

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3844052号
(P3844052)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月25日(2006.8.25)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 20/26 (2006.01)	CO8F 20/26
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 6O1
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 5O2R

請求項の数 7 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2001-266846 (P2001-266846)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成13年9月4日(2001.9.4)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-155112 (P2002-155112A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成14年5月28日(2002.5.28)	(73) 特許権者	000005821
審査請求日	平成16年2月17日(2004.2.17)		松下電器産業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2000-271234 (P2000-271234)		大阪府門真市大字門真1006番地
(32) 優先日	平成12年9月7日(2000.9.7)	(73) 特許権者	000002200
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子

最終頁に続く

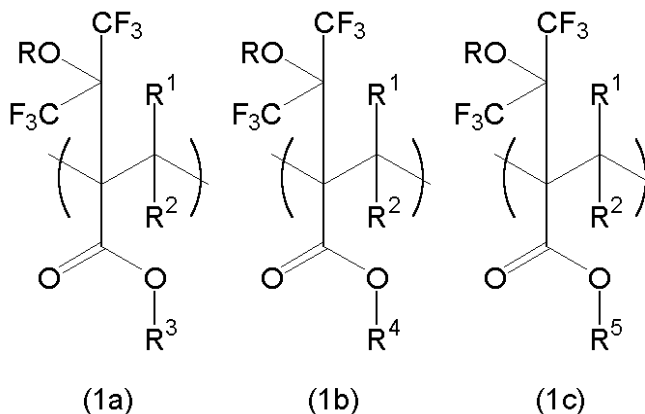
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1a)、(1b)、(1c)で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有する高分子化合物。

【化1】



(式中、Rは水素原子、酸不安定基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、アシル基又はフッ素化されたアルキル部を持つアシル基から選ばれる基を表す。R¹、R²は水素原子又はフッ素原子であり、R³、R⁴はそれぞれ酸不安定基、密着性基を示す。R⁵は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは

環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基を表す。)

【請求項2】

請求項1に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】

(A) 請求項1に記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】

更に塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

10

【請求項5】

更に溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】

(1) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長110～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】

前記高エネルギー線がF₂エキシマレーザー、Ar₂エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

30

【0003】

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

40

【0004】

F₂(157nm)に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つこ

50

とがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126nm)などの真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ヘキサフルオロイソプロパノールユニットを有するアクリル樹脂をベースポリマーとして用いることにより、高い透明性、基板密着性、アルカリ現像特性と共に酸脱離能も兼ね備えたレジスト材料が得られること知見し、本発明に至ったものである。

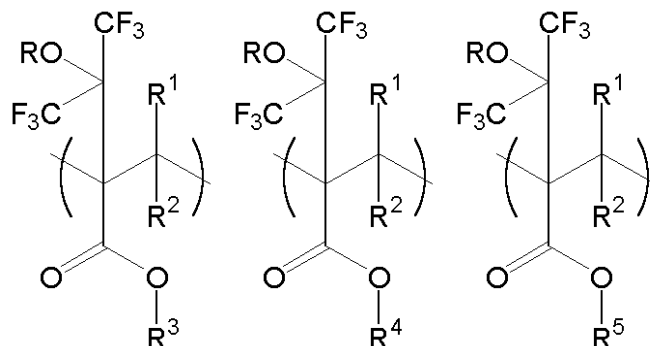
【0007】

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

請求項1：

下記一般式(1a)、(1b)、(1c)で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有する高分子化合物。

【化2】



(1a)

(1b)

(1c)

(式中、Rは水素原子、酸不安定基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、アシル基又はフッ素化されたアルキル部を持つアシル基から選ばれる基を表す。R¹、R²は水素原子又はフッ素原子であり、R³、R⁴はそれぞれ酸不安定基、密着性基を示す。R⁵は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基を表す。)

請求項2：

請求項1に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：

(A) 請求項1に記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項4：

更に塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

請求項5：

更に溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

請求項6：

(1) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

10

20

30

40

50

(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長110～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項7:

前記高エネルギー線がF₂エキシマレーザー、Ar₂エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【0008】

即ち、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF₂レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうえにネガ化の問題も解決できることがわかった。特に、本発明のヘキサフルオロイソプロパノールユニットが導入されたエステル類は157nm付近での透過率、基板密着性、アルカリ現像性が向上する上に、酸脱離性にも優れているものである。

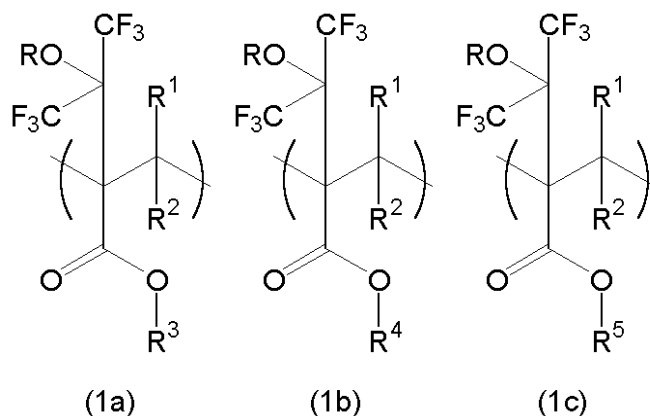
【0009】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明にかかわる高分子化合物は、下記一般式(1a)、(1b)、(1c)で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有するものである。

【0010】

【化3】



(式中、Rは水素原子、酸不安定基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、アシル基又はフッ素化されたアルキル部を持つアシル基から選ばれる基を表す。R¹、R²は水素原子又はフッ素原子であり、R³、R⁴はそれぞれ酸不安定基、密着性基を示す。R⁵は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基を表す。)

【0011】

上記式の繰り返し単位において、Rはポリマーの未露光部の溶解速度、露光部の溶解速度及び膨潤挙動をコントロールするために選択されるもので、水素原子、酸不安定基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、アシル基又はフッ素化されたアルキル部を持つアシル基から選択される。これらは1種が選択される場合もあり、また2種以上の置換基を選択することもできる。

【0012】

Rの酸不安定基は、従来の化学増幅型レジスト材料において、フェノール類の保護基として使用されたものはいずれも使用できるが、三級アルキルオキシカルボニル基及びアセタ

10

20

30

40

50

ール基がより好ましい。三級アルキルオキシカルボニル基としては *t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。アセタール基としてはエトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基、ブトキシエチル基、*t*-ブトキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシエチル基、フェネチルオキシプロピル基などが挙げられるが、更にこれらのアルキル部分の水素原子が部分的に或いはすべての水素原子がフッ素原子に置換されたものを使用することもできる。

【0013】

R 及び R⁵ の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*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、フェニル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デシルメチル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基が例示できる。

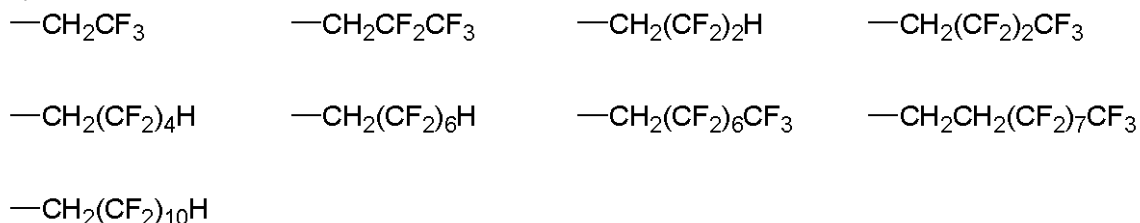
10

【0014】

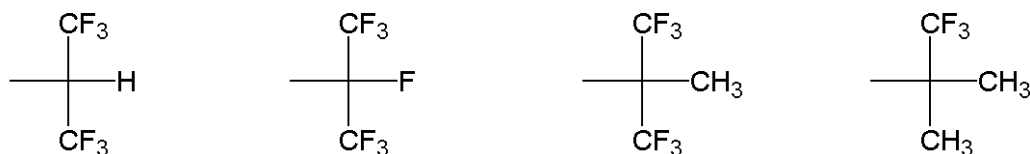
フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、具体例を挙げると下記のような構造が挙げられる。

【0015】

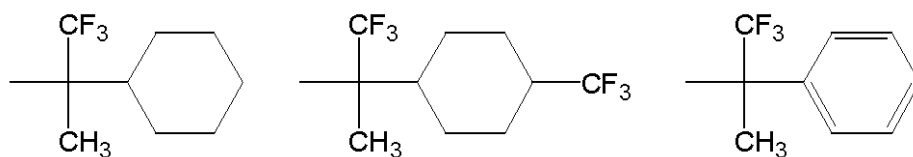
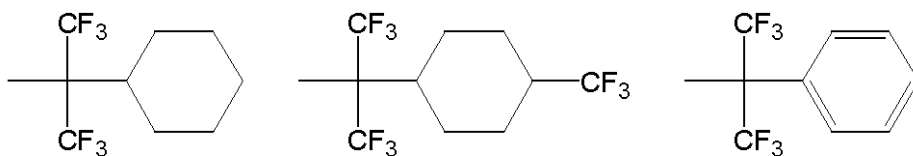
【化4】



20



30



40

【0016】

R のアシル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、ピバロイル基、ペンチルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基、ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基などが挙げられる。またフルオロアシル基としては、トリフルオロメチルカルボニル、パーフルオロエチルカルボニル基、パーフルオロプロピルカルボニル基、パーフルオロイソプロピルカルボニル基、パーフルオロブチルカルボニル基、パーフルオロピバロイル基

50

、パーフルオロペンチルカルボニル基、パーフルオロシクロペンチルカルボニル基、パーフルオロヘキシルカルボニル基、パーフルオロシクロヘキシルカルボニル基などが挙げられる。

【0017】

次に、上記式(1a)中の酸不安定基 R^3 について説明する。式(1a)中の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(2)、(3)で示される基、下記式(4)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキシアルキル基等であることが好ましい。

【0018】

【化5】



【0019】

式(2)において、X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等の2価の有機基である。直鎖状の2価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などを挙げることができる。また、分岐状の2価の有機基としてはメチルメチレン基、エチルメチレン基、プロピルメチレン基などを挙げることができる。環状の2価の有機基としては、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、フェニレン基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デシルメチル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基などが挙げられ、これらの有機基の水素原子は部分的に或いは全てフッ素原子で置換されていてもよい。R⁶は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、又は式(3)或いは式(4)で表される有機基であり、これについては後述する。トリアルキルシリル基の具体例として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る。

【0020】

式(2)の具体例としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1, 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。

【0021】

式(3)において、R⁹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一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い。

10

20

30

40

50

R^7 、 R^8 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^9 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

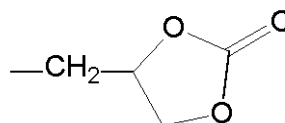
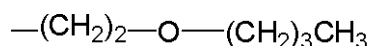
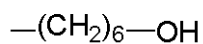
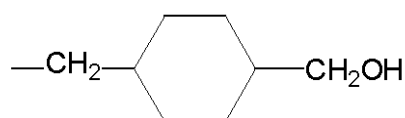
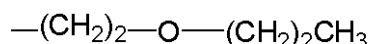
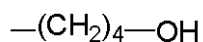
【0022】

より好ましくは、 R^7 ～ R^9 は下記の基であることがよい。

R^7 、 R^8 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^9 は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子などのヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基など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などが例示できる。

【0023】

【化6】



【0024】

R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^9 はそれぞれ結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0025】

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

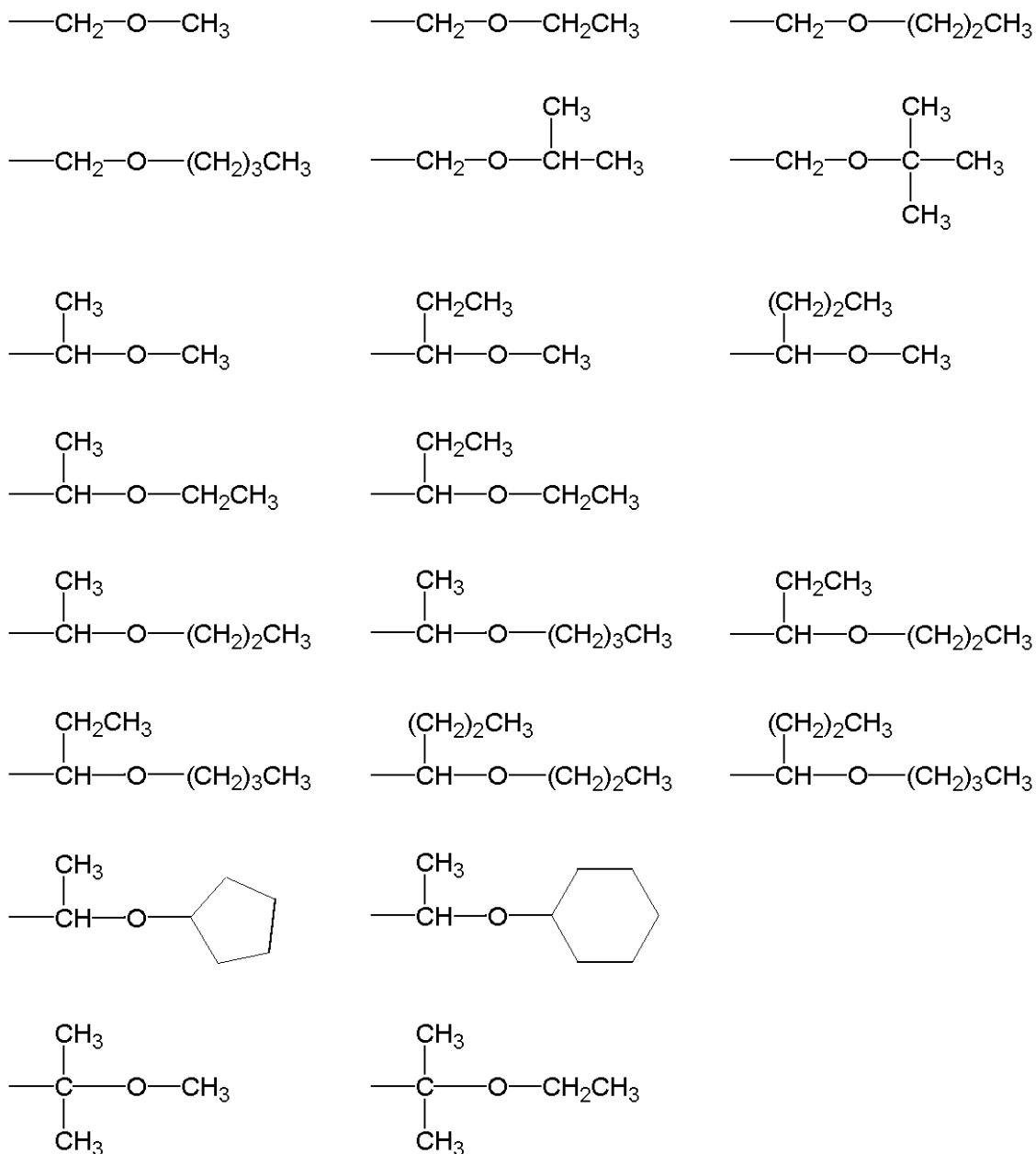
【0026】

【化7】

10

20

30



【0027】

上記式(3)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(3)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0028】

式(4)において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 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の一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^{10} と R^{11} 、 R^{10} と R^{12} 、 R^{11} と R^{12} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0029】

式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げる事ができる。

【0030】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式(5)~(20)に示されるものを具体的に挙げる事ができる。

10

20

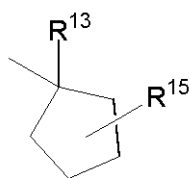
30

40

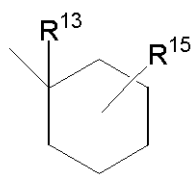
50

【 0 0 3 1 】

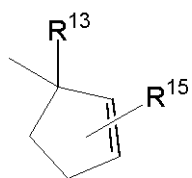
【 化 8 】



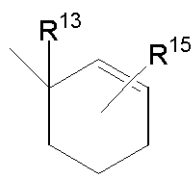
(5)



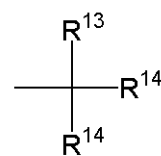
(6)



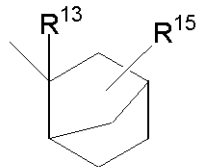
(7)



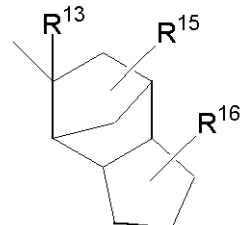
(8)



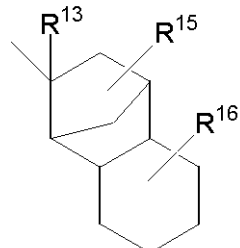
(9)



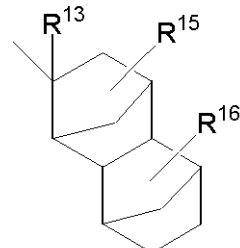
(10)



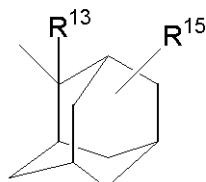
(11)



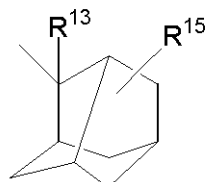
(12)



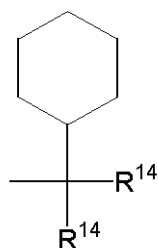
(13)



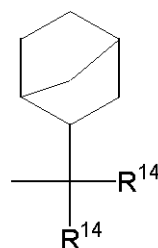
(14)



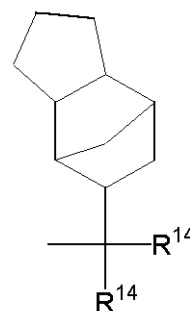
(15)



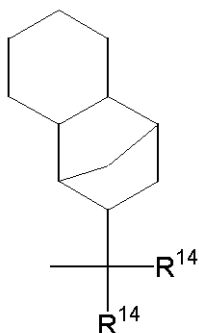
(16)



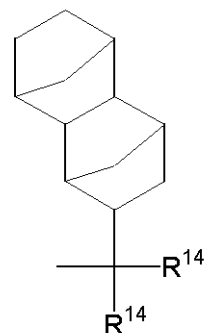
(17)



(18)



(19)



(20)

【 0 0 3 2 】

ここで、 R^{13} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{14} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

【 0 0 3 3 】

R^{15} 、 R^{16} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、炭素

10

20

30

40

50

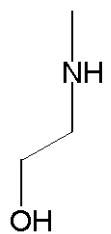
数 1 ~ 6 のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR$ (R はアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ として含有又は介在することができる。 R^{15} 、 R^{16} としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を例示できる。

【0034】

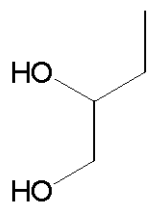
次に、上記式(1b)の密着性基 R^4 について説明する。式(1b)中の密着性基としては、種々選定されるが、特に下記式(21)~(48)で示される基等であることが好ましい。

【0035】

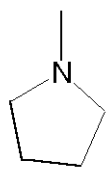
【化9】



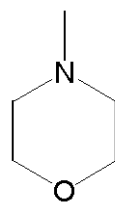
(21)



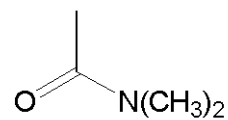
(22)



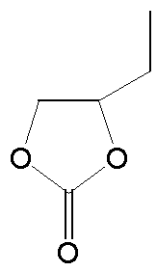
(23)



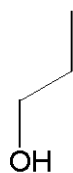
(24)



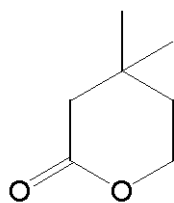
(25)



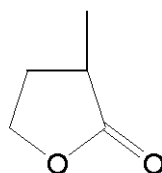
(26)



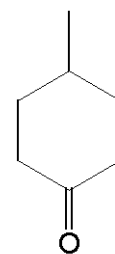
(27)



(28)

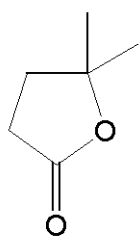


(29)

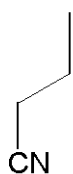


(30)

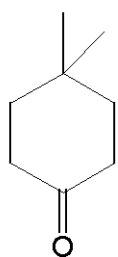
10



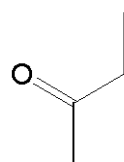
(31)



(32)

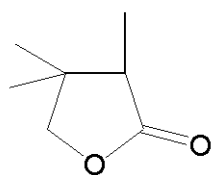


(33)

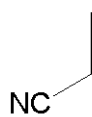


(34)

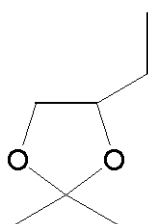
20



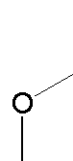
(35)



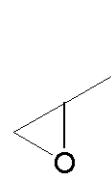
(36)



(37)



(38)



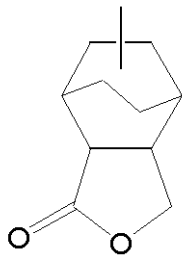
(39)

30

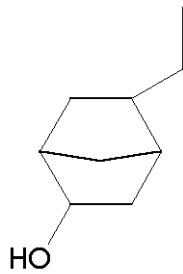
【 0 0 3 6 】

【 化 1 0 】

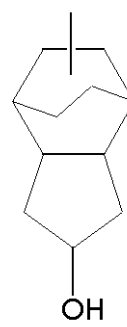
40



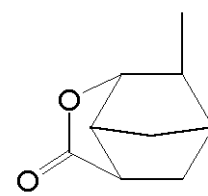
(40)



(41)

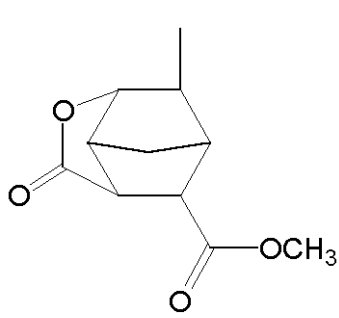


(42)

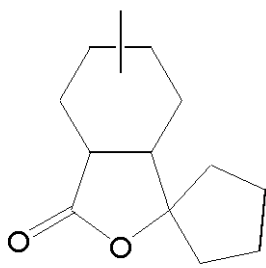


(43)

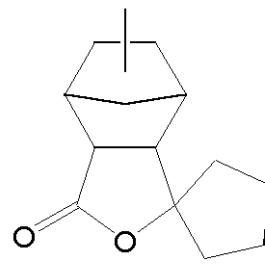
10



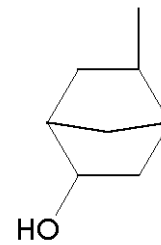
(44)



(45)

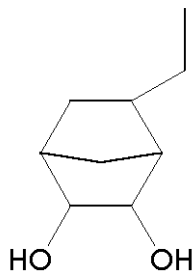


(46)



(47)

20



(48)

30

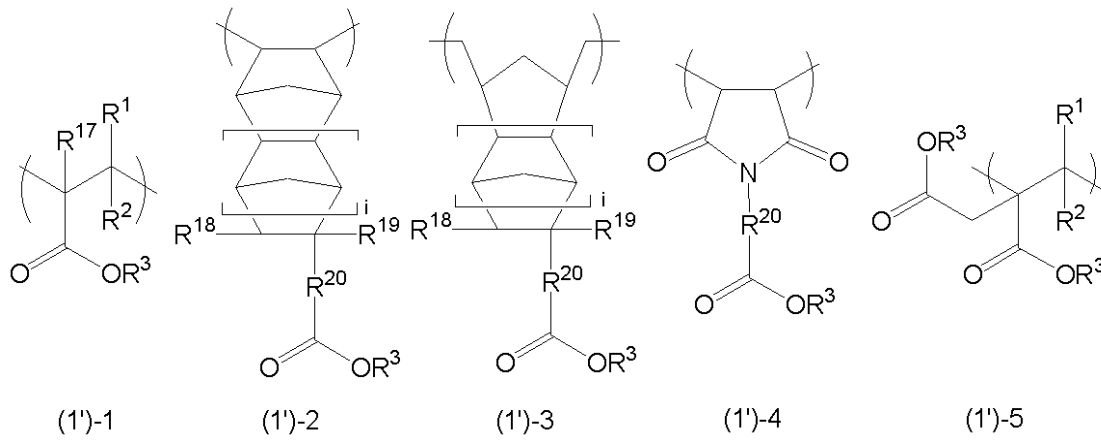
【0037】

本発明の高分子化合物は、式(1a)、(1b)、(1c)それぞれの繰り返し単位単独でもレジスト用樹脂とすることができ、また必要に応じ2元系、3元系コポリマーとして組成比を変えて重合し、レジスト用樹脂とすることもできるが、必要に応じて従来のレジスト樹脂のモノマーとして使用されてきたモノマー類を加えてコポリマーとすることもできる。これらの従来使用されてきた繰り返し単位として下記繰り返し単位(1')-1~(1')-5を導入することができる。

40

【0038】

【化11】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^{17} は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^3 は上記記述の酸不安定基又はフッ素化されたアルキル基を示す。 R^{18} 、 R^{19} は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R^{21}$ を示す。 R^{20} は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基もしくはフッ素化されたアルキレン基である。 R^{21} 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である。)

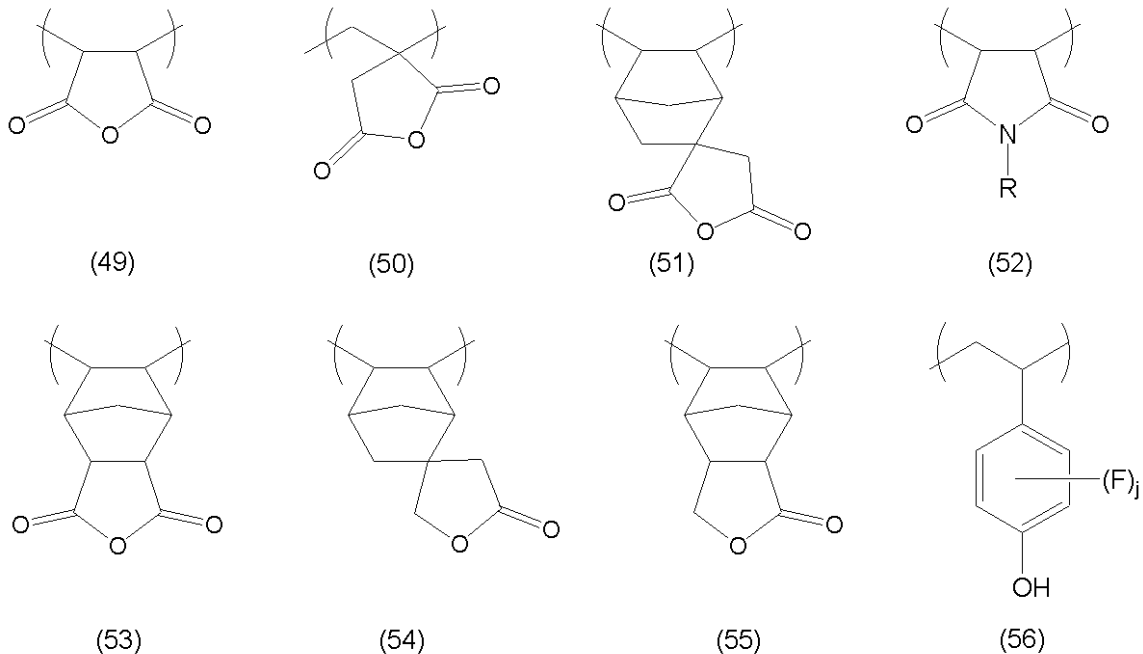
【0039】

本発明の高分子化合物は、上記単位に加えて、更に密着性を向上させる点から下記繰り返し単位(49)～(57)を導入することができる。

20

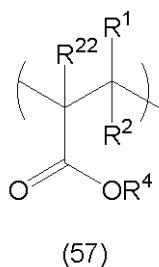
【0040】

【化12】



30

40



(式中、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^{22} は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状

50

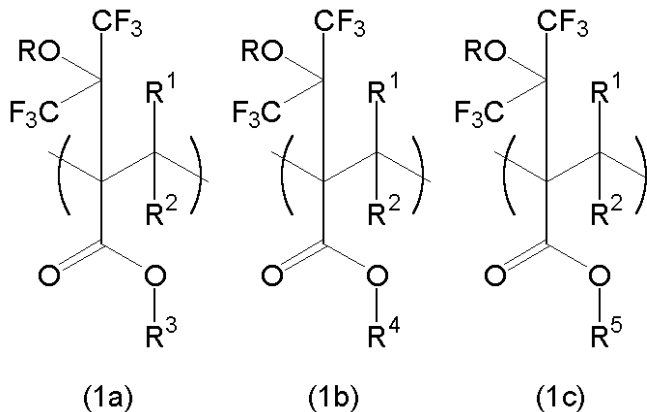
もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 は上記記述の密着性基を示す。 j は0～4の整数である。)

【0041】

本発明の高分子化合物は、下記式(1a)、(1b)、(1c)で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有するものである。

【0042】

【化13】



10

【0043】

ここで、本発明の高分子化合物は、式(1a)～(1c)の単位を5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは30モル%以上含めばよく、また他の単位を含む場合、その含有量は適宜選定される。

20

【0044】

なお、上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが望ましい。

【0045】

本発明の高分子化合物においては、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することができる。その際、混合できる高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

30

【0046】

本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1a)～(1c)の単位を与えるモノマー、更に必要により式(1')-1～(1')-5の単位を与えるモノマー及び式(49)～(57)の単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

40

【0047】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)などのアゾ系化合物、t-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、t-ブチルパーオキシラウレートなどの過氧化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、過酸化水素或いはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤との組み合わせからなるレドックス、更にはこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた系等の無機系開始剤、又はジコハク酸パーオキシサイド、ジグルタル酸パー

50

オキシド、モノコハク酸パーオキシドのような二塩基酸化合物、アゾビスイソブチルアミジン二塩基酸塩等の有機系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~1重量%が採用される。

【0048】

また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は芳香族炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でも或いは2種類以上を混合しても使用できる。

10

【0049】

更に、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。重合反応の反応温度は重合開始剤の種類或いは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200が好ましく、特に50~140が好ましい。

【0050】

かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0051】

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

20

【0052】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができる。

【0053】

従って、本発明は、

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

30

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

この場合、これらレジスト材料に、更に

- (D) 塩基性化合物、
- (E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0054】

ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物類が挙げられる。

40

【0055】

50

また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2 - フルオロアニソール、3 - フルオロアニソール、4 - フルオロアニソール、2, 3 - ジフルオロアニソール、2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、5, 8 - ジフルオロ - 1, 4 - ベンゾジオキサン、2, 3 - ジフルオロベンジルアルコール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロパノール、2', 4' - ジフルオロプロピオフェノン、2, 4 - ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル - 3 - ヒドロキシ - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 2 - メチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル - 3 - (トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S - エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 7, 7 - ジメチル - 4, 6 - オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンタン - 2, 4 - ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペタノン、イソプロピル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ (2 - メチル - 3 - オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 2, 4 - ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペタノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロ - 1 - デカノール、パーフルオロ (2, 5 - ジメチル - 3, 6 - ジオキサニオニック) 酸メチルエステル、2H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサノン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H - パーフルオロノナン - 1, 2 - ジオール、1H, 1H, 9H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、1H, 1H - パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロオクタノール、2H - パーフルオロ - 5, 8, 11, 14 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ - 2, 5, 8 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H - パーフルオロウンデカン - 1, 2 - ジオール、トルフルオロブタノール 1, 1, 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2, 4 - ヘキサジオン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2 - ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1, 3 - ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1 - トリフルオロ - 5, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジオンなどが挙げられる。

【0056】

これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発

10

20

30

40

50

生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0057】

(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(58)のオニウム塩、式(59)のジアゾメタン誘導体、式(60)のグリオキシム誘導体、 α -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0058】



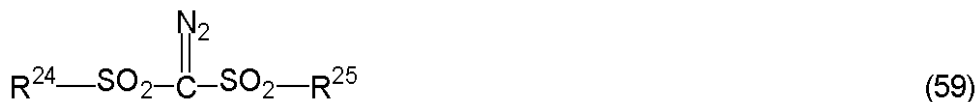
(但し、式中 R^{23} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 x は2又は3である。)

【0059】

R^{23} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0060】

【化14】



(但し、 R^{24} 、 R^{25} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0061】

R^{24} 、 R^{25} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、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。

【0062】

【化15】

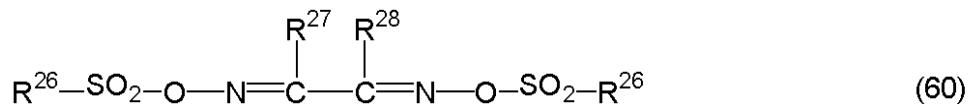
10

20

30

40

50



(但し、式中、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{27} 、 R^{28} 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^{27} 、 R^{28} 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。)

【0063】

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 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^{24} 、 R^{25} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{27} 、 R^{28} 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。

【0064】

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

10

20

30

40

50

グリオキシム、ビス - O - (p - トルエンシルホニル) - - ジフェニルグリオキシム、
 ビス - O - (p - トルエンシルホニル) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O
 - (p - トルエンシルホニル) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - (p
 - トルエンシルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O
 - (n - ブタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシル
 ホニル) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシルホニル) - - ジ
 シクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシルホニル) - 2 , 3 - ペンタン
 ジオングリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペン
 タンジオングリオキシム、ビス - O - (メタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム
 、ビス - O - (トリフルオロメタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O
 - (1 , 1 , 1 - トリフルオロエタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス -
 O - (t e r t - ブタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (パーフ
 ルオロオクタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (シクロヘキサ
 スルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - - ジ
 メチルグリオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - - ジメチルグ
 リオキシム、ビス - O - (p - t e r t - ブチルベンゼンスルホニル) - - ジメチルグ
 リオキシム、ビス - O - (キシレンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O
 - (カンファースルホニル) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2 -
 シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンシルホニル) プロパン、2 - イソプロピ
 ルカルボニル - 2 - (p - トルエンシルホニル) プロパン等の - ケトスルホン誘導体、
 ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p - トルエ
 ンスルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、p - トルエンシルホン酸 2 , 4 - ジニトロベン
 ジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1 , 2 , 3 - トリス (メタンシルホニルオ
 キシ) ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス (トリフルオロメタンシルホニルオキシ) ベンゼン
 、1 , 2 , 3 - トリス (p - トルエンシルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステ
 ル誘導体、フタルイミド - イル - トリフレート、フタルイミド - イル - トシレート、5 -
 ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド - イル - トリフレート、5 - ノルボルネン -
 2 , 3 - ジカルボキシイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボ
 キシイミド - イル - n - ブチルトリフレシルホネート等のイミド - イルスルホネート誘導
 体などが挙げられるが、トリフルオロメタンシルホン酸トリフェニルシルホニウム、トリ
 フルオロメタンシルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルシルホニウム
 、トリフルオロメタンシルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウ
 ム、p - トルエンシルホン酸トリフェニルシルホニウム、p - トルエンシルホン酸 (p -
 t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルシルホニウム、p - トルエンシルホン酸トリス
 (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンシルホン酸トリ
 ナフチルシルホニウム、トリフルオロメタンシ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シルホン酸 (2 - ノルボニル) 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 - トルエンシルホニル) 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 - ブチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチ
 ルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - ブチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (n -
 プロピルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルシルホニル) ジアゾメタン
 、ビス (t e r t - ブチルシルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O
 - (p - トルエンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシル
 ホニル) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。
 なお、上記酸発生剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。オ
 ニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波
 低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うこと
 が可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

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

【 0 0 6 6 】

（D）成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平 5 - 232706 号、同 5 - 249683 号、同 5 - 158239 号、同 5 - 249662 号、同 5 - 257282 号、同 5 - 289322 号、同 5 - 289340 号公報等記載）。

10

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ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。

20

30

【 0 0 6 9 】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール

40

50

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、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。

10

20

【0070】

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)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

30

40

【0071】

更に、下記一般式(61)及び(62)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0072】

【化16】

50



10

(式中、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{34} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{32} と R^{33} と R^{34} 、 R^{37} と R^{38} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 n 、 o 、 p はそれぞれ0~20の整数である。但し、 n 、 o 、 $p=0$ のとき、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} は水素原子を含まない。)

【0073】

ここで、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 n -ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

20

【0074】

また、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

30

【0075】

更に、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{34} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{32} と R^{33} と R^{34} 、 R^{37} と R^{38} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0076】

n 、 o 、 p はそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0077】

上記(61)、(62)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{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-(2-メトキシエトキシ)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-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4,1-アザ-15-クラウン-5,1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒

40

50

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、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)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0078】

なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は前記ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0079】

次に、溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノール或いはカルボン酸誘導体の一部或いは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

【0080】

分子量2,500以下のフェノール或いはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)~(4)と同様のものが挙げられる。

【0081】

好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-t-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-t-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2

10

20

30

40

50

-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-t-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサカルボン酸-t-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸-t-ブチルエステル、コール酸-t-ブチルエステル、デオキシコール酸-t-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-t-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-t-ブチルエステル、[1,1'-ビシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラ-t-ブチルエステル]等が挙げられる。

【0082】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0083】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0084】

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

【0085】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60

10

20

30

40

50

～200、10秒～10分間、好ましくは80～150、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200 mJ/cm²程度、好ましくは10～100 mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150、10秒～5分間、好ましくは80～130、30秒～3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも25

10

【0086】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下、特に170 nm以下の波長における感度が優れているうえに、ヘキサフルオロイソプロパノールユニットの導入により基板密着性及びアルカリ現像性が向上し、それと同時に優れた解像性を有することがわかった。従って本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシ

20

【0087】

【実施例】

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

【0088】

[合成例1] 下記モノマー1とモノマー2の共重合(1:1)

500 mLのフラスコ中でモノマー1の13.3 gとモノマー2の6.7 gをトルエン1

30

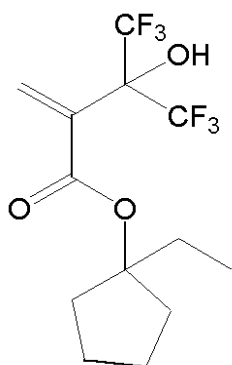
【0089】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.9 gの白色重合体(A)は光散乱法により重量平均分子量が8,700であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.67の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定結果より、本ポリマーはモノマー1とモノマー2を0.53:0.47の比で含んでいることがわかった。

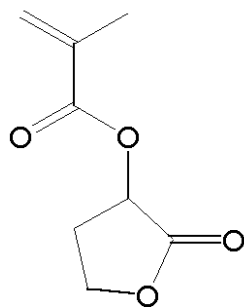
40

【0090】

【化17】



Monomer 1



Monomer 2

10

【0091】

[合成例2] 下記モノマー3と上記モノマー2の共重合(1:1)

500 mLのフラスコ中でモノマー3の13.6 gとモノマー2の6.4 gをトルエン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.49 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

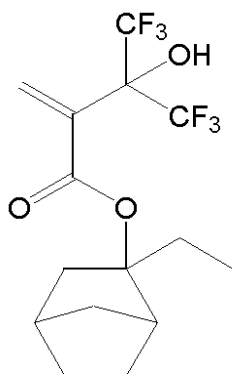
【0092】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.2 gの白色重合体(B)は光散乱法により重量平均分子量が9,100であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.76の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定結果より、本ポリマーはモノマー3とモノマー2を0.54:0.46の比で含んでいることがわかった。

20

【0093】

【化18】



Monomer 3

30

【0094】

[合成例3] 下記モノマー4と上記モノマー2の共重合(1:1)

500 mLのフラスコ中でモノマー4の14.0 gとモノマー2の6.0 gをトルエン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.77 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

40

【0095】

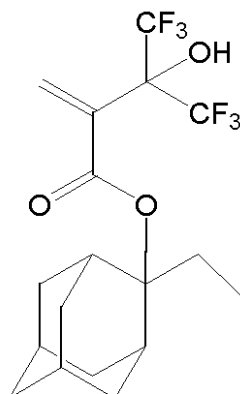
得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.5 gの白色重合体(C)は光散乱法により重量平均分子量が9,300であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.62の重合体であるこ

50

とが確認できた。また、 ^1H -NMRの測定結果より、本ポリマーはモノマー4とモノマー2を0.53:0.47の比で含んでいることがわかった。

【0096】

【化19】



Monomer 4

【0097】

[合成例4] 上記モノマー3とモノマー2及び下記モノマー5の共重合(1:1:0.5)

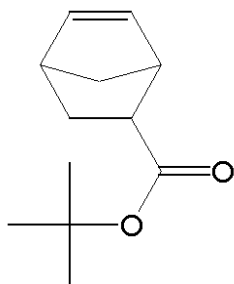
500 mLのフラスコ中でモノマー3の13.6 gとモノマー2の6.4 g及びモノマー5の3.8 gをトルエン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.53 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0098】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた16.2 gの白色重合体(D)は光散乱法により重量平均分子量が4,900であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が2.01の重合体であることが確認できた。また、本ポリマーの ^1H -NMRの測定結果より、本ポリマー中のモノマー3、モノマー2、モノマー5の含有比は、0.40:0.39:0.21であることがわかった。

【0099】

【化20】



Monomer 5

【0100】

[合成例5] 上記モノマー3とモノマー5及び無水マレイン酸の共重合(0.25:1:1)

500 mLのフラスコ中でモノマー3の6.0 gとモノマー5の18.0 gと無水マレイン酸9.8 gをTHF 30 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.53 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0101】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた18.2 gの白色重合体(E)は光散乱法により重量平均分子量が4,200であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.89の重合体であることが確認できた。また、本ポリマーの¹H-NMRの測定結果より、本ポリマー中のモノマー3、モノマー5、無水マレイン酸の含有比は、0.10:0.46:0.44であることがわかった。

【0102】

[合成例6] 上記モノマー4と下記モノマー6及びモノマー7の共重合(1:1:0.25)

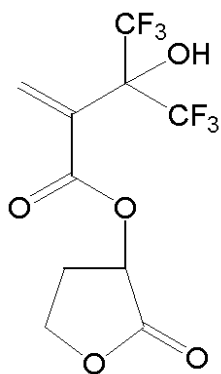
500 mLのフラスコ中でモノマー4の20.0 gとモノマー6の16.1 g及びモノマー7の4.8 gをトルエン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.74 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0103】

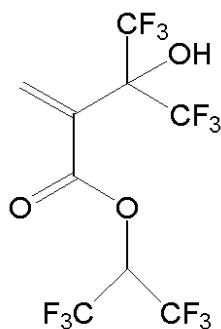
得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた26.8 gの白色重合体(F)は光散乱法により重量平均分子量が8,900であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.78の重合体であることが確認できた。また、本ポリマーの¹H-NMRの測定結果より、本ポリマー中のモノマー4、モノマー6、モノマー7の含有比は、0.44:0.46:0.10であることがわかった。

【0104】

【化21】



Monomer 6



Monomer 7

【0105】

[合成例7] 下記モノマー8の重合とヒドロキシ基の部分保護ポリマーの合成

500 mLのフラスコ中でモノマー8の37.4 gをトルエン80 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.66 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0106】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた28.6 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,900であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.69の重合体であることが確認できた。

10

20

30

40

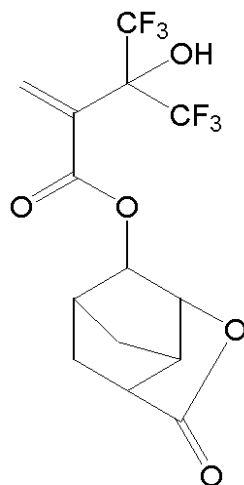
50

【 0 1 0 7 】

このポリマー 20.0 g とエチルビニルエーテル 0.96 g を T H F 80 g に溶解し、メタンスルホン酸 0.20 g を加えて室温で 2 時間反応させた。反応後、過剰量のトリエチルアミンを加えて反応を停止し、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン 5 L 中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 17.2 g の白色重合体 (G) は N M R よりヒドロキシ基の 20 % がエトキシエチルにより保護された重合体であることが確認された。

【 0 1 0 8 】

【化 2 2】



Monomer 8

【 0 1 0 9 】

[合成例 8] 上記モノマー 7 と下記モノマー 9 の共重合 (1 : 1)
500 mL のフラスコ中でモノマー 7 の 25.3 g とモノマー 9 の 12.4 g をトルエン 100 mL に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 A I B N 0.76 g を仕込み、60 °C まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

【 0 1 1 0 】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン 5 L 中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 30.2 g の白色重合体 (H) は光散乱法により重量平均分子量が 9,800 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= M w / M n) が 1.66 の重合体であることが確認できた。また、¹H - N M R の測定結果より、本ポリマーはモノマー 7 とモノマー 9 を 0.49 : 0.51 の比で含んでいることがわかった。

【 0 1 1 1 】

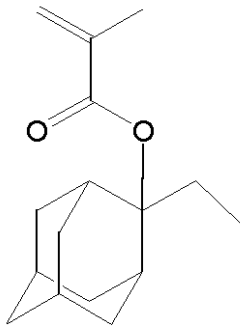
【化 2 3】

10

20

30

40



Monomer 9

10

【0112】

[合成例9] 上記モノマー1とモノマー2及びメタクリル酸(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)の共重合(1:1:0.5)

500 mLのフラスコ中でモノマー1の10.8 g、モノマー2の5.4 g及びメタクリル酸(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)の3.8 gをメチルイソブチルケトン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤t-ブチルパーオキシピバレート0.56 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0113】

20

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し乾燥させた。このようにして得られた14.6 gの白色重合体(I)は光散乱法により重量平均分子量が8,600であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.66の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定結果より、本ポリマーはモノマー1、モノマー2、メタクリル酸(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)を0.41:0.42:0.17の比で含んでいることがわかった。

【0114】

次に、上記ポリマーの透過率を評価した。

30

[評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)10 gに十分に溶解させ、0.2 μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

比較例ポリマー1として、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、比較例ポリマー1とした。また、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例ポリマー2とした。メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例ポリマー3とした。

40

ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248 nm、193 nm、157 nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0115】

【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
ポリマー A	93	90	51
ポリマー B	92	90	52
ポリマー C	92	90	49
ポリマー D	92	90	47
ポリマー E	93	87	43
ポリマー F	92	90	53
ポリマー G	92	89	55
ポリマー H	92	90	52
ポリマー I	94	91	58
比較例 1 ポリマー	90	5	15
比較例 2 ポリマー	91	80	12
比較例 3 ポリマー	82	6	17

10

【0116】

以下、上記ポリマーをベース樹脂として用いた化学増幅ポジ型レジスト材料の評価例を示す。

20

【実施例】

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

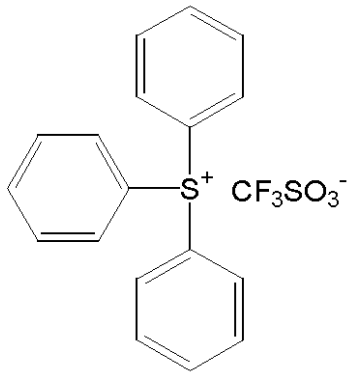
次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30 (Brewer Science社製)を55nmの膜厚で成膜してKrF光(248nm)で反射率を1%以下に抑えた基板の上にスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークし、レジストの厚みを300nmの厚さにした。

これをエキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-2005EX8A、NA-0.5、0.7通常照明)を用いて、4mm角の露光面積で露光量を変えながらステップング露光し、露光後直ちに110℃で90秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE_{th}として、レジストの感度を求めた。結果を表2に示す。

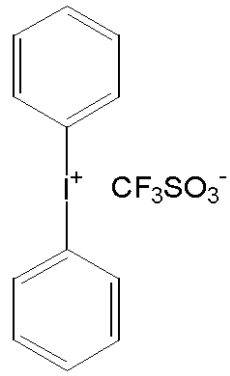
30

【0117】

【化24】

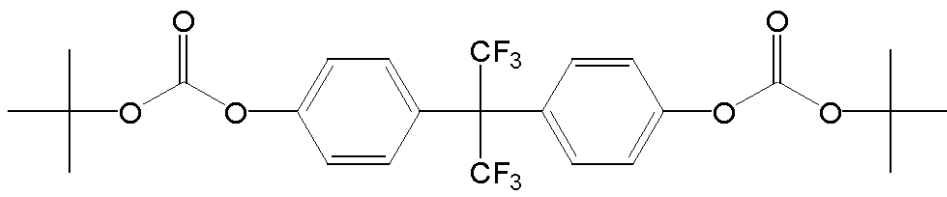


PAG1



PAG2

10



DR11

20

【 0 1 1 8 】

【 表 2 】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)
ポリマー A (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	25
ポリマー B (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	20
ポリマー C (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	28
ポリマー D (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	30
ポリマー E (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	35
ポリマー F (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	22
ポリマー G (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	18
ポリマー H (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	33
ポリマー I (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	29
ポリマー F (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI 1 (10)	PGMEA (1,000)	18
ポリマー F (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	15

10

20

【 0 1 1 9 】

表 1 より F₂ (1 5 7 n m) の波長においても十分な透明性を確保でき、表 2 より K r F の露光において、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 宮澤 寛
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開2005-099856(JP,A)
特開2002-155117(JP,A)
特開2001-233917(JP,A)
特開2001-092127(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 20/26