(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2013-257541
(P2013-257541A)
(43)公開日　平成25年12月26日(2013.12.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H125
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A	4J011
C08F 220/20	(2006.01)	G03F	7/004	501	4J100
C08F 2/52	(2006.01)	C08F	220/20		
H01L 21/027	(2006.01)	C08F	2/52		

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 90 頁）　最終頁に続く

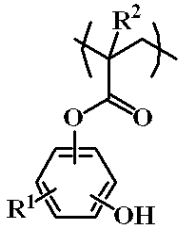
(21)出願番号　特願2013-98021(P2013-98021)
(22)出願日　平成25年5月8日(2013.5.8)
(31)優先権主張番号　特願2012-112246(P2012-112246)
(32)優先日　平成24年5月16日(2012.5.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(74)代理人　100157831
弁理士　正木　克彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レジスト材料並びにこれを用いたパターン形成方法

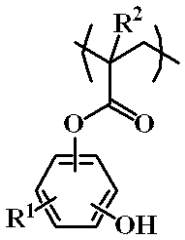
(57)【要約】　（修正有）
【解決手段】カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、一般式（１）で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が１，０００～５００，０００の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしているレジスト材料。



(1)

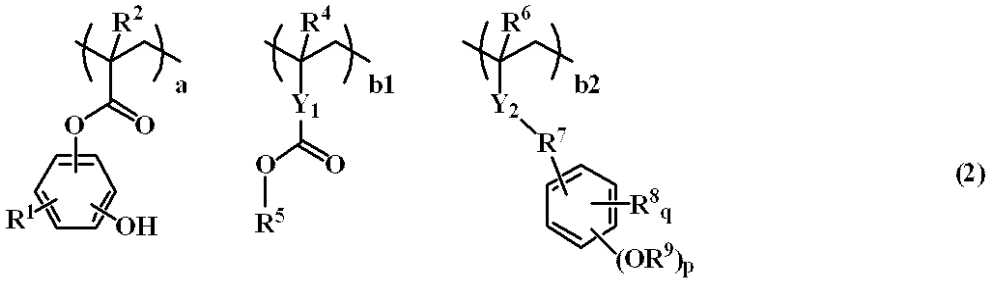
【効果】酸の拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好である。特に超ＬＳＩ製造用あるいはＥＢ描画によるフォトマスクの微細パターン形成材料、ＥＢあるいはＥＵＶ露光用のパターン形成材料として好適なレジスト材料、特には化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸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、下記一般式（１）で示され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レジスト材料。
【化１】



(1)

（式中、R^1は－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－R^3、シアノ基又はニトロ基、R^2は水素原子又はメチル基である。R^3は同一又は異種の炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数２～４のアルケニル基もしくはアルキニル基である。）
【請求項２】
下記一般式（１）で示される繰り返し単位ａと、下記一般式（２－１）及び／又は（２－２）で示される酸不安定基を有する繰り返し単位ｂ１及び／又はｂ２が共重合されてなる下記一般式（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樹脂にしていることを特徴とする請求項１記載のレジスト材料。
【化２】



(1) (2-1) (2-2)

(2)

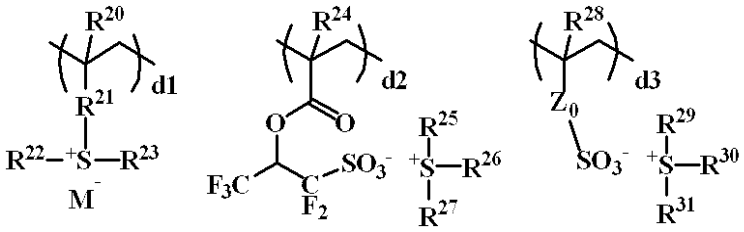
（式中、R^1、R^2は前記と同様である。R^4、R^6は水素原子又はメチル基、R^5、R^9は酸不安定基を表す。R^7は単結合、又は炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R^8は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ｐは１又は２であり、ｑは０～４の整数である。Y_1は単結合、エステル基又はエーテル基又はラクトン環を有する炭素数１～１２の２価の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。Y_2は単結合、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。０＜ａ＜１．０、０≦ｂ１＜１．０、０≦ｂ２＜１．０、０＜ｂ１＋ｂ２＜１．０、０．１≦ａ＋ｂ１＋ｂ２≦１．０の範囲である。）
【請求項３】
上記一般式（２）中の繰り返し単位ａと、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸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ｂ１及び／又はｂ２に加えて、上記一般式（１）のヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｇ－（Ｇは硫黄原子又はＮＨである）から選ばれる密着性基の繰り返し単位ｃを共重合した（ここで、０＜ｃ≦０．９、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ≦１．０の範囲である）、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２記載のレジスト材料。

【請求項４】

上記繰り返し単位ａ、ｂ１、ｂ２、ｃと、下記一般式（３）で示されるスルホニウム塩ｄ１～ｄ３から選ばれる１つ以上の繰り返し単位を共重合した（ここで、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ＜１．０、０≦ｄ１≦０．５、０≦ｄ２≦０．５、０≦ｄ３≦０．５、０＜ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．５の範囲である）、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記載のレジスト材料。

【化３】



(3)

（式中、R^{20}、R^{24}、R^{28}は水素原子又はメチル基、R^{21}は単結合、フェニレン基、－Ｏ－Ｒ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－Y_0－Ｒ－である。Y_0は酸素原子又はＮＨ、Ｒは炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、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_0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、アルケニレン基又はフェニレン基であり、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。）

【請求項５】

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト材料であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項記載のレジスト材料。

【請求項６】

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５記載のレジスト材料。

【請求項７】

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

【請求項８】

露光する高エネルギー線が、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、電子ビーム、又は波長３～１５ｎｍの範囲の軟Ｘ線であることを特徴とする請求項７記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物を用いたレジスト材料、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。最先端の微細化技術としてはＡｒＦ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ＡｒＦ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、高屈折率レジスト膜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、ＡｒＦ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】

電子ビーム（ＥＢ）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。

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ＥＢによる露光装置が用いられてきた。更に、ＥＢの電子銃における加速電圧を上げることによって、より一層の微細化が可能になることから、１０ｋＶから３０ｋＶ、最近は５０ｋＶが主流であり、１００ｋＶ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材料が検討されている。

【０００５】

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。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１：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ベーク（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と、感度とコントラストが著しく低下する。

【０００６】

感度と解像度とエッジ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、解像性向上のためには酸拡散を抑えることが必要であるが、酸拡散距離が短くなると感度が低下する。

【０００７】

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、ポリマーに重合性オレフィンを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２００６－０４５３１１号公報（特許文献１）には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを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２）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。

【０００８】

感度とエッジ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２）では、感度とエッジ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膜のエッジ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３）には、クエンチャーを増量したレジスト膜がエッジ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の感度とエッジ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。

【０００９】
ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．５７５３ ｐ３６１（２００５）（非特許文献４）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の照射エネルギーはどちらもベースポリマーの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。電子移動を促進させる材料としては、ヒドロキシスチレンが示されている。
【００１０】
ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．５７５３ ｐ１０３４（２００５）（非特許文献５）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ことが示され、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。
【００１１】
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、酸拡散を小さく抑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 ｐ６５１９１Ｆ－１（２００７）（非特許文献６）に提案されている。
ヒドロキシスチレンは、弱酸性のフェノール性水酸基を有しているために、アルカリ現像液での膨潤を低減する効果があるものの酸拡散を増大させる。一方、ＡｒＦレジスト用として広く用いられている密着性基としてのラクトンを含有するメタクリレートは、高い親水性を有し、アルカリ溶解性がないために膨潤を低減させる効果はないものの、酸拡散を抑えることができる。密着性基としてヒドロキシスチレンとラクトン環を有するメタクリレートを組み合わせることによって、感度向上、膨潤低減と酸拡散制御のバランス取りを行うことが可能であるが、更なる改善を必要とする。
ヒドロキシフェニルメタクリレートとラクトン環を有するメタクリレート、更にはスルホン酸がポリマー主鎖に直結したＰＡＧのメタクリレートの共重合は、酸拡散を制御しつつ高感度で高解像度なレジストを形成することが可能である（特許文献３：特開２０１０－０７７４０４号公報）。この場合、感度を更に上げようとするとヒドロキシフェニルメタクリレートの割合を高くすることが有効である。しかしながら、ヒドロキシフェニルメタクリレートの割合を高くすると、アルカリ溶解性が増すためにパターンの膜減りが生じ、パターンの崩れが生じる。より高感度で解像性が高いレジスト開発が望まれている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１２】
【特許文献１】特開２００６－０４５３１１号公報
【特許文献２】特開２００６－１７８３１７号公報
【特許文献３】特開２０１０－０７７４０４号公報
【非特許文献】
【００１３】
【非特許文献１】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．６５２０ ６５２０３Ｌ－１（２００７）
【非特許文献２】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．３３３１ ｐ５３１（１９９８）
【非特許文献３】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．５３７４ ｐ７４（２００４）
【非特許文献４】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．５７５３ ｐ３６１（２００５）
【非特許文献５】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．５７５３ ｐ１０３４（２００５）
【非特許文献６】ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．６５１９ ｐ６５１９１Ｆ－１（２００７）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のレジスト材料を上回る高解像度でエッジラフネス（ＬＥＲ、ＬＷＲ）が小さく、露光後のパターン形状が良好であるポジ型レジ

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を用いたレジスト材料、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】

【００１５】

本発明者らは、近年要望される高感度、高解像度、エッジラフネスが小さいレジスト材料、特にポジ型レジスト材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、これには１つのアシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基で置換されたヒドロキシフェニルメタクリレートを有する繰り返し単位を含むポリマーをレジスト材料、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た。

【００１６】

更に、酸拡散を抑えて溶解コントラストを向上させるために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、下記一般式（１）で示される１つのアシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基で置換されたヒドロキシフェニルメタクリレートとの共重合により得られるポリマーをレジスト材料、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、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好である、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レジスト材料、特には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。

【００１７】

フェノール基はＥＢ、ＥＵＶに増感作用があり、アルカリ水現像液中での膨潤防止効果がある。本発明に係る高分子化合物はフェノール基とアシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基を同一分子内に有するため増感作用があり、アルカリ溶解速度が低いためにアルカリ現像後のパターンの膜減りを抑えることができる。パターンの膜減りを抑えることができるので、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基を有しないフェノール基よりも高い割合導入することができる。これによって感度を上げることが可能になる。アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基は酸素原子を有しており、ＥＵＶの波長１３．５ｎｍにおける吸収が高く、電子吸引基でもあるのでＥＵＶ照射によって電子を放出して酸発生剤にエネルギー移動を起こして酸を発生させる効率が高い。これによっても感度の向上が見込まれる。

【００１８】

本発明のレジスト材料は、特に、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、エッジラフネスが小さく、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用レジスト材料及びマスクパターン形成材料として非常に有効である。

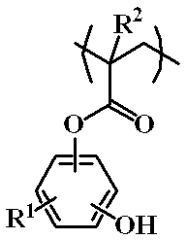
【００１９】

即ち、本発明は、下記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する。

〔１〕

カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸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、下記一般式（１）で示され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レジスト材料。

【化１】



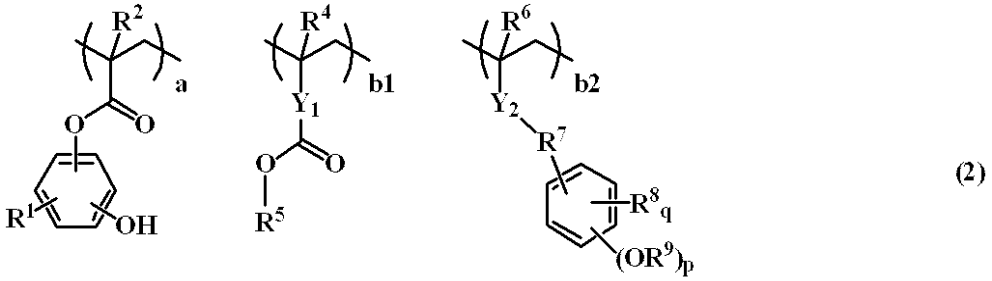
(1)

（式中、R^1は－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－R^3、シアノ基又はニトロ基、R^2は水素原子又はメチル基である。R^3は同一又は異種の炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数２～４のアルケニル基もしくはアルキニル基である。）

〔２〕

下記一般式（１）で示される繰り返し単位ａと、下記一般式（２－１）及び／又は（２－２）で示される酸不安定基を有する繰り返し単位ｂ１及び／又はｂ２が共重合されてなる下記一般式（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樹脂にしていることを特徴とする〔１〕記載のレジスト材料。

【化２】



(1)　(2-1)　(2-2)　(2)

（式中、R^1、R^2は前記と同様である。R^4、R^6は水素原子又はメチル基、R^5、R^9は酸不安定基を表す。R^7は単結合、又は炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R^8は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ｐは１又は２であり、ｑは０～４の整数である。Y_1は単結合、エステル基又はエーテル基又はラクトン環を有する炭素数１～１２の２価の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。Y_2は単結合、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。０＜ａ＜１．０、０≦ｂ１＜１．０、０≦ｂ２＜１．０、０＜ｂ１＋ｂ２＜１．０、０．１≦ａ＋ｂ１＋ｂ２≦１．０の範囲である。）

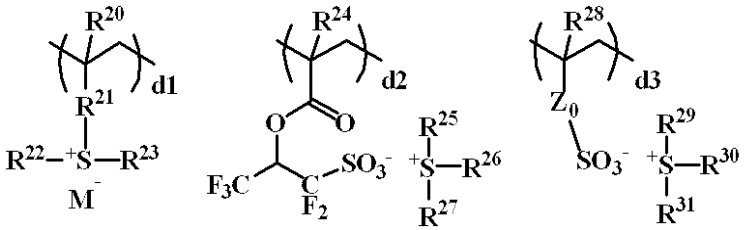
〔３〕

上記一般式（２）中の繰り返し単位ａと、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸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ｂ１及び／又はｂ２に加えて、上記一般式（１）のヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｇ－（Ｇは硫黄原子又はＮＨである）から選ばれる密着性基の繰り返し単位ｃを共重合した（ここで、０＜ｃ≦０．９、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ≦１．０の範囲である）、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〔２〕記載のレジスト材料。

〔４〕

上記繰り返し単位ａ、ｂ１、ｂ２、ｃと、下記一般式（３）で示されるスルホニウム塩ｄ１～ｄ３から選ばれる１つ以上の繰り返し単位を共重合した（ここで、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ＜１．０、０≦ｄ１≦０．５、０≦ｄ２≦０．５、０≦ｄ３≦０．５、０＜ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．５の範囲である）、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〔３〕記載のレジスト材料。

【化３】



(3)

（式中、R^{20}、R^{24}、R^{28}は水素原子又はメチル基、R^{21}は単結合、フェニレン基、－Ｏ－Ｒ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－Y_0－Ｒ－である。Y_0は酸素原子又はＮＨ、Ｒは炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、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_0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、アルケニレン基又はフェニレン基であり、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。）

〔５〕

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト材料であることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のレジスト材料。

〔６〕

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〔５〕記載のレジスト材料。

〔７〕

〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の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。

〔８〕

露光する高エネルギー線が、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、電子ビーム、又は波長３～１５ｎｍの範囲の軟Ｘ線であることを特徴とする〔７〕記載のパターン形成方法。

【００２０】

以上のような本発明のレジスト材料、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ーだけでなく、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】

【００２１】

本発明のレジスト材料は、酸の拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好である。従って、特に超ＬＳＩ製造用あるいはＥＢ描画によるフォトマスクの微細パターン形成材料、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＢあるいはＥＵＶ露光用のパターン形成材料として好適なレジスト材料、特には化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。

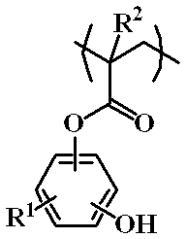
【発明を実施するための形態】

【００２２】

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、下記一般式（１）で示され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レジスト材料であり、特にポジ型レジスト材料として有効である。

【化４】



(1)

（式中、R^1は－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^3、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－R^3、シアノ基又はニトロ基、R^2は水素原子又はメチル基である。R^3は同一又は異種の炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数２～４のアルケニル基もしくはアルキニル基である。）

【００２３】

R^1で示されるのは電子吸引基であるが、ベンゼン環をこれによって置換することによってベンゼン環の電子密度が低下して吸収の波形が変化する。波長２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザーにおいて吸収ウインドウの谷間となるベンゼン環は比較的透明性が高いが、R^1で置換することによって吸収がシフトして透明性が低下する。透明性が低下すると高反射基板での基板反射を抑えることができる。

【００２４】

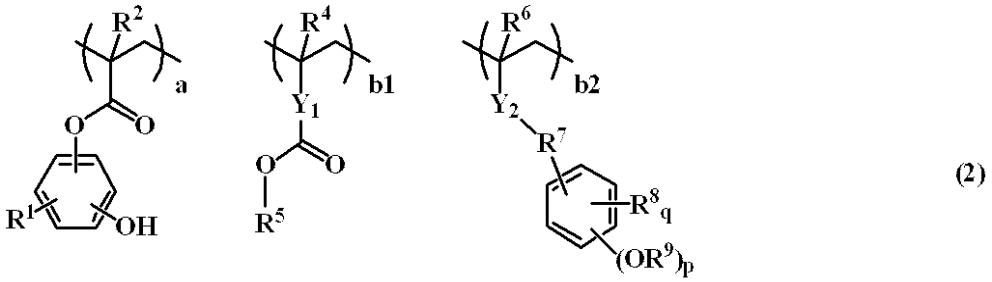
ここで、R^3の炭素数１～４のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、炭素数２～４のアルケニル基もしくはアルキニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、エチニル基、２－プロピニル基、１－プロペニル基、２－ブテニル基、１，３－ブタジエニル基を挙げることができる。

【００２５】

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る。

この場合、特にベース樹脂としては、少なくとも下記一般式（１）で示される繰り返し単位ａと、下記一般式（２－１）及び／又は（２－２）で示される酸不安定基を有する繰り返し単位ｂ１及び／又はｂ２が共重合されてなる下記一般式（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が好ましい。

【化５】



(2)

(1) (2-1) (2-2)

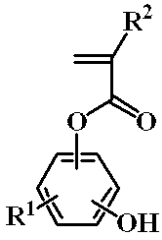
（式中、R^1、R^2は前記と同様である。R^4、R^6は水素原子又はメチル基、R^5、R^9は酸不安定基を表す。R^7は単結合、又は炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R^8は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ｐは１又は２であり、ｑは０～４の整数である。Y_1は単結合、エステル基又はエーテル基又はラクトン環を有する炭素数１～１２の２価の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。Y_2は単結合、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。０＜ａ＜１．０、０≦ｂ１＜１．０、０≦ｂ２＜１．０、０＜ｂ１＋ｂ２＜１．０、０．１≦ａ＋ｂ１＋ｂ２≦１．０、好ましくは０．４≦ａ＋ｂ１＋ｂ２≦１．０、更に好ましくは０．５≦ａ＋ｂ１＋ｂ２≦１．０の

範囲である。）

【００２６】

一般式（１）に示される繰り返し単位ａを得るためのモノマーＭａは、具体的には下記に例示することができる。

【化６】



Ma

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は前述の通り。）

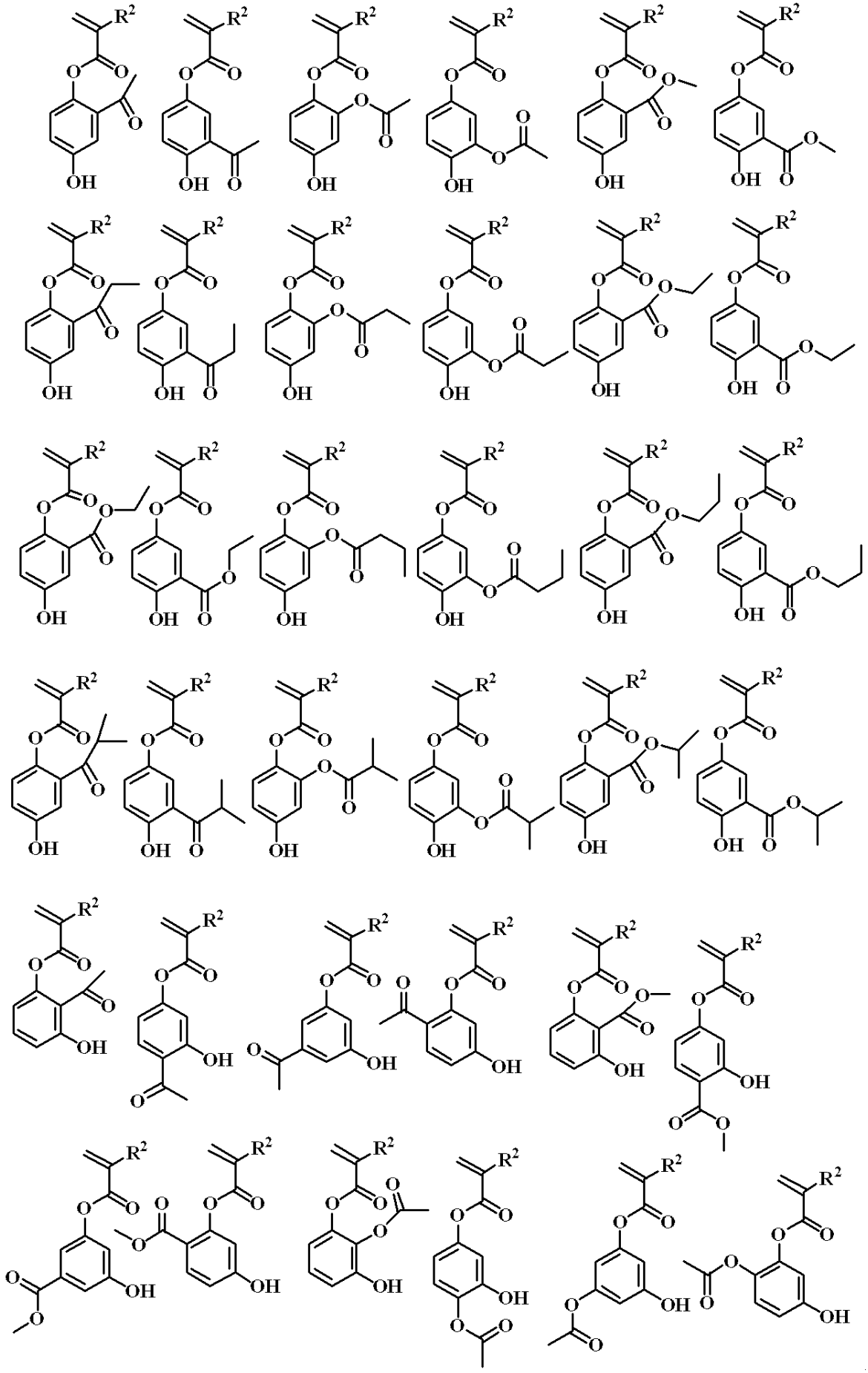
【００２７】

このモノマーはアシル化、アシロキシ化、アルコキシカルボニル化したハイドロキノン、レゾルシノール、カテコールのヒドロキシ基の１つをメタクリレートエステルにすることによって合成することができる。

【００２８】

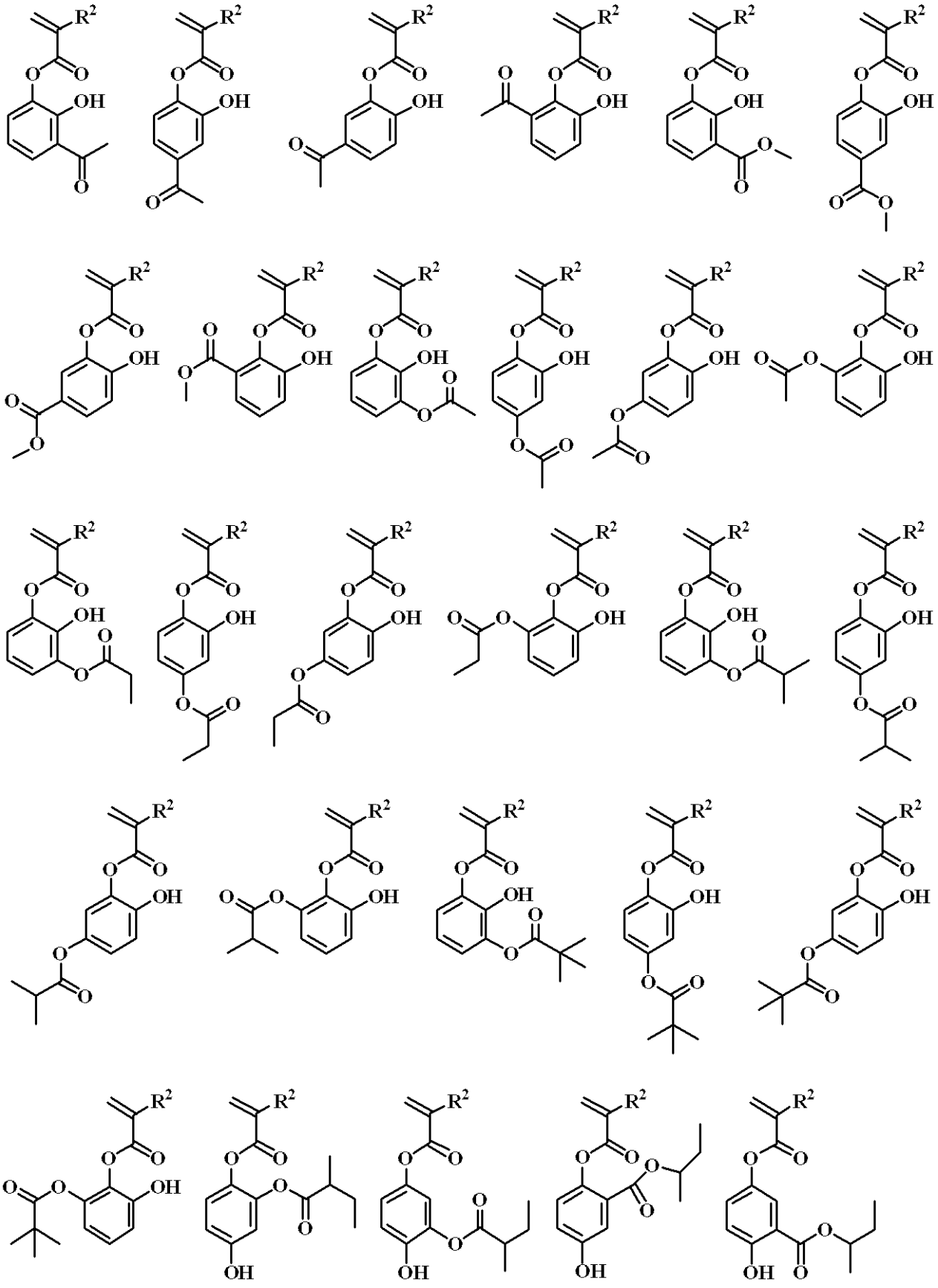
上記繰り返し単位ａを得るためのモノマーＭａとしては、具体的には下記に例示することができる。

【化７】



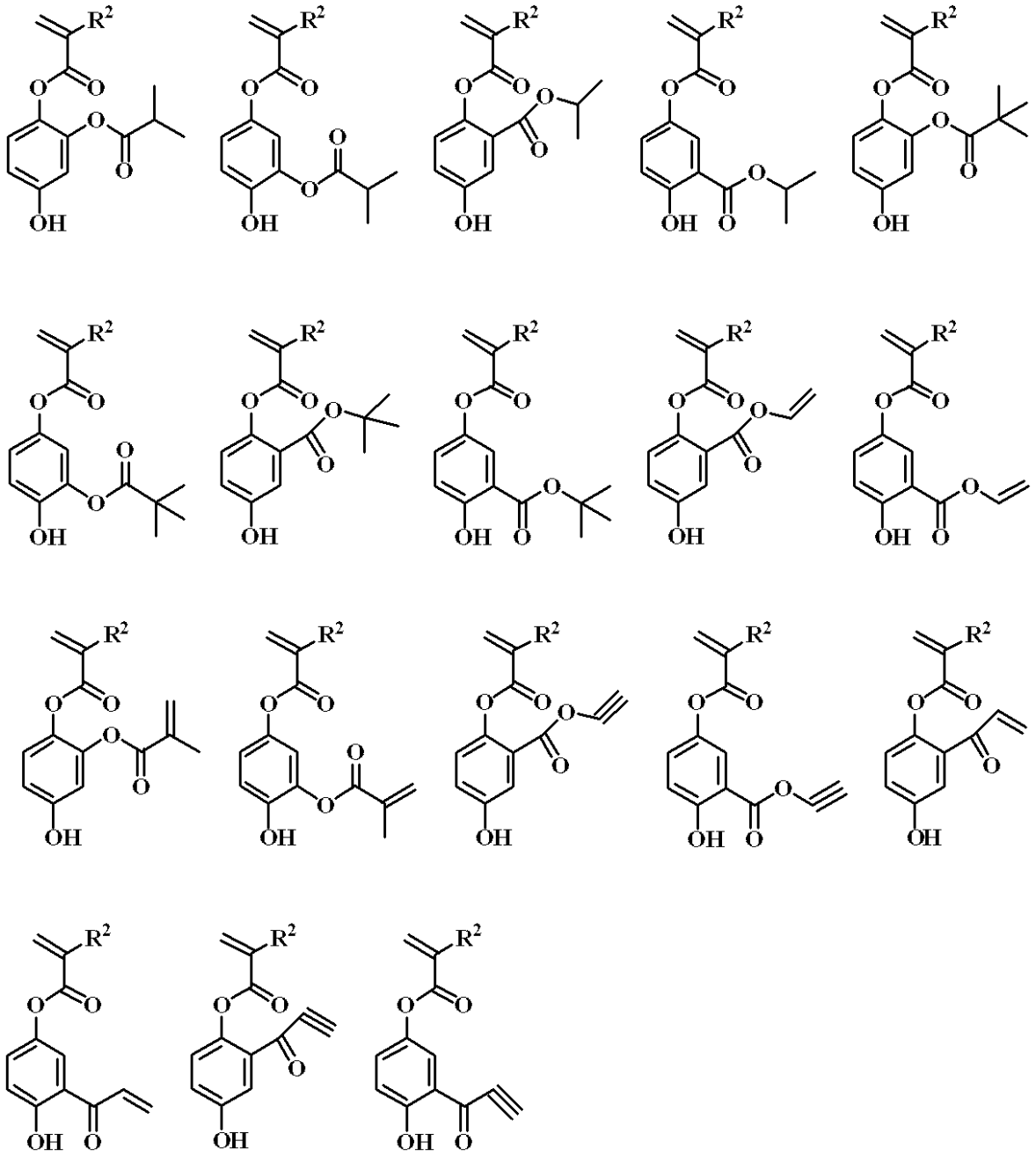
【００２９】

【化８】



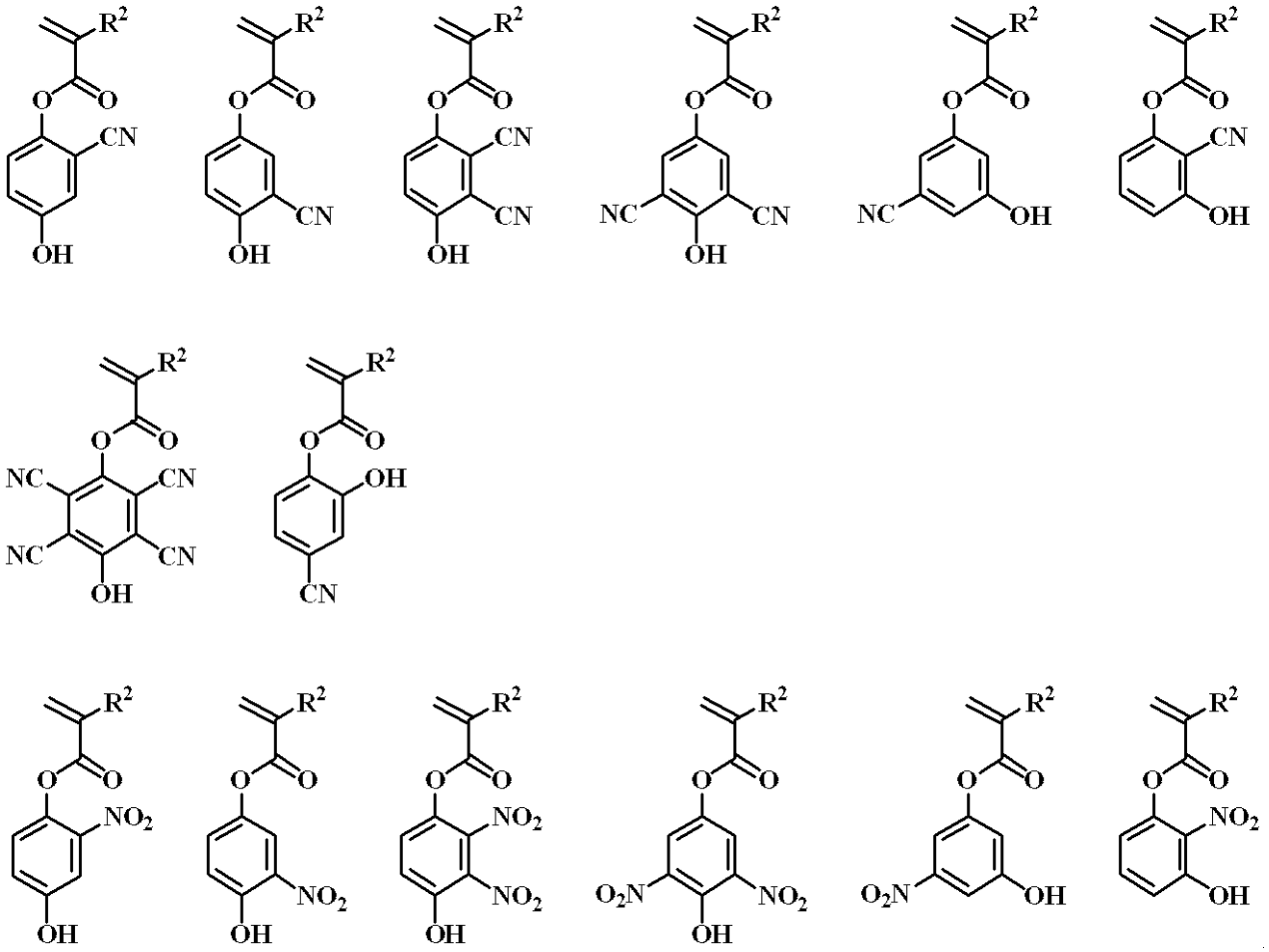
【００３０】

【化９】



【００３１】

【化１０】



（式中、Ｒ^{2}は前述の通り。）

【００３２】

本発明のレジスト材料中の繰り返し単位ａとしては、アシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基と、フェノール性水酸基の両方を１分子内に１つずつ有するメタクリレートである。アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基が無いヒドロキシフェニルメタクリレートよりもアルカリ溶解速度が低いために現像後のパターンの膜減りやパターンの崩れを低減させることができるだけでなく、アシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基によりＥＵＶ光の吸収が増大することによって、ＥＵＶあるいはＥＢ露光においても高い増感効果を発揮し、感度を向上させることが可能である。アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基はフェニル基に１つ導入することが最も好ましい。

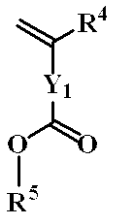
【００３３】

アシル基で置換されたヒドロキシスチレンは特許第４８７１６９３号公報に記載されており、アルコキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレンは特開２００９－１０９５９５号公報中の段落［０２０８］に例示されている。ヒドロキシスチレン共重合体はヒドロキシフェニルメタクリレート共重合体よりも増感効果が低く、酸拡散を抑える効果も低い。アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基で置換されたヒドロキシフェニルメタクリレートを共重合することによって高感度でアルカリ現像後における膜減りが少なく、現像中の膨潤によるパターンの崩壊を抑えることができるのである。

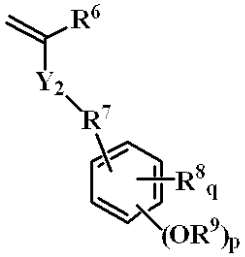
【００３４】

一般式（２）中の酸不安定基を有する繰り返し単位ｂ１、ｂ２を得るためのモノマーＭｂ１、Ｍｂ２は、具体的には下記に例示することができる。

【化１１】



Mb1



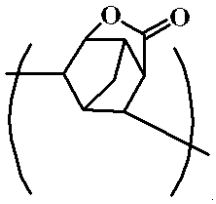
Mb2

（式中、R^4～R^9、Y_1、Y_2、ｐ、ｑは前述の通り。）

【００３５】

この場合、Y_1のラクトン環を有する炭素数１～１２の２価の連結基としては、下記のものを例示することができる。

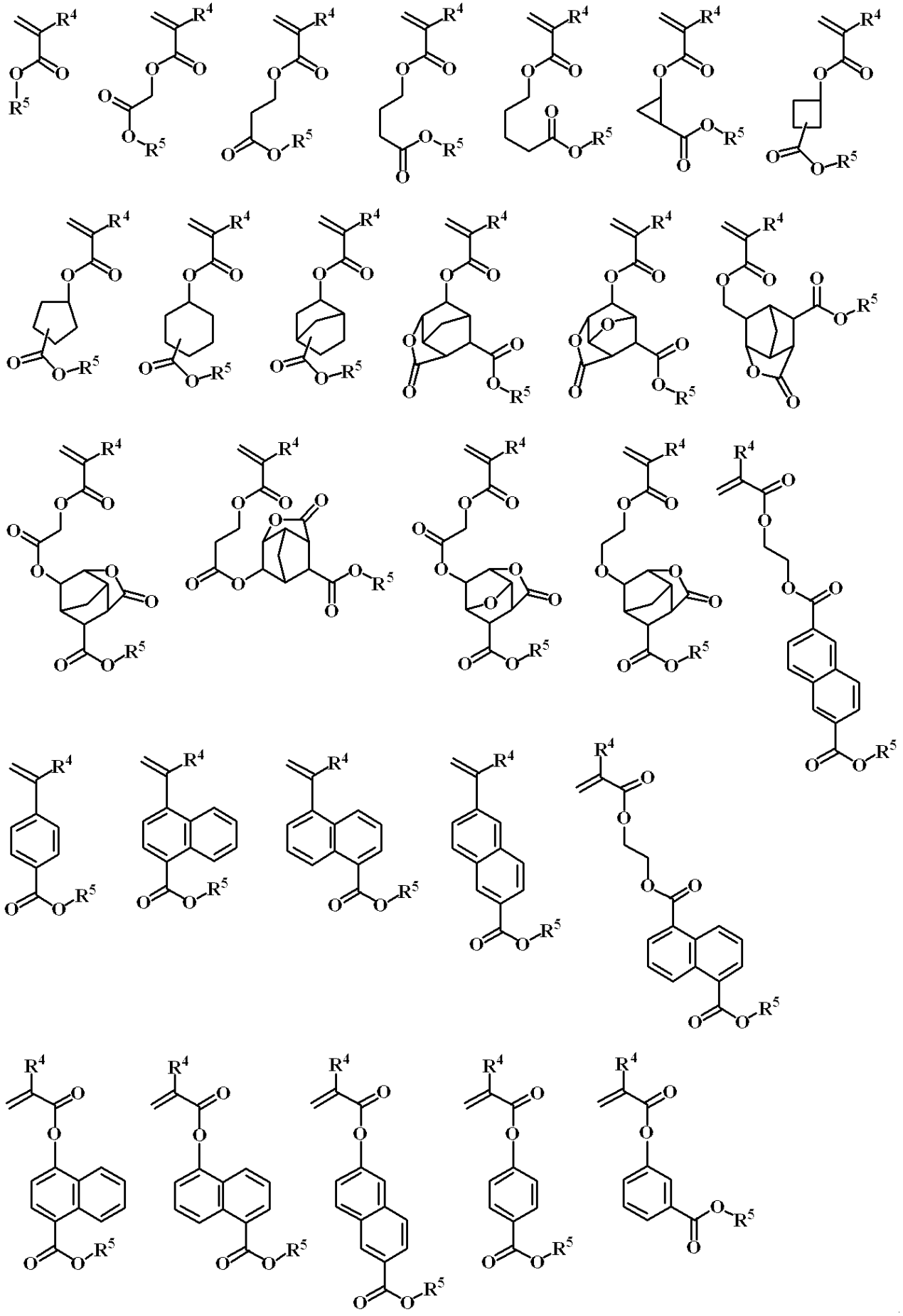
【化１２】



【００３６】

繰り返し単位ｂ１を得るためのモノマーＭｂ１としては、具体的には下記に例示される。

【化１３】

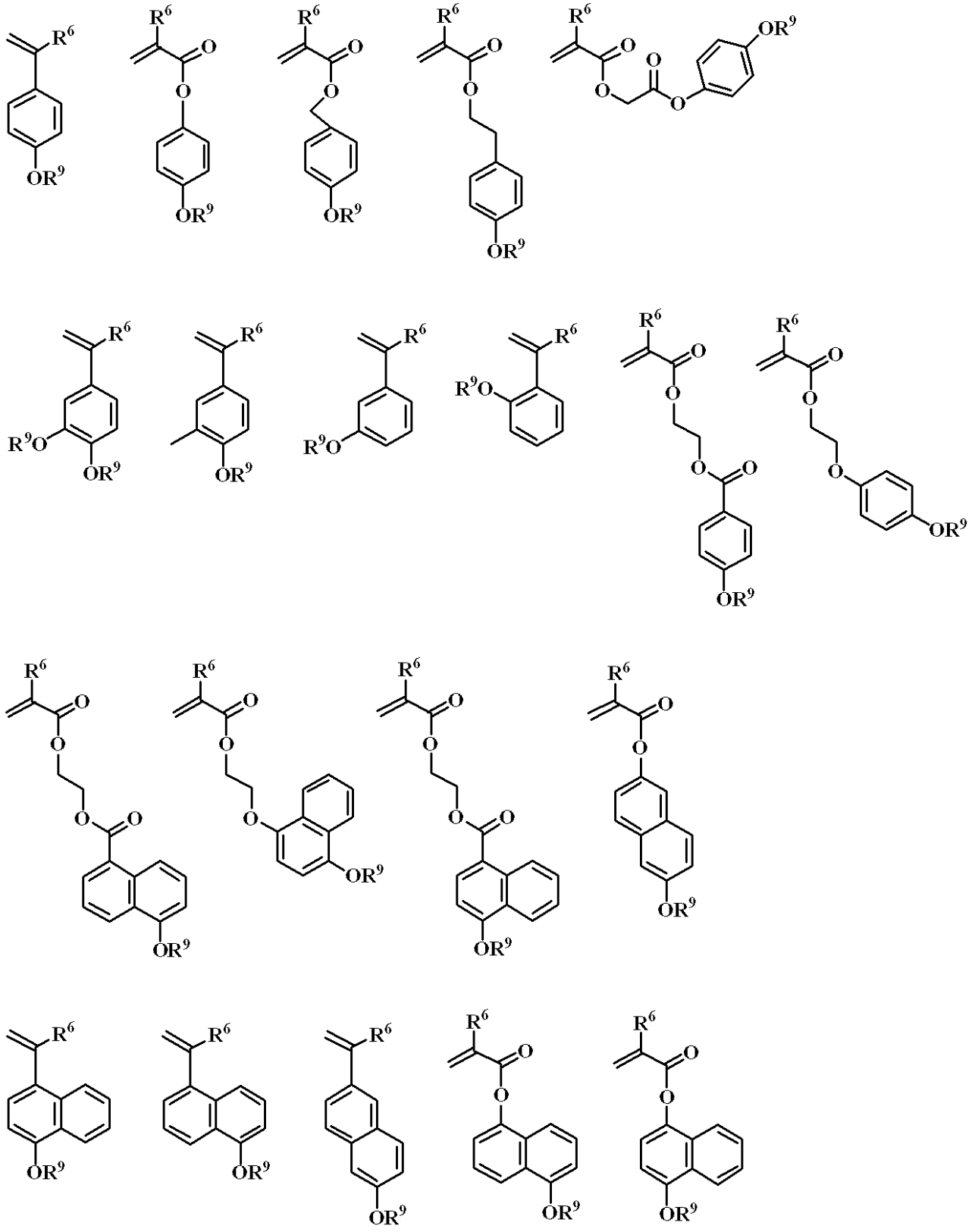


（式中、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}は前述の通り。）

【００３７】

繰り返し単位ｂ２を得るためのモノマーＭｂ２としては、具体的には下記に例示される。

【化１４】



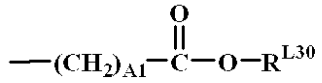
（式中、R^6、R^9は前述の通り。）

【００３８】

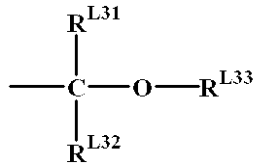
酸不安定基（一般式（２）中のR^5、R^9の酸不安定基）は、種々選定されるが、同一で

も異なっていてもよく、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。

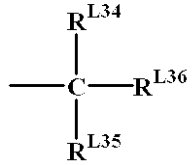
【化１５】



(A-1)



(A-2)



(A-3)

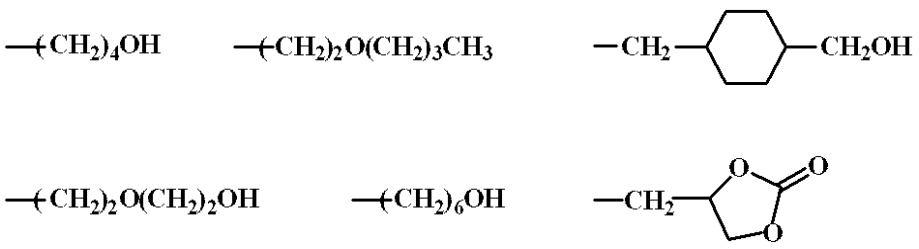
【００３９】

式（Ａ－１）において、R^{L30}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－オキソオキサン－４－イル基、５－メチル－２－オキソオキソラン－５－イル基等が挙げられる。Ａ１は０～６の整数である。

【００４０】

式（Ａ－２）において、R^{L31}、R^{L32}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^{L33}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、分岐状又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、オキソ基、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。

【化１６】



【００４１】

R^{L31}とR^{L32}、R^{L31}とR^{L33}、R^{L32}とR^{L33}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環の形成に関与するR^{L31}、R^{L32}、R^{L33}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。

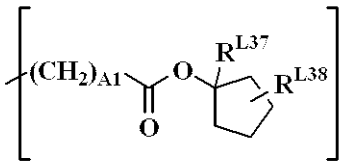
【００４２】

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。

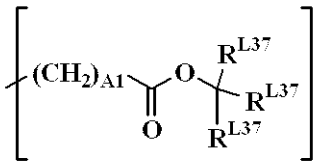
【００４３】

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もできる。

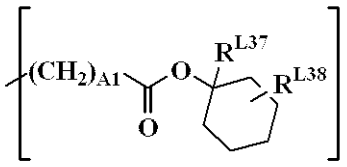
【化１７】



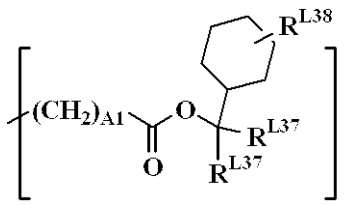
(A-1)-1



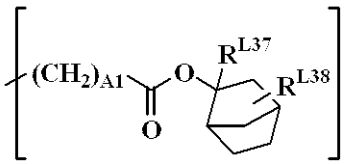
(A-1)-2



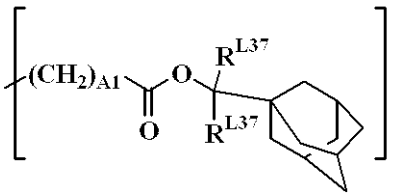
(A-1)-3



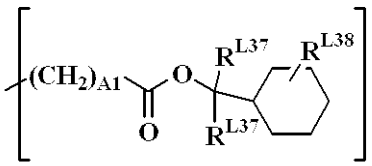
(A-1)-4



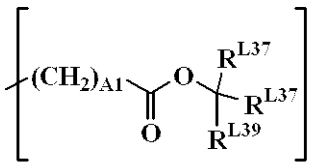
(A-1)-5



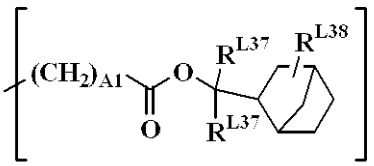
(A-1)-6



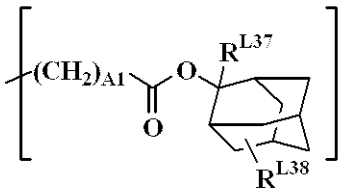
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



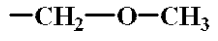
(A-1)-10

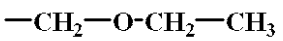
【００４４】

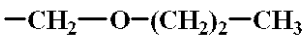
ここで、R^{L37}は互いに同一又は異種の炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数６～２０のアリール基、R^{L38}は水素原子、又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。

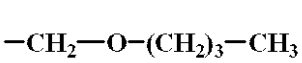
また、R^{L39}は互いに同一又は異種の炭素数２～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアル

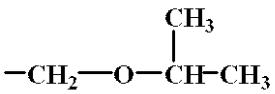
キル基、又は炭素数６～２０のアリール基である。
Ａ１は前述の通りである。
【００４５】
上記式（Ａ－２）で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式（Ａ－２）－１～（Ａ－２）－６９のものを例示することができる。
【化１８】

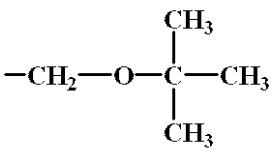

(A-2)-1

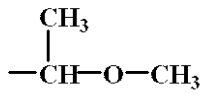

(A-2)-2

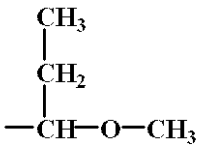

(A-2)-3

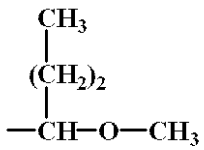

(A-2)-4

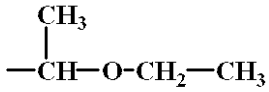

(A-2)-5

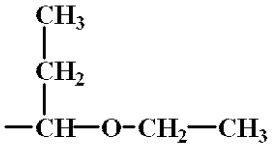

(A-2)-6

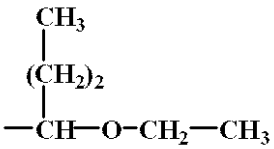

(A-2)-7

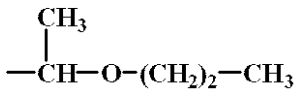

(A-2)-8

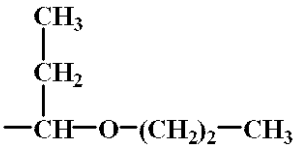

(A-2)-9

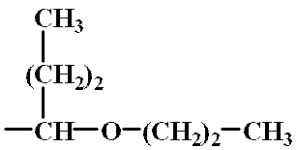

(A-2)-10


(A-2)-11


(A-2)-12

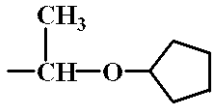

(A-2)-13


(A-2)-14

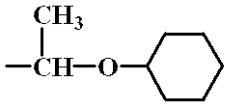

(A-2)-15

【００４６】

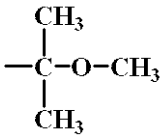
【化１９】



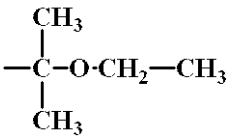
(A-2)-16



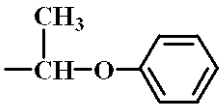
(A-2)-17



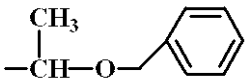
(A-2)-18



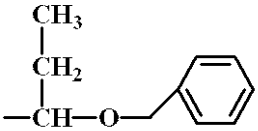
(A-2)-19



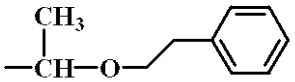
(A-2)-20



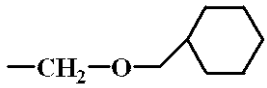
(A-2)-21



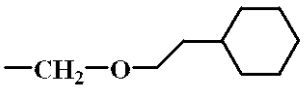
(A-2)-22



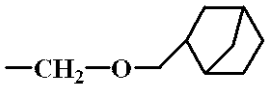
(A-2)-23



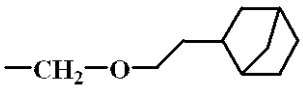
(A-2)-24



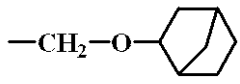
(A-2)-25



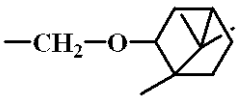
(A-2)-26



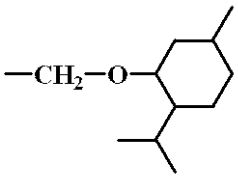
(A-2)-27



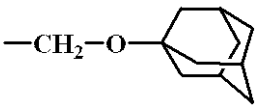
(A-2)-28



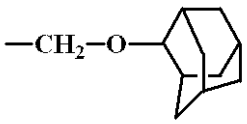
(A-2)-29



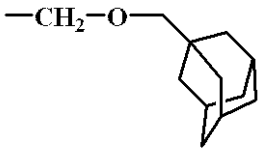
(A-2)-30



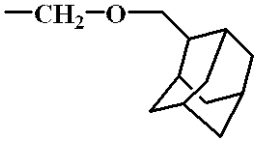
(A-2)-31



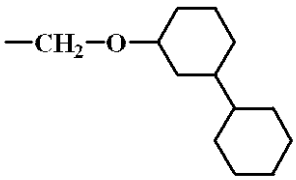
(A-2)-32



(A-2)-33



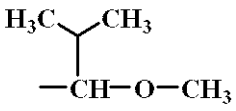
(A-2)-34



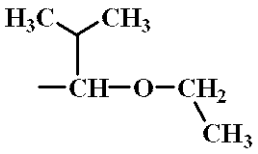
(A-2)-35

【００４７】

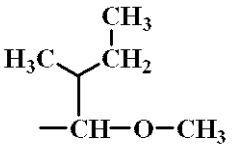
【化２０】



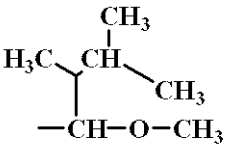
(A-2)-36



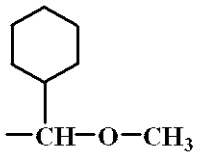
(A-2)-37



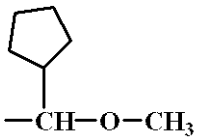
(A-2)-38



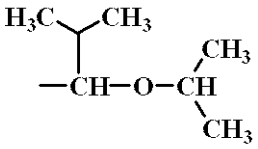
(A-2)-39



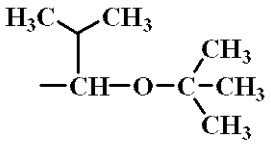
(A-2)-40



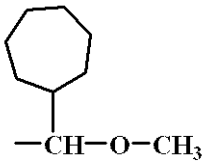
(A-2)-41



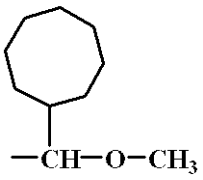
(A-2)-42



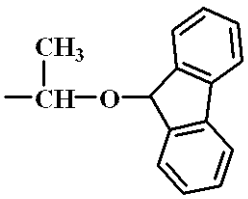
(A-2)-43



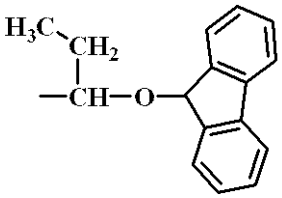
(A-2)-44



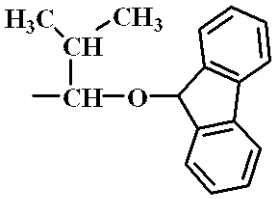
(A-2)-45



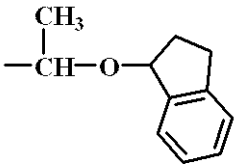
(A-2)-46



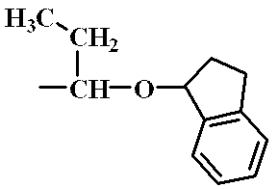
(A-2)-47



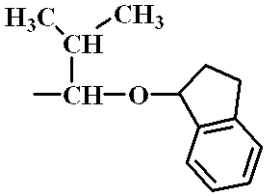
(A-2)-48



(A-2)-49



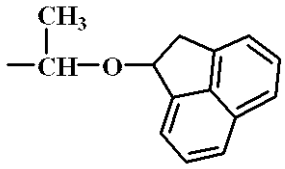
(A-2)-50



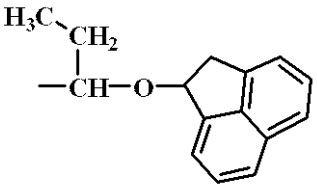
(A-2)-51

【００４８】

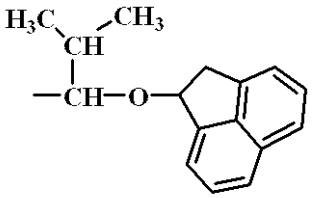
【化２１】



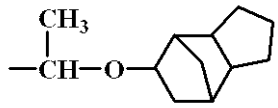
(A-2)-52



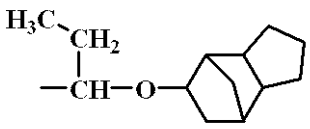
(A-2)-53



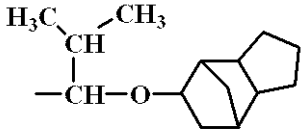
(A-2)-54



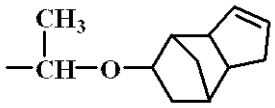
(A-2)-55



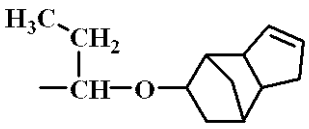
(A-2)-56



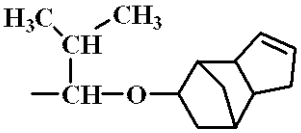
(A-2)-57



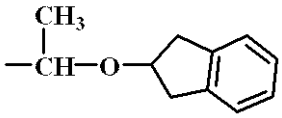
(A-2)-58



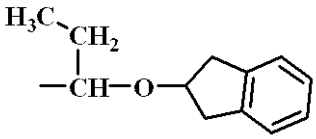
(A-2)-59



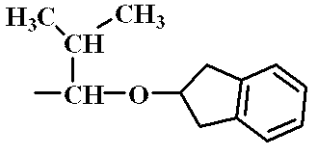
(A-2)-60



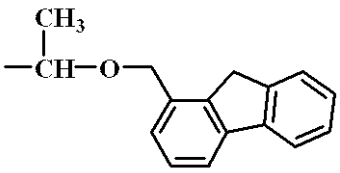
(A-2)-61



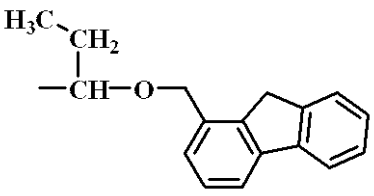
(A-2)-62



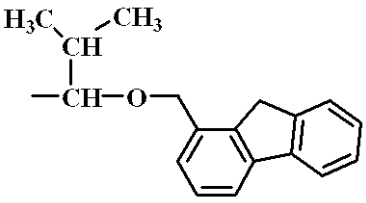
(A-2)-63



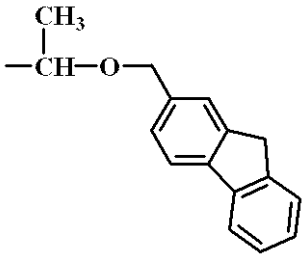
(A-2)-64



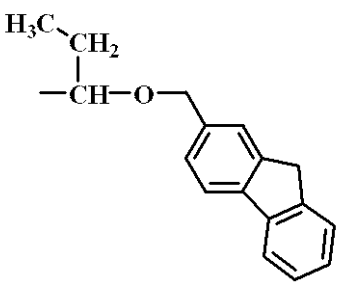
(A-2)-65



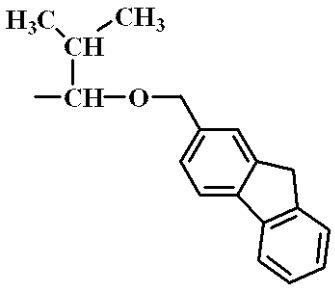
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



(A-2)-69

【００４９】

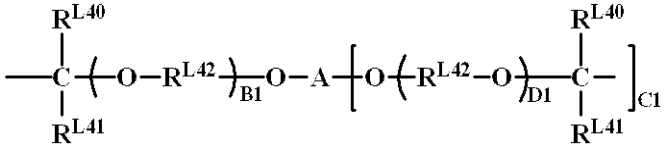
上記式（Ａ－２）で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフ

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－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。

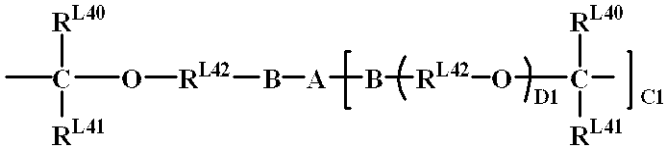
【００５０】

また、下記一般式（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。

【化２２】



(A-2a)



(A-2b)

【００５１】

式中、R^{L40}、R^{L41}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^{L40}とR^{L41}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^{L40}、R^{L41}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^{L42}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、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Ｂは－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－Ｏ－又は－ＮＨＣＯＮＨ－を示す。

【００５２】

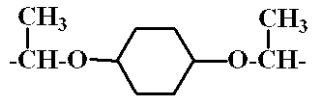
この場合、好ましくは、Ａは２～４価の炭素数１～２０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数６～３０のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、Ｃ１は好ましくは１～３の整数である。

【００５３】

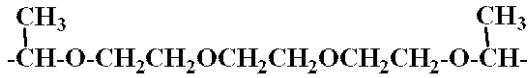
一般式（Ａ－２ａ）、（Ａ－２ｂ）で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式（Ａ－２）－７０～（Ａ－２）－７７のものが挙げられる。

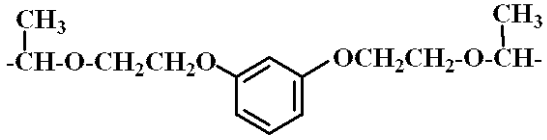
【化２３】

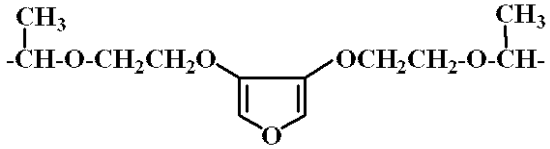
(A-2)-70

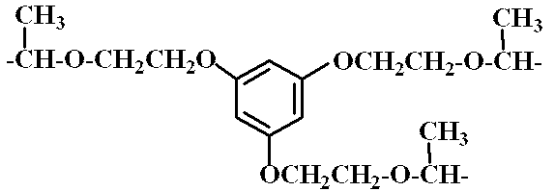

(A-2)-71

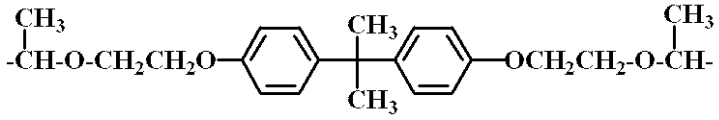
(A-2)-72


(A-2)-73


(A-2)-74


(A-2)-75


(A-2)-76


(A-2)-77

【００５４】

次に、式（Ａ－３）においてＲ^{L34}、Ｒ^{L35}、Ｒ^{L36}は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の１価炭化水素基であり、又は炭素数２～２０の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基であり、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^{L34}とＲ^{L35}、Ｒ^{L34}とＲ^{L36}、Ｒ^{L35}とＲ^{L36}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。

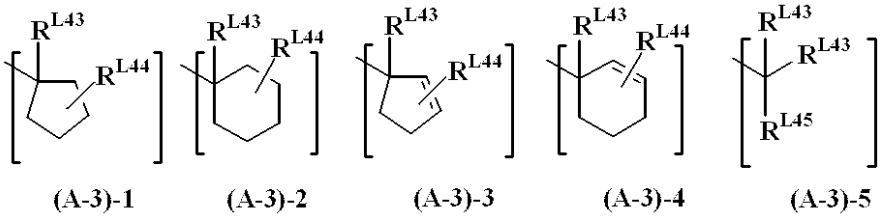
【００５５】

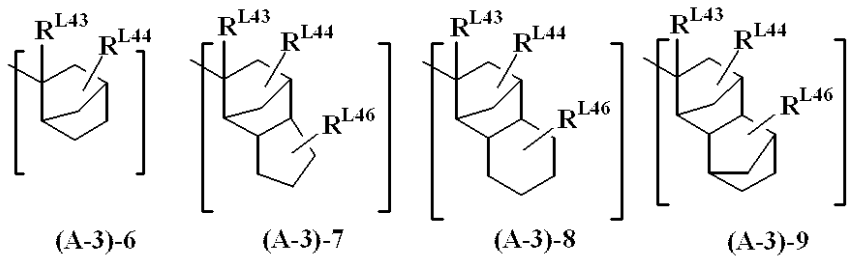
式（Ａ－３）に示される三級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、トリエチルカルビル基、１－エチルノルボニル基、１－メチルシクロヘキシル基、１－エチルシクロペンチル基、２－（２－メチル）アダマンチル基、２－（２－エチル）アダマンチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等を挙げることができる。

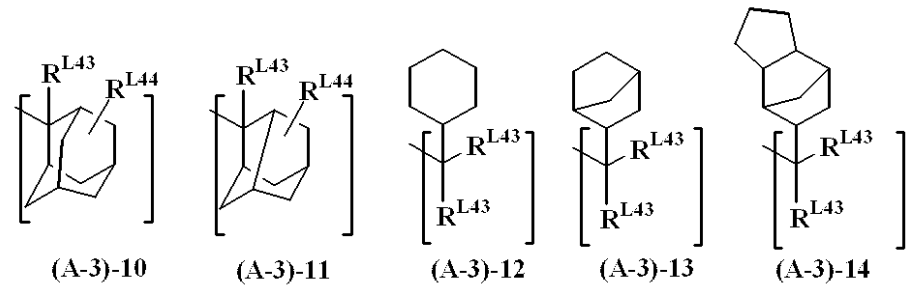
【００５６】

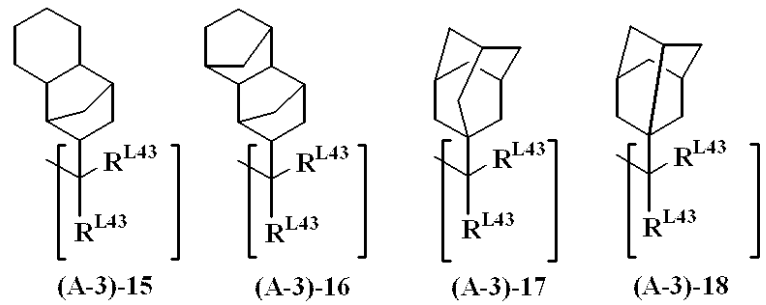
また、三級アルキル基としては、下記に示す式（Ａ－３）－１～（Ａ－３）－１８を具体的に挙げることもできる。

【化２４】









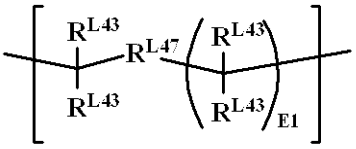
【００５７】

式（Ａ－３）－１～（Ａ－３）－１８中、R^{L43}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ール基を示す。R^{L44}、R^{L46}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^{L45}は炭素数６～２０のフェニル基等のアリール基を示す。

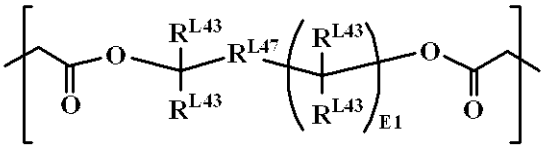
【００５８】

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^{L47}を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。

【化２５】



(A-3)-19



(A-3)-20

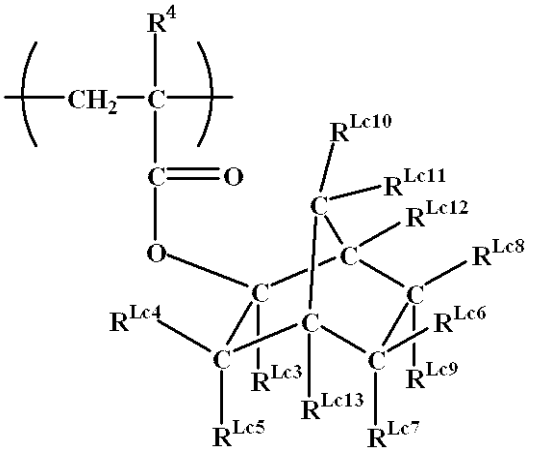
【００５９】

式（Ａ－３）－１９、（Ａ－３）－２０中、R^{L43}は前述と同様、R^{L47}は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は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。

【００６０】

特に式（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２６】



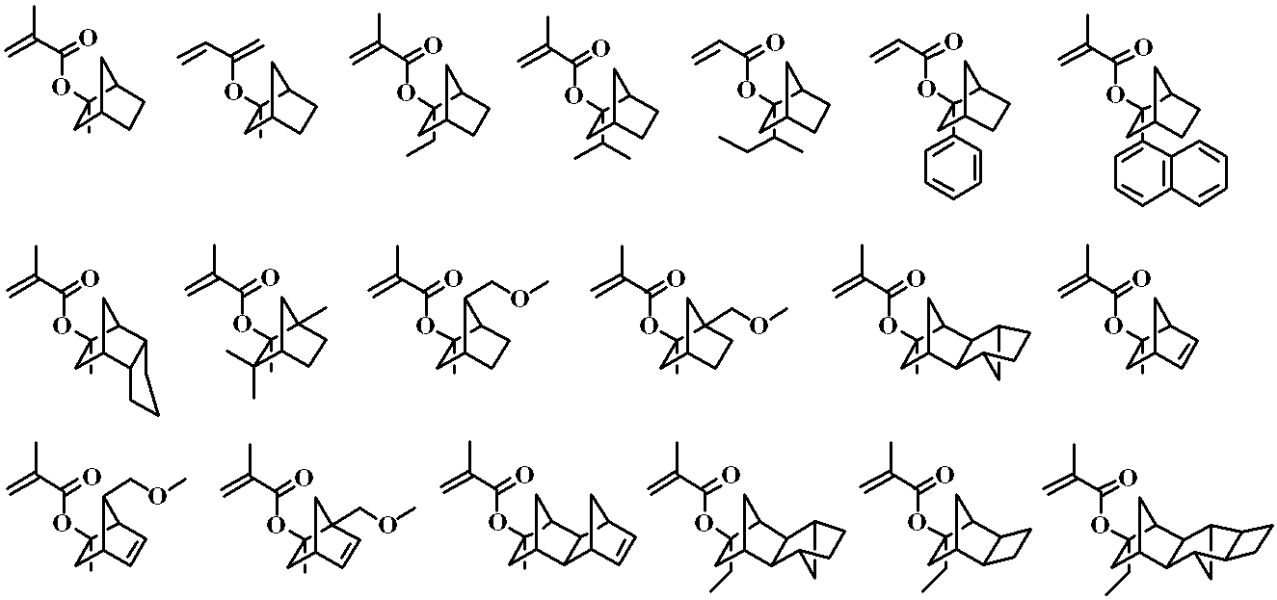
(A-3)-21

（式中、R^{4}は水素原子又はメチル基、R^{Lc3}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^{Lc4}～R^{Lc9}及びR^{Lc12}、R^{Lc13}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^{Lc10}、R^{Lc11}は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す。R^{Lc4}とR^{Lc5}、R^{Lc6}とR^{Lc8}、R^{Lc6}とR^{Lc9}、R^{Lc7}とR^{Lc9}、R^{Lc7}とR^{Lc13}、R^{Lc8}とR^{Lc12}、R^{Lc10}とR^{Lc11}又はR^{Lc11}とR^{Lc12}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^{Lc4}とR^{Lc13}、R^{Lc10}とR^{Lc13}又はR^{Lc6}とR^{Lc8}は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。）

【００６１】

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。

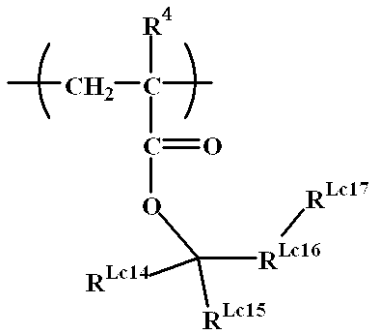
【化２７】



【００６２】

更に、式（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基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する（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。

【化２８】



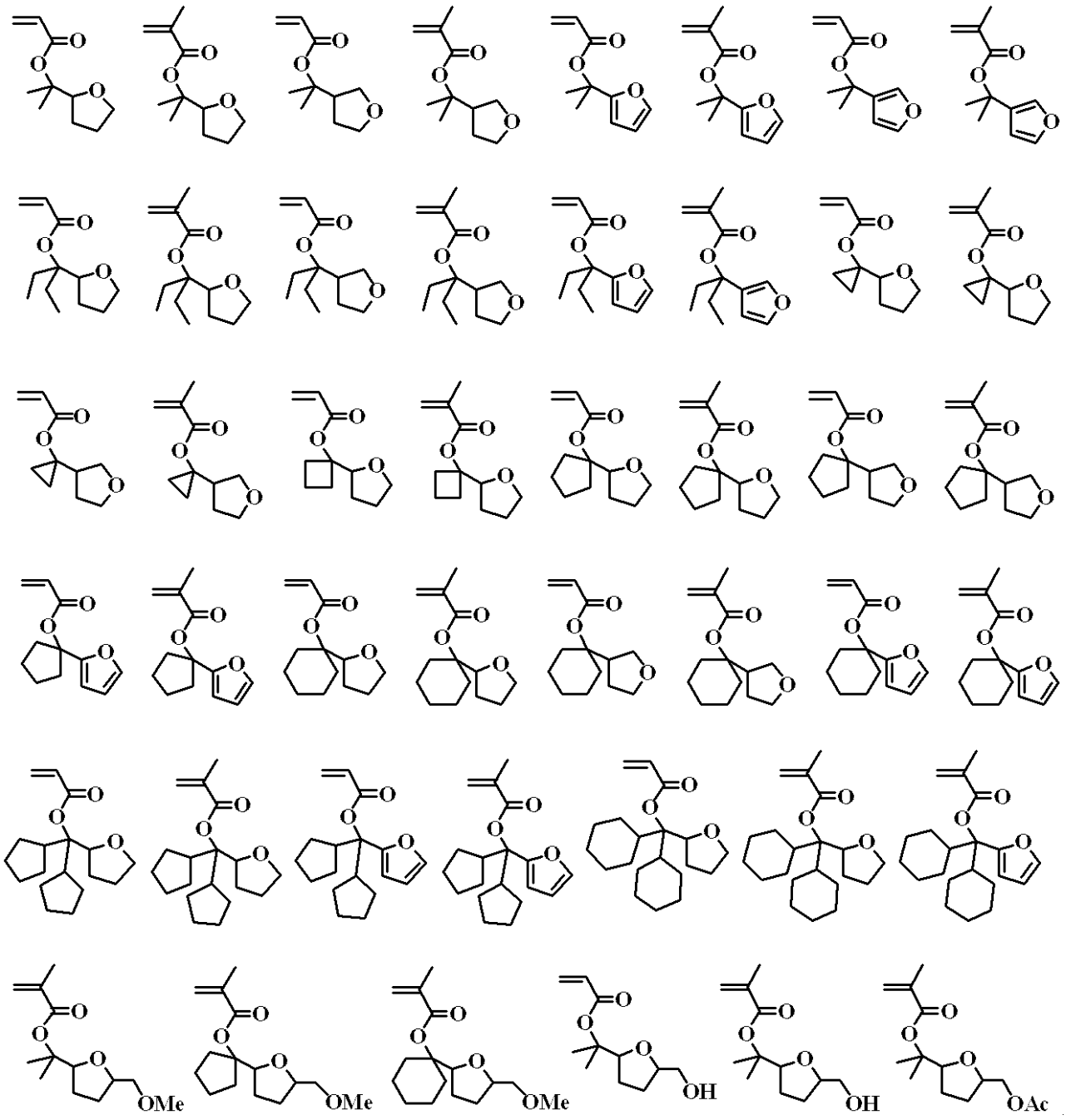
(A-3)-22

（式中、R^4は前述の通りである。R^{Lc14}、R^{Lc15}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。R^{Lc14}、R^{Lc15}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^{Lc16}はフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基から選ばれる２価の基を示す。R^{Lc17}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。）

【００６３】

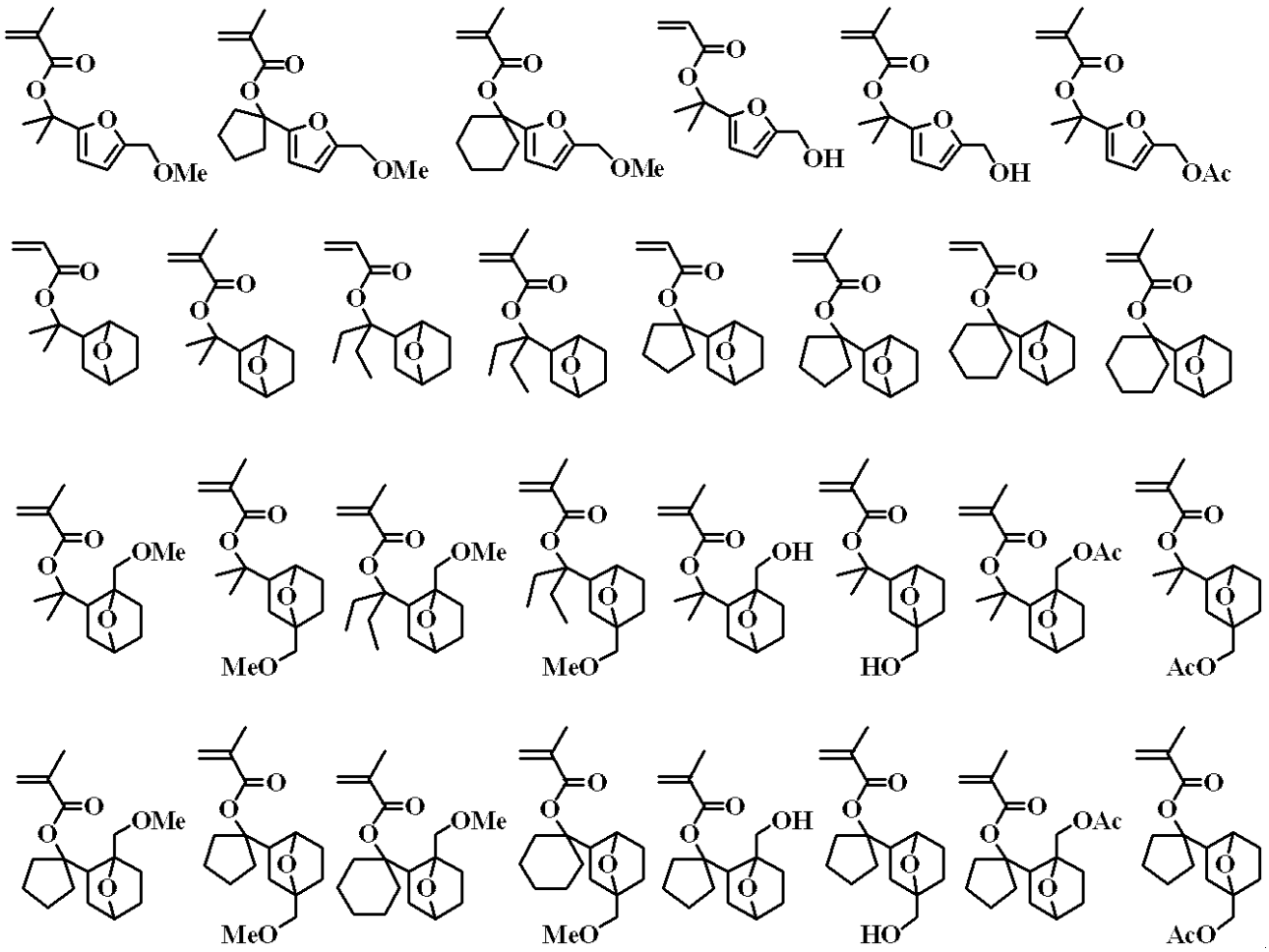
フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基で置換された繰り返し単位を得るためのモノマーは下記に例示される。なお、Ａｃはアセチル基、Ｍｅはメチル基を示す。

【化２９】



【００６４】

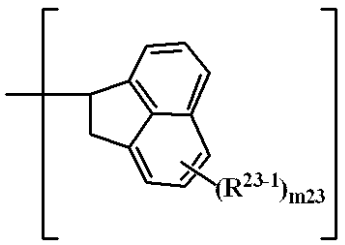
【化３０】



【００６５】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２３で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化３１】



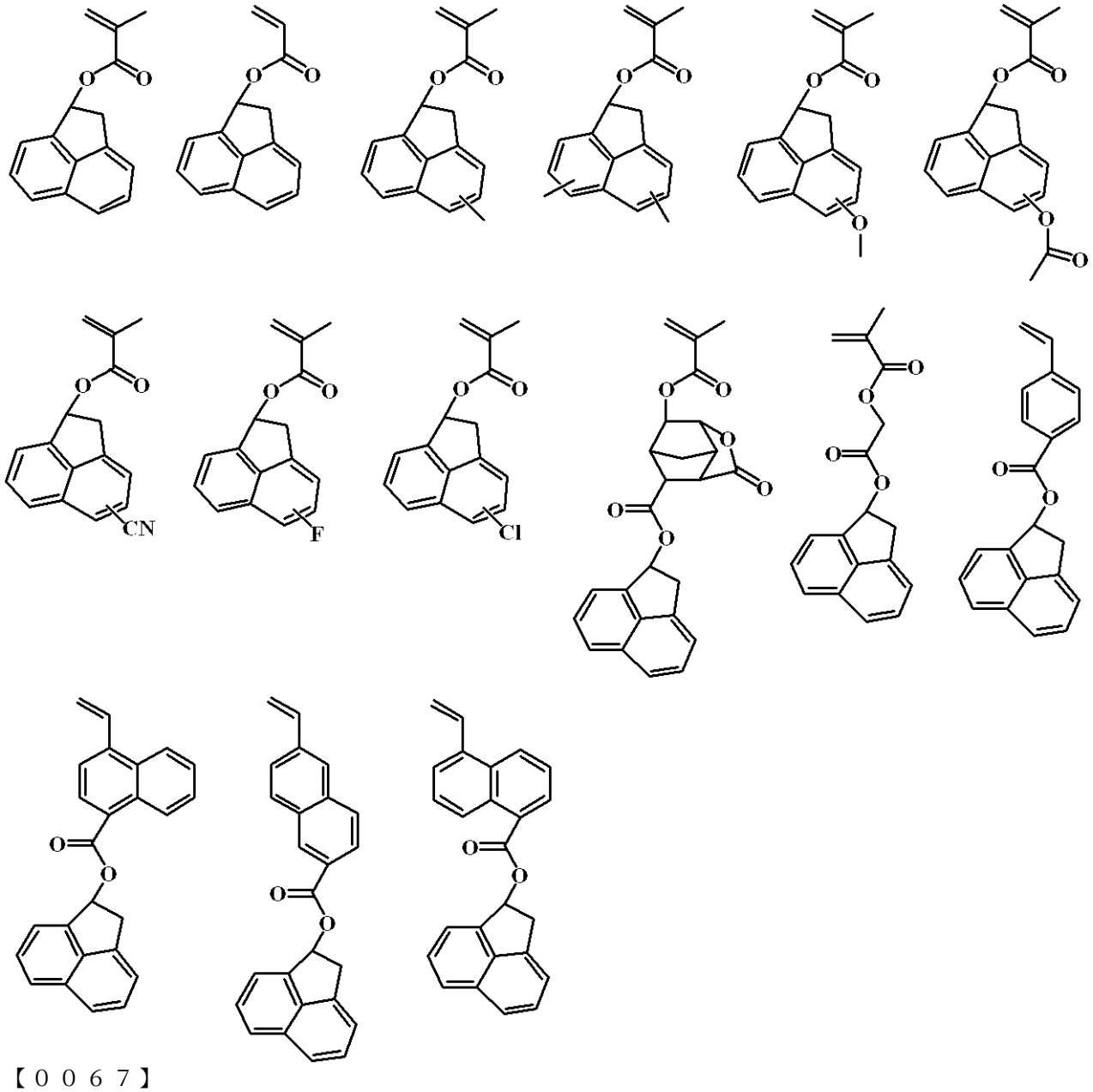
(A-3)-23

（式中、R^{23-1}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、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、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。ｍ２３は１～４の整数である。）

【００６６】

式（Ａ－３）－２３で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

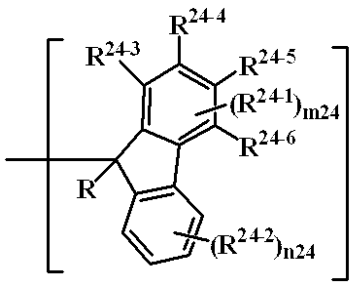
【化３２】



【００６７】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２４で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化３３】



(A-3)-24

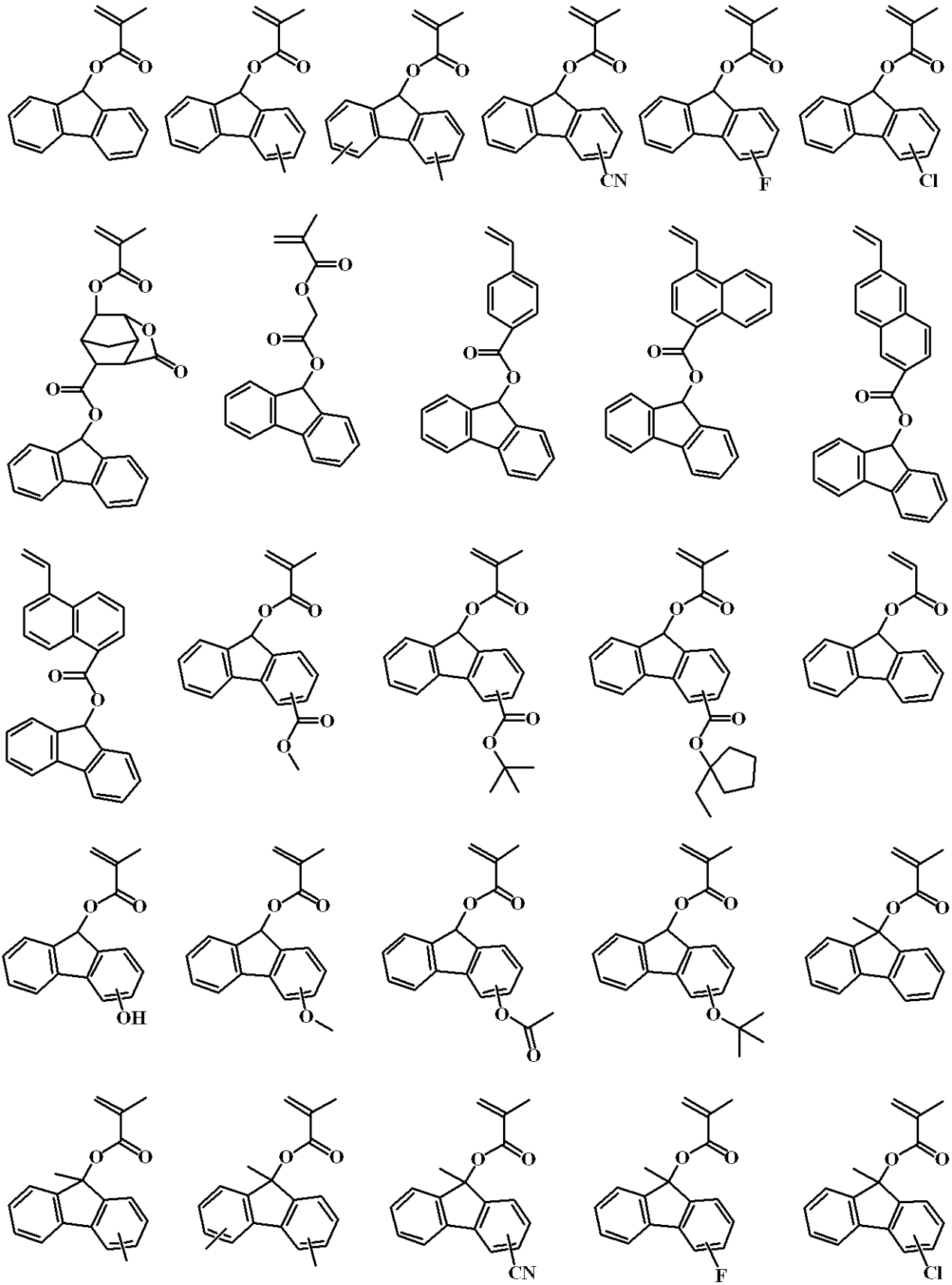
（式中、R^{24-1}、R^{24-2}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Ｒは水素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を有していてもよい炭素数１～１２の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数２～１２のアルケ

ニル基、炭素数２～１２のアルキニル基、又は炭素数６～１０のアリール基である。R^{24-3}、R^{24-4}、R^{24-5}、R^{24-6}は水素原子、あるいはR^{24-3}とR^{24-4}、R^{24-4}とR^{24-5}、R^{24-5}とR^{24-6}が結合してベンゼン環を形成してもよい。ｍ２４、ｎ２４は１～４の整数である。）

【００６８】

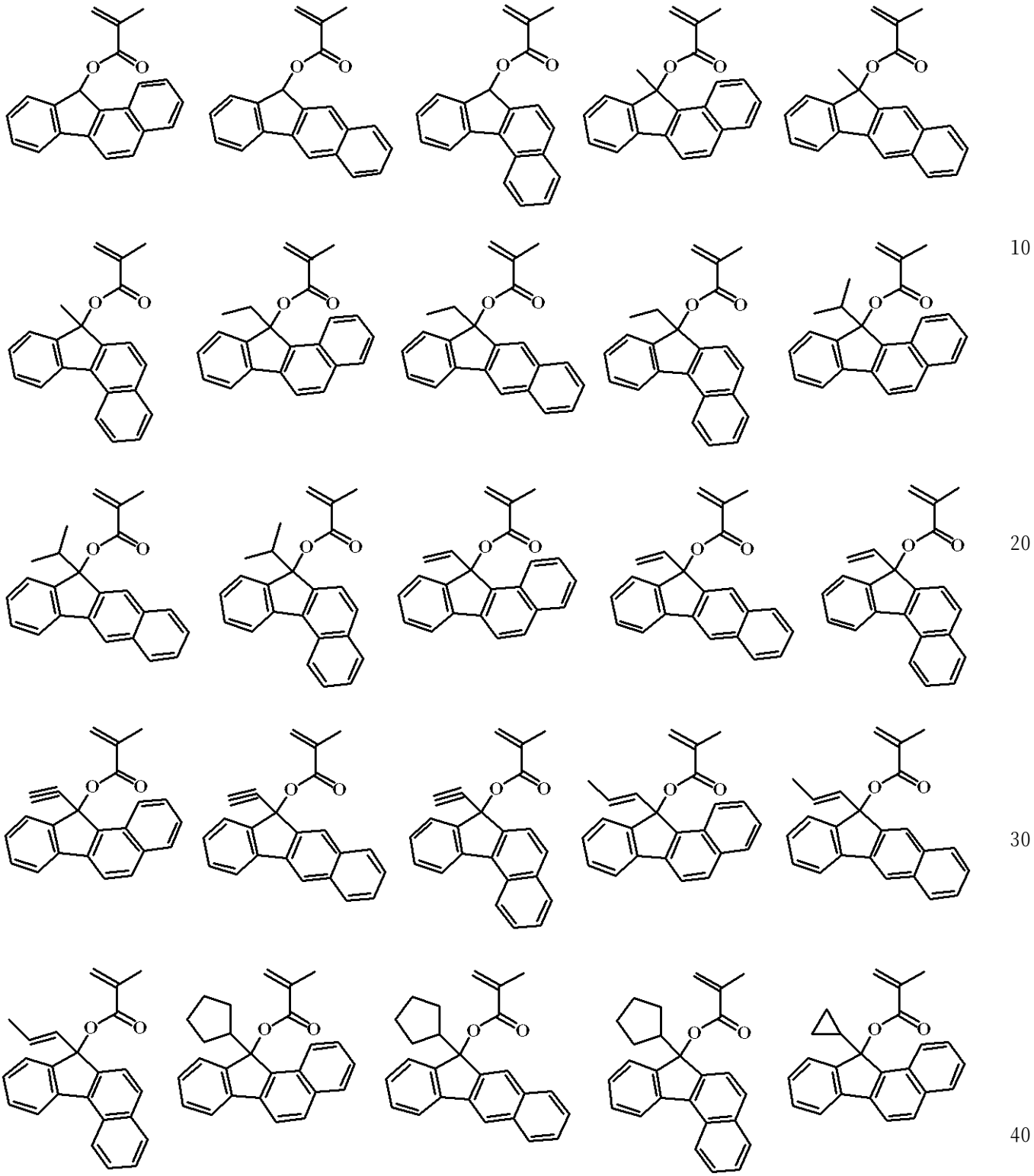
式（Ａ－３）－２４で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化３４】



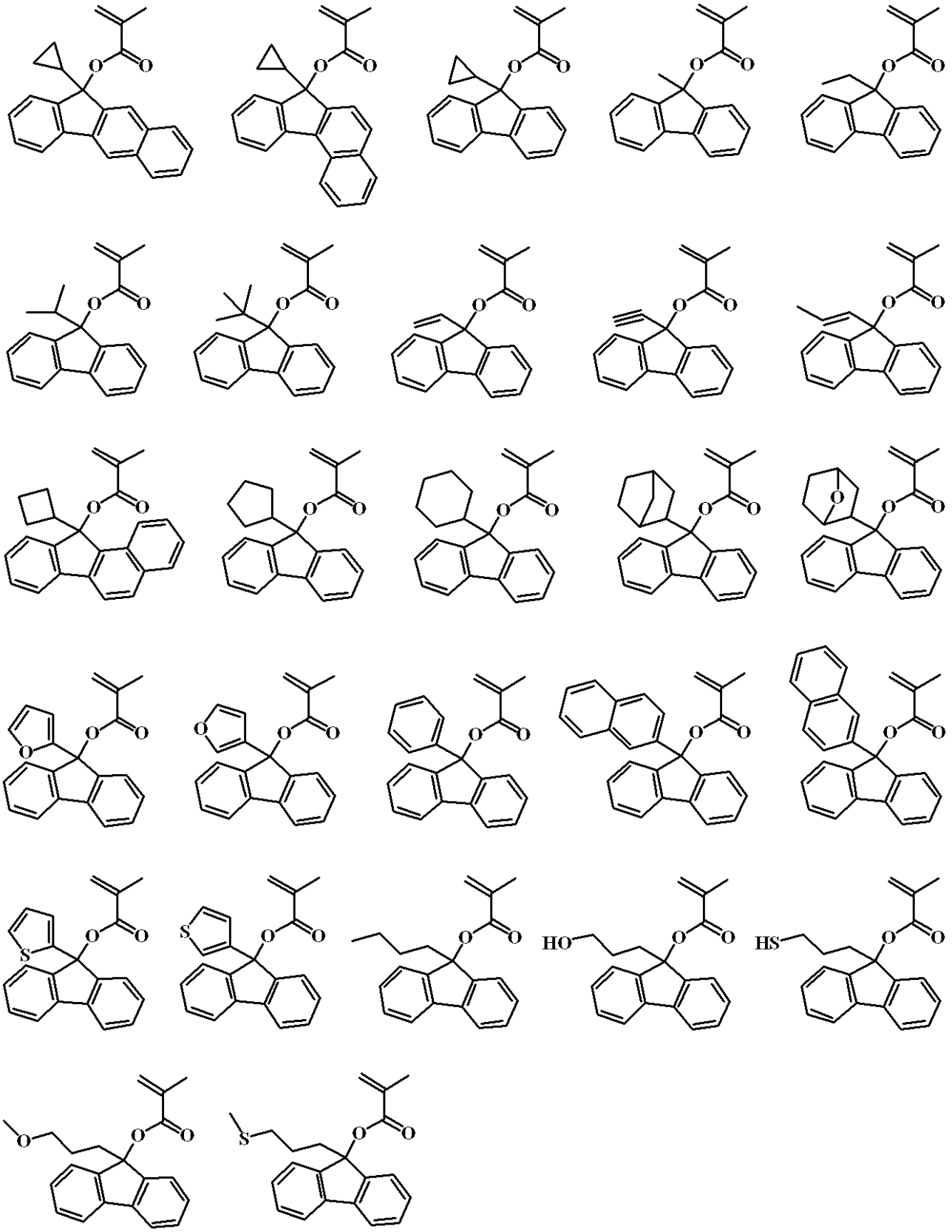
【００６９】

【化３５】



【００７０】

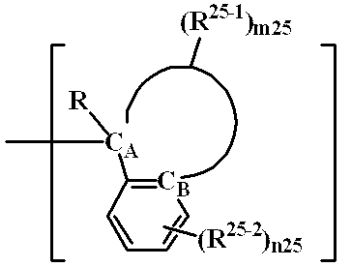
【化３６】



【００７１】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２５で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化３７】



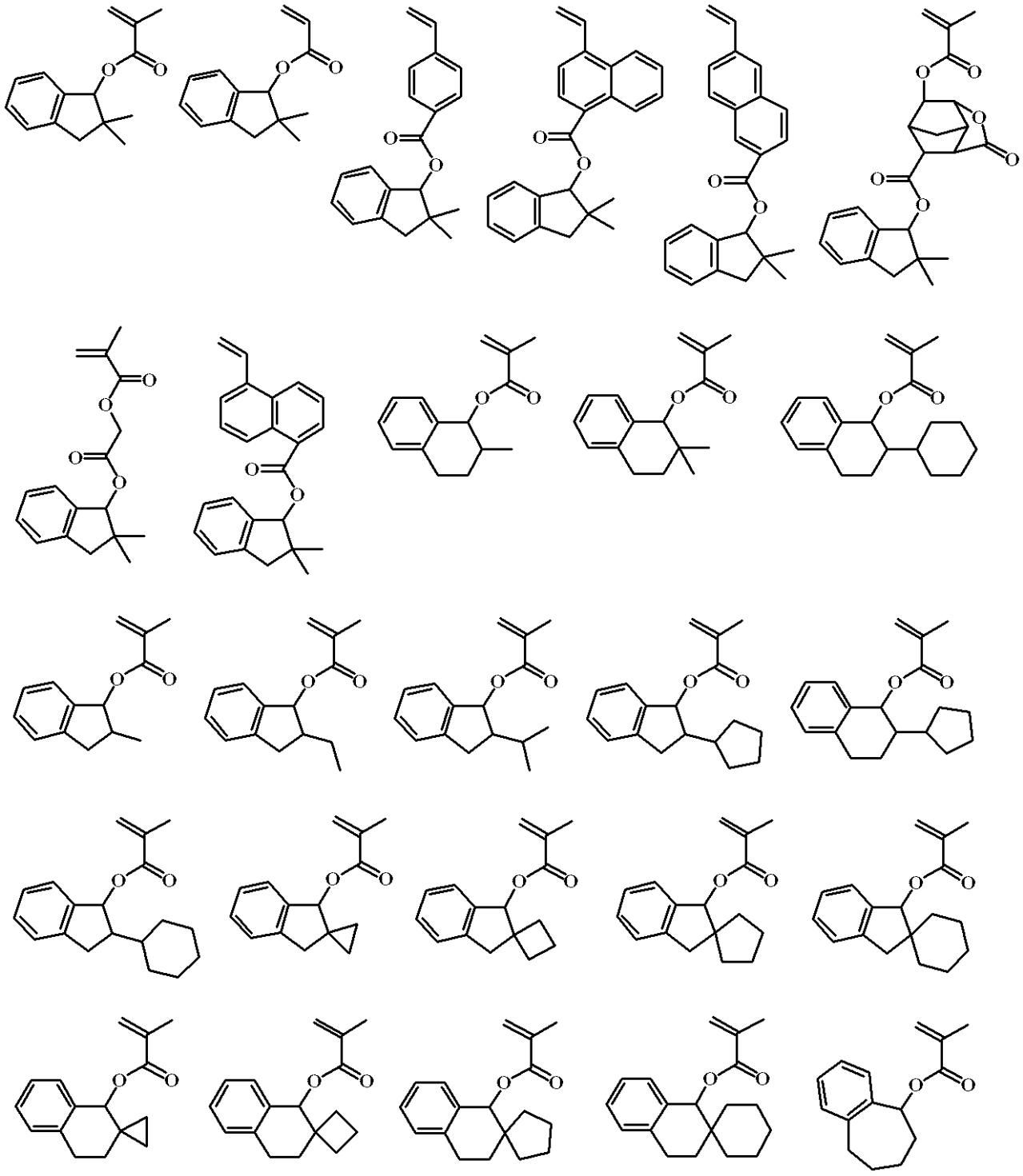
(A-3)-25

（式中、R^{25-1}は同一又は異種で、水素原子、又は炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ｍ２５が２以上の場合、R^{25-1}同士が結合して炭素数２～８の非芳香環を形成してもよく、円は炭素C_AとC_Bとのエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基から選ばれる結合を表し、R^{25-2}は炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Ｒは前述の通り。円がエチレン基、プロピレン基のとき、R^{25-1}が水素原子となることはない。ｍ２５、ｎ２５は１～４の整数である。）

【００７２】

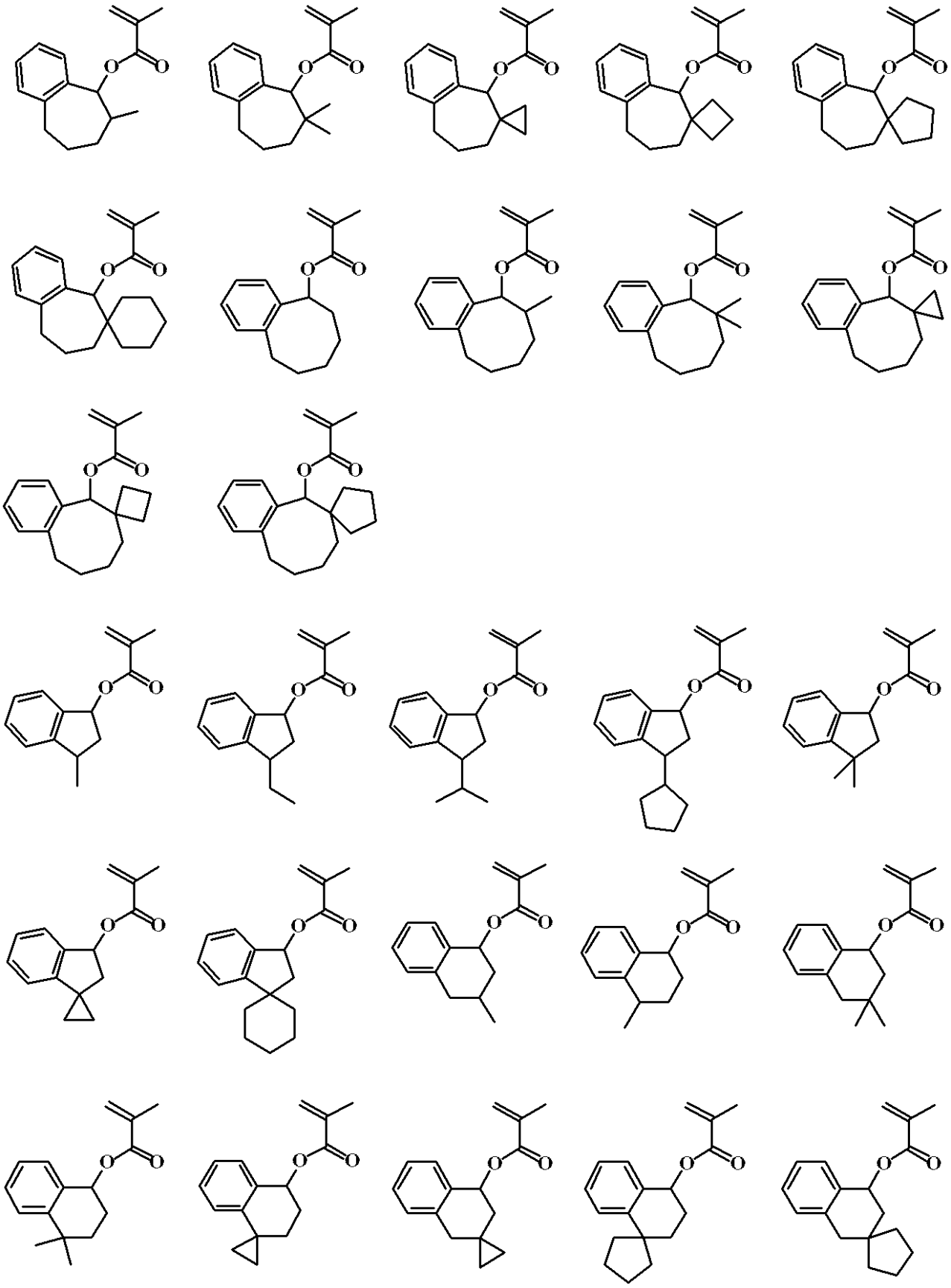
式（Ａ－３）－２５で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化３８】



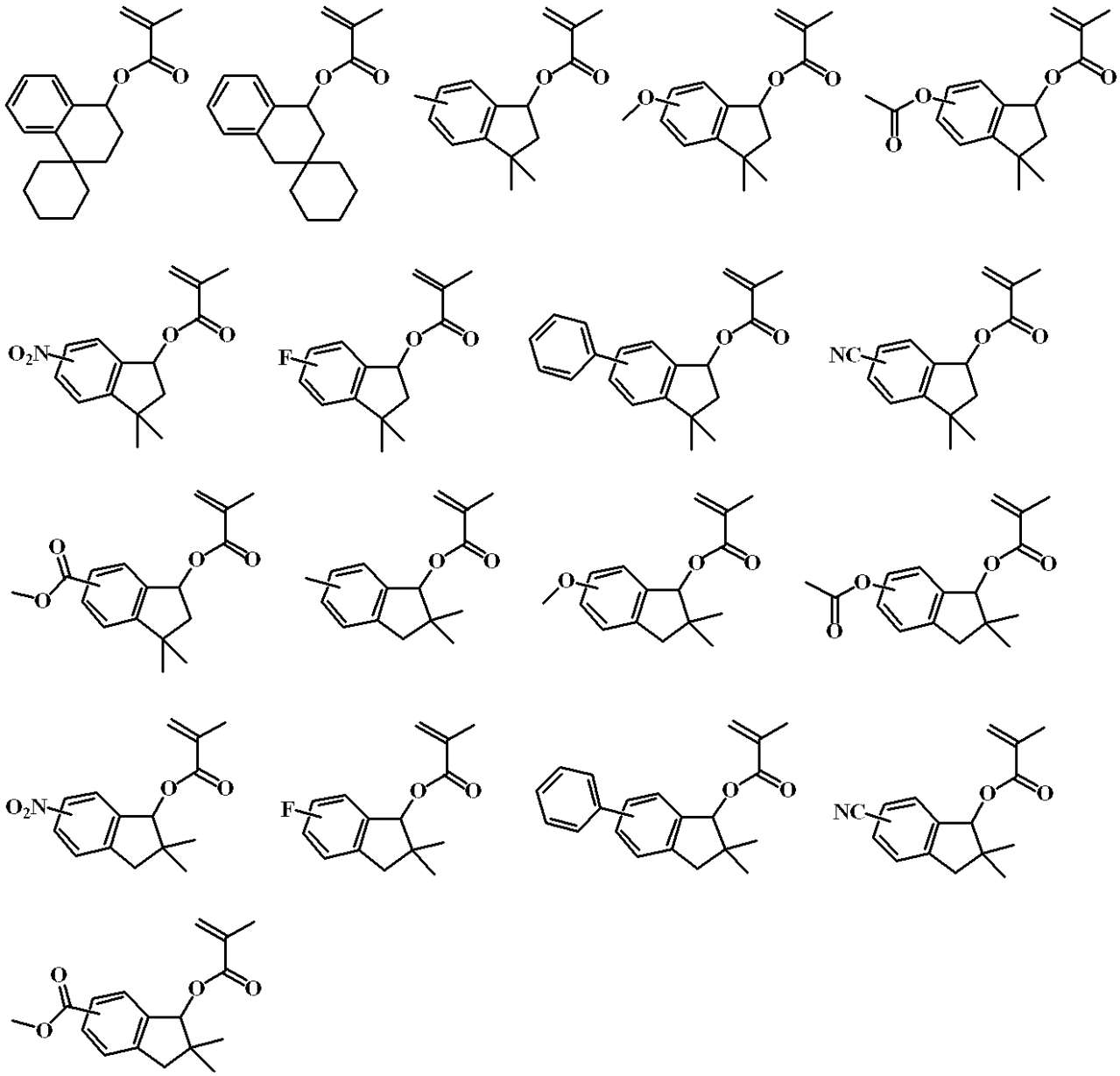
【００７３】

【化３９】



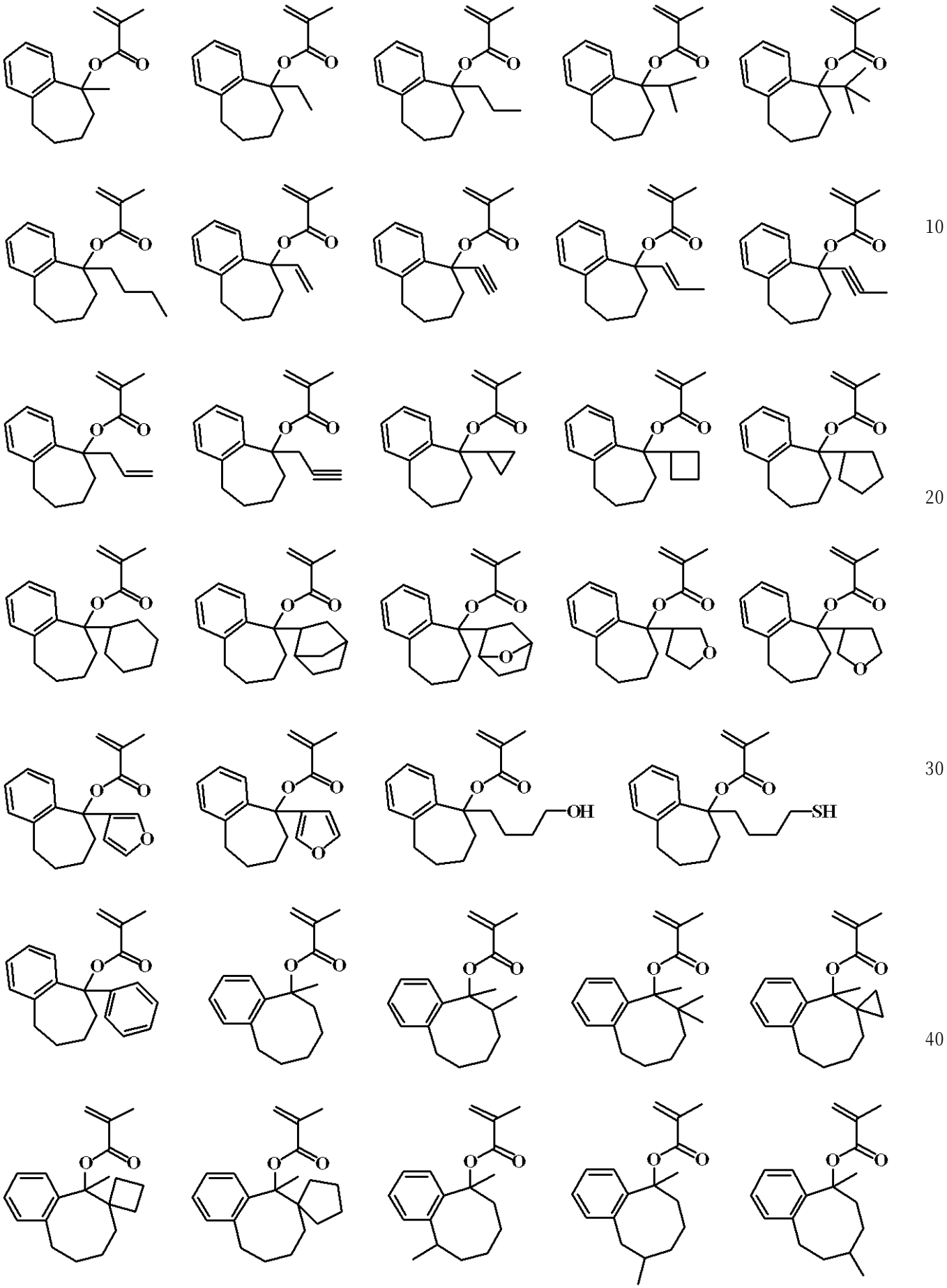
【００７４】

【化４０】



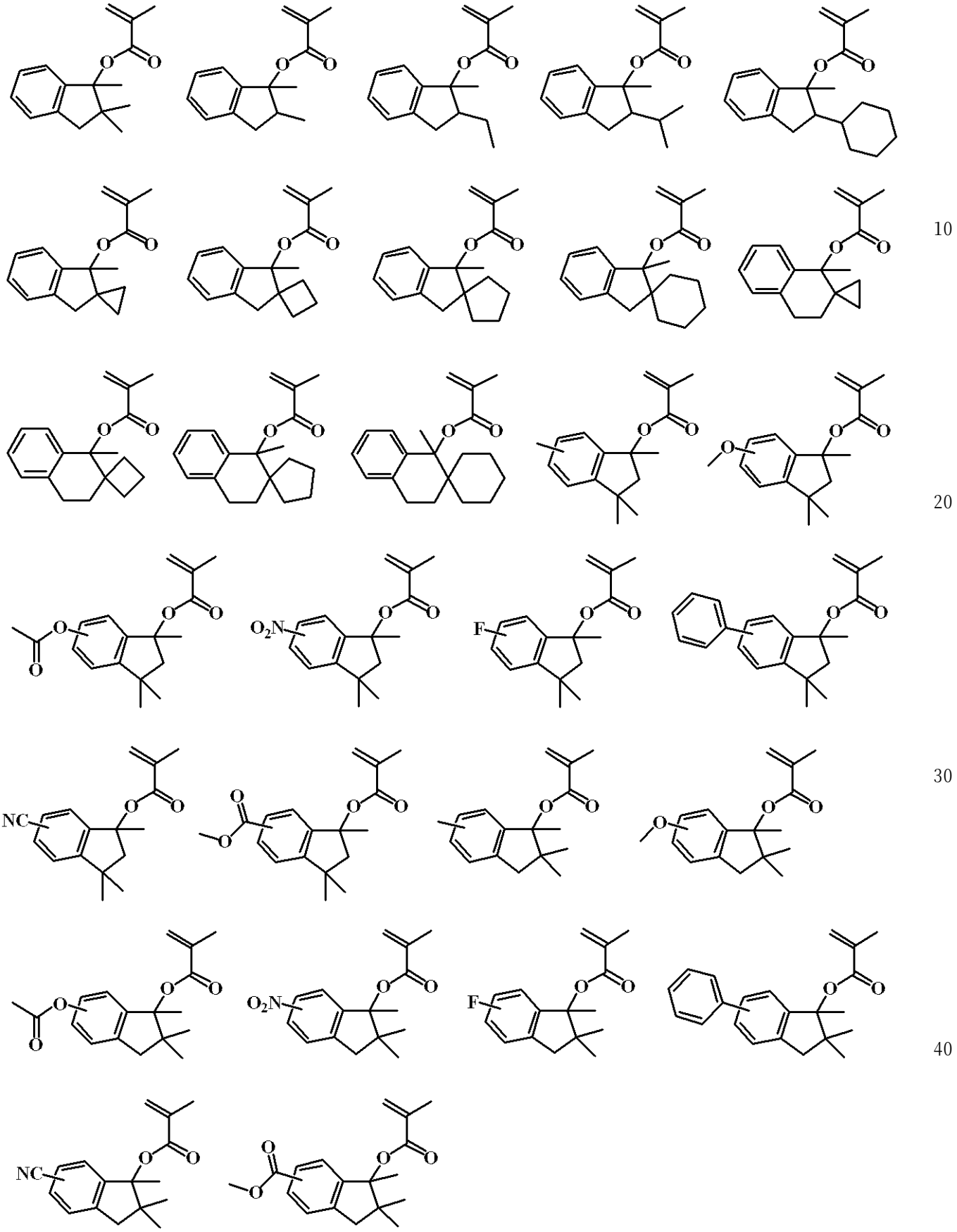
【００７５】

【化４１】



【００７６】

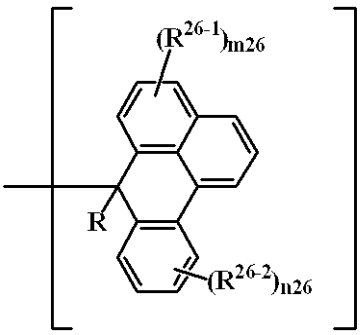
【化４２】



【００７７】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２６で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化４３】



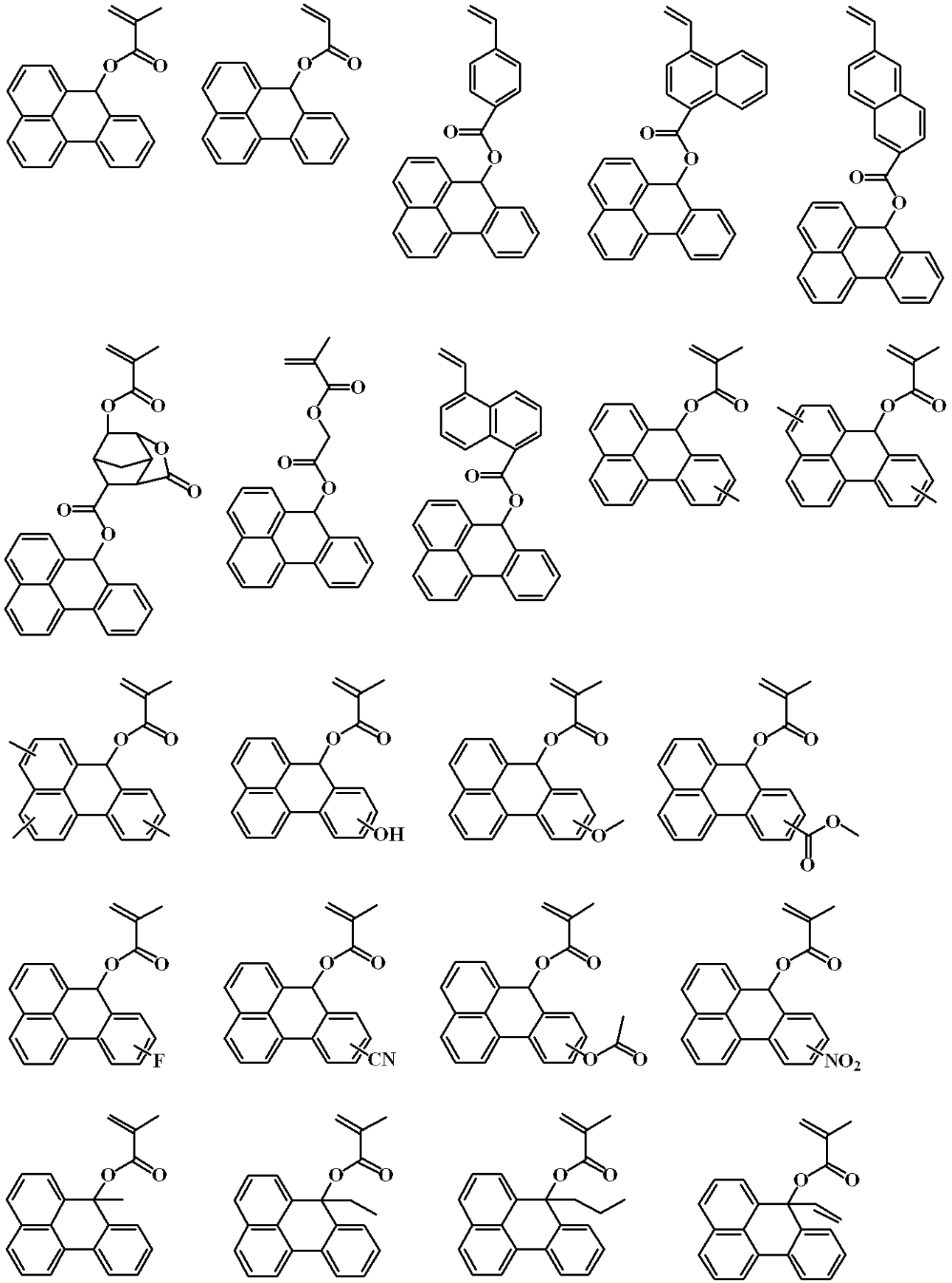
(A-3)-26

（式中、R^{26-1}、R^{26-2}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Ｒは前述の通り。ｍ２６、ｎ２６は１～４の整数である。）

【００７８】

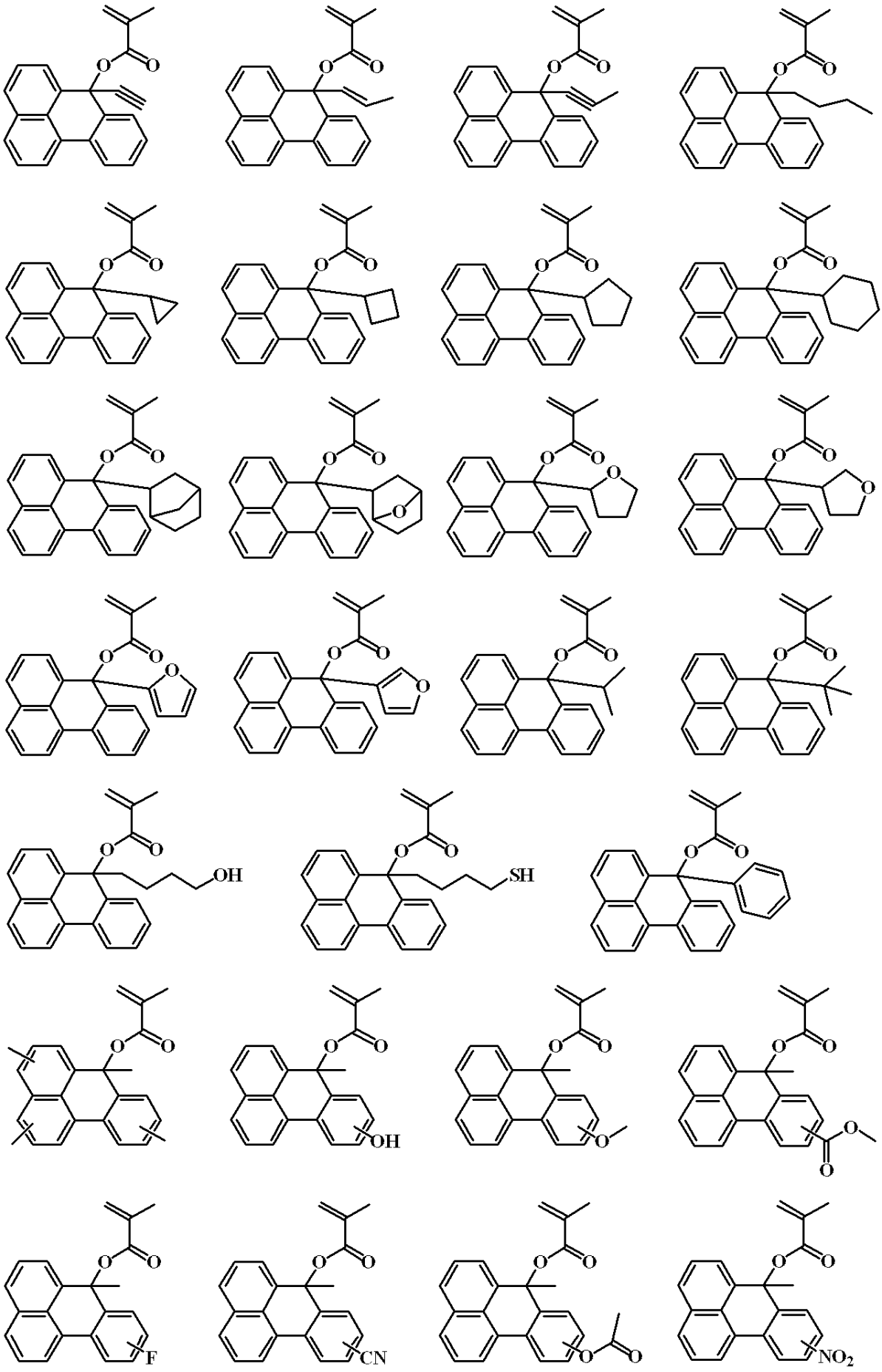
式（Ａ－３）－２６で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化４４】



【００７９】

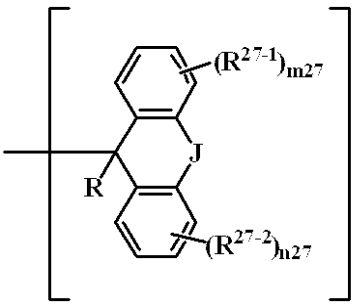
【化４５】



【００８０】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２７で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化４６】



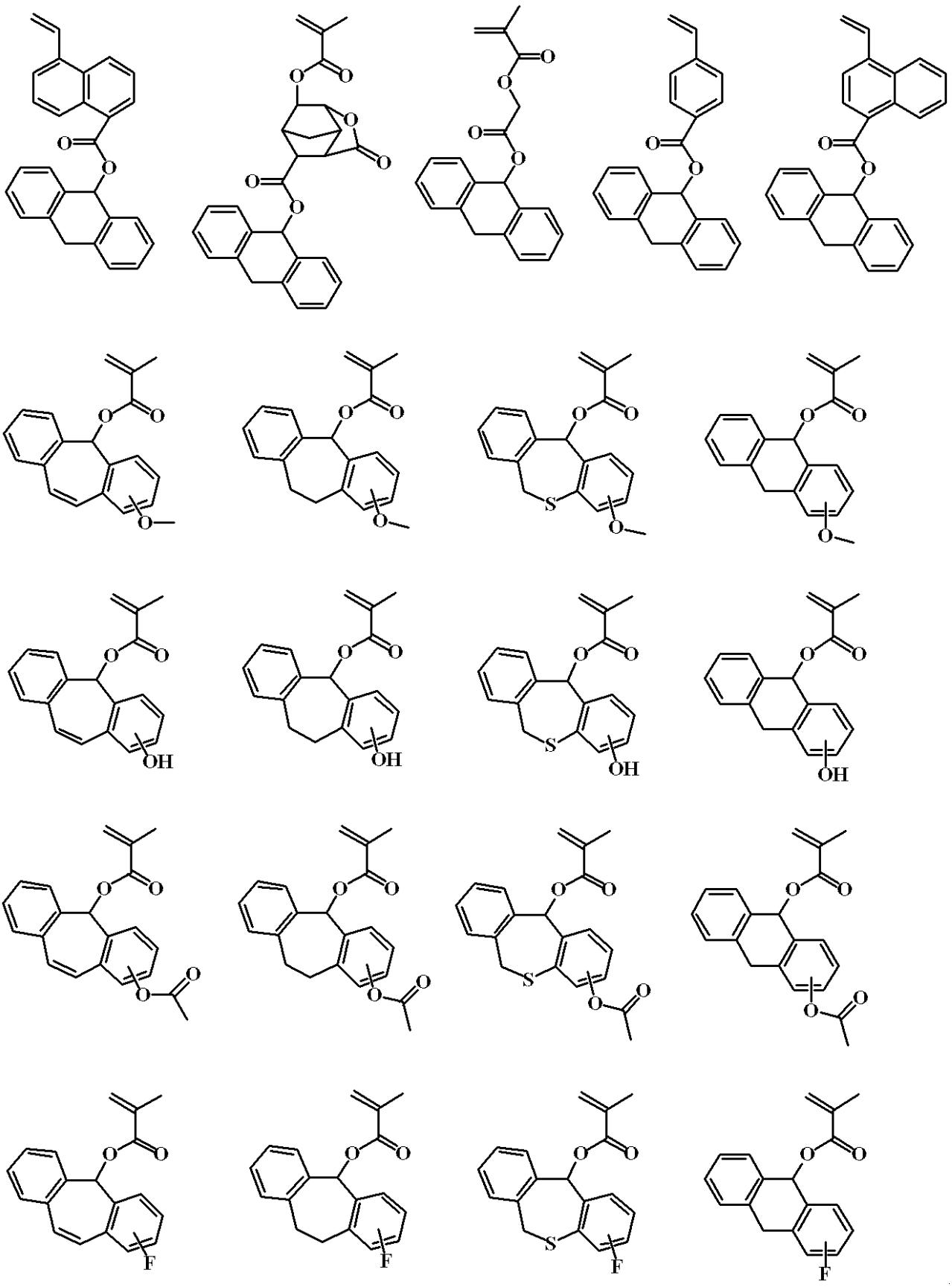
(A-3)-27

（式中、R^{27-1}、R^{27-2}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Ｒは前述の通り。ｍ２７、ｎ２７は１～４の整数である。Ｊはメチレン基、エチレン基、ビニレン基、又は－CH_2－Ｓ－である。）

【００８１】

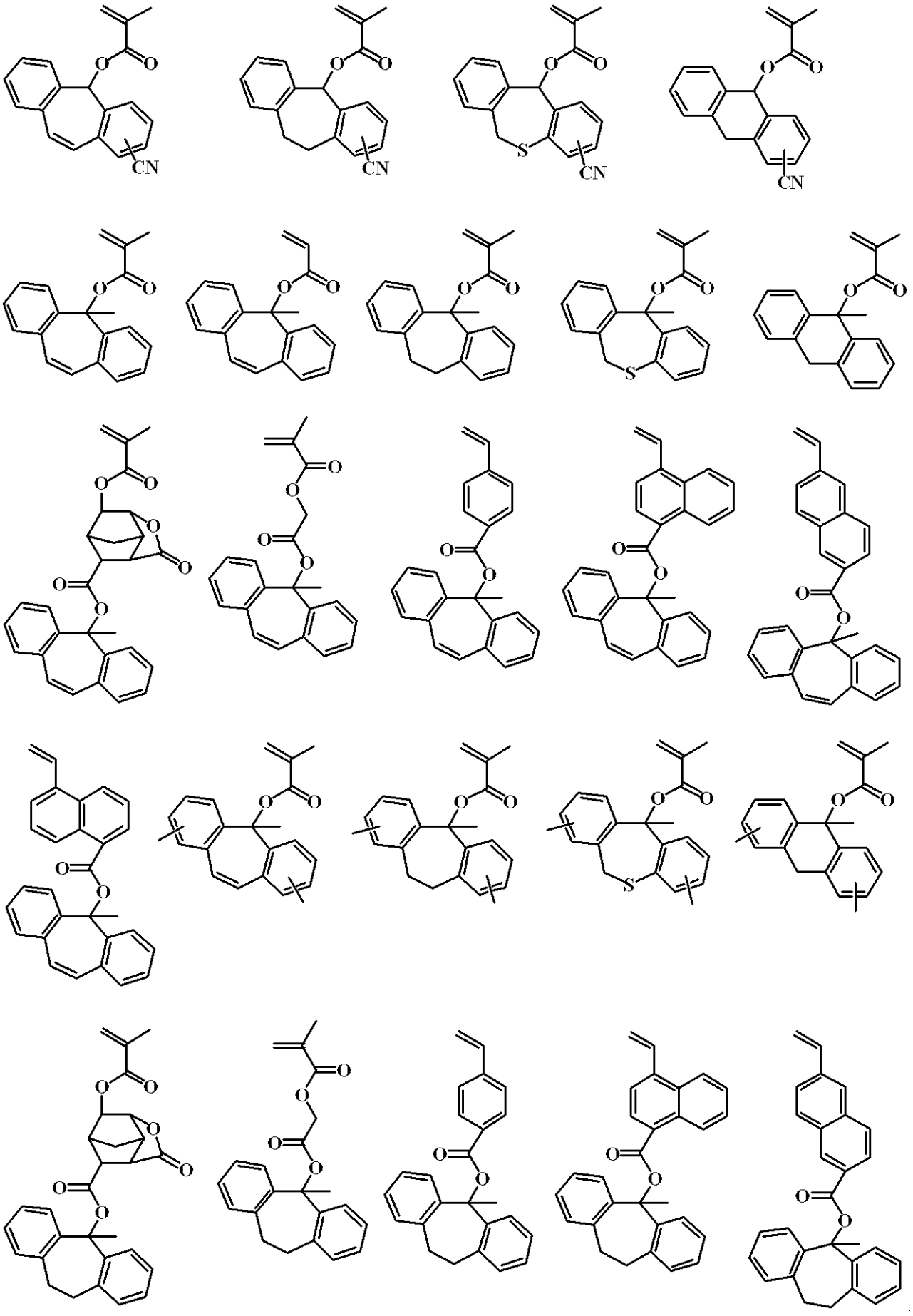
式（Ａ－３）－２７で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化４７】



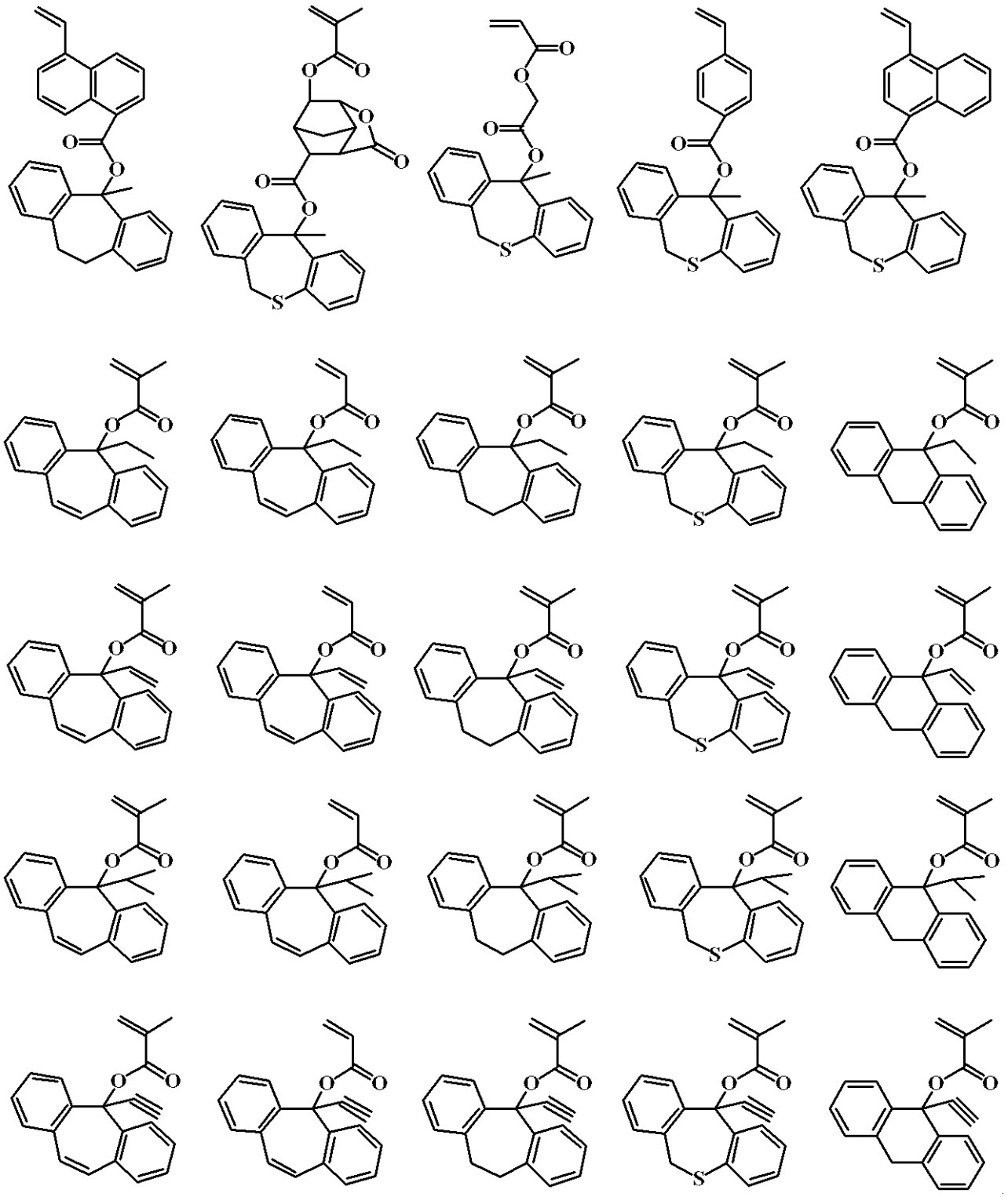
【００８２】

【化４８】



【００８３】

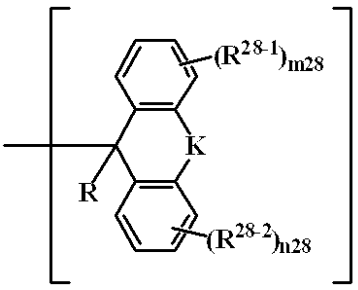
【化４９】



【００８４】

繰り返し単位ｂ１のカルボキシル基の水素原子を下記一般式（Ａ－３）－２８で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化５０】



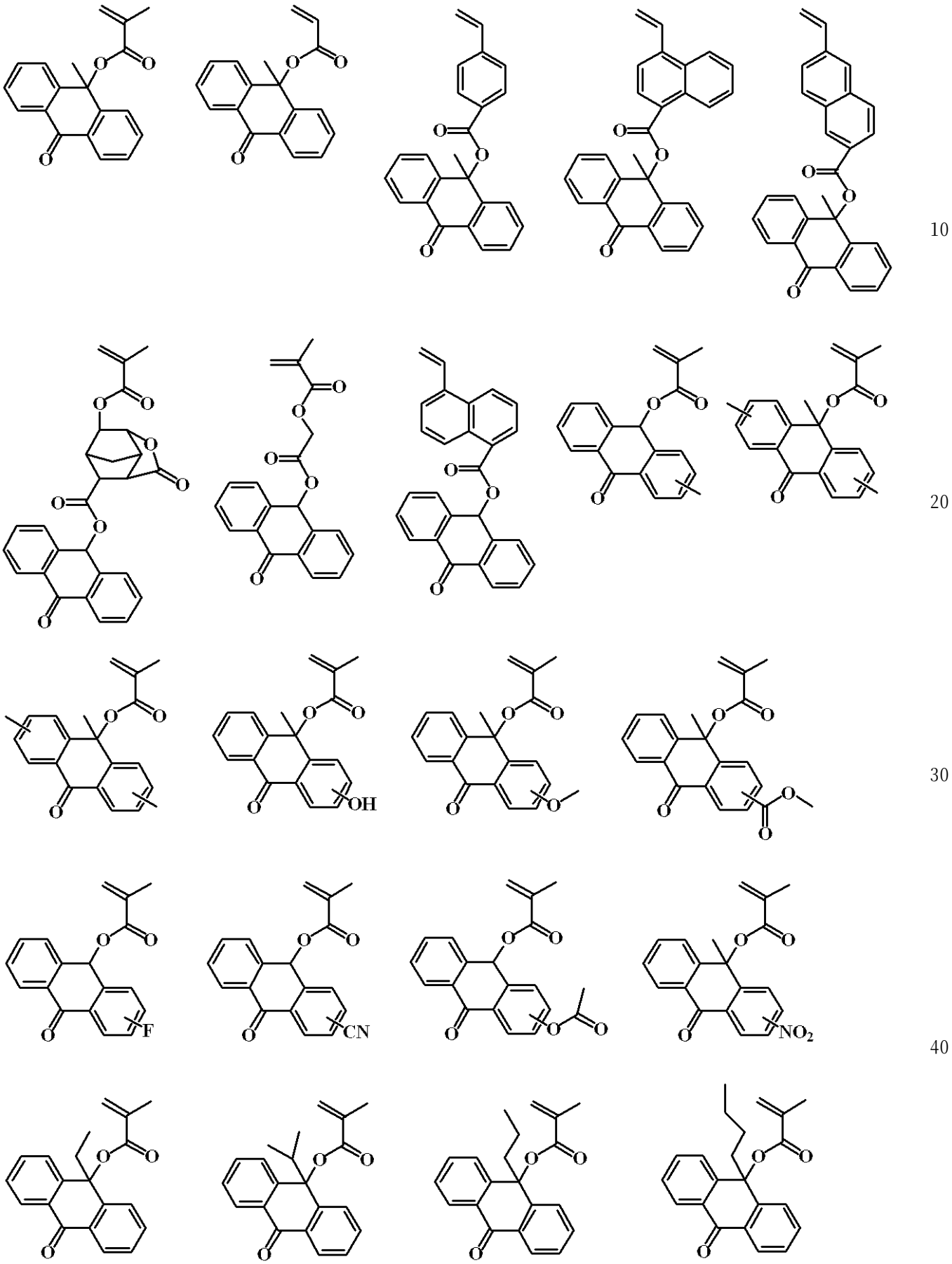
(A-3)-28

（式中、R^{28-1}、R^{28-2}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数６～１０のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Ｒは前述の通り。ｍ２８、ｎ２８は１～４の整数である。Ｋはカルボニル基、エーテル基、スルフィド基、－Ｓ（＝Ｏ）－、又は－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－である。）

【００８５】

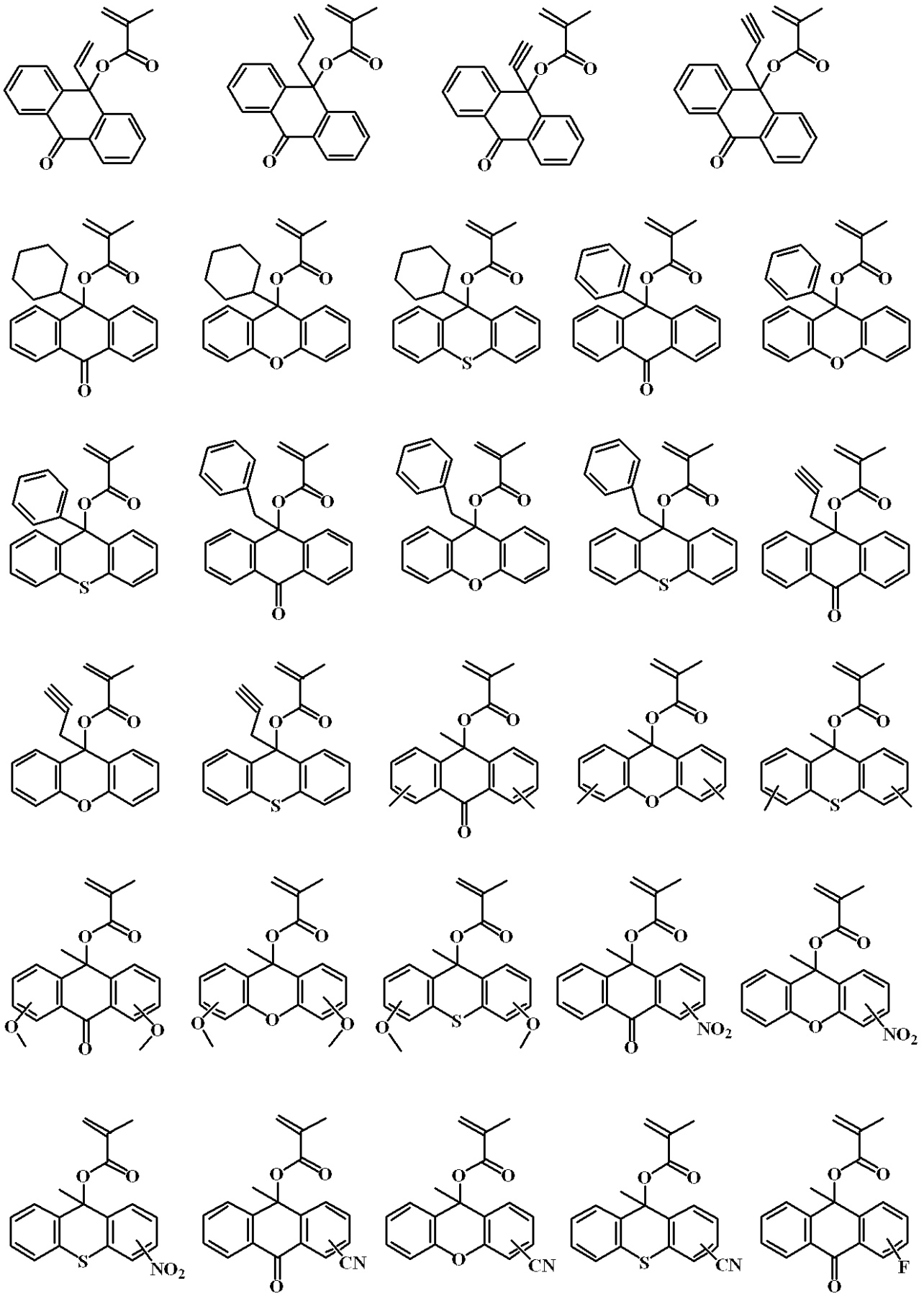
式（Ａ－３）－２８で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化５１】



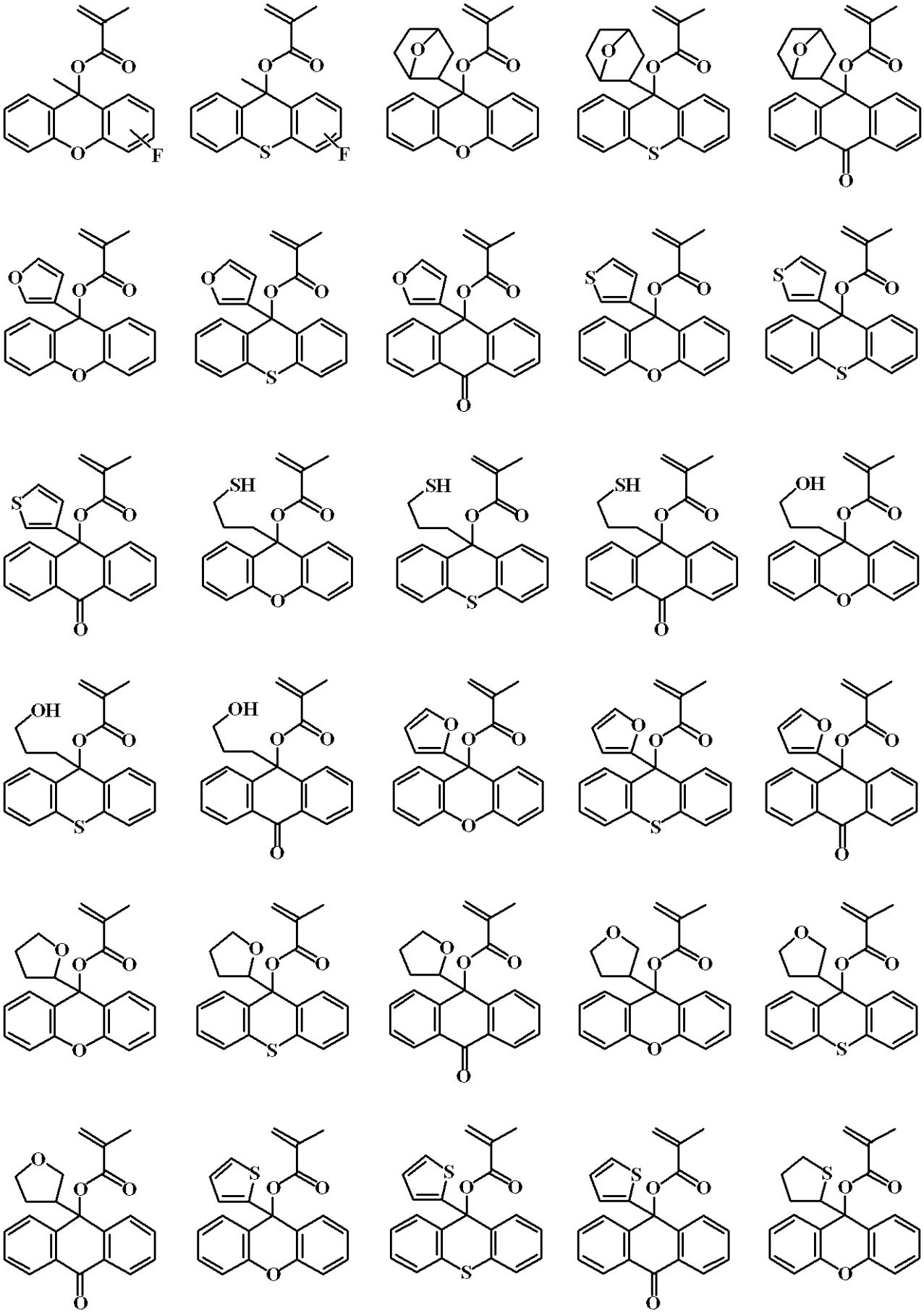
【００８６】

【化５２】



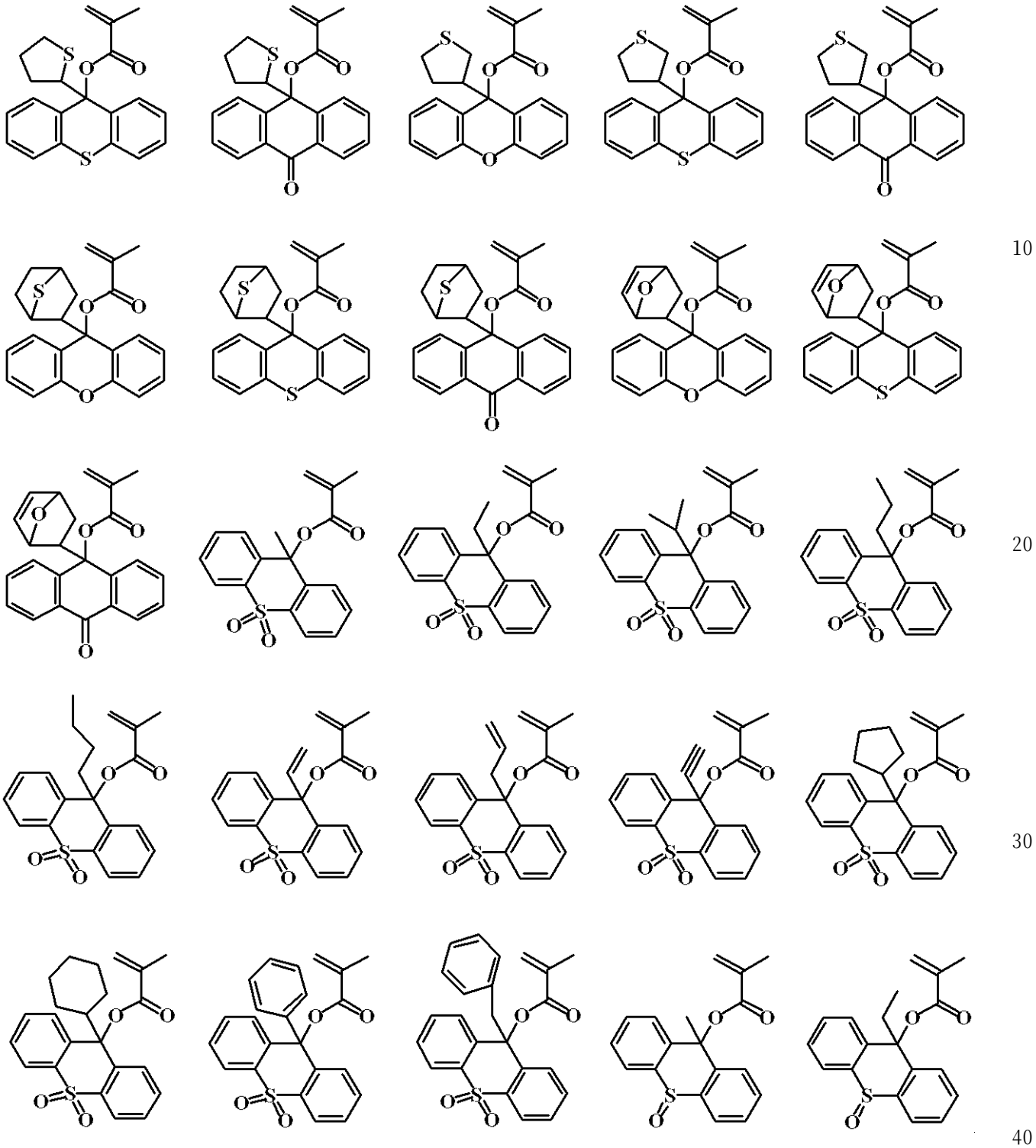
【００８７】

【化５３】



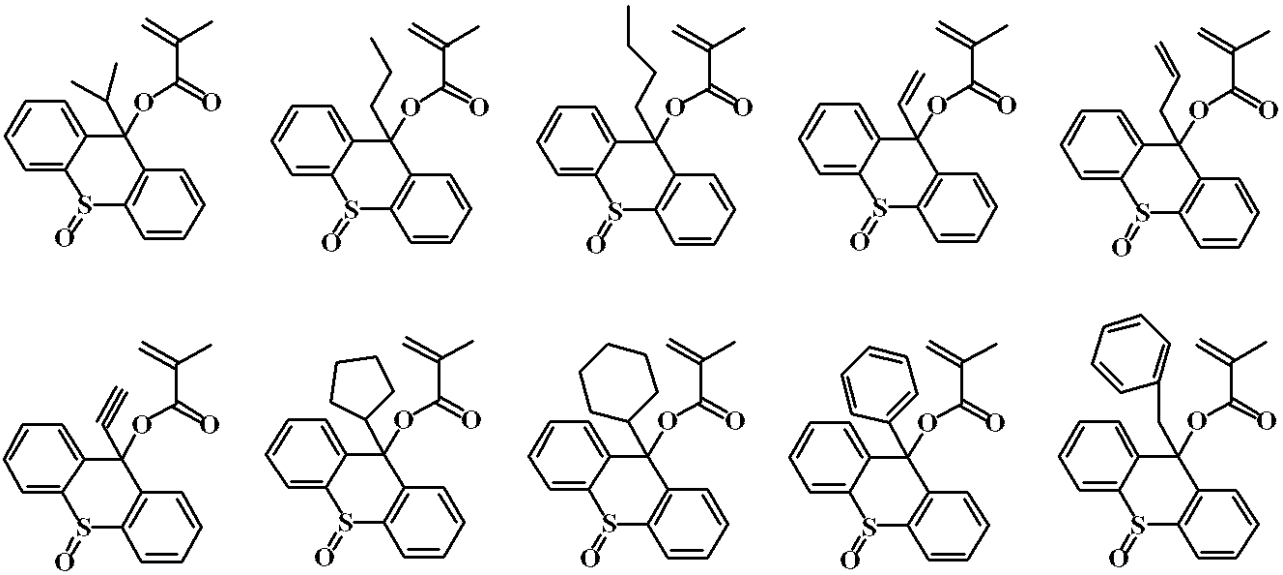
【００８８】

【化５４】



【００８９】

【化５５】



【００９０】

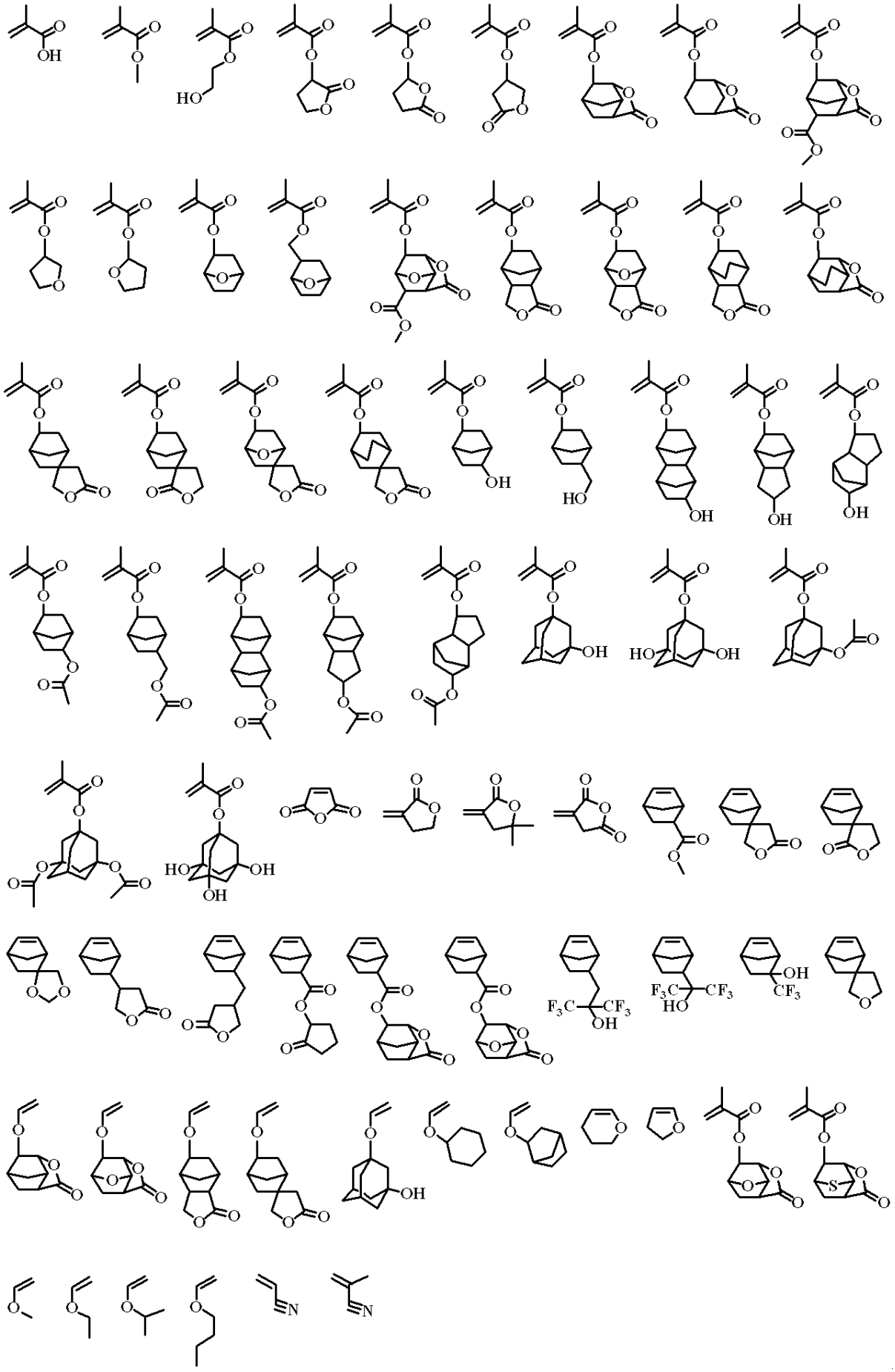
また、本発明において、ベース樹脂は、一般式（２）中の繰り返し単位ａと、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位ｂ１及び／又はフェノール性水酸基が酸不安定基で置換された繰り返し単位ｂ２に加えて、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｇ－（Ｇは硫黄原子又はＮＨである）から選ばれる密着性基の繰り返し単位ｃを共重合した（ここで、０＜ｃ≦０．９、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ≦１．０、好ましくは０．６≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ≦１．０、更に好ましくは０．７≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ≦１．０の範囲である）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。

【００９１】

上記式（１）のヒドロキシ基以外のヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｇ－（Ｇは硫黄原子又はＮＨである）を密着性基とする繰り返し単位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。

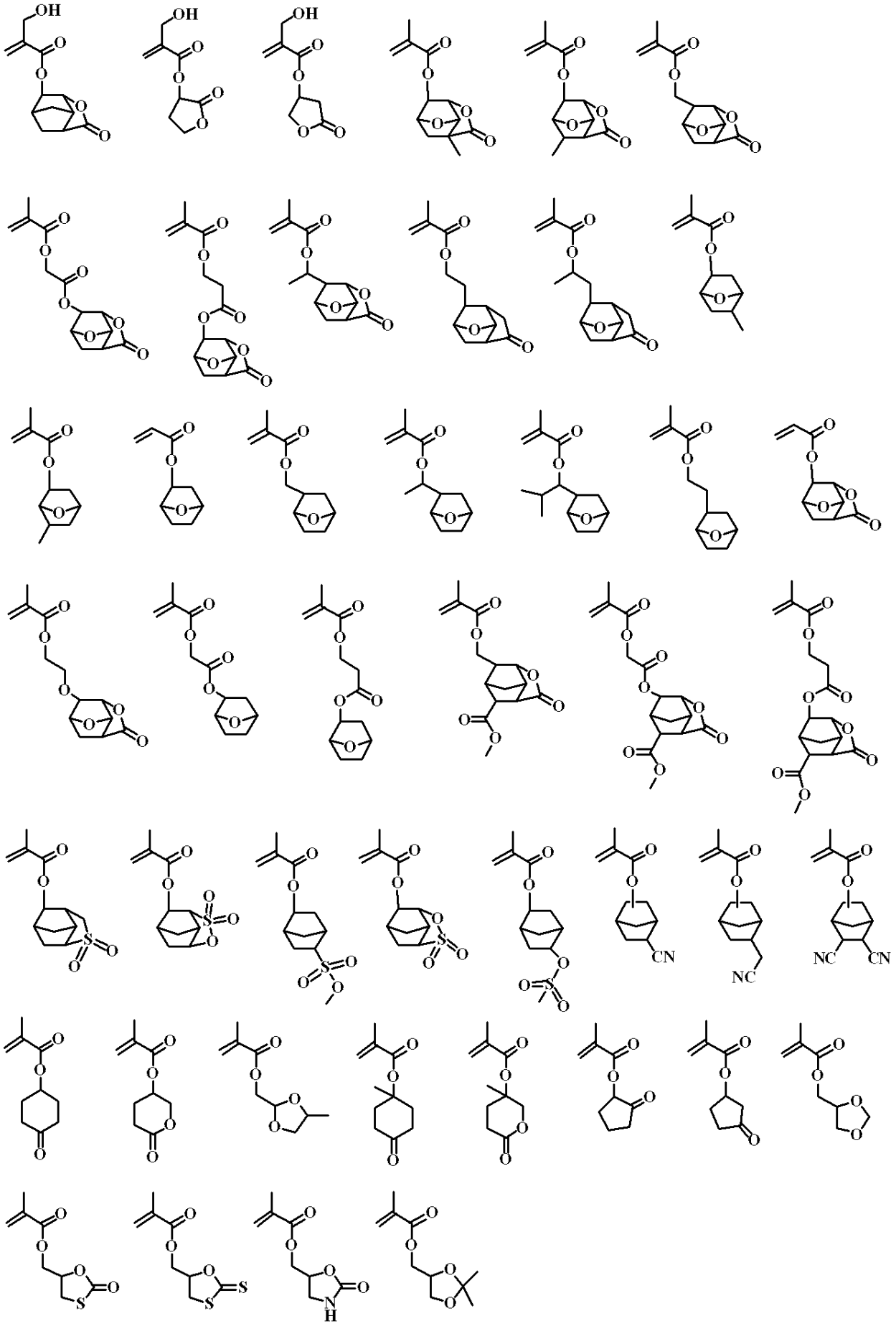
【００９２】

【化５６】



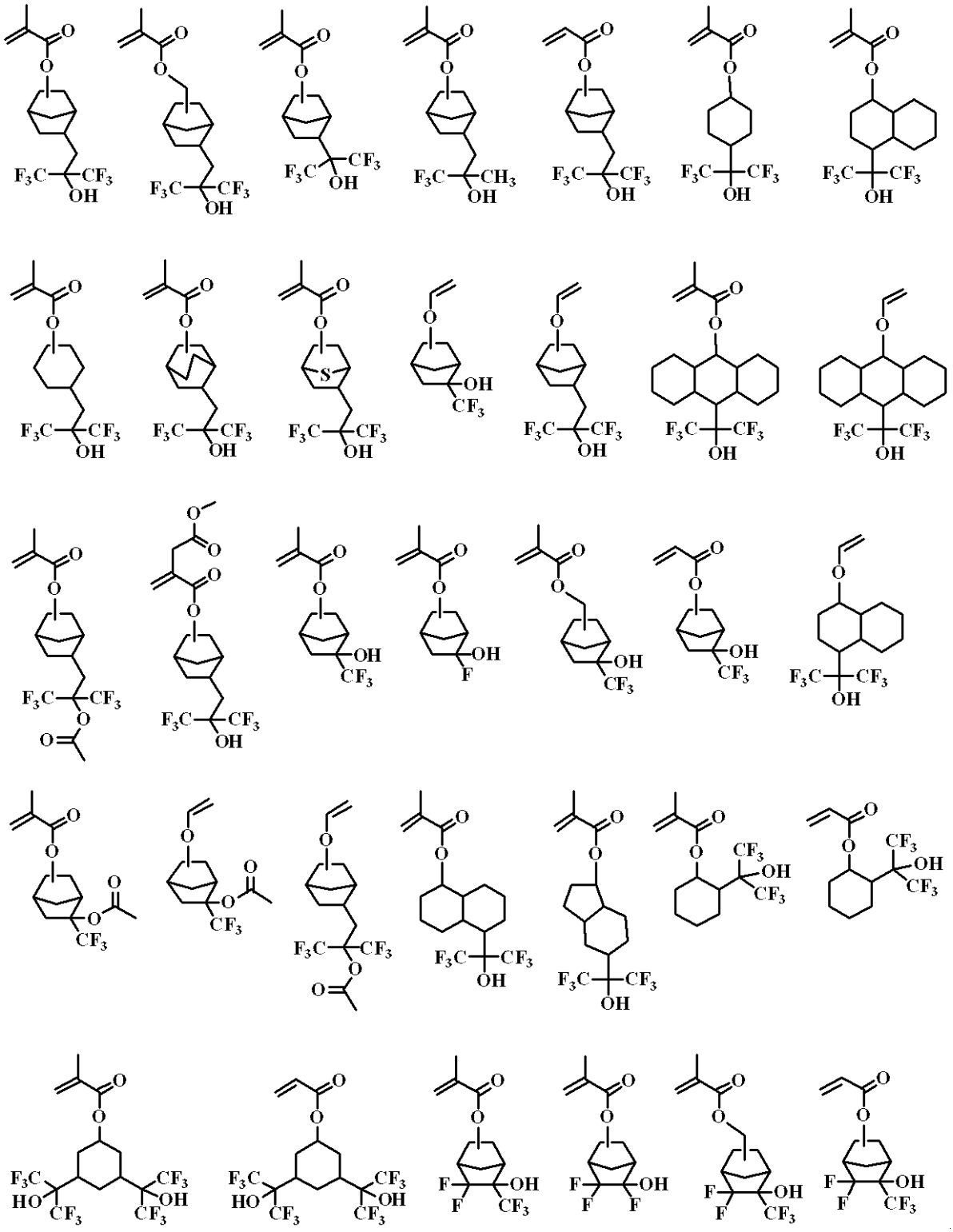
【００９３】

【化５７】



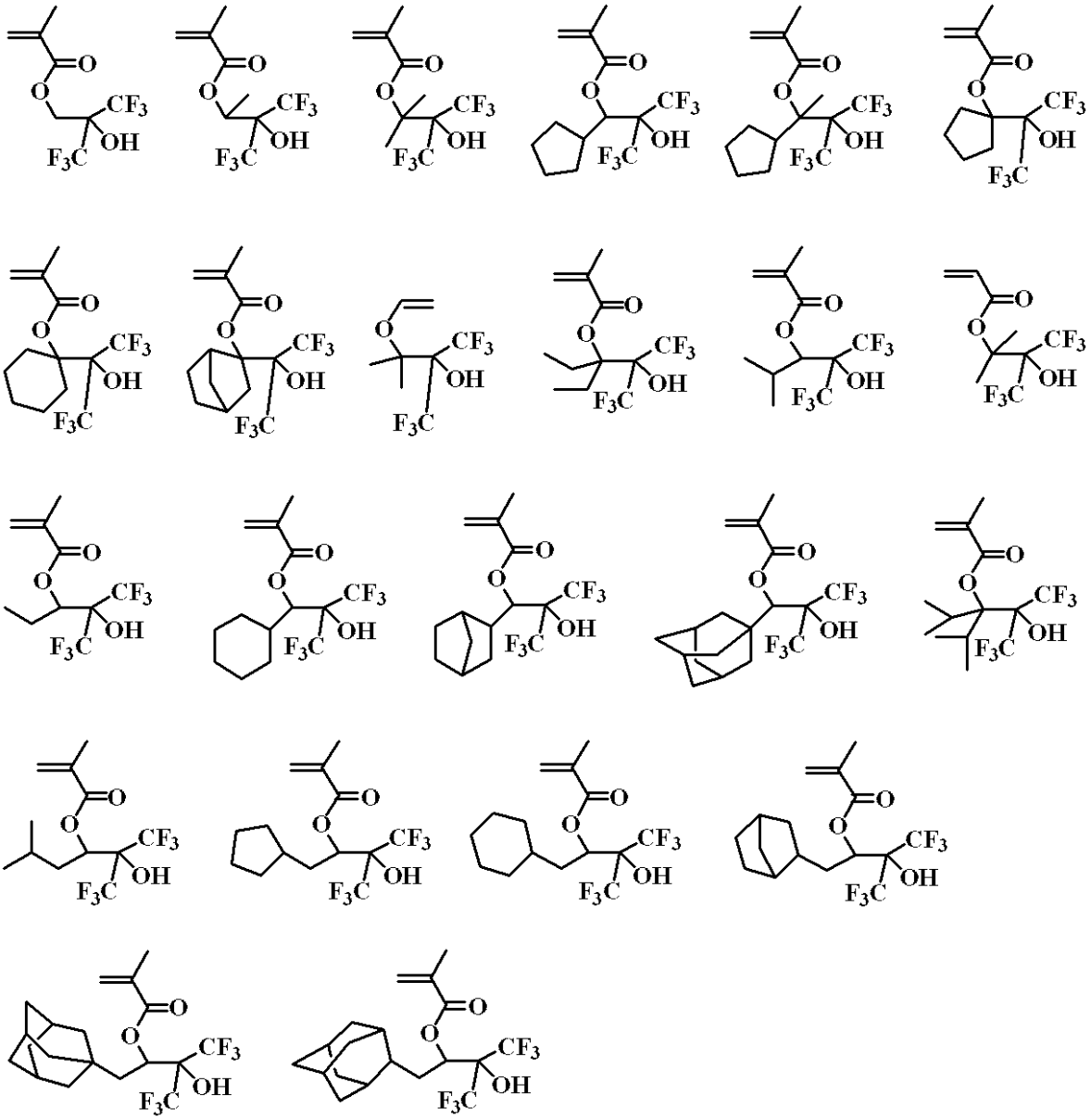
【００９４】

【化５８】



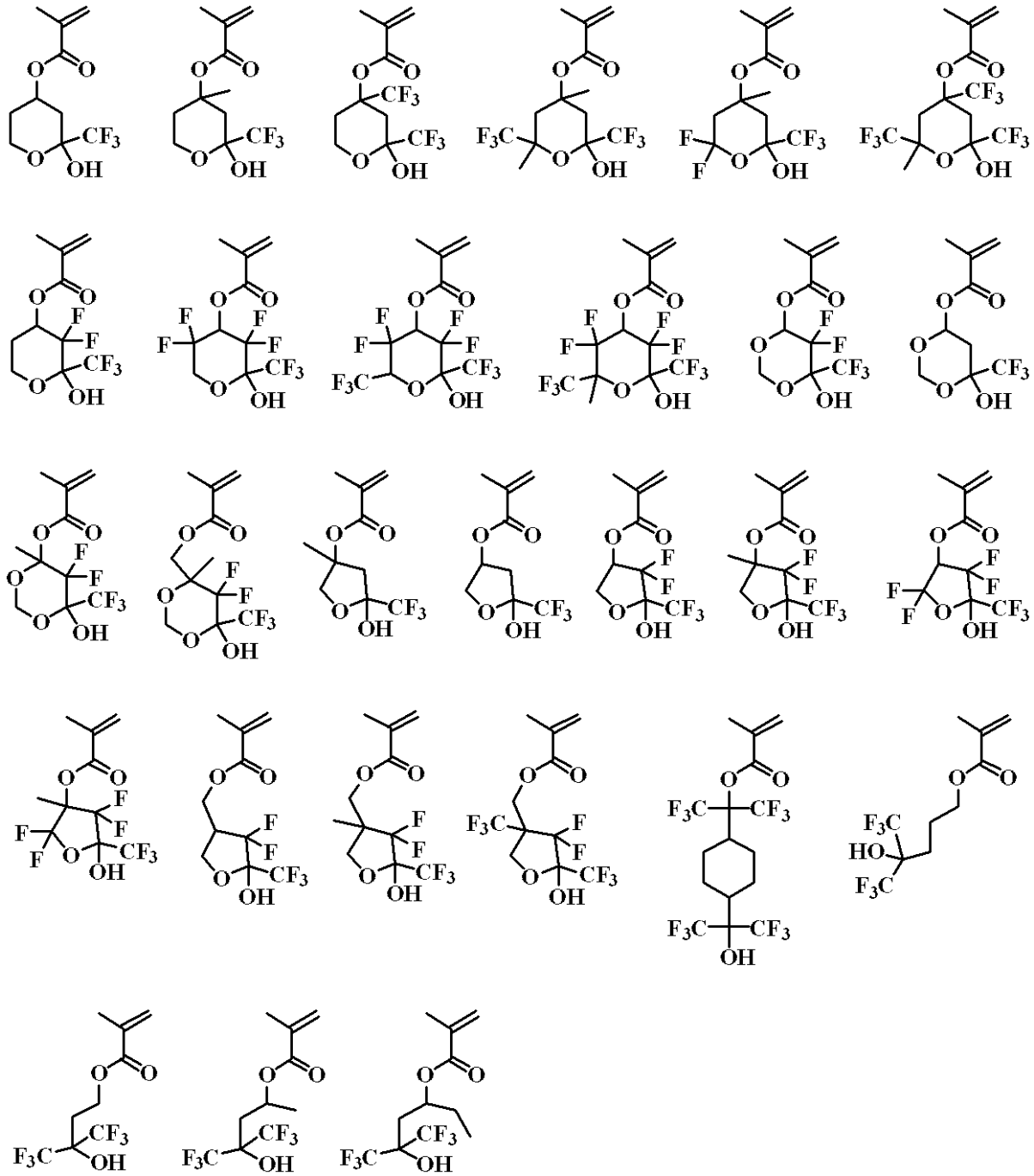
【００９５】

【化５９】



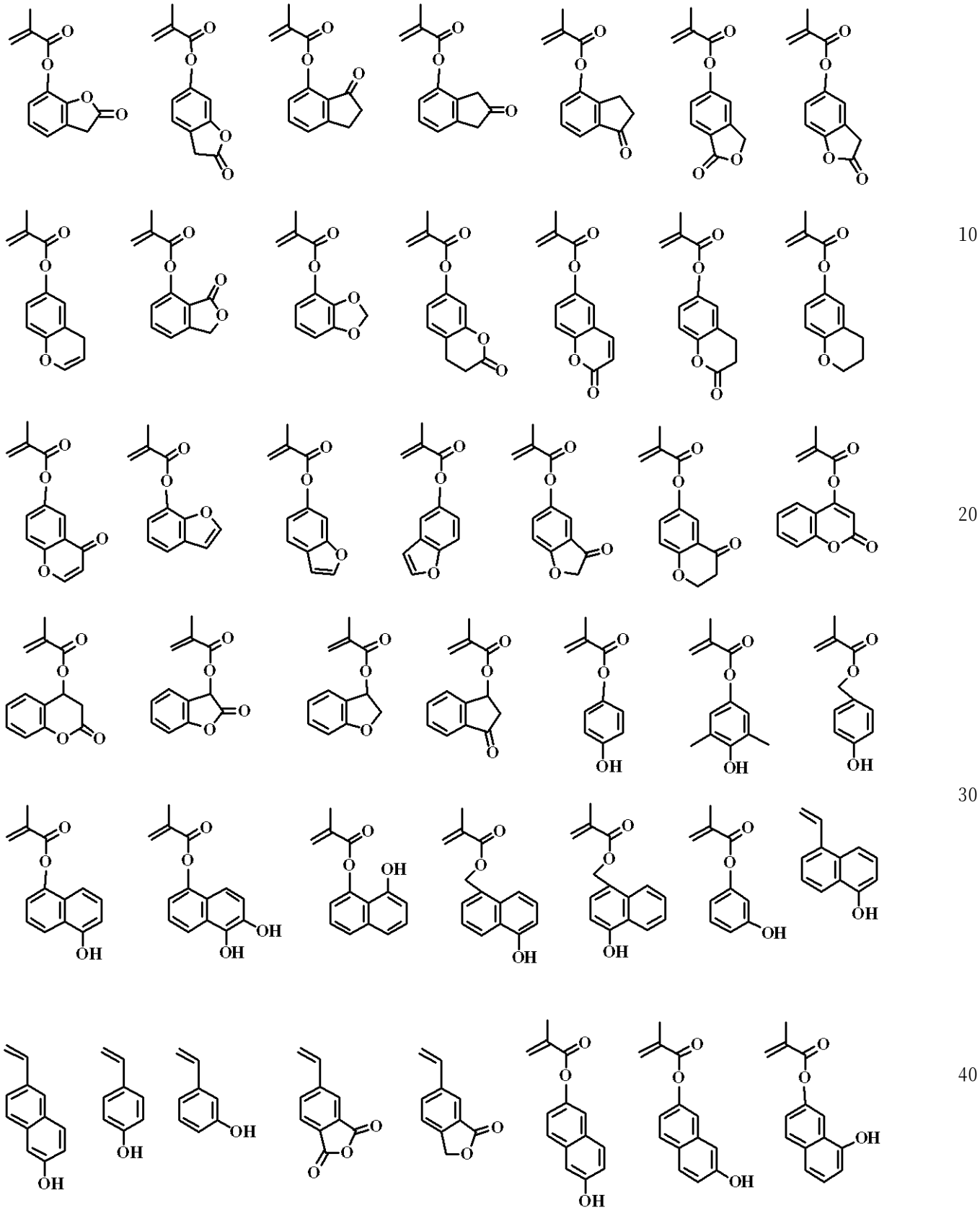
【００９６】

【化６０】



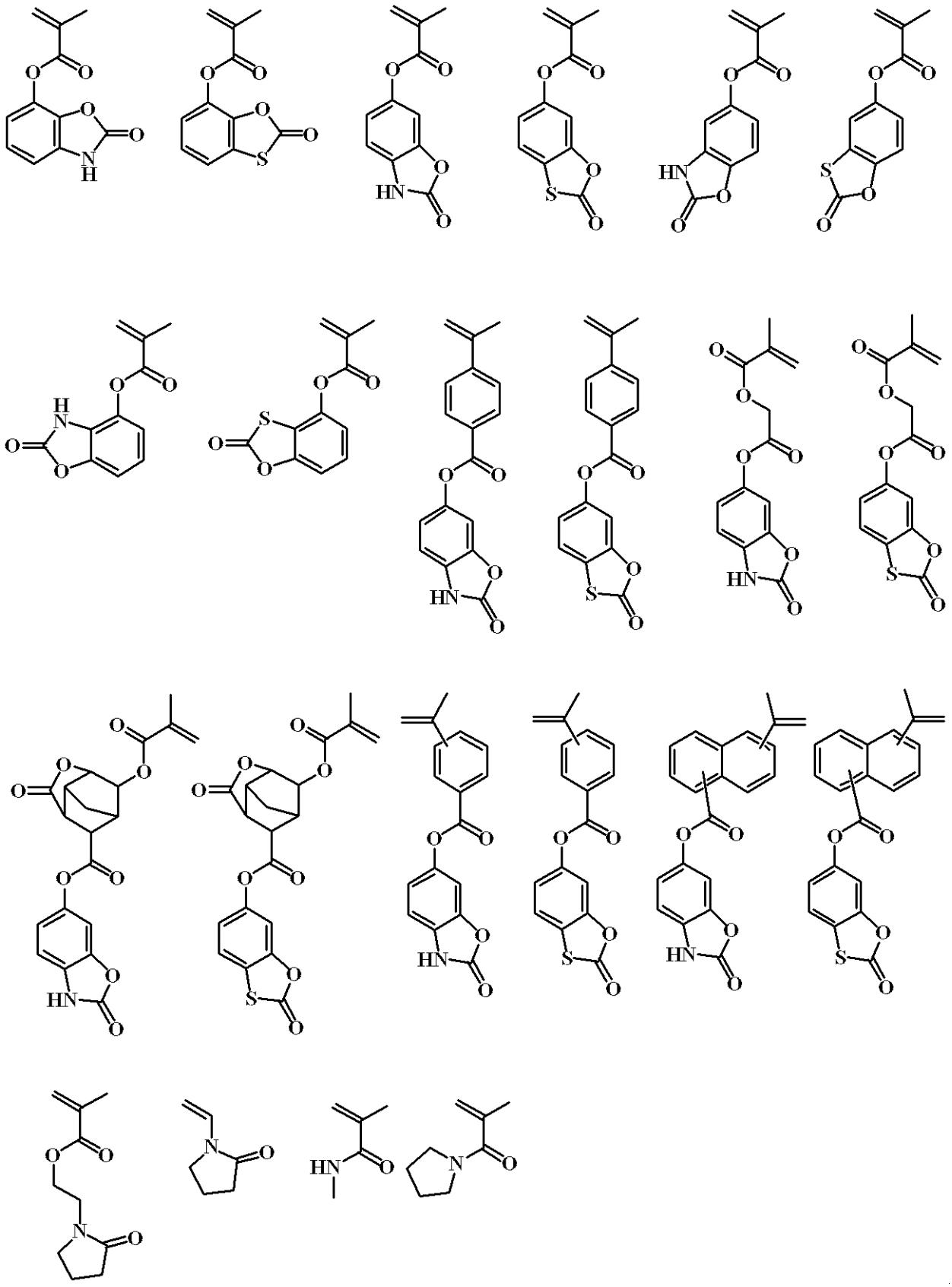
【００９７】

【化６１】



【００９８】

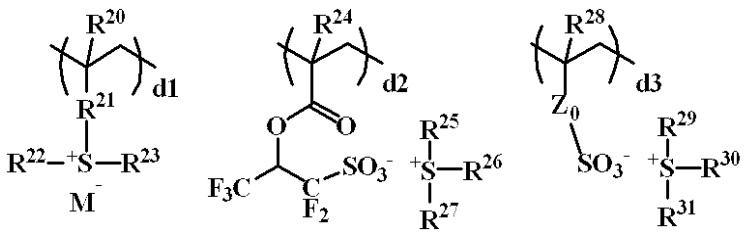
【化６２】



【００９９】

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基などの酸によって脱保護し易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。

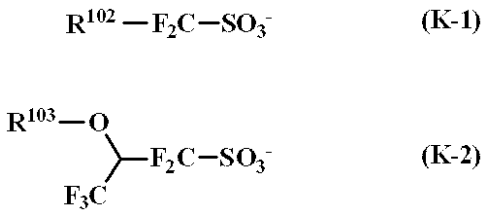
【０１００】
本発明では、下記一般式（３）で示されるスルホニウム塩を持つ繰り返し単位ｄ１、ｄ２、ｄ３を共重合することができる。特開２００６－０４５３１１号公報には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開２００６－１７８３１７号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。
【０１０１】
【化６３】



(3)

（式中、R^{20}、R^{24}、R^{28}は水素原子又はメチル基、R^{21}は単結合、フェニレン基、－Ｏ－Ｒ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）－Y_0－Ｒ－である。Y_0は酸素原子又はＮＨ、Ｒは炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基（－ＣＯ－）、エステル基（－ＣＯＯ－）、エーテル基（－Ｏ－）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_0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、アルケニレン基又はフェニレン基であり、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。）
なお、０≦ｄ１≦０．５、０≦ｄ２≦０．５、０≦ｄ３≦０．５、０≦ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．５であり、配合する場合、０＜ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．５で、０．２≦ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ＋ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦１．０であることが好ましい。
【０１０２】
ポリマー主鎖に酸発生剤を結合させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってエッジラフネス（ＬＥＲ、ＬＷＲ）が改善される。
【０１０３】
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を挙げることができる。
【０１０４】
更には、下記一般式（Ｋ－１）に示されるα位がフルオロ置換されたスルホネート、下記一般式（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。

【化６４】



(K-1)

(K-2)

【０１０５】

一般式（Ｋ－１）中、R^{102}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、炭素数２～２０のアルケニル基、又は炭素数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、又はフッ素原子を有していてもよい。

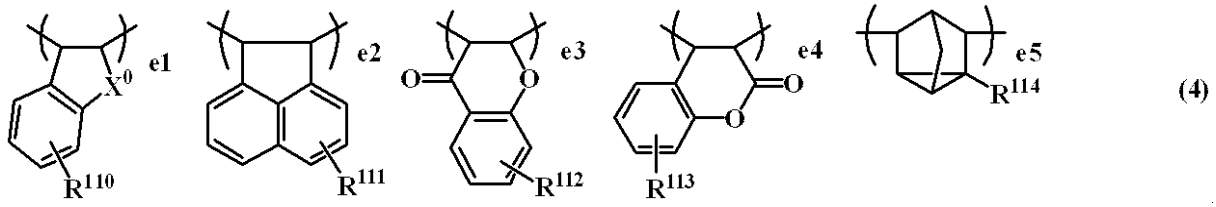
一般式（Ｋ－２）中、R^{103}は水素原子、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アシル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、又はアリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はラクトン環を有していてもよい。

なお、上記式（３）のいずれかの繰り返し単位を共重合した高分子化合物をレジスト材料のベース樹脂に用いた場合、後述する光酸発生剤の配合を省略し得る。

【０１０６】

また、下記一般式（４）に示されるインデンｅ１、アセナフチレンｅ２、クロモンｅ３、クマリンｅ４、ノルボルナジエンｅ５などの繰り返し単位ｅを共重合することもできる。

【化６５】



(4)

（式中、R^{110}～R^{114}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、アルコキシカルボニル基、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^0はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。ｅ１は０≦ｅ１≦０．５、ｅ２は０≦ｅ２≦０．５、ｅ３は０≦ｅ３≦０．５、ｅ４は０≦ｅ４≦０．５、ｅ５は０≦ｅ５≦０．５、０＜ｅ１＋ｅ２＋ｅ３＋ｅ４＋ｅ５≦０．５である。）

【０１０７】

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に由来する繰り返し単位が挙げられる。

【０１０８】

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～ｆ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て加熱重合を行い、共重合体の高分子化合物を得ることができる。

【０１０９】

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、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルエチルケトン、γ－ブチロラクトン等が例示できる。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。

【０１１０】

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。

【０１１１】

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。

【０１１２】

ここで、繰り返し単位ａ～ｄの割合は、０＜ａ＜１．０、０≦ｂ１＜１．０、０≦ｂ２＜１．０、０＜ｂ１＋ｂ２＜１．０、０≦ｃ≦０．９、０≦ｄ１≦０．５、０≦ｄ２≦０．５、０≦ｄ３≦０．５、０≦ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．５、好ましくは０．０２≦ａ≦０．８、０≦ｂ１≦０．８、０≦ｂ２≦０．８、０．１≦ｂ１＋ｂ２≦０．８、０．１≦ｃ≦０．８５、０≦ｄ１≦０．４、０≦ｄ２≦０．４、０≦ｄ３≦０．４、０≦ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．４であり、より好ましくは０．０５≦ａ≦０．７５、０≦ｂ１≦０．７、０≦ｂ２≦０．７、０．１≦ｂ１＋ｂ２≦０．７５、０．１５≦ｃ≦０．８、０≦ｄ１≦０．３、０≦ｄ２≦０．３、０≦ｄ３≦０．３、０≦ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．３、更に好ましくは０．０７≦ａ≦０．７、０≦ｂ１≦０．６５、０≦ｂ２≦０．６５、０．１≦ｂ１＋ｂ２≦０．７０、０．２０≦ｃ≦０．８、０≦ｄ１≦０．２、０≦ｄ２≦０．２、０≦ｄ３≦０．２、０≦ｄ１＋ｄ２＋ｄ３≦０．２５である。

また、繰り返し単位ｅ、ｆの割合は、０≦ｅ１≦０．５、０≦ｅ２≦０．５、０≦ｅ３≦０．５、０≦ｅ４≦０．５、０≦ｅ５≦０．５、好ましくは０≦ｅ１≦０．４、０≦ｅ２≦０．４、０≦ｅ３≦０．４、０≦ｅ４≦０．４、０≦ｅ５≦０．４、より好ましくは０≦ｅ１≦０．３、０≦ｅ２≦０．３、０≦ｅ３≦０．３、０≦ｅ４≦０．３、０≦ｅ５≦０．３であり、０≦ｆ≦０．５、好ましくは０≦ｆ≦０．４、より好ましくは０≦ｆ≦０．３である。

なお、ａ＋ｂ１＋ｂ２＋ｃ＋ｄ１＋ｄ２＋ｄ３＋ｅ１＋ｅ２＋ｅ３＋ｅ４＋ｅ５＋ｆ＝１であることが好ましい。

【０１１３】

本発明の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。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う。

なお、重量平均分子量（Ｍｗ）は、溶剤としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算測定値である。

【０１１４】

更に、本発明の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（Ｍｗ／Ｍｎ）が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。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つ以上のポリマーや、繰り返し単位ａを共重合していないポリマーをブレンドすることも可能である。

【０１１５】

本発明に用いられる高分子化合物は、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、溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤、アセチレンアルコール等を目的に応じ適宜組み合わせて配合して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レジスト材料とすると、より高感度のものとすることができると共に、諸特性が一層優れたものとなり、極めて有用なものとなる。酸発生剤としては、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物（光酸発生剤）が挙げられ、光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、Ｎ－スルホニルオキシイミド、オキシム－Ｏ－スルホネート型酸発生剤等がある。これらは単独であるいは２種以上混合して用いることができる。

酸発生剤の具体例としては、特開２００８－１１１１０３号公報の段落［０１２２］～［０１４２］に記載されている。

【０１１６】

また、レジスト材料に溶解制御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。

【０１１７】

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。

【０１１８】

有機溶剤の具体例としては特開２００８－１１１１０３号公報の段落［０１４４］～［０１４５］、塩基性化合物としては段落［０１４６］～［０１６４］、界面活性剤としては段落［０１６５］～［０１６６］、溶解制御剤としては特開２００８－１２２９３２号公報の段落［０１５５］～［０１７８］、アセチレンアルコール類は段落［０１７９］～［０１８２］に記載されている。特開２００８－２３９９１８号公報に記載のポリマー型のクエンチャーを添加することもできる。このものは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型のクエンチャーは、レジスト膜上に保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

【０１１９】

なお、酸発生剤の配合量は、ベース樹脂１００質量部に対し０．０１～１００質量部、特に０．１～８０質量部とすることが好ましく、有機溶剤の配合量は、ベース樹脂１００質量部に対し５０～１０，０００質量部、特に１００～５，０００質量部であることが好ましい。また、ベース樹脂１００質量部に対し、溶解制御剤は０～５０質量部、特に０～４０質量部、塩基性化合物は０～１００質量部、特に０．００１～５０質量部、界面活性剤は０～１０質量部、特に０．０００１～５質量部の配合量とすることが好ましい。

【０１２０】

本発明のレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料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。

【０１２１】

例えば、本発明のレジスト材料を、集積回路製造用の基板（Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＴｉＮ、ＷＳｉ、ＢＰＳＧ、ＳＯＧ、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。レジスト膜上に保護膜を適用させてもよい。保護膜はアルカリ現像液に可溶タイプが好ましく、現像時にレジストパターンの形成と共に保護膜の剥離を行う。保護膜は、レジスト膜からのアウトガスを低減させる機能、ＥＵＶレーザーから発生する１３．５ｎｍ以外の波長１４０～３００ｎｍのアウトオブバンド（ＯＯＢ）をカットさせるフィルターとしての機能、環境の影響でレジストの形状が頭張りになったり膜減りを生じたりすることを防ぐ機能を有する。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／ｃｍ^{2}程度、特に１０～１００ｍＪ／ｃｍ^2、又は０．１～１００μＣ／ｃｍ^{2}程度、特に０．５～５０μＣ／ｃｍ^{2}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。

【０１２２】

更に、０．１～１０質量％、好ましくは２～５質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＡＨ）、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＨ）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）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ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、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ニングに最適である。

一般的に広く用いられているＴＭＡＨ水溶液よりも、アルキル鎖を長くしたＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、ＴＢＡＨは現像中の膨潤を低減させてパターンの倒れを防ぐ効果がある。特許第３４２９５９２号公報には、アダマンタンメタクリレートのような脂環構造を有する繰り返し単位と、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレートのような酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合し、親水性基が無くて撥水性の高いポリマーの現像のために、ＴＢＡＨ水溶液を用いた例が提示されている。

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）現像液は２．３８質量％の水溶液が最も広く用いられている。これは０．２６Ｎに相当し、ＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、ＴＢＡＨ水溶液も同じ規定度であることが好ましい。０．２６ＮとなるＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、ＴＢＡＨの質量は、それぞれ３．８４質量％、５．３１質量％、６．７８質量％である。

ＥＢ、ＥＵＶで解像される３２ｎｍ以下のパターンにおいて、ラインがよれたり、ライン同士がくっついたり、くっついたラインが倒れたりする現象が起きている。これは、現像液中に膨潤して膨らんだライン同士がくっつくのが原因と考えられる。膨潤したラインは、現像液を含んでスポンジのように軟らかいために、リンスの応力で倒れ易くなっている。アルキル鎖を長くした現像液はこのような理由で、膨潤を防いでパターン倒れを防ぐ効果がある。

【０１２３】

有機溶剤現像によってネガ型のパターンを得ることもできる。現像液としては、２－オクタノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、３－エトキシプロピ

オン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、３－フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸２－フェニルエチルから選ばれる１種以上を挙げることができる。

【０１２４】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数３～１０のアルコール、炭素数８～１２のエーテル化合物、炭素数６～１２のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

【０１２５】

具体的に、炭素数６～１２のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどが挙げられる。炭素数６～１２のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられ、炭素数６～１２のアルキンとしては、ヘキシン、ヘプチン、オクチンなどが挙げられ、炭素数３～１０のアルコールとしては、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、１－ブチルアルコール、２－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、３－メチル－３－ペンタノール、シクロペンタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－１－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－エチル－１－ブタノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－１－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－１－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、４－メチル－３－ペンタノール、シクロヘキサノール、１－オクタノールなどが挙げられる。

炭素数８～１２のエーテル化合物としては、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ－ｓｅｃ－ブチルエーテル、ジ－ｎ－ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ－ｓｅｃ－ペンチルエーテル、ジ－ｔｅｒｔ－アミルエーテル、ジ－ｎ－ヘキシルエーテルから選ばれる１種以上の溶剤が挙げられる。

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。

【０１２６】

現像後のレジストパターンをマスクにしてドライエッチングによって下地を加工する。下地は、有機反射防止膜、ＳＯＧ膜、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ｐ－Ｓｉ、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｌ－Ｓｉ等及び種々の低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜、あるいはＦｉｎ－ＦＥＴの段差基板が用いられ、通常２～１０，０００ｎｍ、特に３～５，０００ｎｍ厚さに形成し得る。本発明のレジストパターンをマスクにしてイオンを打ち込んでもよい。特に、本発明のメタクリレートベースのレジストは、イオンを打ち込む時の架橋が起きないために、イオン打ち込み後の剥離が容易である。更に、本発明の置換されたフェノール基を有するメタクリレートを共重合するレジストは、無置換のフェノール基を有するメタクリレート共重合品に比べて現像後のパターンの膜減りを抑えることができ、イオン打ち込み用の良好なパターンを形成することができる。

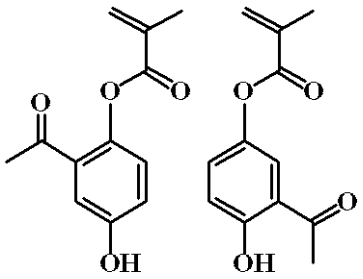
【実施例】

【０１２７】

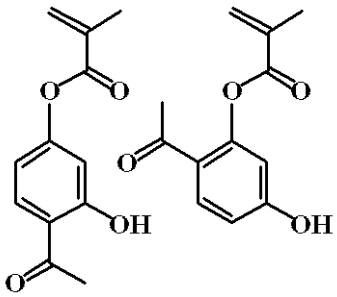
以下、合成例、比較合成例及び実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、

本発明は下記の実施例に制限されるものではない。
なお、重量平均分子量（Ｍｗ）は、溶剤としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算測定値である。
また、下記合成例で用いたモノマー１～１３、密着性モノマー１，２及びＰＡＧモノマー１～６は以下の通りである。
【０１２８】

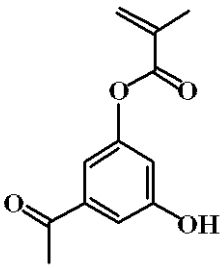
【化６６】



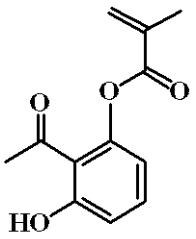
モノマー1
混合 50:50



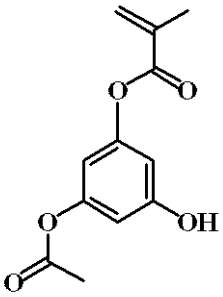
モノマー2
混合 50:50



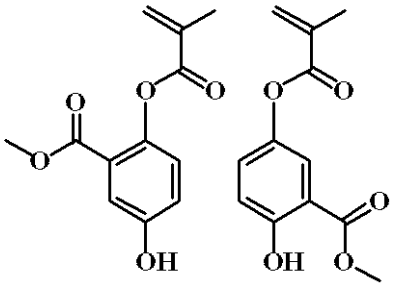
モノマー3



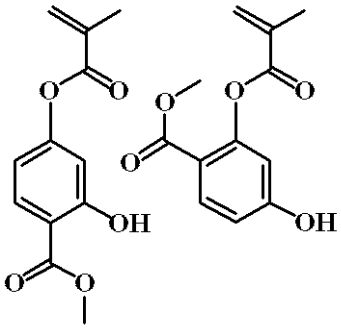
モノマー4



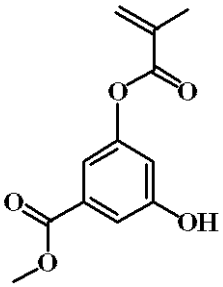
モノマー5



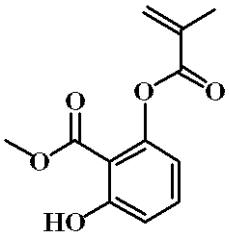
モノマー6
混合 50:50



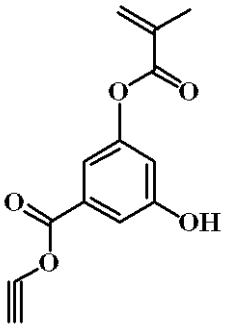
モノマー7
混合 50:50



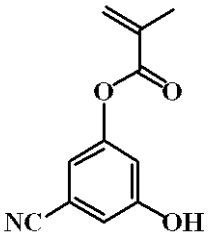
モノマー8



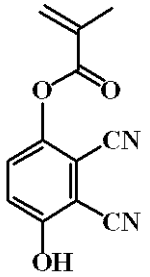
モノマー9



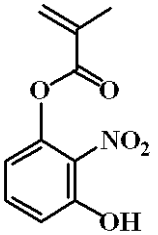
モノマー10



モノマー11



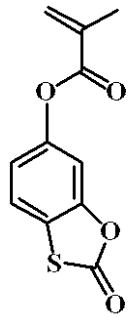
モノマー12



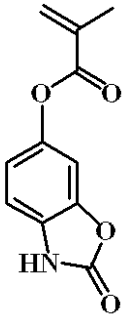
モノマー13

モノマー１：メタクリル酸（４－ヒドロキシ－２－アセチルフェニル）：メタクリル酸（

４－ヒドロキシ－３－アセチルフェニル）５０：５０（モル比）混合
モノマー２：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－４－アセチルフェニル）：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－６－アセチルフェニル）５０：５０（モル比）混合
モノマー３：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－５－アセチルフェニル）
モノマー４：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２－アセチルフェニル）
モノマー５：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－５－アセトキシフェニル）
モノマー６：メタクリル酸（４－ヒドロキシ－２－メトキシカルボニルフェニル）：メタクリル酸（４－ヒドロキシ－３－メトキシカルボニルフェニル）５０：５０（モル比）混合
モノマー７：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－４－メトキシカルボニルフェニル）：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－６－メトキシカルボニルフェニル）５０：５０（モル比）混合
モノマー８：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－５－メトキシカルボニルフェニル）
モノマー９：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２－メトキシカルボニルフェニル）
モノマー１０：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－５－エチニロキシカルボニルフェニル）
モノマー１１：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－５－シアノフェニル）
モノマー１２：メタクリル酸（４－ヒドロキシ－２，３－ジシアノフェニル）
モノマー１３：メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２－ニトロフェニル）
【０１２９】
【化６７】



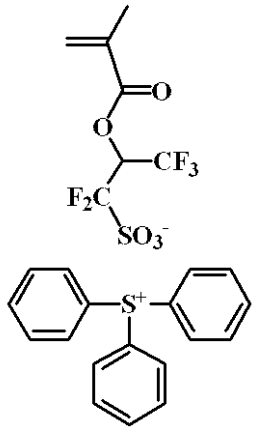
密着性モノマー1



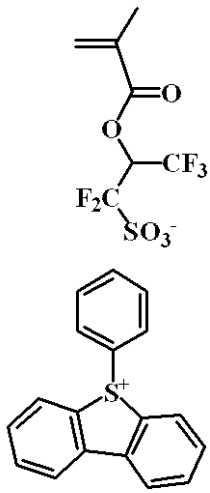
密着性モノマー2

密着性モノマー１：メタクリル酸（２－オキソ－１，３－ベンゾオキサチオール－５－イル）
密着性モノマー２：メタクリル酸（２－オキソ－２，３－ジヒドロベンゾオキサゾール－５－イル）
【０１３０】

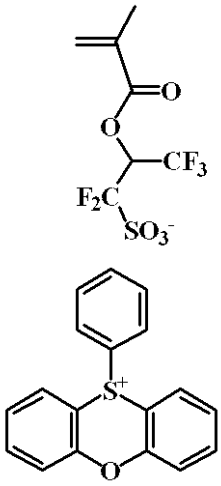
【化６８】



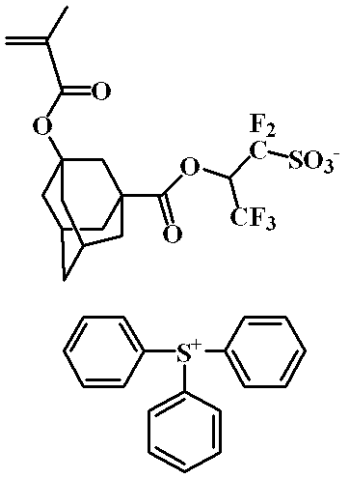
PAGモノマー1



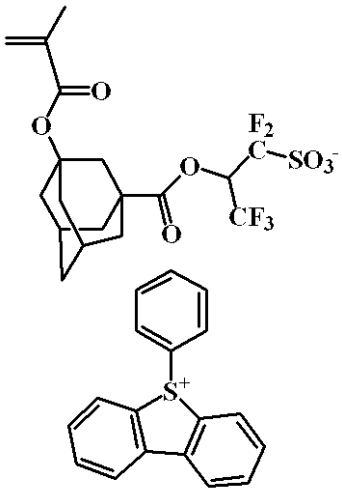
PAGモノマー2



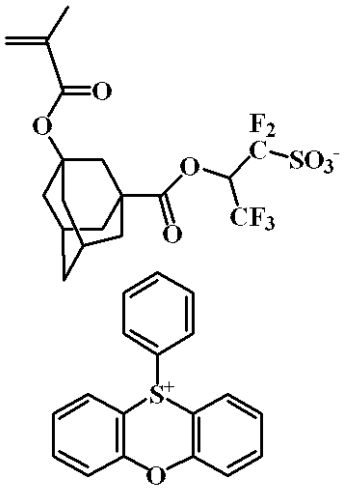
PAGモノマー3



PAGモノマー4



PAGモノマー5



PAGモノマー6

ＰＡＧモノマー１：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

ＰＡＧモノマー２：５－フェニルジベンゾチオフェニウム　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

ＰＡＧモノマー３：１０－フェニルフェノキサチイニウム　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

ＰＡＧモノマー４：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－（３－メタクリロイルオキシ－アダマンタン－１－カルボニルオキシ）－プロパン－１－スルホネート

ＰＡＧモノマー５：５－フェニルジベンゾチオフェニウム　１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－（３－メタクリロイルオキシ－アダマンタン－１－カルボニルオキシ）－プロパン－１－スルホネート

ＰＡＧモノマー６：１０－フェニルフェノキサチイニウム　１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－（３－メタクリロイルオキシ－アダマンタン－１－カルボニルオキシ）－プロパン－１－スルホネート

【０１３１】

［合成例１］

２Ｌ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}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー１を１５．４ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

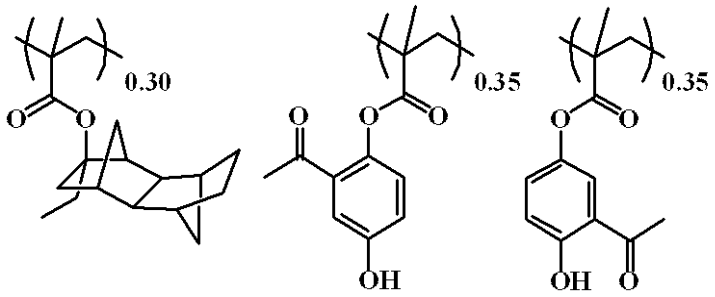
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー１＝０．３０：０．７０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝１０，３００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７９

この高分子化合物を（ポリマー１）とする。

【化６９】



ポリマー1

【０１３２】

［合成例２］

２Ｌ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}］ドデカニルを６．３ｇ、モノマー２を６．６ｇ、インデンを１．７ｇ、４－アセトキシスチレンを６．０ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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メタノール１００ｍＬ及びテトラヒドロフラン２００ｍＬの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン１０ｇ、水１０ｇを加え、７０℃で５時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン１００ｍＬに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、６０℃で乾燥を行い、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

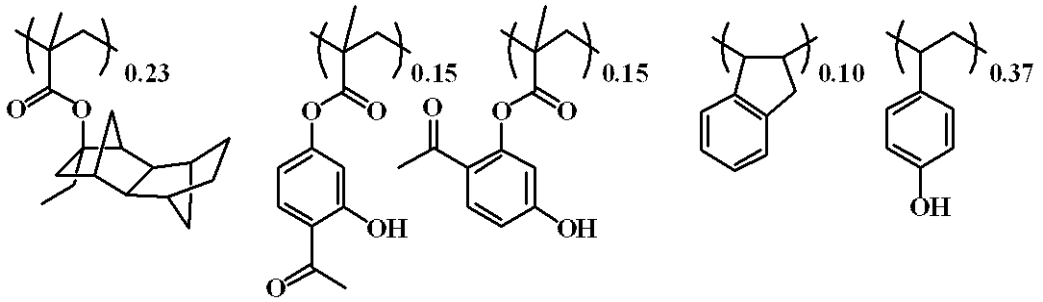
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー２：インデン：４－ヒドロキシスチレン＝０．２３：０．３０：０．１０：０．３７

重量平均分子量（Ｍｗ）＝８，３００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８６

この高分子化合物を（ポリマー２）とする。

【化７０】



ポリマー2

【０１３３】

［合成例３］

２Ｌのフラスコにメタクリル酸２エチル－２－アダマンチル６．２ｇ、モノマー３を６．６ｇ、アセナフチレンを１．７ｇ、４－アセトキシスチレンを６．０ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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メタノール１００ｍＬ及びテトラヒドロフラン２００ｍＬの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン１０ｇ、水１０ｇを加え、７０℃で５時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン１００ｍＬに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、６０℃で乾燥を行い、白色重合体を得た。

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

共重合組成比（モル比）

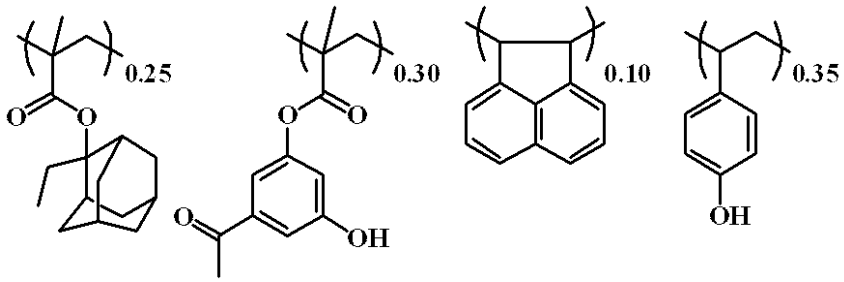
メタクリル酸２エチル－２－アダマンチル：モノマー３：アセナフチレン：４－ヒドロキシスチレン＝０．２５：０．３０：０．１０：０．３５

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，１００

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。

【化７１】



ポリマー3

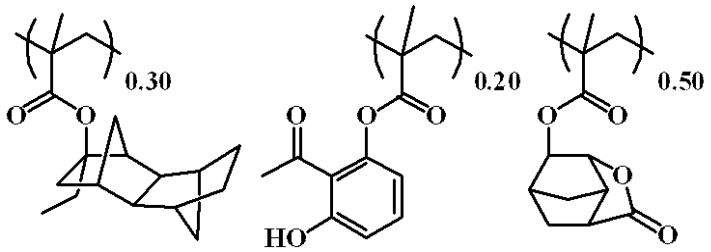
【０１３４】

［合成例４］

２Ｌ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}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー４を４．４ｇ、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－イルを１１．１ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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。

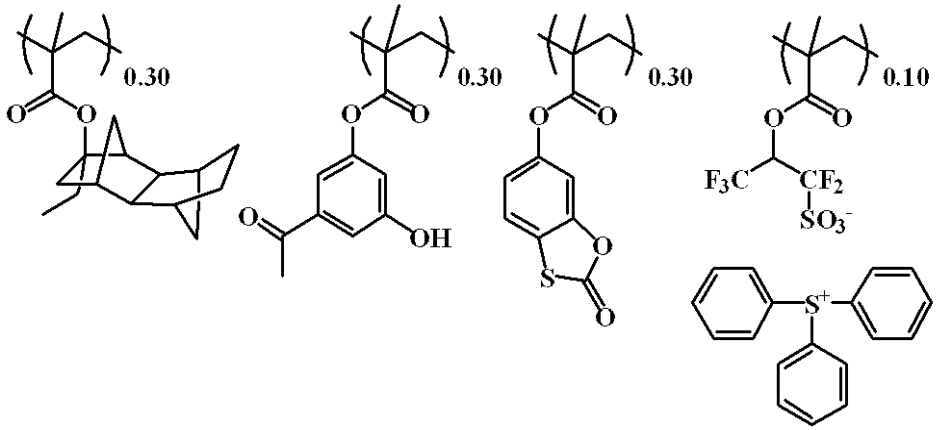
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー４：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＝０．３０：０．２０：０．５０
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７，８００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８９
この高分子化合物を（ポリマー４）とする。
【化７２】



ポリマー4

【０１３５】
［合成例５］
２Ｌ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}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー３を６．６ｇ、密着性モノマー１を７．１ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー３：密着性モノマー１：ＰＡＧモノマー１＝０．３０：０．３０：０．３０：０．１０
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７，０００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７９
この高分子化合物を（ポリマー５）とする。
【化７３】



ポリマー5

【０１３６】
［合成例６］
２Ｌ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}．$1^{7,10}$］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー３を８．８ｇ、密着性モノマー２を４．４ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

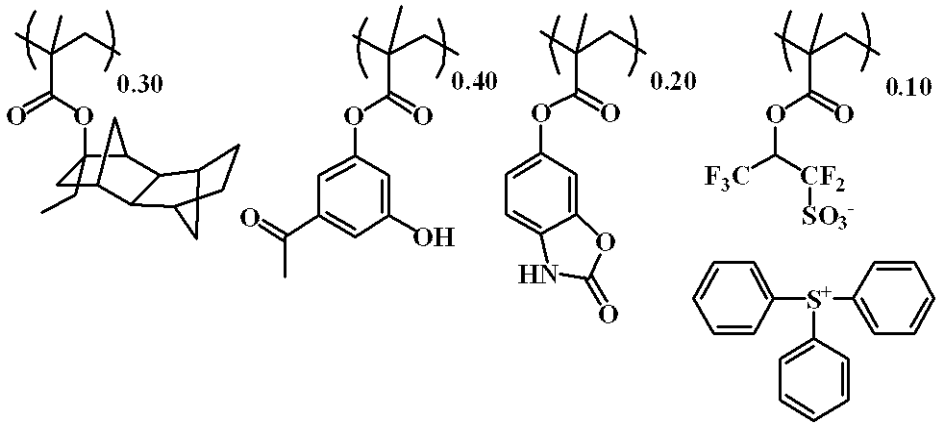
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカニル：モノマー３：密着性モノマー２：ＰＡＧモノマー１＝０．３０：０．４０：０．２０：０．１０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝７，０００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７０

この高分子化合物を（ポリマー６）とする。

【化７４】



ポリマー6

【０１３７】

［合成例７］

２Ｌ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．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカニルを５．５ｇ、メタクリル酸４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニルを３．５ｇ、モノマー３を６．６ｇ、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－イルを５．５ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

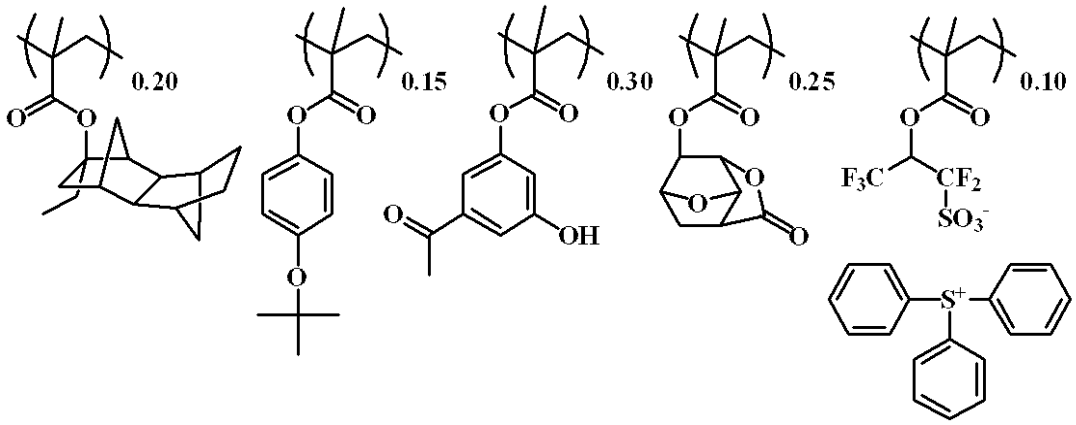
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカニル：メタクリル酸４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル：モノマー３：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．$0^{4,8}$］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー１＝０．２０：０．１５：０．３０：０．２５：０．１０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝７，８００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７７

この高分子化合物を（ポリマー７）とする。

【化７５】



ポリマー7

【０１３８】

［合成例８］

２Ｌ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}］ドデカニルを５．５ｇ、ｔｅｒｔ－アミロキシスチレンを２．９ｇ、モノマー４を７．７ｇ、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－イルを４．４ｇ、ＰＡＧモノマー２を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

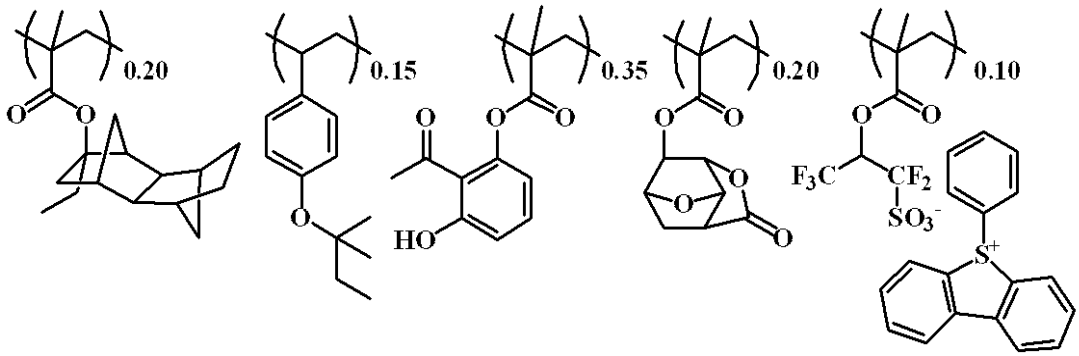
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：ｔｅｒｔ－アミロキシスチレン：モノマー４：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー２＝０．２０：０．１５：０．３５：０．２０：０．１０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，１００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９１

この高分子化合物を（ポリマー８）とする。

【化７６】



ポリマー8

【０１３９】

［合成例９］

２Ｌ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}］ドデカニルを５．５ｇ、６－ｔｅｒｔ－ブトキシ－２－ビニルナフタレンを３．６ｇ、モノマー５を８．３ｇ、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－イルを４．４ｇ、ＰＡＧモノマー３を５．７ｇ

、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

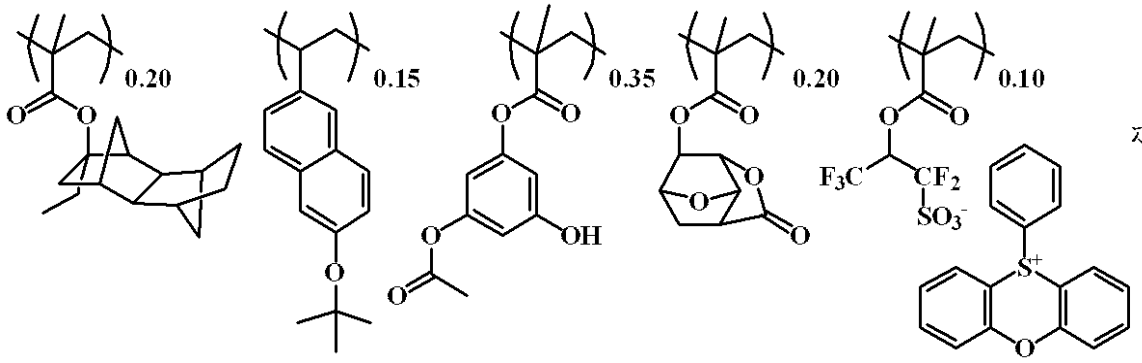
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：６－ｔｅｒｔ－ブトキシ－２－ビニルナフタレン：モノマー５：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー３＝０．２０：０．１５：０．３５：０．２０：０．１０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，５００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９１

この高分子化合物を（ポリマー９）とする。

【化７７】



ポリマー９

【０１４０】

［合成例１０］

２Ｌのフラスコにメタクリル酸６，７，８，９－テトラヒドロ－５Ｈ－ベンゾシクロヘプテン－５－イルを６．９ｇ、モノマー６を７．１ｇ、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－イルを６．６ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

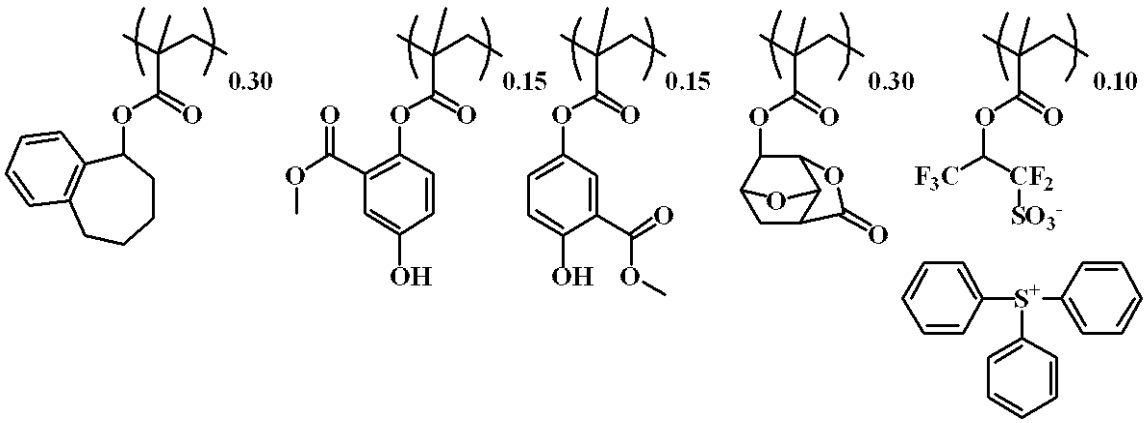
メタクリル酸６，７，８，９－テトラヒドロ－５Ｈ－ベンゾシクロヘプテン－５－イル：モノマー６：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー１＝０．３０：０．３０：０．３０：０．１０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，３００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８３

この高分子化合物を（ポリマー１０）とする。

【化７８】



ポリマー10

【０１４１】

［合成例１１］

２Ｌのフラスコにメタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルを５．２ｇ、ｔｅｒｔ－アミロキシスチレンを２．９ｇ、モノマー７を７．１ｇ、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－イルを４．５ｇ、ＰＡＧモノマー４を１１．０ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

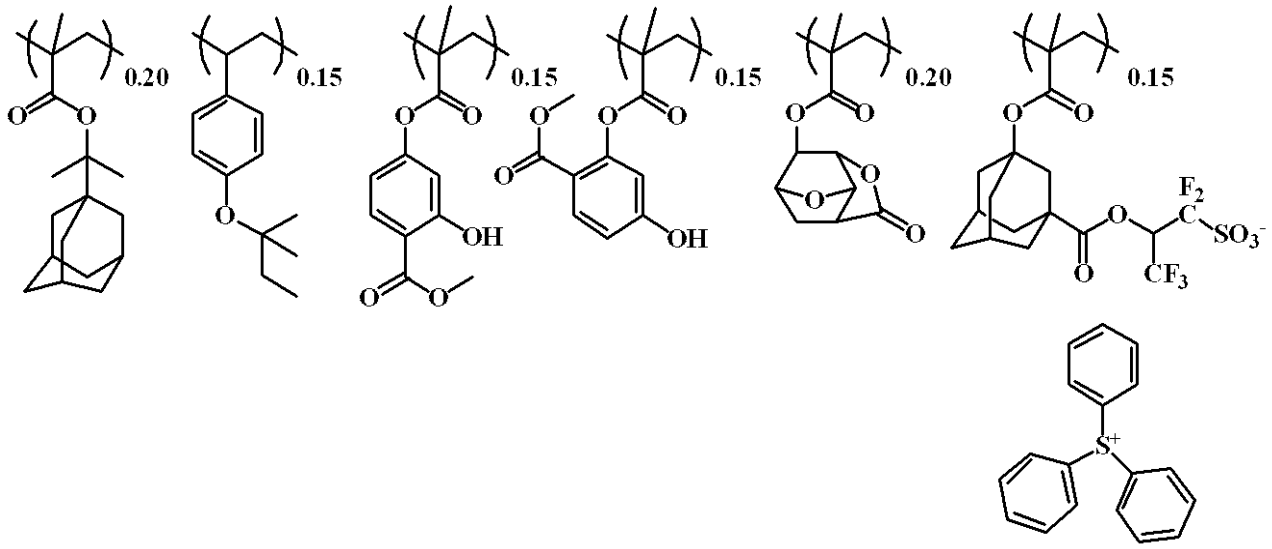
メタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチル：ｔｅｒｔ－アミロキシスチレン：モノマー７：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー４＝０．２０：０．１５：０．３０：０．２０：０．１５

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，１００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８４

この高分子化合物を（ポリマー１１）とする。

【化７９】



ポリマー11

【０１４２】

［合成例１２］

２Ｌのフラスコにメタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルを５．２ｇ、ｔｅｒｔ－アミロキシスチレンを２．９ｇ、モノマー８を７．１ｇ、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－イルを４．５ｇ、ＰＡＧモノマー５を１１．０ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

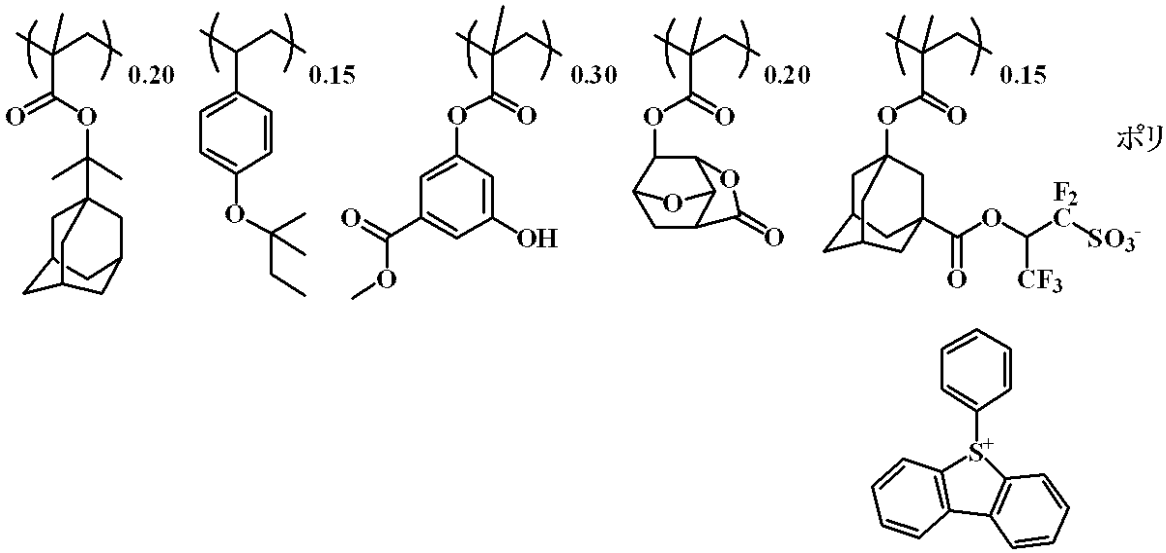
メタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチル：ｔｅｒｔ－アミロキシスチレン：モノマー８：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー５＝０．２０：０．１５：０．３０：０．２０：０．１５

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，７００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７８

この高分子化合物を（ポリマー１２）とする。

【化８０】



ポリマー12

【０１４３】

［合成例１３］

２Ｌのフラスコにメタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルを５．２ｇ、ｔｅｒｔ－アミロキシスチレンを２．９ｇ、モノマー９を７．８ｇ、メタクリル酸－２－オキソオキソラン－３－イルを３．４ｇ、ＰＡＧモノマー６を１１．０ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

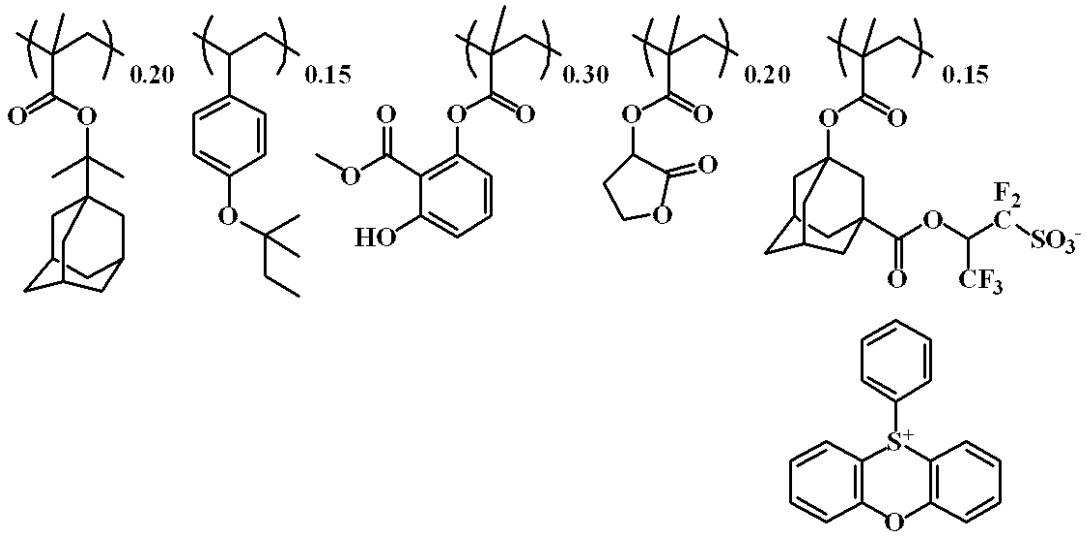
メタクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチル：ｔｅｒｔ－アミロキシスチレン：モノマー９：メタクリル酸－２－オキソオキソラン－３－イル：ＰＡＧモノマー６＝０．２０：０．１５：０．３０：０．２０：０．１５

重量平均分子量（Ｍｗ）＝８，７００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８８

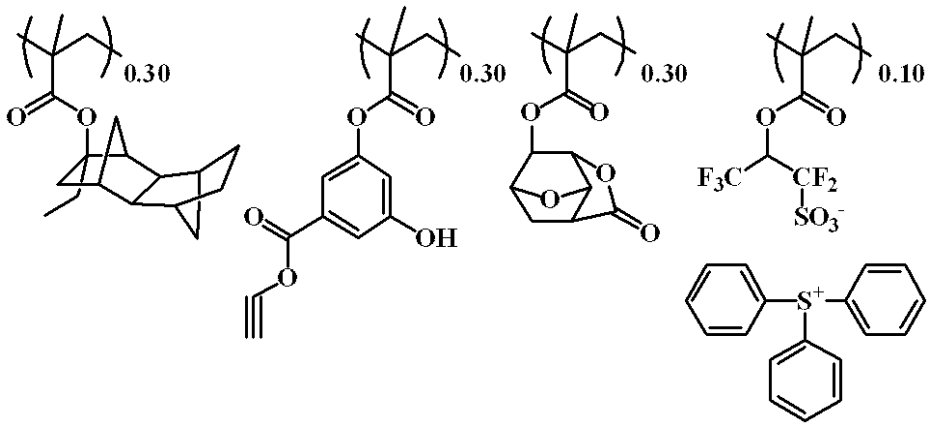
この高分子化合物を（ポリマー１３）とする。

【化８１】



ポリマー13

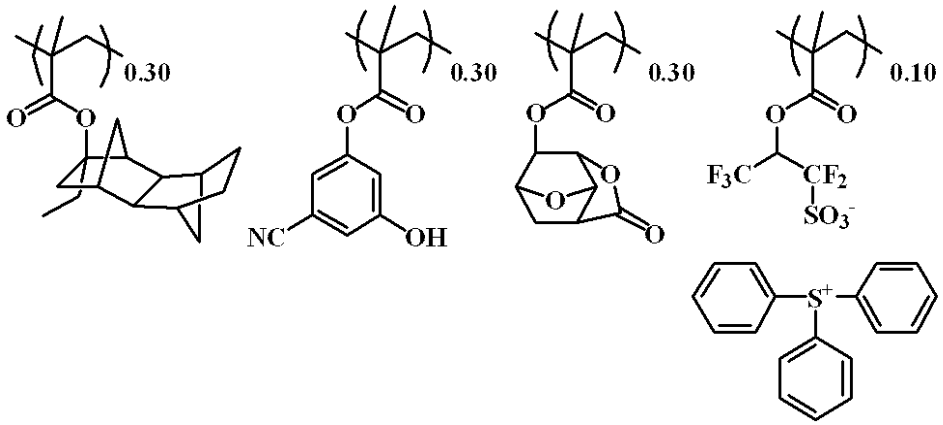
【０１４４】
［合成例１４］
２Ｌのフラスコにメタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー１０を７．４ｇ、メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イルを６．７ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）を１．２ｇ加え、６０℃まで昇温後、１５時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー１０：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）＝７，８００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８８
この高分子化合物を（ポリマー１４）とする。
【化８２】



ポリマー14

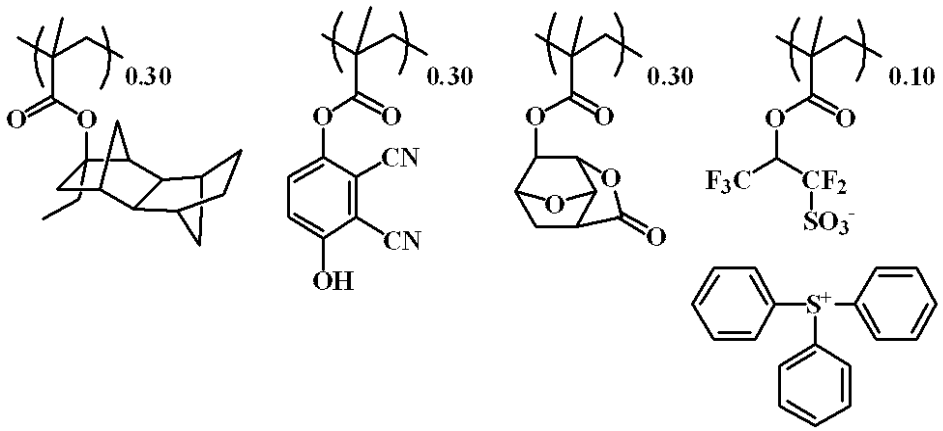
【０１４５】
［合成例１５］
２Ｌのフラスコにメタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー１１を６．１ｇ、メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イルを６．７ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）を１．２ｇ加え、６０℃まで昇温後、１５時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー１１：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）＝７，３００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８２
この高分子化合物を（ポリマー１５）とする。
【化８３】



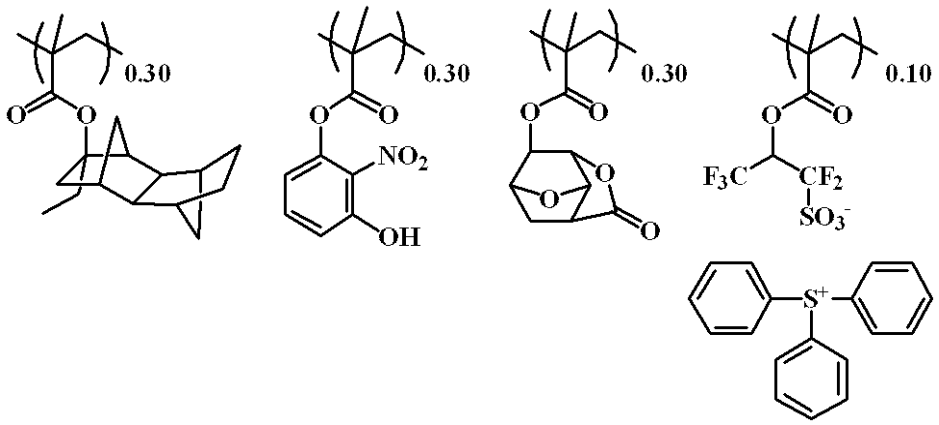
ポリマー15

【０１４６】
［合成例１６］
２Ｌ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}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー１２を６．８ｇ、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－イルを６．７ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ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１．２ｇ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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー１２：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）＝７，３００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８２
この高分子化合物を（ポリマー１６）とする。
【化８４】



ポリマー16

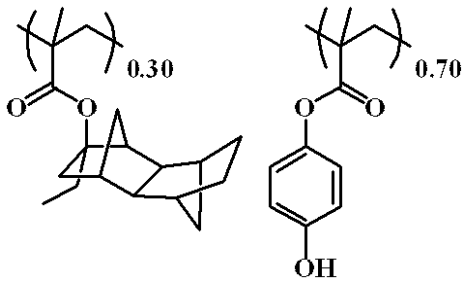
【０１４７】
［合成例１７］
２Ｌのフラスコにメタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニルを８．２ｇ、モノマー１３を６．７ｇ、メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－９－イルを６．７ｇ、ＰＡＧモノマー１を５．６ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）を１．２ｇ加え、６０℃まで昇温後、１５時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール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，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及びＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比（モル比）
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：モノマー１３：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）＝７，６００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８８
この高分子化合物を（ポリマー１７）とする。
【化８５】



ポリマー17

【０１４８】
［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）
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：メタクリル酸４－ヒドロキシフェニル＝０．３０：０．７０
重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，９００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９９
この高分子化合物を（比較ポリマー１）とする。

【化８６】



比較ポリマー1

【０１４９】

［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）

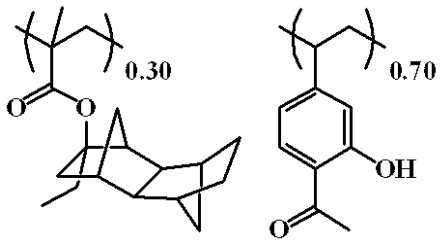
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：４－メトキシ－３－ヒドロキシスチレン＝０．３０：０．７０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，７００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７９

この高分子化合物を（比較ポリマー２）とする。

【化８７】



比較ポリマー2

【０１５０】

［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）

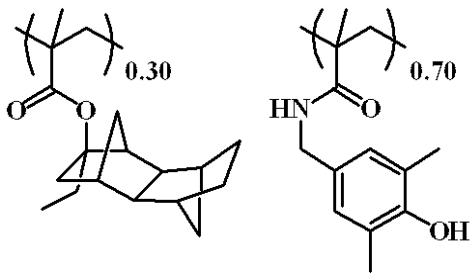
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカニル：４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルベンジルメタクリルアミド＝０．３０：０．７０

重量平均分子量（Ｍｗ）＝９，３００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．７２

この高分子化合物を（比較ポリマー３）とする。

【化８８】



比較ポリマー3

【０１５１】

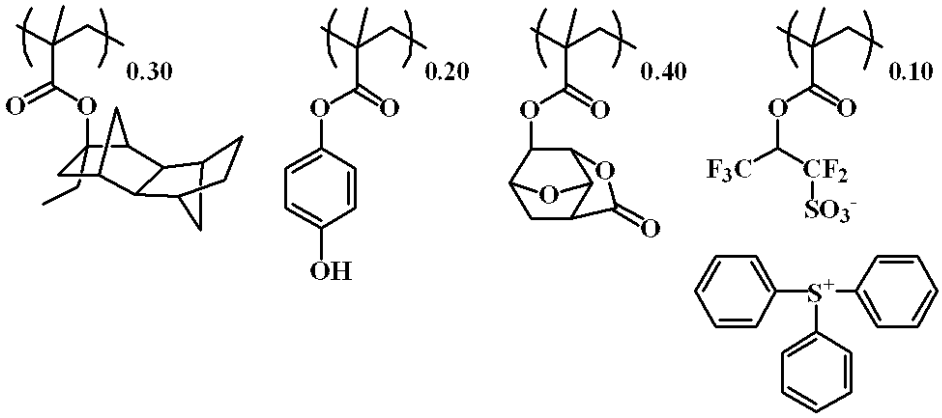
［比較合成例４］

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）

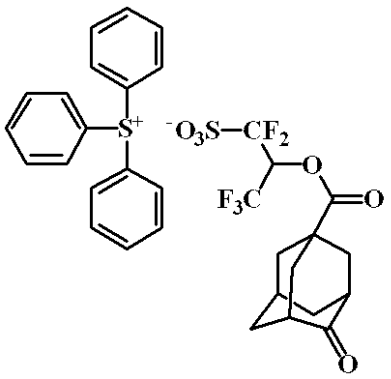
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデ

カニル：メタクリル酸４－ヒドロキシフェニル：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ［４．２．１．$0^{4,8}$］ノナン－９－イル：ＰＡＧモノマー１＝０．３０：０．２０：０．４０：０．１０
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７，３００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８８
この高分子化合物を（比較ポリマー４）とする。
【化８９】

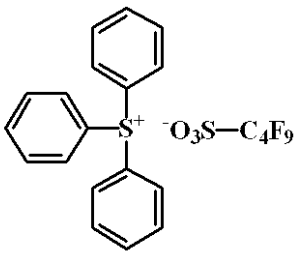


比較ポリマー4

【０１５２】
［実施例、比較例］
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溶解させた溶剤に表１，２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。
下記表中の各組成は次の通りである。
ポリマー１～１７：上記合成例１～１７で得られた高分子化合物
比較ポリマー１～４：上記比較合成例１～４で得られた高分子化合物
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）
ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）
ＣｙＨ（シクロヘキサノン）
ＣｙＰ（シクロペンタノン）
酸発生剤：ＰＡＧ　１、ＰＡＧ　２（下記構造式参照）
【化９０】



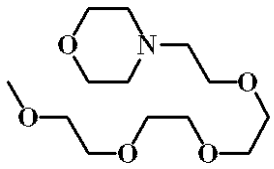
PAG 1



PAG 2

塩基性化合物：Ａｍｉｎｅ　１（下記構造式参照）

【化９１】



Amine 1

【０１５３】

電子ビーム描画評価

得られたポジ型レジスト材料を直径６インチφのヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）ベーパープライム処理したＳｉ基板上に、クリーントラックＭａｒｋ　５（東京エレクトロン（株）製）を用いてスピンコートし、ホットプレート上で１１０℃で６０秒間プリベークして１００ｎｍのレジスト膜を作製した。これに、（株）日立製作所製ＨＬ－８００Ｄを用いてＨＶ電圧５０ｋＶ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（株）製）を用いてホットプレート上で表１，２に記載の温度で６０秒間ポストエクスポージャベーク（ＰＥＢ）し、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。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

１００ｎｍ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、１００ｎｍＬＳのエッジラフネス（ＬＷＲ）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、ＬＷＲの結果を表１，２に示す。

【０１５４】

【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）	有機溶剤（質量部）	PEB温度（℃）	感度（μC／cm²）	解像力（nm）	LWR（nm）
実施例1－1	ポリマー1（100）	PAG 1（20）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	26.6	75	6.7
実施例1－2	ポリマー2（1003	PAG 1（20）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	25.6	75	6.8
実施例1－3	ポリマー3（100）	PAG 1（20）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	27.3	75	6.4
実施例1－4	ポリマー4（100）	PAG 1（20）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	26.0	75	6.1
実施例1－5	ポリマー5（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	95	23.3	70	4.4
実施例1－6	ポリマー6（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	95	23.1	70	4.6
実施例1－7	ポリマー7（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	24.3	70	4.3
実施例1－8	ポリマー8（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	24.2	70	4.0
実施例1－9	ポリマー9（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	95	23.3	70	4.7
実施例1－10	ポリマー10（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	24.8	70	4.5
実施例1－11	ポリマー11（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(300) CyH(1,450) CyP(250)	95	23.3	70	4.6
実施例1－12	ポリマー12（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(300) CyH(1,450) CyP(250)	95	23.6	70	4.2
実施例1－13	ポリマー13（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(300) CyH(1,450) CyP(250)	95	23.4	70	3.9
実施例1－14	ポリマー14（100）	－	Amine 1（0.9）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	23.5	70	4.0
実施例1－15	ポリマー15（100）	－	Amine 1（0.9）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	25.5	70	4.1
実施例1－16	ポリマー16（100）	－	Amine 1（0.9）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	26.5	70	4.2
実施例1－17	ポリマー17（100）	－	Amine 1（0.9）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	27.5	70	4.0

【０１５５】

【表２】

	ポリマー（質量部）	酸発生剤（質量部）	塩基性化合物（質量部）	有機溶剤（質量部）	PEB温度（℃）	感度（μC／cm²）	解像力（nm）	LWR（nm）
比較例1－1	比較ポリマー1（100）	PAG 1（12）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	23.5	90	8.9
比較例1－2	比較ポリマー2（100）	PAG 1（12）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	33.6	90	8.9
比較例1－3	比較ポリマー3（100）	PAG 1（12）	Amine 1（1.0）	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	33.5	90	8.8
比較例1－4	比較ポリマー4（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	32.0	75	6.1

【０１５６】

ＥＵＶ露光評価

上記で合成した高分子化合物を用いて、表３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。

得られたポジ型レジスト材料をヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）ベーパープライム処理した直径４インチφのＳｉ基板上にスピンコートし、ホットプレート上で１０５℃で６０秒間プリベークして４０ｎｍのレジスト膜を作製した。これに、ＮＡ０．３、ダイポール照明でＥＵＶ露光を行った。

露光後直ちにホットプレート上で表３に記載の温度で６０秒間ポストエクスポージャベーク（ＰＥＢ）し、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。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

３０ｎｍ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、３５ｎｍＬＳのエッジラフネス（ＬＷＲ）をＳＥＭで測定した。

レジスト組成とＥＵＶ露光における感度、解像度、ＬＷＲの結果を表３に示す。

【０１５７】

【表３】

	ポリマー（質量部）	酸発生剤（質量部）	塩基性化合物（質量部）	有機溶剤（質量部）	PEB温度（℃）	感度（mJ／cm²）	解像力（nm）	LWR（nm）
実施例2－1	ポリマー14（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(1,000) CyH(2,000) PGME(500)	90	8	23	4.5
比較例2－1	比較ポリマー5（100）	－	Amine 1（0.8）	PGMEA(1,000) CyH(2,000) PGME(500)	90	12	26	5.1

【０１５８】

ＫｒＦ露光評価

下記表４に記載のレジスト材料を、ＨＭＤＳベーパープライム処理した８インチウエハー上に塗布し、膜厚２００ｎｍのレジスト膜を作製した。次いで、ＫｒＦ露光装置（（株）ニコン製；Ｓ２０３Ｂ、ＮＡ０．６８、σ０．７５、２／３輪体照明、６％ハーフトーン位相シフト）で露光し、表４に記載の温度でポストエクスポージャベーク（ＰＥＢ）し、２．３８質量％のＴＭＡＨ水溶液で３０秒間現像を行い、ポジ型の１５０ｎｍラインア

ンドスペースパターンを得た。ウエハーを割断し、ラインアンドスペースパターンの断面をＳＥＭで観察した。

レジスト組成とＫｒＦ露光における感度、断面形状の結果を表４に示す。

【０１５９】

【表４】

	ポリマー（質量部）	酸発生剤（質量部）	塩基性化合物（質量部）	有機溶剤（質量部）	PEB温度（℃）	感度（mJ／cm^2）	断面形状
実施例3－1	ポリマー1（100）	PAG 2（6）	Amine 1（1.0）	PGMEA(800) CyH(200)	90	18	矩形パターン
比較例3－1	比較ポリマー1（100）	PAG 2（6）	Amine 1（1.0）	PGMEA(800) CyH(200)	90	21	頭張りパターン

【０１６０】

表１～４の結果より、本発明の１つのアシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基で置換されたヒドロキシフェニルメタクリレートを共重合した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エッジラフネスを満たしており、更に酸発生剤を共重合することによって解像度とエッジラフネスの特性を一段と向上させることができることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｈ０１Ｌ 21/30 ５０２Ｒ	

(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
(72)発明者 提箸 正義
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

Ｆターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF34P AF36P AF38P AH11 AH12 AH15 AH16 AH17
AH22 AH23 AH24 AJ03Y AJ04Y AJ12X AJ14X AJ14Y AJ48Y AJ64X
AJ64Y AJ65X AJ66X AJ87Y AJ89Y AN31P AN38P AN39P AN42P AN88P
BA01P BA02P BA26P CA12 CB08 CB12 CB16 CC03 CC15 CD08P
CD37
4J011 AA03 AC04 CC10 QA03 QA09 SA79 UA02
4J100 AB07S AL08P AL08Q AL08R AL08S AR10T BA03P BA03Q BA03S BA04S
BA11Q BA12P BA12Q BA56S BB17S BC08Q BC08R BC43P BC43Q BC43S
BC58Q BC80R CA03 CA05 DA01 DA04 FA08 FA19 JA38