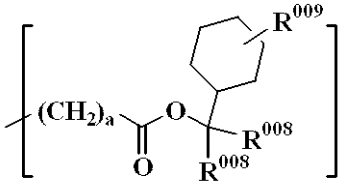
(AL10)-1



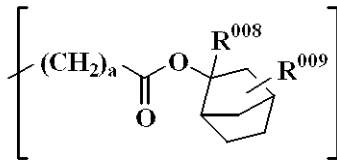
(AL10)-2



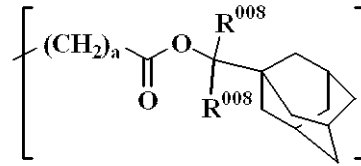
(AL10)-3



(AL10)-4

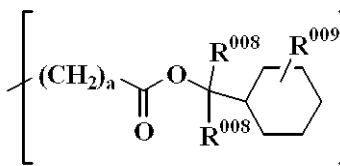


(AL10)-5

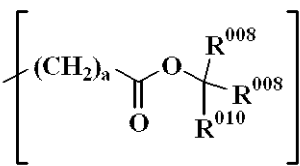


(AL10)-6

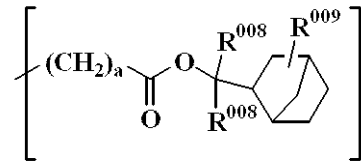
10



(AL10)-7



(AL10)-8



(AL10)-9

20

## 【0029】

式(AL10)-1~(AL10)-9中、R<sup>008</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、又は炭素数6~20のアリール基又はアラルキル基を示す。R<sup>009</sup>は水素原子あるいは炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>010</sup>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0~10の整数である。

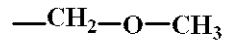
## 【0030】

式(AL11)で示されるアセタール化合物を式(AL11)-1~(AL11)-3

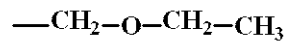
30

## 【0031】

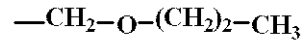
【化 8】



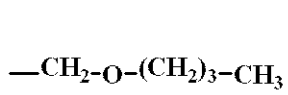
(AL11)-1



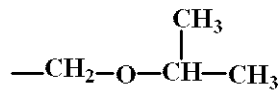
(AL11)-2



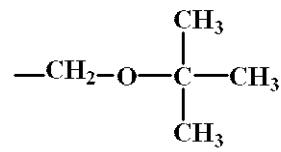
(AL11)-3



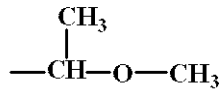
(AL11)-4



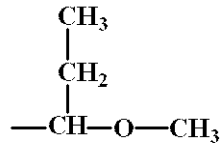
(AL11)-5



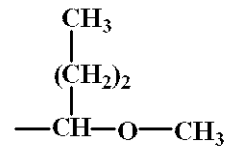
(AL11)-6



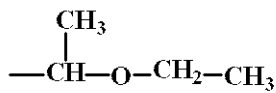
(AL11)-7



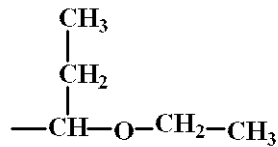
(AL11)-8



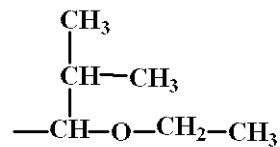
(AL11)-9



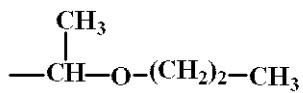
(AL11)-10



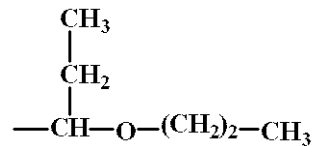
(AL11)-11



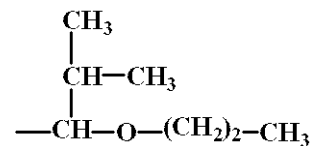
(AL11)-12



(AL11)-13



(AL11)-14



(AL11)-15

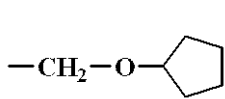
【 0 0 3 2 】

10

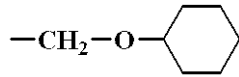
20

30

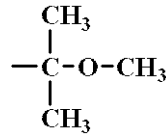
## 【化9】



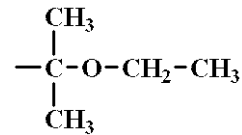
(AL11)-16



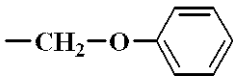
(AL11)-17



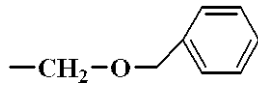
(AL11)-18



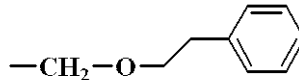
(AL11)-19



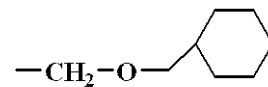
(AL11)-20



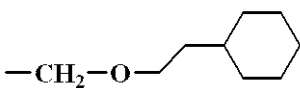
(AL11)-21



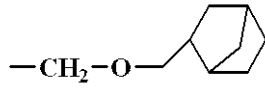
(AL11)-22



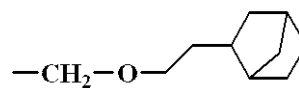
(AL11)-23



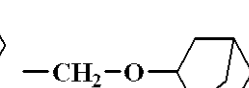
(AL11)-24



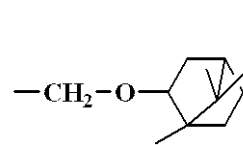
(AL11)-25



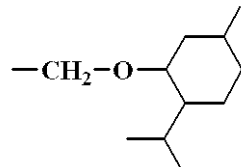
(AL11)-26



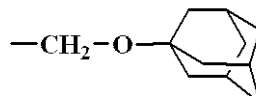
(AL11)-27



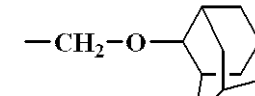
(AL11)-28



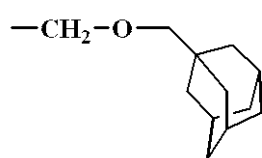
(AL11)-29



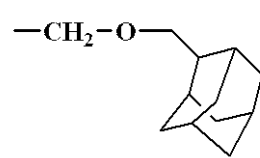
(AL11)-30



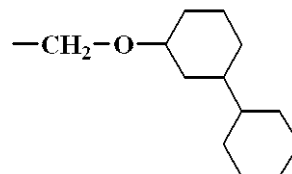
(AL11)-31



(AL11)-32



(AL11)-33



(AL11)-34

## 【0033】

また、一般式 (AL11a) あるいは (AL11b) 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。

## 【0034】

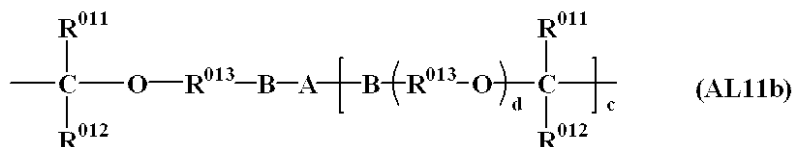
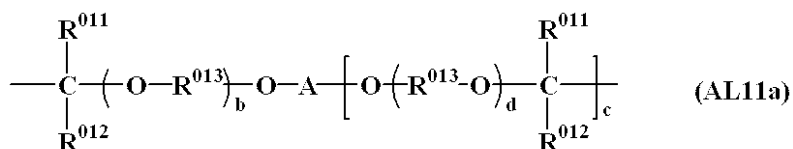
10

20

30

40

## 【化 1 0】



10

## 【 0 0 3 5】

上記式中、 $\text{R}^{011}$ 、 $\text{R}^{012}$ 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、 $\text{R}^{011}$ と $\text{R}^{012}$ は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^{011}$ 、 $\text{R}^{012}$ 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。 $\text{R}^{013}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b$ 、 $d$ は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 $c$ は1～7の整数である。Aは、 $(c+1)$ 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、これらの基は酸素、硫黄、窒素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てもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

20

## 【 0 0 3 6】

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、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素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てもよい。また、 $c$ は好ましくは1～3の整数である。

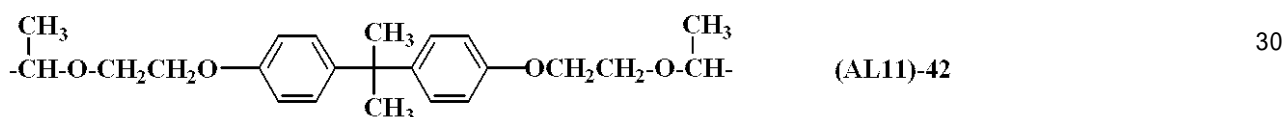
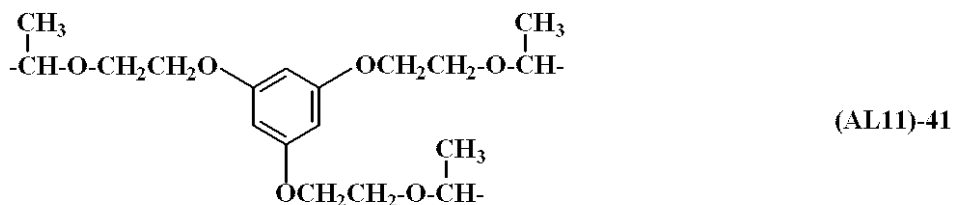
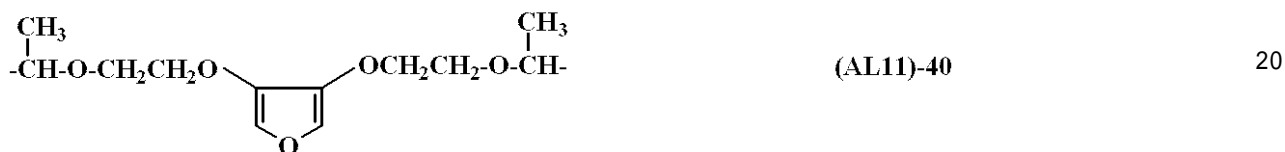
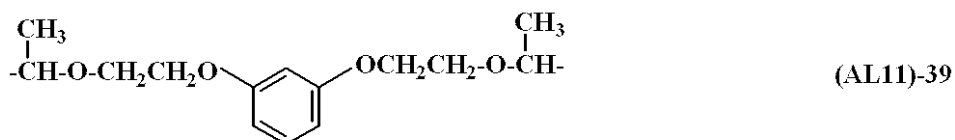
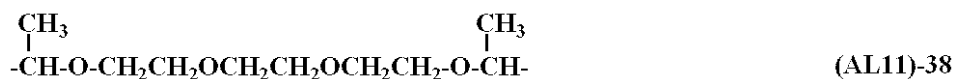
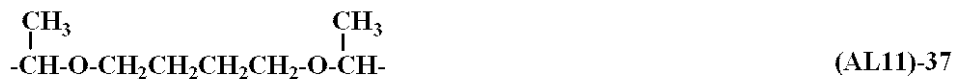
## 【 0 0 3 7】

一般式(AL11a)、(AL11b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(AL11)-35～(AL11)-42のものが挙げられる。

30

## 【 0 0 3 8】

## 【化 1 1】

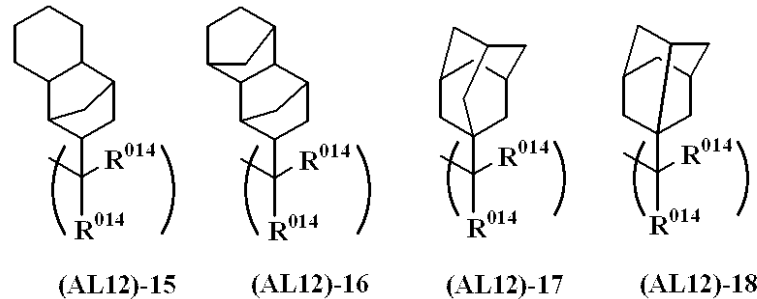
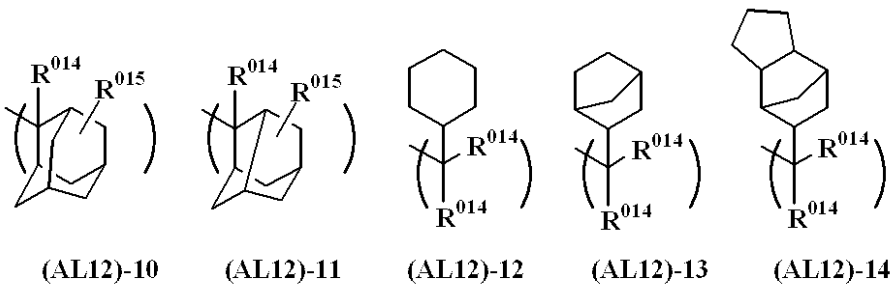
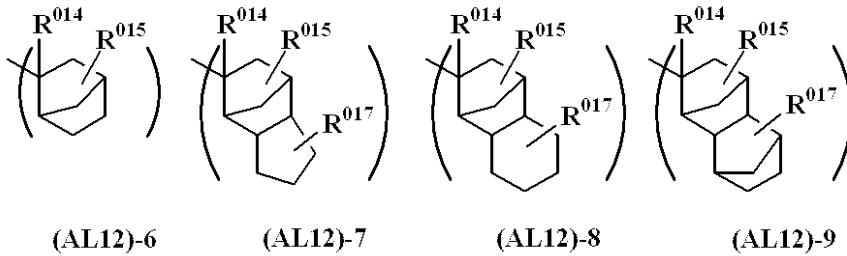
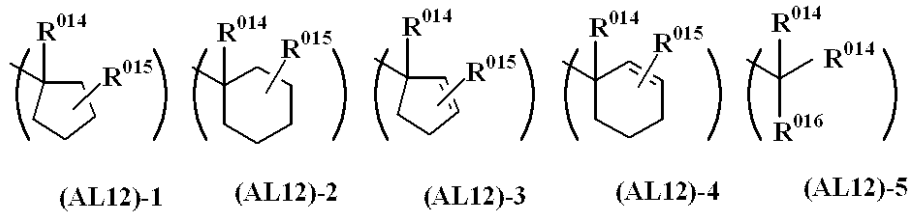


## 【 0 0 3 9 】

次に、前記式 (AL12) 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、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等、あるいは下記一般式 (AL12)-1 ~ (AL12)-18 を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 0 】

## 【化 1 2】



## 【 0 0 4 1】

上記式中、 $R^{014}$ 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。 $R^{015}$ 、 $R^{017}$ は水素原子あるいは炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{016}$ は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基を示す。

## 【 0 0 4 2】

更に、式(A L 1 2) - 1 9、(A L 1 2) - 2 0に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である $R^{018}$ 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。この場合、 $R^{014}$ は前述と同様、 $R^{018}$ 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。 $c$ は1～3の整数である。

## 【 0 0 4 3】

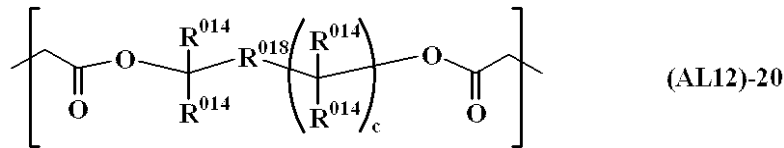
10

20

30

40

【化13】



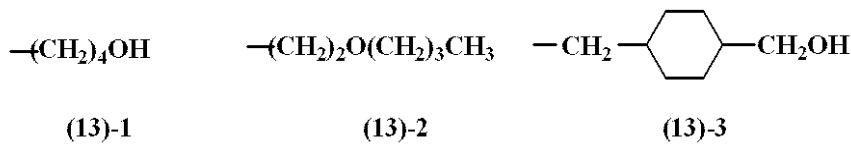
10

【0044】

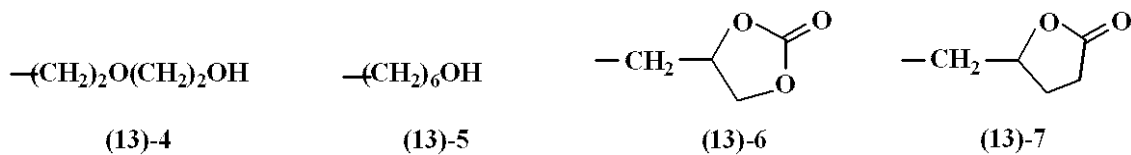
更に、 $R^{014}$ 、 $R^{015}$ 、 $R^{016}$ 、 $R^{017}$ は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(13)-1~(13)-7に示すことができる。

【0045】

【化14】



20



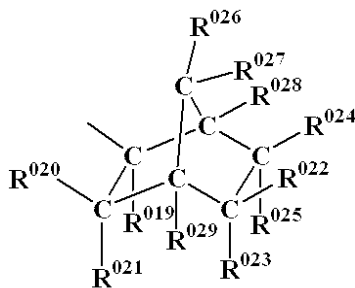
(13)-7

【0046】

特に、式(AL12)の酸不安定基としては、下記式(AL12)-21に示されるエキソ体構造を有する繰り返し単位が好ましく挙げられる。

【0047】

【化15】



(AL12)-21

40

(式中、 $R^{019}$ 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。 $R^{020}$ ~ $R^{025}$ 及び $R^{028}$ 、 $R^{029}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、 $R^{026}$ 、 $R^{027}$ は水素原子を示す。あるいは、 $R^{020}$ と $R^{021}$ 、 $R^{022}$ と $R^{024}$ 、 $R^{022}$ と $R^{025}$ 、 $R^{023}$ と $R^{025}$ 、 $R^{023}$ と $R^{029}$ 、 $R^{024}$ と $R^{028}$ 、 $R^{026}$ と $R^{027}$ 又は $R^{027}$ と $R^{028}$ は互い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2価の炭化水素基を示す。また、 $R^{020}$ と $R^{029}$ 、 $R^{026}$ と $R^{029}$ 又は $R^{022}$ と $R^{024}$ 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

50



により、鏡像体も表す。)

【0048】

ここで、上記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、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、特に炭素数1~12のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基等が挙げられる。上記ヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基としては、上記で例示したと同様のアルキル基のほか、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられ、特に炭素数1~6のものが好ましい。ヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基としては、上記1価の炭化水素基において、炭素原子に結合している水素原子が1個脱離した基が挙げられる。また、上記R<sup>020</sup>とR<sup>021</sup>等が環を形成する場合、環としては炭素数3~10、特に3~8の環が好ましい。

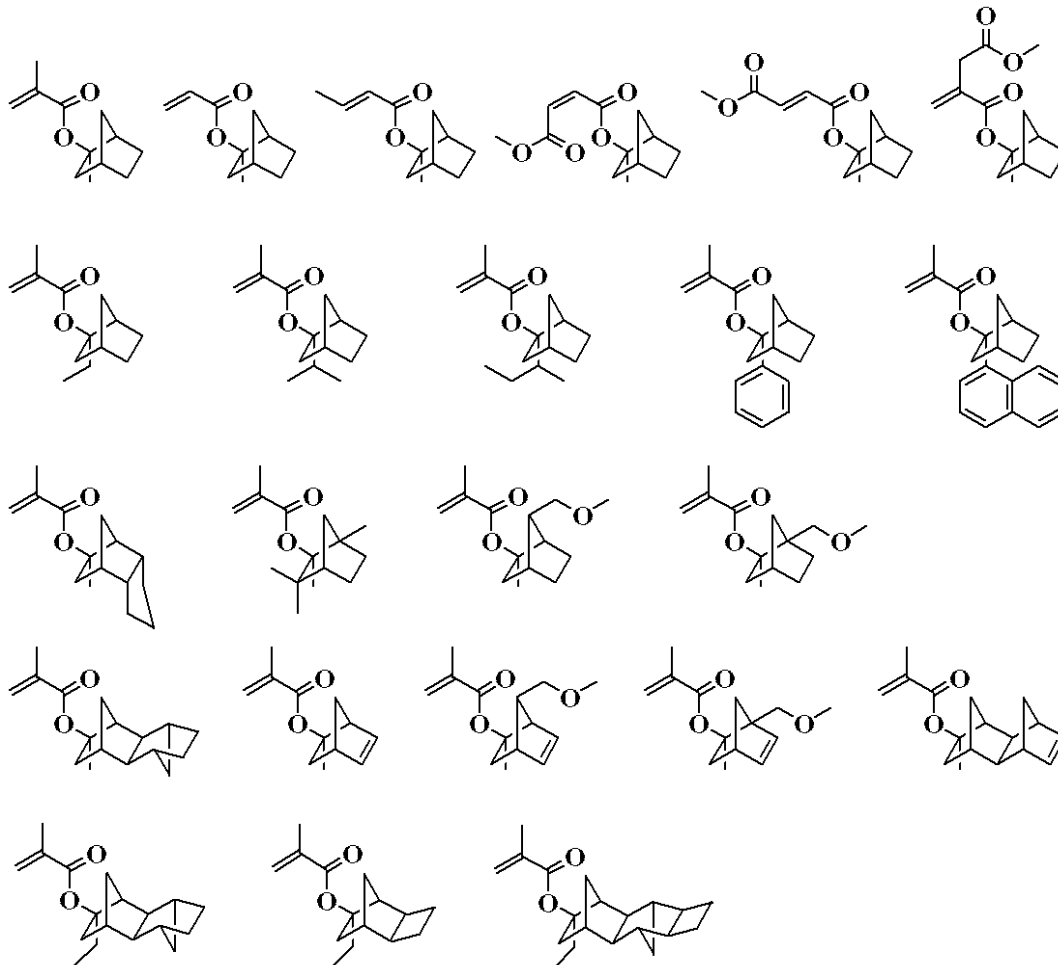
10

【0049】

上記式(1c)のモノマーについては、特開2000-327633号公報に示されているものが挙げられ、具体的には下記のを挙げる事ができるが、これらに限定されることはない。

【0050】

【化16】



20

30

40

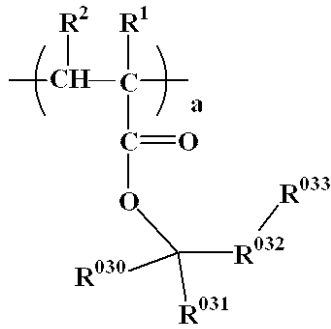
【0051】

また、式(AL12)に示される酸不安定基としては、式(AL12)-22に示されるフランジイル、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を挙げることができ、この場合も式(1c)に由来する繰り返し単位の酸不安定基であることが好ましい。

【0052】

50

【化 17】



(AL12)-22

10

(式中、 $\text{R}^{030}$ 、 $\text{R}^{031}$ 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1価炭化水素基を示す。又は、 $\text{R}^{030}$ 、 $\text{R}^{031}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 $\text{R}^{032}$ 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。 $\text{R}^{033}$ 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1価炭化水素基を示す。)

【0053】

20

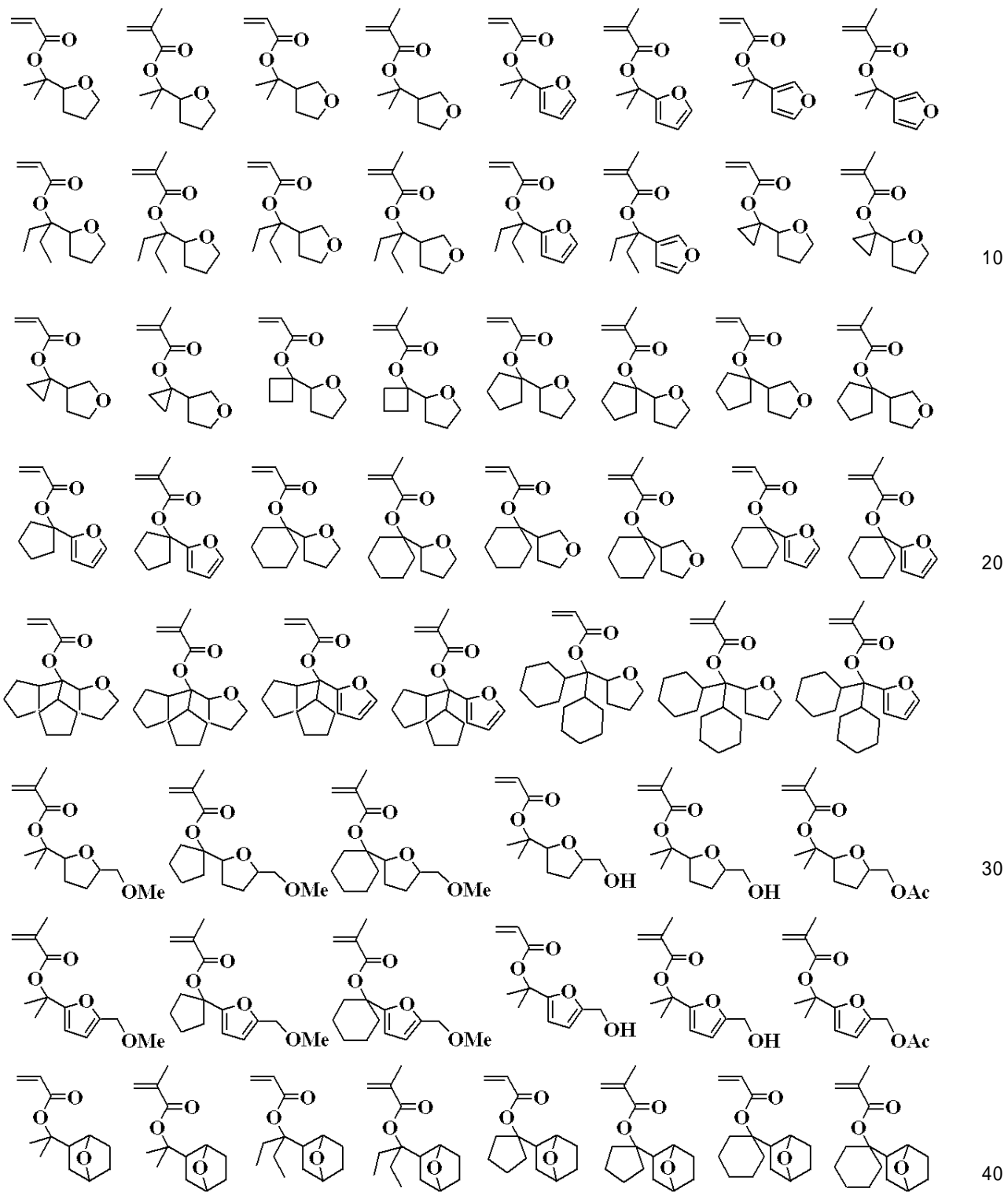
ここで、1価炭化水素基としては、アルキル基等が挙げられ、脂肪族炭化水素環としては特に炭素数3～12のものが挙げられ、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0054】

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を得るためのモノマーは下記に例示される。なお、下記式において、Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

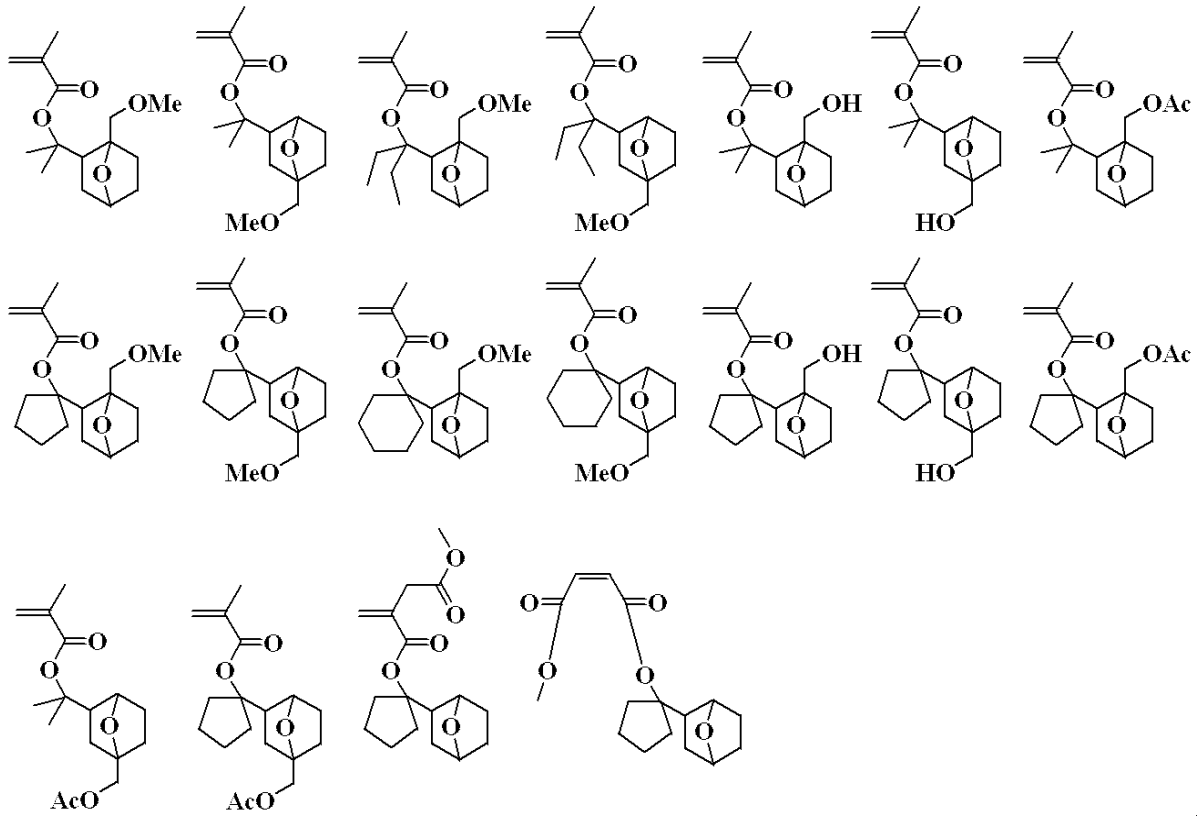
【0055】

【化 1 8】



【 0 0 5 6 】

## 【化 19】



10

20

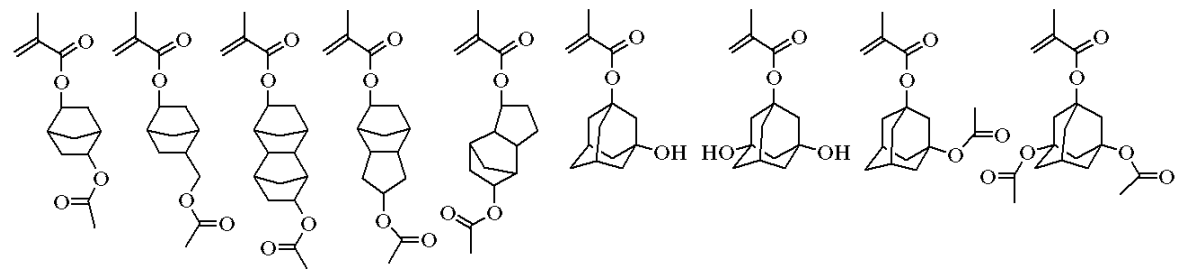
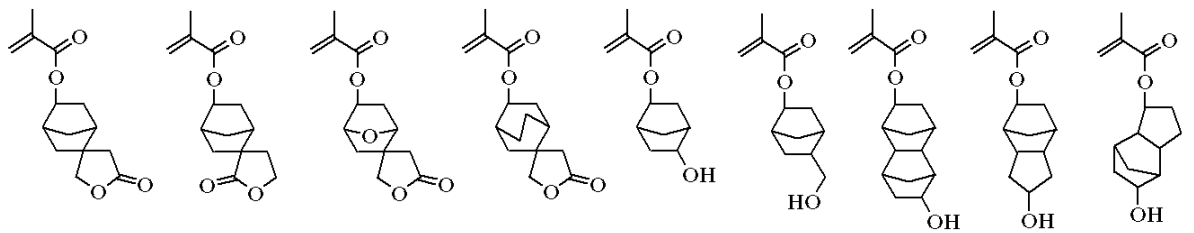
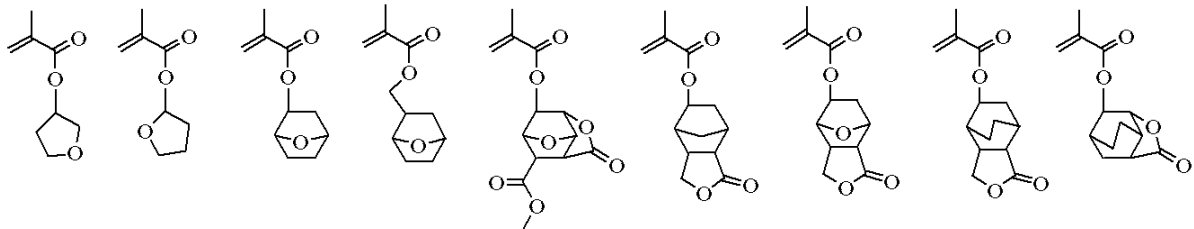
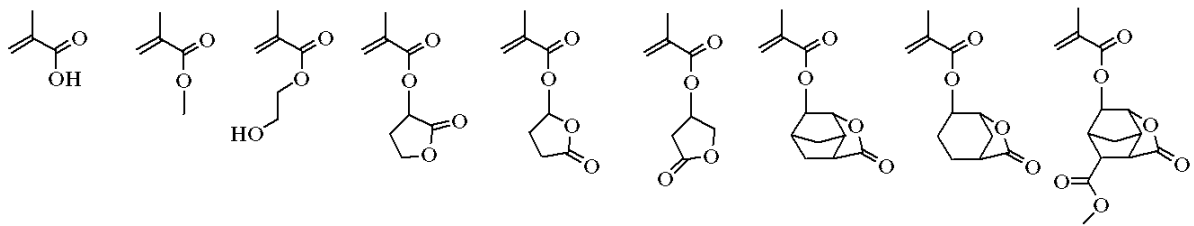
## 【0057】

本発明のレジスト材料に配合される高分子化合物は、一般式(1a)、(2a)、(1b)に示す繰返し単位を必須とするが、式(1a)、(2a)、(1b)以外の密着性基を有する繰返し単位を共重合させてもよく、具体的には下記に例示するモノマー(1d)を重合してなる繰返し単位を導入することができる。

## 【0058】

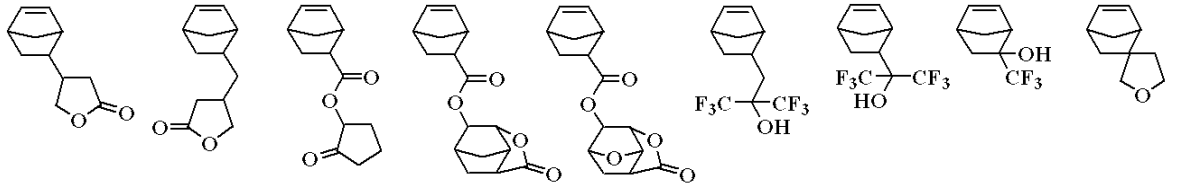
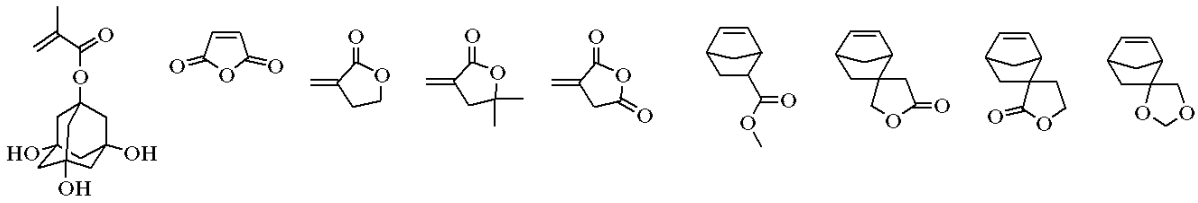
【化 20】

モノマー (1 d)

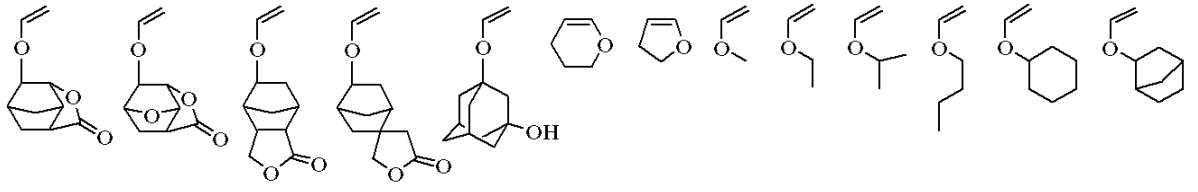


【 0 0 5 9 】

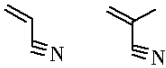
【化 2 1】



10

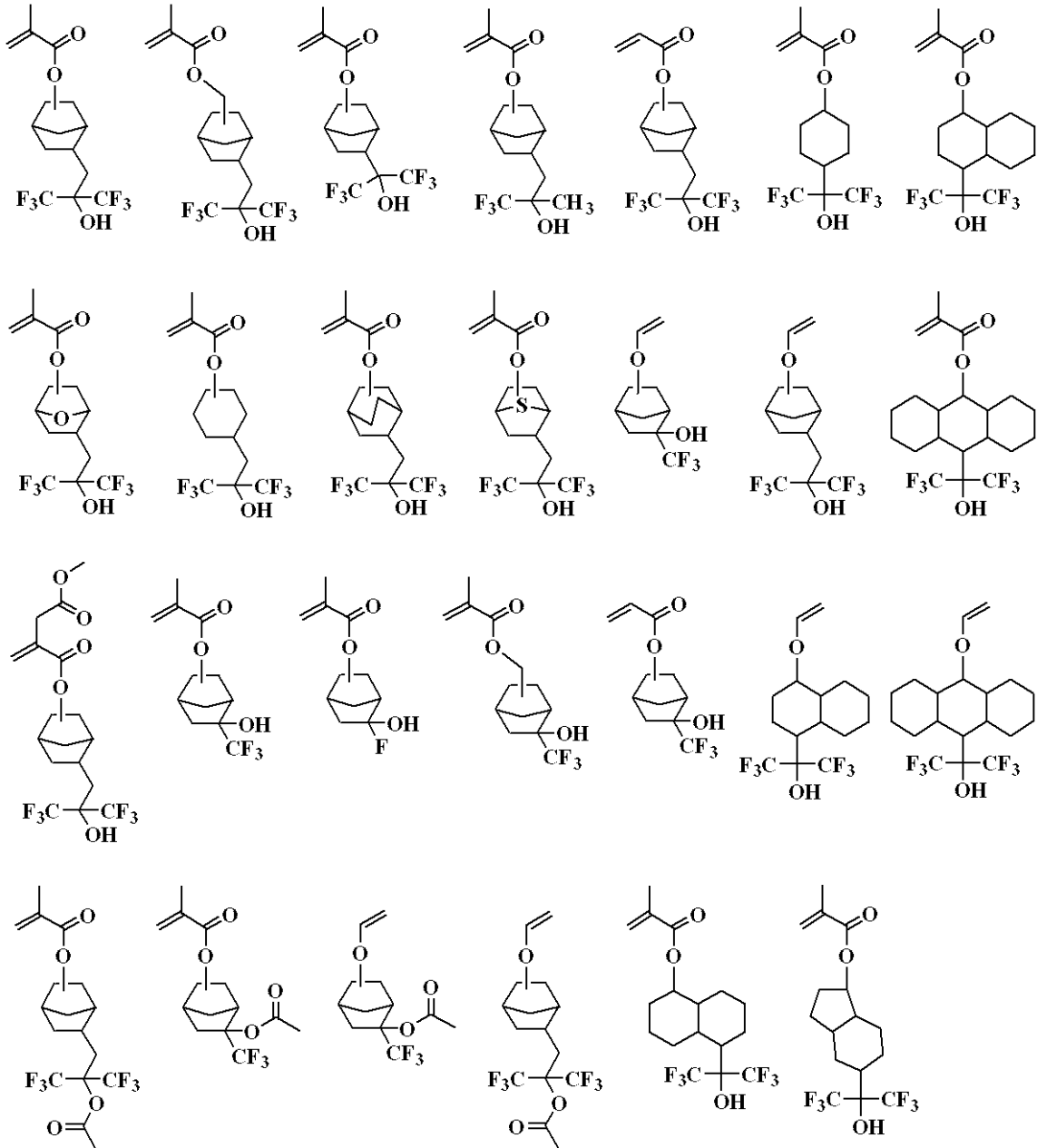


20



【 0 0 6 0 】

## 【化 2 2】



10

20

30

## 【0061】

本発明において、上記式(1a)、(2a)、(1b)の単位1a、2a、1bのモル比率は、 $a_1 + a_2 + b_1 = T_1$ とした場合、

$$0 < a_1 / T_1 < 0.9, \text{好ましくは } 0 < a_1 / T_1 < 0.8$$

$$0 < a_2 / T_1 < 0.9, \text{好ましくは } 0 < a_2 / T_1 < 0.8$$

$$0 < (a_1 + a_2) / T_1 < 0.9, \text{好ましくは } 0.03 < (a_1 + a_2) / T_1 < 0.8$$

40

$$0 < b_1 / T_1 < 0.8, \text{好ましくは } 0.1 < b_1 / T_1 < 0.7$$

である。また、上記式(1c)のモノマーに由来する単位1c、上記式(1d)のモノマーに由来する単位1dを導入した場合、 $a_1 + a_2 + b_1 + 1c + 1d = T_2$ とすると、

$$0 < 1c / T_2 < 0.8, \text{特に } 0.1 < 1c / T_2 < 0.7$$

$$0 < 1d / T_2 < 0.7, \text{特に } 0 < 1d / T_2 < 0.6$$

である。なお、繰り返し単位、1a、2a、1bは、分母が $T_2$ であっても、 $T_1$ である場合と同様である。

## 【0062】

本発明の高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレ

50

ン換算重量平均分子量が1,000~500,000、好ましくは2,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が小さすぎると、レジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、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。

#### 【0063】

更に、本発明に係る高分子化合物においては、分子量分布(Mw/Mn)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。

10

#### 【0064】

本発明に係る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1a、2a、1b、1c等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。

20

#### 【0065】

本発明に係る高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いることができる。この場合、本発明の高分子化合物(ポリマー)をベース樹脂として使用するに際し、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。

#### 【0066】

本発明のポジ型レジスト材料には、有機溶剤、高エネルギー線に感応して酸を発生する化合物(酸発生剤)、必要に応じて溶解阻止剤、塩基性化合物、界面活性剤、その他の成分を含有することができる。

30

#### 【0067】

本発明のレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料に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、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 $\gamma$ -ブチ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

40

50



る。

【 0 0 6 8 】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂 1 0 0 部（質量部、以下同様）に対して 2 0 0 ~ 1 , 0 0 0 部、特に 4 0 0 ~ 8 0 0 部が好適である。

【 0 0 6 9 】

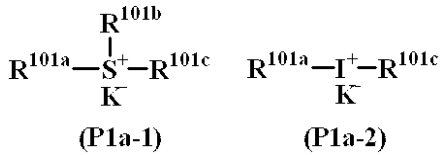
本発明で使用される酸発生剤としては、

- 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、
  - i i . 下記一般式（ P 2 ） のジアゾメタン誘導体、
  - i i i . 下記一般式（ P 3 ） のグリオキシム誘導体、
  - i v . 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、
  - v i . - ケトスルホン酸誘導体、
  - v i i . ジスルホン誘導体、
  - v i i i . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
  - i x . スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

10

【 0 0 7 0 】

【 化 2 3 】



20

（ 式中、 R <sup>101a</sup>、 R <sup>101b</sup>、 R <sup>101c</sup> はそれぞれ炭素数 1 ~ 1 2 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、オキソアルケニル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 1 2 のアラルキル基、アリールオキソアルキル基から選ばれる基を示し、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 <sup>101b</sup> と R <sup>101c</sup> とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R <sup>101b</sup>、 R <sup>101c</sup> はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。 K <sup>-</sup> は非求核性対向イオンを表す。）

30

【 0 0 7 1 】

上記 R <sup>101a</sup>、 R <sup>101b</sup>、 R <sup>101c</sup> 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。オキソアルケニル基としては、2 - オキソ - 4 - シクロヘキセニル基、2 - オキソ - 4 - プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p - メトキシフェニル基、m - メトキシフェニル基、o - メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p - tert - ブトキシフェニル基、m - tert - ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、エチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、4 - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシ

40

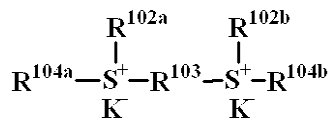
50

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。アリーロキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキシエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキシエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキシエチル基等の2-アリーロ-2-オキシエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>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等が挙げられる。

10

【0072】

【化24】



(P1b)

(式中、R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>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<sup>103</sup>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<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>はそれぞれ炭素数3~7の2-オキシアルキル基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

20

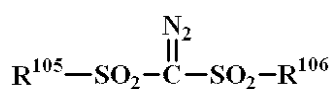
【0073】

上記R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R<sup>103</sup>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<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>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<sup>-</sup>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。

30

【0074】

【化25】



(P2)

(式中、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>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。)

40

【0075】

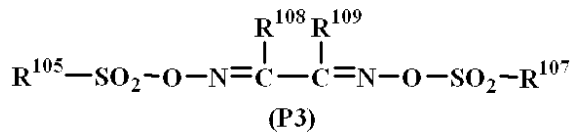
R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のアリール

50

基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>の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。R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>の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。

【0076】

【化26】



10

(式中、R<sup>107</sup>、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>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。R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>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。R<sup>105</sup>は式(P2)のものと同様である。)

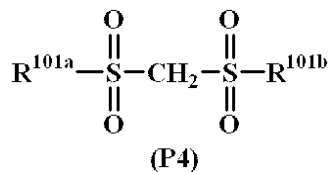
20

【0077】

R<sup>107</sup>、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>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。

【0078】

【化27】

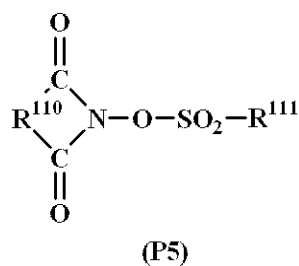


30

(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>は前記と同様である。)

【0079】

【化28】



40

(式中、R<sup>110</sup>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<sup>111</sup>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

50

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 8 0 】

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、 $R^{101a} \sim R^{101c}$  と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、アリル基、1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソプレニル基、1 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、4 - ペンテニル基、ジメチルアリル基、1 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、3 - ヘプテニル基、6 - ヘプテニル基、7 - オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、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* - トルエンルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p* - トルエンルホン酸 (*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ルホンニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) ジフェニルルホンニウム、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) フェニルルホンニウム、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) ルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸トリフェニルルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) ジフェニルルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸ビス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) フェニルルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸トリス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) ルホンニウム、ノナフルオロブタンルホン酸トリフェニルルホンニウム、ブタンルホン酸トリフェニルルホンニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸トリメチルルホンニウム、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) ルホンニウム、*p* - トルエン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) ルホンニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸ジメチルフェニルルホンニウム、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ルホンニウム、*p* - トルエンルホン酸ジシクロヘキシルフェニルルホンニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルルホンニウム、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を挙げることができる。

【0083】

ジアゾメタン誘導体としては、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を挙げることができる。

【0084】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。

【0085】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げることができる。

【0086】

-ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の-ケトスルホン誘導体を挙げることができる。

【0087】

10

20

30

40

50

ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体を挙げるができる。

【0088】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げるができる。

【0089】

スルホン酸エステル誘導体としては、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体を挙げるができる。

10

【0090】

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

20

30

【0091】

特に、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トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)

40

50

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-トルエンルスルホニル)-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-トルエンル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

## 【0092】

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。

## 【0093】

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。

20

## 【0094】

次に、本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料に配合される溶解阻止剤(溶解制御剤)としては、重量平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モル%の割合で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。

30

## 【0095】

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

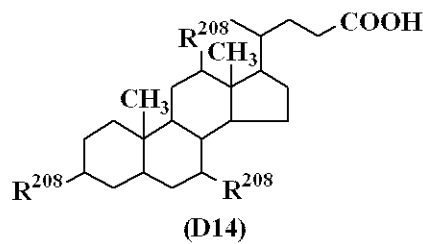
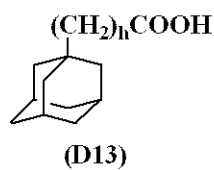
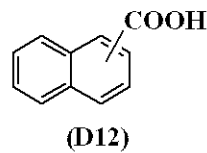
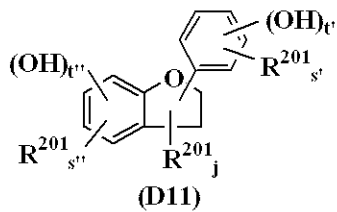
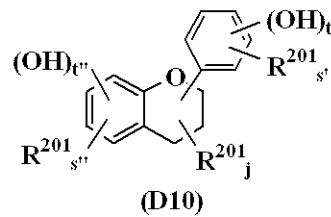
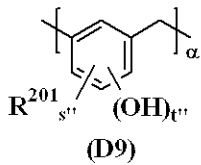
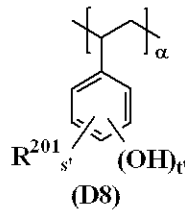
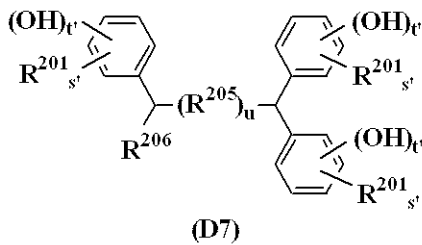
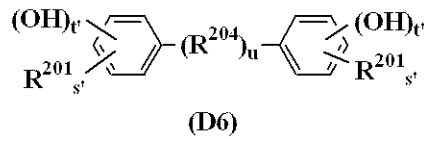
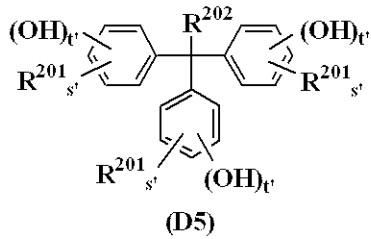
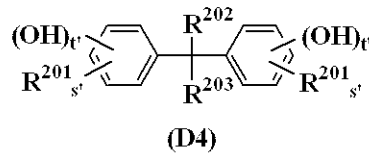
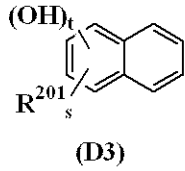
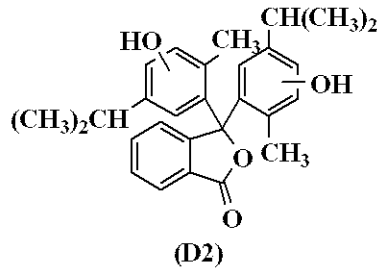
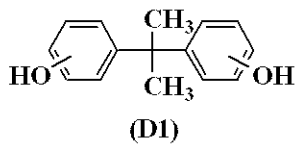
## 【0096】

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

## 【0097】

40

## 【化 2 9】



(但し、上記式中  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  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す。 $R^{203}$  は水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは  $-(R^{207})_hCOOH$  を示す。 $R^{20$

10

20

30

40

50



<sup>4</sup>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<sup>205</sup>は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R<sup>206</sup>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す。R<sup>207</sup>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<sup>208</sup>は水素原子又は水酸基を示す。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) の化合物の分子量を 100 ~ 1,000 とする数である。) 10

#### 【0098】

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膜の膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

#### 【0099】

更に、本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

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

#### 【0100】

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。

#### 【0101】

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、トリエチルアミン、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 40 50

## 【 0 1 0 2 】

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。

## 【 0 1 0 3 】

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

## 【 0 1 0 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。

## 【0105】

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。

10

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

## 【0106】

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。

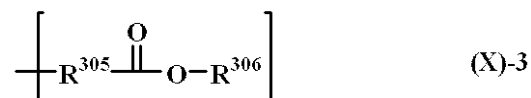
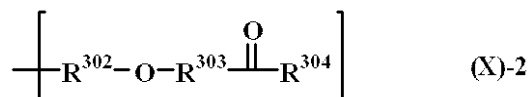


(式中、nは1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X) - 1 ~ (X) - 3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1 ~ 20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。)

## 【0107】

20

## 【化30】



30

## 【0108】

ここで、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個あるいは複数個含んでいてもよい。

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個あるいは複数個含んでいてもよい。

## 【0109】

40

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

50

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 - ピパロイルオキシエチル)アミン、N - エチルビス[2 - (メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N - エチルビス[2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N - 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) - - バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0110】

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。

【化 3 1】



(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。)

【0111】

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 - (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 - メトキシエチル等を挙げることができる。

【0112】

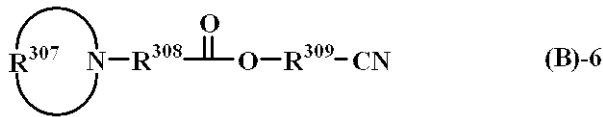
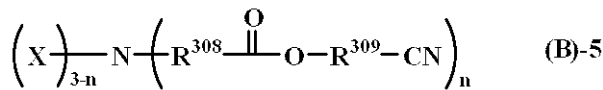
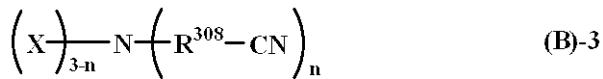
更に、下記一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

10

20

30

【化 3 2】



(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。)

【0113】

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

10

20

30

40

50

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

10

20

## 【 0 1 1 4 】

なお、塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂 1 0 0 部に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 部、特に 0 . 0 1 ~ 1 部が好適である。配合量が 0 . 0 0 1 部より少ないと配合効果が少なく、2 部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

## 【 0 1 1 5 】

本発明のポジ型レジスト材料に添加することができる分子内に C - C O O H で示される基を有する化合物としては、例えば下記 [ I 群 ] 及び [ I I 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 P E D ( P o s t E x p o s u r e D e l a y ) 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のである。

30

## 【 0 1 1 6 】

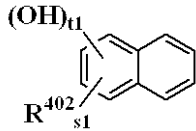
## [ I 群 ]

下記一般式 ( A 1 ) ~ ( A 1 0 ) で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を - R <sup>401</sup> - C O O H ( R <sup>401</sup> は炭素数 1 ~ 1 0 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 - C O O H で示される基 ( D ) とのモル比率が C / ( C + D ) = 0 . 1 ~ 1 . 0 である化合物。

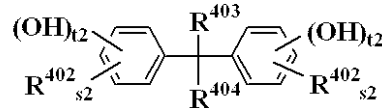
## 【 0 1 1 7 】

40

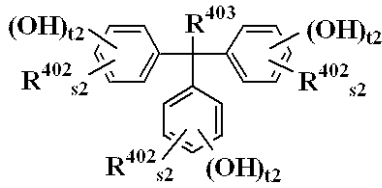
## 【化 3 3】



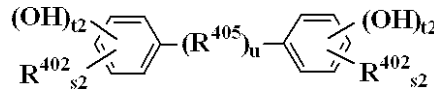
(A1)



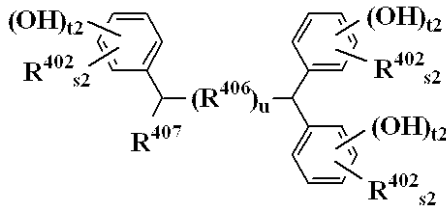
(A2)



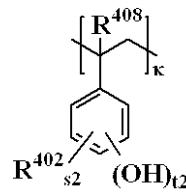
(A3)



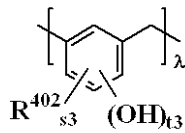
(A4)



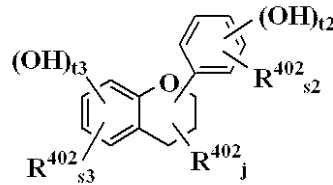
(A5)



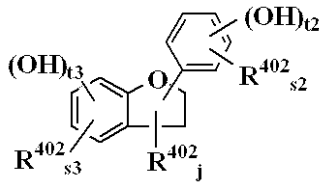
(A6)



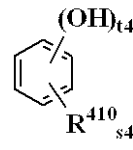
(A7)



(A8)



(A9)



(A10)

(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。 $R^{407}$ 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、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 $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 $R^{411}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $h$ は1～4の整数である。 $j$ は0～3、 $s_1\sim 4$ 、 $t_1\sim 4$ 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。 $u$ は1～4の整数である。式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。

10

20

30

40

50



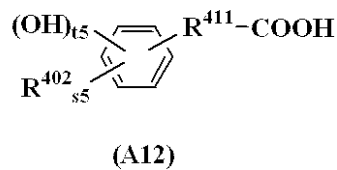
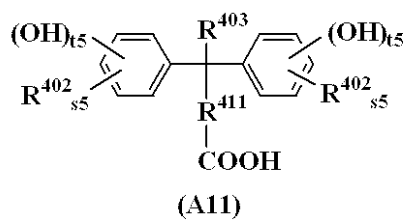
000とする数である。)

【0118】

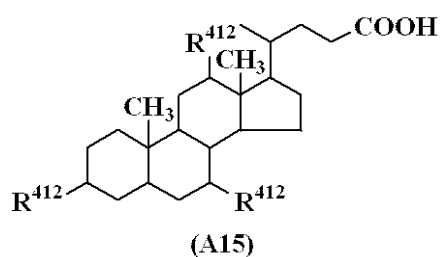
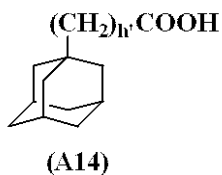
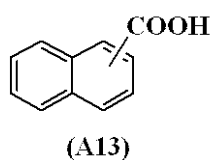
[II群]

下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【化34】



10



20

(式中、 $R^{402}$ 、 $R^{403}$ 、 $R^{411}$ は上記と同様の意味を示す。 $R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $s_5$ 、 $t_5$ は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 $h'$ は0又は1である。)

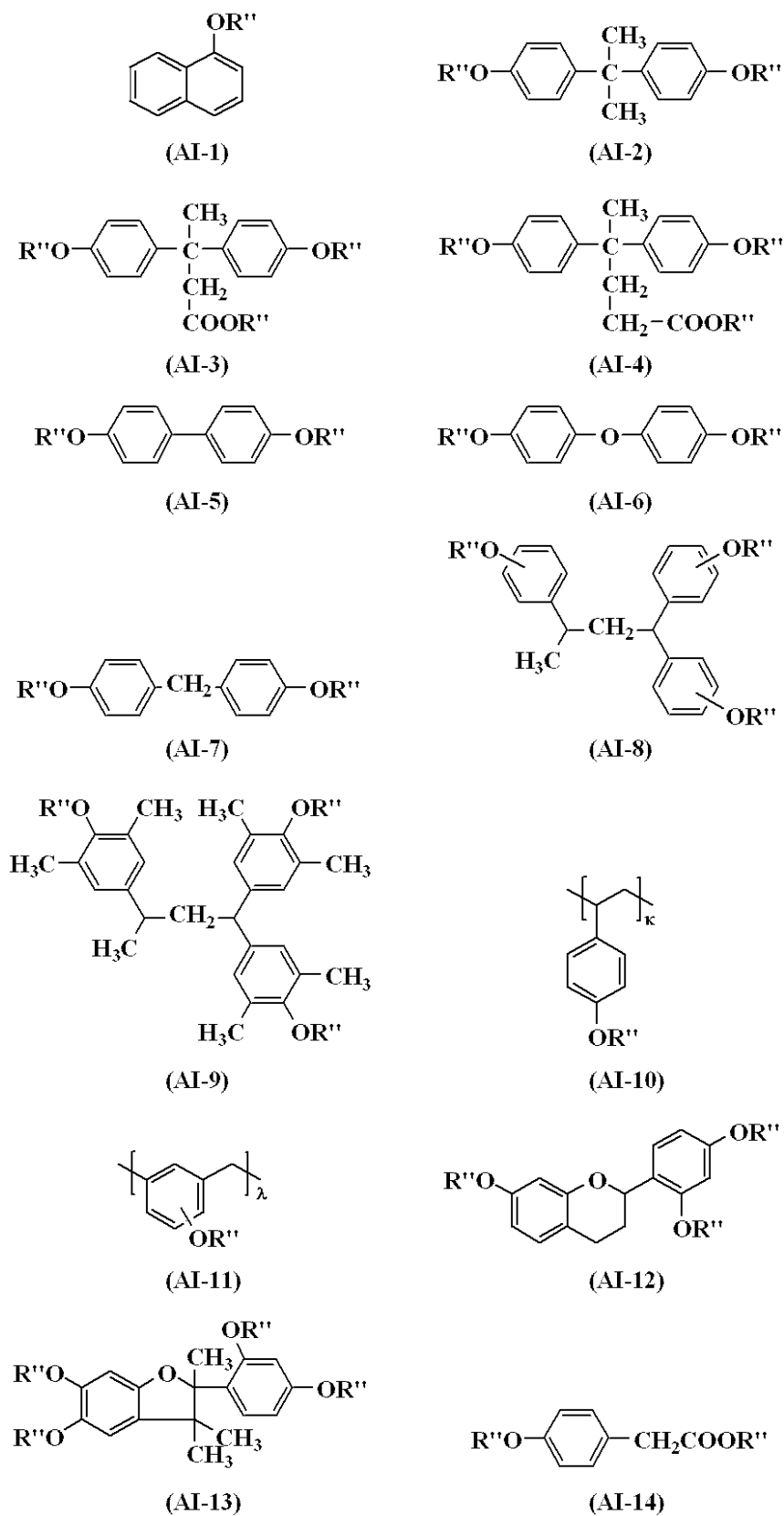
【0119】

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

30

【0120】

## 【化 3 5】



10

20

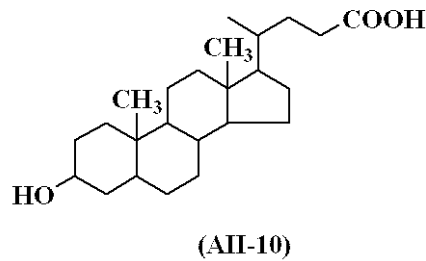
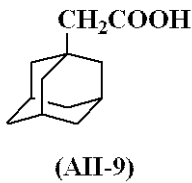
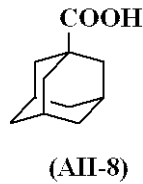
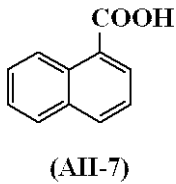
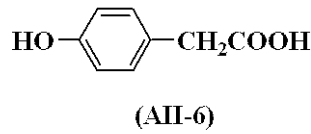
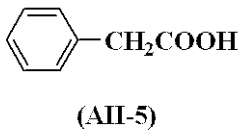
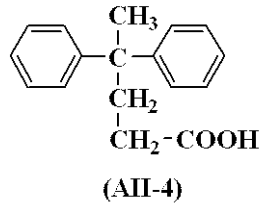
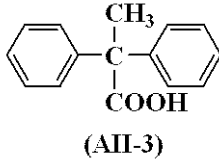
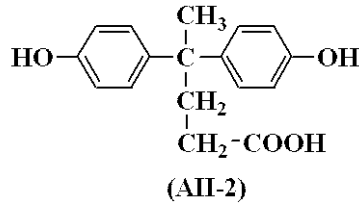
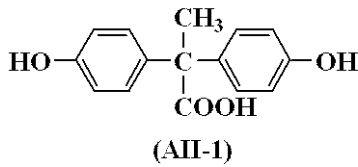
30

40

(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。、は上記と同様の意味を示す。)

【0121】

## 【化 3 6】



## 【 0 1 2 2 】

なお、上記分子内に C - C O O Hで示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂 1 0 0 部に対して 0 ~ 5 部、好ましくは 0 . 1 ~ 5 部、より好ましくは 0 . 1 ~ 3 部、更に好ましくは 0 . 1 ~ 2 部である。5 部より多いとレジスト材料の解像度が低下する場合がある。

## 【 0 1 2 3 】

本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料には、更に塗布性を向上させる等のための界面活性剤を加えることができる。

## 【 0 1 2 4 】

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

10

20

30

40

50

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-No.75、No.95（共栄社油脂化学工業）等が挙げられ、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。

10

## 【0125】

本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して2部以下、好ましくは1部以下である。

## 【0126】

本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが、公知のリソグラフィ技術を用いることができる。

## 【0127】

例えば、本発明のレジスト材料を、集積回路製造用の基板（Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜、Cr、CrO、CrON、MoSi等）上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0μmとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150、1~10分間、好ましくは80~120、1~5分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300nm以下の露光波長、より好ましくは、180~200nmの範囲の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。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ージャーバーク（PEB）する。

20

30

## 【0128】

更に、0.1~5%、好ましくは2~3%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。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも波長254~193nmの遠紫外線、波長157nmの真空紫外線、電子線、軟X線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線、より好ましくは、波長180~200nmの範囲の高エネルギー線による微細パターンニングに最適である。

40

## 【0129】

また、本発明のレジスト材料は、液浸リソグラフィに適用することも可能である。ArF液浸リソグラフィにおいては液浸溶媒として純水が用いられる。液浸リソグラフィは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に水を挿入して露光する。波長193nmにおける水の屈折率1.43で割った135nmが露光波長となり、短波長化が可能となる。ArFリソグラフィを65nmノードまで延命させるための重要な技術であり、開発が加速されている。従来ArFレジストの親水性基として用いられてきたラクトン環は、アルカリ水溶液と水の両方に溶解性がある。水への溶解性が高いラクトンあるいは無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水物を親水性基に用いた場合、水中での液

50

浸により水がレジスト表面から染み込み、レジスト表面が膨潤する問題が発生する。ところが、ヘキサフルオロアルコールはアルカリ水溶液には溶解するが、水には全く溶解しないために前述の液浸による溶解と膨潤の影響は小さいと考えられる。

【実施例】

【0130】

以下、合成例、比較合成例、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、本発明は下記の実施例等に制限されるものではない。なお、下記例で、分子量測定はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算分子量である。

【0131】

[合成例1]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル 8.2 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル 9.2 g、メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル 14.8 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体25.8 gを得た。

【0132】

得られた重合体を<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

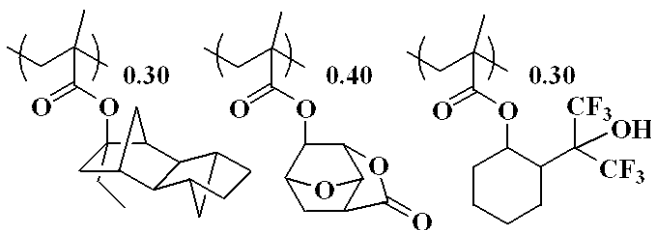
メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル：メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル：メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル = 0.30 : 0.40 : 0.30

重量平均分子量 (Mw) = 8,200

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.78

【0133】

【化37】



この高分子化合物を実施例ポリマー1とする。

【0134】

[合成例2]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン 9.8 g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 8.2 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル 5.3 g、メタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル 5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、

得られた白色固体を濾過後、60 で減圧乾燥し、白色重合体 23.3 g を得た。

【0135】

得られた重合体を<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

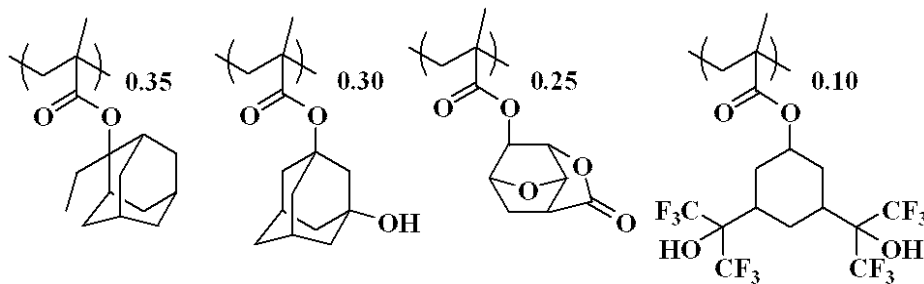
メタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン：メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル：メタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル = 0.35 : 0.30 : 0.25 : 0.10

重量平均分子量(Mw) = 8,600

分子量分布(Mw/Mn) = 1.88

【0136】

【化38】



この高分子化合物を実施例ポリマー2とする。

【0137】

[合成例3]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン9.8 g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル8.8 g、メタクリル酸-3-オキソ-5-メトキシカルボニル-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]-9-ノニル10.2 g、メタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60 まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60 で減圧乾燥し、白色重合体23.3 gを得た。

【0138】

得られた重合体を<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

メタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン：メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸-3-オキソ-5-メトキシカルボニル-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]-9-ノニル：メタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル = 0.35 : 0.30 : 0.25 : 0.10

重量平均分子量(Mw) = 8,900

分子量分布(Mw/Mn) = 1.83

【0139】

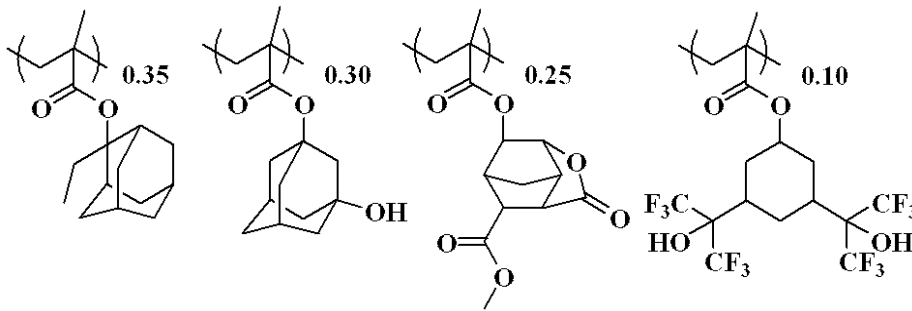
10

20

30

40

## 【化39】



10

この高分子化合物を実施例ポリマー3とする。

## 【0140】

## [合成例4]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン9.8 g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル8.2 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル5.3 g、メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル8.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体23.3 gを得た。

20

## 【0141】

得られた重合体を<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

## 共重合組成比(モル比)

メタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン:メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル:メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル=0.35:0.20:0.20:0.25

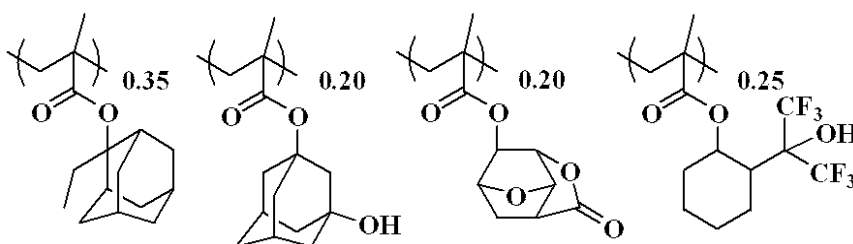
30

重量平均分子量(M<sub>w</sub>)=9,200

分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)=1.81

## 【0142】

## 【化40】



40

この高分子化合物を実施例ポリマー4とする。

## 【0143】

## [合成例5]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-1-シクロペンチルシクロヘキシル11.8 g、メタクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル8.2 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]ノナン-9-イル5.3 g、メタ

50

クリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル 5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 0.2 g 加え、 $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 $60^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 23.3 g を得た。

【0144】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

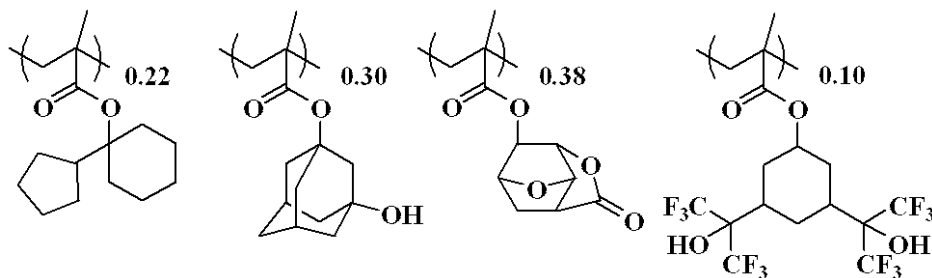
メタクリル酸 - 1 - シクロペンチルシクロヘキシル : メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [ 4.2.1.0<sup>4,8</sup> ] ノナン - 9 - イル : メタクリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル = 0.22 : 0.30 : 0.38 : 0.10

重量平均分子量 (Mw) = 7,800

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.73

【0145】

【化41】



この高分子化合物を実施例ポリマー 5 とする。

【0146】

[合成例 6]

100 mL のフラスコにメタクリル酸 - 1 - エチルシクロペンチル 8.6 g、メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 8.2 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [ 4.2.1.0<sup>4,8</sup> ] ノナン - 9 - イル 5.3 g、メタクリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル 5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 0.2 g 加え、 $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 $60^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 23.3 g を得た。

【0147】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 - 1 - エチルシクロペンチル : メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [ 4.2.1.0<sup>4,8</sup> ] ノナン - 9 - イル : メタクリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル = 0.33 : 0.30 : 0.27 : 0.10

重量平均分子量 (Mw) = 7,200

10

20

30

40

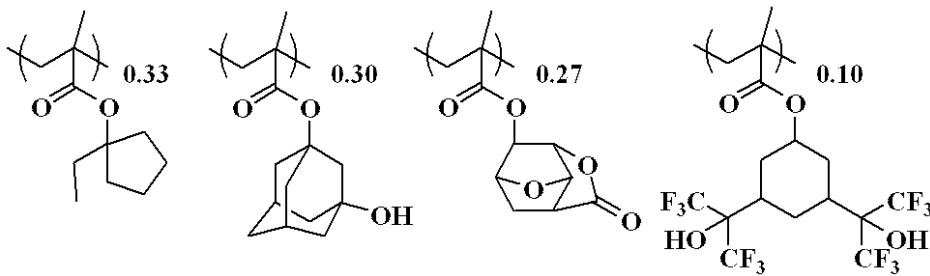
50



分子量分布 (Mw / Mn) = 1.76

【0148】

【化42】



10

この高分子化合物を実施例ポリマー6とする。

【0149】

[合成例7]

100 mL のフラスコにメタクリル酸 1 - (7 - オキサノルボルナン - 2 - イル) シクロペンチル 10.5 g、メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 8.2 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [4.2.1.0<sup>4,8</sup>] ノナン - 9 - イル 5.3 g、メタクリル酸 - 3, 5 - ジ (2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル) シクロヘキシル 5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 0.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 23.3 g を得た。

20

【0150】

得られた重合体を <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 1 - (7 - オキサノルボルナン - 2 - イル) シクロペンチル : メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [4.2.1.0<sup>4,8</sup>] ノナン - 9 - イル : メタクリル酸 - 3, 5 - ジ (2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル) シクロヘキシル = 0.25 : 0.30 : 0.35 : 0.10

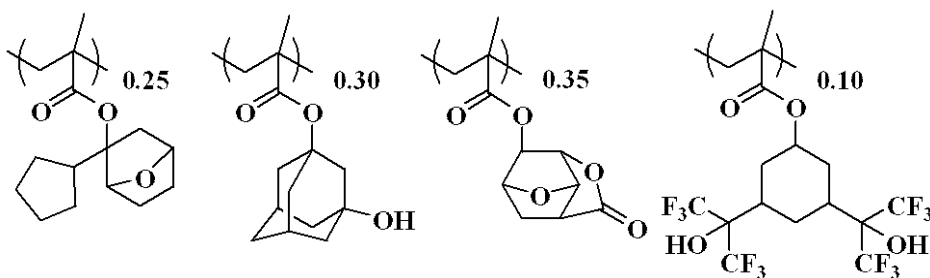
30

重量平均分子量 (Mw) = 7,800

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.88

【0151】

【化43】



40

この高分子化合物を実施例ポリマー7とする。

【0152】

[合成例8]

50

100 mL のフラスコにメタクリル酸 - 2 - アダマンチロキシメチル 7.9 g、メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 8.2 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [ 4.2.1.0<sup>4,8</sup> ] ノナン - 9 - イル 5.3 g、メタクリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル 5.0 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 0.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 23.3 g を得た。

【0153】

得られた重合体を <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

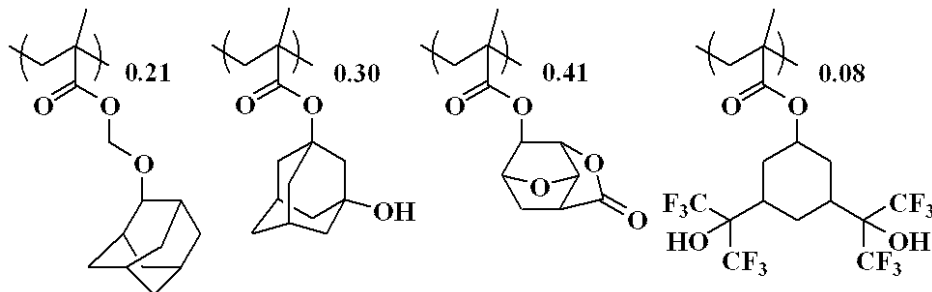
メタクリル酸 - 2 - アダマンチロキシメチル : メタクリル酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [ 4.2.1.0<sup>4,8</sup> ] ノナン - 9 - イル : メタクリル酸 - 3, 5 - ジ ( 2 - ヒドロキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル = 0.21 : 0.30 : 0.41 : 0.08

重量平均分子量 (Mw) = 9,100

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.83

【0154】

【化44】



この高分子化合物を実施例ポリマー 8 とする。

【0155】

[比較合成例 1]

100 mL のフラスコにメタクリル酸 - 2 - エチル - 2 - アダマンタン 24.4 g、メタクリル酸 ブチロラクトン 17.1 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 0.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 36.1 g を得た。

【0156】

得られた重合体を <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 - 2 - エチル - 2 - アダマンタン : メタクリル酸 ブチロラクトン = 0.48 : 0.52

重量平均分子量 (Mw) = 12,500

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.88

【0157】

10

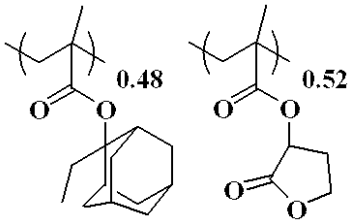
20

30

40

50

## 【化45】



この高分子化合物を比較例ポリマー1とする。

## 【0158】

10

## [比較合成例2]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-2-(2-メトキシメトキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル 8.7 g、メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル 25.7 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体20.3 gを得た。

## 【0159】

20

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

## 共重合組成比(モル比)

メタクリル酸-2-(2-メトキシメトキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル：メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル = 0.77 : 0.23

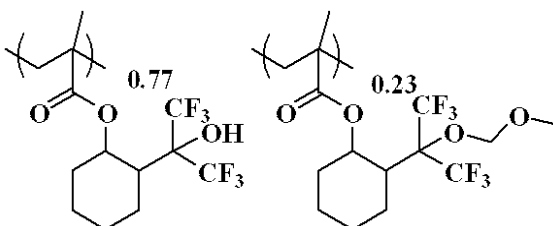
重量平均分子量(Mw) = 6,700

分子量分布(Mw/Mn) = 1.56

## 【0160】

## 【化46】

30



この高分子化合物を比較例ポリマー2とする。

## 【0161】

40

## [比較合成例3]

100 mLのフラスコにメタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン 8.6 g、メタクリル酸-2-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル 30.3 g、溶媒としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを0.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール500 mL溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体28.3 gを得た。

## 【0162】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果

50

となった。

共重合組成比（モル比）

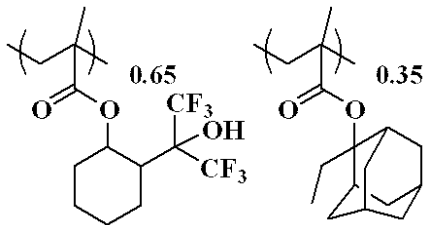
メタクリル酸 - 2 - エチル - 2 - アダマンタン : メタクリル酸 - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル = 0 . 3 5 : 0 . 6 5

重量平均分子量 ( M w ) = 7 , 8 0 0

分子量分布 ( M w / M n ) = 1 . 6 6

【 0 1 6 3 】

【 化 4 7 】



10

この高分子化合物を比較例ポリマー 3 とする。

【 0 1 6 4 】

[ 比較合成例 4 ]

100 mL のフラスコにメタクリル酸 - 3 , 5 - ジ ( 2 - メトキシメトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル 11 . 8 g 、メタクリル酸 - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル 35 . 6 g 、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N を 0 . 2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 500 mL 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 32 . 3 g を得た。

20

【 0 1 6 5 】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$  ,  $^1\text{H}$  - NMR 、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

30

共重合組成比（モル比）

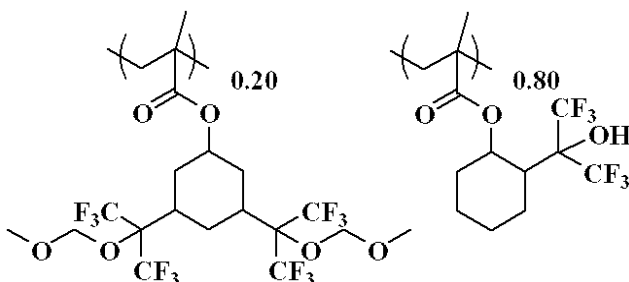
メタクリル酸 - 3 , 5 - ジ ( 2 - メトキシメトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル : メタクリル酸 - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル ) シクロヘキシル = 0 . 2 0 : 0 . 8 0

重量平均分子量 ( M w ) = 6 , 8 0 0

分子量分布 ( M w / M n ) = 1 . 5 5

【 0 1 6 6 】

【 化 4 8 】



40

この高分子化合物を比較例ポリマー 4 とする。

50

## 【 0 1 6 7 】

[ 実施例、比較例 ]

ポジ型レジスト材料の調製

上記合成した高分子化合物（実施例ポリマー 1 ~ 8、比較例ポリマー 1 ~ 4）を用いて、下記表 1 に示される組成で溶解させた溶液を 0.2 μm 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。

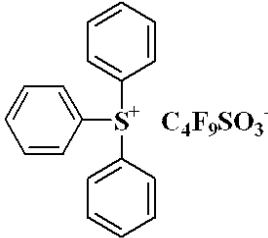
表 1 中の各組成は次の通りである。

実施例ポリマー 1 ~ 8 : 合成例 1 ~ 8 より

比較例ポリマー 1 ~ 4 : 比較合成例 1 ~ 4 より

酸発生剤 : P A G 1 (下記構造式参照)

## 【 化 4 9 】

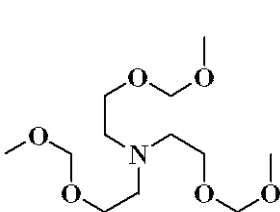


10

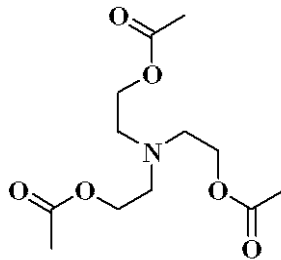
## PAG1

塩基性化合物 : トリエタノールアミン、T M M E A、A A A、A A C N (下記構造式参照)

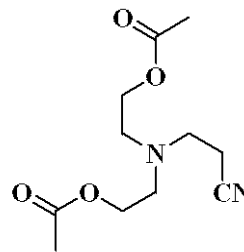
## 【 化 5 0 】



TMMEA



AAA



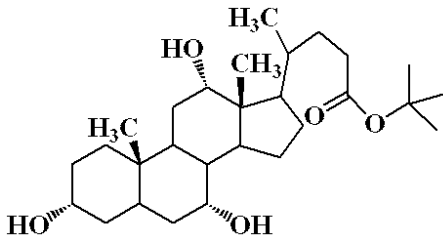
AACN

20

30

溶解阻止剤 : D R I 1 (下記構造式参照)

## 【 化 5 1 】



DRI 1

40

有機溶剤 : P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

## 【 0 1 6 8 】

露光パターンニング評価

上記調製したレジスト材料（実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 4）を、シリコンウエハに A R - 1 9 (シブレイ社製) を 82 nm の膜厚で成膜した基板の上にスピンコーティングし、

50

ホットプレートを用いて120 で60秒間ベークし、レジストの厚みを250nmにした。

これをArFエキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR-S305B, NA-0.68、0.85、2/3輪帯照明）を用いて露光し、露光後直ちに110 で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

そして、得られたレジストパターンを次のように評価した。

0.12μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量をレジストの感度として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

また、測長SEM（日立製作所製S-9220）を用いて0.12μmのラインアンドスペースのラインエッジラフネスを測定し、SEM（日立製作所製S4200）でレジスト断面を観察した。

この結果を表1に併記した。

【0169】

【表 1】

	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)	感度 (mJ/ cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	パターン 形状	ラインエッジ ラフネス (3 $\sigma$ ,nm)
実施例 1	実施例 ポリマー1 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	32	0.11	矩形	7.2
実施例 2	実施例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	31	0.11	矩形	6.1
実施例 3	実施例 ポリマー3 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	35	0.10	矩形	7.8
実施例 4	実施例 ポリマー4 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	31	0.10	矩形	7.6
実施例 5	実施例 ポリマー5 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	22	0.11	矩形	7.9
実施例 6	実施例 ポリマー6 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	26	0.10	矩形	7.2
実施例 7	実施例 ポリマー7 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	28	0.10	矩形	6.9
実施例 8	実施例 ポリマー8 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	20	0.11	矩形	6.8
実施例 9	実施例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.5)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	36	0.10	矩形	6.5
実施例 10	実施例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.5)	AAA (0.4)	-	PGMEA (800)	36	0.10	矩形	6.8
実施例 11	実施例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.5)	AACN (0.4)	-	PGMEA (800)	36	0.10	矩形	6.8
実施例 12	実施例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	DR1 (10)	PGMEA (800)	28	0.11	矩形	6.3
比較例 1	比較例 ポリマー1 (100)	PAG1 (2.5)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	28	0.12	矩形	10.5
比較例 2	比較例 ポリマー2 (100)	PAG1 (2.2)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	-	パターン 解像 しない	-	-
比較例 3	比較例 ポリマー3 (100)	PAG1 (2.2)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	18	0.12	テーパ 形状	12.8
比較例 4	比較例 ポリマー4 (100)	PAG1 (2.2)	トリエタノール アミン (0.25)	-	PGMEA (800)	15	0.12	三角 形状	11.5

## 【0170】

表1の結果から、実施例1～12のレジスト材料は、高感度で高解像性を有し、ラインエッジラフネスが小さいことがわかる。

## 【0171】

QCM法による現像液中の溶解特性評価

上記調製したレジスト材料(実施例1、比較例1)の溶液を0.2 $\mu$ mサイズのフィル

10

20

30

40

50

ターで濾過したレジスト溶液を、下地が金で表面にクロムの電極が蒸着されたサイズ1インチ(約2.5cm)の石英基板にスピニングし、ホットプレートを用いて130で60秒間ベークし、レジストの厚みを250nmにした。

【0172】

ArF露光装置ArFES3000(リソテックジャパン製)で露光し、110で60秒間PEBを行った。レジスト現像アナライザー用水晶振動子マイクロバランス装置RDA-Qz3(リソテックジャパン製)に基板を装着し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行い、振動モードATカットで現像中の膨潤と溶解を測定した。露光量を変えた露光を行い、QCMの測定を行った。

この結果を図1及び図2に示す。図中、現像時間に対して膜厚が増加した場合は膨潤、膜厚が減少した場合は溶解していることを示す。

10

図1及び図2から、実施例1のレジスト材料では、QCM法による測定により、現像中の膨潤が大幅に抑えられることがわかる。

【0173】

次に、耐ドライエッチング性の試験では、ポリマー2gにPGMEA10gを溶解させて0.2µmサイズのフィルターで濾過したポリマー溶液をSi基板にスピコートで成膜し、300nmの厚さの膜にし、2系統の条件で評価した。

(1) CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

20

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	1,300W
ギャップ	9mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30ml/min
Arガス流量	100ml/min
時間	60sec

(2) Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

30

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl <sub>2</sub> ガス流量	30ml/min
BCl <sub>3</sub> ガス流量	30ml/min
CHF <sub>3</sub> ガス流量	100ml/min
O <sub>2</sub> ガス流量	2ml/min
時間	60sec

40

エッチング結果を表2に示す。

【0174】



【表 2】

ポリマー名	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例ポリマー1	144	188
実施例ポリマー2	138	186
実施例ポリマー3	126	168
実施例ポリマー4	122	163
実施例ポリマー5	138	177
実施例ポリマー6	150	203
実施例ポリマー7	140	180
実施例ポリマー8	144	220
比較例ポリマー1	158	350
比較例ポリマー2	225	338
比較例ポリマー3	208	305
比較例ポリマー4	285	408

10

20

## 【0175】

表1, 2の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、十分な解像力と感度を満たし、ラインエッジラフネスが小さく、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

## 【図面の簡単な説明】

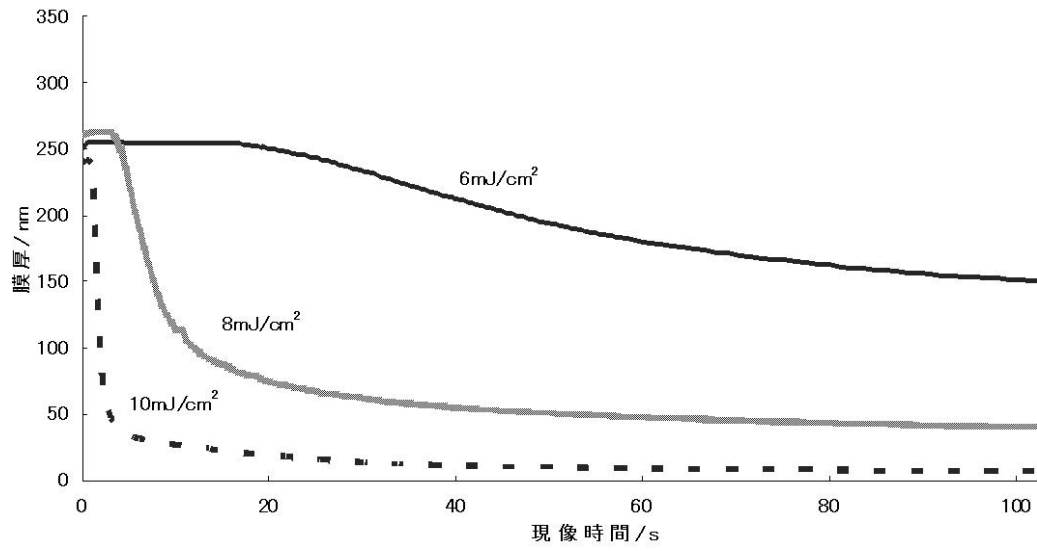
## 【0176】

【図1】実施例1のレジスト材料から形成されたレジストに対してQCM法による測定を行った結果を示すグラフである。

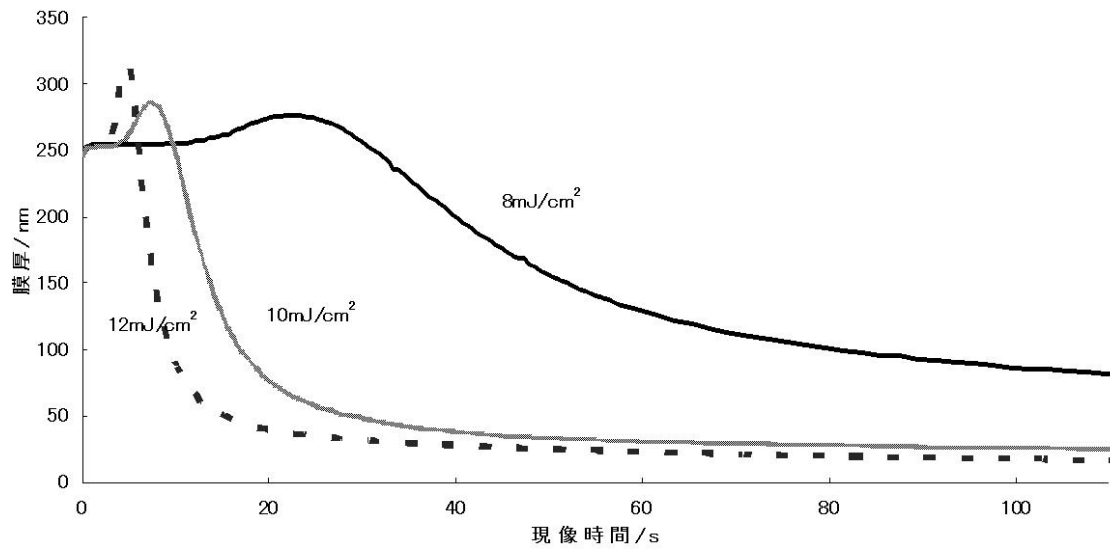
【図2】比較例1のレジスト材料から形成されたレジストに対してQCM法による測定を行った結果を示すグラフである。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 金子 達志

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2005-232095(JP,A)

特開2003-192734(JP,A)

特開2004-046098(JP,A)

特開2004-083900(JP,A)

特開2004-002724(JP,A)

特開2003-212915(JP,A)

特開2004-012874(JP,A)

特開2003-084438(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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

7/26-7/42