

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856122号
(P3856122)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

C O 8 F 236/20 (2006.01)

C O 8 F 236/20

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2002-103576 (P2002-103576)
 (22) 出願日 平成14年4月5日(2002.4.5)
 (65) 公開番号 特開2003-292547 (P2003-292547A)
 (43) 公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)
 審査請求日 平成16年6月2日(2004.6.2)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (72) 発明者 原田 裕次
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
 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

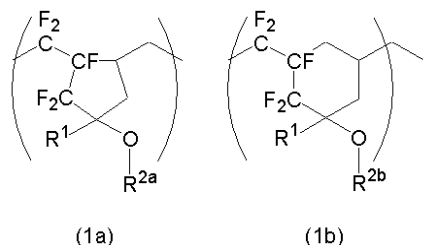
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

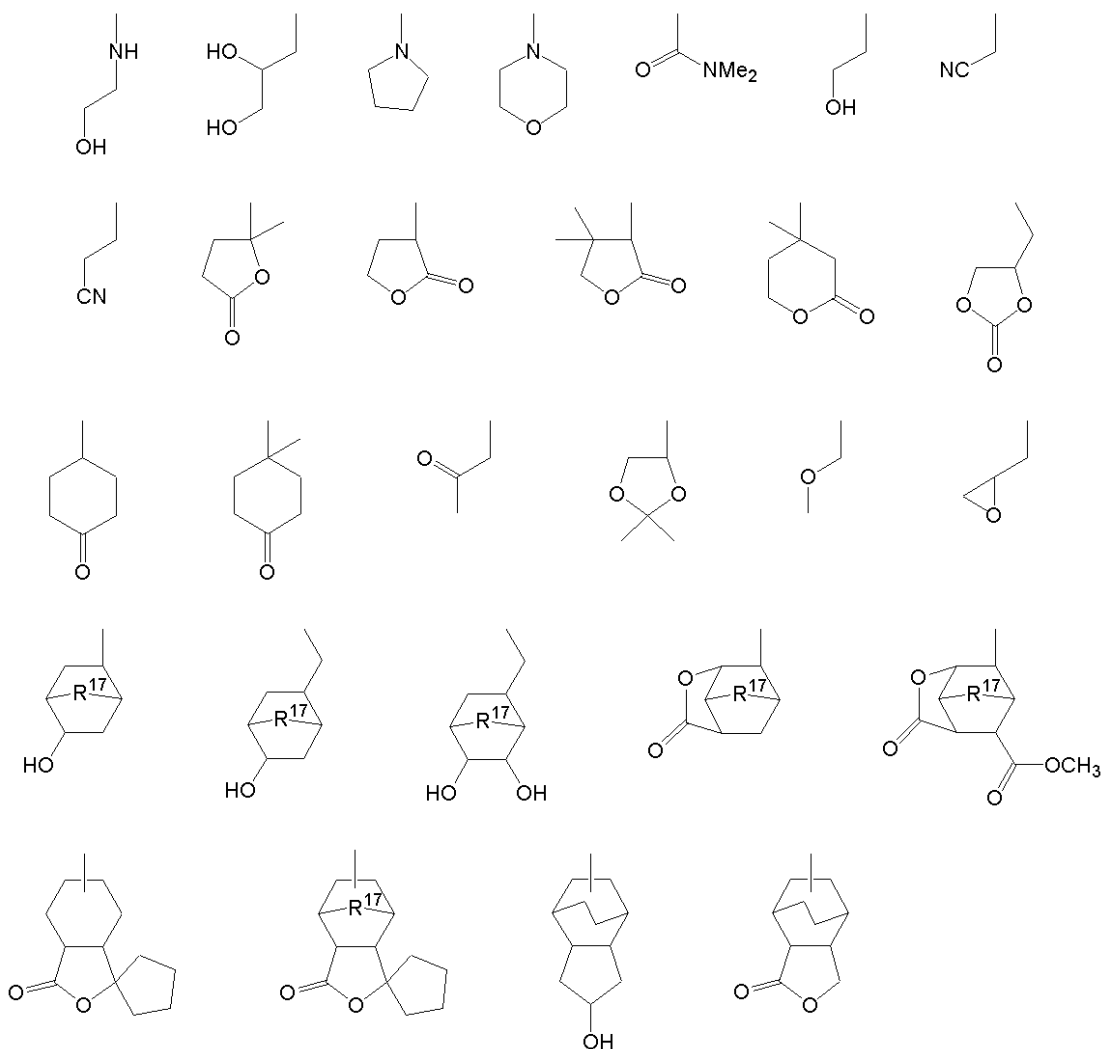
下記一般式(1a)及び(1b)で表される繰り返し単位を含む重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(式中、 R^1 はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{2a} 及び R^{2b} は水素原子又は $-R^3-CO_2R^4$ であり、 R^{2a} 及び R^{2b} のうち少なくとも一方は $-R^3-CO_2R^4$ を含有する。 R^3 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 R^4 は水素原子、酸不安定基、下記一般式で示される基から選ばれる密着性基、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。)

【化 19】



10

20

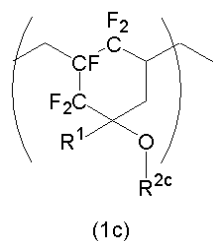
(式中、 R^{17} はメチレン基、酸素原子、硫黄原子、又は $-SO_2-$ である。)

30

【請求項 2】

一般式 (1a) 及び (1b) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が、更に下記一般式 (1c) で表される繰り返し単位を含む請求項 1 記載のレジスト材料。

【化 20】



(1c)

40

(式中、 R^1 は上記と同様である。 R^{2c} は上記 R^{2a} 及び R^{2b} と同様の基を示す。)

【請求項 3】

- (A) 請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物、
 (B) 有機溶剤、
 (C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 4】

更に、塩基性化合物を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。

【請求項 5】

50

更に、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 以下の化合物を溶解阻止剤として含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

【請求項 6】

溶解阻止剤が、下記に示す分子量 2,500 以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物から選ばれるものである請求項 5 記載のレジスト材料。

3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-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(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ンカルボン酸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'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル

【請求項 7】

(1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 100 ~ 180 nm 帯又は 1 ~ 30

10

20

30

40

50

nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】

基板上に塗布したレジスト膜の膜厚が0.2 μm以上であることを特徴とする請求項7記載のパターン形成方法。

【請求項9】

前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項7記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。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。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。

20

【0003】

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

【0004】

ArF(193 nm)では、デザインルールの微細化を0.13 μm以下にすることが期待されているが、ノボラック樹脂やポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193 nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

30

【0005】

F₂(157 nm)に関しては0.10 μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160 nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルには程遠いことが判明した。このように157 nm付近ではカルボニル基や炭素-炭素間二重結合が吸収を持つため、透過率を向上させるためにはこれらのユニットの低減化が一つの有効な方法と言える。

40

【0006】

他方、157 nmにおける透過率の向上にはベースポリマー中へのフッ素原子の導入が大きく寄与することがわかってきた。例えば、SPIE 2001 講演番号4345-31「Polymer design for 157 nm chemically amplified resists」において、トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチルと5-(2-ヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エチル)-2-ノル

50

ボルネンとの共重合体、及び -トリフルオロメチルアクリル酸 *tert*-ブチルと4-(ヒドロキシビストリフルオロメチル)メチルスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料は、157nmにおけるポリマーの吸光度が3程度まで向上することが報告された。

【0007】

しかしながら、F₂露光により膜厚2000以上で矩形なパターンを得るためには2以下の吸光度が必要と考えられるため、上記の樹脂ではまだ透明性が不十分である。これに対し、SPIE2002 講演番号4690-09「Synthesis of novel fluoropolymers for 157nm photoresists by cyclo-polymerization」において、吸光度が1以下という極めて高透明な樹脂が提案された。このポリマーは高透明であるだけでなく、基板密着性にも優れるが、溶解性基がアルコールであるため、酸脱離基が脱離した過露光部領域での溶解速度が低いという点が欠点である。

10

【0008】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126nm)等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的にする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、先述の高透明ポリマーのアルコール性水酸基の一部をカルボン酸エステルに置換した高分子化合物をベースポリマーとして用いることにより、透明性の低下を必要最小限に抑えつつ、過露光部領域での溶解速度を向上させることが可能であることを知見し、本発明に至ったものである。

20

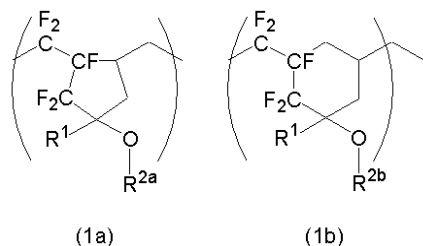
【0010】

即ち、本発明は下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：

下記一般式(1a)及び(1b)で表される繰り返し単位を含む重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化2】

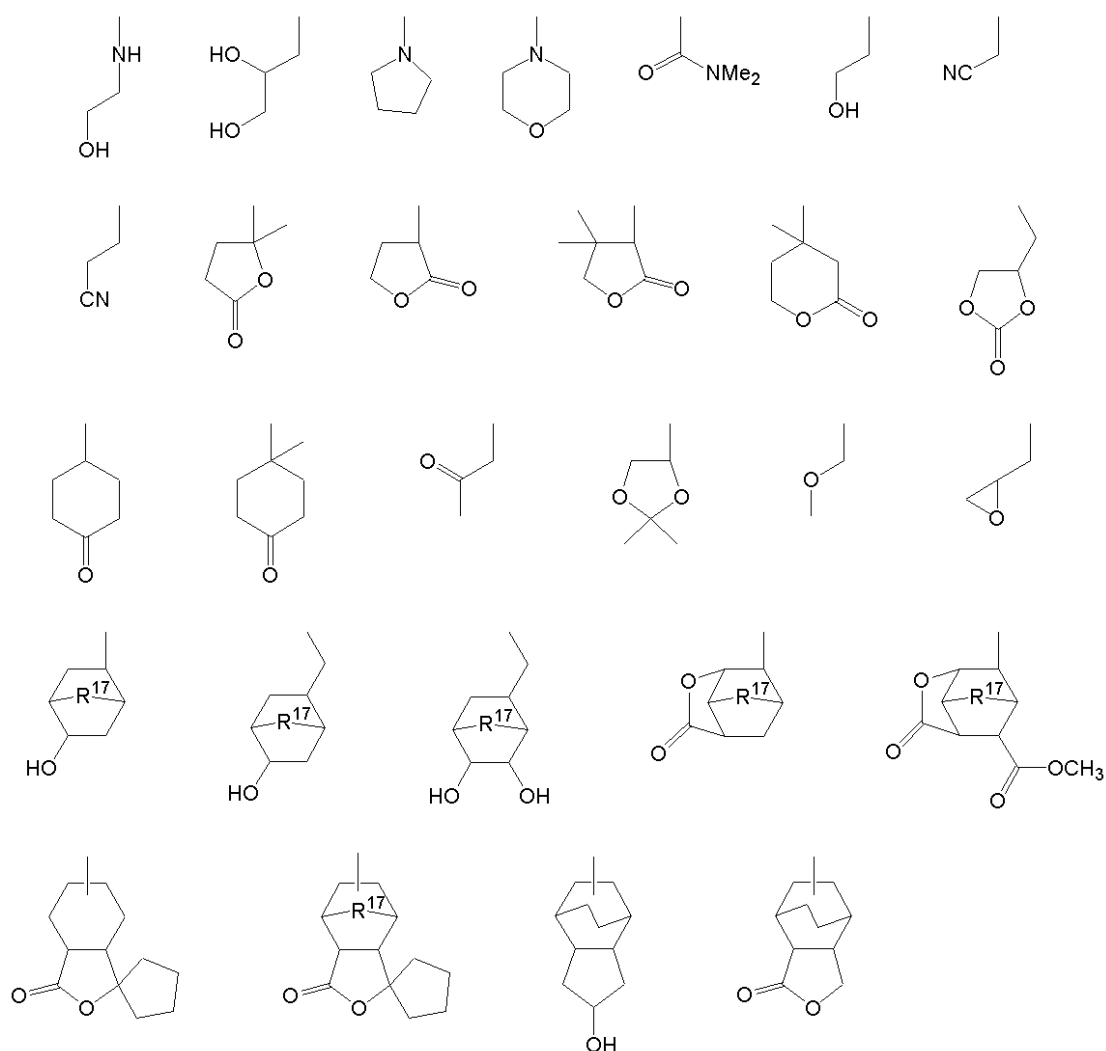


30

(式中、R¹はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R^{2a}及びR^{2b}は水素原子又は-R³-CO₂R⁴であり、R^{2a}及びR^{2b}のうち少なくとも一方は-R³-CO₂R⁴を含有する。R³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R⁴は水素原子、酸不安定基、下記一般式で示される基から選ばれる密着性基、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。)

40

【化21】

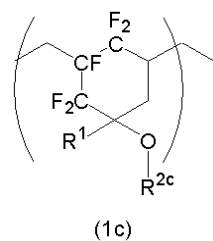


(式中、R¹⁷はメチレン基、酸素原子、硫黄原子、又は-SO₂-である。)

請求項 2 :

一般式 (1 a) 及び (1 b) で表される繰返し単位を含む高分子化合物が、更に下記一般式 (1 c) で表される繰返し単位を含む請求項 1 記載のレジスト材料。

【化 2 2】



(式中、 R^1 は上記と同様である。 R^{2c} は上記 R^{2a} 及び R^{2b} と同様の基を示す。)

請求項 3 :

(A) 請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物、

(B) 有機溶劑、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 4 :

更に、塩基性化合物を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。

請求項 5 :

更に、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

化合物を溶解阻止剤として含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

請求項 6 :

溶解阻止剤が、下記に示す分子量 2,500 以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物から選ばれるものである請求項 5 記載のレジスト材料。

3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-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(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ンカルボン酸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'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル

請求項 7 :

(1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 100 ~ 180 nm 帯又は 1 ~ 30 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程と、

10

20

30

40

50

請求項 8 :

請求項 9 :

【 0 0 1 1 】

10

【 0 0 1 2 】

20

【 0 0 1 3 】

【化 3】

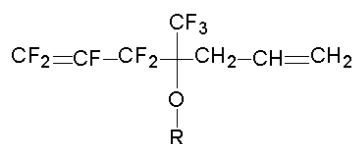


40

【 0 0 1 4 】

【 0 0 1 5 】

【化 4】



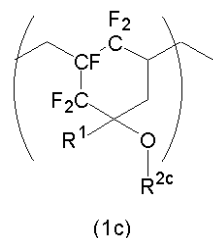
(式中、Rは R^{2a} 及び R^{2b} と同様の基を示す。)

【0016】

閉環重合の際には5員環と6員環が混合して形成されるが、6員環については一般式(1b)で示される単位以外に下記一般式(1c)で示される繰り返し単位が混合することもある。

【0017】

【化5】



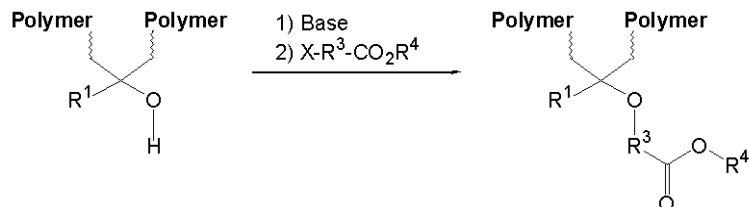
(式中、 R^1 は上記と同様である。 R^{2c} は R^{2a} 及び R^{2b} と同様の基を示す。)

【0018】

ポリマー側鎖へのカルボン酸エステルの導入方法としては、モノマーの段階でRを $-\text{R}^3-\text{CO}_2\text{R}^4$ に置換してから重合する方法と、Rが水素原子のまま重合を行い、重合後に下記式に示されるような方法で水素原子の一部を $-\text{R}^3-\text{CO}_2\text{R}^4$ に置換する方法がある。

【0019】

【化6】



(式中、 R^1 、 R^3 、及び R^4 は上記と同様である。Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

【0020】

本反応ではフラスコ中で原料樹脂をテトラヒドロフラン(以後、THFと略記)に溶解させ、置換率に対し1~2当量の塩基と室温で反応させた後、塩基に対し1~2当量の $\text{X}-\text{R}^3-\text{CO}_2\text{R}^4$ を室温で滴下する。生成した塩を分離し、反応液をヘキサン中で沈澱させて重合体を分離する。本反応において用いられる塩基としては、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド等が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【0021】

本発明の高分子化合物において、式(1a)で表される単位をU1、式(1b)で表される単位をU2、式(1c)で表される単位をU3とすると、

$$-(\text{U}1)_{u1}(\text{U}2)_{u2}(\text{U}3)_{u3}-$$

と表すことができる。ここで $u = u1 + u2 + u3$ とするとき、

$0 < u1 / u < 1$ 、好ましくは $0.2 < u1 / u < 0.8$ である。

$0 < u2 / u < 1$ 、好ましくは $0.2 < u2 / u < 0.8$ である。

$0 < u3 / u < 0.4$ である。

【0022】

また、本発明の高分子化合物において、 R^{2a} 、 R^{2b} 、及び R^{2c} の水素原子の $-\text{R}^3-\text{CO}_2\text{R}^4$ への置換率は1~40%、より好ましくは5~20%であることが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

なお、上記式 (1 a) ~ (1 c) において、炭素数 1 ~ 2 0 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、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、2-アダマンチル基、(2-アダマンチル)メチル基等が例示でき、特に炭素数 1 ~ 1 2、とりわけ炭素数 1 ~ 1 0 のものが好ましい。

【 0 0 2 4 】

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

【 0 0 2 5 】

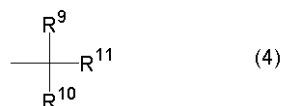
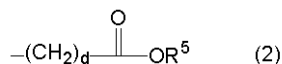
炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基としては、上記アルキル基中の一個の水素が脱離した形式のものが用いられ、フッ素化されたアルキレン基はそれらの一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが用いられる。

【 0 0 2 6 】

次に、 R^4 で表される酸不安定基について説明する。酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式 (2) ~ (4) で示される基等であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】



【 0 0 2 8 】

式 (2) において、 R^5 は炭素数 4 ~ 6 1、好ましくは 4 ~ 2 0、更に好ましくは 4 ~ 1 5 の三級アルキル基、炭素数 4 ~ 2 0 のオキソアルキル基又は上記一般式 (4) で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキソラン-4-イル基等が挙げられる。*d*は 0 ~ 6 の整数である。

【 0 0 2 9 】

上記式 (2) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオ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が例示できる。

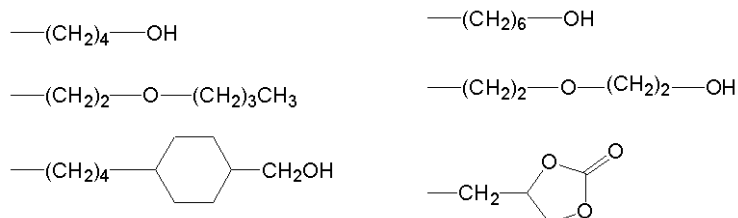
【 0 0 3 0 】

式(3)において、 R^6 及び R^7 は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^8 は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【 0 0 3 1 】

10

【化8】



【 0 0 3 2 】

R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 、 R^7 と R^8 とは互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

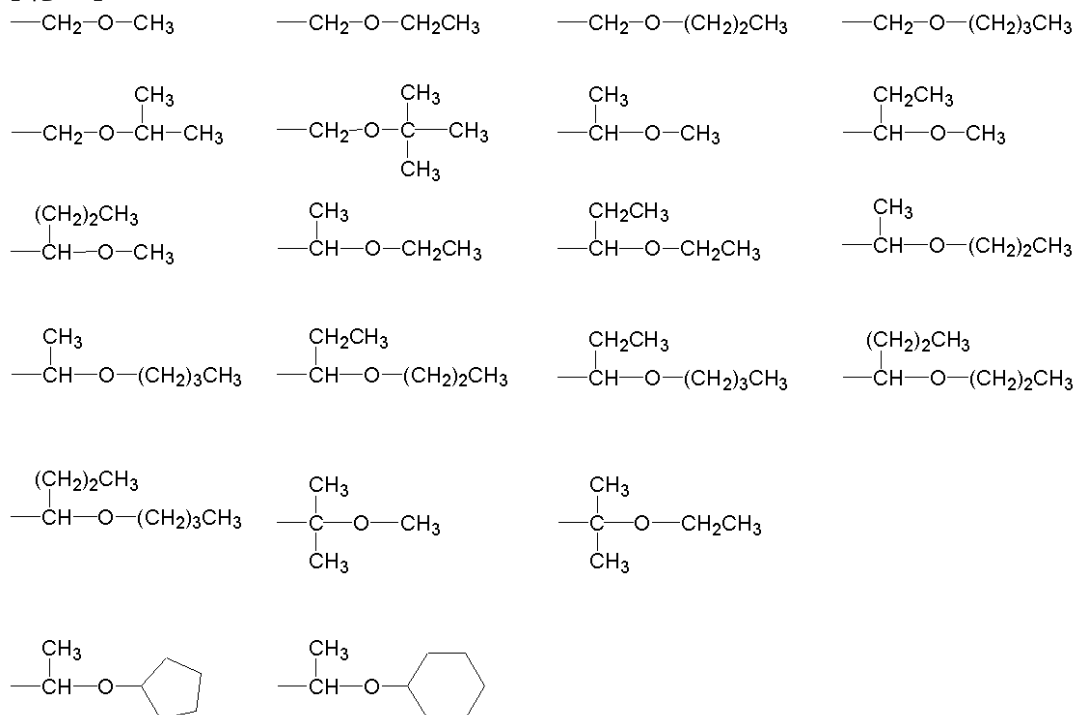
20

【 0 0 3 3 】

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

【 0 0 3 4 】

【化9】



30

40

【 0 0 3 5 】

上記式(3)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(3)と

50

しては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【 0 0 3 6 】

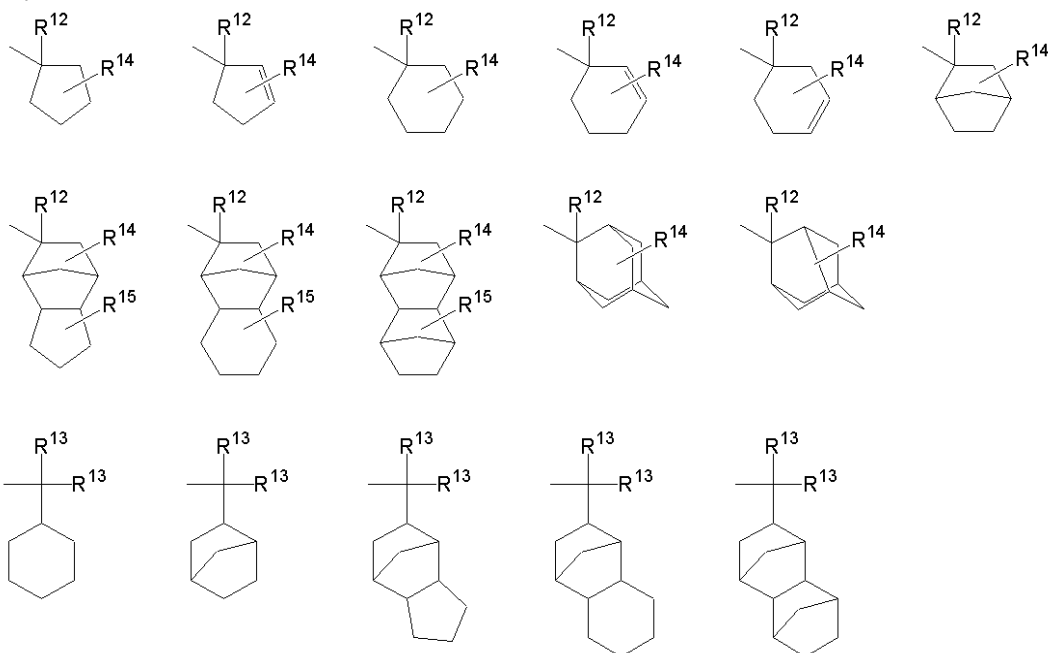
次に、式 (4) において R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^9 と R^{10} 、 R^9 と R^{11} 、 R^{10} と R^{11} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

【 0 0 3 7 】

式 (4) に示される三級アルキル基としては、tert - ブチル基、トリエチルカルビル基、1 - エチルノルボルニル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロペンチル基、2 - (2 - メチル) アダマンチル基、2 - (2 - エチル) アダマンチル基、tert - アミル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - メチル - イソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - シクロヘキシル - イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 9 】

ここで、 R^{12} は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、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、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{13} は炭素数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{14} 及び R^{15} は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を介してもよい 1 価炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。この場合ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、- OH、- OR¹⁶、- O -、- S -、- S (= O) -、- NH₂、- NHR¹⁶、- N (R¹⁶)₂、- NH -、- NR¹⁶ - として含有又は介在することができる。 R^{16} は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 R^{14} 及び R^{15} としては、具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert - ブトキシ基等を

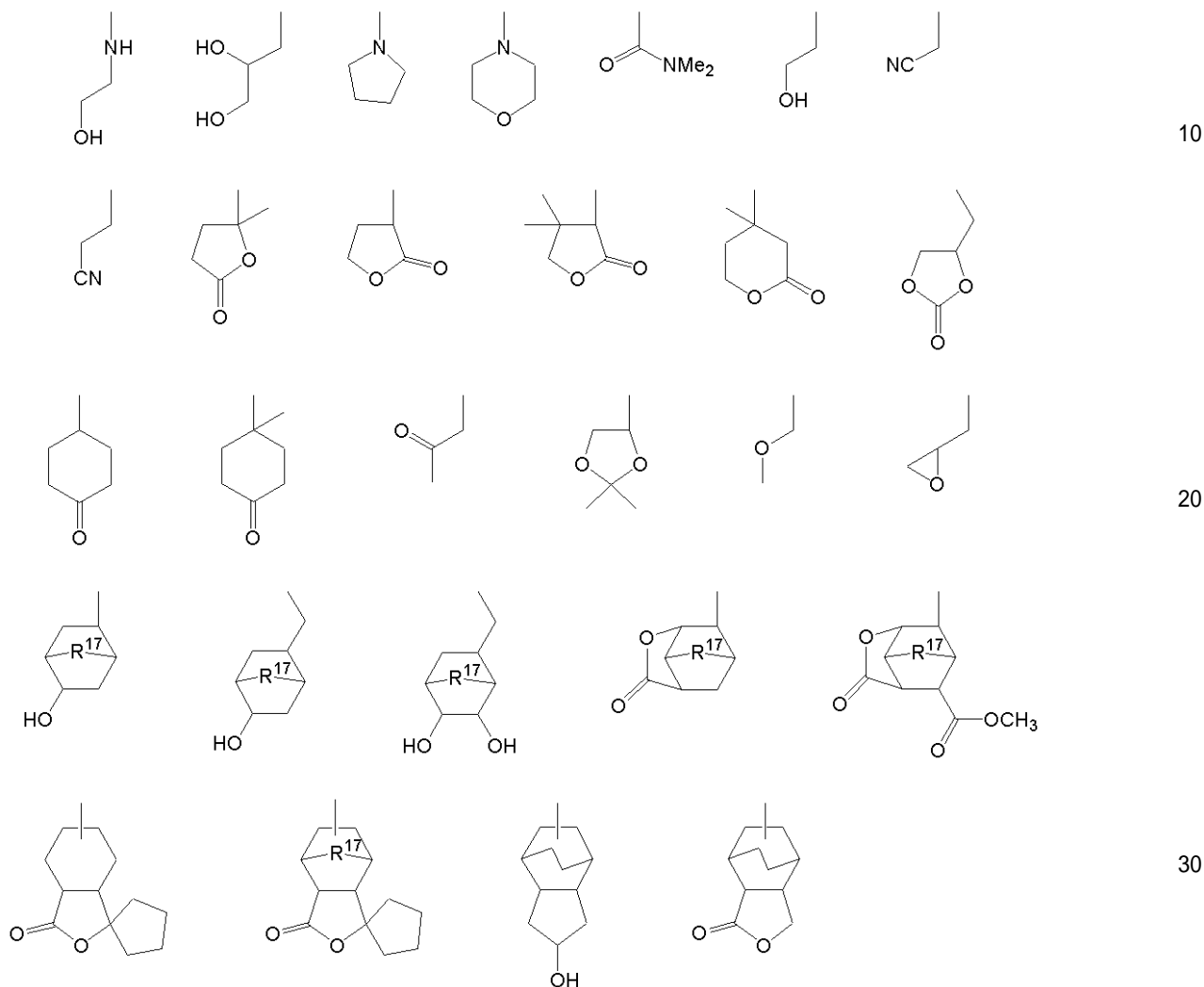
例示できる。

【 0 0 4 0 】

次に、 R^4 で表される密着性基について説明する。密着性基としては種々選定されるが、特に下記一般式で示される基等であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】



(式中、 R^{17} はメチレン基、酸素原子、硫黄原子、又は - SO_2 - である。)

【 0 0 4 2 】

上記高分子化合物の重量平均分子量は 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、特に 2 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 とすることが望ましい。

【 0 0 4 3 】

なお、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。

【 0 0 4 4 】

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

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

10

20

30

40

50

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

この場合、これらレジスト材料に、更に

(D) 塩基性化合物、

(E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0045】

本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能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。

【0046】

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-ル、3-フルオロアニソ-ル、4-フルオロアニソ-ル、2,3-ジフルオロアニソ-ル、2,4-ジフルオロアニソ-ル、2,5-ジフルオロアニソ-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-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ニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、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-2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、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-ヘキサンジオン、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-ジオキサノナン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-1,2-ジオール、1H,1H,9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H,1H-パーフルオロオクタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-

10

20

30

40

50

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。

10

【0047】

これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1 - エトキシ - 2 - プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

20

【0048】

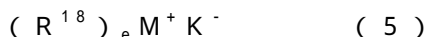
なお、上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し300~10,000部、特に500~5,000部が好ましい。

【0049】

(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジアゾメタン誘導体、式(7)の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。

【0050】

30



(式中、 R^{18} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム又はスルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 e は2又は3である。)

【0051】

R^{18} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2 - オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、エチルフェニル基、4 - tert-ブチルフェニル基、4 - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

40

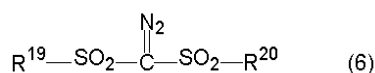
【0052】

K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1 - トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4 - フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 2 】



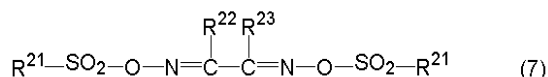
(式中、 R^{19} 及び R^{20} は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示す。)

【 0 0 5 4 】

R^{19} 及び R^{20} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、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。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p - メトキシフェニル基、m - メトキシフェニル基、o - メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p - tert - ブトキシフェニル基、m - tert - ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、エチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、4 - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】



(式中、 R^{21} ~ R^{23} 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 ~ 12 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^{22} 及び R^{23} 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^{22} 及び R^{23} 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。)

【 0 0 5 6 】

R^{21} ~ R^{23} 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^{19} 及び R^{20} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{22} 及び R^{23} 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。

【 0 0 5 7 】

酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p -

トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナ-ト]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフ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-

10

20

30

40

50

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 - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2 - ノルボルニル) メチル (2 - オキシシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体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る用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0058】

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。

【0059】

(D) 成分の塩基性化合物は、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 (特開平 5 - 232706 号、同 5 - 249683 号、同 5 - 158239 号、同 5 - 249662 号、同 5 - 257282 号、同 5 - 289322 号、同 5 - 289340 号公報等記載)。

【0060】

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。

【0061】

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、s e c - ブチルアミン、t e r t - ブチルアミン、ペンチルアミン、t e r t - 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。

【0062】

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 -

10

20

30

40

50

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 - s e c - 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。

【 0 0 6 3 】

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、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ - s e c - ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルメチレンジアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

20

【 0 0 6 6 】

複素環アミン類の具体例としては、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 - t e r t - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、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、1 H - 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 , 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。

30

40

50

【 0 0 6 7 】

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。スルホン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。

【 0 0 6 8 】

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、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2 , 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル) ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル) フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。

【 0 0 6 9 】

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。

【 0 0 7 0 】

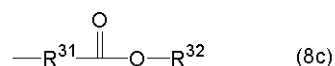
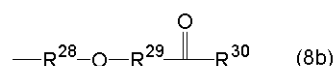
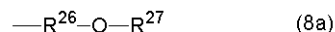
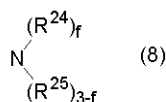
イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【 0 0 7 1 】

更に下記一般式 (8) で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 4 】



(式中、f = 1、2 又は 3 である。側鎖 R^{24} は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式 (8 a)、(8 b) 及び (8 c) で表すことができる。側鎖 R^{25} 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。 R^{26} 、 R^{28} 、 R^{31} 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^{27} 及び R^{30} は水

10

20

30

40

50

素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。R²⁹ 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、R³² は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。)

【0073】

上記一般式(8)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-クラウン-6、トリス(2-ホ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-ブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(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-

10

20

30

40

50

(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) - - バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

10

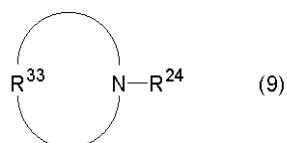
【0074】

更に下記一般式(9)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。

【0075】

20

【化15】



(式中、 R^{24} は前述の通り、 R^{33} は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

【0076】

30

上記一般式(9)で表される塩基を具体的に例示すると、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、酢酸2 - ピペリジノエチル、酢酸2 - モルホリノエチル、ギ酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1 - [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸2 - メトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - (1 - ピロ

40

50

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

【0077】

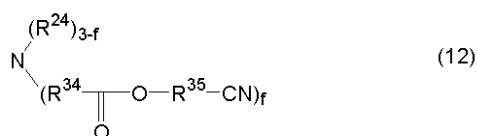
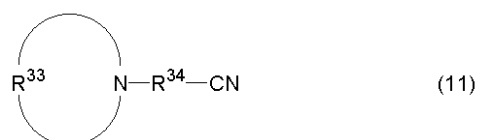
更に、下記一般式(10)～(13)で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0078】

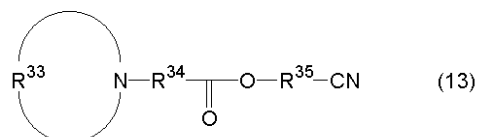
【化16】



10



20



(式中、 R^{24} 、 R^{33} 、及び f は前述の通り、 R^{34} 及び R^{35} 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。)

【0079】

シアノ基を含む塩基は、具体的には 3 - (ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N, N - 30
 - 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
 40
 50

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

【0080】

なお、上記塩基性化合物は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。

【0081】

(E)成分の溶解阻止剤は、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、カルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。

【0082】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4' - (1 - メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1' - ビフェニル - 4,4' - ジオール] - 2,2' - メチレンビス[4 - メチルフェノール]、4,4 - ビス(4' - ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1 - トリス(4' - ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2 - トリス(4' - ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモ - ルフタレイン、3,3' - ジフルオロ[(1,1' - ビフェニル) - 4,4' - ジオール]、3,3',5,5' - テトラフルオロ[(1,1' - ビフェニル) - 4,4' - ジオール]、4,4' - [2,2,2 - トリフルオロ - 1

10

20

30

40

50

- (トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4' - メチレンビス[2 - フルオロフェノール]、2, 2' - メチレンビス[4 - フルオロフェノール]、4, 4' - イソプロピリデンビス[2 - フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2 - フルオロフェノール]、4, 4' - [(4 - フルオロフェニル)メチレン]ビス[2 - フルオロフェノール]、4, 4' - メチレンビス[2, 6 - ジフルオロフェノール]、4, 4' - (4 - フルオロフェニル)メチレンビス[2, 6 - ジフルオロフェノール]、2, 6 - ビス[(2 - ヒドロキシ - 5 - フルオロフェニル)メチル] - 4 - フルオロフェノール、2, 6 - ビス[(4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル)メチル] - 4 - フルオロフェノール、2, 4 - ビス[(3 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)メチル] - 6 - メチルフェノール等が挙げられ、酸不安定基としては、式(2) ~ (4)と同様のものが挙げられる。

10

【0083】

好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ[(1, 1' - ビフェニル) - 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メチルオキシフェニル)メタン、トリス(4 - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - tert - 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ンカルボン酸 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

20

30

40

50

カルボン酸 *tert*-ブチル、アダマンタン酢酸 *tert*-ブチル、1,1'-ビスクロヘキシル-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。

【0084】

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部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】

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。

10

【0086】

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）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

20

【0087】

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。なおこの場合、膜厚を0.2~0.3 μm とすることが好ましい。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等、特に波長100~180 nm帯又は1~30 nm帯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、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ベーク（PEB）する。更に、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254~120 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193 nmのArF、157 nmのF₂、146 nmのKr₂、134 nmのKrAr、126 nmのAr₂等のレーザー、X線及び電子線、とりわけF₂レーザー、Ar₂レーザー又は軟X線による微細パターンニングに最適である。なお、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

30

40

【0088】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は高エネルギー線に感応し、200 nm以下、特に170 nm以下の波長における感度が優れている上に、ベースポリマーとして用いたカルボン酸エステルペンダント型の含フッ素樹脂が透明性、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れていることがわかった。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F₂レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材

50

料として好適である。

【 0 0 8 9 】

【 実施例 】

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

〔 合成例 1 〕 下記ポリマー 1 へのカルボン酸 *tert*-ブチルエステルユニット導入反応

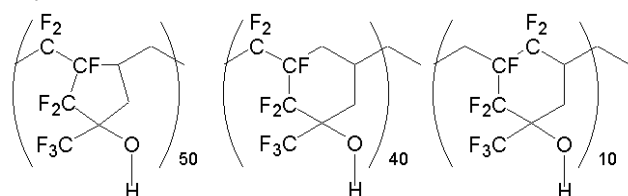
500 mL のフラスコ中に水素化ナトリウム 0.75 g を投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mL を投入した。20 g の下記ポリマー 1 を 100 mL の THF に溶解し、前記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま 20 時間攪拌後、5.50 g のブromo酢酸 *tert*-ブチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に 20 時間攪拌した。

【 0 0 9 0 】

得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーを THF に溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 17.9 g の白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が 12,000 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.8 の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは ¹H-NMR の測定結果より、水素原子の 12 % がカルボン酸 *tert*-ブチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【 0 0 9 1 】

【 化 1 7 】



Polymer 1

【 0 0 9 2 】

〔 合成例 2 〕 ポリマー 1 へのカルボン酸 1-エチルシクロペンチルエステルユニット導入反応

500 mL のフラスコ中に水素化ナトリウム 0.75 g を投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mL を投入した。20 g のポリマー 1 を 100 mL の THF に溶解し、前記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま 20 時間攪拌後、6.61 g のブromo酢酸 1-エチルシクロペンチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に 20 時間攪拌した。

【 0 0 9 3 】

得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーを THF に溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 19.2 g の白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が 13,000 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.8 の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは ¹H-NMR の測定結果より、水素原子の 14 % がカルボン酸 1-エチルシクロペンチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【 0 0 9 4 】

〔 合成例 3 〕 ポリマー 1 へのカルボン酸 2-エチルアダマンチルエステルユニット導入反応

500 mL のフラスコ中に水素化ナトリウム 0.75 g を投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mL を投入した。20 g のポリマー 1 を 100 mL の THF に溶解し、前

記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま20時間攪拌後、8.47gのプロモ酢酸2-エチルアダマンチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に20時間攪拌した。

【0095】

得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた20.4gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,500であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、水素原子の13%がカルボン酸2-エチルアダマンチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【0096】

[評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAと略記)20gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(=Mw/Mn)1.1の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタノパラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。比較例ポリマー4としては、ポリマー1をメトキシメチル基で30%置換したポリマーを用いた。

【0097】

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

【0098】

【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
ポリマー1	91	90	81
ポリマー2	91	91	81
ポリマー3	92	90	79
比較例1ポリマー	85	5	15
比較例2ポリマー	88	75	12
比較例3ポリマー	78	6	17
比較例4ポリマー	90	90	85

【0099】

レジスト調製及び露光

得られたポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を85nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF₂レーザー(リソテック社、VUVES)で露光量を変化させながら露光し、露

光後直ちに 120 で 90 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、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が 0 になった露光量を E_{th} として、レジストの感度、そのときの傾きの \tan を として求めた。

【0100】

次に MgF_2 基盤に Cr パターンを作成したマスクを使い、レジスト膜と密着させて密着露光を行い、解像している最小のパターン寸法を解像度とした。

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

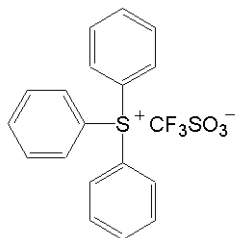
【0101】

【表 2】

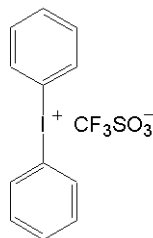
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶解止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm^2)	γ	解像度 (μm)
合成例 1 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	12.5	20	0.12
合成例 2 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	6.8	23	0.12
合成例 3 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	7.8	25	0.12
合成例 1 (100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	15.8	28	0.11
合成例 1 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	PGMEA (1000)	10.5	18	0.12
合成例 1 (100)	PAG2 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	8.5	25	0.12
比較例 ポリマー 1 (100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	感度なし、 膜厚が 0nm まで減少せ ずにネガ化	—	—
比較例 ポリマー 4 (100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	7.0	6.5	0.16

【0102】

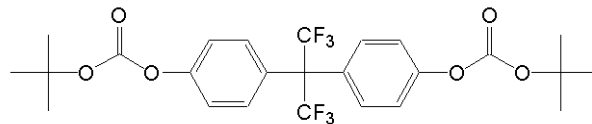
【化 18】



PAG1



PAG2



DRI1

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 河合 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 5 5 5 4 0 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 3 3 0 1 9 6 (J P , A)

特表平 0 9 - 5 0 2 4 2 9 (J P , A)

特表平 0 9 - 5 0 1 1 9 3 (J P , A)

国際公開第 0 2 / 0 6 4 6 4 8 (W O , A 1)

国際公開第 0 2 / 0 6 5 2 1 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 6/00-246/00

G03F 7/004-7/115

CA(STN)

REGISTRY(STN)