

(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2010-2599

(P2010-2599A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J100
C08F 20/30 (2006.01)	C08F 20/30	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2008-160536 (P2008-160536)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年6月19日 (2008.6.19)		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
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	畠山 潤
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
			内
			最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【解決手段】カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、ラクトン環とフェノール性水酸基を同一分子内に有する繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【効果】本発明のポジ型レジスト材料は、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、露光後のパターン形状が良好で、その上特に酸拡散速度を抑制し、優れたエッチング耐性を示す。従って、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料、EUV露光用のパターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

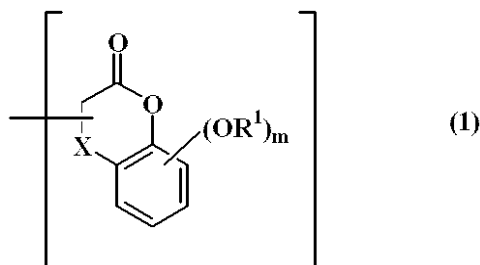
カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、ラクトン環とフェノール性水酸基を同一分子内に有する繰り返し単位を含む重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項 2】

カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、一般式 (1) で示される基を有する繰り返し単位を含む重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

10

【化 1】



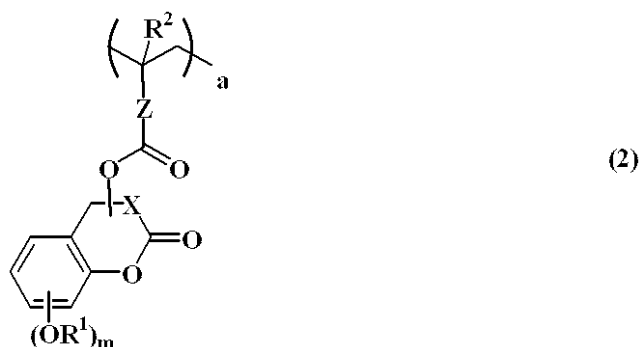
20

(式中、R¹は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アセチル基、又は酸不安定基である。Xは単結合又はメチレン基であり、mは 1～4 の整数である。)

【請求項 3】

少なくとも一般式 (1) の基を有する繰り返し単位が一般式 (2) で示される重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベースにしていることを特徴とする請求項 2 記載のポジ型レジスト材料。

【化 2】



30

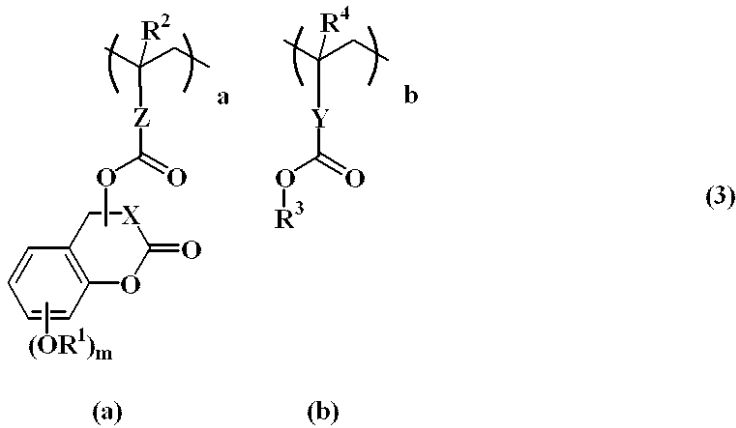
(式中、R¹、X、mは前述の通り、R²は水素原子又はメチル基を表す。Zは単結合、フェニレン基又はナフチレン基である。aは 0 < a < 1.0 である。)

【請求項 4】

少なくとも一般式 (a) で示される繰り返し単位と、一般式 (b) で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合してなる一般式 (3) で示される重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項 3 記載のポジ型レジスト材料。

40

【化 3】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 Z は前述と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^3 は酸不安定基を表す。 Y は単結合、エステル基、ラクトン環を有する炭素数1～12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq a + b \leq 1$ の範囲である。)

【請求項 5】

少なくとも上記一般式(3)中の繰り返し単位aと、カルボキシ基の水酸基が酸不安定基で置換された繰り返し単位bに加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はシアノ基を有する密着性基の繰り返し単位cを共重合した重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物(ここで $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq a + b + c \leq 1$ の範囲である。)をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項4記載のポジ型レジスト材料。

20

【請求項 6】

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型のレジスト材料であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 7】

更に、溶解阻止剤を含有するものであることを特徴とする請求項6記載のポジ型レジスト材料。

30

【請求項 8】

更に、添加剤として塩基性化合物及び／又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする請求項6又は7記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 9】

請求項1乃至8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】

露光する高エネルギー線が、電子ビーム、波長3～15nmの範囲の軟X線であることを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物、これを用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特にフラッシュメモリー市場の拡大と記憶容量の増大化が微細化を牽引している。微細化の

50

細線はA r Fリソグラフィーによる65nmノードのデバイスの量産が行われており、次世代のA r F液浸リソグラフィーによる45nmノードの量産準備が進行中である。次世代の32nmノードとしては、水よりも高屈折率の液体と高屈折率レンズ、高屈折率レジストを組み合わせた超高NAレンズによる液浸リソグラフィー、波長13.5nmの真空紫外光（EUV）リソグラフィー、A r Fリソグラフィーの2重露光（ダブルパターニングリソグラフィー）などが候補であり、検討が進められている。

【0003】

E BやX線などの非常に短波長な高エネルギー線においてはレジスト材料に用いられている炭化水素のような軽元素は吸収がほとんどなく、ポリヒドロキシスチレンベースのレジスト材料が検討されている。

10

E B用レジスト材料は、実用的にはマスク描画用途に用いられてきた。近年、マスク製作技術が問題視されるようになってきた。露光に用いられる光がg線の時代から縮小投影露光装置が用いられており、その縮小倍率は1/5であったが、チップサイズの拡大と、投影レンズの大口徑化共に1/4倍率が用いられるようになってきたため、マスクの寸法ズレがウェハー上のパターンの寸法変化に与える影響が問題になっている。パターンの微細化と共に、マスクの寸法ズレの値よりもウェハー上の寸法ズレの方が大きくなってきていることが指摘されている。マスク寸法変化を分母、ウェハー上の寸法変化を分子として計算されたMask Error Enhancement Factor（MEEF）が求められている。45nm級のパターンでは、MEEFが4を超えることも珍しくない。縮小倍率が1/4でMEEFが4であれば、マスク制作に於いて実質等倍マスクと同等の精度が必要であることがいえる。

20

マスク製作用露光装置は線幅の精度を上げるため、レーザービームによる露光装置から電子ビーム（E B）による露光装置が用いられてきた。更にE Bの電子銃における加速電圧を上げることによってよりいっそうの微細化が可能になることから、10keVから30keV、最近では50keVが主流であり、100keVの検討も進められている。

【0004】

ここで、加速電圧の上昇と共に、レジスト膜の低感度化が問題になってきた。加速電圧が向上すると、レジスト膜内での前方散乱の影響が小さくなるため、電子描画エネルギーのコントラストが向上して解像度や寸法制御性が向上するが、レジスト膜内を素抜けの状態では電子が通過するため、レジスト膜の感度が低下する。マスク露光機は直描の一筆書きで露光するため、レジスト膜の感度低下は生産性の低下につながり好ましいことではない。高感度化の要求から、化学増幅型レジストが検討されている。

30

【0005】

マスク製作用E Bリソグラフィーのパターンの微細化と共に、高アスペクト比による現像時のパターン倒れ防止のためにレジスト膜の薄膜化が進行している。光リソグラフィーの場合、レジスト膜の薄膜化が解像力向上に大きく寄与している。これはCMPなどの導入により、デバイスの平坦化が進行したためである。マスク作製の場合、基板は平坦であり、加工すべき基板（例えばCr、MoSi、SiO₂）の膜厚は遮光率や位相差制御のために決まってしまう。薄膜化するためにはレジスト膜のドライエッチング耐性を向上させる必要がある。

40

【0006】

ここで、一般的にはレジスト膜の炭素の密度とドライエッチング耐性について相関があるといわれている。吸収の影響を受けないE B描画においては、エッチング耐性に優れるノボラックポリマーをベースとしたレジスト材料が開発されている。

特許第3865048号公報（特許文献1）に示されるインデン共重合、特開2006-169302号公報（特許文献2）に示されるアセナフチレン共重合は炭素密度が高いだけでなく、シクロオレフィン構造による剛直な主鎖構造によってエッチング耐性の向上が期待される。

また、特許第3963625号公報（特許文献3）、特開2006-96965号公報（特許文献4）に示されるバルキーなアセタールなどに示される環状構造を有するアセタ

50

ール基による解像性の向上も示されている。

【0007】

また、F₂露光と並んで70nm、あるいはそれ以降の微細加工における露光方法として期待される波長5～20nmの難X線（EUV）露光において、炭素原子の吸収が少ないことが報告されている。炭素密度を上げることがドライエッチング耐性の向上だけでなく、軟X線波長領域における透過率向上にも効果的である（非特許文献1：N. Matsuzawa et al. ; Jp. J. Appl. Phys. Vol. 38 p7109-7113（1999））。

微細化の進行と共に、酸の拡散による像のぼけが問題になっている（非特許文献2：SPIE Vol. 5039 p1（2003））。寸法サイズ45nm以降の微細パターンでの解像性を確保するためには、従来提案されている溶解コントラストの向上だけでなく、酸拡散の制御が重要であることが提案されている（非特許文献3：SPIE Vol. 6520 65203L-1（2007））。しかしながら、化学増幅型レジスト材料は、酸の拡散によって感度とコントラストを上げているため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）温度や時間を短くして酸拡散を極限まで抑えようとする感度とコントラストが著しく低下する。

【0008】

SPIE Vol. 5753 p269（2005）（非特許文献4）では、感度と解像度とラフネスのトライアングルトレードオフの関係が示されている。ここでは、露光マージン拡大のためには酸拡散を押さえることが必要であるが、酸拡散距離が50nm以下になると急激にラフネスが劣化することが報告されている。

バルキーな酸が発生する酸発生剤を添加して酸拡散を抑えることは有効である。そこで、ポリマーに酸発生剤を重合性オレフィンに有するオニウム塩の酸発生剤を共重合することが提案されている。特開平4-230645号公報（特許文献5）、特開2005-84365号公報（特許文献6）、特開2006-045311号公報（特許文献7）には特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンに有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開2006-178317号公報（特許文献8）には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0009】

感度とラフネスのトレードオフの関係が示されている。例えばSPIE Vol. 3331 p531（1998）（非特許文献5）では感度とラフネスの反比例の関係が示され、露光量増加によるショットノイズ低減によってレジスト材料のラフネスが低減することが予見されている。SPIE Vol. 5374 p74（2004）（非特許文献6）には、クエンチャーを増量したレジスト材料がラフネス低減に有効であるが、同時に感度も劣化するためにEUVの、感度とラフネスのトレードオフの関係があり、これを打破するために酸発生量子効率を高める必要性が示されている。

【0010】

SPIE Vol. 5753 p361（2005）（非特許文献7）では電子ビーム露光における酸発生機構として、露光によるポリマー励起によってPAGに電子が移動し、酸が放出される機構が提案されている。EB、EUVのどちらもイオン化ポテンシャルエネルギーの閾値10eVよりも高く、ベースポリマーが容易にイオン化することが推定される。SPIE Vol. 5753 p1034（2005）（非特許文献8）ではポリ-4-ヒドロキシスチレンがポリ-4-メトキシスチレンよりもEB露光における酸発生効率が高い事が示され、ポリ-4-ヒドロキシスチレンがEBの照射によって効率よくPAGに電子を移動させていることが示唆されている。

そこで、電子移動による酸発生効率を高めるためにヒドロキシスチレン、酸拡散を小さく押さえるためにスルホン酸がポリマー主鎖に直結したPAGのメタクリレート、酸不安定基を有するメタクリレートを共重合した材料がSPIE Vol. 6519 p6519F1-1（2007）（非特許文献9）に提案されている。

【0011】

10

20

30

40

50

- 【特許文献1】特許第3865048号公報
- 【特許文献2】特開2006-169302号公報
- 【特許文献3】特許第3963625号公報
- 【特許文献4】特開2006-96965号公報
- 【特許文献5】特開平4-230645号公報
- 【特許文献6】特開2005-84365号公報
- 【特許文献7】特開2006-045311号公報
- 【特許文献8】特開2006-178317号公報
- 【非特許文献1】N. Matsuzawa et. al. ; Jp. J. Appl. Phys. Vol. 38 p7109-7113 (1999) 10
- 【非特許文献2】SPIE Vol. 5039 p1 (2003)
- 【非特許文献3】SPIE Vol. 6520 65203L-1 (2007)
- 【非特許文献4】SPIE Vol. 5753 p269 (2005)
- 【非特許文献5】SPIE Vol. 3331 p531 (1998)
- 【非特許文献6】SPIE Vol. 5374 p74 (2004)
- 【非特許文献7】SPIE Vol. 5753 p361 (2005)
- 【非特許文献8】SPIE Vol. 5753 p1034 (2005)
- 【非特許文献9】SPIE Vol. 6519 p6519F1-1 (2007)
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】 20
- 【0012】
- 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のポジ型レジスト材料を上回る高解像度、露光余裕度、小さい疎密寸法差、プロセス適応性を有し、露光後のパターン形状が良好であり、更に優れたエッチング耐性を示すポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物、これを用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。
- 【課題を解決するための手段】
- 【0013】
- 本発明者らは、近年要望される高感度及び高解像度、露光余裕度等を有し、エッチング形状が良好で、優れたエッチング耐性を示すポジ型レジスト材料を得べく鋭意検討を重ねた結果、これには特定のフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含むポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いれば極めて有効であることを知見し、本発明を完成させたものである。 30
- 【0014】
- 以上のことから、本発明者らは、更に酸拡散を抑えて溶解コントラストとエッチング耐性を向上させるために酸不安定基で置換された（メタ）アクリレートとの共重合により得られるポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いることにより、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、露光後のパターン形状が良好であり、更に優れたエッチング耐性を示す、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料が得られることを知見したものである。 40
- 【0015】
- 本発明のポジ型レジスト材料は、特に、レジスト膜の溶解コントラストが高く、高感度で高解像性を有し、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好で、特に密パターンと疎パターンとの寸法差が小さく、より優れたエッチング耐性を示すものとなる。従って、これらの優れた特性を有することから実用性が極めて高く、超LSI用レジスト材料マスクパターン形成材料として非常に有効である。
- 【0016】
- 即ち、本発明は、下記ポジ型レジスト材料並びにこれを用いたパターン形成方法を提供 50

する。

請求項 1：

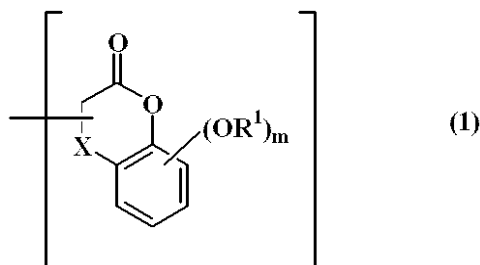
カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、ラクトン環とフェノール性水酸基を同一分子内に有する繰り返し単位を含む重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

請求項 2：

カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、一般式 (1) で示される基を有する繰り返し単位を含む重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型レジスト材料。

10

【化 1】



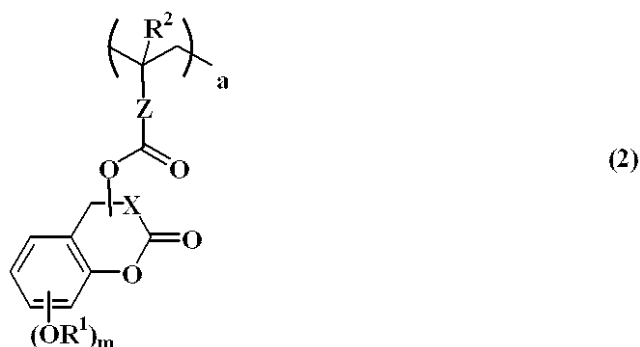
20

(式中、R¹は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アセチル基、又は酸不安定基である。Xは単結合又はメチレン基であり、mは 1～4 の整数である。)

請求項 3：

少なくとも一般式 (1) の基を有する繰り返し単位が一般式 (2) で示される重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベースにしていることを特徴とする請求項 2 記載のポジ型レジスト材料。

【化 2】



30

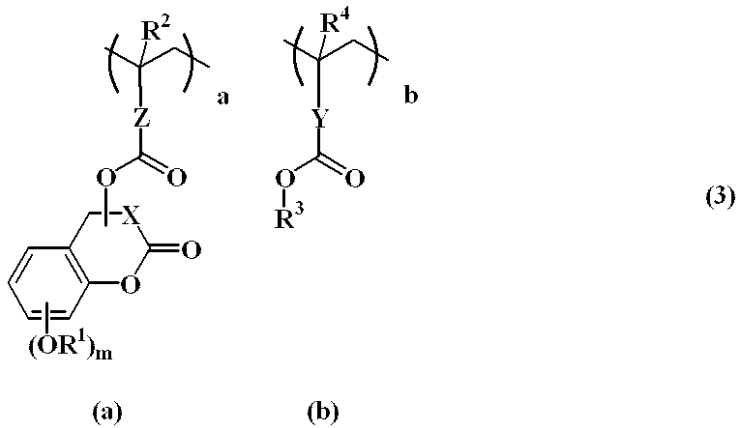
(式中、R¹、X、mは前述の通り、R²は水素原子又はメチル基を表す。Zは単結合、フェニレン基又はナフチレン基である。aは 0 < a < 1.0 である。)

請求項 4：

少なくとも一般式 (a) で示される繰り返し単位と、一般式 (b) で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合してなる一般式 (3) で示される重量平均分子量が 1,000～500,000 の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項 3 記載のポジ型レジスト材料。

40

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 Z は前述と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^3 は酸不安定基を表す。 Y は単結合、エステル基、ラクトン環を有する炭素数1～12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq a + b \leq 1$ の範囲である。)

請求項 5：

少なくとも上記一般式(3)中の繰り返し単位 a と、カルボキシ基の水酸基が酸不安定基で置換された繰り返し単位 b に加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はシアノ基を有する密着性基の繰り返し単位 c を共重合した重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物(ここで $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq a + b + c \leq 1$ の範囲である。)をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項4記載のポジ型レジスト材料。

請求項 6：

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型のレジスト材料であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

請求項 7：

更に、溶解阻止剤を含有するものであることを特徴とする請求項6記載のポジ型レジスト材料。

請求項 8：

更に、添加剤として塩基性化合物及び／又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする請求項6又は7記載のポジ型レジスト材料。

請求項 9：

請求項1乃至8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項 10：

露光する高エネルギー線が、電子ビーム、波長3～15nmの範囲の軟X線であることを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

【0017】

以上のような本発明のポジ型レジスト材料、特には化学増幅ポジ型レジスト材料の用途としては、例えば、半導体回路形成におけるリソグラフィだけでなく、マスク回路パターンの形成、あるいはマイクロマシーン、薄膜磁気ヘッド回路形成にも応用することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明のポジ型レジスト材料は、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、露光後のパターン形状が良好で、その上特に酸拡散速度を抑制し、優れたエッチング耐性を示す。従って、特に超LSI製造用あるいはフォトマス

10

20

30

40

50

クの微細パターン形成材料、EUV露光用のパターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。

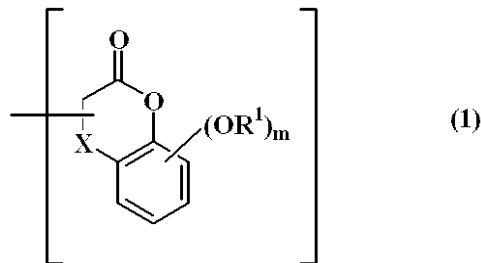
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係るレジスト材料は、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、ラクトン環とフェノール性水酸基を同一分子内に有する繰り返し単位、特に下記一般式(1)で示される基を有する繰り返し単位を含む樹脂をベース樹脂にしていることを特徴とする。

【化4】

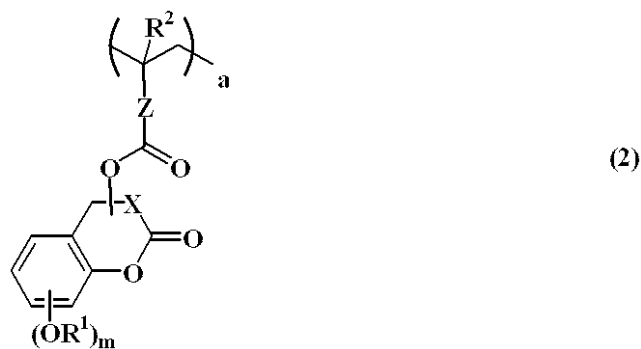


(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アセチル基、又は酸不安定基である。Xは単結合又はメチレン基であり、mは1～4の整数である。)

【0020】

一般式(1)で示される基は、好ましくは(メタ)アクリル酸のカルボキシル基の水素原子を置換したものであり、下記一般式(2)で示すことができる。

【化5】

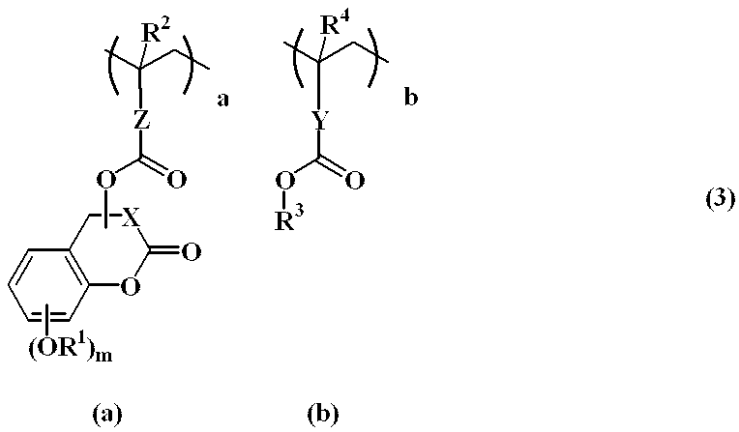


(式中、R¹、X、mは前述の通り、R²は水素原子又はメチル基を表す。Zは単結合、フェニレン基又はナフチレン基である。aは0<a<1.0である。)

【0021】

この場合、特にベース樹脂としては、少なくとも一般式(a)で示される繰り返し単位と、一般式(b)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合してなる下記一般式(3)で示される重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物であることが好ましい。

【化 6】



10

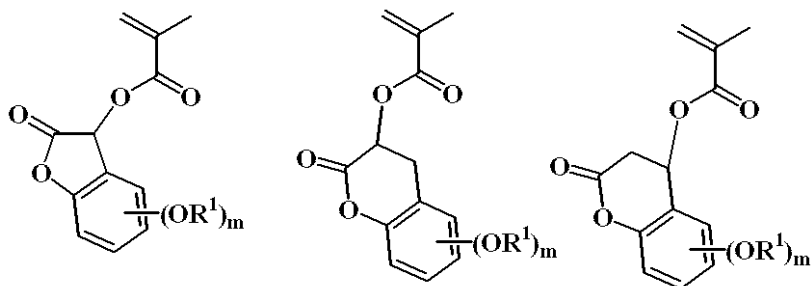
(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 Z は前述と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^3 は酸不安定基を表す。 Y は単結合、エステル基、ラクトン環を有する炭素数1～12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0.1 \leq a + b \leq 1.0$ の範囲である。)

【0022】

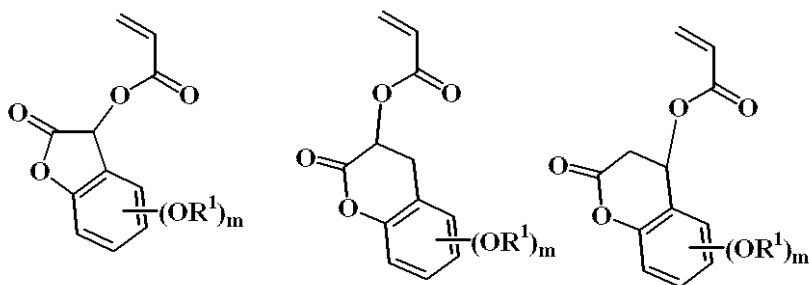
一般式(a)に示される繰り返し単位を得るためのモノマーは具体的には下記に例示することができる。

20

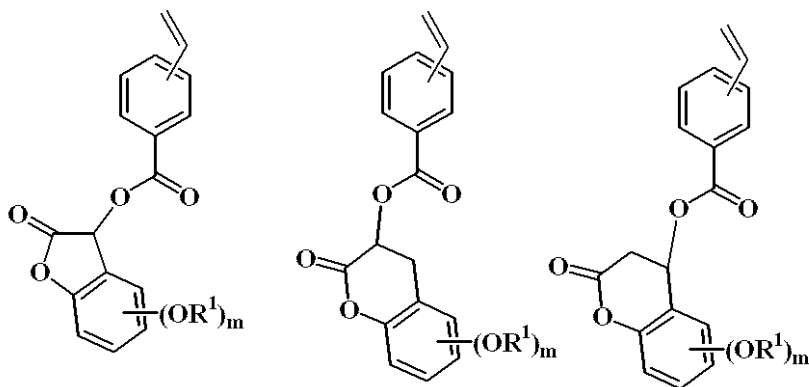
【化 7】



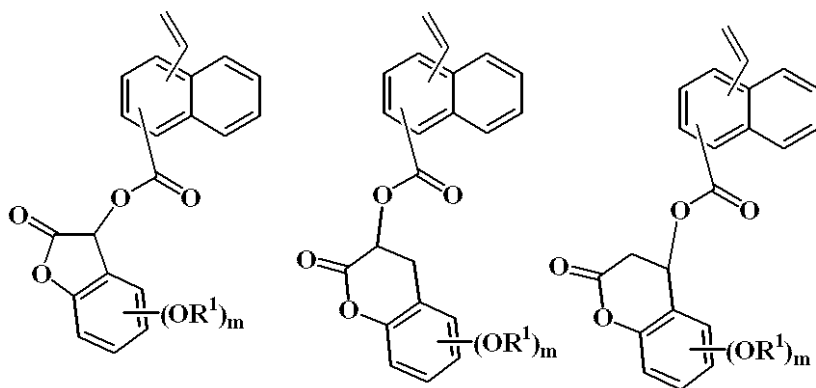
10



20



30



40

(式中、 R^1 、 m は上記の通り。)

【0023】

本発明のポジ型レジスト材料中の繰り返し単位 a としては、ラクトンとフェノール性のヒドロキシ基を1つの繰り返し単位中に有することを特徴とする。フェノール基は、アルカリ溶解性を有し、現像液中の膨潤を防ぎ、EUV光やEB描画時にフェノキシラジカルを発生させPAGにエネルギー移動することによって酸の発生効率が高まり、増感作用を有するなどの長所があるが、酸拡散距離が大きくなることによる解像性低下の欠点がある。ラクトンは、アルカリ溶解性がないため膨潤を引き起こし、増感作用がない欠点があるが、パターンの膜減りを防止し、酸拡散を抑制することによって解像性を向上させる長所がある。ラクトンとフェノール性のヒドロキシ基を組み合わせることによって、高感度で

50

かつ高解像なレジスト用ベースポリマーを構築することができる。ラクトンとフェノールの組み合わせは、従来としてはラクトンを有する繰り返し単位とフェノール性水酸基を有する繰り返し単位とを共重合することによって得られていたが、本発明に於いては1つの繰り返し単位中にラクトンとフェノール性水酸基の両方を有するためにモノマーの数を減らすことができ、重合の再現性を上げることができ、ラインエッジラフネスを低減できるメリットがある。

【0024】

一般式(3)中の酸不安定基を有する繰り返し単位bを得るためのモノマーとしては、下記一般式(4)で示すことができる。

【化8】



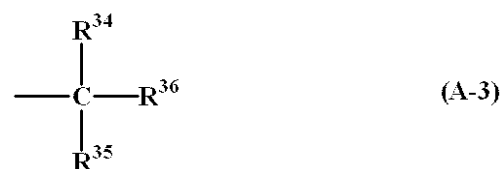
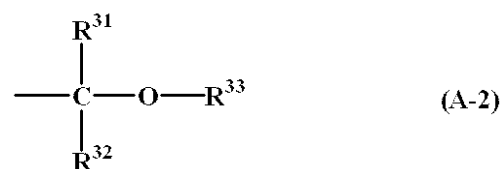
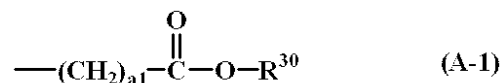
ここで、 R^3 、 R^4 、Yは前述の通りである。

【0025】

酸不安定基(一般式(3)及び(4)中の R^3 の酸不安定基)は、種々選定されるが、同一でも異なってもよく、特に下記式(A-1)～(A-3)で置換された基で示されるものが挙げられる。

【0026】

【化9】



【0027】

式(A-1)において、 R^{30} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)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、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、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-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が挙げられる。 $a1$ は0～6の整数である。

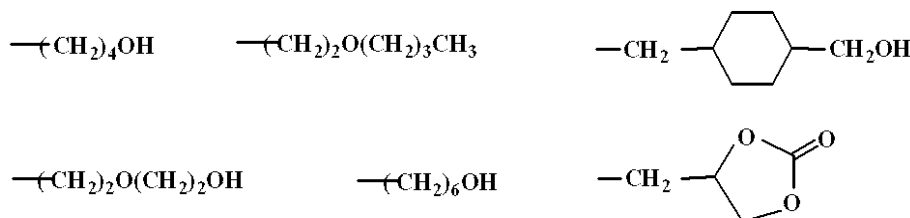
【0028】

式 (A-2) において、 R^{31} 、 R^{32} 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^{33} 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、分岐状もしくは環状のアルキル基、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。

【0029】

【化10】

10



【0030】

R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{33} とは結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 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し、好ましくは環の炭素数は 3～10、特に 4～10 である。

20

【0031】

上記式 (A-1) 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。

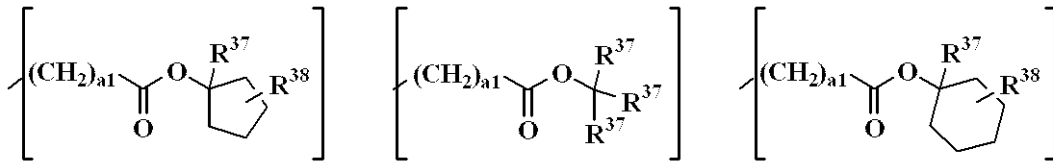
30

【0032】

更に、下記式 (A-1) - 1 ～ (A-1) - 10 で示される置換基を挙げることがもできる。

【0033】

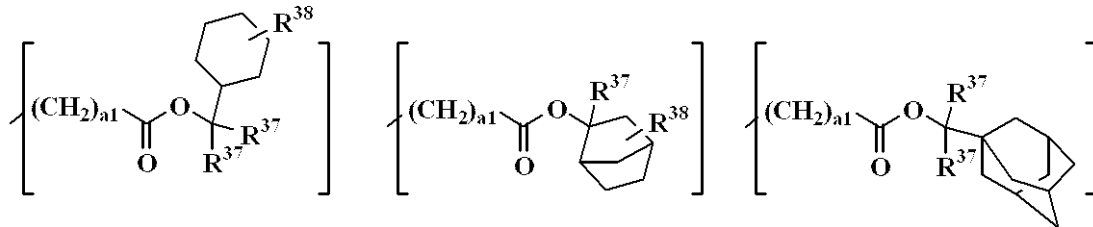
【化 1 1】



(A-1)-1

(A-1)-2

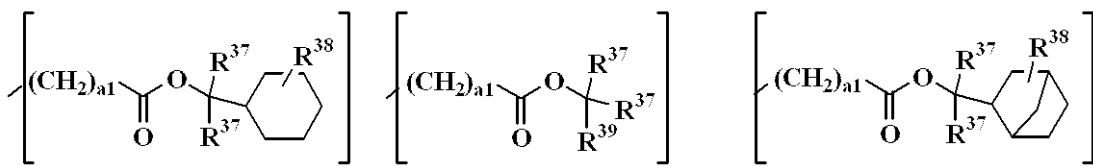
(A-1)-3



(A-1)-4

(A-1)-5

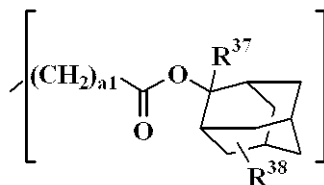
(A-1)-6



(A-1)-7

(A-1)-8

(A-1)-9



(A-1)-10

【 0 0 3 4】

ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{38} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

また、 R^{39} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。

$a1$ は上記の通りである。

【 0 0 3 5】

上記式(A-2)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、下記式(A-2)-1～(A-2)-35のものを例示することができる。

【 0 0 3 6】

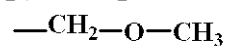
10

20

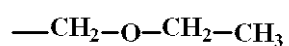
30

40

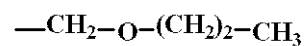
【化 1 2】



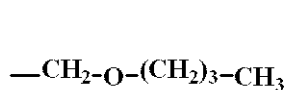
(A-2)-1



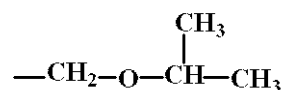
(A-2)-2



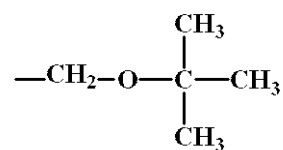
(A-2)-3



(A-2)-4

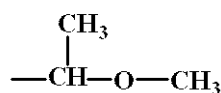


(A-2)-5

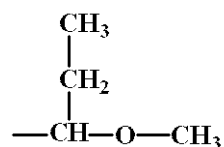


(A-2)-6

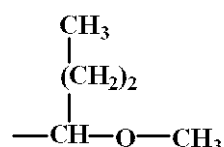
10



(A-2)-7

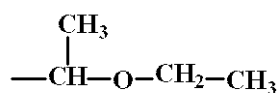


(A-2)-8

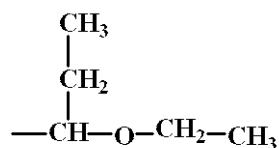


(A-2)-9

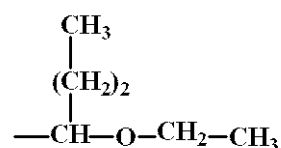
20



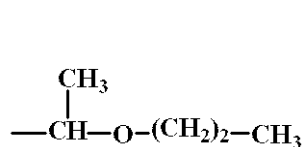
(A-2)-10



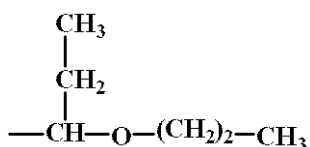
(A-2)-11



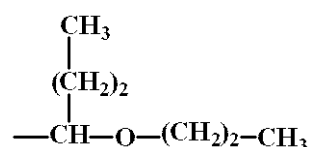
(A-2)-12



(A-2)-13



(A-2)-14

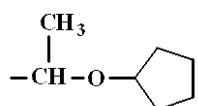


(A-2)-15

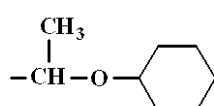
30

【 0 0 3 7】

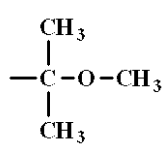
【化 1 3】



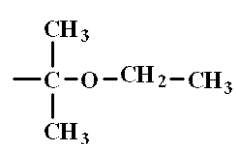
(A-2)-16



(A-2)-17

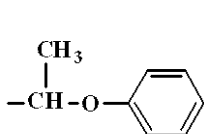


(A-2)-18

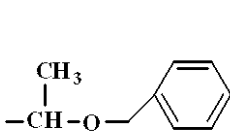


(A-2)-19

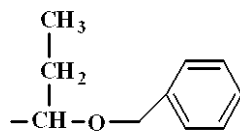
40



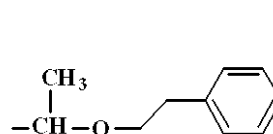
(A-2)-20



(A-2)-21



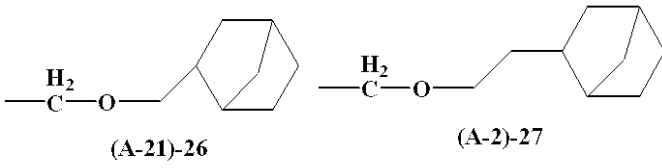
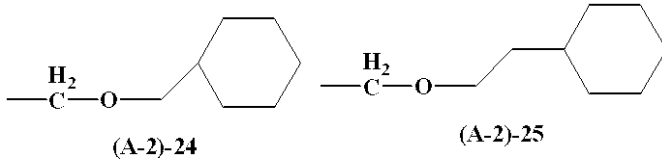
(A-2)-22



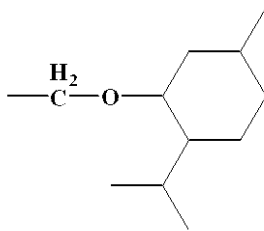
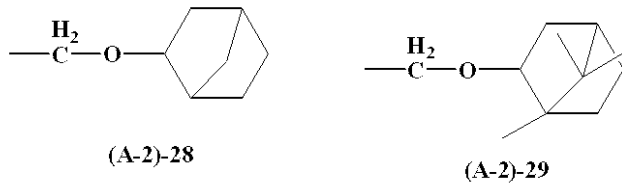
(A-2)-23

【 0 0 3 8】

【化 1 4】



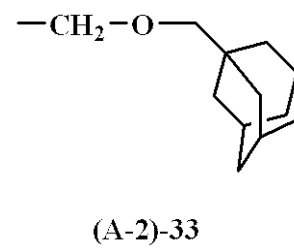
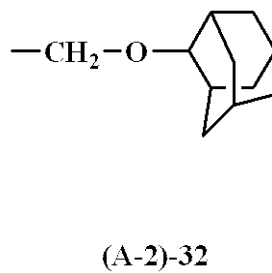
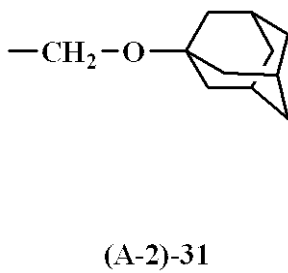
10



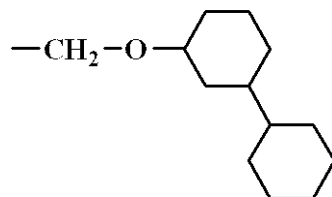
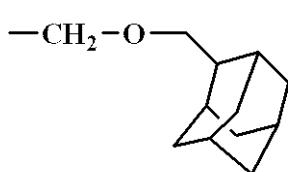
20

【 0 0 3 9】

【化 1 5】



30



40

【 0 0 4 0】

上記式 (A-2) で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-

50

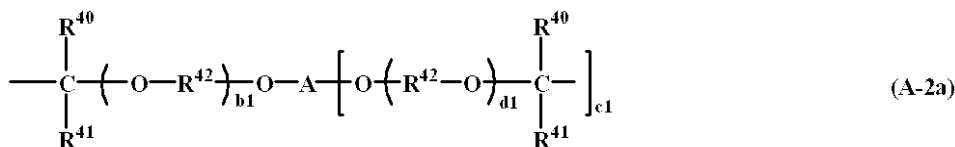
2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0041】

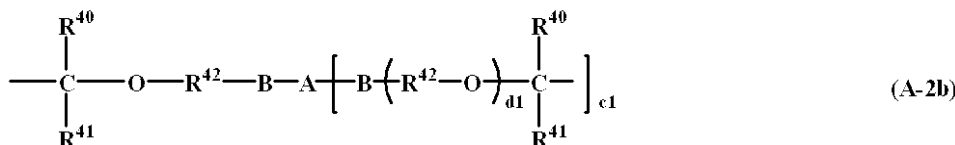
また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0042】

【化16】



10



【0043】

式中、 R^{40} 、 R^{41} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{40} と R^{41} は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{40} 、 R^{41} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b1$ 、 $d1$ は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 $c1$ は1～7の整数である。Aは、($c1+1$)価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

20

【0044】

この場合、好ましくは、Aは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c1$ は好ましくは1～3の整数である。

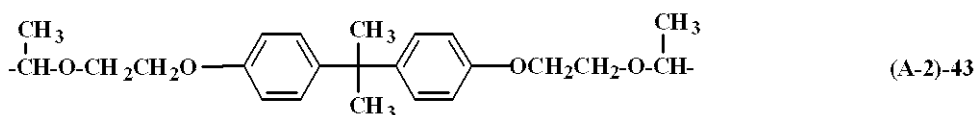
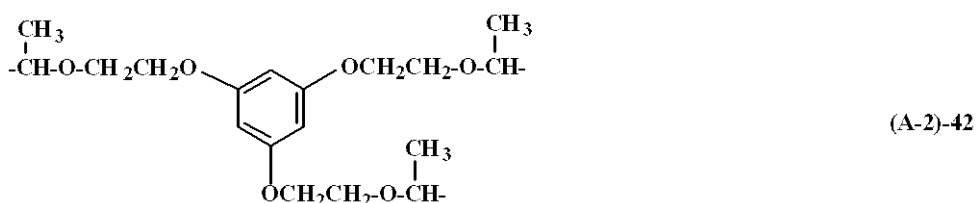
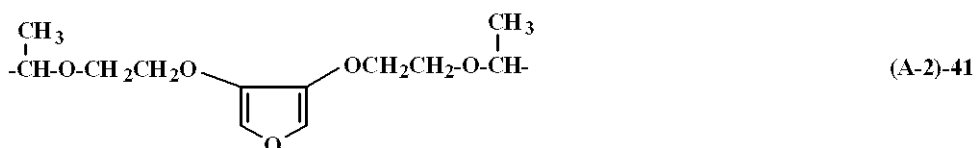
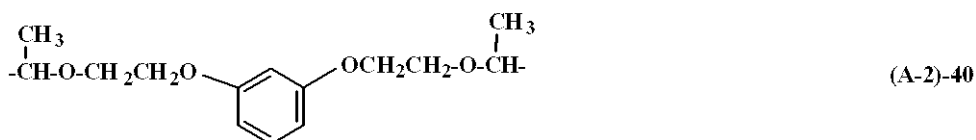
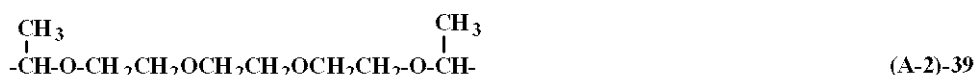
30

【0045】

一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-36～(A-2)-43のものが挙げられる。

【0046】

【化 1 7】



10

20

30

【0047】

次に、式（A-3）において R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 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^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3～20の脂環を形成してもよい。

【0048】

式（A-3）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-アミル基等を挙げることができる。

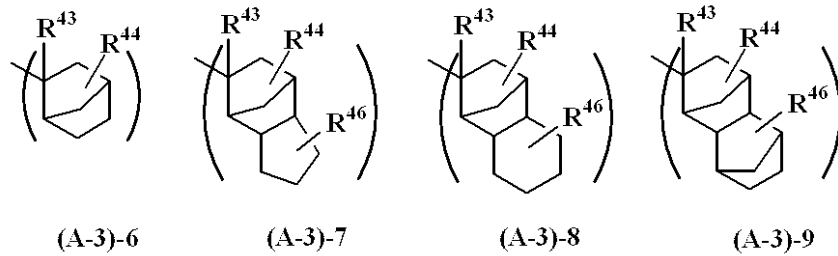
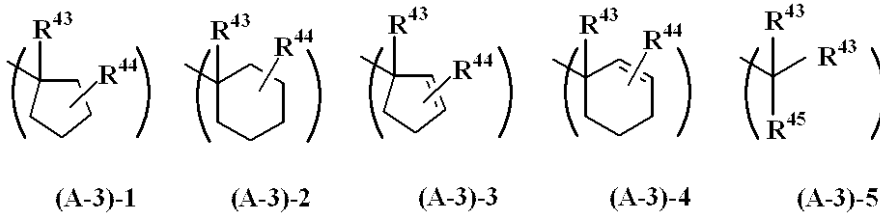
40

【0049】

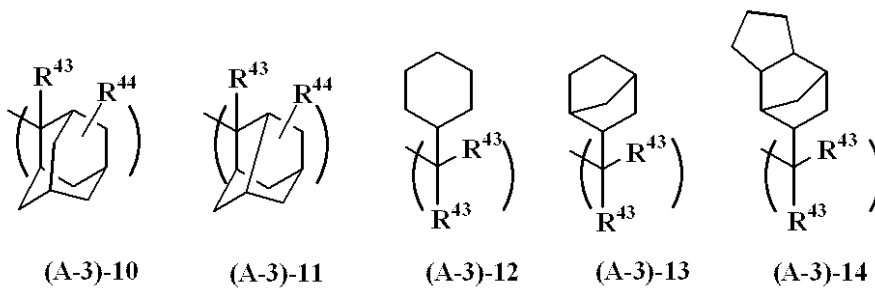
また、三級アルキル基としては、下記に示す式（A-3）-1～（A-3）-18を具体的に挙げることもできる。

【0050】

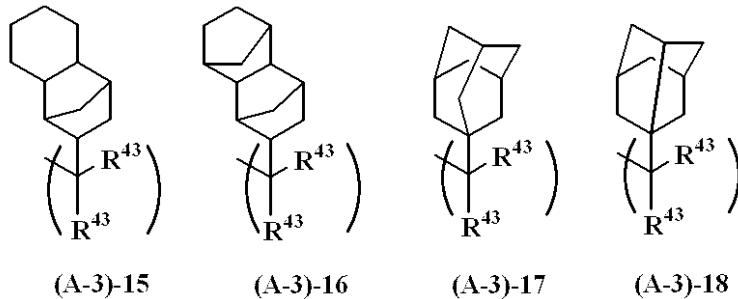
【化 1 8】



10



20



30

【0051】

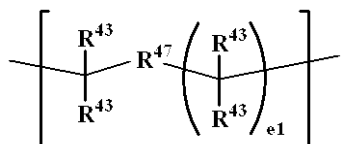
式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、 R^{43} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリアル基を示す。 R^{44} 、 R^{46} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリアル基を示す。

【0052】

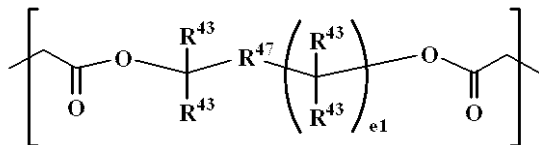
更に、下記式 (A-3)-19、(A-3)-20 に示すように、2 価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されている。

40

【化 19】



(A-3)-19



(A-3)-20

10

【0053】

式 (A-3)-19、(A-3)-20 中、 R^{43} は前述と同様、 R^{47} は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 $e1$ は 1～3 の整数である。

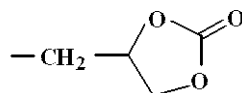
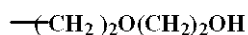
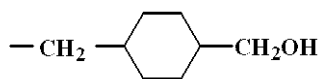
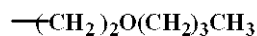
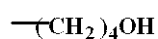
【0054】

式 (A-1)、(A-2)、(A-3) 中の R^{30} 、 R^{33} 、 R^{36} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2 個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基、あるいはオキソアルキル基を挙げることができる。

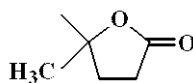
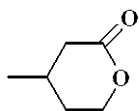
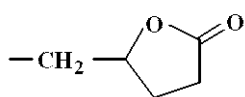
20

【0055】

【化 20】



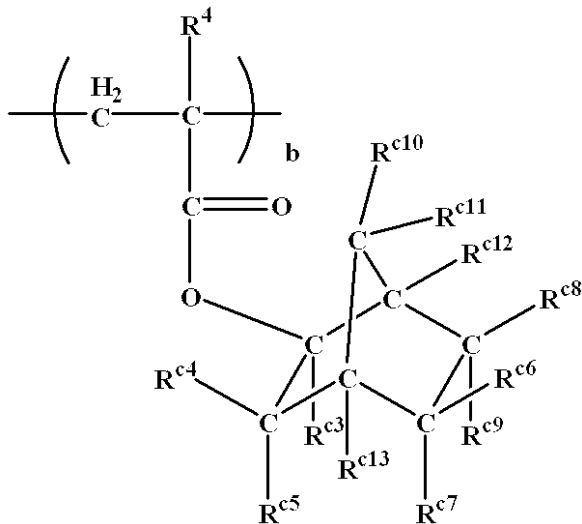
30



【0056】

特に A-3 の酸不安定基としては、下記式 (A-3)-21 に示されるエキソ体構造を有する (メタ) アクリル酸エステルの繰り返し単位が好ましく挙げられる。

【化 2 1】



(A-3)-21

10

(式中、 R^4 、 b は前述の通り、 R^{c3} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{c4} \sim R^{c9}$ 及び R^{c12} 、 R^{c13} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{c10} 、 R^{c11} は水素原子を示す。あるいは、 R^{c4} と R^{c5} 、 R^{c6} と R^{c8} 、 R^{c6} と R^{c9} 、 R^{c7} と R^{c9} 、 R^{c7} と R^{c13} 、 R^{c8} と R^{c12} 、 R^{c10} と R^{c11} 又は R^{c11} と R^{c12} は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また R^{c4} と R^{c13} 、 R^{c10} と R^{c13} 又は R^{c6} と R^{c8} は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。 R^{c14} は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、本式により、鏡像体も表す。)

20

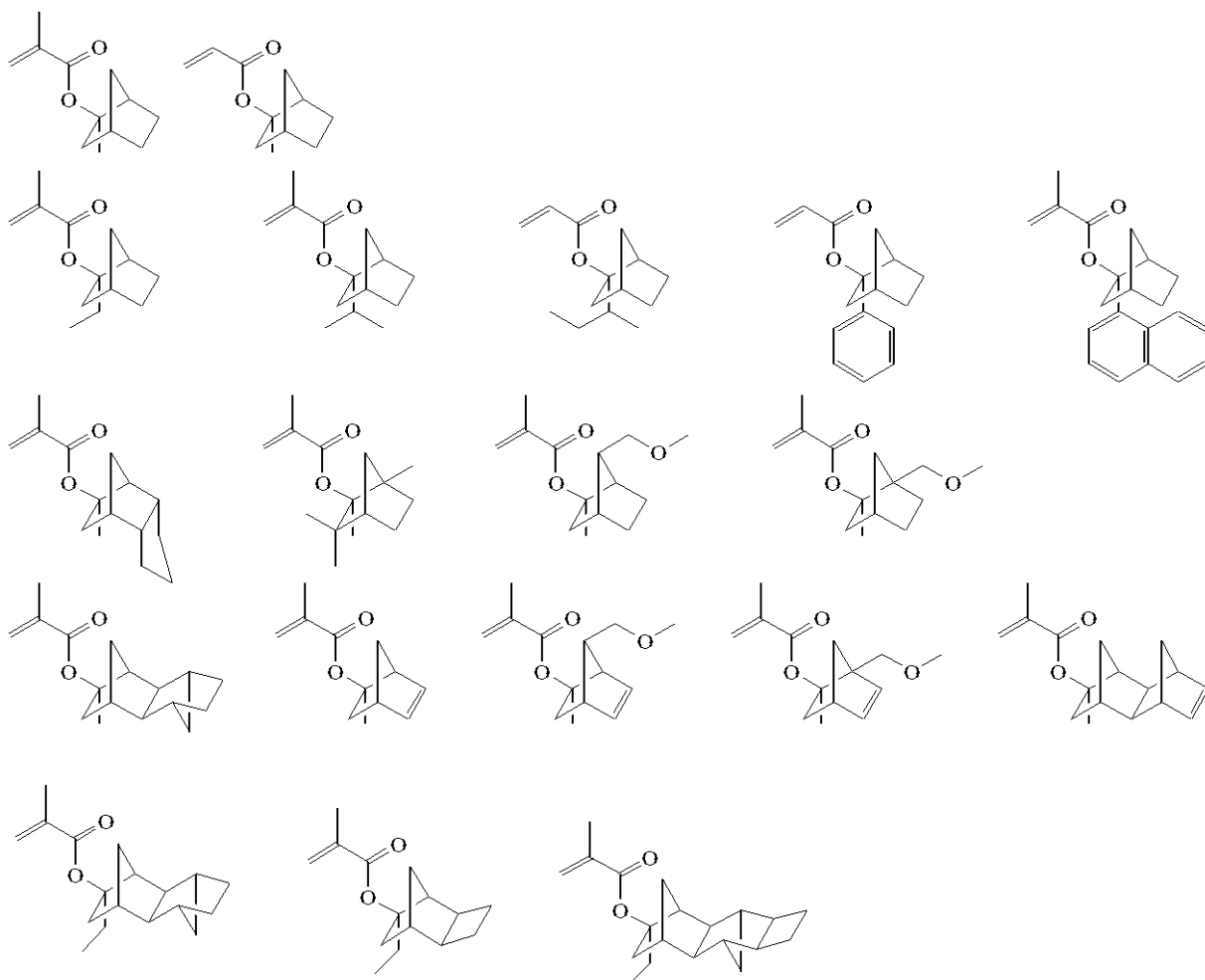
【0057】

ここで、一般式A-3-21に示すエキソ構造を有する繰り返し単位を得るためのエステル体のモノマーとしては特開2000-327633号公報に示されている。具体的には下記に挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【0058】

30

【化 2 2】



10

20

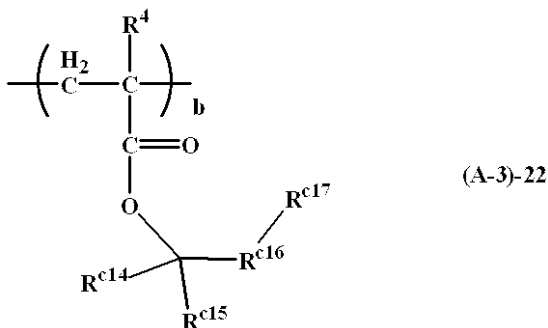
【0059】

次に A-3 に示される酸不安定基としては、下記式 (A-3)-22 に示されるフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する (メタ) アクリル酸エステルの酸不安定基を挙げることができる。

30

【0060】

【化 2 3】



40

(式中、式中、 R^4 、 b は前述の通りである。 R^{c14} 、 R^{c15} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を示す。又は、 R^{c14} 、 R^{c15} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{c16} はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる 2 価の基を示す。 R^{c17} は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を示す。)

【0061】

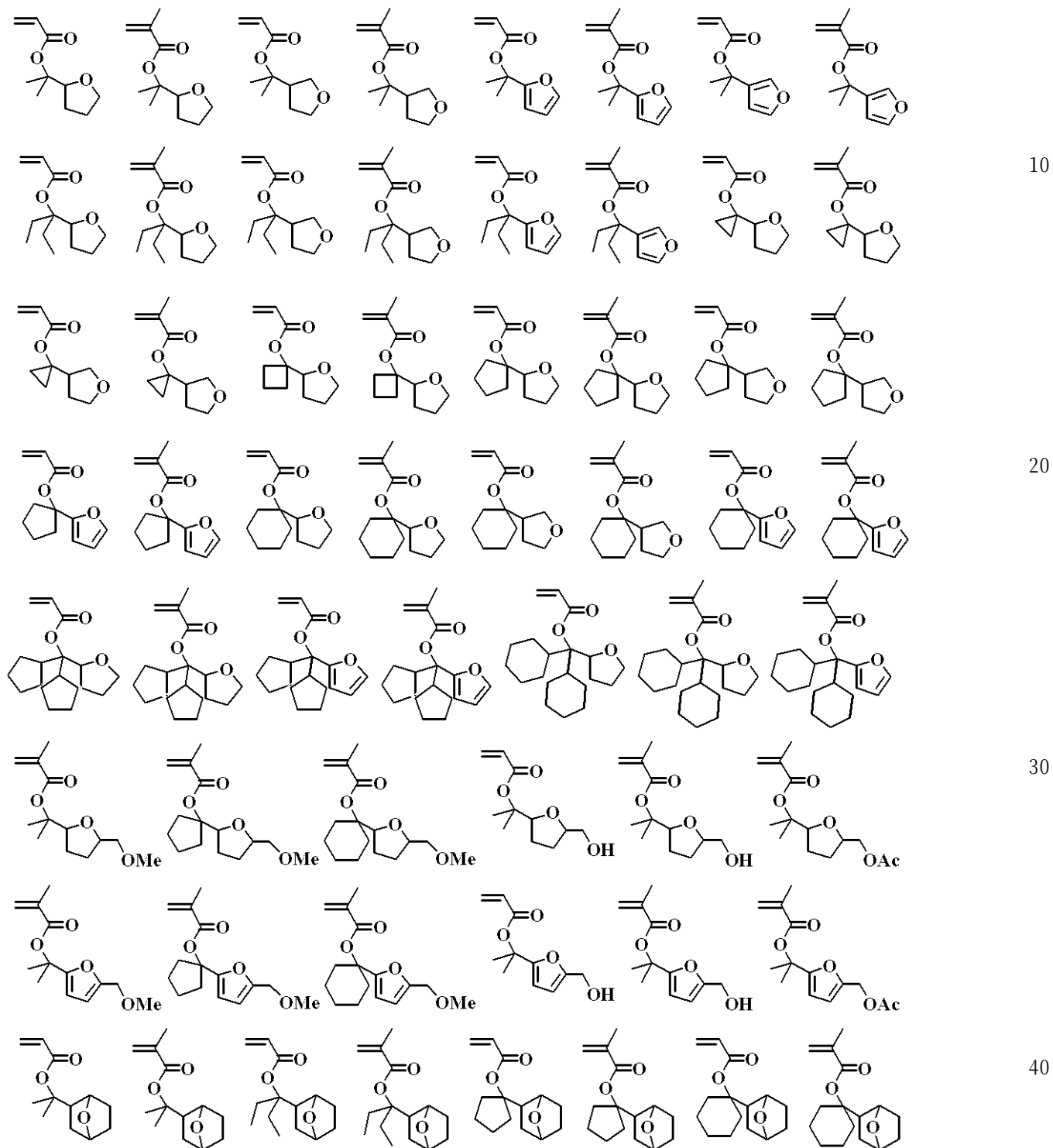
フランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する酸不

50

安定基で置換された繰り返し単位を得るためのモノマーは下記に例示される。なお、A cはアセチル基、M eはメチル基を示す。

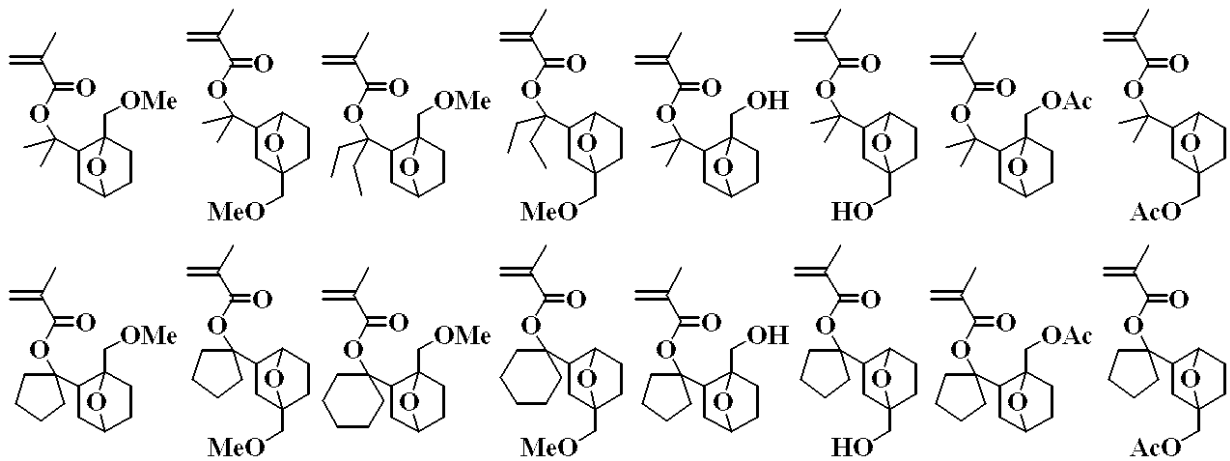
【0062】

【化24】



【0063】

【化 2 5】



10

【0064】

また、本発明において、ベース樹脂は、少なくとも一般式(3)中の繰り返し単位aと、カルボキシ基の水酸基が酸不安定基で置換された繰り返し単位bに加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はシアノ基を有する密着性基の繰り返し単位cを共重合した重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物(ここで $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq a + b + c \leq 1.0$ の範囲である。)であることが好ましい。

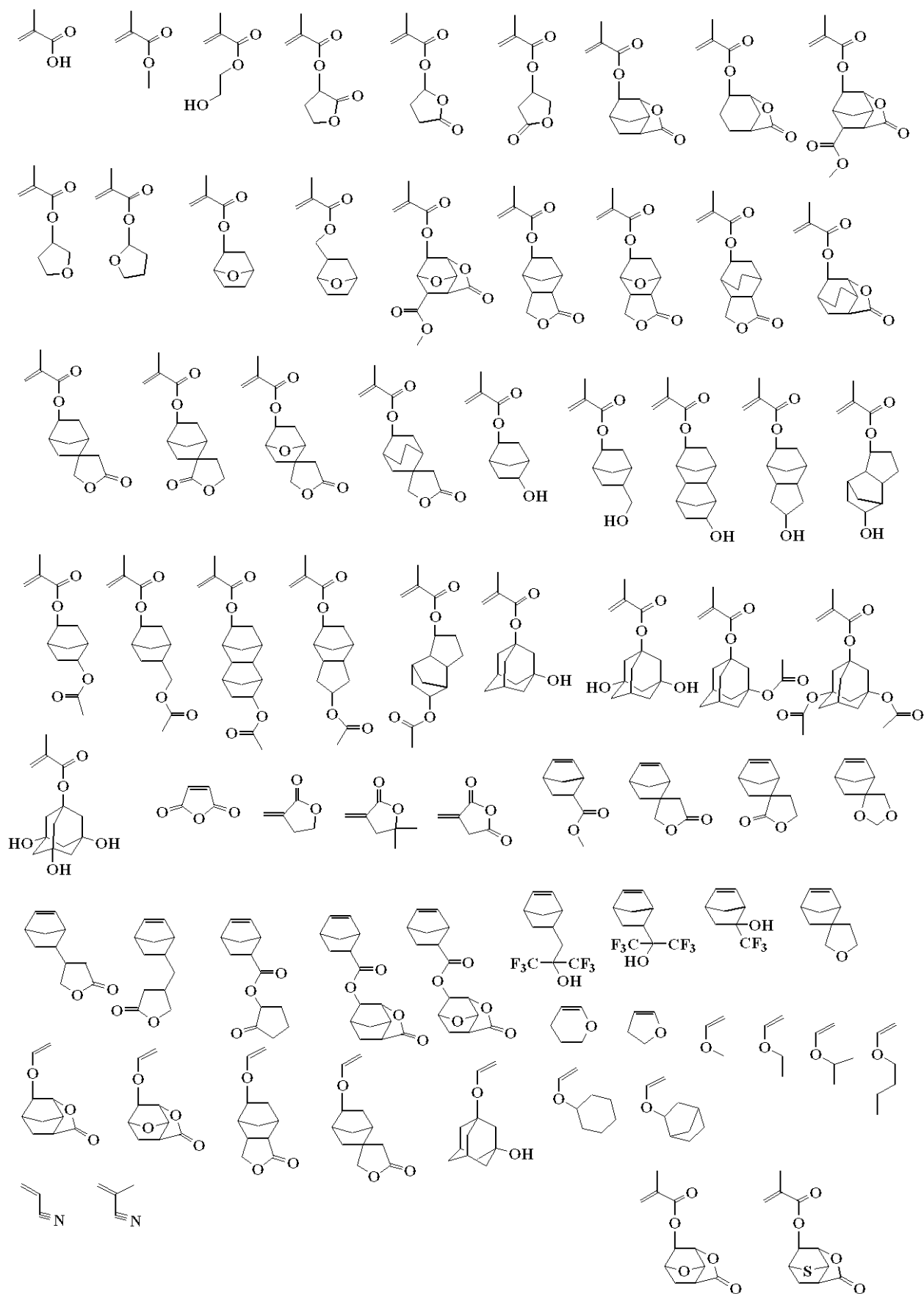
20

【0065】

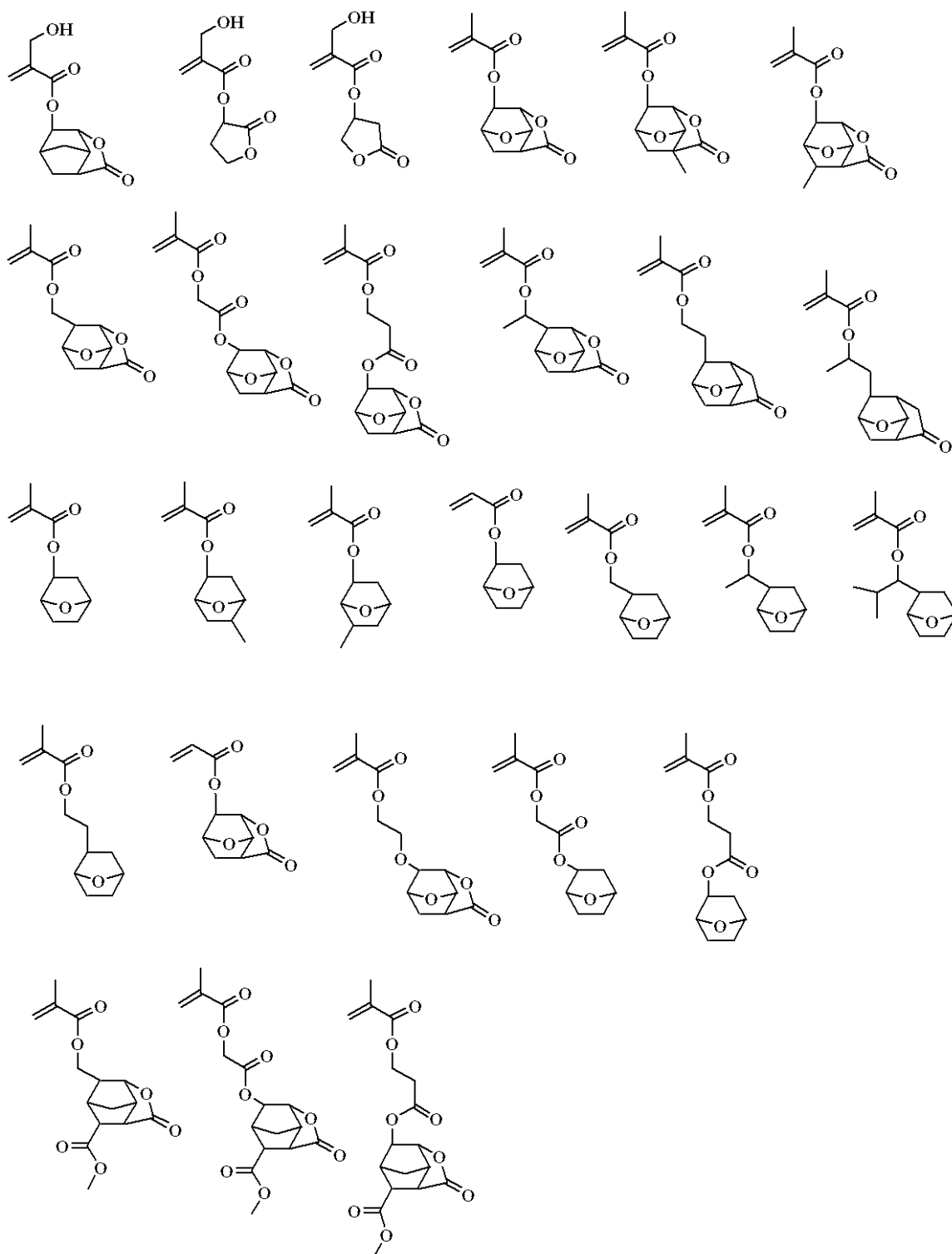
ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はシアノ基を有する密着性基の繰り返し単位cを得るためのモノマーとしては、具体的には下記に例示することができる。

【0066】

【化 26】



【化 27】



10

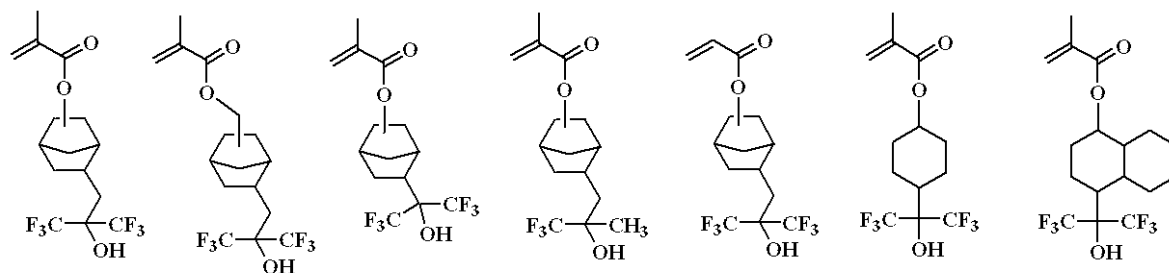
20

30

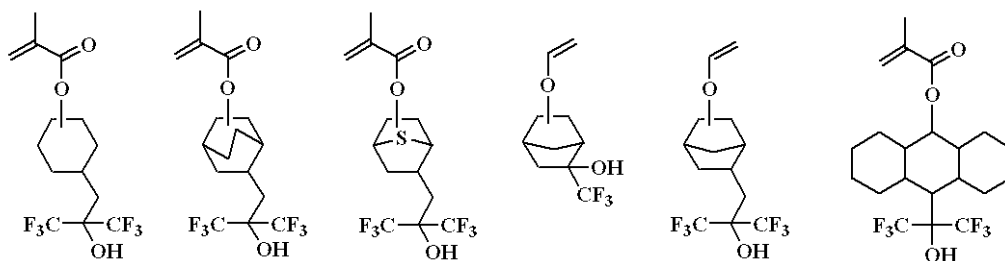
40

【0067】

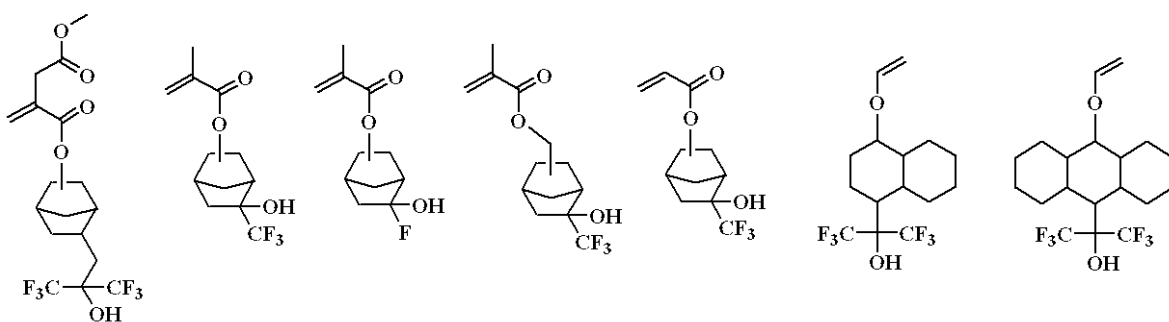
【化 28】



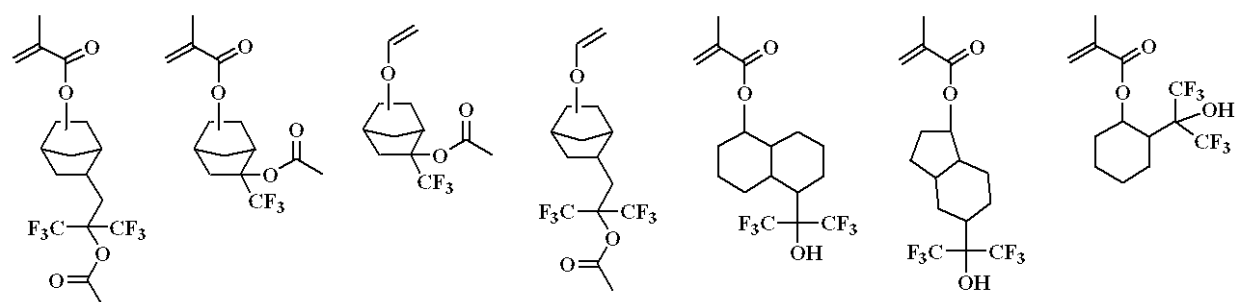
10



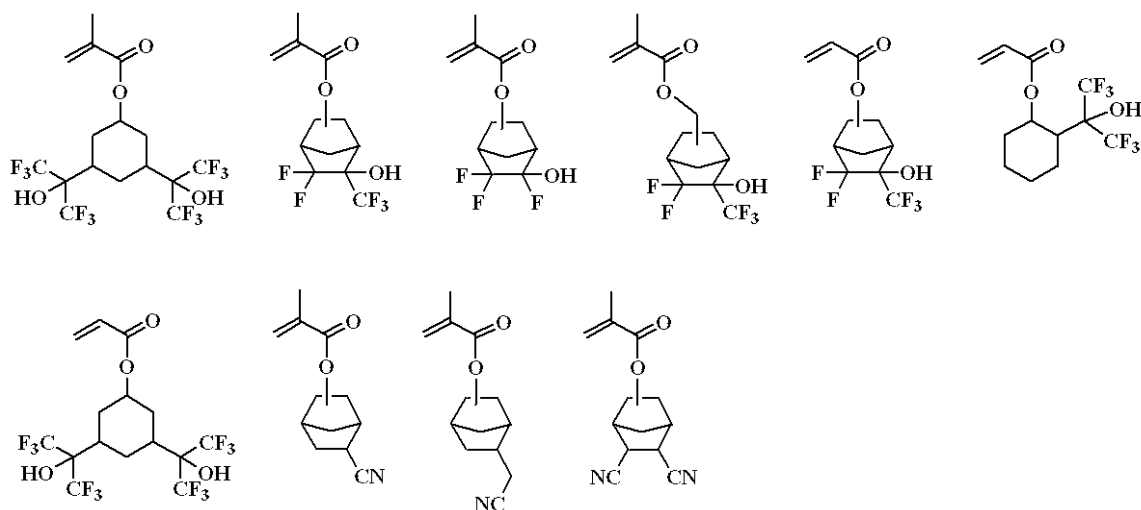
20



30



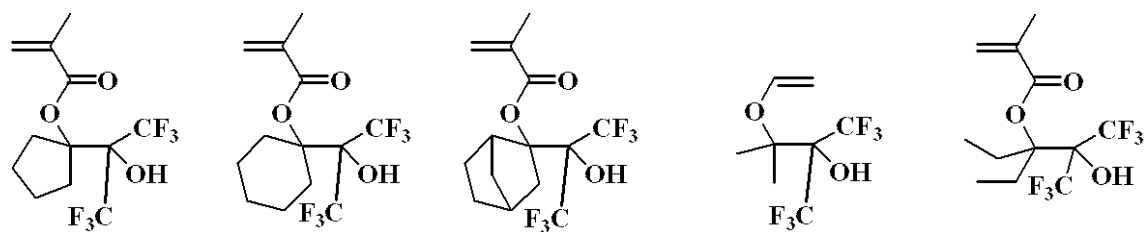
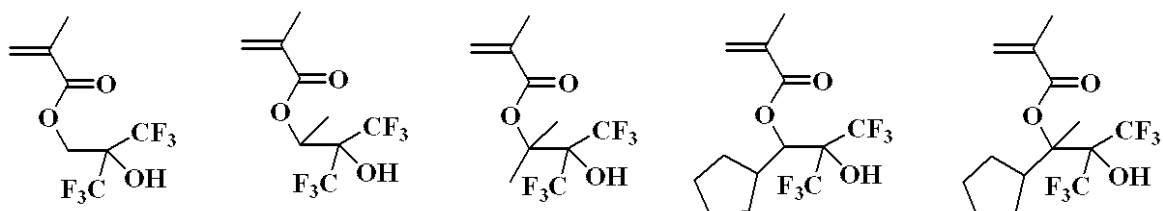
40



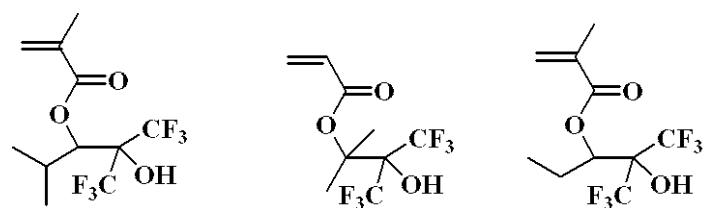
50

【0068】

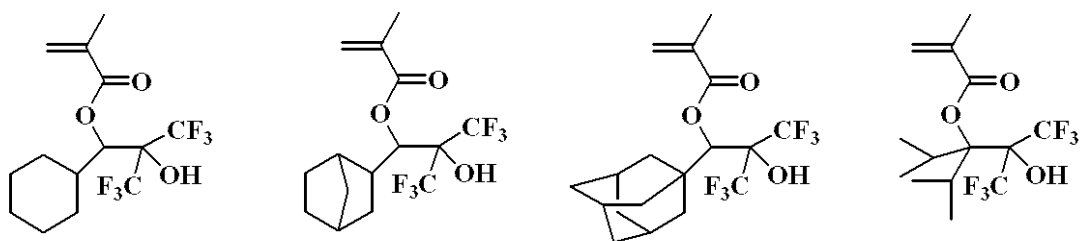
【化 2 9】



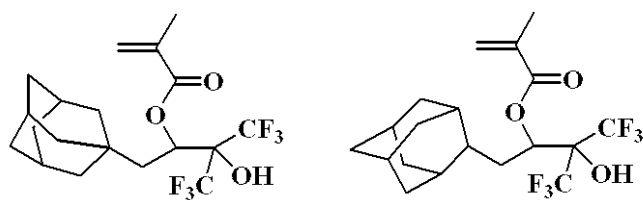
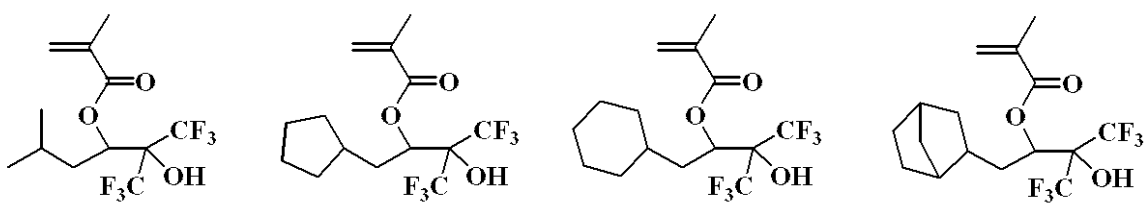
10



20



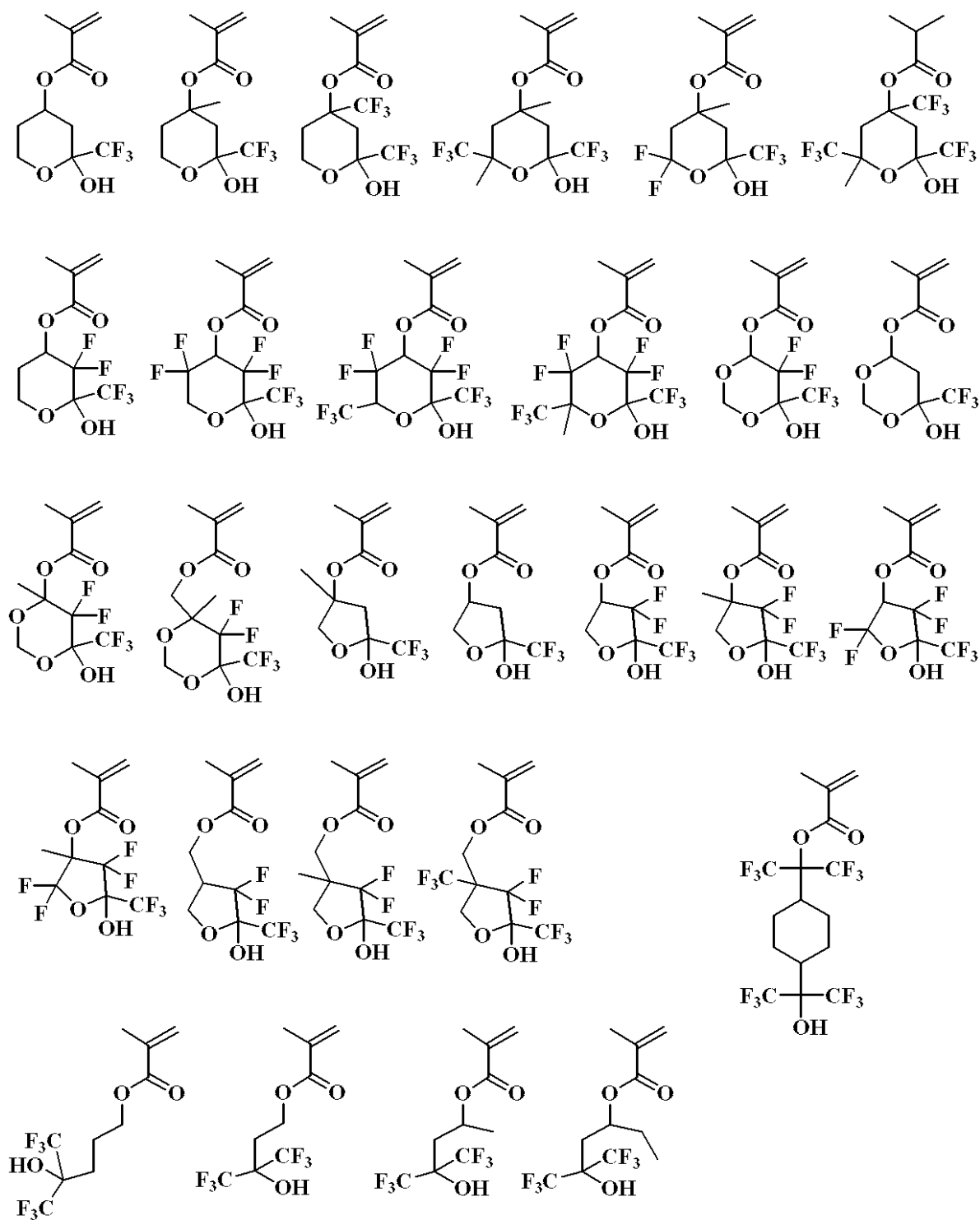
30



40

【0069】

【化 3 0】



10

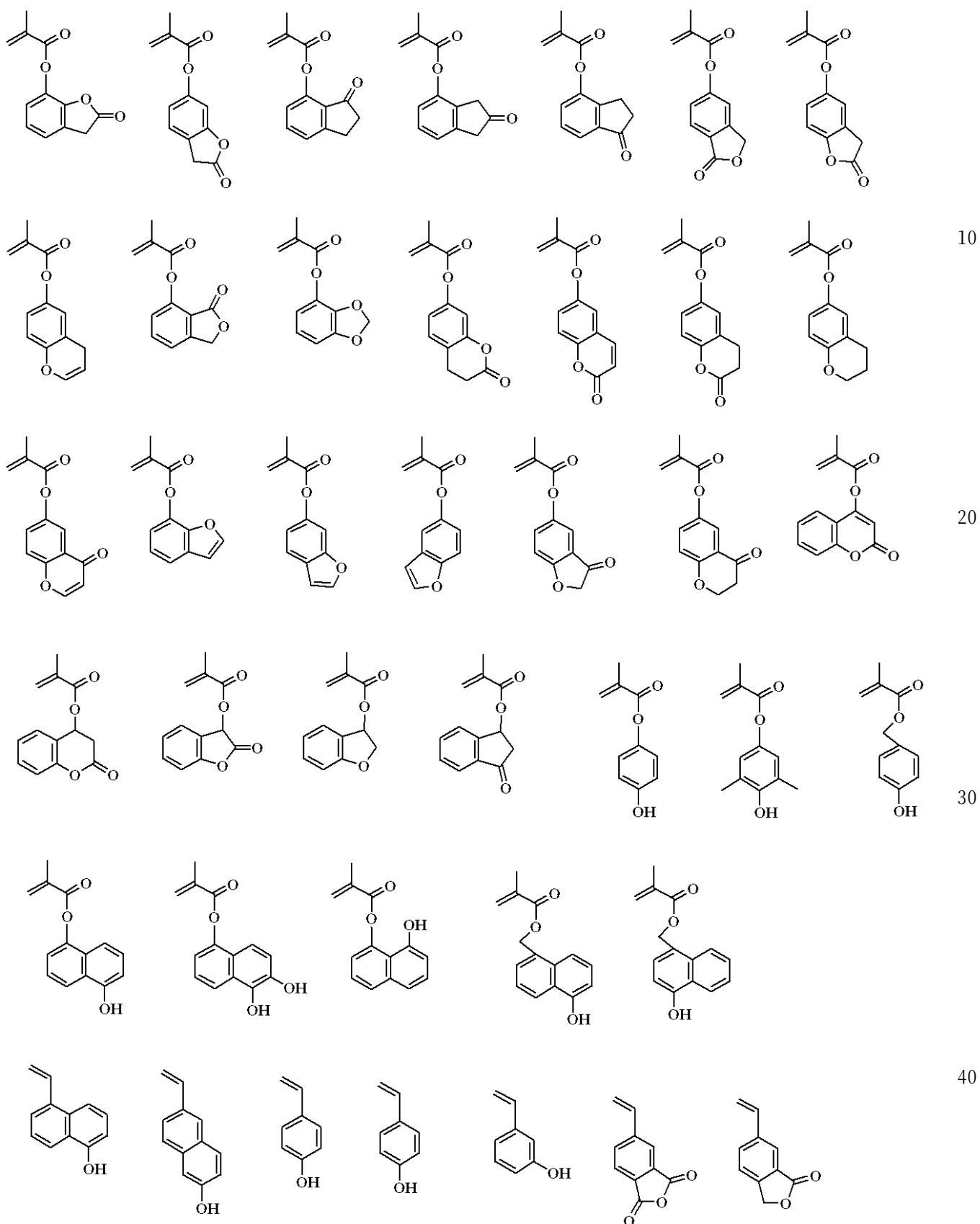
20

30

40

【 0 0 7 0】

【化 3 1】



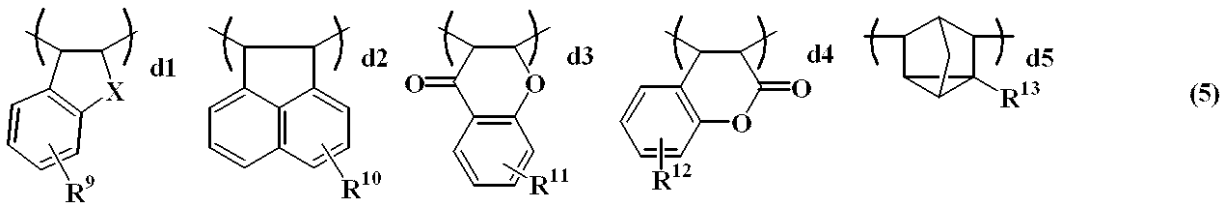
【0071】

ヒドロキシ基を有するモノマーの場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシなどの酸によって脱保護しやすいアセタールで置換しておいて重合後に弱酸と水によって脱保護を行ってもよいし、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

【0072】

また、下記一般式（5）に示されるインデンd1、アセナフチレンd2、クロモンd3、クマリンd4、ノルボルナジエンd5などの繰り返し単位dと共重合することもできる。

【化32】



10

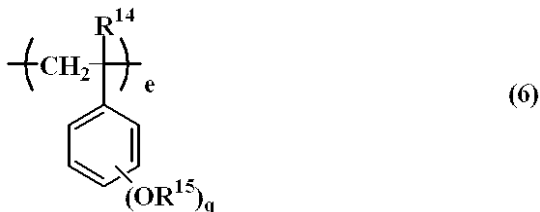
（式中、 $R^9 \sim R^{13}$ は水素原子、炭素数1～30のアルキル基、一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルカノイル基又はアルコキシカルボニル基、又は炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又は1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基である。Xはメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。d1は $0 \leq d1 \leq 0.4$ 、d2は $0 \leq d2 \leq 0.4$ 、d3は $0 \leq d3 \leq 0.4$ 、d4は $0 \leq d4 \leq 0.4$ 、d5は $0 \leq d1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d1 + d2 + d3 + d4 + d5 \leq 0.4$ である。）

【0073】

下記一般式（6）に示される繰り返し単位eを追加共重合することもできる。

20

【化33】



（式中、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{15} は酸不安定基である。qは1又は2である。eは $0 \leq e \leq 0.4$ である。）

【0074】

30

繰り返し単位a、b、c、d、e以外に共重合できる繰り返し単位fとしては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチレンインダンなどが挙げられる。

重合性オレフィンに有するオニウム塩の酸発生剤gを共重合することもできる。

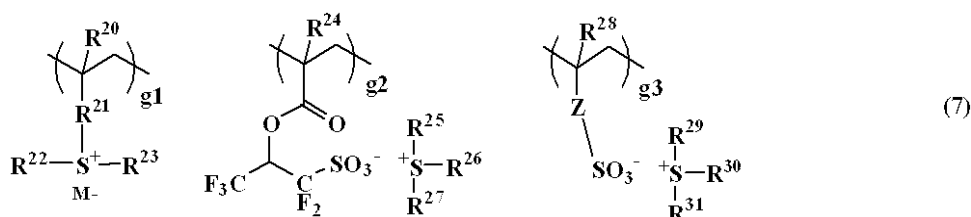
特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報、特開2006-045311号公報には特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンに有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開2006-178317号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0075】

40

本発明では、下記一般式（7）で示されるスルホニウム塩を持つ繰り返し単位g1、g2、g3を共重合することができる。

【化34】



（式中、 R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} は水素原子又はメチル基、 R^{21} はフェニレン基、 $-O-R-$ 、又は $-C(=O)-Y-R-$ である。Yは酸素原子又はNH、Rは炭素数1～6の直鎖状

50

、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基又はアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は同一又は異種の炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6～12のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{32}-$ 、又は $-C(=O)-Z_1-R^{32}-$ である。 Z_1 は酸素原子又はNH、 R^{32} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基又はアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。 g_1 は $0 \leq g_1 \leq 0.3$ 、 g_2 は $0 \leq g_2 \leq 0.3$ 、 g_3 は $0 \leq g_3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq g_1 + g_2 + g_3 \leq 0.3$ である。) 10

【0076】

M^- 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、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロプロチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸を挙げることができる。 20

【0077】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては、繰り返し単位a～gを与えるモノマーのうち所望のモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加え加熱重合を行い、共重合体の高分子化合物を得ることができる。

【0078】

重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50～80℃に加熱して重合できる。反応時間としては2～100時間、好ましくは5～20時間である。 30

【0079】

ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンを共重合する場合は、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンの代わりにアセトキシスチレン、アセトキシビニルナフタレンを用い、重合後上記アルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシポリビニルナフタレンにする方法もある。

【0080】

アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては-20～100℃、好ましくは0～60℃であり、反応時間としては0.2～100時間、好ましくは0.5～20時間である。 40

【0081】

ここで、繰り返し単位a～cの割合は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、特に $0 < c \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq a + b + c \leq 1.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.8$ 、 $0.3 \leq a + b + c \leq 1.0$ 、より好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq a + b + c \leq 1.0$ である。

この場合、繰り返し単位d～gの割合は、 $0 \leq d + e + f + g \leq 0.8$ 、特に $0 \leq d + e + f + g \leq 0.7$ であることが好ましく、 $a + b + c + d + e + f + g = 1$ である。

なお、例えば、 $a + b + c = 1$ とは、繰り返し単位a、b、cを含む高分子化合物にお 50

いて、繰り返し単位 a、b、c の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル % であることを示し、 $a + b + c < 1$ とは、繰り返し単位 a、b、c の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル % 未満で a、b、c 以外に他の繰り返し単位を有していることを示す。

【0082】

本発明のポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が 1,000~500,000、好ましくは 2,000~30,000 である必要がある。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまふ。

【0083】

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

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

【0084】

本発明に用いられる高分子化合物は、ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適で、このような高分子化合物をベース樹脂とし、これに有機溶剤、酸発生剤、溶解阻止剤、塩基性化合物、界面活性剤等を目的に応じ適宜組み合わせ合わせて配合してポジ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記高分子化合物が触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料とすることができ、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、より優れたエッチング耐性を示し、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超 LSI 用レジスト材料として非常に有効なものとすることができる。特に、酸発生剤を含有させ、酸触媒反応を利用した化学増幅ポジ型レジスト材料とすると、より高感度のものとする

【0085】

また、ポジ型レジスト材料に溶解阻止剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ解像度を一層向上させることができる。

【0086】

更に、塩基性化合物を添加することによって、例えばレジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し解像度を一層向上させることができるし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。

【0087】

本発明のポジ型レジスト材料には、このように有機溶剤、高エネルギー線に感応して酸を発生する化合物 (酸発生剤)、必要に応じて溶解阻止剤、塩基性化合物、界面活性剤、その他の成分を含有することができるが、本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料に使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。

【0088】

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

10

20

30

40

50

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、γ-ブチルラクトン等のラクトン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

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

【0090】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（質量部、以下同様）に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0091】

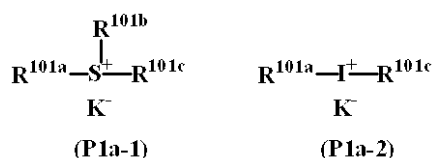
本発明のポジ型レジスト材料に配合される酸発生剤としては、

- (i) 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、
- (ii) 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- (iii) 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- (iv) 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- (v) 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- (vi) β-ケトスルホン酸誘導体、
- (vii) ジスルホン誘導体、
- (viii) ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- (ix) スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0092】

【化35】



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

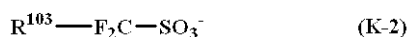
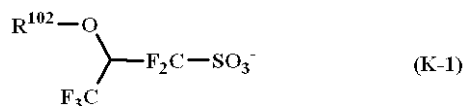
【0093】

上記R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オ

キソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキシエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラール基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキシエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキシエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキシエチル基等の2-アリール-2-オキシエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸、更には下記一般式K-1示されるα位がフルオロ置換されたスルホネート、K-1、K-2に示される、α、β位がフルオロ置換されたスルホネートが挙げられる。

【0094】

【化36】

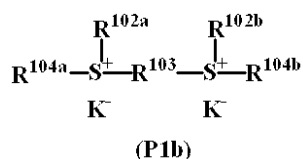


【0095】

一般式(K-1)中、R¹⁰²は水素原子、炭素数1~30の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、アリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環を有していてもよい。一般式(K-2)中のR¹⁰³は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環を有していてもよい。

【0096】

【化37】



(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3~7の2-オキシアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イ

オンを表す。)

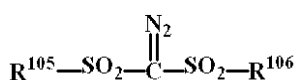
【0097】

上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^- は式 (P1a-1) 及び (P1a-2) で説明したものと同様のものを挙げるができる。

10

【0098】

【化38】



(P2)

(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7~12 のアラルキル基を示す。)

20

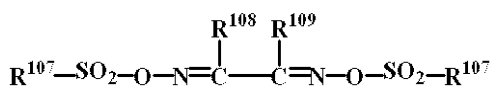
【0099】

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

30

【0100】

【化39】



(P3)

(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7~12 のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} 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^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

40

【0101】

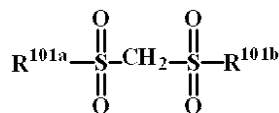
R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられ

50

る。なお、 R^{108} 、 R^{109} 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。

【0102】

【化40】

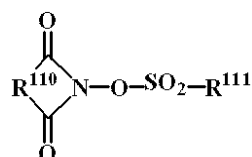


(P4)

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。)

【0103】

【化41】



(P5)

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

【0104】

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

【0105】

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

10

20

30

40

50

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

【0106】

オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p*-*tert*-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、*p*-トルエン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 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキソシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げるができる。

【0107】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*p*-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*sec*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*tert*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*sec*-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*tert*-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (*tert*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (*tert*-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1- (*tert*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げるができる。

【0108】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O- (*p*-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (*p*-トルエンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (*p*-トルエンスルホニル) - α -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) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (*n*-ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (*n*-ブタンスルホニル) - α -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)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(tert-ブタンスルホニル)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(ベンゼンスルホニル)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。

10

【0109】

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

【0110】

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

20

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

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

30

【0114】

また、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスル

40

50

ホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。

【0115】

特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)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(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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0116】

更に、WO2004/074242 A2で示されるオキシムタイプの酸発生剤を添加することもできる。

【0117】

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。

【0118】

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

【0119】

次に、本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料に配合される

溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物が好ましい。

【0120】

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

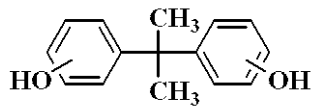
10

【0121】

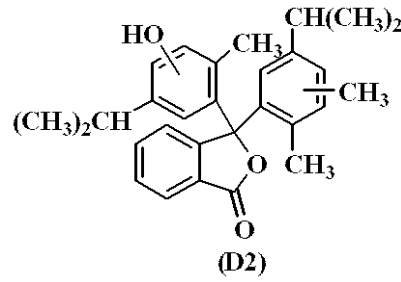
この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0122】

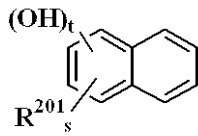
【化 4 2】



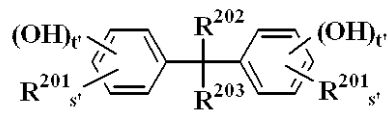
(D1)



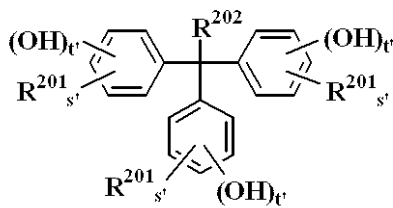
(D2)



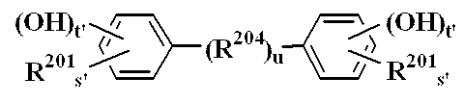
(D3)



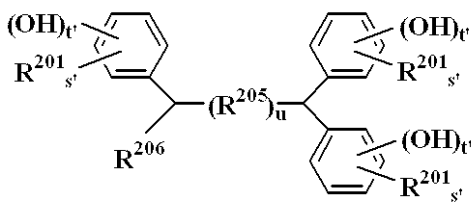
(D4)



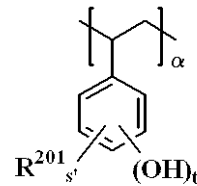
(D5)



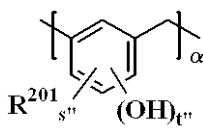
(D6)



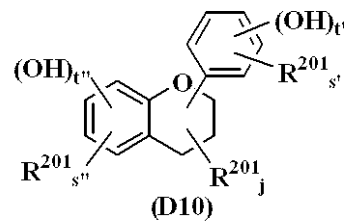
(D7)



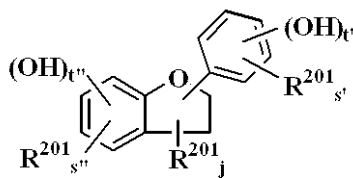
(D8)



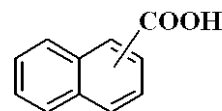
(D9)



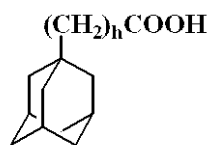
(D10)



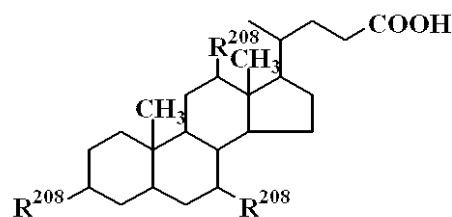
(D11)



(D12)



(D13)



(D14)

(但し、上記式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状

10

20

30

40

50

又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} が炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。) 10

【0123】

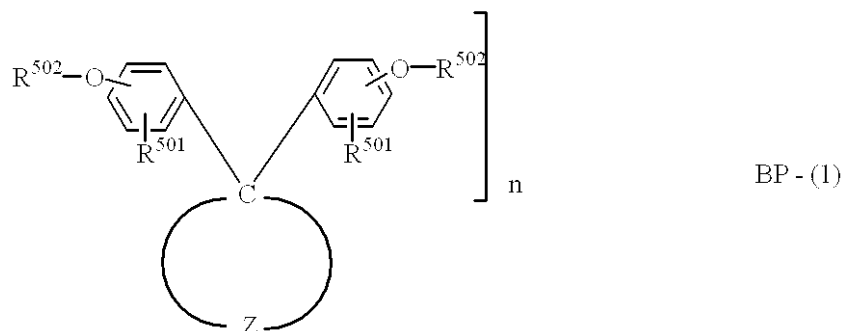
溶解阻止剤の酸不安定基としては一般式(1)に示される本発明の酸不安定基でもよいし、(A1)～(A3)で示される従来型の酸不安定基でもよい。

【0124】

本発明のポジ型レジスト材料には、更に下記一般式BP-(1)で示される酸不安定基で置換された複数のビスフェノール基を有する化合物からなる溶解阻止剤を添加することができる。

【0125】

【化43】



(式中、 R^{501} は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子であり、 R^{502} は同一又は異種の独立して水素原子又は酸不安定基であり、 n は2～4の整数である。 Z は式中の炭素原子を合わせて炭素数5～40の環状構造を有するアルキル基、有橋環式炭化水素基、又は縮合多環式炭化水素基であり、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよい。) 30

【0126】

一般式BP-(1)中の酸不安定基は、上述した R^3 の酸不安定基と同様のものから選ばれるものを用いることができる。一般式BP-(1)で示される化合物は、具体的には下記に例示することができる。

【0127】

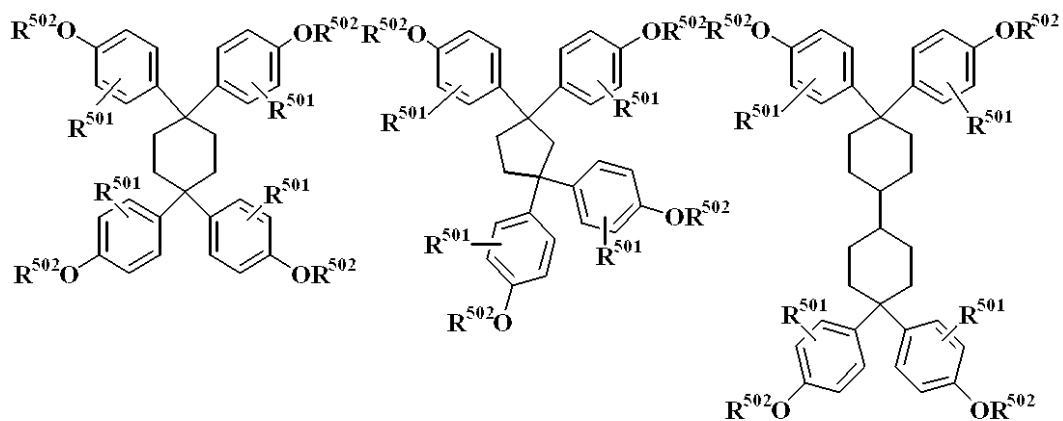
10

20

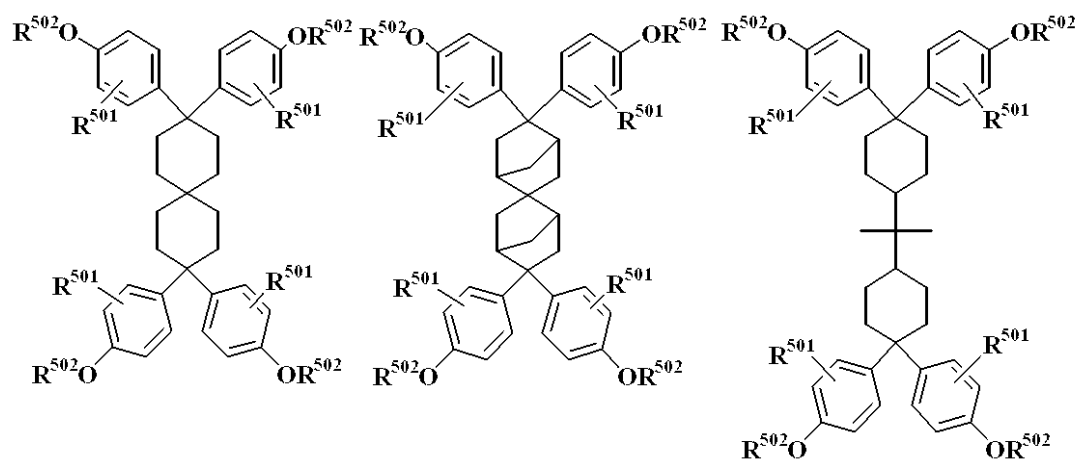
30

40

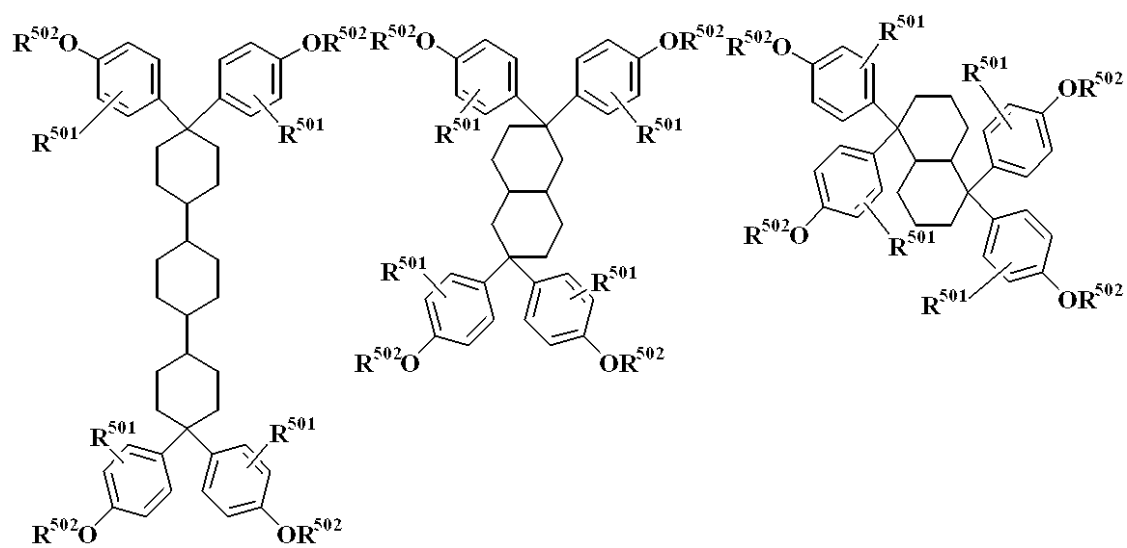
【化 4 4】



10



20

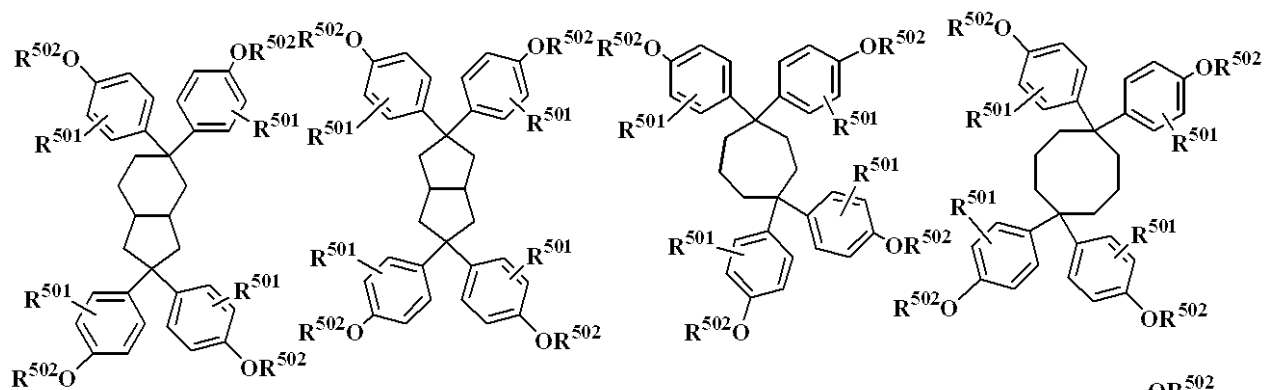


30

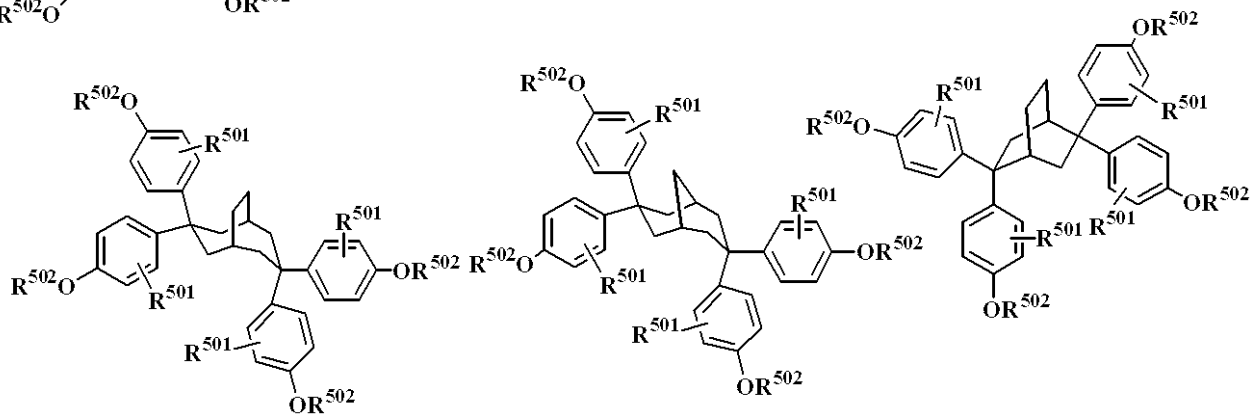
【 0 1 2 8 】

40

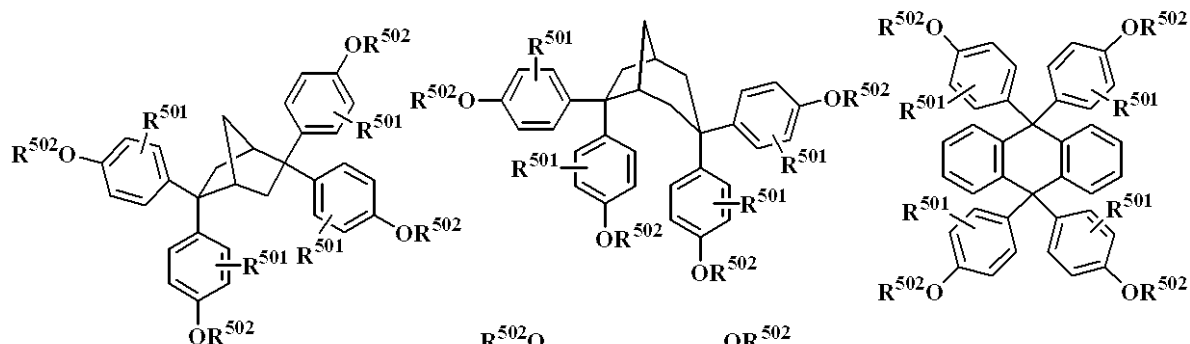
【化 4 5】



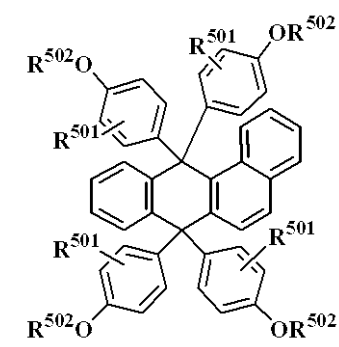
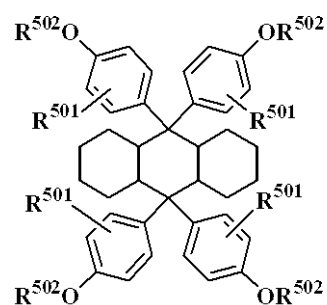
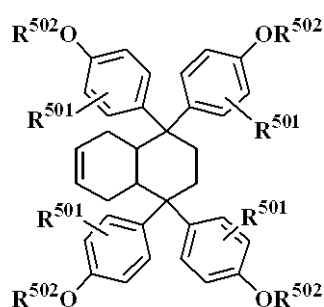
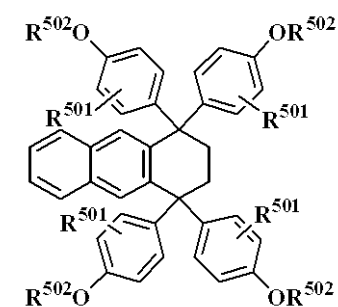
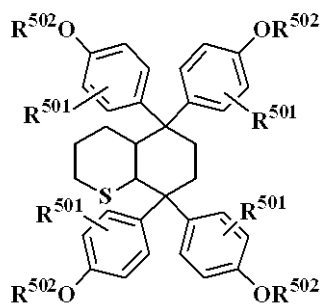
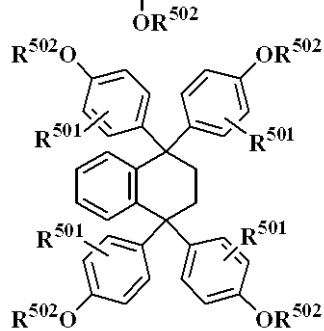
10



20



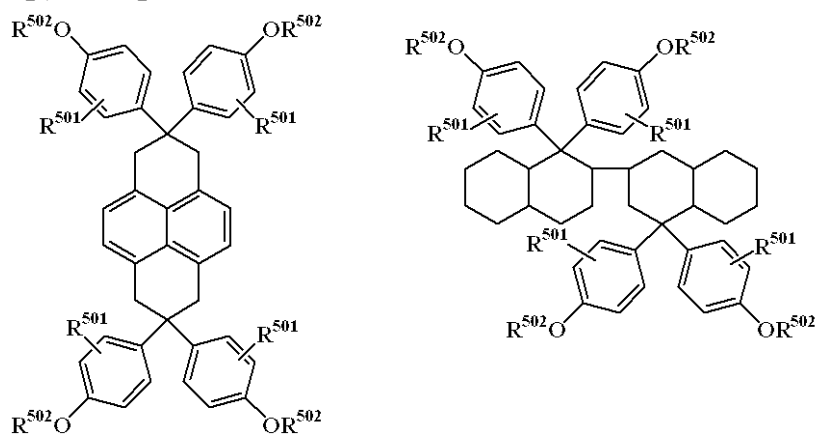
30



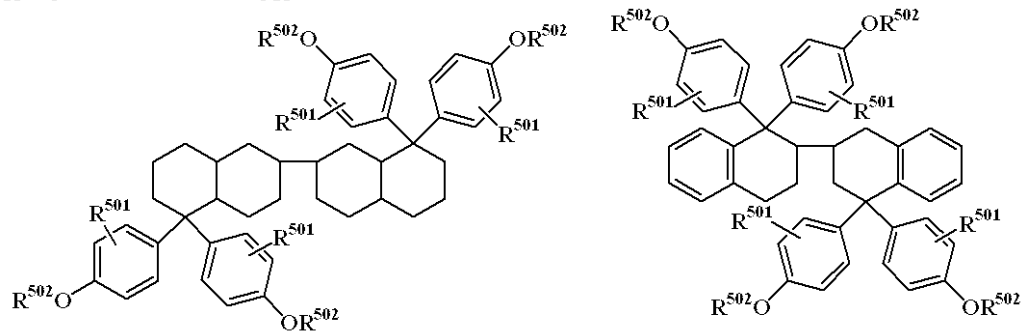
40

【 0 1 2 9 】

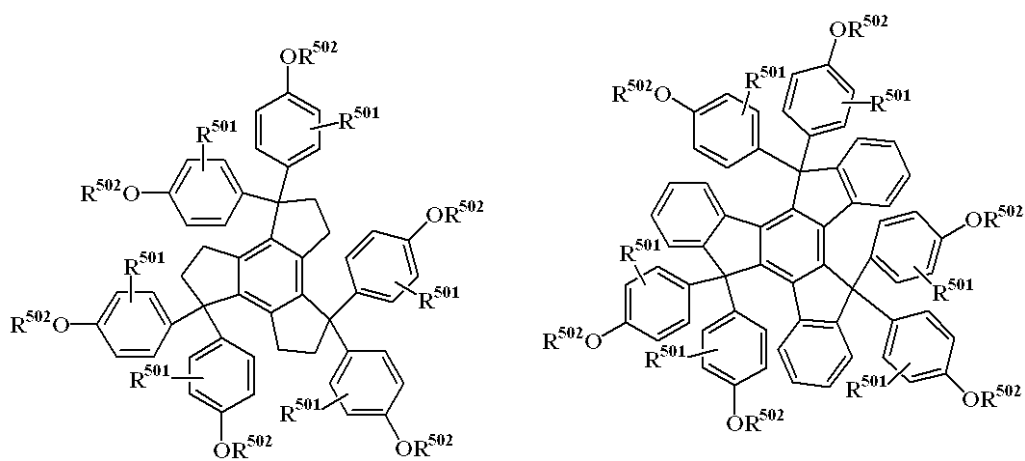
【化 4 6】



10



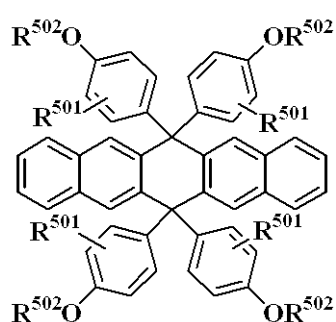
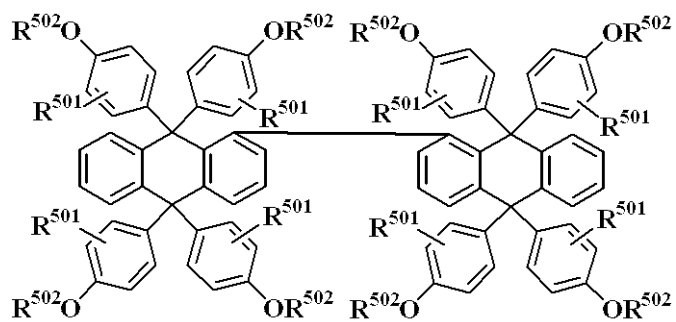
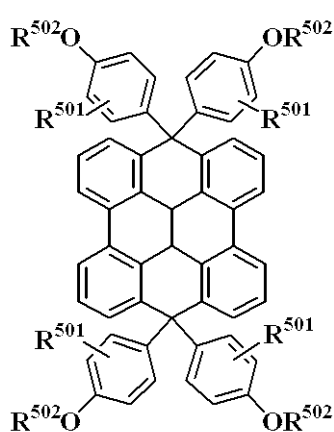
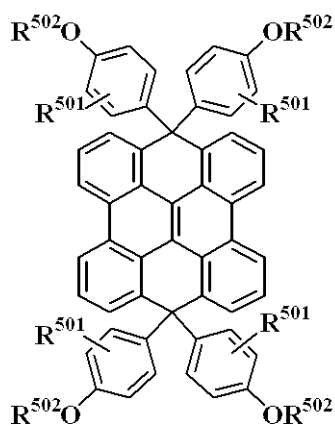
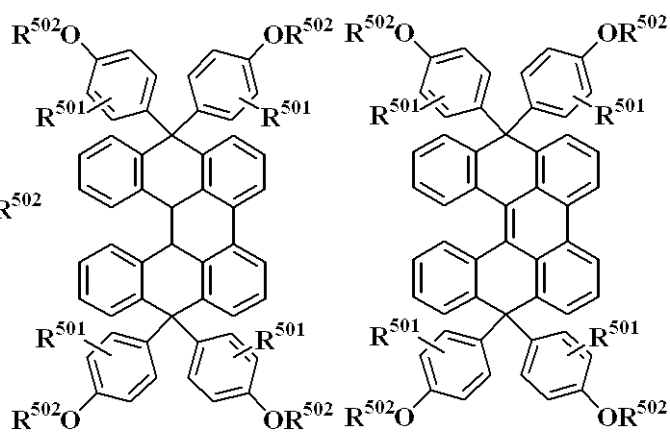
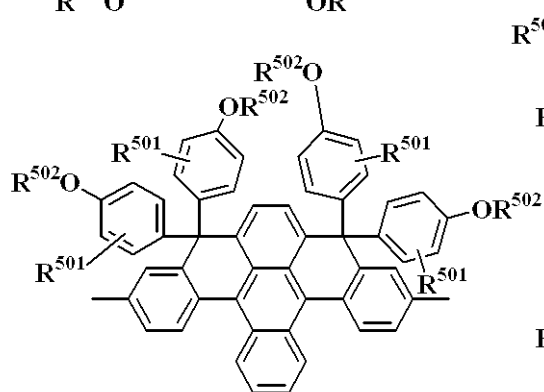
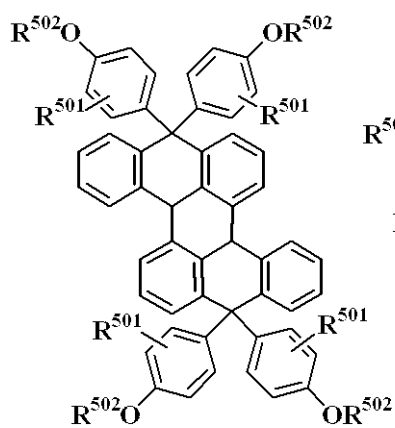
20



30

【 0 1 3 0 】

【化 4 7】



【 0 1 3 1 】

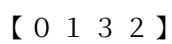
10

20

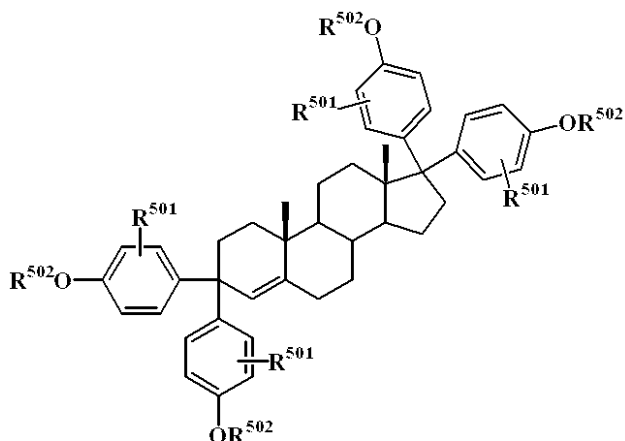
30

40

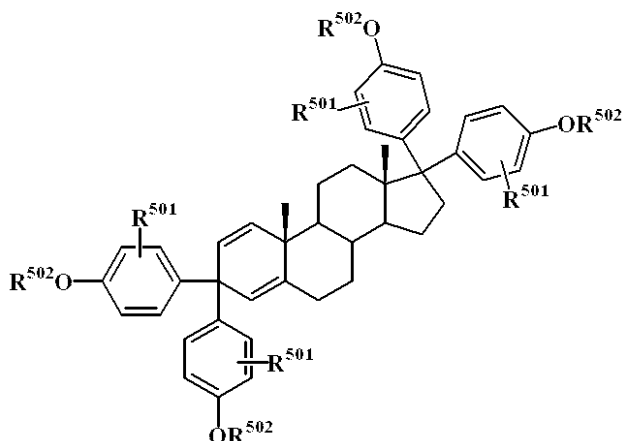
10



【化 4 9】



10



20

(式中、 R^{501} 、 R^{502} は上記と同様の意味を示す。)

【0133】

本発明のポジ型レジスト材料には、特開平11-322656号公報記載の酸不安定基で置換されたカリックスアレーン類、カリックスレゾルシノール類からなる溶解阻止剤を添加することもできる。

30

【0134】

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

【0135】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

40

【0136】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン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。

【0137】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミ

50

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

10

【0138】

20

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0139】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*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）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体

30

40

50

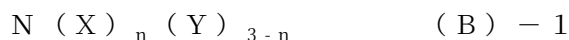
、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0140】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0141】

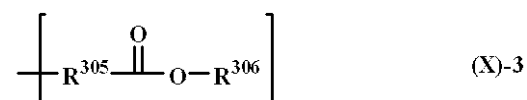
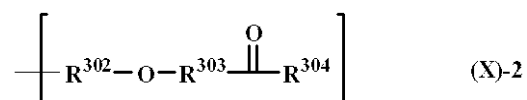
更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。



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

【0142】

【化50】



【0143】

ここで、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} 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^{301} 、 R^{304} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で

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

【0144】

上記一般式(B)－1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[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-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-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボ

10

20

30

40

50

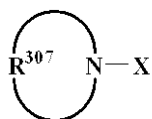
ニル) エチル] アミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス [2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス [2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-メトキシエチル) ビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2-(2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-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、 β -(ジエチルアミノ)- δ -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

【0145】

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

【化 5 1】



(B)-2

20

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

【0146】

上記式 (B)-2 としては具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、酢酸 2-ピペリジノエチル、酢酸 2-モルホリノエチル、ギ酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、プロピオン酸 2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1-[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸 2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸 2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-(2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル) メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -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ができる。

30

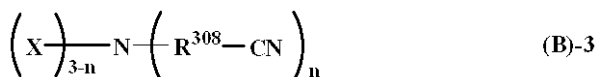
40

50

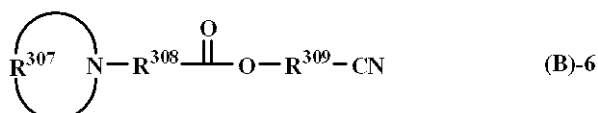
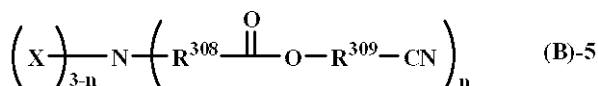
【 0 1 4 7 】

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

【 化 5 2 】



10



20

(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【 0 1 4 8 】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N，N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N，N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N，N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N，N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N，N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、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-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N，N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、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

30

40

50

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

10

20

30

40

【0149】

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

【0150】

本発明のポジ型レジスト材料に添加することができる分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

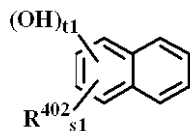
【0151】

[I群]

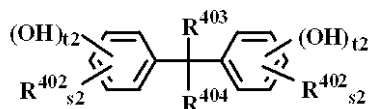
下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

【0152】

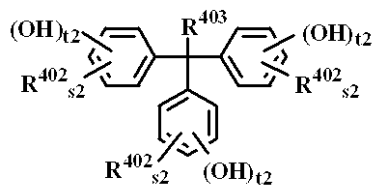
【化 5 3】



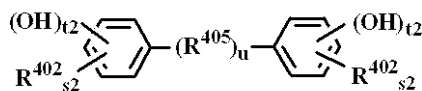
(A1)



(A2)

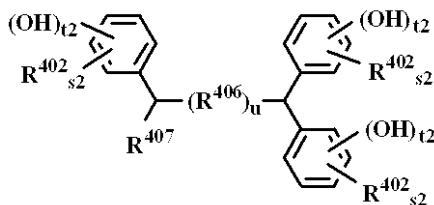


(A3)

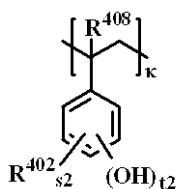


(A4)

10

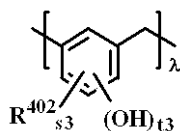


(A5)

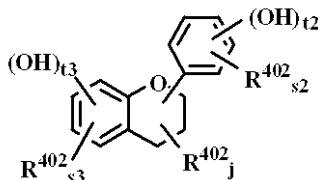


(A6)

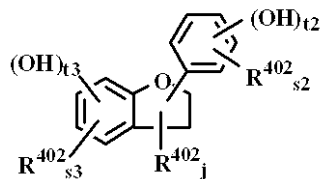
20



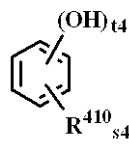
(A7)



(A8)



(A9)



(A10)

30

(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基 (R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$) を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数 6～10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す、 R^{406} は炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 6～10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は 0～3、 $s_1\sim s_4$ 、 $t_1\sim t_4$ はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 κ は式 (A6) の化合物を重量平均分子量 1,000～5,000 とする数である。 λ は式 (A7) の化合物を重量平均分子量 1,000～10,000 とする数である。)

40

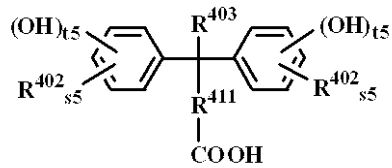
50

【 0 1 5 3 】

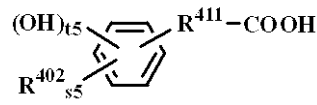
[I I 群]

下記一般式 (A 1 1) ~ (A 1 5) で示される化合物。

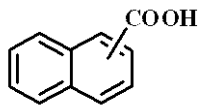
【 化 5 4 】



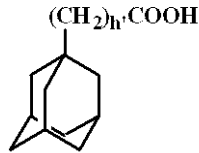
(A11)



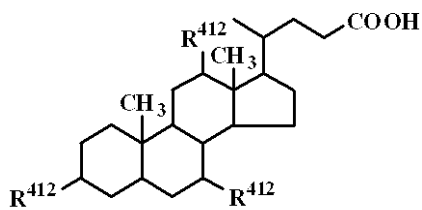
(A12)



(A13)



(A14)



(A15)

(R ⁴⁰²、R ⁴⁰³、R ⁴¹¹は上記と同様の意味を示す。R ⁴¹²は水素原子又は水酸基を示す。
s 5、t 5は、s 5 ≥ 0、t 5 ≥ 0で、s 5 + t 5 = 5を満足する数である。h 'は0又は1である。)

【 0 1 5 4 】

本成分として、具体的には下記一般式 (A I - 1) ~ (A I - 1 4) 及び (A I I - 1) ~ (A I I - 1 0) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

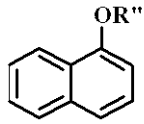
【 0 1 5 5 】

10

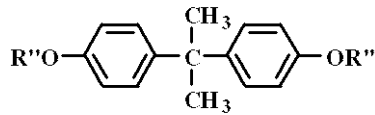
20

30

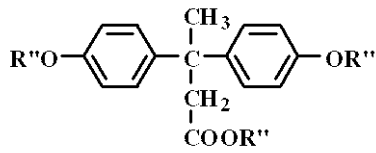
【化 5 5】



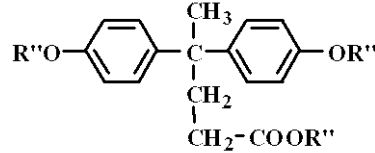
(Al-1)



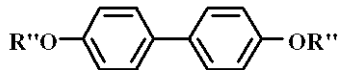
(Al-2)



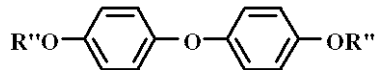
(Al-3)



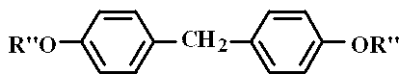
(Al-4)



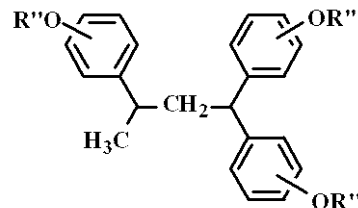
(Al-5)



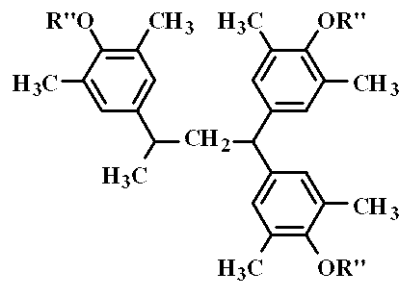
(Al-6)



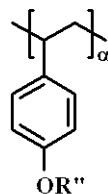
(Al-7)



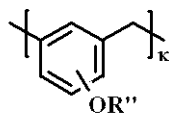
(Al-8)



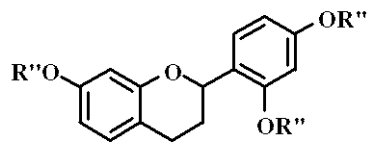
(Al-9)



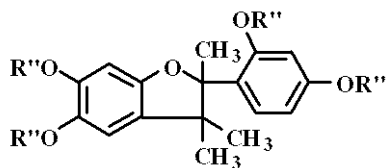
(Al-10)



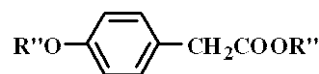
(Al-11)



(Al-12)



(Al-13)



(Al-14)

(式中、R''は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR''の10～100モル％はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0156】

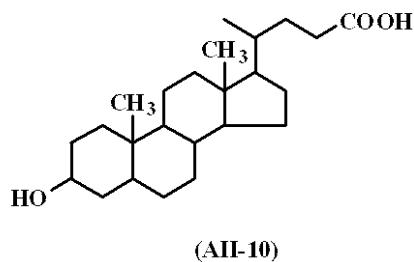
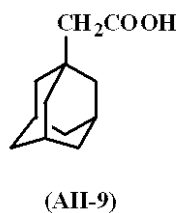
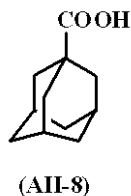
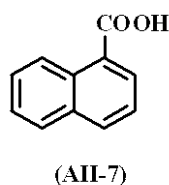
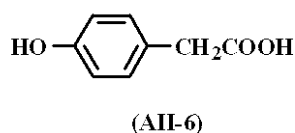
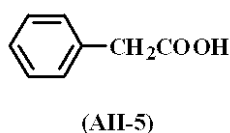
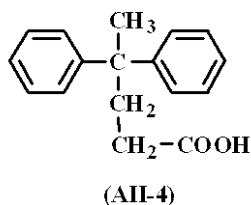
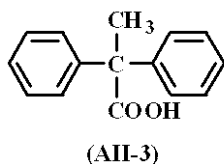
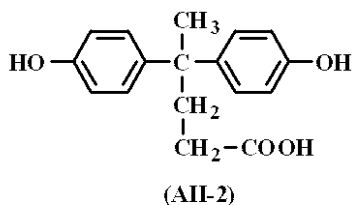
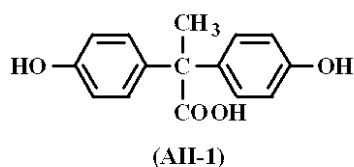
10

20

30

40

【化 5 6】



【0157】

なお、上記分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物は、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。

【0158】

上記分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0159】

本発明に添加される界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリ

オレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F172、F173（DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431、FC-4430（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、サーフィノールE1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP-341、X-70-092、X-70-093（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローンNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）が挙げられ、中でもFC430、FC-4430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004、KH-20、KH-30が好適である。これらは1種単独であるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

10

【0160】

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

【0161】

本発明のポジ型レジスト材料、例えば有機溶剤と、一般式（1）で示される高分子化合物と、酸発生剤、塩基性化合物を含む化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが、公知のリソグラフィー技術を適用することができる。

20

【0162】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板（Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SiO₂、有機反射防止膜等）あるいはマスク回路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi等）上にスピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1～2.0μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で60～150℃、10秒～30分間、好ましくは80～120℃、30秒～20分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線、真空紫外線（軟X線）等の高エネルギー線から選ばれる光源で目的とするパターンを所定のマスクを通じてもしくは直接露光を行う。露光量は1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²、又は0.1～100μC、好ましくは0.5～50μC程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60～150℃、10秒～30分間、好ましくは80～120℃、30秒～20分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。

30

【0163】

更に、0.1～5質量%、好ましくは2～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3秒～3分間、好ましくは5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、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも電子線、真空紫外線（軟X線）、X線、γ線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。

40

【実施例】

【0164】

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

【0165】

[合成例1]

50

2 Lのフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2 g、モノマー1を17. 4 g、溶媒としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1. 2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー1：= 0. 30：0. 70

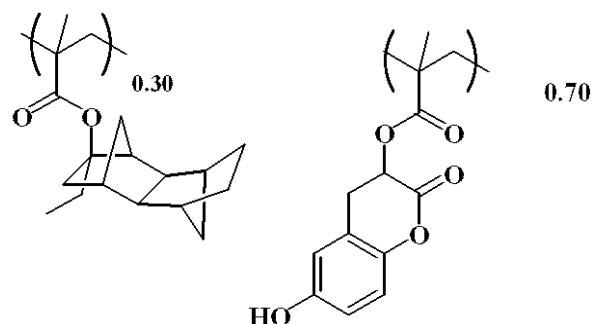
重量平均分子量（Mw）= 8, 700

分子量分布（Mw/Mn）= 1. 88

この高分子化合物を（ポリマー1）とする。

【0166】

【化57】



ポリマー1

10

20

【0167】

[合成例2]

2 Lのフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2 g、モノマー1を7. 5 g、メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル 6. 8 g、溶媒としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1. 2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

30

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー1：メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル = 0. 30：0. 30：0. 40

40

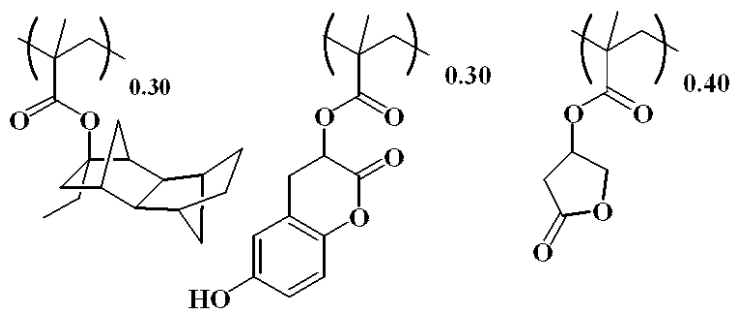
重量平均分子量（Mw）= 8, 900

分子量分布（Mw/Mn）= 1. 77

この高分子化合物を（ポリマー2）とする。

【0168】

【化 5 8】



ポリマー2

【0169】

10

〔合成例 3〕

2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2 g、モノマー 1 を 7. 5 g、メタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル 13. 3 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

20

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー 1：メタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル = 0. 30 : 0. 30 : 0. 40

重量平均分子量 (Mw) = 8, 700

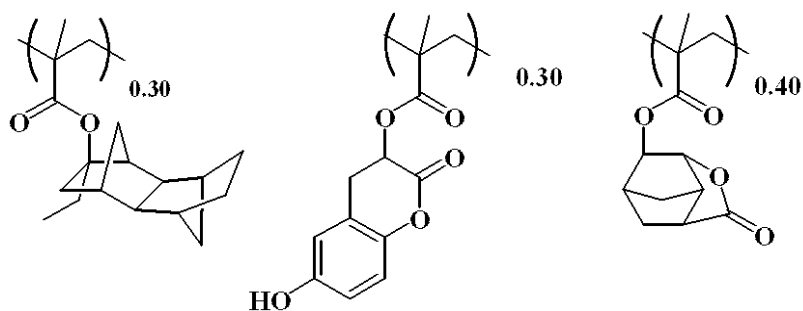
分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 79

この高分子化合物を (ポリマー 3) とする。

【0170】

【化 5 9】

30



ポリマー3

【0171】

〔合成例 4〕

40

2 L のフラスコに 2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2 g、モノマー 2 を 9. 3 g、メタクリル酸 1-ヒドロキシナフタレン-5-イル 4. 6 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 4. 5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

50

となった。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸－3－エチル－3－エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー2：メタクリル酸1－ヒドロキシナフタレン－5－イル：メタクリル酸3－オキソ－2, 7－ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン－9－イル＝0. 30：0. 30：0. 20：0. 20

重量平均分子量（Mw）＝7, 700

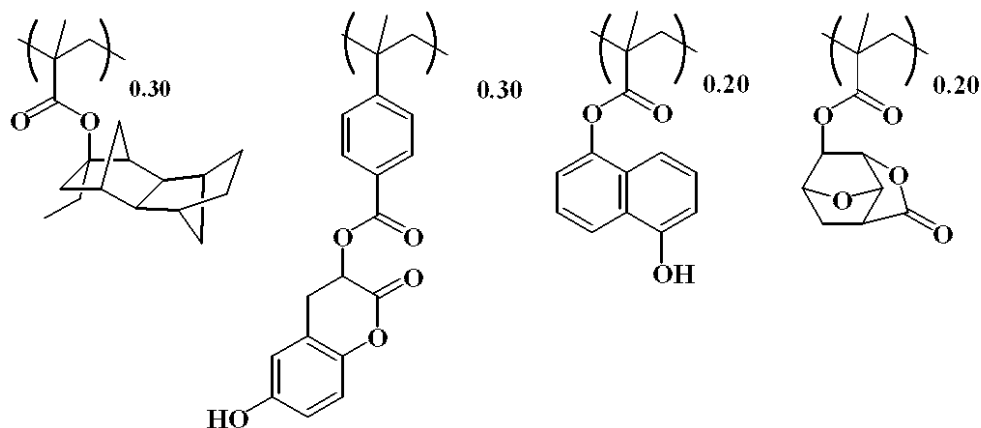
分子量分布（Mw/Mn）＝1. 74

この高分子化合物を（ポリマー4）とする。

【0172】

10

【化60】



20

【0173】

〔合成例5〕

2 Lのフラスコに2 Lのフラスコにメタクリル酸－3－エチル－3－エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル8. 2 g、モノマー3を10. 8 g、メタクリル酸テトラヒドロ－2－オキソフラン－3－イル6. 8 g、溶媒としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1. 2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

30

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸－3－エチル－3－エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー3：メタクリル酸テトラヒドロ－2－オキソフラン－3－イル＝0. 30：0. 30：0. 40

重量平均分子量（Mw）＝8, 100

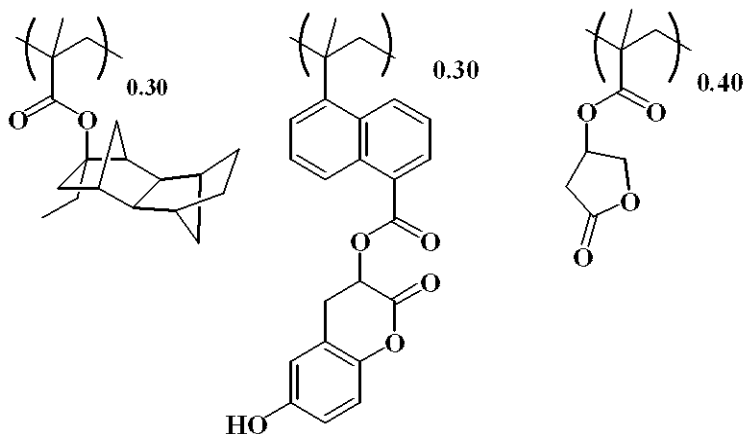
分子量分布（Mw/Mn）＝1. 82

この高分子化合物を（ポリマー5）とする。

【0174】

40

【化 6 1】



ポリマー5

10

【0175】

〔合成例 6〕

2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2 g、モノマー 1 を 9. 9 g、クマロン 1. 6 g、メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル 5. 1 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

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

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：モノマー 1：クマロン：メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル = 0. 30：0. 40：0. 1：0. 20

重量平均分子量 (Mw) = 7, 100

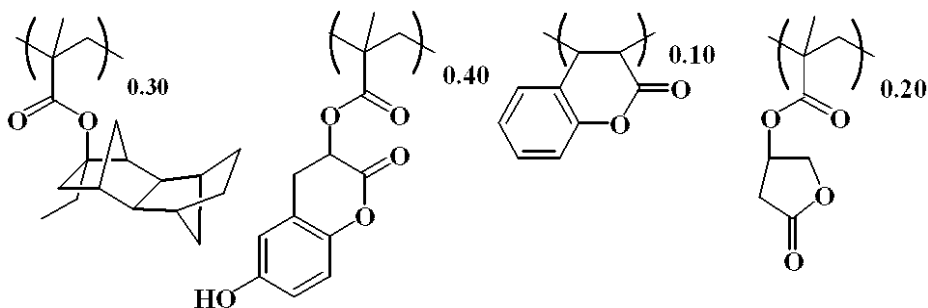
分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 86

30

この高分子化合物を (ポリマー 6) とする。

【0176】

【化 6 2】



ポリマー6

40

【0177】

〔合成例 7〕

2 L のフラスコにメタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン 7. 4 g、モノマー 1 を 7. 5 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 6. 7 g、PAG モノマー 1 を 6. 5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反

50

応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-2-エチル-2-アダマンタン：モノマー1：メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル：PAGモノマー1=0.30:0.30:0.30:0.10

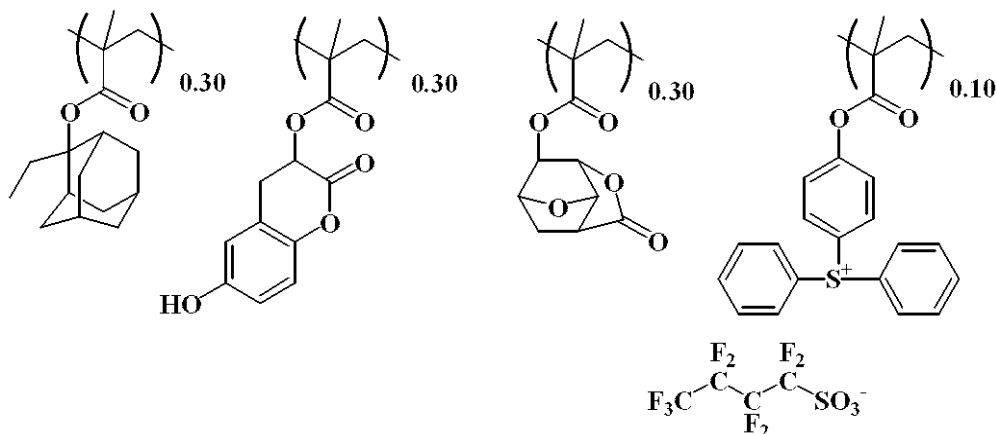
重量平均分子量（Mw）=7,200

分子量分布（Mw/Mn）=1.80

この高分子化合物を（ポリマー7）とする。

【0178】

【化63】



ポリマー7

【0179】

〔合成例8〕

2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル 8.2 g、モノマー1を14.9 g、PAGモノマー2を5.7 g、溶媒としてテトラヒドロフランを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g 加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル：モノマー1：PAGモノマー2=0.30:0.60:0.10

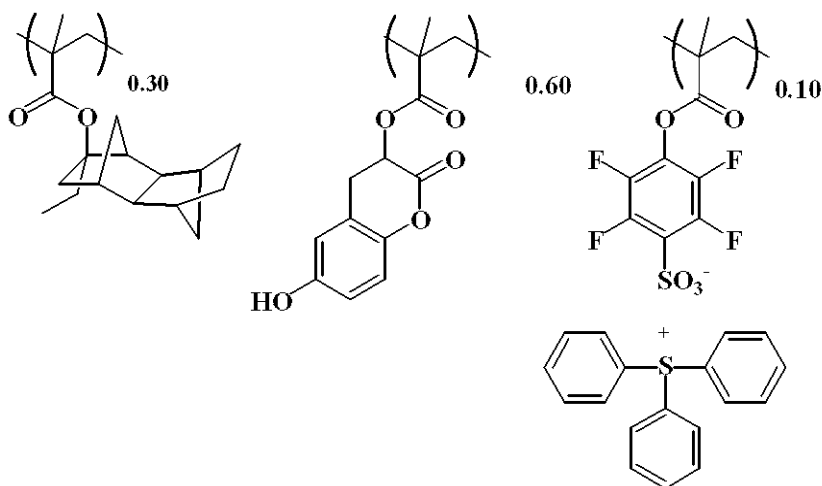
重量平均分子量（Mw）=7,800

分子量分布（Mw/Mn）=1.71

この高分子化合物を（ポリマー8）とする。

【0180】

【化 6 4】



ポリマー-8

10

【0181】

[合成例 9]

2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2、モノマー 1 を 14. 9 g、PAG モノマー 3 を 5. 6 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、
 -70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開
 始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60 °C まで昇温後、
 15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、
 得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

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

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ド
 デカニル：モノマー 1：PAG モノマー 3 = 0. 30 : 0. 60 : 0. 10

重量平均分子量 (Mw) = 7, 800

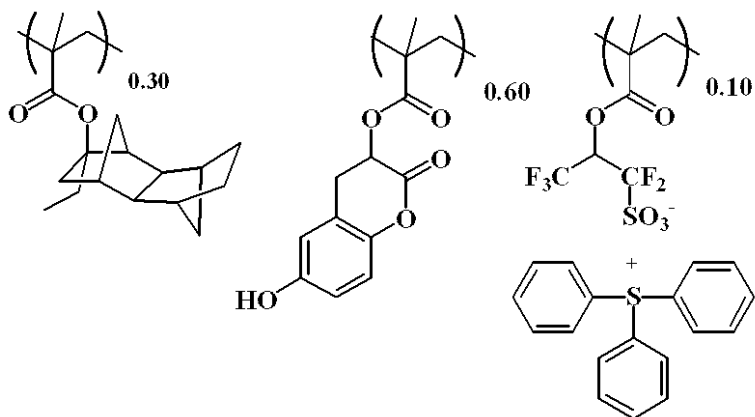
分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 83

30

この高分子化合物を (ポリマー 9) とする。

【0182】

【化 6 5】



ポリマー-9

40

【0183】

[合成例 10]

2 L のフラスコにメタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 8. 2、モノマー 1 を 7. 5 g、メタクリル酸-2, 7-ジ
 ヒドロ-2-オキソベンゾ [C] フラン-5-イル 6. 5 g、PAG モノマー 3 を 5. 6
 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-

50

70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル：モノマー1：メタクリル酸-2,7-ジヒドロ-2-オキソベンゾ[C]フラン-5-イル：PAGモノマー3=0.30：0.30：0.30：0.10

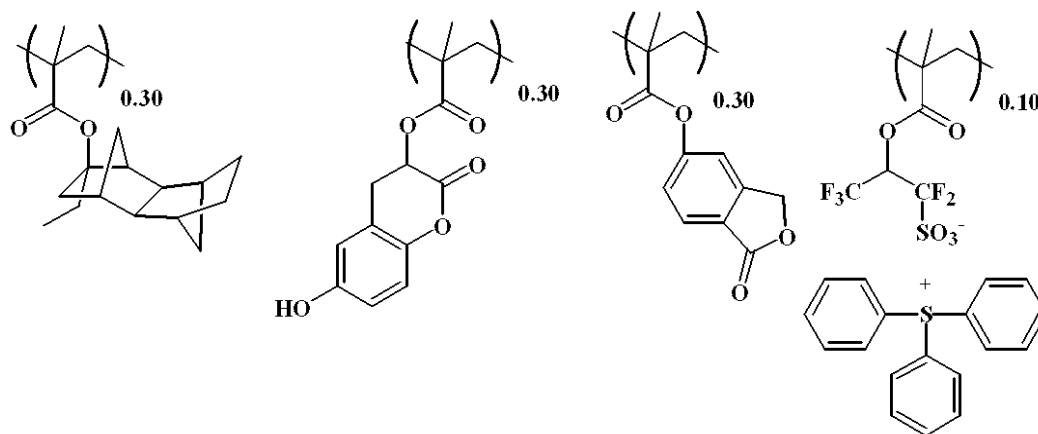
重量平均分子量（ M_w ）=7,800

分子量分布（ M_w/M_n ）=1.77

この高分子化合物を（ポリマー10）とする。

【0184】

【化66】



ポリマー10

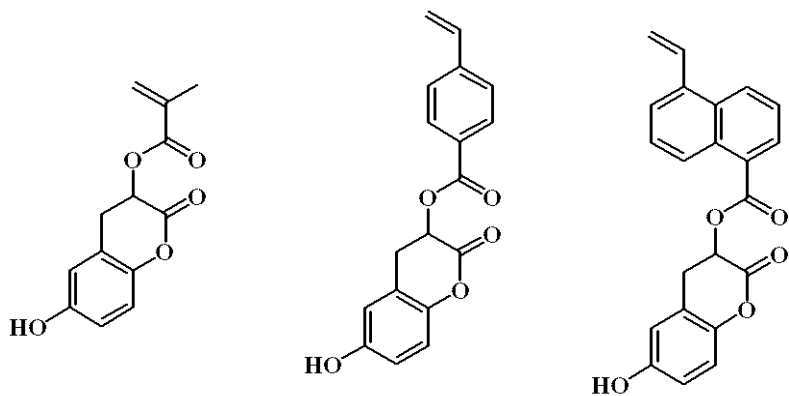
【0185】

10

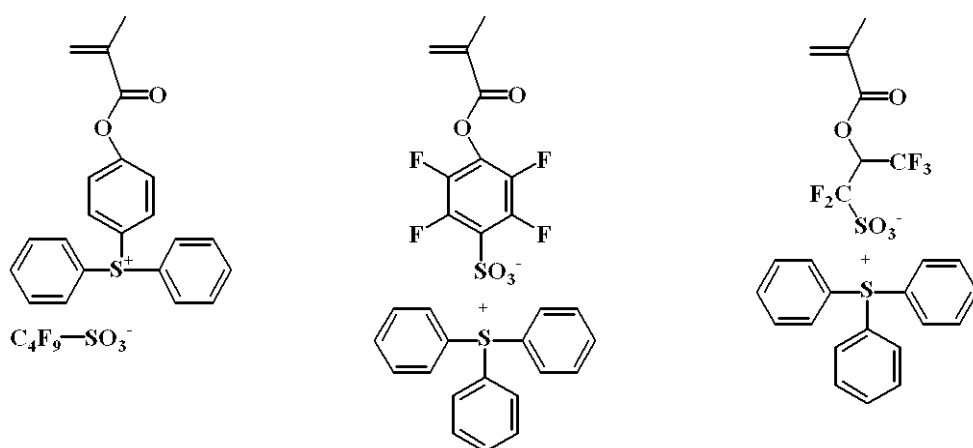
20

30

10



モノマー 3



PAGモノマー3

20

30

モノマー 3 : 5-ビニルナフタレン-1-カルボン酸 (6-ヒドロキシクマリン-3-イル)

PAGモノマー3：トリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-メタクリロイルオキシプロパン-1-スルホネート

40

〔比較合成例 1〕

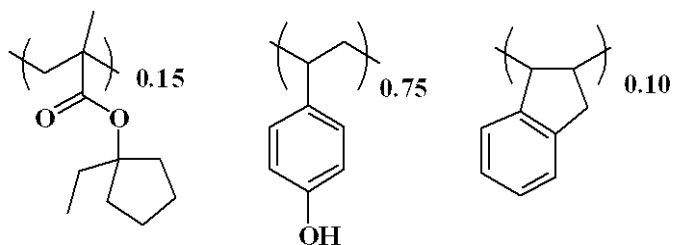
上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

ヒドロキシシスチレン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル：インデン = 0.
75 : 0.15 : 0.10

重量平均分子量 (M_w) = 8, 100分子量分布 (M_w/M_n) = 1.79

【化 6 8】



比較ポリマー 1

この高分子化合物を（比較ポリマー 1）とする。

10

【0187】

〔比較合成例 2〕

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

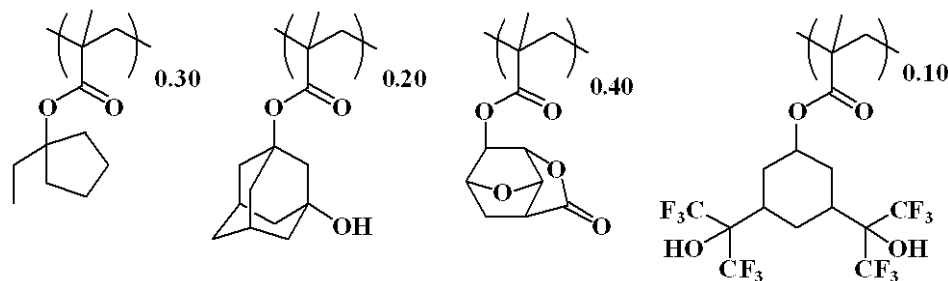
共重合組成比（モル比）

メタクリル酸 1-エチルシクロペンチル：メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル：メタクリル酸 3, 5-ビス（ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル）シクロヘキシル = 0. 30 : 0. 20 : 0. 40 : 0. 10

重量平均分子量（Mw）= 8, 200

【化 6 9】

20



比較ポリマー 2

分子量分布（Mw/Mn）= 1. 72

この高分子化合物を（比較ポリマー 2）とする。

30

【0188】

〔比較合成例 3〕

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸-3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：4-ヒドロキシスチレン：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル = 0. 30 : 0. 40 : 0. 30

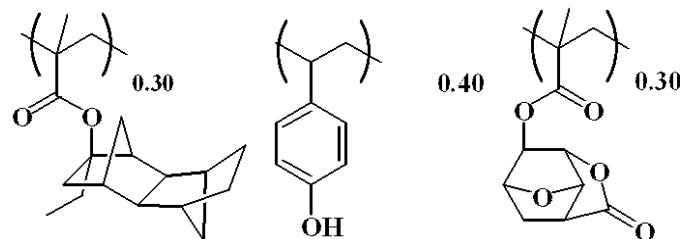
重量平均分子量（Mw）= 8, 300

分子量分布（Mw/Mn）= 1. 82

この高分子化合物を（比較例ポリマー 3）とする。

40

【0189】



比較ポリマー 3

【0190】

〔実施例、比較例〕

50

上記で合成した高分子化合物を用いて、界面活性剤として住友スリーエム（株）製界面活性剤のFC-4430を100ppmを溶解させた溶媒に表1に示される組成で溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

表1中の各組成は次の通りである。

ポリマー1～10：合成例1～10

比較ポリマー1～3：比較合成例1～3

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

EL（乳酸エチル）

CyH（シクロヘキサノン）

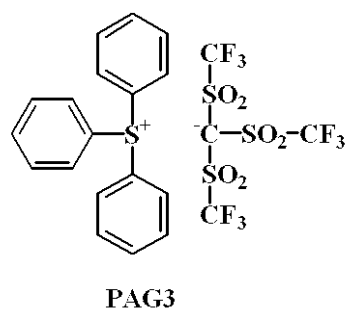
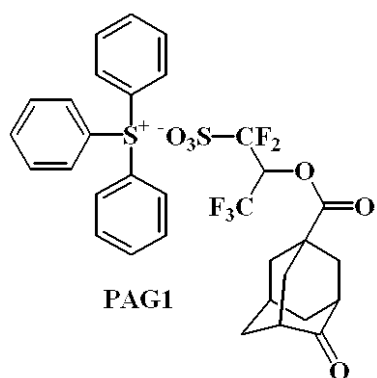
酸発生剤：PAG1、PAG2、PAG3（下記構造式参照）

塩基性化合物：Amine1、Amine2、Amine3（下記構造式参照）

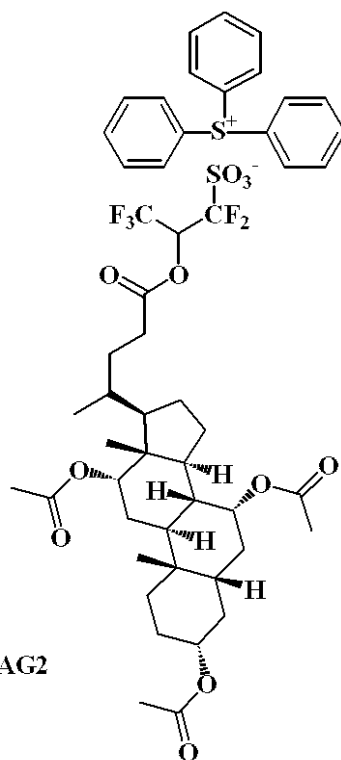
溶解阻止剤：DRI1、DRI2（下記構造式参照）

【0191】

【化 7 0】

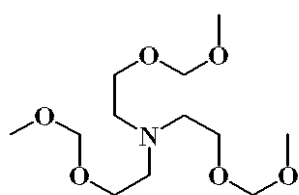


PAG2

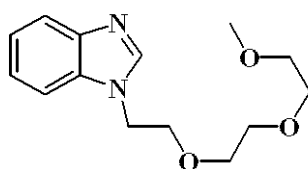


10

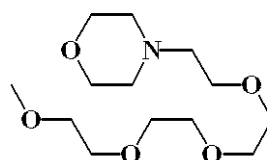
20



Amine 1

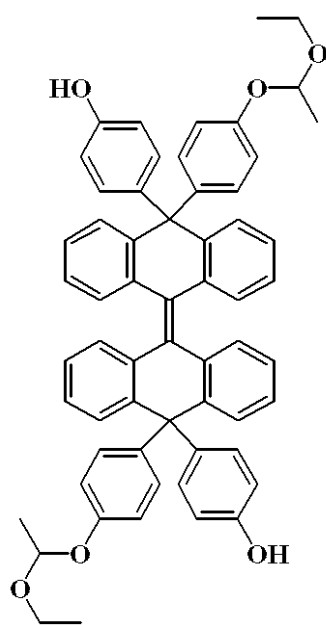


Amine 2

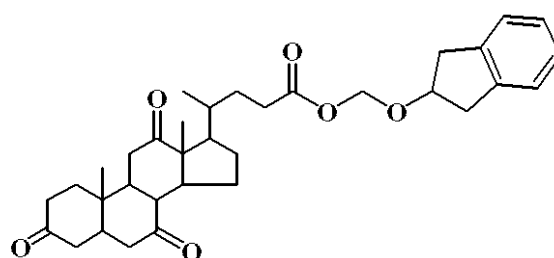


Amine 3

30



DRI 1



DRI 2

40

【 0 1 9 2】

50

電子ビーム描画評価

描画評価では、上記で合成した高分子化合物を用いて、表 1 に示される組成で溶解させた溶液を、 $0.2\ \mu\text{m}$ サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

得られたポジ型レジスト材料を直径 6 インチ ϕ の Si 基板上に、クリーントラック Mark 5（東京エレクトロン社製）を用いてスピンコートし、ホットプレート上で 110°C で 60 秒間プリベークして $100\ \text{nm}$ のレジスト膜を作製した。これに、日立製作所 HL-800D を用いて HV 電圧 $50\ \text{keV}$ で真空チャンバー内描画を行った。

描画後直ちにクリーントラック Mark 5（東京エレクトロン社製）を用いてホットプレート上で 100°C で 60 秒間ポストエクスポージャベーク（PEB）を行い、 2.38 質量%の TMAH 水溶液で 30 秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

10

得られたレジストパターンを次のように評価した。

$100\ \text{nm}$ のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量における、最小の寸法を解像力とし、 $100\ \text{nm}$ LS のエッジラフネスを SEM で測定した。

レジスト組成と EB 露光における感度、解像度の結果を表 1 に示す。

【0193】

【表 1】

ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	溶解 阻止剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	エッジラフ ネス(nm)
ポリマー1 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	20.6	70	6.1
ポリマー2 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	20.3	70	5.4
ポリマー3 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	23.4	70	6.8
ポリマー4 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	25.3	70	6.8
ポリマー5 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	27.2	70	6.9
ポリマー6 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	24.3	70	6.9
ポリマー7 (100)	—	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	13.2	70	4.9
ポリマー8 (100)	—	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	17.3	70	5.1
ポリマー9 (100)	—	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	15.2	65	4.1
ポリマー10 (100)	—	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	14.3	65	4.2
ポリマー10 (100)	—	Amine 2 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	16.3	65	4.2
ポリマー10 (100)	—	Amine 3 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	15.3	65	4.3
ポリマー10 (100)	—	Amine 1 (0.6)	DRI1 (10)	PGMEA(1500) CyH(200)	13.1	70	5.1
ポリマー3 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	DRI2 (10)	PGMEA(1500) CyH(200)	20.1	70	5.6
ポリマー3 (100)	PAG3 (18)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1000) EL(200)	22.3	65	6.8
比較 ポリマー1 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1700)	18.8	100	8.8
比較 ポリマー2 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	35.5	90	9.2
比較 ポリマー3 (100)	PAG1 (12)	Amine 1 (0.6)	—	PGMEA(1500) CyH(200)	20.8	90	8.7

【0194】

耐ドライエッチング性評価

耐ドライエッチング性の試験では、上記各ポリマー 2 g に PGMEA 10 g を溶解させて 0.2 μm サイズのフィルターで濾過したポリマー溶液を Si 基板にスピコートで製膜し、300 nm の厚さの膜にし、以下のような条件で評価した。

(1) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング試験

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

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RFパワー	1,000 W
ギャップ	9 mm
CHF ₃ ガス流量	30 ml/min
CF ₄ ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	60 sec

10

この評価では、膜厚差の少ないもの、即ち減少量が少ないもののエッチング耐性があることを示している。

耐ドライエッチング性の結果を表2に示す。

【0195】

【表2】

ポリマー名	CHF ₃ /CF ₄ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー1	120
ポリマー2	129
ポリマー3	122
ポリマー4	118
ポリマー5	110
ポリマー6	112
ポリマー7	112
ポリマー8	110
ポリマー9	110
ポリマー10	111
比較ポリマー1	110
比較ポリマー2	138
比較ポリマー3	120

20

30

【0196】

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

40

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 武

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 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 橘 誠一郎

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BF11

BG00 BJ04 CC20 FA10 FA12 FA17

4J100 AL08P AL08Q BA03P BA04P BA14P BC48P BC53P CA01 CA03 JA37

JA38