

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3876982号
(P3876982)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006.11.10)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 34/00 (2006.01) CO8F 34/00
CO7D 493/18 (2006.01) CO7D 493/18
CO8F 220/00 (2006.01) CO8F 220/00
CO8F 222/00 (2006.01) CO8F 222/00
CO8F 232/00 (2006.01) CO8F 232/00

請求項の数 11 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-113252 (P2002-113252)
 (22) 出願日 平成14年4月16日(2002.4.16)
 (65) 公開番号 特開2003-34706 (P2003-34706A)
 (43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)
 審査請求日 平成16年6月28日(2004.6.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-124126 (P2001-124126)
 (32) 優先日 平成13年4月23日(2001.4.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-124137 (P2001-124137)
 (32) 優先日 平成13年4月23日(2001.4.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

最終頁に続く

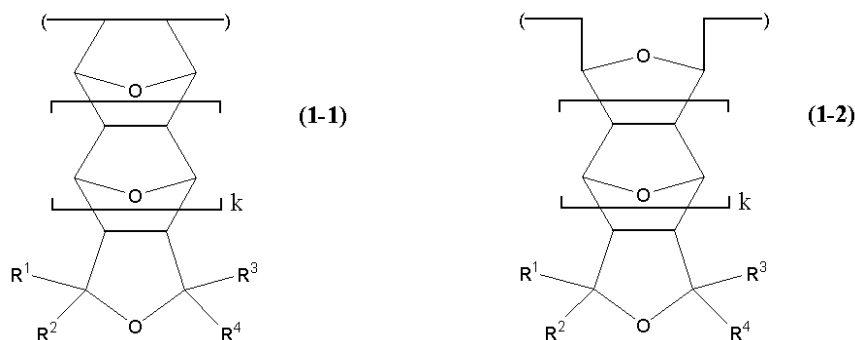
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料、パターン形成方法、及び新規テトラヒドロフラン化合物とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化1】

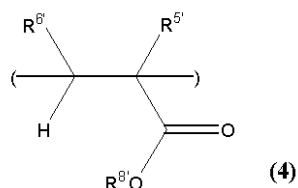
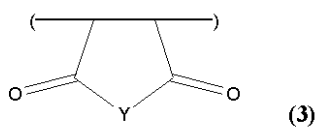
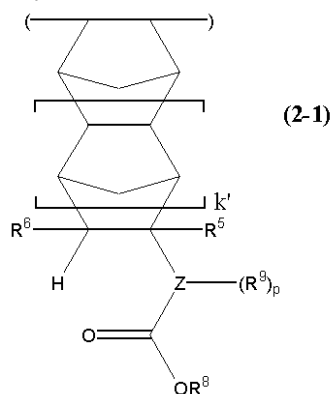


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R¹とR²、R³とR⁴はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合にはR¹とR²、R³とR⁴の組み合わせで炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。kは0又は1である。)

【請求項2】

上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)で示される

【化4】



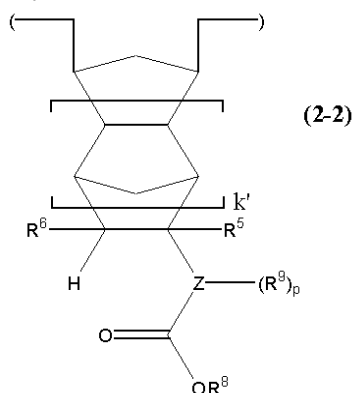
10

(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ 、 Y は上記と同様である。 $R^{5'}$ は水素原子、メチル基又は $C H_2 C O_2 R^{7'}$ を示す。 $R^{6'}$ は水素原子、メチル基又は $C O_2 R^{7'}$ を示す。 $R^{7'}$ は $R^{5'}$ と $R^{6'}$ で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{8'}$ は酸不安定基を示す。)

【請求項5】

上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化5】



20

(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ は上記と同様である。)

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】

請求項6に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソグラフィを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

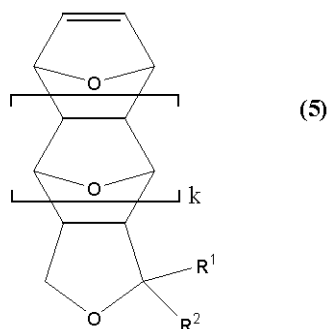
【請求項8】

下記一般式(5)で示されるテトラヒドロフラン化合物。

30

40

【化 6】

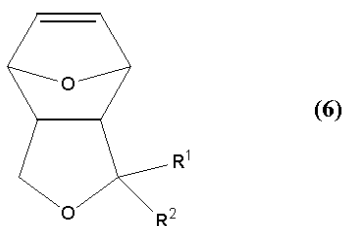


(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。)

【請求項 9】

下記一般式 (6) で示されるテトラヒドロフラン化合物。

【化 7】

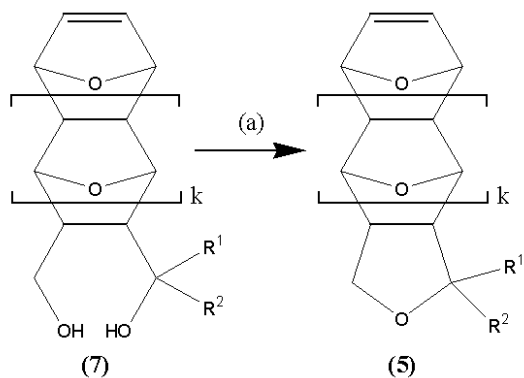


(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。)

【請求項 10】

下記一般式 (7) で示されるジオール化合物を分子内脱水させることを特徴とする一般式 (5) で示されるテトラヒドロフラン化合物の製造方法。

【化 8】



(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。(a) 工程は脱水反応を示す。)

【請求項 11】

下記一般式 (7) で示されるジオール化合物を下記 X で示される脱離基を有する化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) に導き、これを塩基処理することにより環化させることを

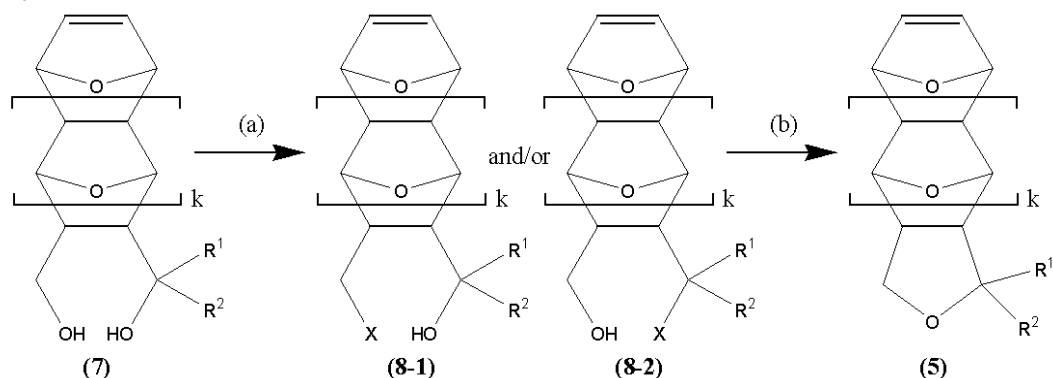
10

20

30

40

【化 9】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。 X はハロゲン、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。(a)工程は水酸基のハロゲン置換反応、アルキルスルホニル化反応又はアリールスルホニル化反応を示す。(b)工程は脱HX反応を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(1)特定の繰り返し単位を含有する高分子化合物、(2)この高分子化合物をベース樹脂として含有するレジスト材料、及び(3)このレジスト材料を用いたパターン形成方法、及び(4)この高分子化合物の原料単量体として有用な新規テトラヒドロフラン化合物とその製造方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透明性とエッチング耐性を併せ持つポリヒドロキシステレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されているが、いずれのものについても長所と短所があり、未だ標準ベース樹脂が定まっていないのが現状である。

30

【0004】

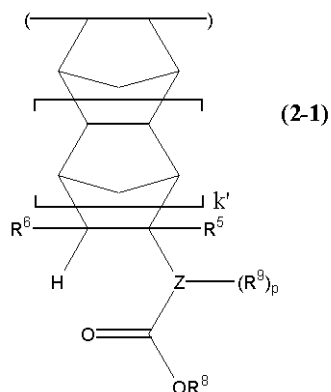
即ち、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体を用いたレジスト材料の場合、酸分解性基の反応性が高い、基板密着性に優れる等の利点があり、感度と解像性については比較的良好な結果が得られるものの、樹脂の主鎖が軟弱なためにエッチング耐性が極めて低く、実用的でない。一方、脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物を用いたレジスト材料の場合、樹脂の主鎖が十分剛直なためにエッチング耐性は実用レベルにあるものの、酸分解性保護基の反応性が(メタ)アクリル系のものに比べて大きく劣るために低感度及び低解像性であり、また樹脂の主鎖が剛直過ぎるために基板密着性が低く、やはり好適でない。

40

【0005】

また、(メタ)アクリル系、脂環主鎖系の双方に共通の問題として、レジスト膜の膨潤によるパターンの崩壊がある。これらの系のレジスト材料は、露光前後の溶解速度差を大きくすることでその解像性能を向上させてきており、その結果、非常に疎水性の高いものとなっている。高疎水性のレジスト材料は、未露光部では強力に膜を維持し、過露光部では瞬時に膜を溶解させることができる一方で、その間のかなり広い露光領域では現像液の浸入を許しながらも溶解には至らず、即ち膨潤する。実際にArFエキシマレーザー

50



10

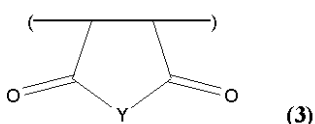
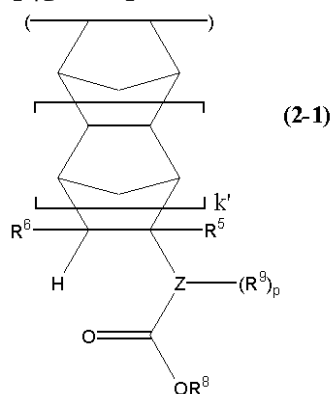
(式中、 R^5 は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^7$ を示す。 R^6 は水素原子、メチル基又は CO_2R^7 を示す。 R^7 は R^5 と R^6 で共通しても異なってもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^8 は酸不安定基を示す。 R^9 はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。 Z は単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の $(p+2)$ 価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトン形成してもよい。 k' は0又は1である。 p は0、1又は2である。)

20

【0010】

[III] 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)及び(3)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[I]に記載の高分子化合物。

【化12】



30

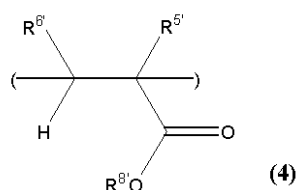
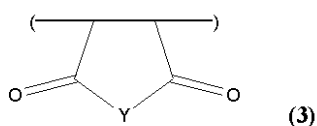
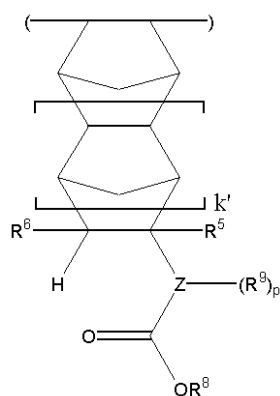
(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ は上記と同様である。 Y は $-O-$ 又は $-(NR^{10})-$ を示し、 R^{10} は水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

40

【0011】

[IV] 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(4)で示される繰り返し単位又は下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位及び下記一般式(4)で示される繰り返し単位と、更に下記一般式(3)で示される繰り返し単位とを含有することを特徴とする[I]に記載の高分子化合物。

【化13】



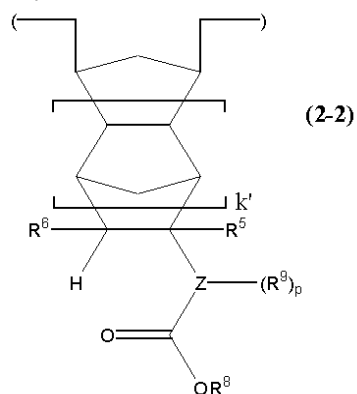
10

(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ 、 Y は上記と同様である。 $R^{5'}$ は水素原子、メチル基又は $C H_2 C O_2 R^{7'}$ を示す。 $R^{6'}$ は水素原子、メチル基又は $C O_2 R^{7'}$ を示す。 $R^{7'}$ は $R^{5'}$ と $R^{6'}$ で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{8'}$ は酸不安定基を示す。)

【0012】

[V]上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[I]に記載の高分子化合物。

【化14】



20

(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ は上記と同様である。)

【0013】

また、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

[VII][I]乃至[V]のいずれかに記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【0014】

更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

[VII][VI]に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

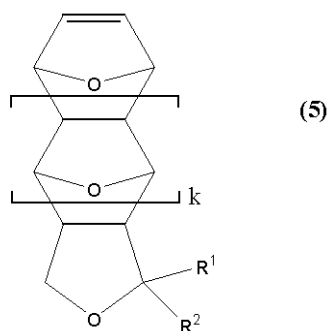
40

【0015】

また、本発明は下記のテトラヒドロフラン化合物を提供する。

[VII]下記一般式(5)で示されるテトラヒドロフラン化合物。

【化15】



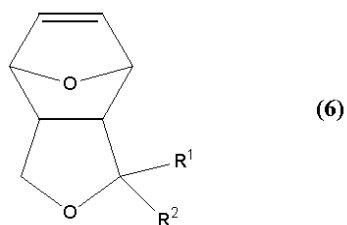
(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。)

10

【0016】

[IX] 下記一般式(6)で示されるテトラヒドロフラン化合物。

【化16】



20

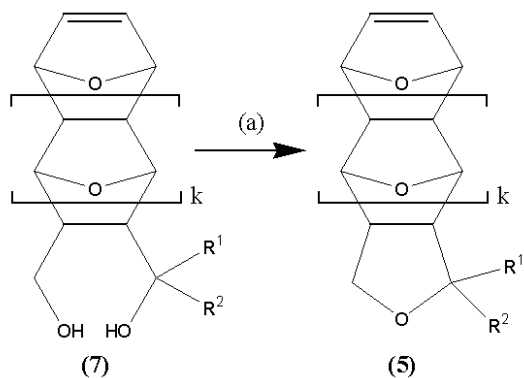
(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。)

【0017】

更に、本発明は下記のテトラヒドロフラン化合物の製造方法を提供する。

[X] 下記一般式(7)で示されるジオール化合物を分子内脱水させることを特徴とする一般式(5)で示されるテトラヒドロフラン化合物の製造方法。

【化17】



30

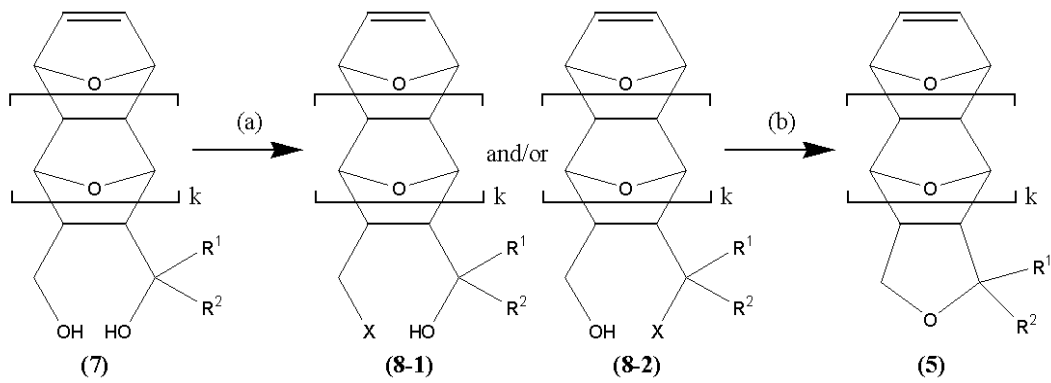
(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。(a)工程は脱水反応を示す。)

【0018】

[XI] 下記一般式(7)で示されるジオール化合物を下記Xで示される脱離基を有する化合物(8-1)及び/又は(8-2)に導き、これを塩基処理することにより環化させることを特徴とする一般式(5)で示されるテトラヒドロフラン化合物の製造方法。

40

【化18】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。 X はハロゲン、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。(a)工程は水酸基のハロゲン置換反応、アルキルスルホニル化反応又はアリールスルホニル化反応を示す。(b)工程は脱HX反応を示す。)

【0019】

上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物は、架橋を持つ脂環を主鎖に含有しているため、高い剛直性を有する。また、主鎖内部に極性の高いエーテル部位を有しているため、主鎖から離れた場所に極性基を導入した場合と異なり、現像液の浸入から樹脂の溶解への移行が迅速に進み、膨潤がほとんど起こらない。しかも、上記式(1-1)又は(1-2)の繰り返し単位は少量の導入で十分に膨潤低減効果と基板密着効果を発揮するので、保護化カルボン酸単位等の溶解速度差を確保する単位を相対的に多く導入することが可能となり、結果として感度、解像性を高めることもできる。従って、この高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、感度、解像性及びエッチング耐性の全てにおいて優れた性能を有し、更に現像時の膨潤も十分に抑制されており、微細パターンの形成に極めて有用なものとなるのである。

20

【0020】

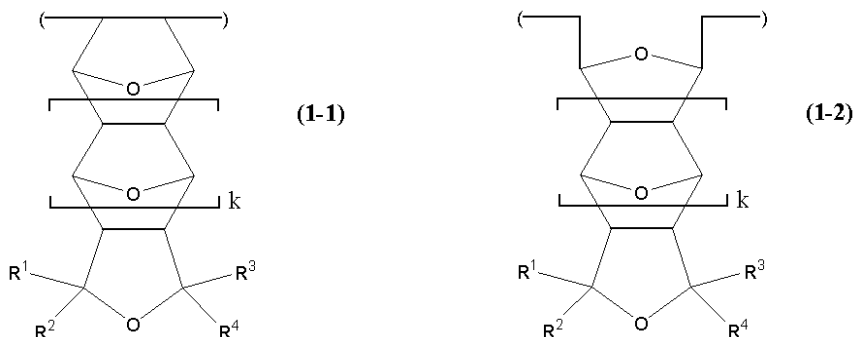
以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明の新規高分子化合物は、下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000のものである。

30

【0021】

【化19】



40

【0022】

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、アルキル基として具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 の組み合わせで炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示し

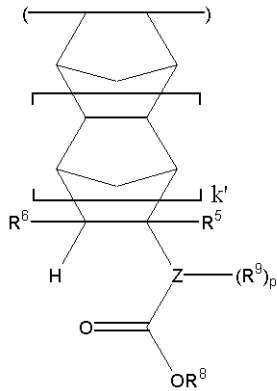
50

、具体的にはエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン等の他、上記アルキル基で例示したのから水素原子を1個除いたアルキレン基等を例示できる。kは0又は1である。

【0023】

また、本発明の高分子化合物は、より具体的には次の4種類のものとする事ができる。
(1) 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位を含有するもの。

【化20】



10

(式中、 R^5 は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^7$ を示す。 R^6 は水素原子、メチル基又は CO_2R^7 を示す。 R^7 は R^5 と R^6 で共通しても異なってもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^8 は酸不安定基を示す。 R^9 はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の $(p+2)$ 価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトン形成してもよい。k'は0又は1である。pは0、1又は2である。)

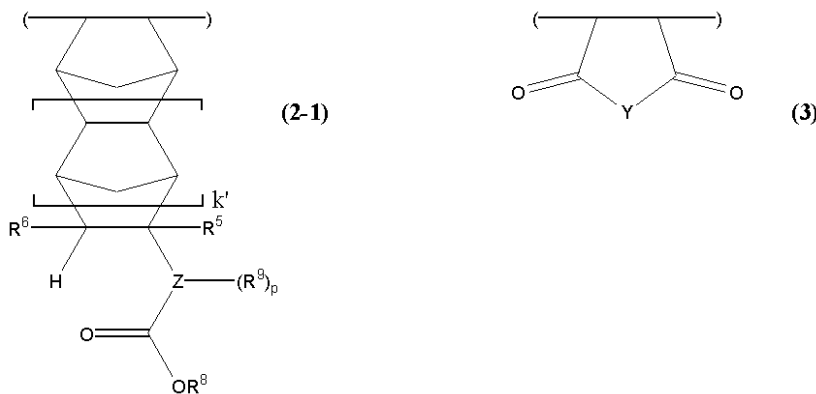
20

30

【0024】

(2) 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)及び(3)で示される繰り返し単位を含有するもの。

【化21】



40

(式中、k'、p、 $R^5 \sim R^9$ は上記と同様である。Yは $-O-$ 又は $-(NR^{10})-$ を示し、 R^{10} は水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

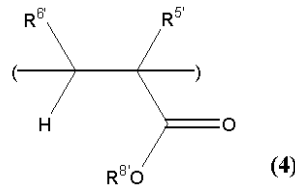
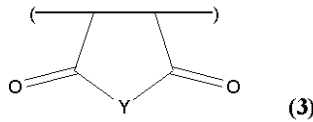
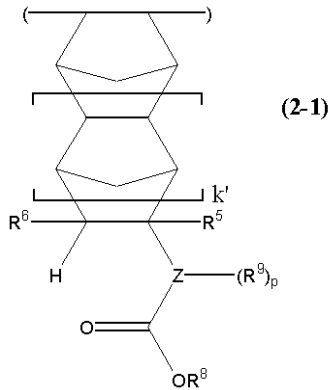
【0025】

(3) 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位及び下記一般式(4)

50

で示される繰り返し単位と、更に下記一般式(3)で示される繰り返し単位とを含有するもの。

【化22】



10

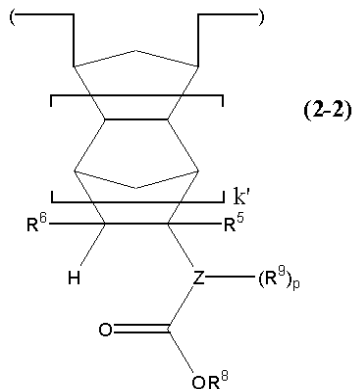
(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ 、 Y は上記と同様である。 $R^{5'}$ は水素原子、メチル基又は $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{7'}$ を示す。 $R^{6'}$ は水素原子、メチル基又は $\text{CO}_2R^{7'}$ を示す。 $R^{7'}$ は $R^{5'}$ と $R^{6'}$ で共通しても異なってもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{8'}$ は酸不安定基を示す。)

【0026】

(4)上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰り返し単位を含有するもの。

20

【化23】



30

(式中、 k' 、 p 、 $R^5 \sim R^9$ は上記と同様である。)

【0027】

ここで、 R^5 は水素原子、メチル基又は $\text{CH}_2\text{CO}_2R^7$ を示す。 $R^{5'}$ は水素原子、メチル基又は $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{7'}$ を示す。 R^7 、 $R^{7'}$ の具体例については後述する。 R^6 は水素原子、メチル基又は CO_2R^7 を示す。 $R^{6'}$ は水素原子、メチル基又は $\text{CO}_2R^{7'}$ を示す。 R^7 、 $R^{7'}$ は R^5 と R^6 、 $R^{5'}$ と $R^{6'}$ で共通しても異なってもよい炭素数1~15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、 $tert$ -アミル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 R^8 、 $R^{8'}$ は酸不安定基を示し、その具体例については後述する。

40

【0028】

R^9 はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよく、具体的には

50

フッ素、塩素、臭素、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*tert*-アミロキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、エチルシクロペンチルオキシ基、ブチルシクロペンチルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキシ基、ブチルシクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオキシ基、エチルアダマンチルオキシ基、ブチルアダマンチルオキシ基、フォルミルオキシ基、アセトキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ピバロイルオキシ基、メタンсульフォニルオキシ基、エタンсульフォニルオキシ基、*n*-ブタンсульフォニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基、2,2,2-トリフルオロエチルカルボニルオキシ基、メトキシメトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-エトキシプロポキシ基、1-*tert*-ブトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロフランニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基等を例示できる。

10

【0029】

Yは-O-又は-(NR¹⁰)-を示し、R¹⁰は水素原子又は炭素数1~15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R⁷、R^{7'}で例示したものと同様のものが例示できる。Zは単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の(p+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトンを形成してもよく、例えばp=0の場合には、具体的にはメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、1,2-プロパンジイル、1,3-ブタンジイル、1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、3-メチル-1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等を例示でき、p=0以外の場合には、上記具体例からp個の水素原子を除いた(p+2)価の基等を例示できる。

20

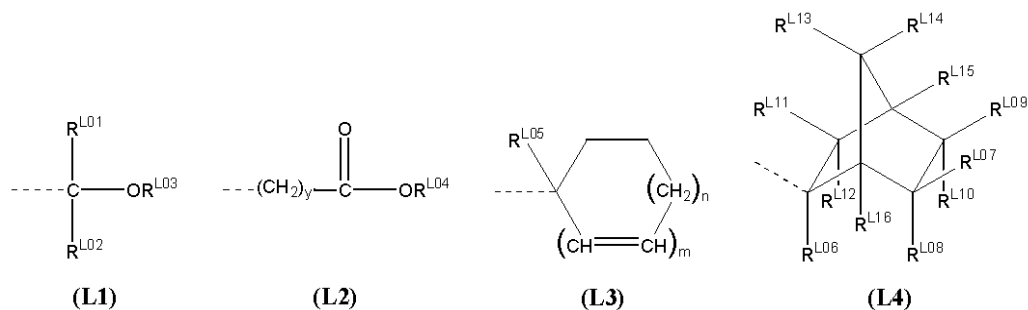
【0030】

R⁸、R^{8'}の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)~(L4)で示される基、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等を挙げるができる。

30

【0031】

【化24】



40

【0032】

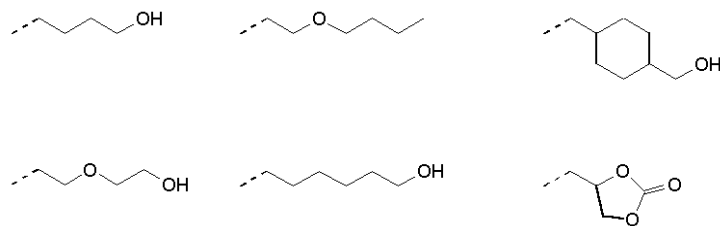
ここで、鎖線は結合手を示す(以下、同様)。式中、R^{L01}、R^{L02}は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が例示できる。R^{L03}は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、ア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

50

等が例示できる。

【0033】

【化25】



【0034】

R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0035】

R^{L04} 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(L1)で示される基を示し、三級アルキル基としては、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、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、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、2-エチル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、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例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が例示できる。yは0～6の整数である。

【0036】

R^{L05} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてよいアリール基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基としては、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、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、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、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示でき、置換されていてよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンズリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。mは0又は1、nは0、1、2、3のいずれかであり、 $2m + n = 2$ 又は3を満足する数である。

【0037】

R^{L06} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてよいアリール基を示し、具体的には R^{L05} と同様のもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 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、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、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキ

10

20

30

40

50

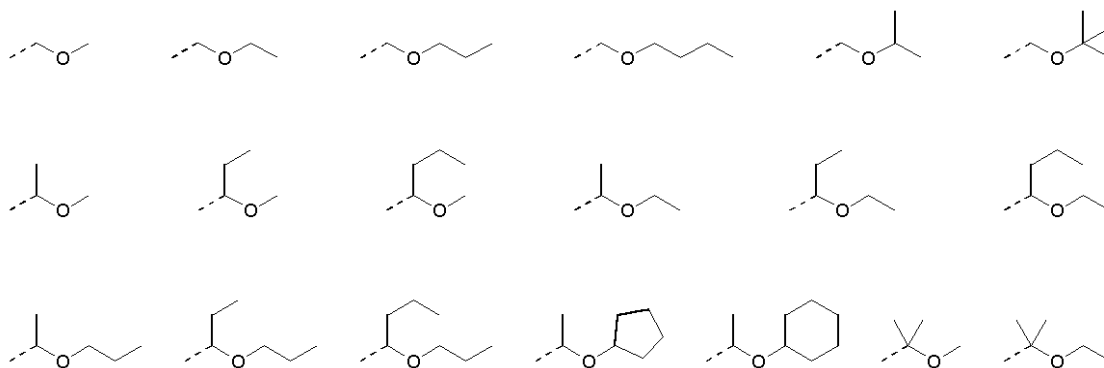
シルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。R^{L07} ~ R^{L16}は互いに環を形成していてもよく(例えば、R^{L07}とR^{L08}、R^{L07}とR^{L09}、R^{L08}とR^{L10}、R^{L09}とR^{L10}、R^{L11}とR^{L12}、R^{L13}とR^{L14}等)、その場合には炭素数1 ~ 15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、具体的には上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、R^{L07} ~ R^{L16}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(例えば、R^{L07}とR^{L09}、R^{L09}とR^{L15}、R^{L13}とR^{L15}等)。

【0038】

上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0039】

【化26】



【0040】

上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0041】

上記式(L2)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。

【0042】

上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

【0043】

上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

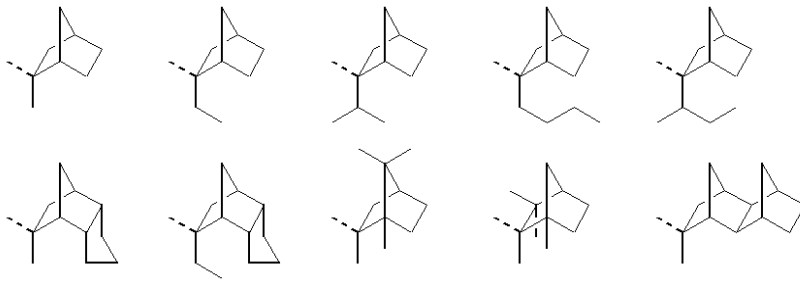
【化27】

10

20

30

40



【0044】

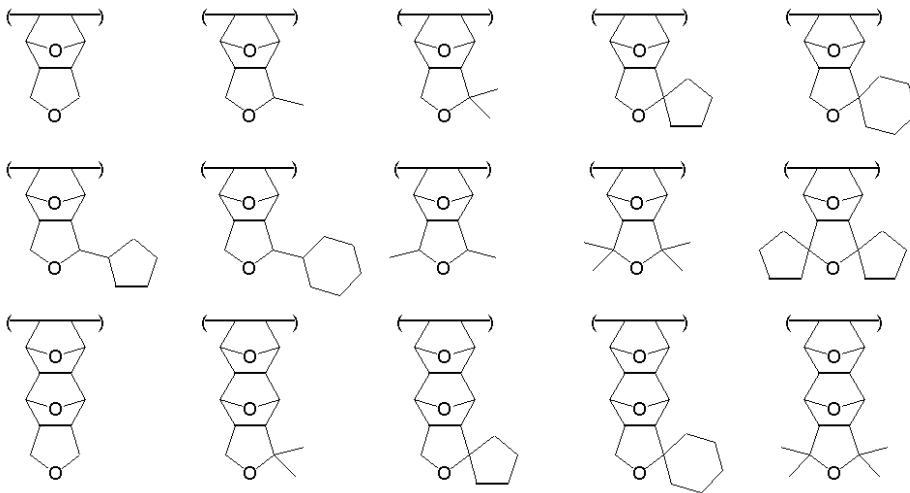
また、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基としては、具体的には R^{L04} で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

【0045】

上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】

【化28】



20

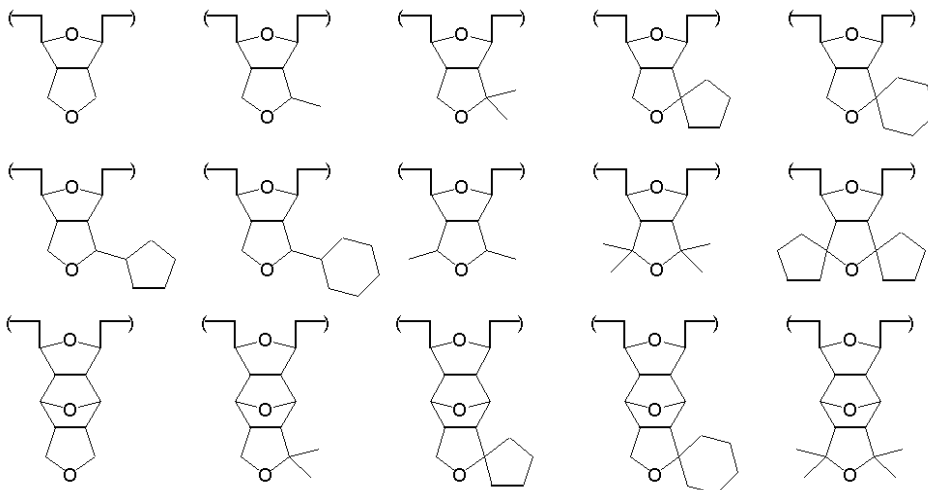
30

【0047】

上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】

【化29】



40

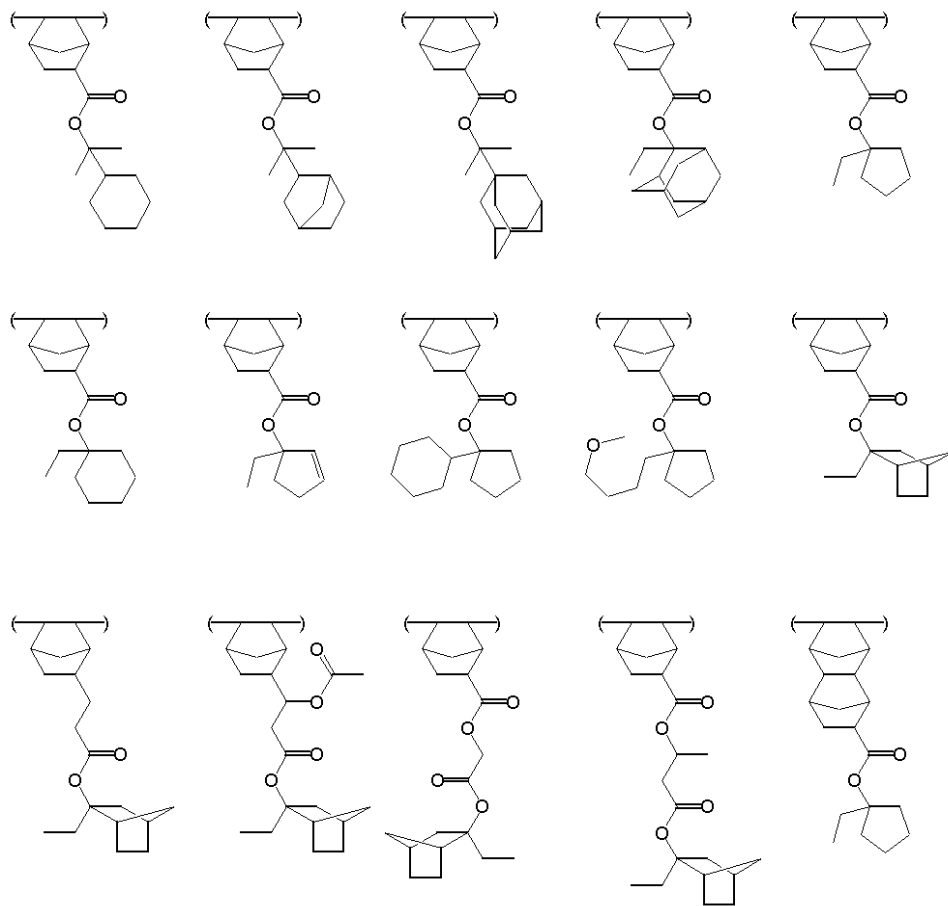
50

【0049】

上記一般式(2-1)で示される繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0050】

【化30】



10

20

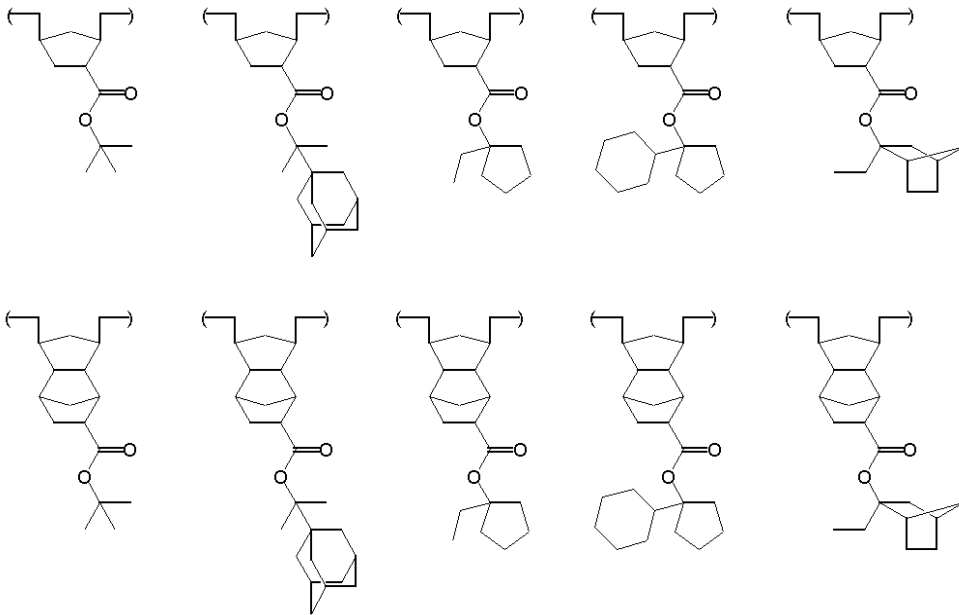
【0051】

上記一般式(2-2)で示される繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】

【化31】

30



10

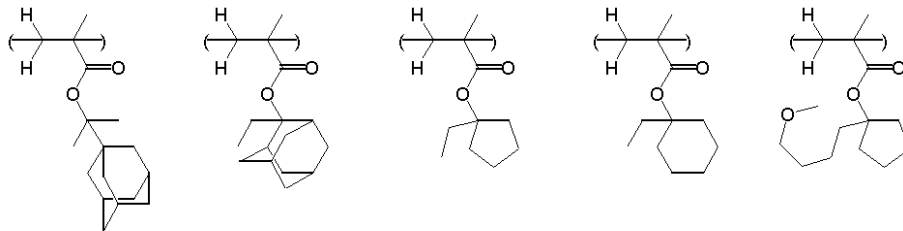
【0053】

上記一般式(4)で示される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

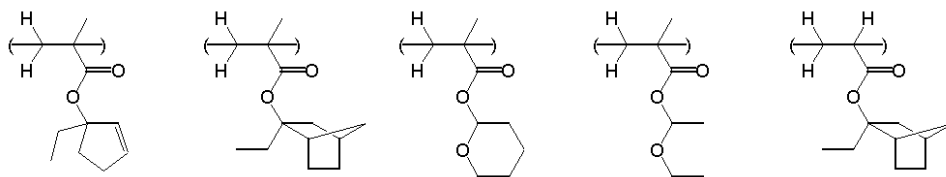
20

【0054】

【化32】



30



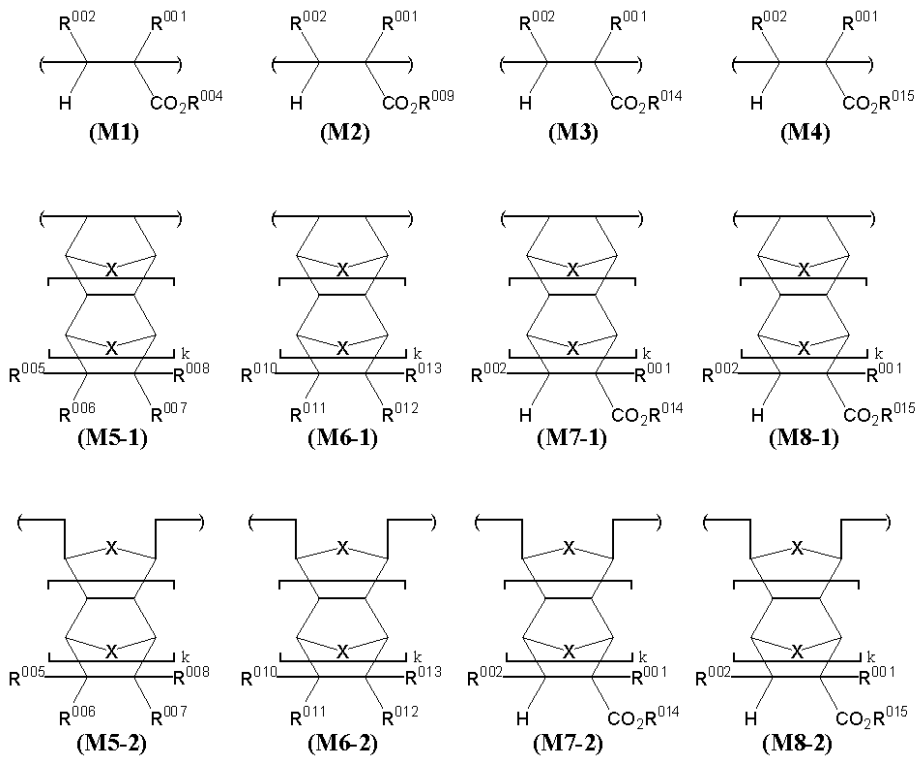
【0055】

本発明の高分子化合物は、更に必要に応じ、下記一般式(M1)~(M8-2)で示される繰り返し単位から選ばれる1種又は2種以上を含有するものであってもよい。

【0056】

【化33】

40



10

20

(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1~15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1~15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1~15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数2~15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2~15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1~15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。Xは CH_2 又は酸素原子を示す。kは0又は1である。)

30

40

【0057】

ここで、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{003} の具体例については後述する。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1~15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、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等

50

を例示できる。

【0058】

R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。

【0059】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R^3 で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものに水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には R^3 で例示したものに水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0060】

R^{009} は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的にはメトキシメチル、メトキシエトキシメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソオキソラン-4-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。

【0061】

$R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15のエーテル、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはメトキシメチル、メトキシメトキシメチル、ホルミル、メチルカルボニル、ホルミルオキシ、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ホルミルオキシメチル、アセトキシメチル、ピバロイルオキシメチル、メトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示し

10

20

30

40

50

たものと同様のものが例示できる。R⁰¹⁰ ~ R⁰¹³は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合にはR⁰¹⁰ ~ R⁰¹³の少なくとも1個は炭素数1 ~ 15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1 ~ 15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1 ~ 15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1, 1 - ジメチル - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1 - オキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1 - オキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル等の他、上記炭素数1 ~ 15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したのから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1 ~ 15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁰⁰³で例示したのから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

10

【0062】

R⁰¹⁴は炭素数7 ~ 15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。R⁰¹⁵は酸不安定基を示し、具体的には先の説明で挙げたものと同様のもの等を例示できる。XはCH₂又は酸素原子を示す。kは0又は1である。

20

【0063】

上記一般式(M1) ~ (M8 - 2)で示される繰り返し単位は、レジスト材料とした際の現像液親和性、基板密着性、エッチング耐性等の諸特性を付与するものであり、これらの繰り返し単位の含有量を適宜調整することにより、レジスト材料の性能を微調整することができる。

【0064】

なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した場合、1,000 ~ 500,000、好ましくは3,000 ~ 100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

30

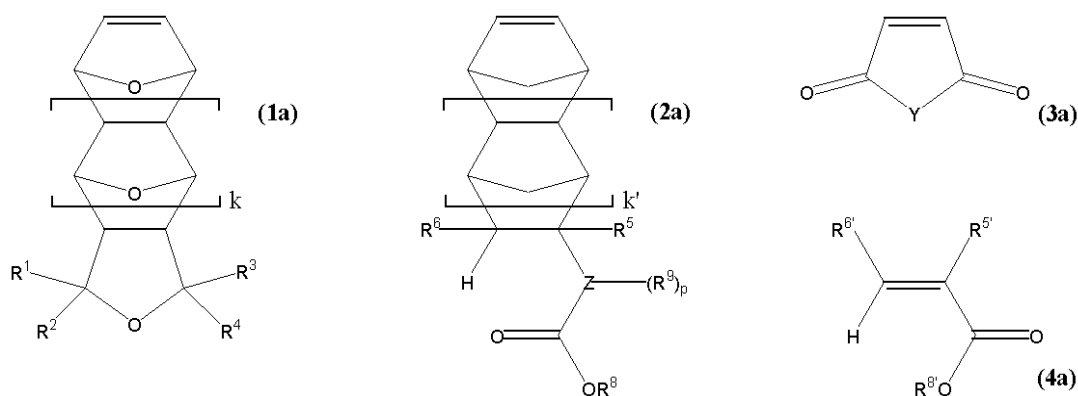
【0065】

本発明の高分子化合物の製造は、下記一般式(1a)で示される化合物を第1の単量体に、下記一般式(2a) ~ (4a)で示される化合物から選ばれる2 ~ 3種を第2 ~ 4の単量体に、更に必要に応じ、下記一般式(M1a) ~ (M8a)で示される化合物から選ばれる1種又は2種以上をそれ以降の単量体に用いた共重合反応により行うことができる。

【0066】

【化34】

40

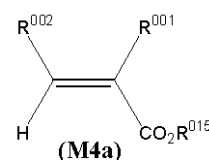
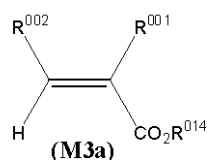
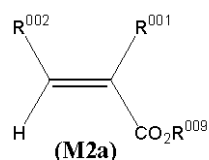
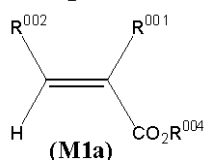


10

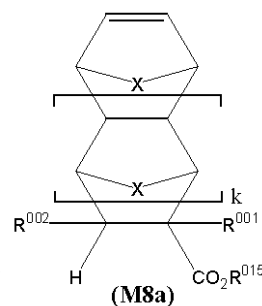
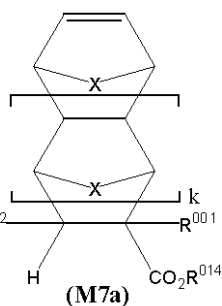
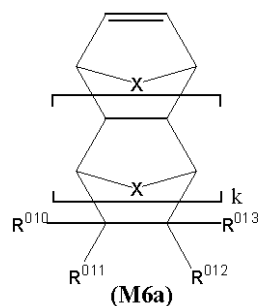
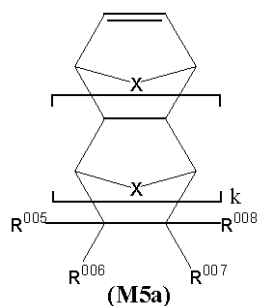
(式中、 k 、 k' 、 p 、 $R^1 \sim R^9$ 、 $R^{5'} \sim R^{8'}$ 、 Y は上記と同様である。)

【0067】

【化35】



20



(式中、 k 、 $R^{001} \sim R^{015}$ 、 X は上記と同様である。)

【0068】

共重合反応においては、各単量体の存在割合を適宜調節することにより、レジスト材料とした時に好ましい性能を発揮できるような高分子化合物とすることができる。

【0069】

この場合、本発明の高分子化合物は、

(i) 上記式(1a)の単量体

(ii) 上記式(2a)～(4a)の単量体

(iii) 上記式(M1a)～(M8a)の単量体

に加え、更に、

(iv) 上記(i)～(iii)以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体を共重合しても差支えない。

40

【0070】

本発明の高分子化合物において、各単量体に基づく各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲(モル%)とすることができるが、これに限定されるものではない。

(I) 高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位と(2-1)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、

1 式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰り返し単位を1～90%、

50

好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

2 式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される繰り返し単位を1～90%、
好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

3 式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5-1)～(M8-1)で示される繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%、

4 その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%、

それぞれ含有することができる。

【0071】

(II) 高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位と(2-1)で示される繰り返し単位と(3)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、 10

1 式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰り返し単位を1～49%、
好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

2 式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される繰り返し単位を1～49%、
好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

3 式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰り返し単位を50モル%、 4
式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5-1)～(M8-1)で示される
繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

5 その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、 20

それぞれ含有することができる。

【0072】

(III) 高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位と(4)で示される繰り返し単位又は(2-1)で示される繰り返し単位及び(4)で示される繰り返し単位と(3)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、

1 式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰り返し単位を1～49%、
好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

2 式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される繰り返し単位を0～40%、
好ましくは0～35%、より好ましくは0～30%、

3 式(4a)の単量体に基づく式(4)で示される繰り返し単位を1～80%、好ましくは1～70%、より好ましくは1～50%、 30

4 式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰り返し単位を1～49%、好ましくは5～45%、より好ましくは10～40%、

5 式(M1a)～(M8a)の単量体に基づく式(M1)～(M8-1)で示される繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

6 その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

それぞれ含有することができる。

【0073】

(IV) 高分子化合物が、上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位と(2-2)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、 40

1 式(1a)の単量体に基づく式(1-2)で示される繰り返し単位を1～90%、
好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

2 式(2a)の単量体に基づく式(2-2)で示される繰り返し単位を1～90%、
好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

3 式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5-2)～(M8-2)で示される繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%、

4 その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%、

それぞれ含有することができる。

【0074】

本発明の高分子化合物を製造する共重合反応は種々例示することができるが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合又は配位重合である。

【0075】

ラジカル重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ)重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を用い、(ウ)反応温度を0 から100 程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

10

【0076】

アニオン重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ)重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ)反応温度を-78 から0 程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とし、(オ)停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0077】

配位重合の反応条件は、(ア)溶剤としてn-ヘプタン、トルエン等の炭化水素類を用い、(イ)触媒としてチタン等の遷移金属とアルキルアルミニウムからなるチーグラ-ナッタ触媒、クロム及びニッケル化合物を金属酸化物に担持したフィリップス触媒、タングステン及びレニウム混合触媒に代表されるオレフィン-メタセシス混合触媒等を用い、(ウ)反応温度を0 から100 程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

20

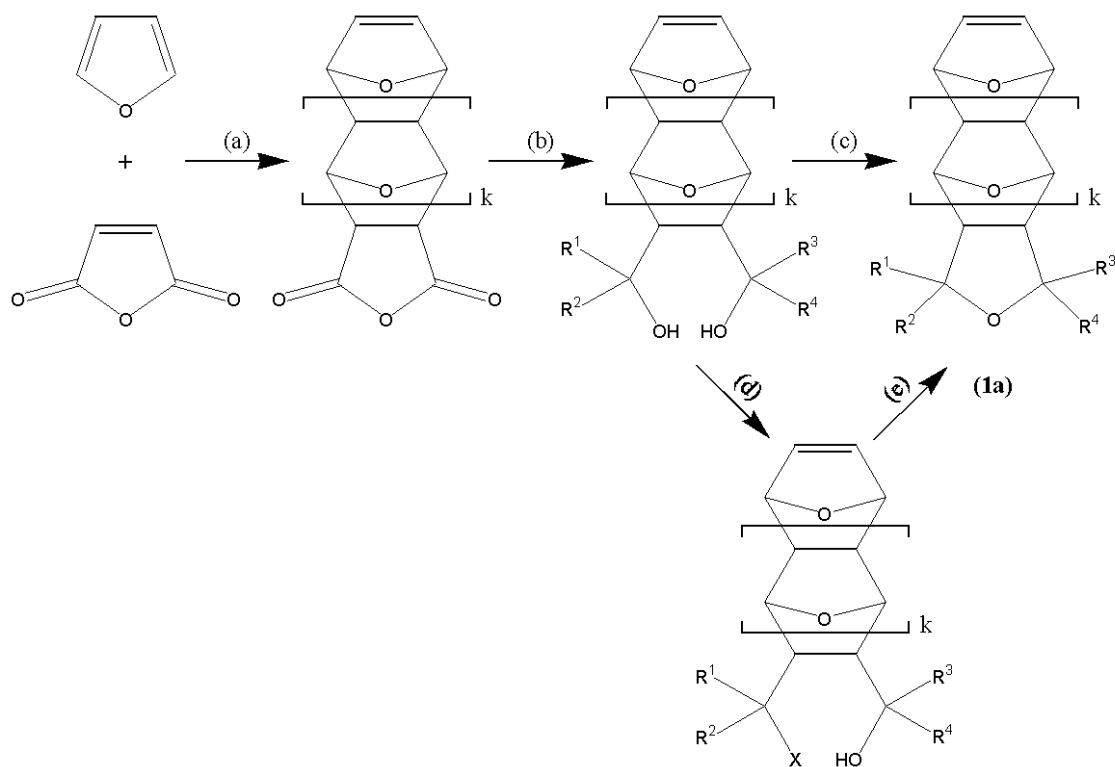
【0078】

本発明の高分子化合物の特徴である一般式(1-1)及び(1-2)の単位の元となるモノマーは、先ず無水マレイン酸とフランのDiels-Alder反応によって4,10-ジオキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン-3,5-ジオン又は6,14,15-トリオキサペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオンを合成し、次いでGrignard反応等のカルボニル基に対する求核付加反応、又はヒドリド系還元剤等による酸無水物部分の還元とその後の環化反応、あるいはそれらを組み合わせて行うことにより、合成することができる。

30

【0079】

【化36】



10

20

(式中、 k 、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同様である。 X はハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアールスルホニルオキシ基を示す。(a)工程はDiels-Alder反応である。(b)工程はヒドリド系還元剤等による還元、Grignard反応等の求核付加反応又はその組み合わせである。(c)工程は酸類、塩類又はリン化合物等による分子内脱水環化反応である。(d)工程はハロゲン化反応又はスルホニル化反応である。(e)工程は脱ハロゲン化水素反応又は脱スルホン酸反応である。)

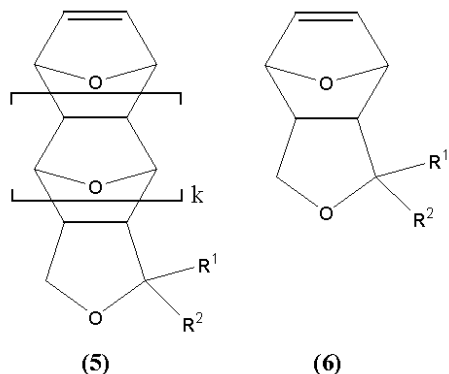
【0080】

この場合、特に本発明の高分子化合物を与える原料単量体としては、下記一般式(5)で示されるテトラヒドロフラン化合物が好ましく、更には下記一般式(6)で示されるテトラヒドロフラン化合物が好ましく、従って、本発明はこれらの新規テトラヒドロフラン化合物とその製造方法を提供する。

30

【0081】

【化37】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。)

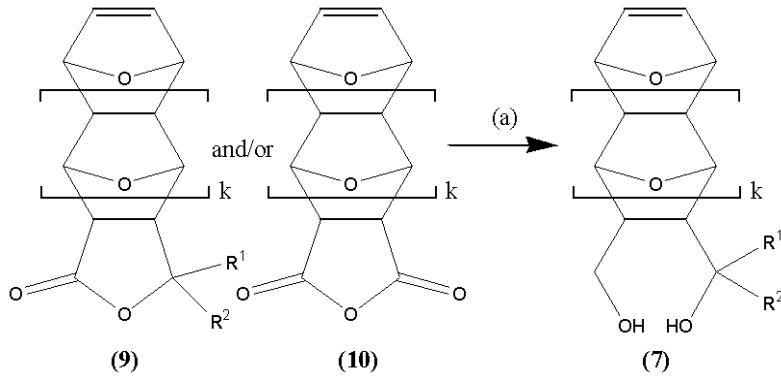
【0082】

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。本発明のテトラヒドロフラン化合物を製造する場合には、下記一般式(7)のジオール化合物を原料として用いることが好ましい。ジオール化合物(7)は、対応するラクトン(9)又は酸無水物(10)の還元によって容易に得ることができる。

【0083】

50

【化38】



10

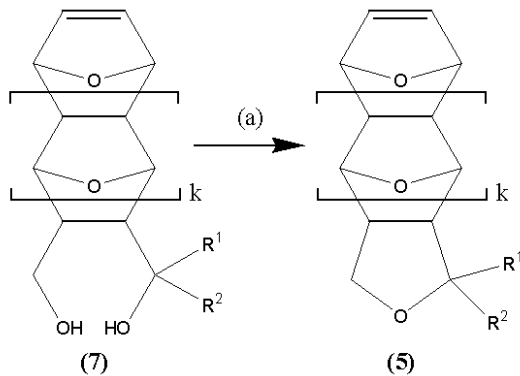
(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。(a)工程は還元反応を示す。)

【0084】

ジオール化合物(7)から本発明のテトラヒドロフラン化合物(5)を製造する第一の方法は、ジオール化合物(7)の分子内脱水である。

【0085】

【化39】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。(a)工程は脱水反応を示す。)

分子内脱水反応は、酸又はその塩類、又はリン試薬を用いるとよい結果が得られる。

【0086】

酸としては、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸等の無機酸類又はそれらの塩類、ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機酸又はそれらの塩類、陽イオン交換樹脂等を例示できる。この場合、酸の使用量は、ジオール化合物(7)1モルに対して0.01~10モル、特に0.01~0.5モルの触媒量とすることが好ましい。テトラヒドロフラン環化時に生じる水を除去するために、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類を用いて共沸により積極的に水を系外に除き、反応を加速させることもできる。また、減圧下に反応を実施してもよい。

30

【0087】

リン試薬としては、ヘキサメチルホスフォリクトリアミド(HMPA)、アゾジカルボン酸ジアルキル-トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、炭酸カリウム-トリフェニルホスフィン等を例示できる。この場合、リン試薬の使用量は、ジオール化合物(7)1モルに対して0.9~10モル、特に1.0~1.2モルとすることが好ましい。

40

【0088】

反応温度、時間は条件により種々異なるが、例えば、トリフェニルホスフィンと四塩化炭素を用いる場合、反応温度は室温~還流温度、望ましくは50~還流温度が、迅速な反応完結のために好ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常1~30時間程度である。

【0089】

50

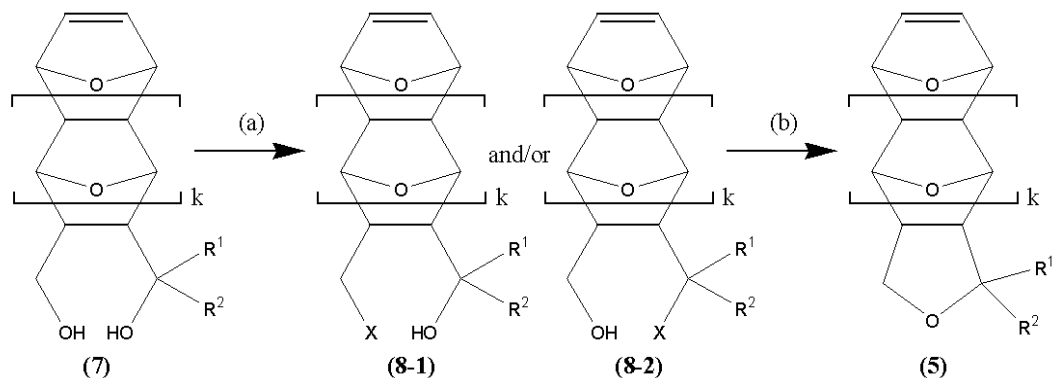
反応混合物から通常の水系後処理 (aqueous work-up) により目的のテトラヒドロフラン化合物 (5) を得る。化合物 (5) は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することもできる。

【0090】

ジオール化合物 (7) から本発明のテトラヒドロフラン化合物 (5) を製造する第二の方法は、ジオール化合物 (7) をハロゲン等の脱離基を有する化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) に導き、これを塩基処理することにより環化させてテトラヒドロフラン化合物 (5) とする方法である。

【0091】

【化40】



(式中、 R^1 、 R^2 、 k は上記と同様である。X はハロゲン、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。(a) 工程は水酸基のハロゲン置換反応、アルキルスルホニル化反応又はアリールスルホニル化反応を示す。(b) 工程は脱HX反応を示す。)

【0092】

まず、第一工程、即ち、脱離基を有する化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) の合成について説明する。

【0093】

化合物 (7) は分子内に二つの水酸基を持ち、その一方のみを脱離基 X に変換することになる。 R^1 又は R^2 が水素でない場合、即ち、 R^1 、 R^2 のいずれか又は両方が炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であるか、 R^1 と R^2 で炭素数 2 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を形成する場合には、二つの水酸基の一方が第一級水酸基、他方が第二級又は第三級水酸基となり、反応性の差を利用して一方のみを脱離基 X に変換することは比較的容易である。 R^1 と R^2 の両方が水素である場合には、二つの水酸基はともに第一級となるため、一方のみを脱離基 X に変換するためには試薬の量や反応条件に留意が必要となる。

【0094】

脱離基を有する化合物 (8-1) 及び (8-2) において、X がハロゲン原子の場合、X としては塩素、臭素が好適である。この場合、ジオール化合物 (7) からハロアルコール化合物 (8-1) 及び (8-2) の合成としては、種々の公知の方法を適用することができる。塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、塩化チオニル、臭化チオニル等のイオウ試薬、三塩化リン、五塩化リン、三臭化リン、トリフェニルホスフィンと種々のハロゲン源の組み合わせ等のリン試薬等を用いる方法を例示できる。

【0095】

反応温度、時間は試薬、条件により種々異なるが、反応温度は、例えば、ジメチルホルムアミド (DMF) 中五塩化リンを用いて *Vilsmeier* 試薬を調製し、*in situ* で反応させて第一級水酸基の一つを塩素化する場合、 $-20 \sim$ 室温、望ましくは $0 \sim$ 室温が、反応の高選択性のために好ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー (GC) やシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常 1 ~ 50 時間程度である。

【0096】

反応混合物から通常の水系後処理 (aqueous work-up) により目的のハロアルコール化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) を得る。必要があれば化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することもできるが、通常の場合、次工程の原料として十分な純度を有するので、粗生成物のまま次の工程へ進むことができる。

【0097】

また、脱離基を有する化合物 (8-1) 及び (8-2) において、X がアルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基の場合、X としてはメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエン

10

【0098】

スルホニルオキシ基が、原料の入手のし易さから好適である。この場合、スルホニルオキシ化合物 (8-1) 及び (8-2) は、溶媒中、対応するハロゲン化スルホニルを塩基の存在下にジオール化合物 (7) に作用させて合成される。

【0099】

ハロゲン化スルホニルとしては、塩化メタンスルホニル、塩化トリフルオロメタンスルホニル、塩化ベンゼンスルホニル、塩化 p-トルエン

20

【0100】

スルホニルオキシ基としては、塩化メタンスルホニル、塩化トリフルオロメタンスルホニル、塩化ベンゼンスルホニル、塩化 p-トルエン

30

【0101】

スルホニルオキシ基としては、塩化メタンスルホニル、塩化トリフルオロメタンスルホニル、塩化ベンゼンスルホニル、塩化 p-トルエン

40

【0102】

スルホニルオキシ化合物 (8-1) 及び/又は (8-2) を得る。必要があれば化合物 (8-

50

1) 及び/又は(8-2)は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することもできるが、通常の場合、次工程の原料として十分な純度を有するので、粗生成物のまま次の工程へ進むことができる。

【0103】

また、Xがアルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基である化合物(8-1)及び/又は(8-2)から、Xがハロゲンであるハロアルコール化合物(8-1)及び/又は(8-2)に導くことも可能である。

【0104】

この場合、塩化リチウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム等のハロゲン化物塩類を化学量論量以上用いて、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エタノール等の極性溶媒中で、室温~溶媒還流温度の加熱条件で反応させるとよい。

【0105】

第二工程では、得られた脱離基を有する化合物(8-1)及び/又は(8-2)に溶媒中で塩基を作用させることにより、目的のテトラヒドロフラン化合物を得る。塩基としては、具体的にはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルコキシド類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジン等の有機アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム等の無機水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム等の無機炭酸塩類、トリチルリチウム、トリチルナトリウム、トリチルカリウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、エチルマグネシウムプロマイド等のアルキル金属化合物類、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、カリウムジシクロヘキシルアミド、リチウム2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド、リチウムイソプロピルシクロヘキシルアミド、プロモマグネシウムジイソプロピルアミド等の金属アミド類等を例示できる。また、第一工程の化合物(8-1)及び/又は(8-2)の合成において塩基を使用した場合、そのまま化合物(5)までの変換を行うことも可能である。塩基の使用量は、脱離基を有する化合物(8-1)及び/又は(8-2)1モルに対して0.9~100モル、特に1.0モル以上とすることが好ましい。

【0106】

溶媒としては、水、又はテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒類を、反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。上記の塩基自身を溶媒として使用してもよい。

反応温度、時間は試薬、条件により種々異なるが、例えば、水酸化ナトリウム水溶液とトルエンを用いて二層系の条件下に環化反応を行う場合、反応温度は室温~100、望ましくは50~100が、迅速な反応完結のために好ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常1~60時間程度である。

【0107】

反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的のテトラヒドロフラン化合物(5)を得る。化合物(5)は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することもできる。

【0108】

10

20

30

40

50

本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0109】

本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物（以下、酸発生剤）、有機溶剤、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

【0110】

本発明で使用される酸発生剤としては、

i . 下記一般式（P1a-1）、（P1a-2）又は（P1b）のオニウム塩、ii . 下記一般式（P2）のジアゾメタン誘導体、

iii . 下記一般式（P3）のグリオキシム誘導体、

iv . 下記一般式（P4）のビススルホン誘導体、

v . 下記一般式（P5）のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、vi . -ケツスルホン酸誘導体、

vii . ジスルホン誘導体、

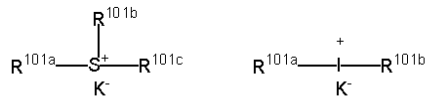
viii . ニトロベンジルスルホネート誘導体、

ix . スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0111】

【化41】



P1a-1

P1a-2

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

【0112】

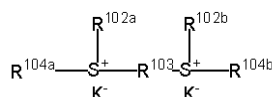
上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナ

フチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキシエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキシエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキシエチル基等の2-アリール-2-オキシエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンズ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、ブタンズルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

10

【0113】

【化42】



P1b

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

20

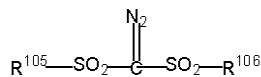
【0114】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキシプロピル基、2-オキシシクロペンチル基、2-オキシシクロヘキシル基、2-オキシシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げるができる。

30

【0115】

【化43】



P2

(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

40

【0116】

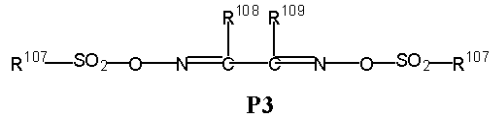
R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル

50

基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0117】

【化44】



10

(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

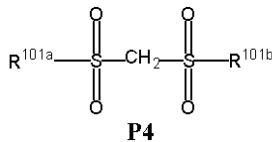
【0118】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

20

【0119】

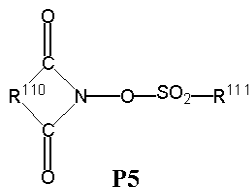
【化45】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0120】

【化46】



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

40

【0121】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基とし

50

ては、1, 2 - ビニレン基、1 - フェニル - 1, 2 - ビニレン基、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a} ~ R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、アリル基、1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソプレニル基、1 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、4 - ペンテニル基、ジメチルアリル基、1 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、3 - ヘプテニル基、6 - ヘプテニル基、7 - オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0122】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1 ~ 4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基等が、炭素数1 ~ 4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、tert - ブトキシ基等が、炭素数1 ~ 4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p - tert - ブトキシフェニル基、p - アセチルフェニル基、p - ニトロフェニル基等が、炭素数3 ~ 5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0123】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p - tert - ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸(p - tert - ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p - tert - ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p - tert - ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p - tert - ブトキシフェニル)スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸(p - tert - ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ビス(p - tert - ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス(p - tert - ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2 - オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p - トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2 - オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2 - オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2 - ノルボニル)メチル(2 - オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2 - オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1, 2' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n - ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

10

20

30

40

50

(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミ

10

20

30

40

50

ドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド p - トルエンスルホン酸エステル等の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2 - ノルボニル) メチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1 , 2 ' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - プチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t - プチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - プタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【 0 1 2 4 】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂 1 0 0 部 (重量部、以下同様) に対して好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 部、より好ましくは 0 . 5 ~ 8 部である。0 . 1 部より少ないと感度が悪い場合があり、1 5 部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【 0 1 2 5 】

本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル - 2 - n - アミルケトン等のケトン類、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレング

リコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 ϵ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールその他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

10

【0126】

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

【0127】

本発明のレジスト材料には、本発明の高分子化合物とは別の高分子化合物を添加することができる。

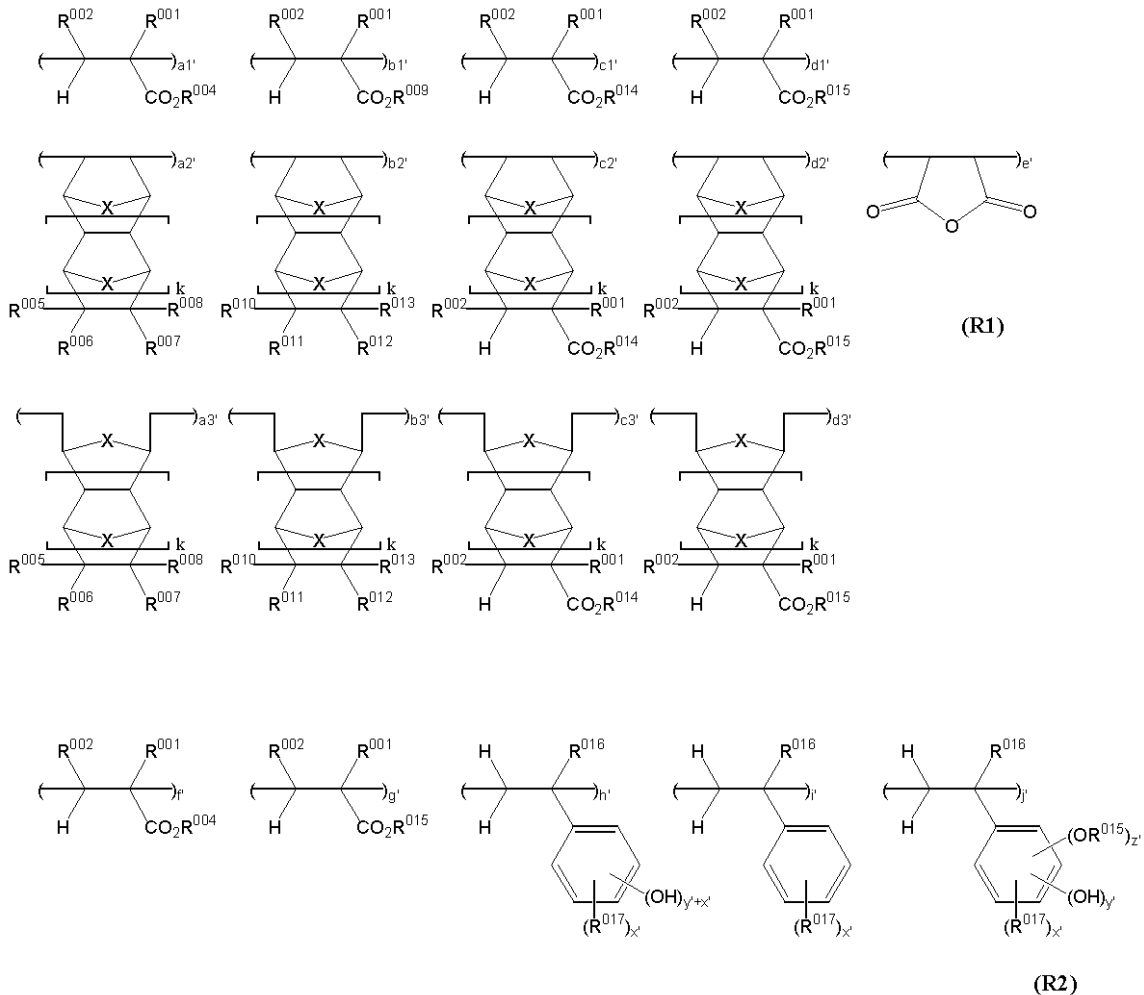
【0128】

該高分子化合物の具体的な例としては下記式(R1)及び/又は下記式(R2)で示される重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,000~100,000のものを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0129】

【化47】



チル基又は $\text{CO}_2\text{R}^{003}$ を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{005} \sim \text{R}^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{005} \sim \text{R}^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $\text{R}^{005} \sim \text{R}^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{010} \sim \text{R}^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{010} \sim \text{R}^{013}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $\text{R}^{010} \sim \text{R}^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{017} 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。 X は CH_2 又は酸素原子を示す。 k' は0又は1である。 $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 e' は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。 f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ を満足する。 x' 、 y' 、 z' は0～3の整数であり、 $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ 、 $1 \leq y' + z' \leq 3$ を満足する。) 10

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。 20

【0130】

上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物と別の高分子化合物との配合比率は、100:0～10:90、特に100:0～20:80の重量比の範囲内にあることが好ましい。上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物の配合比がこれより少ないと、レジスト材料として好ましい性能が得られないことがある。上記の配合比率を適宜変えることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。 30

【0131】

なお、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0132】

本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。 40

【0133】

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

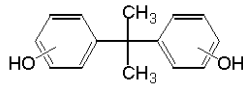
上限は100モル%である。

【0134】

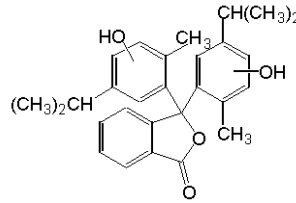
この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0135】

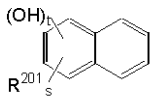
【化48】



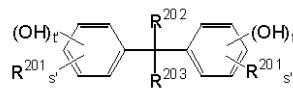
D1



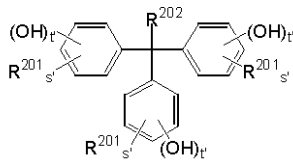
D2



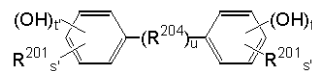
D3



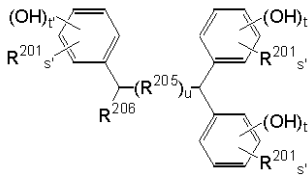
D4



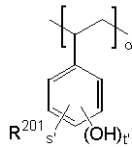
D5



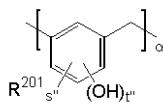
D6



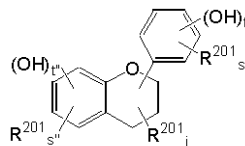
D7



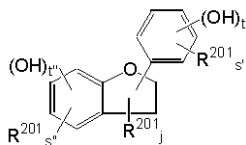
D8



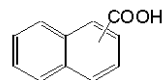
D9



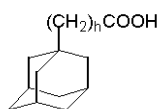
D10



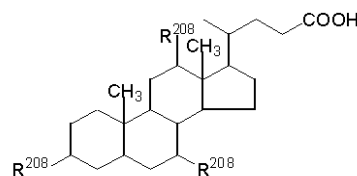
D11



D12



D13



D14

(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。

10

20

30

40

50

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

【0136】

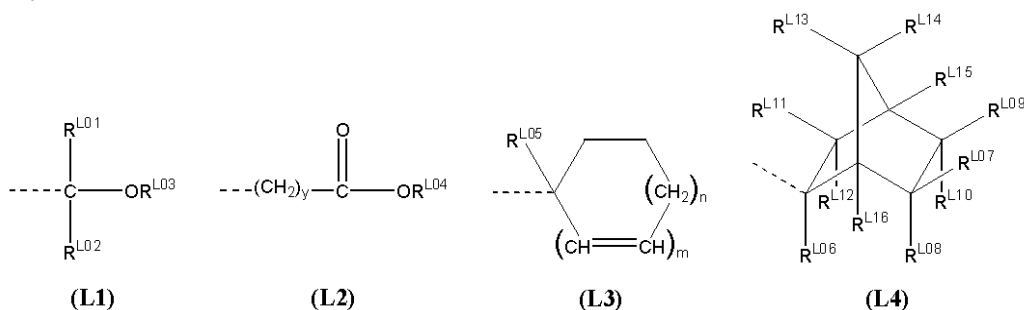
上記式中 R^{201} 、 R^{202} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{203} としては、例えば R^{201} 、 R^{202} と同様なもの、或いは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{204} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{205} としては、例えばメチレン基、或いは R^{204} と同様なもの、 R^{206} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0137】

溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ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等を挙げることができる。

【0138】

【化49】



(式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L03} は炭素数1～18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す。 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{L04} は炭素数4～20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(L1)で示される基を示す。 R^{L05} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 R^{L06} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 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す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 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、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 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。 y は0～6の整数である。 m は0又は1、 n は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。)

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

【0139】

上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは0～40部、より好ましくは0～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合

10

20

30

40

50

量が50部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0140】

なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0141】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

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

10

【0142】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0143】

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

20

30

【0144】

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

40

50

ル、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - tert - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリドン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

10

【0145】

20

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

30

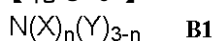
40

【0146】

更に、下記一般式(B1)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。

【0147】

【化50】

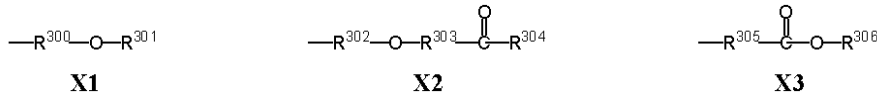


50

(式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 である。Y は各々独立に水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、水酸基又はエーテル構造を含んでもよい。X は各々独立に下記一般式 (X1) ~ (X3) で表される基を示し、2 個又は 3 個の X が結合して環を形成してもよい。)

【0148】

【化51】



(式中 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。
 R^{301} 、 R^{304} 、 R^{306} は水素原子、又は炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、ヒドロキシ基、エーテル構造、エステル構造又はラクトン環を 1 個又は複数個含んでもよい。 R^{303} は単結合又は炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

10

【0149】

上記一般式 (B1) で示される塩基性化合物として具体的には、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(

20

30

40

50

テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (4 - ヒドロキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - メトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - プチルビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - プチルビス[2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N - メチルビス(2 - アセトキシエチル)アミン、N - エチルビス(2 - アセトキシエチル)アミン、N - メチルビス(2 - ピバロイルオキシエチル)アミン、N - エチルビス[2 - (メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N - エチルビス[2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N - プチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N - ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 - (ジエチルアミノ) - - パレロラクトン等が例示できる。

10

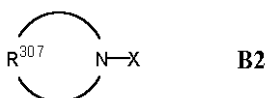
20

【0150】

更に、下記一般式(B2)で示される環状構造を有する塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。

【0151】

【化52】



30

(式中、Xは上記と同様である。R³⁰⁷は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル構造、エステル構造又はスルフィド構造を1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0152】

上記一般式(B2)で示される環状構造を有する塩基性化合物として具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、酢酸2 - ピペリジノエチル、酢酸2 - モルホリノエチル、ギ酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸2 - (1 - ピロリジニル)エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1 - [2 - (t - ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸

40

50

メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - オキサテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - (1 - ピロリジニル) メチル - - ブチロラクトン、 - ピペリジノ - - ブチロラクトン、 - モルホリノ - - バレロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチル等が例示できる。

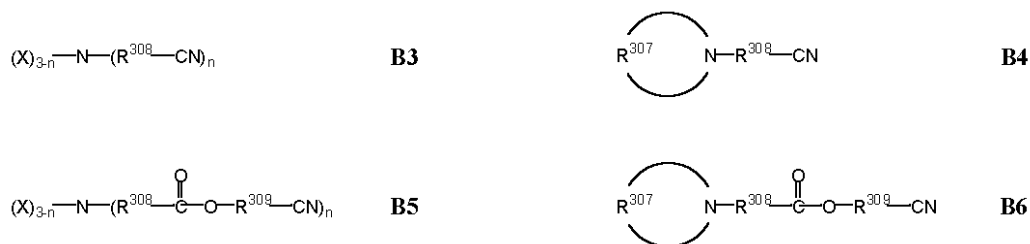
10

【 0 1 5 3 】

更に、下記一般式 (B 3) ~ (B 6) で示されるシアノ基を有する塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を配合することもできる。

【 0 1 5 4 】

【 化 5 3 】



20

(式中、X、R³⁰⁷、n は上記と同様である。R³⁰⁸、R³⁰⁹ は各々独立に炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【 0 1 5 5 】

上記一般式 (B 3) ~ (B 6) で示されるシアノ基を有する塩基性化合物として具体的には、具体的には 3 - (ジエチルアミノ) プロピオニトリル、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - エチル - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テトラヒドロフルフリル - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ア

30

40

50

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

10

20

【 0 1 5 6 】

上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤 1 部に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 部である。配合量が 0 . 0 0 1 部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、1 0 部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

30

【 0 1 5 7 】

更に、本発明のレジスト材料には、分子内に C - C O O H で示される基を有する化合物を配合することができる。

【 0 1 5 8 】

分子内に C - C O O H で示される基を有する化合物としては、例えば下記 I 群及び I I 群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストの P E D 安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

40

[I 群]

下記一般式 (A 1) ~ (A 1 0) で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を - R ⁴⁰¹ - C O O H (R ⁴⁰¹ は炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基) により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基 (C) と C - C O O H で示される基 (D) とのモル比率が C / (C + D) = 0 . 1 ~ 1 . 0 である化合物。

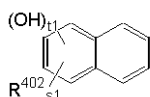
[I I 群]

下記一般式 (A 1 1) ~ (A 1 5) で示される化合物。

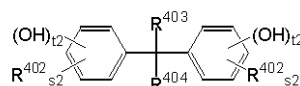
【 0 1 5 9 】

【 化 5 4 】

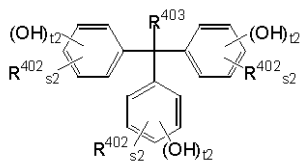
50



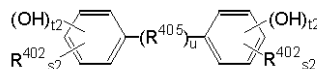
A1



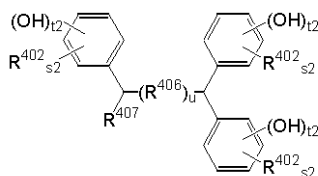
A2



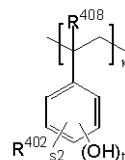
A3



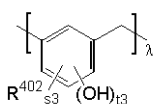
A4



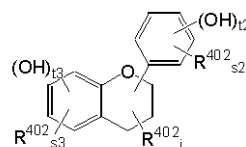
A5



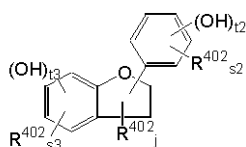
A6



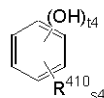
A7



A8



A9



A10

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

【0160】

10

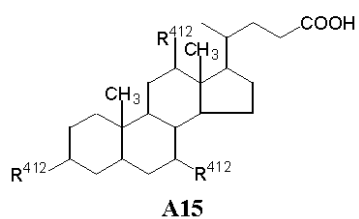
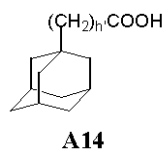
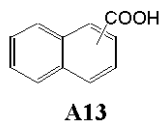
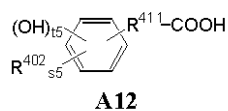
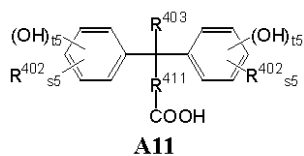
20

30

40

50

【化55】

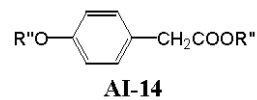
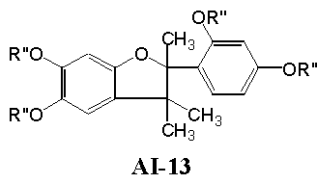
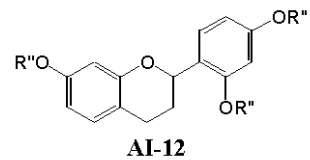
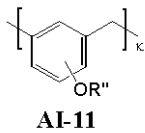
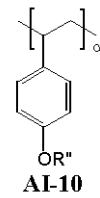
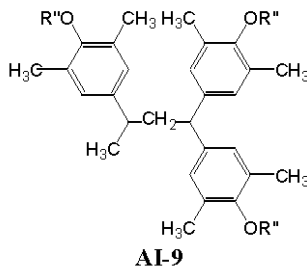
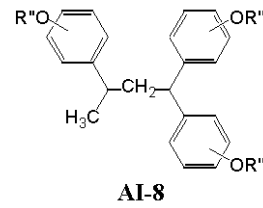
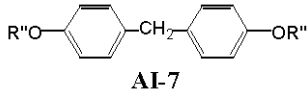
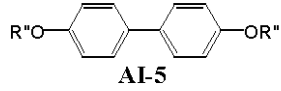
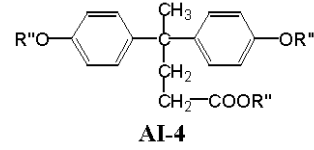
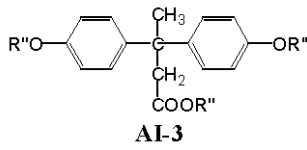
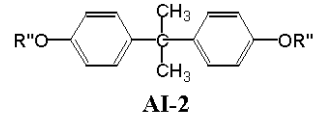
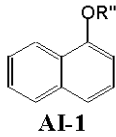


(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。20
 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 h' は 0 又は 1 である。)

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

【0161】

【化56】



10

20

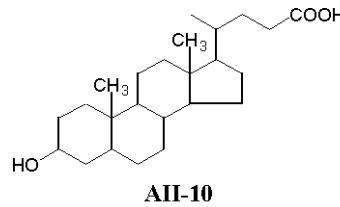
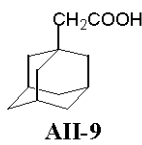
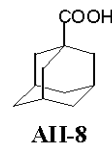
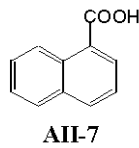
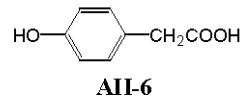
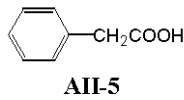
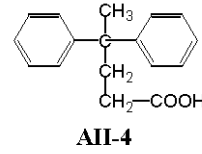
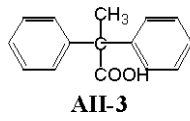
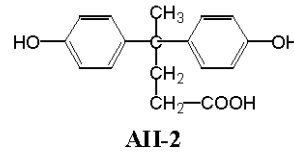
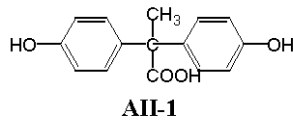
30

40

(R ' ' は水素原子又は C H 2 C O O H 基を示し、各化合物において R ' ' の 1 0 ~ 1 0 0 モル % は C H 2 C O O H 基である。 、 は上記と同様の意味を示す。)

【 0 1 6 2 】

【 化 5 7 】



【 0 1 6 3 】

なお、上記分子内に C - C O O Hで示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 1 6 4 】

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

【 0 1 6 5 】

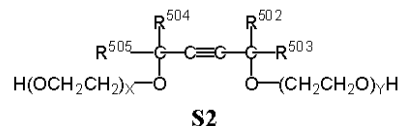
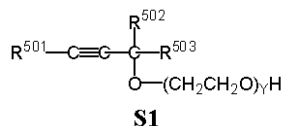
更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【 0 1 6 6 】

アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【 0 1 6 7 】

【 化 5 8 】



(式中、R⁵⁰¹、R⁵⁰²、R⁵⁰³、R⁵⁰⁴、R⁵⁰⁵はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足

10

20

30

40

50

する。0 X 30、0 Y 30、0 X + Y 40である。))

【0168】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0169】

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

10

【0170】

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

【0171】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株) 製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(いずれも旭硝子(株) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株) 製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株) 製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株) 製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株) 製)、「KH-20」、「KH-30」(いずれも旭硝子(株) 製)、「X-70-093」(信越化学工業(株) 製)が挙げられる。

20

30

【0172】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピニング等の手法で膜厚が0.2~2.0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で60~150、1~10分間、好ましくは80~130、1~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200 mJ/cm^2 程度、好ましくは5~100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150、1~5分間、好ましくは80~130、1~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも248~193 nm の遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

40

【0173】

【発明の効果】

本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感

50

度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0174】

【実施例】

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

[合成例I]

本発明の高分子化合物を、以下に示す処方で合成した。

[合成例I-1] Polymer 1の合成

16.6gの3,6-エポキシ-2,2-ジメチル-2,2a,3,6,6a,7-ヘキサヒドロベンゾ[c]フラン(3,6-エポキシ-4-ヒドロキシメチル-5-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-1-シクロヘキセンをモノシル化、同時に環化して合成)、104.0gの5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-ノルボルニル、49.0gの無水マレイン酸及び18.8gの1,4-ジオキサンを混合した。この反応混合物を60℃まで加熱し、7.4gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を加え、60℃を保ちながら15時間撹拌した。室温まで冷却した後、500mlのアセトンに溶解し、10Lのイソプロピルアルコールに激しく撹拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、40℃で15時間真空乾燥したところ、下記式Polymer 1で示される白色粉末固体状の高分子化合物が得られた。収量は79.8g、収率は47.1%であった。なお、Mwは、ポリスチレン換算でのGPCを用いて測定した重量平均分子量を表す。

【0175】

[合成例I-2~8] Polymer 2~8の合成

上記と同様にして、又は公知の処方で、Polymer 2~8を合成した。

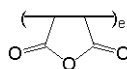
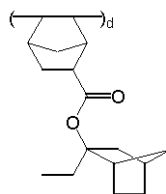
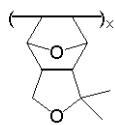
【0176】

【化59】

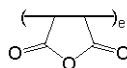
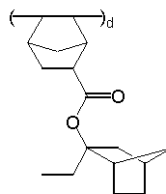
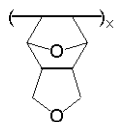
10

20

(Polymer 1)
 (x=0.10, d=0.40, e=0.50, Mw=7,700)

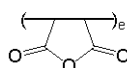
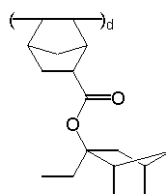
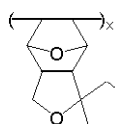


(Polymer 2)
 (x=0.10, d=0.40, e=0.50, Mw=8,100)



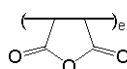
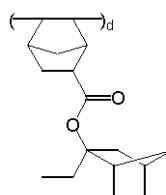
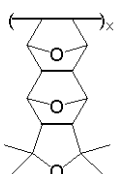
10

(Polymer 3)
 (x=0.10, d=0.40, e=0.50, Mw=8,500)



20

(Polymer 4)
 (x=0.10, d=0.40, e=0.50, Mw=8,400)

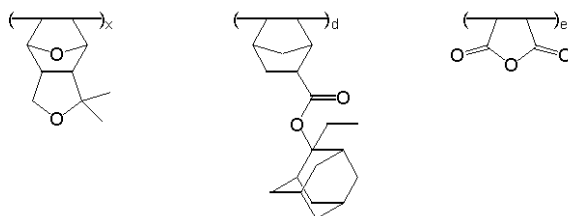


30

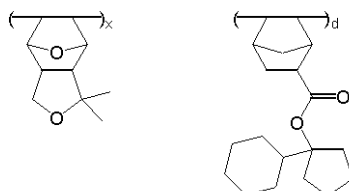
【 0 1 7 7 】

【 化 6 0 】

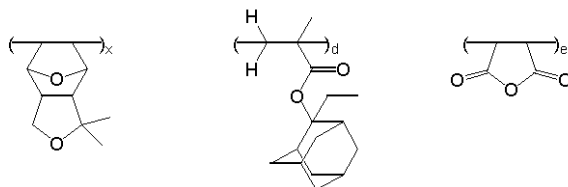
(Polymer 5)
($x=0.10$, $d=0.40$, $e=0.50$, $M_w=8,500$)



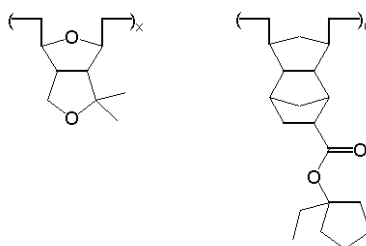
(Polymer 6)
($x=0.40$, $d=0.60$, $M_w=17,200$)



(Polymer 7)
($x=0.20$, $d=0.60$, $e=0.20$, $M_w=9,800$)



(Polymer 8)
($x=0.50$, $d=0.50$, $M_w=13,700$)



【 0 1 7 8 】

[合成例 I I]

本発明のテトラヒドロフラン化合物を、以下に示す処方で合成した。

[合成例 I I - 1] Monomer 1 の合成

3, 6 - エポキシ - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジメタノール 46.7 g をピリジン 200 ml に溶解し、この溶液を窒素気流下に 5 に冷却し、塩化 p - トルエンシルホニル 60.0 g を加えた。この温度で 1 時間かき混ぜた後、室温で 8 時間かき混ぜを続けた。反応混合物を希塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して粗 3, 6 - エポキシ - 2 - (p - トルエンシルホニルオキシメチル) - 4 - シクロヘキセン - 1 - メタノールを得た。この粗製物をテトラヒドロフラン 500 ml に溶解した溶液を、26% 水酸化ナトリウム水溶液と塩化テトラ - n - ブチルアンモニウム 1 g の混合物に滴下した。室温で 12 時間かき混ぜた後、テトラヒドロフラン層を分取し、水、飽和食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的物の 3, 6 - エポキシ - 2

10

20

30

40

50

, 2 a, 3, 6, 6 a, 7 - ヘキサヒドロベンゾ [c] フランを 31 g (収率 75%) 得た。

EI - マススペクトル (70 eV) : (M / Z)⁺ = 39, 51, 68, 77 CI - マススペクトル (イソブタン) : (M / Z)⁺ = 109, 121, 139 [(M + H)⁺]

【 0179 】

[合成例 II - 2] Monomer 2 の合成 (1)

3, 6 - エポキシ - 4 - ヒドロキシメチル - 5 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) - 1 - シクロヘキセン 360 g をピリジン 2000 ml に溶解し、この溶液に窒素気流下に 5 に冷却し、塩化 p - トルエンシルホニル 400 g を加えた。この温度で 1 時間、室温で 18 時間かき混ぜた (この段階で反応系では対応するモノシレート、即ち、3, 6 - エポキシ - 4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) - 5 - (p - トルエンシルホニルオキシメチル) - 1 - シクロヘキセンが生成)。次いで、加熱して反応温度を 60 まで上げ、この温度で 4 時間かき混ぜた (この段階でピリジンが塩基として働き、環化が起こり目的物が生成)。冷却後、反応混合物を飽和食塩水にあげ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を希塩酸、水、飽和炭酸カリウム水溶液で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。濃縮物を減圧蒸留により目的物の 3, 6 - エポキシ - 2, 2 - ジメチル - 2, 2 a, 3, 6, 6 a, 7 - ヘキサヒドロベンゾ [c] フランを 308 g (収率 95%) 得た。

沸点 : 65 / 34 Pa

IR (薄膜) : = 2856, 1379, 1363, 1209, 1132, 1036 cm⁻¹

¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃) : = 1.18 (3H, s), 1.35 (3H, s), 2.01 (1H, d, J = 7.2 Hz), 2.47 (1H, dt, J = 3.3, 7.4 Hz), 3.73 (1H, dd, J = 3.0, 9.4 Hz), 3.92 (1H, dd, J = 7.4, 9.4 Hz), 4.75 (1H, d, J = 0.8 Hz), 4.92 (1H, d, J = 1.4 Hz), 6.34 (1H, dd, J = 1.7, 5.8 Hz), 6.37 (1H, dd, J = 1.4, 5.8 Hz)

【 0180 】

[合成例 II - 3] Monomer 2 の合成 (2)

3, 6 - エポキシ - 4 - ヒドロキシメチル - 5 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) - 1 - シクロヘキセン 160 g とトリフェニルホスフィン 230 g を四塩化炭素 1000 ml に溶解し、かき混ぜながら加熱して 28 時間還流した。冷却後、n - ヘキサン 1000 ml を加え、生じたトリフェニルホスフィンオキシドを濾別した。濾液を減圧濃縮した後、減圧蒸留して目的物 108 g (収率 75%) を得た。このものの物性及びスペクトルは [合成例 II - 2] のものとよい一致を示した。

【 0181 】

[合成例 II - 4] Monomer 3 の合成

[合成例 II - 2] の 3, 6 - エポキシ - 4 - ヒドロキシメチル - 5 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) - 1 - シクロヘキセンの代わりに 3, 6 - エポキシ - 4 - ヒドロキシメチル - 5 - (1 - ヒドロキシ - 1 - シクロペンチル) - 1 - シクロヘキセンを用いて [合成例 II - 2] と同様な条件で反応を行い、目的の 3, 6 - エポキシ - 2, 2 - テトラメチレン - 2, 2 a, 3, 6, 6 a, 7 - ヘキサヒドロベンゾ [c] フランを 92% 収率で得た。

沸点 : 97 ~ 100 / 44 Pa

IR (臭化カリウムディスク) : = 2958, 2870, 1340, 1325, 1214, 1176, 1032 cm⁻¹

¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃) : = 1.30 - 1.95 (8H, m), 2.13 (1H, d, J = 7.2 Hz), 2.42 (1H, dt, J = 3.0, 7.4 Hz), 3.71 (1H, dd, J = 3.3, 9.6 Hz), 3.83 (1H, dd, J = 7.4, 9.6 Hz), 4.77 (1H, s), 4.89 (1H, s), 6.33 - 6.39

10

20

30

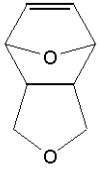
40

50

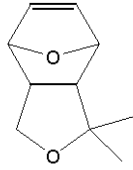
(2 H、 m)

【 0 1 8 2 】

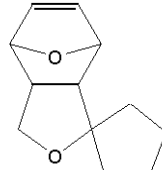
【 化 6 1 】



Monomer 1



Monomer 2



Monomer 3

【 0 1 8 3 】

[実施例 I]

本発明の高分子化合物について、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した際の膨潤低減効果の評価を行った。

[実施例 I - 1 ~ 4 及び比較例 1、2]

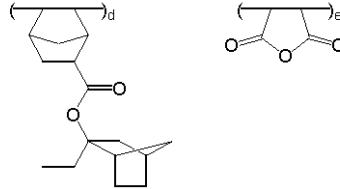
上記式で示されるポリマー (Polymer 1 ~ 4) 及び比較として下記式で示されるポリマー (Polymer 9、10) をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤 (PAG 1)、塩基性化合物及び溶剤を、表 1 に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター (孔径 0 . 2 μ m) で濾過し、レジスト材料とした。

【 0 1 8 4 】

【 化 6 2 】

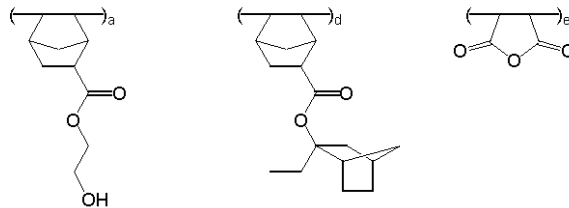
(Polymer 9)

(d=0.50, e=0.50, Mw=7,700)



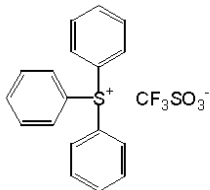
(Polymer 10)

(a=0.10, d=0.40, e=0.50, Mw=7,900)



【 0 1 8 5 】

【 化 6 3 】



(PAG 1)

【 0 1 8 6 】

レジスト液を 90 ° C、90 秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110 ° C、90 秒間の熱処理を施して、厚さ 0 . 5 μ m のレジスト膜を形成した。これを KrF エキシマレーザーステッパー (ニコン社製、NA = 0 . 5) を用い、別途測定した感度 (Eth、mJ / cm²) を中心値に、5 % のピッチで上下 5 点ずつ、合計 11 点の露光量で露光した後、110 ° C、90 秒間の熱処理を施した。ここで各露光

10

20

30

40

50

点の膜厚を測定し、現像前膜厚()とした。次にこのシリコンウエハーを2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に200秒間浸漬して現像し、再び各露光点の膜厚を測定し、現像後膜厚()とした。各露光点の現像前膜厚と現像後膜厚を比較し、現像前後で膜厚が増加している点については膨潤が起こったものとし、その増加量の最大値を膨潤量()とした。

【0187】

各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤は全てKH-20(旭硝子(株)製)を0.01重量%含むものを用いた。

PGMEA: プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

TBA: トリブチルアミン

【0188】

【表1】

		樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	膨潤量
実 施 例	I-1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	-33
	I-2	Polymer 2 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	-52
	I-3	Polymer 3 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	-20
	I-4	Polymer 4 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	-61
比 較 例	1	Polymer 9 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	181
	2	Polymer 10 (80)	PAG 1 (1)	-	TBA (0.078)	PGMEA (480)	89

【0189】

表1の結果より、本発明の高分子化合物が、高い膨潤低減効果を有していることが確認された。

【0190】

[実施例II]

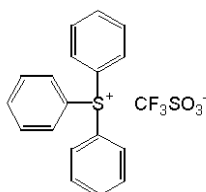
本発明のレジスト材料について、KrFエキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

[実施例II-1~17]レジストの解像性の評価

上記式で示されるポリマー(Polymer 1~8)をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤(PAG 1、2)、下記式で示される溶解制御剤(DRR 1~4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内にC-COOHで示される基を有する化合物(ACC 1、2)及び溶剤を、表1に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター(孔径0.2μm)で濾過し、レジスト材料とした。

【0191】

【化64】



(PAG 1)



(PAG 2)

【0192】

【化65】

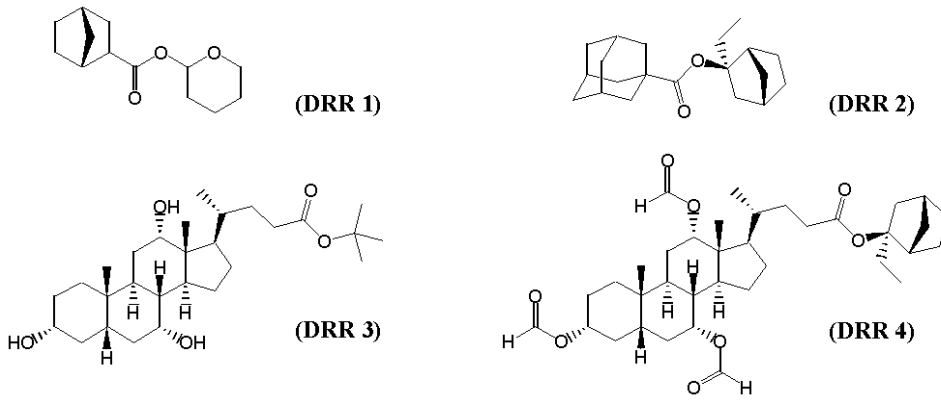
10

20

30

40

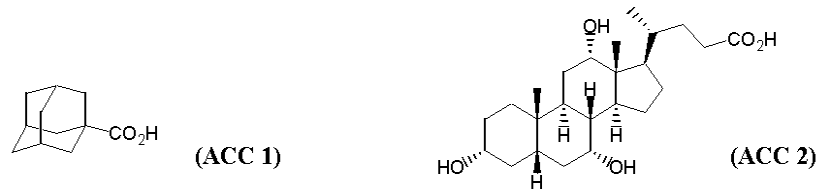
50



10

【 0 1 9 3 】

【 化 6 6 】



【 0 1 9 4 】

レジスト液を 90 、 90 秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、 110 、 90 秒間の熱処理を施して、厚さ 0.5 μm のレジスト膜を形成した。これを KrF エキシマレーザーステップ（ニコン社製、NA = 0.5）を用いて露光し、 110 、 90 秒間の熱処理を施した後、 2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 60 秒間パドル現像を行い、 1 : 1 のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面 SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、 0.30 μm のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量（最適露光量 = E_{op} 、 mJ/cm^2 ）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（ μm ）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとした。

20

30

【 0 1 9 5 】

各レジストの組成及び評価結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤は全て KH-20（旭硝子（株）製）を 0.01 重量% 含むものを用いた。

P G M E A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

T E A : トリエタノールアミン

T M M E A : トリスメトキシメトキシエチルアミン

T M E M E A : トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

【 0 1 9 6 】

【 表 2 】

40

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適露光量 (重量部)	解像度 (μm)	形状
II-1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	24.0	0.20	矩形
II-2	Polymer 2 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	23.0	0.20	矩形
II-3	Polymer 3 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	22.0	0.22	矩形
II-4	Polymer 4 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	25.0	0.22	矩形
II-5	Polymer 5 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	28.0	0.20	矩形
II-6	Polymer 6 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	20.0	0.20	矩形
II-7	Polymer 7 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	29.0	0.20	矩形
II-8	Polymer 8 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	21.0	0.22	矩形
II-9	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	29.0	0.20	矩形
II-10	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	—	TMMEA (0.118)	PGMEA (480)	28.0	0.20	矩形
II-11	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	—	TMEMEA (0.173)	PGMEA (480)	29.0	0.22	矩形
II-12	Polymer 5 (70)	PAG 2 (1)	DRR 1 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	24.0	0.22	若干頭丸
II-13	Polymer 5 (70)	PAG 2 (1)	DRR 2 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	25.0	0.20	矩形
II-14	Polymer 5 (70)	PAG 2 (1)	DRR 3 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	29.0	0.22	矩形
II-15	Polymer 5 (70)	PAG 2 (1)	DRR 4 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	26.0	0.20	矩形
II-16	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	ACC 1 (4)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	26.0	0.22	若干頭丸
II-17	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	ACC 2 (4)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	29.0	0.22	矩形

10

20

30

【 0 1 9 7 】

表 2 の結果より、本発明のレジスト材料が、K r F エキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

[実施例 I I I]

本発明のレジスト材料について、A r F エキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

[実施例 I I I - 1、2] レジストの解像性の評価

上記と同様に、表 3 に示す組成でレジスト材料を調製した。

レジスト液を 9 0 、 9 0 秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、1 1 0 、 9 0 秒間の熱処理を施して、厚さ 0 . 5 μm のレジスト膜を形成した。これを A r F エキシマレーザーステップャー（ニコン社製、N A = 0 . 5 5 ）を用いて露光し、1 1 0 、 9 0 秒間の熱処理を施した後、2 . 3 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 6 0 秒間パドル現像を行い、1 : 1 のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面 S E M（走査型電子顕微鏡）で観察し、0 . 2 5 μm のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量（最適露光量 = E o p、 mJ / cm^2 ）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（ μm ）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T - トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとしたが、結果的には全て

40

50

矩形となった。

【 0 1 9 8 】

各レジストの組成及び評価結果を表 3 に示す。なお、表 3 において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤は全て K H - 2 0 (旭硝子(株)製)を 0 . 0 1 重量 % 含むものを用いた。

P G M E A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

T E A : トリエタノールアミン

T M M E A : トリスメトキシメトキシエチルアミン

【 0 1 9 9 】

【 表 3 】

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適露光量 (重量部)	解像度 (μm)	形状
III-1	Polymer 5 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	18.0	0.15	矩形
III-2	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	—	TMMEA (0.118)	PGMEA (480)	19.0	0.15	矩形

10

【 0 2 0 0 】

表 3 の結果より、本発明のレジスト材料が、A r F エキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 G 61/04	(2006.01)	C 0 8 G 61/04	
C 0 8 G 61/12	(2006.01)	C 0 8 G 61/12	
G 0 3 F 7/039	(2006.01)	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

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

(72)発明者 橘 誠一郎
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

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

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

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

審査官 中島 庸子

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08F 34/00

C07D493/18

C08G 61/00