

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-213215

(P2005-213215A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/653	C07C 69/653	2H025
C08F 20/28	C08F 20/28	4H006
G03F 7/039	G03F 7/039 601	4J100
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2004-23157 (P2004-23157)	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社
(22) 出願日	平成16年1月30日 (2004.1.30)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
		(72) 発明者	角田 真一 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	小森谷 治彦 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	古賀 直 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、これを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、新規な含フッ素重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物、これを用いた高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供することにある。

【解決手段】 一般式(1)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基で、 R^2 は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $R^3 \sim R^{14}$ は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ヒドロキシル基を含んでもよい。 R^3 と R^5 、 R^7 と R^9 、又は、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうちの2つの基は結合して炭素数1~25のアルキレン基として環を形成してもよく、その一部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでもよい。1は0又は1で、m、nは0~4の任意の整数を表す。)

【化1】

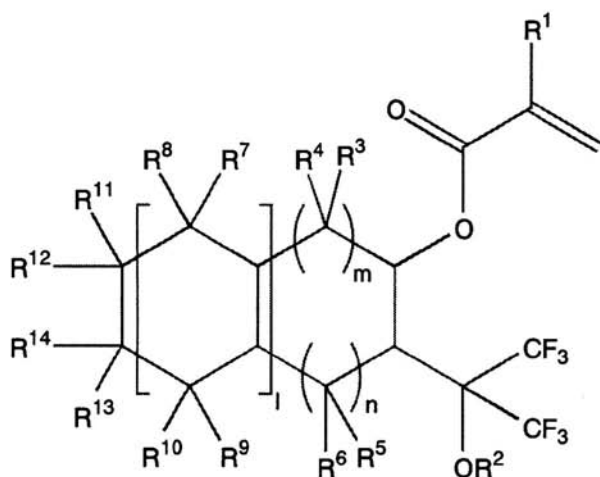
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基で、 R^2 は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $R^3 \sim R^{14}$ は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ヒドロキシル基を含んでもよい。 R^3 と R^5 、 R^7 と R^9 、又は、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち2つの基は結合して炭素数1~25のアルキレン基として環を形成してもよく、その一部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでもよい。 l は0又は1で、 m 、 n は0~4の任意の整数を表す。)

10

【化1】



(1)

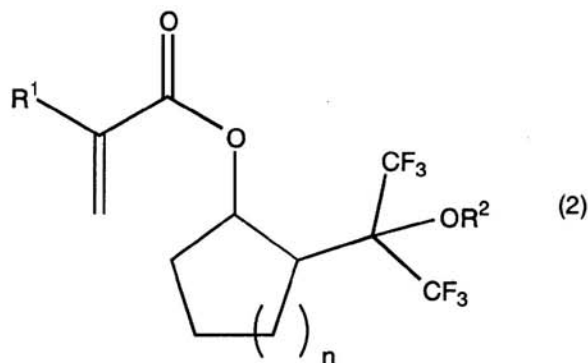
20

【請求項 2】

一般式(2)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。 R^2 は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 n は0~8の任意の整数を表す。)

30

【化2】



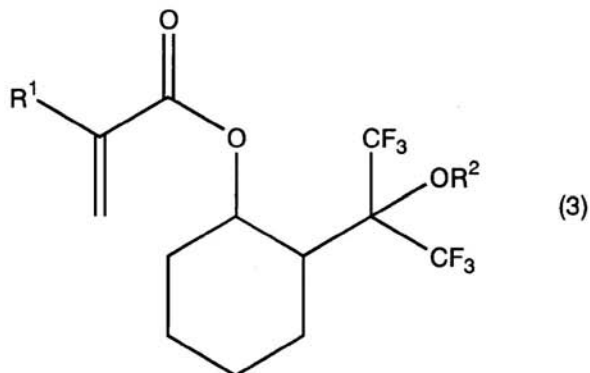
(2)

40

【請求項 3】

一般式(3)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。 R^2 は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を含む官能基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。)

【化 3】



10

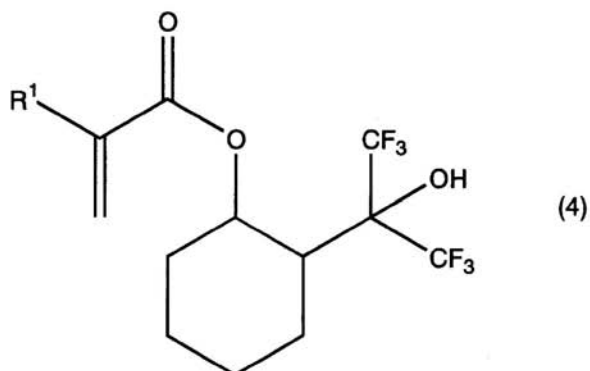
【請求項 4】

R² に酸不安定性基（酸不安定性基は酸脱離基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。）を含有した請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含フッ素アクリレート化合物。

【請求項 5】

一般式（4）で表される含フッ素アクリレート化合物（式中、R¹ は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか 1 つの官能基を表す。）。

【化 4】



20

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含フッ素アクリレート化合物を用いて重合又は共重合された含フッ素高分子化合物。

【請求項 7】

酸不安定性基を有する化合物と請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含フッ素アクリレート化合物との共重合体である含フッ素高分子化合物。

【請求項 8】

ラクトン構造を有する化合物と請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含フッ素アクリレート化合物との共重合体である含フッ素高分子化合物。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物を含有するレジスト材料。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載のレジスト材料を用い、これを基板上に塗布する工程、フォトマスクを介して波長 1 ~ 300 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程、加熱処理後に現像液で現像処理する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 11】

高エネルギー線が KrF レーザー、ArF レーザー、F2 レーザー、EUV レーザー又は X 線であることを特徴とする請求項 10 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、新規な含フッ素重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物、これを用いて重合又は共重合された含フッ素高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法、特に、最近活発に研究されている化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められており、微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。これまで、64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には10
高圧水銀灯のi線(365nm)が、256Mビット以上集積度の半導体素子の製造にはi線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。さらに1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、さらにはF₂エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0003】

ArFエキシマレーザーリソグラフィー(193nm)においては、0.13μm以下のデザインルールの加工が期待されているが、KrFエキシマレーザー光に使用されていたノボラックやポリビニルフェノール系(芳香族系)等の樹脂は193nm付近に非常に強い吸収を持つため、ArFレジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性向上のために芳香族系から脂肪族系に替え、エッチング耐性確保のために環状化合物を導入したアクリル系樹脂やシクロオレフィン系樹脂が検討されている(特許文献1~4)。F₂レーザーリソグラフィー(157nm)に関しては0.10μm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、KrF用、ArF用ベースポリマーは強い吸収を持ち使用できないことがわかっている。20

【0004】

現在までに、F₂レジスト用ポリマーとしてトリフルオロメタクリル酸t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、トリフルオロメタクリル酸tブチルと3-(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が報告されているが、吸光度は3程度であり通常30
の膜厚でのパターン形成には十分でなく、さらに透過率を向上させる必要があった(非特許文献1)。最近、吸光度が1以下であり、基板密着性にも優れた高透明な樹脂が提案されているが、露光部領域での溶解速度が低いことが欠点であり、それを克服する検討が行われている(非特許文献2)。

【0005】

これまでレジストを構成する高分子化合物のガラス転移温度(T_g)が及ぼす性能については殆ど議論されていない。最近、ガラス転移温度(T_g)が低い高分子からなるレジストのパターニングでは、光酸発生剤から発生した酸の拡散速度が速いために、形成されたパターンが崩れたり、マスクパターンよりパターンサイズが小さくなったりするなどの欠点が発生することが判ってきた。また、パターニングの際のベーク温度はガラス転移温度(T_g)よりも低く設定しなければならないが、通常30
のベーク温度(120~130)よりも低いガラス転移温度(T_g)をもつレジストの場合、ベーク温度等のパターニングプロセス条件の変更及び再調整を行うのに手間もかかっていた。これらの問題がでてきたにもかかわらず、現在のまでのところガラス転移温度(T_g)を上げることに着目した分子設計はほとんど行われておらず、さらに、高いガラス転移温度(T_g)で高透明性、高エッチング耐性、基板への高密着性及び成膜性を併せ持つ分子は皆無であったので、それらすべての機能を満足する新規な単量体あるいはその高分子化合物の創出が強く望まれていた。

【特許文献1】特開平9-73173号公報

【特許文献2】特開平10-10739号公報

【特許文献3】特開平9-230595号公報

【特許文献4】国際公開第97/33198号公報

【非特許文献1】Proc. SPIE. 4345, pp. 273-284, 2001. (SPIE 2001 講演番号4345-31 Polymer design for 157-nm chemically amplified resists)

【非特許文献2】Proc. SPIE. 4690, pp. 76-83, 2002. (SPIE 2002 講演番号4690-09 Synthesis of novel fluoropolymers for 157nm photoresists by cyclo-polymerization)

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、新規な含フッ素重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物、これを用いた高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、重合性基の近傍にヘキサフルオロイソプロパノール構造を有する新規な環状含フッ素重合性単量体を見出した。この含フッ素重合性単量体もしくはその誘導体を用いて、重合又は共重合したフッ素系高分子化合物は、高いフッ素含量をもって紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ水酸基による基板への高密着性及び成膜性を併せ持ち、環式構造を持たせることで高エッチング耐性を有し、さらに重合性基の近傍に嵩高いヘキサフルオロイソプロパノール構造を組み込むことで高分子主鎖の運動を抑制し高いガラス転移温度(Tg)を有するレジスト材料、それを用いたパターン形成方法を見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

すなわち、本発明は、以下の1~5の含フッ素重合性単量体、6~8の含フッ素高分子化合物、9のこれを用いたレジスト材料、10、11のパターン形成方法である。

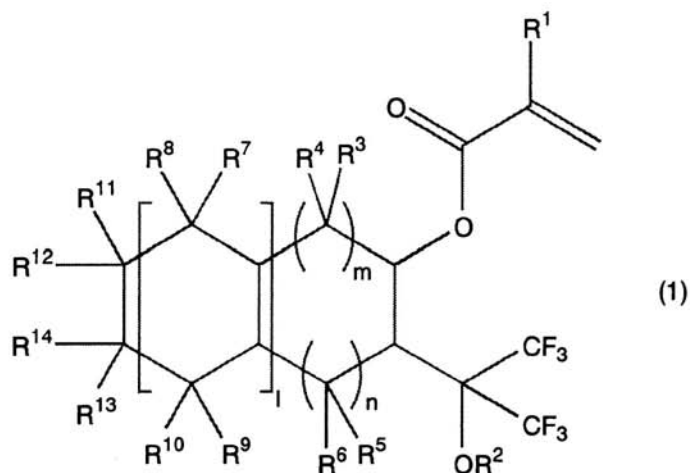
【0009】

1：一般式(1)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基で、 R^2 は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $R^3 \sim R^{14}$ は、水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ヒドロキシル基を含んでもよい。 R^3 と R^5 、 R^7 と R^9 、又は、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち2つの基は結合して炭素数1~25のアルキレン基として環を形成してもよく、その一部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでもよい。lは0又は1で、m、nは0~4の任意の整数を表す。)

30

【0010】

【化1】



10

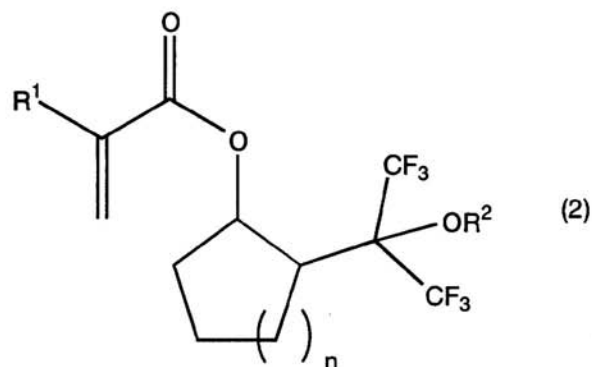
【0011】

2：一般式(2)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。 R^2 は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 n は0~8の任意の整数を表す。)

20

【0012】

【化2】



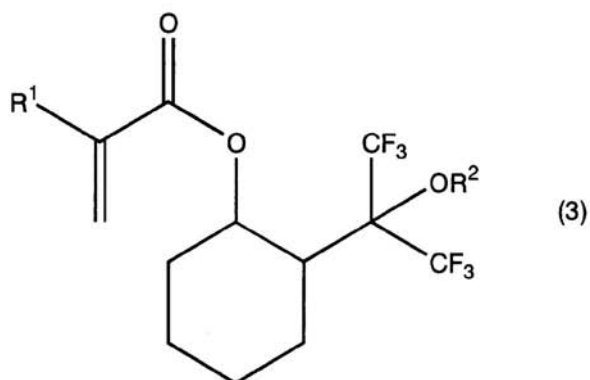
30

【0013】

3：一般式(3)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。 R^2 は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を含む官能基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。)

【0014】

【化3】



40

50

【0015】

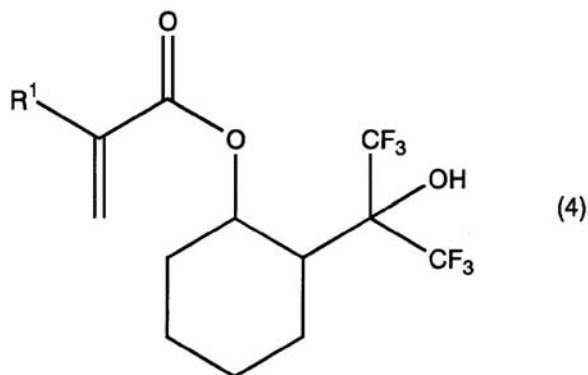
4：一般式(1)～(3)の R^2 に酸不安定性基(酸不安定性基は酸脱離基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。)を含有した含フッ素アクリレート化合物。

【0016】

5：一般式(4)で表される含フッ素アクリレート化合物(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。)

【0017】

【化4】



10

20

【0018】

本発明のフッ素高分子化合物は、

6：上記の1～5のいずれか1つに記載の含フッ素アクリレート化合物を用いて重合又は共重合された含フッ素高分子化合物。

【0019】

7：酸不安定性基を有する化合物と上記の1～5のいずれか1つに記載の含フッ素アクリレート化合物との共重合体である含フッ素高分子化合物。

【0020】

8：ラクトン構造を有する化合物と上記の1～5のいずれか1つに記載の含フッ素アクリレート化合物との共重合体である含フッ素高分子化合物。

30

【0021】

9：上記の6～8のいずれか1つに記載の高分子化合物を含有するレジスト材料。

【0022】

10：上記の9に記載のレジスト材料を用い、これを基板上に塗布する工程、フォトマスクを介して波長1～300nm帯の高エネルギー線で露光する工程、加熱処理後に現像液で現像処理する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0023】

11：高エネルギー線がKrFレーザー、ArFレーザー、F2レーザー、EUVレーザー又はX線であることを特徴とする上記の10に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

40

【0024】

本発明のフッ素系高分子化合物及びレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下、特に200nm以下の波長における感度が優れている上に、重合性基の近傍に嵩高いヘキサフルオロイソプロパノール構造を組み込んだ一般式(1)～(4)で表される含フッ素アクリレート化合物を用いて重合又は共重合した高分子化合物をレジスト材料のベース樹脂に用いることにより、レジスト材料の透明性、密着性、成膜性、現像液浸透性、エッチング耐性及びガラス転移温度(T_g)が向上することがわかった。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にエキシマレーザー及びX線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、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高密着性及び成膜性、高エッチン

50

グ耐性、高いガラス転移温度 (T_g) を併せ持ったレジスト材料を提供する。さらに、本発明のパターン形成方法により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、本発明のレジスト材料は、超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明について詳しく説明する。単量体あるいは高分子化合物の構造からカルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減し、ヘキサフルオロイソプロパノール構造を組み込むことで、透過率、樹脂の基板密着性及び成膜性、現像液の浸透性を同時に向上できることが判ってきた。実際、ヘキサフルオロイソプロパノール構造を組み込んだアクリル系樹脂を用いることで、上記性能が実用的に近いレベルまで向上し、脂肪族環状構造を導入することでエッチング耐性が向上することを確認した。しかし、高分子化合物のガラス転移温度 (T_g) が低いため、その高分子化合物からなるレジストのパターニングでは、光酸発生剤から発生した酸の拡散速度が速いために、形成されたパターンが崩れたり、マスクパターンよりパターンサイズが小さくなったりするなどの欠点があることが判ってきた。同時にガラス転移温度 (T_g) が低いレジスト材料のため、ベーク温度等のパターニングプロセス条件の変更及び再調整による適正化を行うのに手間もかかっていた。

10

【0026】

これに対し、一般式 (1) ~ (4) に表される含フッ素アクリレート体は重合性基の近傍に嵩高いヘキサフルオロイソプロパノール構造を有するので、それを含む高分子化合物は高分子主鎖の運動を抑制でき、以前に比べ飛躍的にガラス転移温度 (T_g) が高くなった。この結果、通常のパターニングプロセス条件が適用でき、通常条件を変更することなく酸の拡散速度も抑えられ矩形のパターニングが得られることが明らかになった。また、環状構造も併せ持つため、エッチング耐性も満足できるレベルであった。

20

【0027】

従って、本発明は一般式 (1) ~ (4) に表される含フッ素アクリレート体とその高分子化合物を提供するものであり、これを用いたレジスト材料が、高透明性、基板密着性及び成膜性、現像液の浸透性や高エッチング耐性を持ちながら、ガラス転移温度 (T_g) を飛躍的に向上させ、矩形のパターニングが得られることを見出したものである。

【0028】

本発明の一般式 (1) ~ (4) で示される化合物において、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であるが、より低屈折率や高透明性、特に紫外線波長領域の透明性が必要な材料に供される場合、トリフルオロメチル基が好ましく使用される。

30

【0029】

本発明の一般式 (1) ~ (3) で示される化合物において、 R^2 は水素原子、炭素数 1 ~ 25 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい官能基であるが、 R^2 に使用できる炭素数 1 ~ 25 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、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ペンテニル基、オクチル基、ノナニル基、デカニル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、エチニル基などが例示でき、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含むものとしては、上記アルキル基に $-OH$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NH_2-$ 、 $-NHR^{15}$ 、 $-N(R^{15})_2-$ 等の形態で含有又は介在する官能基である。 R^{15} は炭素数 1 ~ 25 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。上記アルキル基及びヘテロ原子を含むアルキル基の一部又は全部がフッ素原子で置換された官能基も使用できる。

40

【0030】

50

本発明の一般式(1)で示される化合物において、 $R^3 \sim R^{14}$ は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、その一部に酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ヒドロキシル基を含んでもよい官能基であるが、 $R^3 \sim R^{14}$ に使用できる炭素数1~25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、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ペンテニル基、オクチル基、ノナニル基、デカニル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、エチニル基などが例示でき、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ヒドロキシル基を含むものとしては、上記アルキル基に-OH、-OR¹⁵、-O-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-NH₂-、-NHR¹⁵-、-N(R¹⁵)₂-等の形態で含有又は介在する官能基である。R¹⁵は炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。上記アルキル基及びヘテロ原子を含むアルキル基の一部又は全部がフッ素原子で置換された官能基も使用できる。また、R³とR⁵、R⁷とR⁹、又は、R¹¹~R¹⁴のうちの2つが結合して環を形成する炭素数1~25のアルキレン基でも使用できるが、そ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させた形式のものが例示でき、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含むものとしては、アルキレン基に、-O-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-NH₂-、-NHR¹⁵-、-N(R¹⁵)₂-等の形態で含有又は介在する官能基である。上記アルキレン基あるいはヘテロ原子を含むアルキレン基の一部又は全部がフッ素原子で置換された官能基も使用できる。

【0031】

本発明の一般式(1)で示される化合物において、*l*は0又は1で、*m*、*n*は0~4の任意の整数で、一般式(2)に示される化合物において、*n*は0~8の任意の整数を示す。

【0032】

次に、本発明のR²に使用できる酸不安定性基について説明する。R²の酸不安定性基とは、いわゆる酸脱離基であって、その一部に酸素原子、カルボニル結合、フッ素原子を含んでもよい。

【0033】

酸不安定性基を使用する目的としては、その酸不安定性基によるポジ型感光性及び波長300nm以下の遠赤外線、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の露光後のアルカリ水溶液への溶解性を発現させることであり、その官能基にフッ素原子を持つものは透明性を、環状構造を含むものはエッチング耐性や高ガラス転移温度(T_g)などの特徴をさらに付与させるため、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。

【0034】

本発明に使用できる酸不安定性基としては、光酸発生剤や加水分解などの効果により脱離する基であれば特に制限なく使用できるが、具体的な例示を挙げるとするならば、アルキコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、アシル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基などが挙げられる。またR²、R³が水素原子である場合、その水酸基に対してビニルエーテルを付加させたアセタール基を使用することもできる。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジ

メチルシリル基、メチルジ - t - ブチルシリル基、トリ - t - ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ピパロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリスチル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、これら酸不安定性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を使用することもできる。

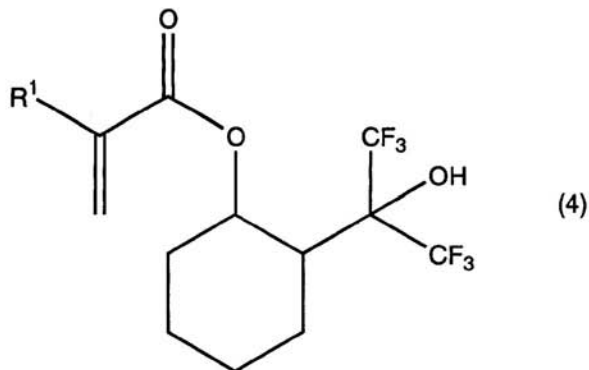
10

【0035】

また、本発明によると、一般式(4)で表される化合物は、本発明の含フッ素アクリレート化合物のベース化合物として好適に採用される。本発明によれば、一般式(4)(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれか1つの官能基を表す。)で表される化合物は、一般式(1)~(3)で表される様々な含フッ素アクリレート体を誘導するための最も基本的な含フッ素アクリレート化合物である。

【0036】

【化5】



30

【0037】

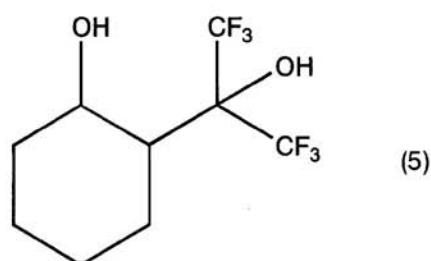
次に、一般式(1)~(4)で表される化合物の合成法について説明する。

【0038】

一般式(1)~(4)で表される化合物は対応するアルコールから導かれ、一般式(4)で例示するならば、構造式(5)で表される含フッ素アルコール誘導体を酸又は塩基存在下、アクリル酸誘導体と反応させることにより、一般式(4)で示される含フッ素アクリレート体を合成する方法である。

【0039】

【化6】



40

【0040】

アクリル酸誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、トリフルオロメタクリル酸、

50

アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、トリフルオロメタクリル酸無水物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、トリフルオロメタクリル酸クロライドなどが例示でき、カルボン酸は酸存在下で、無水物と酸クロライドは酸、塩基存在下で使用でき、無水物を使用した場合には適度な反応速度が得られることから好適に採用される。アクリル酸誘導体の使用量は、原料となる含フッ素アルコール誘導体（構造式（5））1モルに対して1倍モル以上使用すればよく、反応速度と目的とする含フッ素アクリレート体（一般式（4））の収率の観点から1.1倍モルから2倍モルの量が好ましい。

【0041】

使用できる酸としてはプロトン酸とルイス酸があり、例示するならば、フッ化水素、硫酸、リン酸、塩化水素、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などのプロトン酸と、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、塩化第二鉄（ FeCl_3 ）、塩化亜鉛、塩化アンチモン、四塩化チタン、四塩化錫、三フッ化ホウ素、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などのルイス酸が挙げられる。この中で、プロトン酸を用いた場合に収率よく目的物が得られることから、好ましく採用される。より好ましくは、反応が速やかに進行し、入手も容易なメタンスルホン酸が採用される。

10

【0042】

酸の量としては、原料となる含フッ素アルコール誘導体（構造式（5））1モルに対して0.01~10倍モルの量を使用できるが、0.01モルより少ない場合には反応速度が遅すぎることと目的の含フッ素アクリレート体（一般式（4））の収率が非常に小さいことから現実的ではなく、また10倍モル以上の酸を加えても収率向上の効果は期待できず、副生成物も増加する。より好ましくは基質に対して0.1~1.5倍モルの酸が使用され、適度な反応速度と良好な収率が達成される。

20

【0043】

本反応で塩基を使用する理由は、無水物あるいは酸クロライドをアクリル酸誘導体として用いる場合、反応で発生する酸（カルボン酸あるいは塩化水素）を捕捉するためであり、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどの無機塩基のほか、ピリジン、ルチジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンなどの有機塩基を用いることができる。好ましくは、有機塩基が用いられ、特にルチジンが用いられる。塩基は構造式（5）の化合物1モルに対して、1~10モル、好ましくは1~3モル用いられる。

30

【0044】

溶媒としては反応に関与せず、原料となる含フッ素アルコール誘導体（構造式（5））を溶解するものであれば特に制限はなく、例えばヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒等が例示でき、これらを単独で又は2種以上混合して使用してもよい。

40

【0045】

反応温度は特に限定されないが、通常、室温から200の範囲で反応が可能である。反応時間は前述のアクリル酸誘導体、酸、塩基の種類や量、反応温度などによって反応速度が変わることから、これに合わせて適宜変更される。実際には、反応中に反応溶液を逐次分析しながら反応を行い、原料が消費されるまで反応することが可能である。反応後の処理は特に限定されないが、反応溶液を水又は氷水に加えた後、有機溶媒による抽出操作で目的物を取り出す方法やフラッシュ蒸留によって目的物を取り出す方法が可能である。

【0046】

50

次に、本発明による高分子化合物について説明する。本発明の高分子化合物とは一般式(1)~(4)のいずれかの含フッ素アクリレート化合物を単独重合体又は共重合させた高分子材料のことである。

【0047】

本発明の重合性含フッ素アクリレート化合物と共重合可能な単量体を具体的に例示するならば、少なくとも、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物から選ばれた一種類以上の単量体との共重合が好適である。

10

【0048】

本発明で使用できるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸又はメタクリル酸エステル、*tert*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに位

20

30

20

30

【0049】

また、本発明で使用できる含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子又はフッ素原子を有する基がアクリルの位に含有した単量体、又はエステル部位にフッ素原子を含有した置換基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、位とエステル部ともにフッ素を含有した含フッ素化合物も好適である。さらに位にシアノ基が導入されていてもよい。例えば、位に含フッ素アルキル基が導入された単量体としては、上述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ

40

40

【0050】

一方、そのエステル部位にフッ素を含有する単量体としては、エステル部位としてパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素原子を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素原子、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロカルビノール基などで置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環

50

等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の *t*-ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。これらの含フッ素の官能基は、位の含フッ素アルキル基と併用した単量体を用いることも可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2.2.1]ヘプチル-2-イルアクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2.2.1]ヘプチル-2-イル 2-(トリフルオロメチル)アクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2.2.1]ヘプチル-2-イルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルアクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレート、などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0051】

さらに、本発明に使用できるスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノール基やその水酸基を修飾した官能基が一つ又は複数個結合した化合物が使用できる。すなわち、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン、パーフルオロビニル基含有のスチレンなどが好ましく使用可能である。

【0052】

また、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有してもよいアルキルビニルエーテルあるいはアルキルアリルエーテル、シクロヘキシル基やその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニル、アリルエーテルや、上記官能基の水素の一部又は全部がフッ素原子で置換された含フッ素ビニルエーテル、含フッ素アリルエーテルも使用できる。なお、ビニルエステル、ビニルシラン、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物やその他の重合性不飽和結合を含有した化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

【0053】

オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどを、含フッ素オレフィンとしてはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

【0054】

ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は一核又は複数の核構造を有するノルボルネン単量体である。この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、ホモアリルアルコール、含フッ素ホモアリルアルコールがアクリル酸、
-フルオロアクリル酸、-トリフルオロメチルアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル又は含フッ素メタクリル酸エステル、2-(ベンゾイルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(メトキシエトキシメチルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(テトラヒドロキシピラニルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(ベンゾイルオキシ)トリフルオロエチレン、2-(メトキシメチルオキシ)トリフルオロエチレンなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとのDiels-Alder付加反応で生成するノルボルネン化合物で、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール等が例示できる。なお、以上の共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

10

【0055】

本発明の含フッ素アクリレート化合物の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10~100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30~100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

【0056】

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合方法を説明する。すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

20

【0057】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-t-ブチルパーオキシド、i-ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシナミルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

30

【0058】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、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、ラジカル重合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-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、メタノール、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などのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。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、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重合反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に30~140℃が好ましい。

40

【0059】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物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、例を挙げれば再沈殿過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。得られた本発明の高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000の範囲が適切である。

50

【0060】

次に酸不安定性基を有した化合物との共重合体について説明する。酸不安定性基の目的はポジ型感光性及び波長300nm以下の遠赤外線、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の露光後のアルカリ水溶液への溶解性を発現させることであり、その官能基にフッ素原子を持つものは透明性を、環状構造を含むものはエッチング耐性や高ガラス転移温度(Tg)点などの特徴をさらに付与させるため、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。

【0061】

酸不安定性基を有した化合物とは以下に示した酸不安定性基と重合性基を併せ持つ化合物であり、酸不安定性基としては光酸発生剤や加水分解などの効果で脱離が起きる基であり、例示するならば、アルキコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、アシル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはtert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基などが挙げられる。またR²、R³が水素原子である場合、その水酸基に対してビニルエーテルを付加させたアセタール基を使用することもできる。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、これら酸不安定性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も使用することもできる。

【0062】

重合性基としてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物等が例示できる。酸不安定性基を有した化合物との共重合体とは、上記酸不安定性基と重合性基を併せ持つ化合物と、一般式(1)~(4)で表される含フッ素アクリレート化合物とを共重合させた高分子材料のことである。

【0063】

次にラクトン構造を有した化合物との共重合体について説明する。ラクトン構造含有の目的は樹脂の基板密着性及び成膜性を向上させ、現像液のはじきを抑制するためであるが、その官能基にフッ素原子を持つものは透明性を、環状構造を含むものはエッチング耐性や高いガラス転移温度(Tg)などの特徴をさらに付与させるため、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。

【0064】

ラクトン構造を有した化合物とはラクトン構造と重合性基を併せ持つ化合物である。ラ

10

20

30

40

50

クトン構造としては以下のものを例示できる。R¹⁶は -CH₂-、-NH-、-S-、-O- を表し、R¹⁷は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。重合性基としてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物等が例示できる。

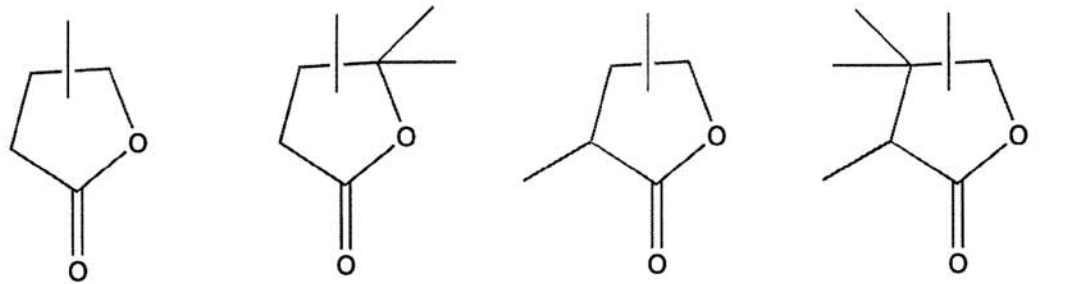
【0065】

ラクトン構造を有した化合物との共重合体とは、下記ラクトン構造と重合性基を併せ持つ化合物と、一般式(1)~(4)で表される含フッ素アクリレート化合物とを共重合せしめた高分子材料のことである。

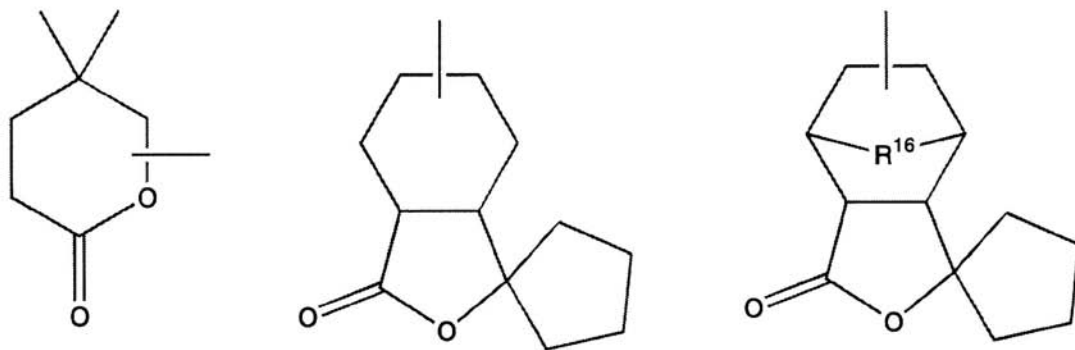
10

【0066】

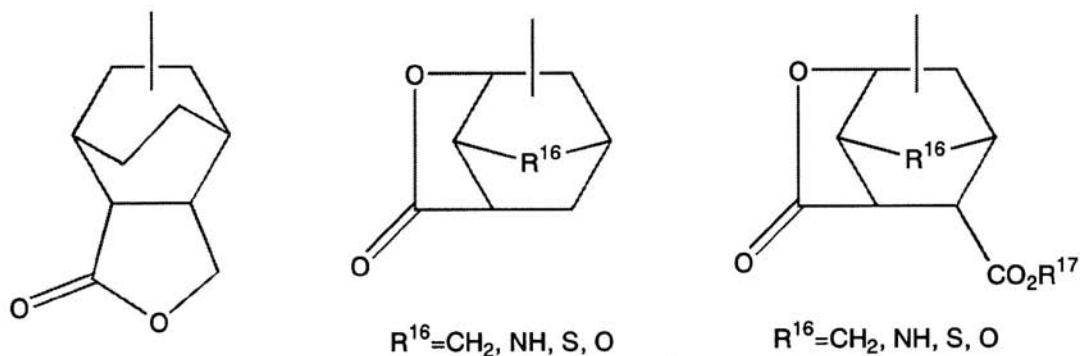
【化7】



20



30

R¹⁶=CH₂, NH, S, O

40

R¹⁶=CH₂, NH, S, OR¹⁶=CH₂, NH, S, O

【0067】

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

50

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。

【0068】

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、上記高分子化合物（ベース樹脂）、有機溶剤、酸発生剤を含有する。この場合、これらレジスト材料に、さらに塩基性化合物、溶解阻止剤を配合してもよい。

【0069】

本発明で使用でき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であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0070】

また、フッ素化された有機溶媒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-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、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-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-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ベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピルアセテート、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スルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、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ノン、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-ペンタノール、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、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-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-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-ジオキサノアニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-1,2-ジオ

10

20

30

40

50

-ル、1H, 1H, 9H - パーフフルオロ - 1 - ノナノール、1H, 1H - パーフフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフフルオロオクタノール、2H - パーフフルオロ - 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 - 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、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H - パーフフルオロウンデカン - 1, 2 - ジオ - 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ノン、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挙げられる。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。

10

【0071】

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アセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。なお、上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し300 ~ 10,000部、特に500 ~ 5,000部が好ましい。

20

【0072】

酸発生剤としては、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、 α -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。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

30

40

50

フルオロメタンスルホナ - 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, 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、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、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、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、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、フタルイミド - イル - トリフレート、フタルイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - トリフレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - n - ブチルトリフレスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられるが、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

10

20

30

40

50

ルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(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が好ましく用いられる。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て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。

10

【0073】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2~1.5部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、1.5部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0074】

塩基性化合物は、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。このような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。

20

【0075】

このような塩基性化合物としては、アンモニア、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、カルボキシル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。

【0076】

第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

30

【0077】

第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

40

【0078】

第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、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、トリアイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリアイソブチルアミン、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

50

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。

【0079】

混成アミン類の具体例としては、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。

【0080】

芳香族アミン類の具体例としては、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のアニリン誘導体や、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等が例示される。

10

【0081】

複素環アミン類の具体例としては、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 - メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、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のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等のピロリン誘導体、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のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、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、ブトキシピリジン、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のピリジン誘導体、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、3 - キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、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。

20

30

【0082】

カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。スルホニル基を有する含窒素化合物の具体例としては、3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

40

【0083】

水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、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

50

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、トリス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。

10

【0084】

アミド誘導体の具体例としては、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。

【0085】

イミド誘導体の具体例としては、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。

【0086】

さらに上記以外の塩基化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2 - メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (2 - メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2 - (1 - エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2 - {2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス(2 - フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2 - アセトキシエチル)アミン、トリス(2 - プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2 - メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2 - (2 - オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2 - メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2 - エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(

20

30

40

50

メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(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) - - パレロラクトン、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 - - パレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢

10

20

30

40

50

酸 2 - メトキシエチルを挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

さらに、シアノ基を含む塩基性化合物を添加することができ、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, 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

10

20

30

40

50

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。

【0088】

塩基性化合物は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、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

10

【0089】

溶解抑制剤とは酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化するもので、つまり酸不安定性基を有した化合物であるが、その構造は特に制限なく使用可能である。一般的な酸不安定性基としては前述した酸不安定性基であり、酸によって切断される官能基である。このような溶解抑制剤を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

【0090】

溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノール、カルボン酸誘導体、ヘキサフルオロイソプロパノールを含む化合物の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定性基で置換した化合物が適しており、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、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-ブ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

20

30

40

50

(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 - ブトキシフェニル) エタン、1, 1, 2 - トリス(4'- tert - ブ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 - ブ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、2 - トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1, 1 - tert - ブチル、2 - トリフルオロメチルシクロヘキサニルカルボン酸 tert - ブチル、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸 tert - ブチル、コール酸 tert - ブチル、デオキシコール酸 tert - ブチル、アダマンタンカルボン酸 tert - ブチル、アダマンタン酢酸 tert - ブチル、1, 1' - ビシクロヘキシル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸テトラ tert - ブチル等が挙げられる。

【0091】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止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 20 部以下、好ましくは 15 部以下である。20 部より多いとレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0092】

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

【0093】

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上にスピンコーティング等の手法で膜厚が 0.1 ~ 1.0 μm 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設置し、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 ~ 200 mJ/cm^2 程度、好ましくは 10 ~ 100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、加熱処理、すなわち、ホットプレート上で 60 ~ 150、10 秒 ~ 5 分間、好ましくは 80 ~ 130、30 秒 ~ 3 分間ポストエクスポージャーベーク (PEB) する。さらに、0.1 ~ 5%、好ましくは 2 ~ 3% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10 秒 ~ 3 分間、好ましくは 30 秒 ~ 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、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも 300 ~ 120 nm の紫外線又はエキシマレーザー、特に 248 nm の KrF、193 nm の ArF、157 nm の F_2 、146 nm の Kr_2 、134 nm の KrAr 、126 nm の Ar_2 、EUV 等のレーザー及び X 線による微細パターンニングに最適である。

【実施例】

【0094】

10

20

30

40

50

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

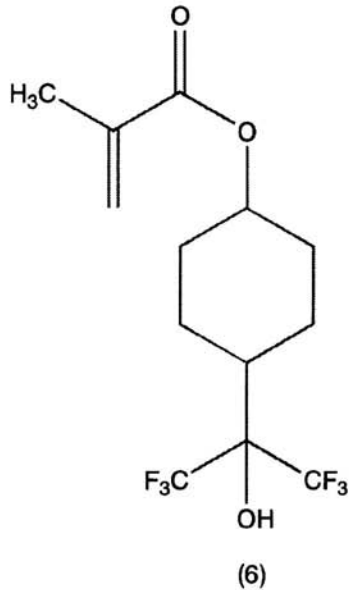
【0095】

[比較例]

構造式(6)で表される化合物の重合

【0096】

【化8】



10

20

【0097】

還流冷却管、攪拌子を備えた三口フラスコに、構造式(6)であらわされる化合物(1.0g)を入れ、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(50wt%)を入れた。このフラスコを75℃のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50℃で10時間真空乾燥した。構造式(6)で表される化合物のホモポリマーのガラス転移温度(Tg)と構造式(7)で表される化合物のホモポリマーのそれとを比べると、構造式(6)で表される化合物のホモポリマーのガラス転移温度(Tg)はかなり低く、通常のベーク温度が適用できないことが判った。

30

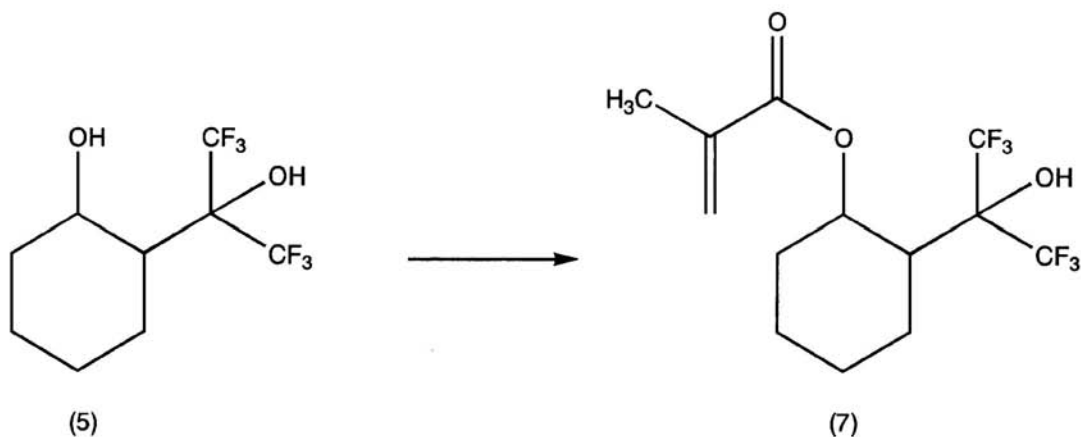
【0098】

[実施例1]

構造式(7)で表される化合物の合成

【0099】

【化9】



40

【0100】

温度計、回転子を備えた4口フラスコに構造式(5)に示す化合物(230.36g)

50

、トルエン（1.2 L）、メタクリル酸無水物（146.77 g）、メタンスルホン酸（20.97 g）を順に加え、内温85 で2時間攪拌した。反応液を飽和重曹水に投入し、トルエンで希釈し二層分離した。有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過し、濾液をエバポレーターで濃縮した。残渣を減圧下で蒸留し、得られた留分をトルエンで再結晶して構造式（7）に示す化合物（241.79 g、83%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （TMS、 CDCl_3 ）：1.39（m, 1H）, 1.58（m, 3H）, 1.81（q, 1H）, 1.96（t, 3H）, 1.96（m, 4H）, 2.28（d, 1H）, 4.87（s, 1H）, 5.47（d, 1H）, 5.64（m, 1H）, 6.16（t, 1H）

$^{19}\text{F-NMR}$ （ CCl_4 、 CDCl_3 ）：-76.4（q, 3H）, -72.0（q, 3H）
 IR （ cm^{-1} ）：3370, 2995, 2958, 2932, 2854, 1699, 1636, 1214, 1187, 898
 GC-MS （EI法）： m/e 334（ M^+ ）, 316（ $-\text{H}_2\text{O}$ ）, 265（ $-\text{CF}_3$ ）

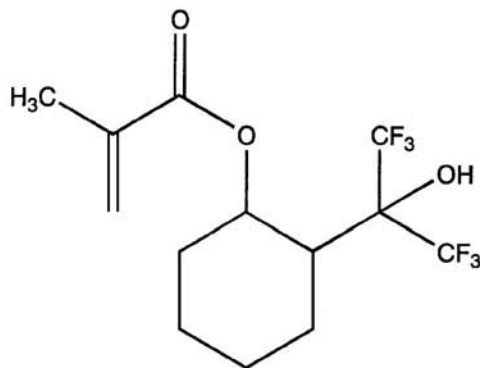
【実施例2】

【0101】

構造式（7）で表される化合物の重合

【0102】

【化10】



(7)

【0103】

還流冷却管、攪拌子を備えた三口フラスコに、構造式（7）であらわされる化合物（1.0 g）を入れ、重合開始剤としてパーブチルPV（4 mol%）を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン（50 wt%）を入れた。このフラスコを75 のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50 で10時間真空乾燥した。得られたポリマーの組成は $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{19}\text{F-NMR}$ から、分子量に関して（ M_n 、 M_w/M_n ）はGPC分析（標準ポリスチレン）から、ガラス転移温度（ T_g ）に関してはDSCから求めた。結果を表1に示した。

【実施例3】

【0104】

構造式（7）で表される化合物と構造式（8）で表される化合物の共重合

【0105】

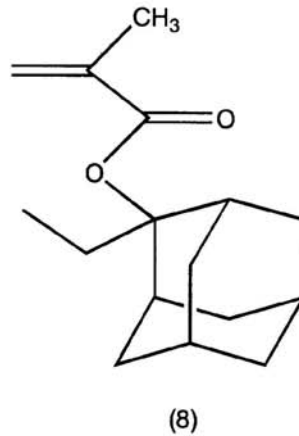
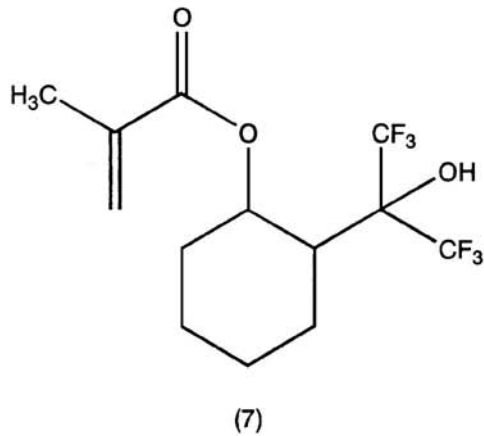
10

20

30

40

【化 1 1】



10

【 0 1 0 6】

構造式(7)であらわされる化合物(0.84g)と構造式(8)であらわされる化合物(0.16g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

[実施例 4]

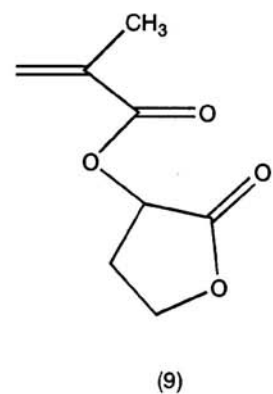
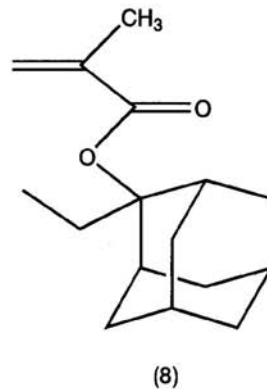
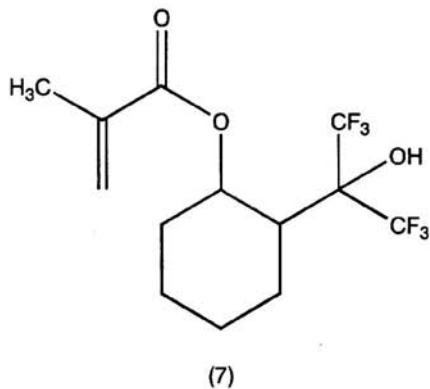
20

【 0 1 0 7】

構造式(7)で表される化合物、構造式(8)で表される化合物と構造式(9)で表される化合物の共重合

【 0 1 0 8】

【化 1 2】



30

【 0 1 0 9】

構造式(7)であらわされる化合物(0.46g)、構造式(8)であらわされる化合物(0.26g)、構造式(9)であらわされる化合物(0.17g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

40

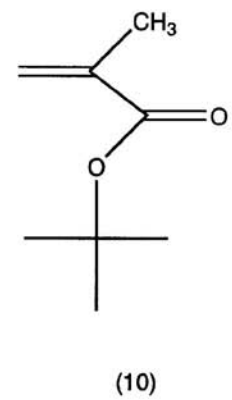
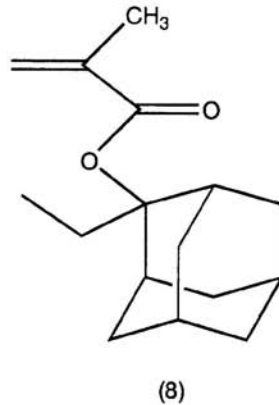
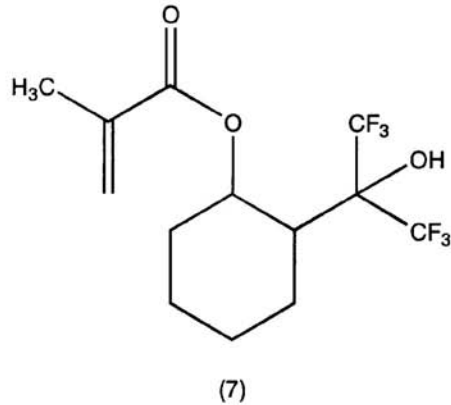
[実施例 5]

【 0 1 1 0】

構造式(7)で表される化合物、構造式(8)で表される化合物と構造式(10)で表される化合物の共重合

【 0 1 1 1】

【化 1 3】



10

【0 1 1 2】

構造式(7)であらわされる化合物(0.54g)、構造式(8)であらわされる化合物(0.24g)、構造式(10)であらわされる化合物(0.22g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

[実施例6]

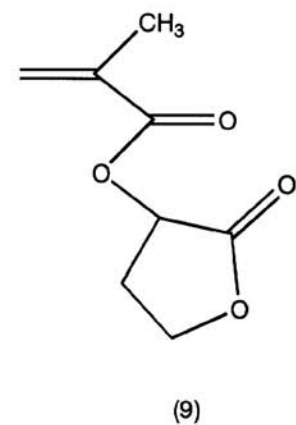
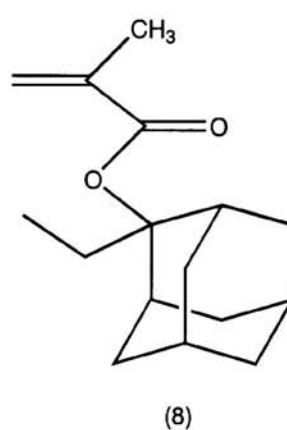
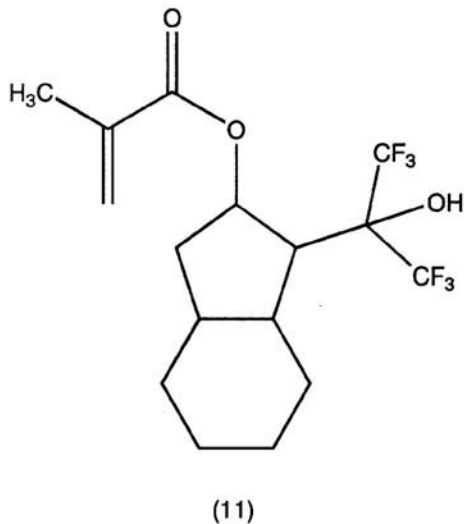
20

【0 1 1 3】

構造式(11)で表される化合物、構造式(8)で表される化合物と構造式(9)で表される化合物の共重合

【0 1 1 4】

【化 1 4】



30

40

【0 1 1 5】

構造式(11)であらわされる化合物(0.38g)、構造式(8)であらわされる化合物(0.41g)、構造式(9)であらわされる化合物(0.21g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

[実施例7]

【0 1 1 6】

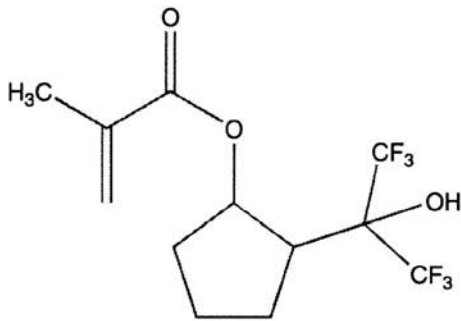
構造式(12)で表される化合物、構造式(8)で表される化合物と構造式(9)で表

50

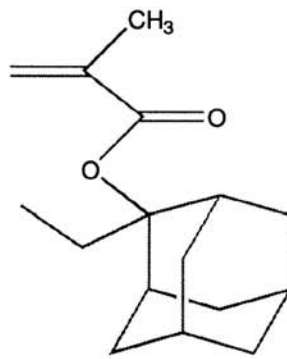
される化合物の共重合

【0117】

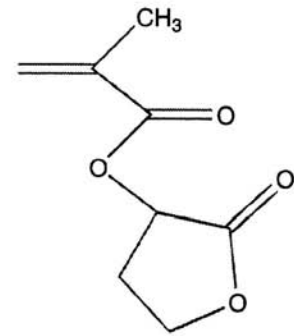
【化15】



(12)



(8)



(9)

10

【0118】

構造式(12)であらわされる化合物(0.30g)、構造式(8)であらわされる化合物(0.48g)、構造式(9)であらわされる化合物(0.22g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

20

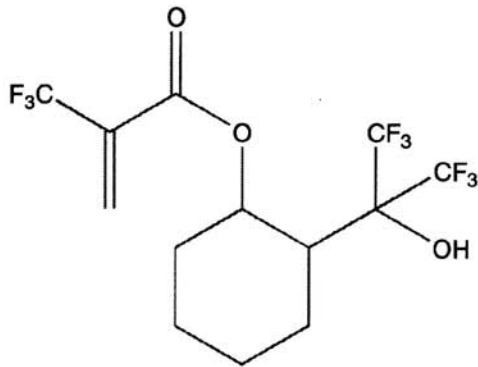
[実施例8]

【0119】

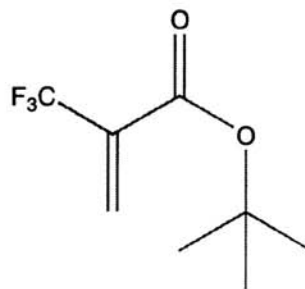
構造式(13)で表される化合物、構造式(14)で表される化合物と構造式(15)で表される化合物の共重合

【0120】

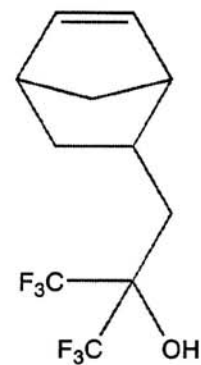
【化16】



(13)



(14)



(15)

30

40

【0121】

構造式(13)であらわされる化合物(0.48g)、構造式(14)であらわされる化合物(0.18g)、構造式(15)であらわされる化合物(0.36g)を用い、重合開始剤としてパーブチルPV(4mol%)を入れ、重合溶媒としてメチルエチルケトン(100wt%)を入れた。このフラスコを75のオイルバスで加熱して15時間反応させた。反応後、反応溶液をn-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈殿を濾過してとり、50で10時間真空乾燥した。結果を表1に示した。

【0122】

50

【表 1】

	収率 (%)	ポリマー組成	Mn	Mw/Mn	Tg (°C)
実施例 2	76		17000	2.8	164
実施例 3	31	7/8=83/17	15000	1.4	>150
実施例 4	66	7/8/9= 41/27/32	12000	2.3	>150
実施例 5	28	7/8/10= 43/21/36	15000	1.7	>150
実施例 6	71	11/8/9= 28/33/39	13000	1.9	>150
実施例 7	75	12/8/9= 28/33/39	12000	2.0	>150
実施例 8	69	13/14/15= 31/33/36	9800	1.4	134

10

【0123】

実施例 3～7では、ガラス転移温度 (Tg) に達するより先に構造式 (8) のエチルアダマンチル基の脱離が 150 付近で起こり、ガラス転移温度 (Tg) は、150 より高い温度範囲にあり測定できなかった。

20

【実施例 9】

【0124】

レジスト材料及びパターンの作製と評価

【0125】

実施例 3～8 の高分子化合物をプロピレングリコールメチルアセテートに溶解させ、固形分 14% になるように調整した。さらに高分子化合物 100 重量部に対して、酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリプレート (TPS105) を 2 重量部になるように溶解し、2 種類のレジスト溶液を調整した。これらをスピコートし、膜厚 100 nm の光透過率を波長 193 nm にて測定したところ、実施例 3～8 に対しそれぞれ 92%、86%、90%、84%、88%、94% であり、真空紫外域の波長で高い透明性を発現した。

30

【0126】

次いで、全レジスト溶液を孔径 0.2・高フメンブランフィルターでろ過した後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートし膜厚 250 nm のレジスト膜を得た。110 でプリベークを行った後、フォトマスクを介して 248 nm 紫外線での露光を行ったのち、120 でポストエクスポージャーベークを行った。その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23 で 1 分間現像したところ、レジスト膜の剥がれや現像欠陥のないパターン形状が得られた。

40

フロントページの続き

(72)発明者 古俣 武夫

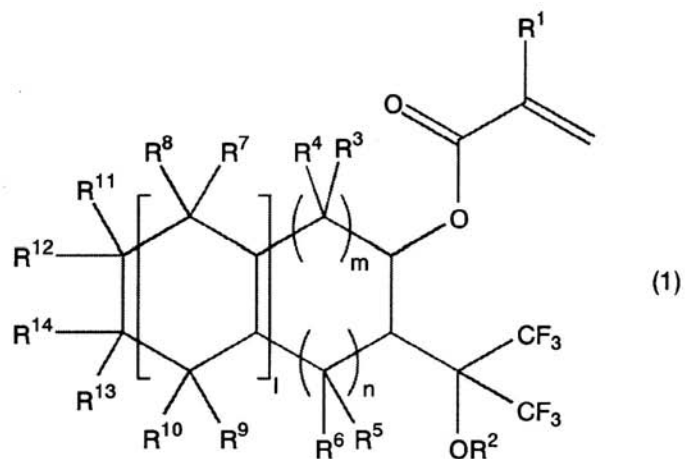
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC05 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB14 CB41 CB45 FA12

4H006 AA01 AB46 BJ20 BM10 BM71 BN10 KA06

4J100 AL04Q AL04R AL08P AL08Q AL08R AR11R BA03P BA03R BB18P BB18R
BC04P BC09Q BC12P BC12R BC53R

【要約の続き】



【選択図】 なし