

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4666190号
(P4666190)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F	7/039	(2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F	7/38	(2006.01)	G O 3 F 7/38 5 O 1
C08F	20/28	(2006.01)	C O 8 F 20/28
H01L	21/027	(2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 12 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2008-279231 (P2008-279231)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成20年10月30日(2008.10.30)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-107695 (P2010-107695A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年5月13日(2010.5.13)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成22年10月26日(2010.10.26)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	原田 裕次
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

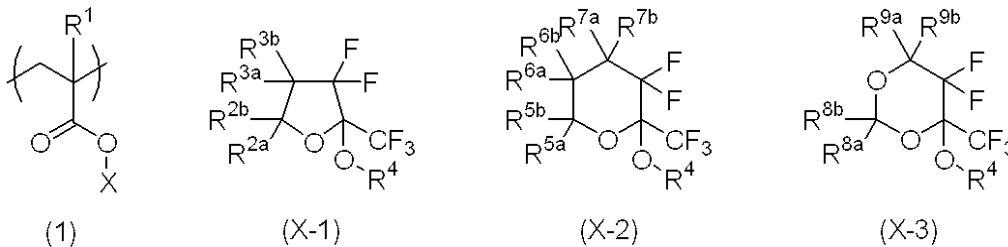
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B)ラク톤環及び/又は水酸基及び/又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C)高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D)有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化1】



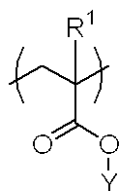
(式中、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Xは一般式(X-1)~(X-3)で表されるいずれかの構造を表す。一般式(X-1)の中でR^{2a}、R^{2b}、R^{3a}、R^{3b}はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。R⁴は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されてい

てもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。一般式 (X-1) は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。一般式 (X-2) の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (X-2) は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。一般式 (X-3) の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (X-3) は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位 (1) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が 1 個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。) 10

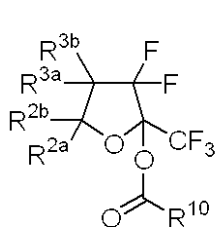
【請求項 2】

(A) 下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ラクトン環及び / 又は水酸基及び / 又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。 20

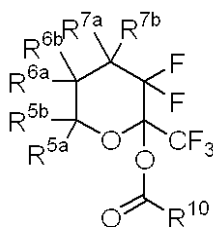
【化 2】



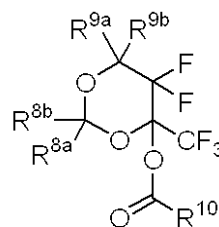
(2)



(Y-1)



(Y-2)



(Y-3)

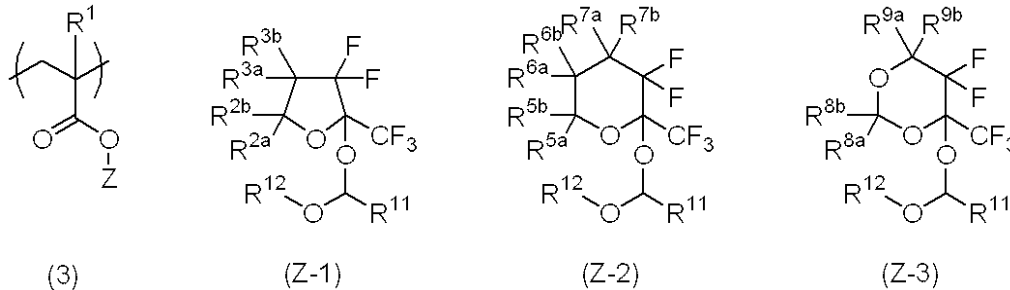
(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Y は一般式 (Y-1) ~ (Y-3) で表されるいずれかの構造を表す。一般式 (Y-1) の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Y-1) は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位 (2) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。一般式 (Y-2) の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Y-2) は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位 (2) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。一般式 (Y-3) の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Y-3) は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位 (2) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する。 R^{10} は炭素数 1 ~ 19 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として、繰り返し単位 (2) の $-(C=O)-O-$ 結合に連結する場合、当該連結基は 40 50

、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が1個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

【請求項3】

(A) 下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B)ラクトン環及び/又は水酸基及び/又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C)高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D)有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化3】



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Z は一般式(Z-1)~(Z-3)で表されるいずれかの構造を表す。一般式(Z-1)の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(Z-1)は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位(3)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(Z-2)の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(Z-2)は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位(3)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(Z-3)の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(Z-3)は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位(3)の-(C=O)-O-結合に連結する。 R^{11} 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であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{12} は炭素数1~19の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{11} と R^{12} はこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に結合して環状構造を形成してもよい。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位(3)の-(C=O)-O-結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が1個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

【請求項4】

(A) 請求項1, 2又は3記載の繰り返し単位に加えて、下記一般式(4a)~(4f)で表される繰り返し単位のうちの1つ又は2つ以上を有する高分子化合物、(B)ラクトン環及び/又は水酸基及び/又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C)高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D)有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

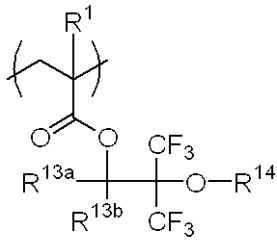
10

20

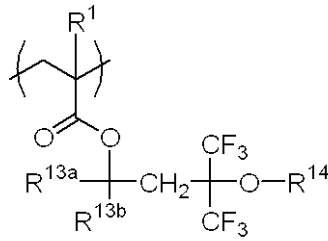
30

40

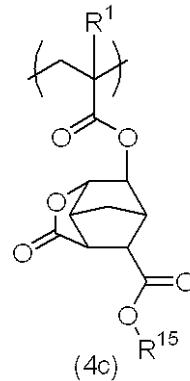
【化 4】



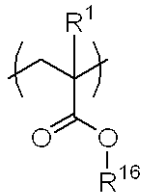
(4a)



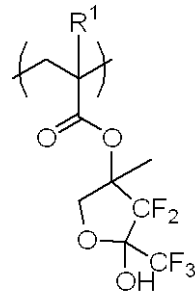
(4b)



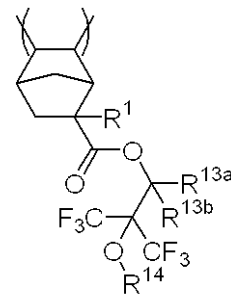
(4c)



(4d)



(4e)



(4f)

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{13a} 及び R^{13b} 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であり、 R^{13a} と R^{13b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成することもできる。 R^4 は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{15} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基である。 R^{16} は酸不安定基である。)

【請求項 5】

更に、(E)塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項 6】

更に、(F)溶解制御剤を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項 7】

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)加熱処理後、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(3)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)加熱処理後、投影レンズとウエハーの間に液体を挿入させ、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(3)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)フォトリソ膜の上に保護膜層を形成する工程と、(3)加熱処理後、投影レンズとウエハーの間に液体を挿入させ、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(4)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】

前記露光工程において、投影レンズと基板の間に挿入する液体が水であることを特徴とする請求項8又は9記載のパターン形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

露光光源として波長 180 ~ 250 nm の範囲の高エネルギー線を用いることを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

【請求項 1 2】

(1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料をマスクブランクス上に塗布する工程と、(2) 加熱処理後、真空中電子ビームで露光する工程と、(3) 現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は半導体素子等の製造工程における微細加工のためのフォトリソグラフィ、例えば波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを光源とし、投影レンズと基板との間に液体（例えば水）を挿入して露光を行う液浸フォトリソグラフィにおいて、好適なレジスト材料及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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急速に進んでいる。その背景には露光光源の短波長化があり、例えば水銀灯の i 線 (365 nm) から KrF エキシマレーザー (248 nm) への短波長化により 64 Mビット (加工寸法が 0.25 μm 以下) の DRAM (ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー) の量産が可能になった。更に集積度 256 M 及び 1 G 以上の DRAM 製造を実現するため、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いたリソグラフィが本格的に検討されており、高 NA のレンズ (NA 0.9) と組み合わせることにより 65 nm ノードのデバイスの検討が行われている。その次の 45 nm ノードのデバイス製作には波長 157 nm の F₂ レーザーの利用が候補に挙げられたが、コスト面でのデメリットに加え、レジストの性能不足等に代表される多くの問題により適用が先送りされた。そして、F₂ リソグラフィの代替として提案されたのが ArF 液浸リソグラフィであり、現在その早期導入に向けて開発が進められている (非特許文献 1: Proc. SPIE, Vol. 4690, xxix (2002) 参照)。

20

【0003】

30

ArF 液浸リソグラフィでは投影レンズとウエハーの間に水を含浸させ、水を介して ArF エキシマレーザーを照射する。193 nm における水の屈折率は 1.44 であるため、NA が 1.0 以上のレンズを使用したパターン形成が可能になり、理論上は NA を 1.44 にまで上げることができる。NA の向上分だけ解像力が向上し、NA が 1.2 以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで 45 nm ノードの可能性が示唆されている (非特許文献 2: Proc. SPIE, Vol. 5040, p 724 (2003) 参照)。

【0004】

しかし、レジスト膜上に水が存在した状態で露光を行うと、レジスト膜内で発生した酸やレジスト材料に添加されている塩基性化合物の一部が水層に溶出し (リーチング)、その結果としてパターンの形状変化やパターン倒れが発生する可能性がある。また、レジスト膜上に残った微量の水滴がレジスト膜中に染み込むことにより欠陥が発生する可能性も指摘されている。

40

【0005】

これらの欠点を改善するため、ArF 液浸リソグラフィではレジスト膜と水の間に保護膜を設け、レジスト成分の溶出とレジスト膜内への水の浸透を抑える方法が提案されている (非特許文献 3: 2nd Immersion Work Shop: Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography (2003) 参照)。

【0006】

フォトリソ膜の保護膜材料としては ARCOR 法 (antireflective

50

coating on resist; 例えば、特許文献1~3: 特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開昭60-38821号公報参照) に代表されるパーフルオロアルキルポリエーテルやパーフルオロアルキルアミン等の低屈折率材料が知られている。しかし、これらの含フッ素化合物は有機物との相溶性が低く、保護膜の塗布・剥離にフロン系の溶剤を用いるため、環境面及びコスト面でのデメリットが大きい。

【0007】

それ以外のレジスト保護膜材料としては、水溶性又はアルカリ溶解性の材料の適用が検討されている(特許文献4, 5: 特開平6-273926号公報、特許第2803549号公報、非特許文献4: J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 18, No. 5, p615 (2005) 参照)。このうち、アルカリ可溶性レジスト保護膜材料はアルカリ現像液で剥離できるため、剥離装置の増設が不要であり、コスト面でのメリットが大きい。そのため、例えば側鎖に含フッ素アルコール、カルボキシル基、スルホ基等のアルカリ溶解性基を有する樹脂を用いた非水溶性レジスト保護膜材料の開発が進められている(特許文献6~10: 国際公開第2005/42453号パンフレット、国際公開第2005/69676号パンフレット、特開2005-264131号公報、特開2006-133716号公報、特開2006-91798号公報参照)。

【0008】

一方、保護膜材料を使わずにレジスト成分の溶出とレジスト膜内への水の浸透を抑える方法として、アルカリ可溶性疎水性高分子化合物を界面活性剤としてレジストに添加する手法が提案されている(特許文献11~13: 特開2006-48029号公報、特開2006-309245号公報、特開2007-187887号公報参照)。この方法では、添加した疎水性化合物がレジスト製膜時にレジスト表面に局在化するため、レジスト保護膜材料を使用したときと同様の効果が期待できるだけでなく、保護膜の製膜と除去にかかる工程が不要である点でコスト的にも有利である。

【0009】

アルカリ可溶性界面活性剤又はレジスト保護膜材料のいずれを使う場合でも、スキャン後にレジスト膜又はレジスト保護膜の上に水滴が残ると、パターン形成不良(欠陥)を誘発すると考えられている。現在までに上市されているArF液浸露光装置はレンズ-ウエハー間に部分的に水を保持しつつ、ウエハーの載ったステージを300~550(nm/s)の速度で走査しながら露光を行う。このような高速スキャンを行う場合、レジスト又はレジスト保護膜の性能が十分でないと、投影レンズ-ウエハー間に水を保持することができず、走査後のレジスト膜又はレジスト保護膜表面に水滴が残ってしまう。そして、その水滴が欠陥の要因となる可能性が高い。

【0010】

このような水滴残りによる欠陥を解消するには、これらの塗布膜上での水の動き易さ(滑水性)や撥水性を改善する必要がある。特に、レジスト膜又はレジスト保護膜の水に対する後退接触角を高くすることが有効であることが示されている(非特許文献5: 2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et. al. 参照)。

【0011】

塗布膜の撥水性を向上するには、ベース樹脂へのフッ素の導入が有効である。また、滑水性の向上には、異種の撥水性基の組み合わせによるマイクロドメイン構造の形成が効果的であることが報告されている(例えば、非特許文献6, 7: XXIV FATIPEC Congress Book, Vol. B, p15 (1997)、Progress in Organic Coatings, 31, p97 (1997) 参照)。これらの報告によると、水分子はメチル基、トリフルオロメチル基と相互作用する際、それぞれ水分

10

20

30

40

50

子の酸素原子、水素原子を介して配向し、しかも水 - メチル基間の配向距離の方が長い。そのため、樹脂中に高撥水性の含フッ素ユニットを導入するだけでなく、フルオロアルキル基とアルキル基を共存させた方が水の配向距離が長くなり、樹脂の滑水性を向上させることができる。

【0012】

撥水性及び滑水性に優れた材料の具体例としては、 -CF_3 -トリフルオロメチルアクリル酸エステルとノルボルネン誘導体の共重合体が挙げられる（非特許文献8：Proc. SPIE. Vol. 4690、p18（2002））。この高分子化合物は元々は F_2 （157nm）レジスト用の高透明材料として開発された経緯があるが、高撥水性の -CF_3 -トリフルオロメチルアクリル酸エステルとノルボルネン誘導体が2対1の割合で規則的に配列することが特徴である。そして、この特徴的な配列により樹脂に対する水の配向距離が長くなり、滑水性能が向上する。実際、このポリマーを液浸用保護膜のベースポリマーとして用いると、滑水性が飛躍的に向上することが報告されている（特許文献14：特開2007-140446号公報参照）。

10

【0013】

また、側鎖にヘキサフルオロアルコール基を有する含フッ素閉環重合ポリマーも高撥水性かつ高滑水性材料の具体例として挙げることができる。このポリマーは側鎖の水酸基を酸不安定基で保護することにより、滑水性能が更に向上することが報告されている（非特許文献9：Proc. SPIE. Vol. 6519、p651905（2007）参照）。

20

【0014】

滑水性の高い材料は、欠陥以外の観点、例えば、生産性向上の観点からも必要とされている。液浸露光では、これまで以上に高いスループットが求められているが、その実現のためには露光時間の短縮が必要である。そのためにはステージの高速スキャン動作が必須であり、レンズの下に水を保持しながら高速でステージを移動させるためには、より滑水性の高いレジスト材料又はレジスト保護膜が求められる。

【0015】

以上で述べた高撥水性及び高滑水性材料はArF液浸リソグラフィーにとどまらず、マスクブランク用レジスト材料への応用も期待されている。マスクブランクの露光では、真空中で長時間の露光を行う際の感度変動や塗布後の安定性が問題視されている。このうち、真空中での感度変動を抑えるための手段としては、酸不安定基のアセタールと三級エステルの組み合わせによる改善方法が提案されている（特許文献15：米国特許第6869744号明細書）。また、塗布後の感度や形状の変化は、レジスト塗布後にアミン成分がレジスト膜表面に吸着することによると考えられるため、レジスト膜の表面改質等によりアミンがレジスト膜へ吸着するのを防止する方法が考案されている。

30

【0016】

【非特許文献1】Proc. SPIE. Vol. 4690、xxix（2002）

【非特許文献2】Proc. SPIE. Vol. 5040、p724（2003）

【非特許文献3】2nd Immersion Work Shop: Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography（2003）

40

【非特許文献4】J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 18、No. 5、p615（2005）

【非特許文献5】2nd International Symposium on Immersion Lithography、12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et. al.

【非特許文献6】XXIV FATIPEC Congress Book, Vol. B、p15（1997）

【非特許文献7】Progress in Organic Coatings、31、

50

p 9 7 (1 9 9 7)

- 【非特許文献 8】Proc. SPIE. Vol. 4690, p 18 (2002)
 【非特許文献 9】Proc. SPIE. Vol. 6519, p 651905 (2007)
 【特許文献 1】特開昭 62 - 62520 号公報
 【特許文献 2】特開昭 62 - 62521 号公報
 【特許文献 3】特開昭 60 - 38821 号公報
 【特許文献 4】特開平 6 - 273926 号公報
 【特許文献 5】特許第 2803549 号公報
 【特許文献 6】国際公開第 2005 / 42453 号パンフレット
 【特許文献 7】国際公開第 2005 / 69676 号パンフレット
 【特許文献 8】特開 2005 - 264131 号公報
 【特許文献 9】特開 2006 - 133716 号公報
 【特許文献 10】特開 2006 - 91798 号公報
 【特許文献 11】特開 2006 - 48029 号公報
 【特許文献 12】特開 2006 - 309245 号公報
 【特許文献 13】2007 - 187887 号公報
 【特許文献 14】特開 2007 - 140446 号公報
 【特許文献 15】米国特許第 6869744 号明細書
 【特許文献 16】特開 2006 - 152255 号公報
 【発明の開示】

10

20

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、撥水性と滑水性に優れ、現像欠陥が少なく、現像後のレジストパターン形状が良好な液浸リソグラフィ用として有効なレジスト材料、更にはこの材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式(1)~(3)で示される環状アセタール構造を有する新規な高分子化合物が優れた撥水性と滑水性を有すると共に、構造の選択により性能の調整が可能であることを見出し、本発明を完成させたものである。本発明で用いる高分子化合物は、波長 200 nm 以下の放射線に対して優れた透明性を有し、樹脂の構造の選択により撥水性、滑水性、脂溶性、酸分解性、加水分解性など各種性能の調整が可能であり、かつ入手及び取り扱いが容易な原料からの製造が可能である。

30

【0019】

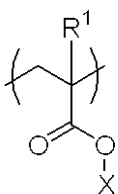
即ち、本発明は下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項 1 :

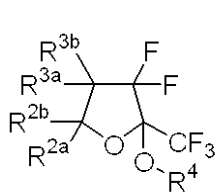
(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ラクトン環及び/又は水酸基及び/又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

40

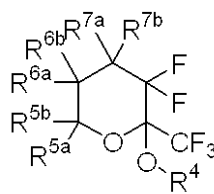
【化 1】



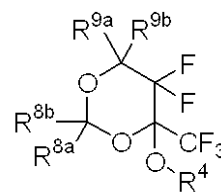
(1)



(X-1)



(X-2)



(X-3)

50

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Xは一般式(X-1)~(X-3)で表されるいずれかの構造を表す。一般式(X-1)の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^4 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。一般式(X-1)は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位(1)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(X-2)の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(X-2)は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位(1)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(X-3)の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(X-3)は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位(1)の-(C=O)-O-結合に連結する。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位(1)の-(C=O)-O-結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が1個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

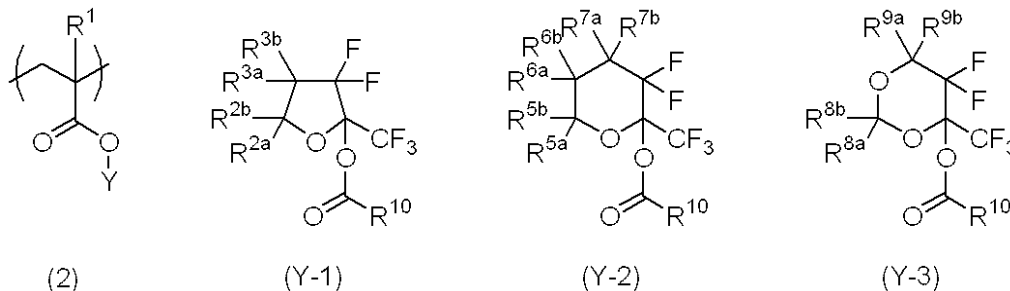
10

20

請求項2:

(A) 下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ラクトン環及び/又は水酸基及び/又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化2】



30

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Yは一般式(Y-1)~(Y-3)で表されるいずれかの構造を表す。一般式(Y-1)の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(Y-1)は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位(2)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(Y-2)の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式(Y-2)は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位(2)の-(C=O)-O-結合に連結する。一般式(Y-3)の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式

40

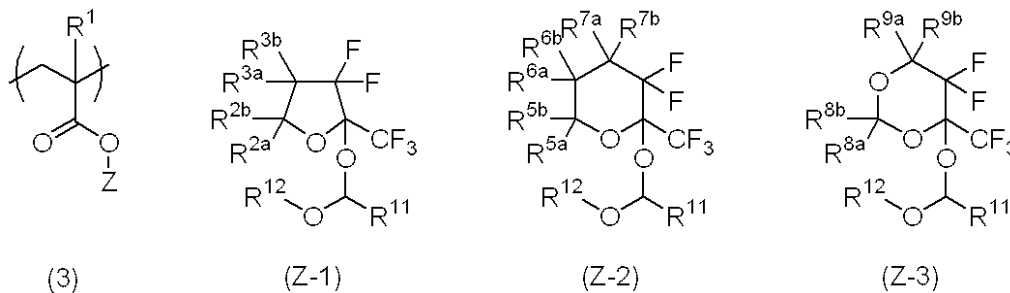
50

(Y - 3) は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位 (2) の - (C = O) - O - 結合に連結する。 R^{10} は炭素数 1 ~ 19 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位 (2) の - (C = O) - O - 結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が 1 個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

請求項 3 :

(A) 下記一般式 (3) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ラクトン環及び / 又は水酸基及び / 又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化 3】



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Z は一般式 (Z - 1) ~ (Z - 3) で表されるいずれかの構造を表す。一般式 (Z - 1) の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Z - 1) は R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位 (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。一般式 (Z - 2) の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Z - 2) は R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位 (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。一般式 (Z - 3) の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (Z - 3) は R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位 (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。 R^{11} 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であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{12} は炭素数 1 ~ 19 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{11} と R^{12} はこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に結合して環状構造を形成してもよい。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位 (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が 1 個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

請求項 4 :

(A) 請求項 1、2 又は 3 記載の繰り返し単位に加えて、下記一般式 (4 a) ~ (4 f) で表される繰り返し単位のうちの 1 つ又は 2 つ以上を有する高分子化合物、(B) ラク

10

20

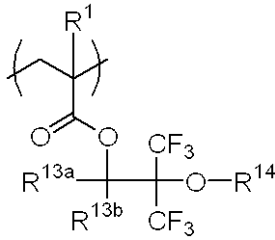
30

40

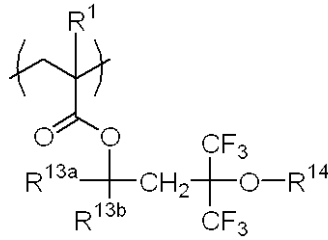
50

トン環及びノ又は水酸基及びノ又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C)高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D)有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

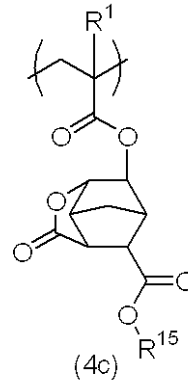
【化4】



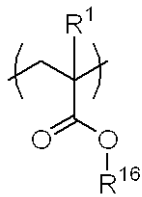
(4a)



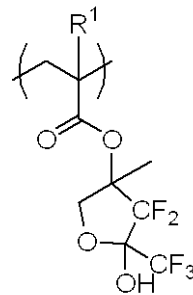
(4b)



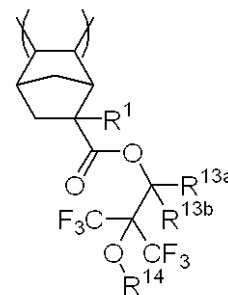
(4c)



(4d)



(4e)



(4f)

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{13a} 及び R^{13b} 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であり、 R^{13a} と R^{13b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成することもできる。 R^4 は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{15} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基である。 R^{16} は酸不安定基である。)

請求項5：

更に、(E)塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

請求項6：

更に、(F)溶解制御剤を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

請求項7：

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)加熱処理後、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(3)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項8：

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)加熱処理後、投影レンズとウエハの間に液体を挿入させ、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(3)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：

(1)請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)フォトリソ膜の上に保護膜層を形成する工程と、(3)加熱処理後、投影レンズとウエハの間に液体を挿入させ、フォトマスクを介して高エネルギー線で露光する工程と、(4)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

10

20

30

40

50

請求項 10 :

前記露光工程において、投影レンズと基板の間に挿入する液体が水であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のパターン形成方法。

請求項 11 :

露光光源として波長 180 ~ 250 nm の範囲の高エネルギー線を用いることを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

請求項 12 :

(1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料をマスクブランクス上に塗布する工程と、(2) 加熱処理後、真空中電子ビームで露光する工程と、(3) 現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

10

【発明の効果】

【0020】

以上のように、本発明により、環状アセタール構造を有する新規高分子添加剤を用いたレジスト材料が提供される。この高分子材料は波長 200 nm 以下の放射線に対して優れた透明性を有し、樹脂の構造の選択により撥水性、滑水性、脂溶性、酸分解性、加水分解性など各種性能の調整が可能であり、かつ入手及び取り扱いが容易な原料からの製造が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

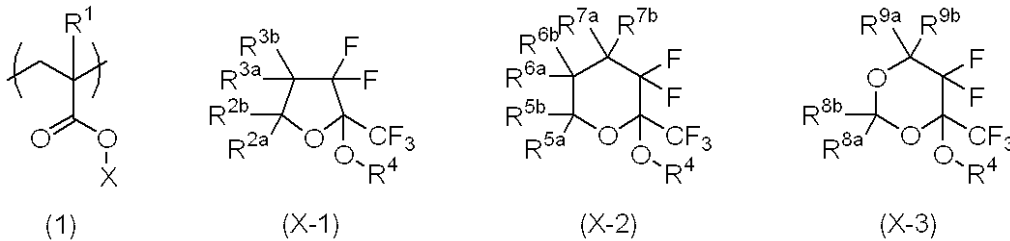
【0021】

[レジスト添加剤用高分子化合物の構成]

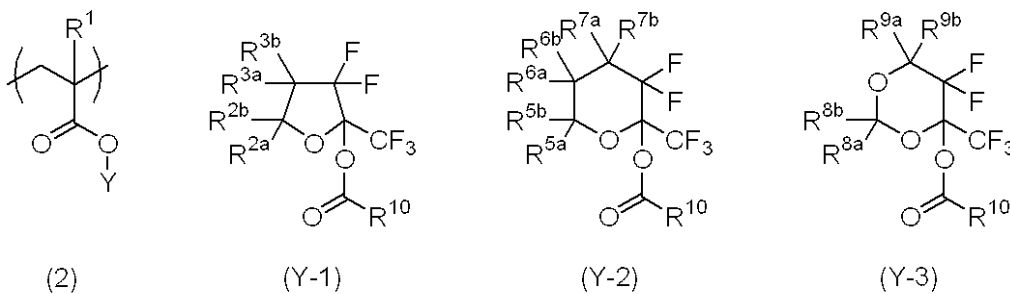
20

本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物は、下記一般式(1)~(3)で表されるいずれかの繰り返し単位を含むことを特徴とする。

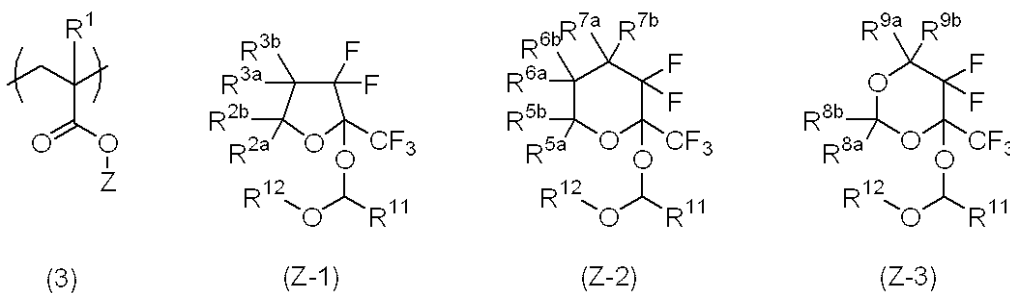
【化5】



30



40



(式中、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Xは一般式(X-

50

1) ~ (X - 3) で表されるいずれかの構造、Y は一般式 (Y - 1) ~ (Y - 3) で表されるいずれかの構造、Z は一般式 (Z - 1) ~ (Z - 3) で表されるいずれかの構造を表す。一般式 (X - 1), (Y - 1), (Z - 1) の中で R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^4 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、メチレン基の一部が酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。一般式 (X - 1), (Y - 1), (Z - 1) はそれぞれ R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) ~ (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。一般式 (X - 2), (Y - 2), (Z - 2) の中で R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (X - 2), (Y - 2), (Z - 2) はそれぞれ R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) ~ (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。一般式 (X - 3), (Y - 3), (Z - 3) の中で R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} はそれぞれ独立に単結合、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価の有機基を表し、これらのうち 2 個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。一般式 (X - 3), (Y - 3), (Z - 3) はそれぞれ R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを介して繰り返し単位 (1) ~ (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する。 R^{10} は炭素数 1 ~ 19 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{11} 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であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{12} は炭素数 1 ~ 19 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また、メチレン基の一部が酸素原子、又はカルボニル基で置換されていてもよい。 R^{11} と R^{12} は結合してこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に環状構造を形成してもよい。なお、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{9a} 、 R^{9b} のいずれかを連結基として繰り返し単位 (1) ~ (3) の - (C = O) - O - 結合に連結する場合、当該連結基は、上記定義において、その有機基に含まれる水素原子が 1 個脱離し、この脱離箇所が結合手とされた基である。)

【0022】

上記式 (X - 1), (Y - 1), (Z - 1) において、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} の炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状の一価有機基の具体例としては、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、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、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、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルエチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルブチル基、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプチルエチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチルメチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチルエチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチルブチル基、メチルビスシクロ[2.2.2]オクチルメチル基、エチルビスシクロ[2.2.2]オクチルエチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシ

ル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.⁶]デシルエチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルブチル基、メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルエチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、アダマンチルブチル基、メチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルエチル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシルメチル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシルエチル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシルブチル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシルメチル基、エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシルエチル基等のアルキル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基等のアリール基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基を挙げることができる。また、これらの基中において水素原子の一部がハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アルコキシアルキル基、アシロキシ基、アシロキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基等に置換されていてもよい。これらのうち、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、パーフルオロアルキル基は特に好ましい。

【0023】

R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}、R^{3b}は任意の組み合わせで少なくともそのうち2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。環を形成する組み合わせの典型的な例としては、R^{2a}とR^{2b}、R^{2a}とR^{3a}、R^{2a}とR^{3b}、R^{2b}とR^{3a}、R^{2b}とR^{3b}、R^{3a}とR^{3b}が挙げられる。この場合、形成される環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、ピシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、アダマンタン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン等の炭素数3~12の脂環式炭化水素が例示でき、これらを含む縮合環でもよい。また、これらの脂環式炭化水素において水素原子の一部が水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アルコキシアルキル基、アシロキシ基、アシロキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基等に置換されていてもよい。

【0024】

R⁴の具体例としては、上記-CO-R¹⁰及び-CH(R¹¹)-OR¹²であることが特に望ましいが、その他に、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-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、イコサニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、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、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ピシクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(ヘキサフルオロイソプロポキシ)エチル基、2-アセトキシエチル基、アセトニル基を例示できる。R⁴として最適な構造を選択することにより、撥水性、脂溶性等の諸特性を要求性能に応じて調整することができる。

【0025】

R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}、R^{7a}、R^{7b}とR^{8a}、R^{8b}、R^{9a}、R^{9b}は、それぞれR^{2a}、R^{2b}、R^{3a}、R^{3b}と同様のものを例示できるが、環を形成する組み合わせの典型的な例としては、(X-2)、(Y-2)、(Z-2)については、R^{5a}とR^{5b}、R^{5a}とR^{6a}、R^{5a}と

10

20

30

40

50

R^{6b} 、 R^{5b} と R^{6a} 、 R^{5b} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{7a} 、 R^{6a} と R^{7b} 、 R^{6b} と R^{7a} 、 R^{6b} と R^{7b} 、 R^{7a} と R^{7b} 、 $(X-3)$ 、 $(Y-3)$ 、 $(Z-3)$ については、 R^{8a} と R^{8b} 、 R^{9a} と R^{9b} が挙げられる。

【0026】

R^{10} のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ノナデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、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、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1-メチル-2,2,2-トリフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-(ヘキサフルオロイソプロポキシ)エチル基、2-アセトキシエチル基、アセトニル基を例示できる。 R^{10} として最適な構造を選択することにより、アルカリ加水分解性、撥水性、脂溶性等の諸特性を要求性能に応じて調整することができる。

10

【0027】

R^{11} のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、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、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1-メチル-2,2,2-トリフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-(ヘキサフルオロイソプロポキシ)エチル基、2-アセトキシエチル基、アセトニル基を例示できる。

20

30

【0028】

R^{12} のアルキル基の具体例としては、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、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、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、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチルエチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチルブチル基、メチルビスクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、エチルビスクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、エチルビスクロ[2.2.1]ヘプチルエチル基、ビスクロ[2.2.2]オクチル基、ビスクロ[2.2.2]オクチルメチル基、ビスクロ[2.2.2]オクチルエチル基、ビスクロ[2.2.2]オクチルブチル基、メチルビスクロ[2.2.2]オクチルメチル基、エチルビスクロ[2.2.2]オクチルメチル基、エチルビスクロ[2.2.2]オクチルエチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルエチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルブチル基、メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、エチルトリシク

40

50

ロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デシルエチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、アダマンチルブチル基、メチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルエチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルメチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルエチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルブチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルメチル基、エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルメチル基、エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデシルエチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、1 - メチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2 - メトキシエチル基、2 - (ヘキサフルオロイソプロポキシ) エチル基、2 - アセトキシエチル基、2 - (1 - アダマンチルカルボニルオキシ) エチル基、アセトニル基を例示することができる。

10

【 0 0 2 9 】

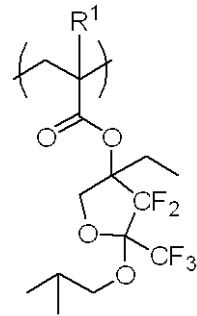
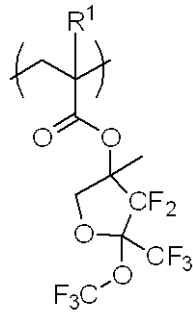
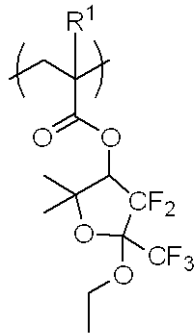
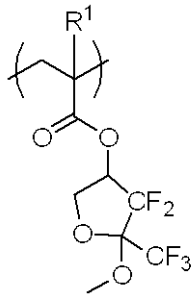
R¹¹とR¹²は結合してこれらが結合する炭素原子及び酸素原子と共に環状構造を形成してもよく、その場合、その結合により形成される環状構造として、具体的にはテトラヒドロフラン環、メチルテトラヒドロフラン環、メトキシテトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、メチルテトラヒドロピラン環、メトキシテトラヒドロピラン環、1, 4 - ジオキサン環を例示できる。R¹⁰、R¹¹として最適な構造を選択することにより、酸分解性、撥水性、脂溶性等の諸特性を要求性能に応じて調整することができる。

【 0 0 3 0 】

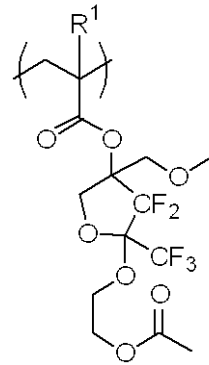
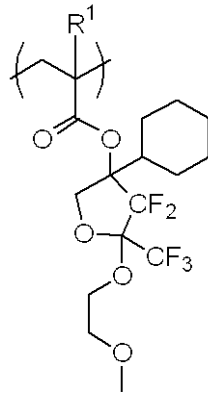
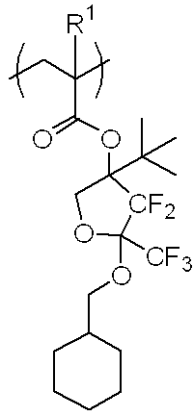
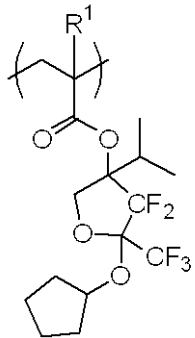
20

上記式 (1) ~ (3) の繰り返し単位的具体例としては下記のもの为例示されるが、これに限定はされない。

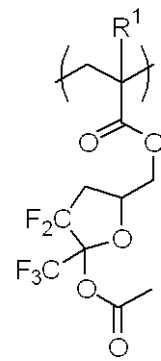
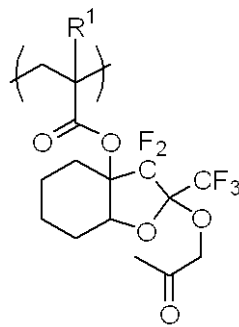
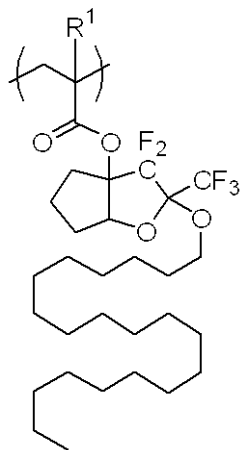
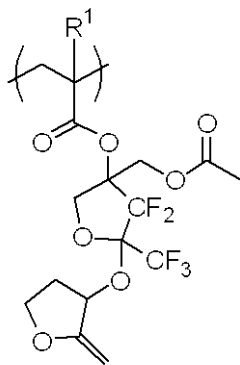
【化 6】



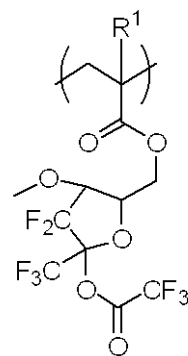
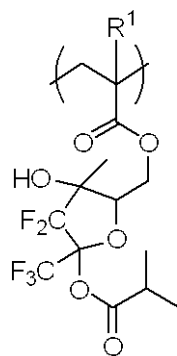
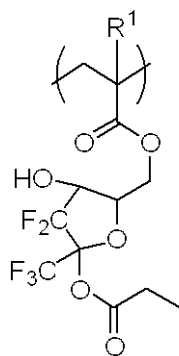
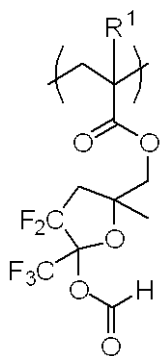
10



20



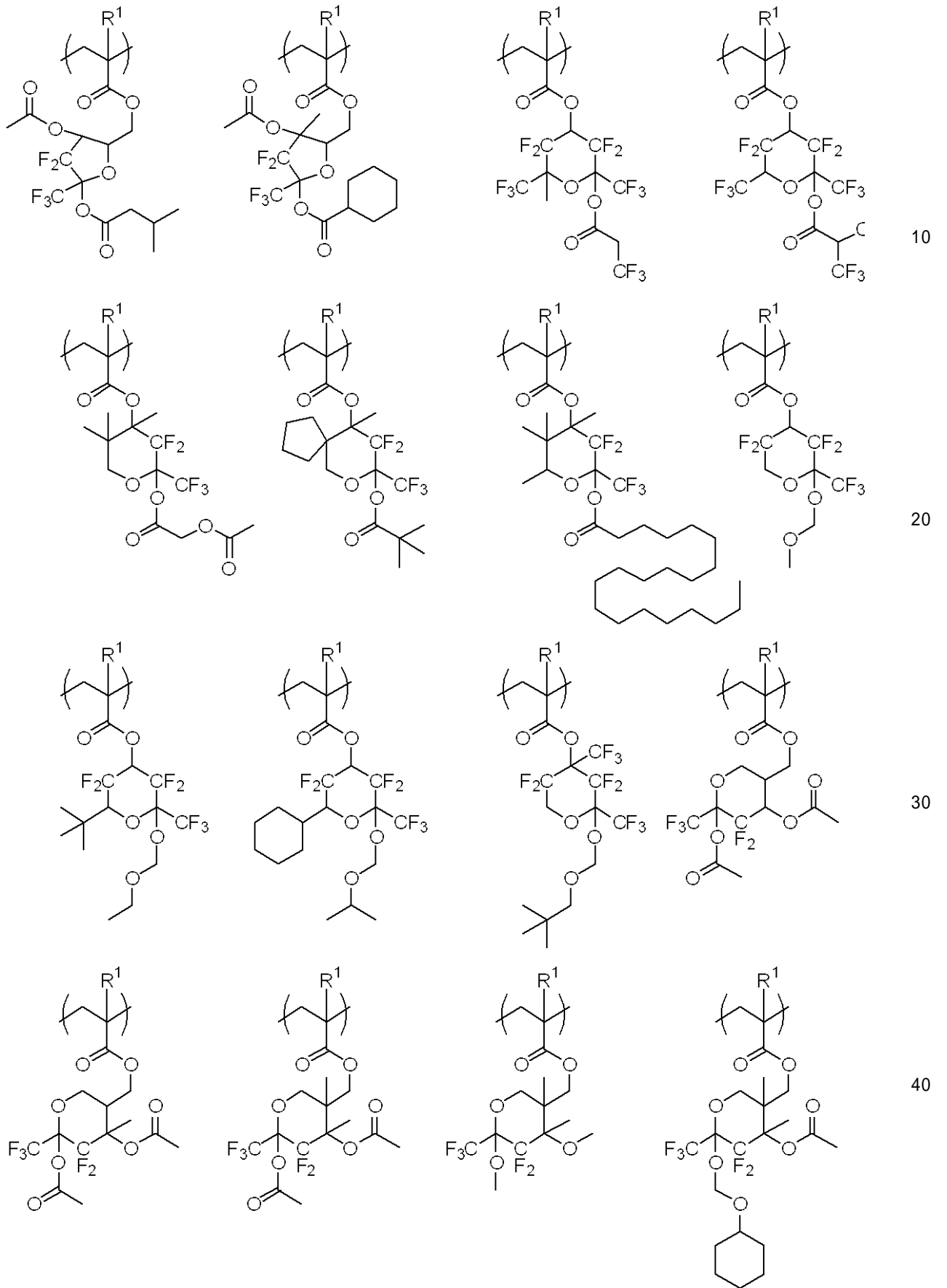
30



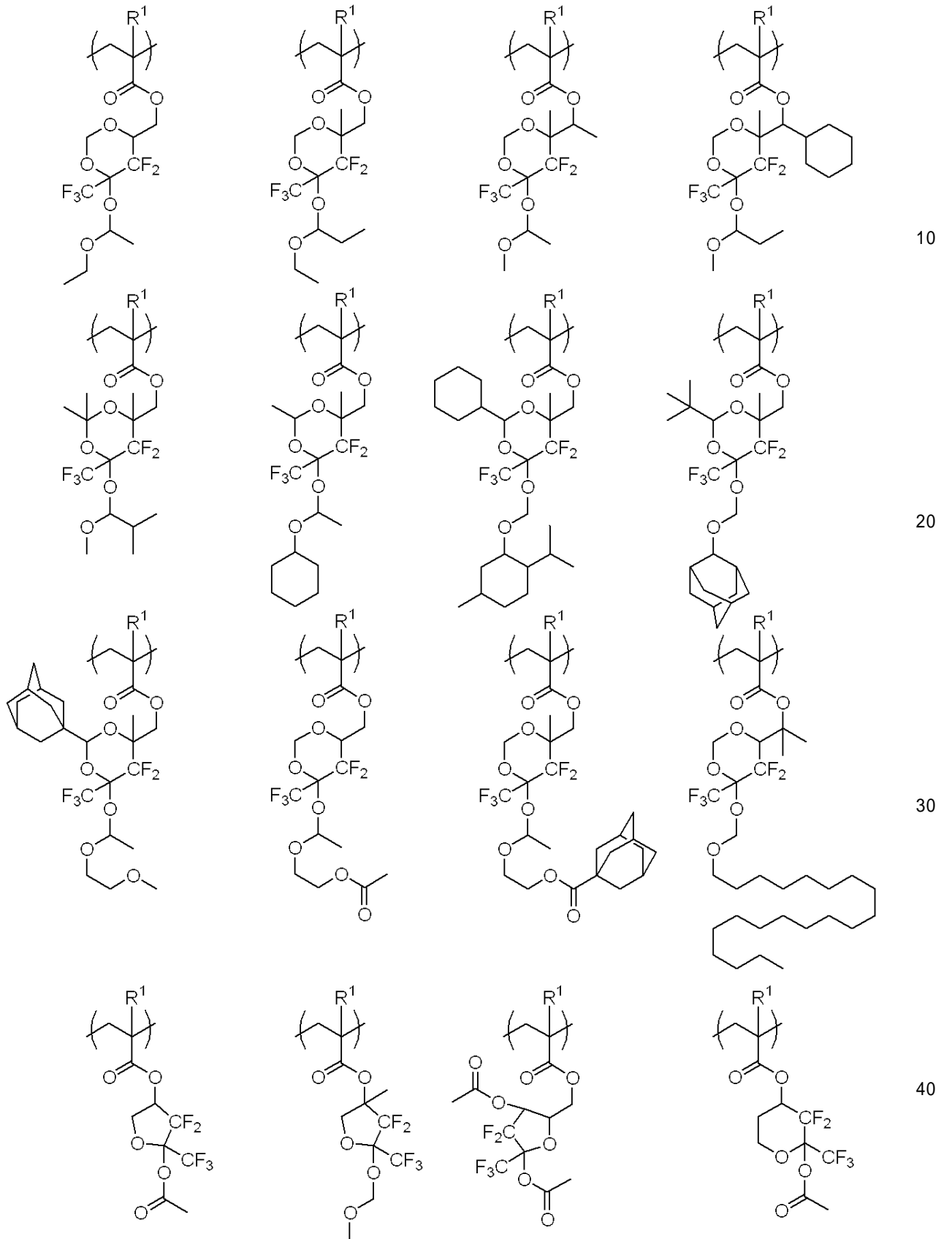
40

【 0 0 3 1 1 】

【化7】

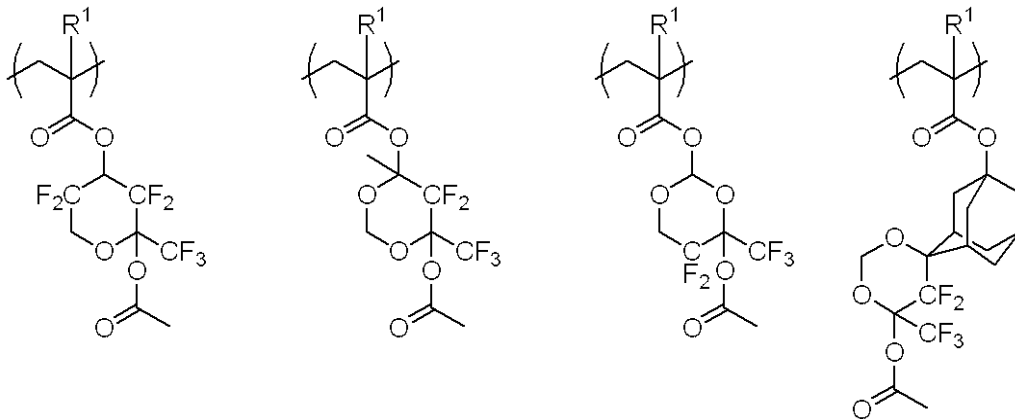


【化 8】



【 0 0 3 3 】

【化9】



10

(式中、 R^1 は前述と同様である。)

【0034】

本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物において、一般式(1)~(3)で表される繰り返し単位は撥水性や滑水性に優れた性能を発揮する。一般式(1)~(3)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物においては、一般式(1)中の R^4 、一般式(2)中の R^{10} 、一般式(3)中の R^{11} と R^{12} の炭素鎖長、分岐度、フッ素数等の構造制御が容易であり、レジスト添加剤として必要な撥水性能及び滑水性能に応じた高分子化合物の製造が可能である。

20

【0035】

これらの高分子化合物においては、必要に応じてアルカリ加水分解性を付与することが可能であり、その場合、上記式(2)で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。ヘミアセタール水酸基はアルコール水酸基に比べて酸性度が高いが、上記式(2)中のエステル結合は、隣接炭素に5つのフッ素原子が結合することにより更に酸性度が高くなったヘミアセタール水酸基とカルボン酸とのエステル、いわば混合酸無水物であるため、通常アルコールとカルボン酸のエステルに比べて、大幅にアルカリ加水分解を受け易くなっており、例えばアルカリ現像液等により容易に加水分解されるものと考えられる。

【0036】

また、上述の高分子化合物においては、必要に応じて酸分解性を付与することが可能であり、その場合、本発明の高分子化合物は、上記式(3)で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。上記式(3)中には酸に不安定なアセタール構造($-O-CH(R^{11})-OR^{12}$)が存在し、例えば酸発生剤由来の酸が近傍に存在すれば、容易に分解するものと考えられる。

30

【0037】

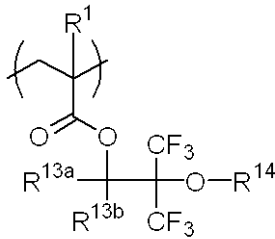
上記式(2)中のエステル結合が加水分解された場合、あるいは上記式(3)中のアセタール構造が分解した場合、親水性の高いヘミアセタール構造を生じるため、ポリマー表面の接触角、特に現像後の接触角が低下し、プロブ欠陥の低減に寄与する。

【0038】

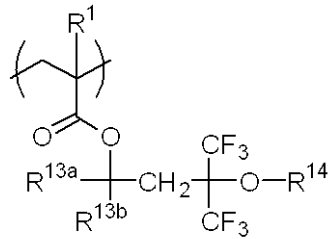
本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物では、一般式(1)~(3)で表される繰り返し単位に加えて、下記一般式(4a)~(4f)で表される繰り返し単位のうちの1つ又は2つ以上を共存させることにより、撥水性、滑水性、アルカリ溶解性、現像後接触角に更に優れた高分子化合物が実現できる。

40

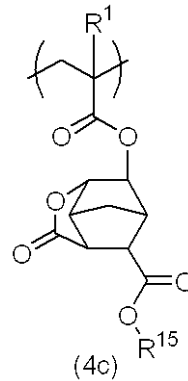
【化10】



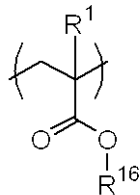
(4a)



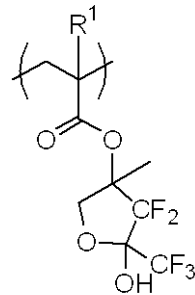
(4b)



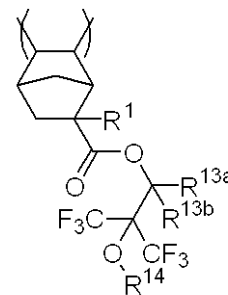
(4c)



(4d)



(4e)



(4f)

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{13a} 及び R^{13b} 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であり、 R^{13a} と R^{13b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成することもできる。 R^4 は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{15} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基である。 R^{16} は酸不安定基である。)

【0039】

上記式(4a)～(4f)において、 R^{13a} 、 R^{13b} 、 R^{14} の炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*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*-ヘプチル基、*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、シクロヘキシルブチル基、アダマンチル基等が用いられる。 R^{13a} 及び R^{13b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に非芳香環を形成することもできるが、その場合、 R^{13a} 及び R^{13b} はアルキレン基であり、上記で例示したアルキル基中の1個の水素原子を引き抜いた形式のものが用いられ、該環としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0040】

R^{14} 及び R^{15} の炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基については、上記のアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した形式のものが用いられ、具体例としてはトリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基、1H,1H,3H-テトラフルオロプロピル基、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル基、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2-(パーフルオロデシル)エチル基等が例示できる。

【0041】

次に、 R^{14} 及び R^{16} の酸不安定基について説明する。

10

20

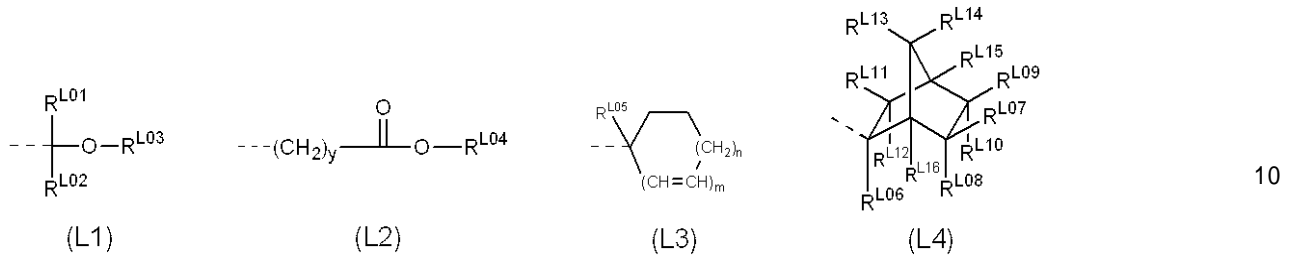
30

40

50

酸不安定基としては種々のものを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。

【化11】



(式中、 R^{L01} 及び 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す。 R^{L03} は炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状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ができる。 R^{L04} は炭素数4~20、好ましくは炭素数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)で示される基を示す。 R^{L05} は炭素数1~10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。 R^{L06} は炭素数1~10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基である。 R^{L07} ~ R^{L16} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の一価の炭化水素基を示す。 y は0~6の整数である。 m は0又は1、 n は0~3の整数であり、 $2m+n=2$ 又は3である。なお、破線は結合手を示す。)

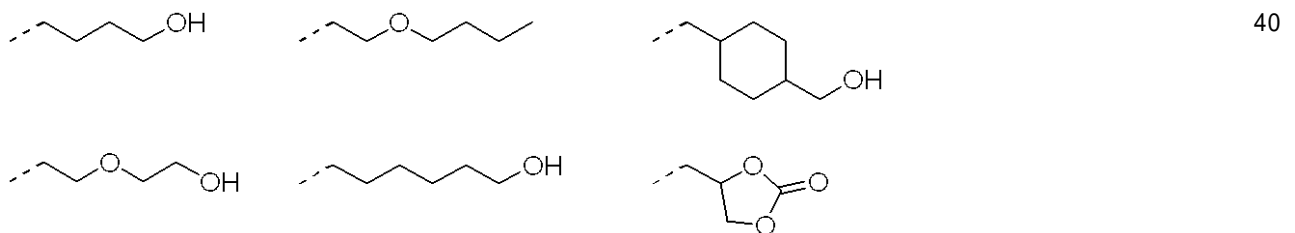
【0042】

式(L1)において、 R^{L01} 及び R^{L02} の具体例としては、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、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、アダマンチル基等が例示できる。

R^{L03} は炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい一価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状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、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上記 R^{L01} 、 R^{L02} と同様のものが例示でき、置換アルキル基としては下記の基等が例示できる。

【0043】

【化12】



【0044】

R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に参与する R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は

分岐状のアルキレン基を示す。

【0045】

式(L2)において、 R^{L04} の三級アルキル基の具体例としては、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-(ビシクロ[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る。また、トリアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基の具体例としては、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。

10

【0046】

式(L3)において、 R^{L05} の炭素数1~10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の具体例としては、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、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、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等の直鎖状、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、又はこれらのメチレン基の一部が酸素原子又は硫黄原子に置換されたもの等が例示できる。また、炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。

20

【0047】

式(L4)において、 R^{L06} の炭素数1~10の置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基の具体例としては、 R^{L05} と同様のもの等が例示できる。

30

$R^{L07} \sim R^{L16}$ において、炭素数1~15の一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、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。

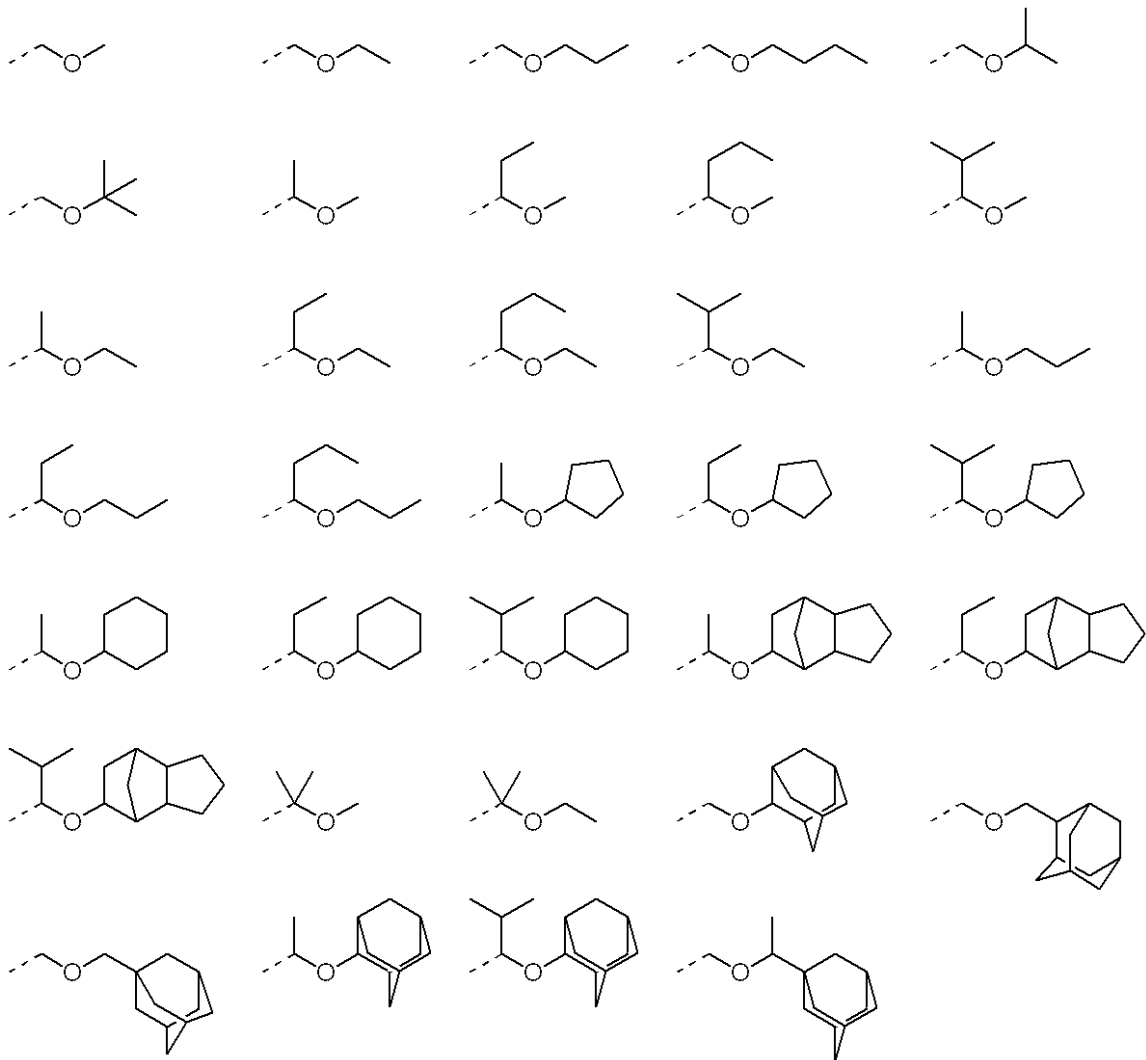
$R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には環の形成に關与する基は炭素数1~15の二価の炭化水素基を示し、具体的には上記一価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に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(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

40

【0048】

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。

【化 1 3】



10

20

【0049】

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。

【0050】

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等が例示できる。

30

40

【0051】

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-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル、1-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-(7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エ

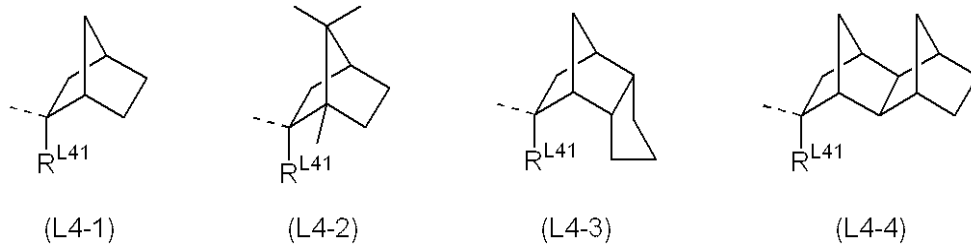
50

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。

【0052】

上記式(L4)の酸不安定基としては、下記式(L4-1)~(L4-4)で示される基が特に好ましい。

【化14】



10

(式中、 R^{L41} はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の一価炭化水素基を示す。破線は結合位置及び結合方向を示す。)

【0053】

上記式(L4-1)~(L4-4)中、 R^{L41} の一価炭化水素基の具体例としては、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、*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を例示できる。

20

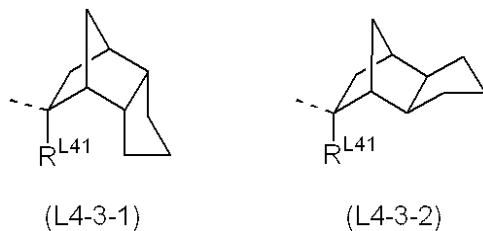
【0054】

前記一般式(L4-1)~(L4-4)には、エナンチオ異性体(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)が存在しえるが、前記一般式(L4-1)~(L4-4)は、これらの立体異性体の全てを代表して表す。これらの立体異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

【0055】

例えば、前記一般式(L4-3)は下記一般式(L4-3-1)と(L4-3-2)で示される基から選ばれる1種又は2種の混合物を代表して表すものとする。

【化15】



30

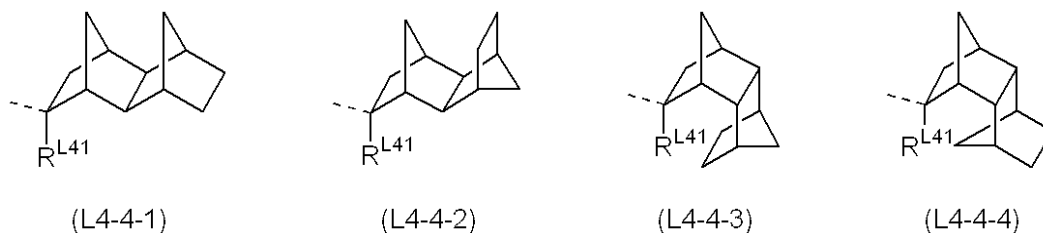
(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0056】

また、上記一般式(L4-4)は下記一般式(L4-4-1)~(L4-4-4)で示される基から選ばれる1種又は2種以上の混合物を代表して表すものとする。

40

【化16】



(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

50

【 0 0 5 7 】

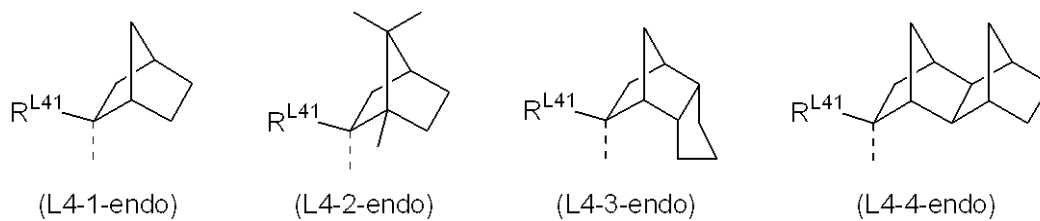
上記一般式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) , (L 4 - 3 - 1) , (L 4 - 3 - 2) 、及び式 (L 4 - 4 - 1) ~ (L 4 - 4 - 4) は、それらのエナンチオ異性体及びエナンチオ異性体混合物をも代表して示すものとする。

【 0 0 5 8 】

なお、式 (L 4 - 1) ~ (L 4 - 4) , (L 4 - 3 - 1) , (L 4 - 3 - 2) 、及び式 (L 4 - 4 - 1) ~ (L 4 - 4 - 4) の結合方向がそれぞれビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン環に対して e x o 側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される (特開 2 0 0 0 - 3 3 6 1 2 1 号公報参照) 。これらビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン骨格を有する三級 e x o - アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記一般式 (L 4 - 1 - e n d o) ~ (L 4 - 4 - e n d o) で示される e n d o - アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためには e x o 比率が 5 0 % 以上であることが好ましく、 e x o 比率が 8 0 % 以上であることが更に好ましい。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 7 】

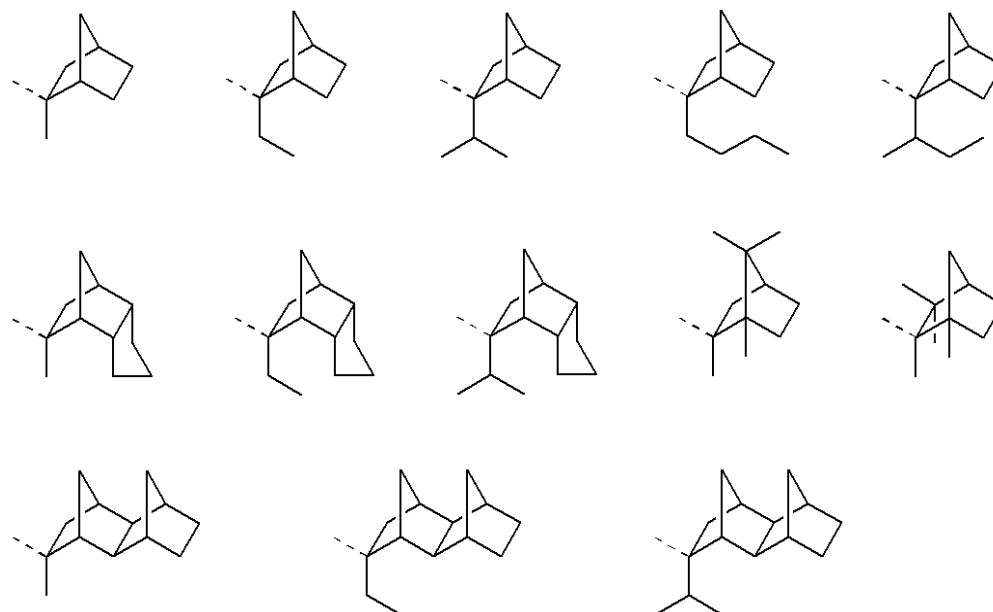


(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【 0 0 6 0 】

上記式 (L 4) 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 1 8 】



【 0 0 6 1 】

また、炭素数 4 ~ 2 0 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 ~ 2 0 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。

【 0 0 6 2 】

上記式 (4 a) ~ (4 f) の繰り返し単位的具体例としては下記のもの例示されるが、これに限定はされない。

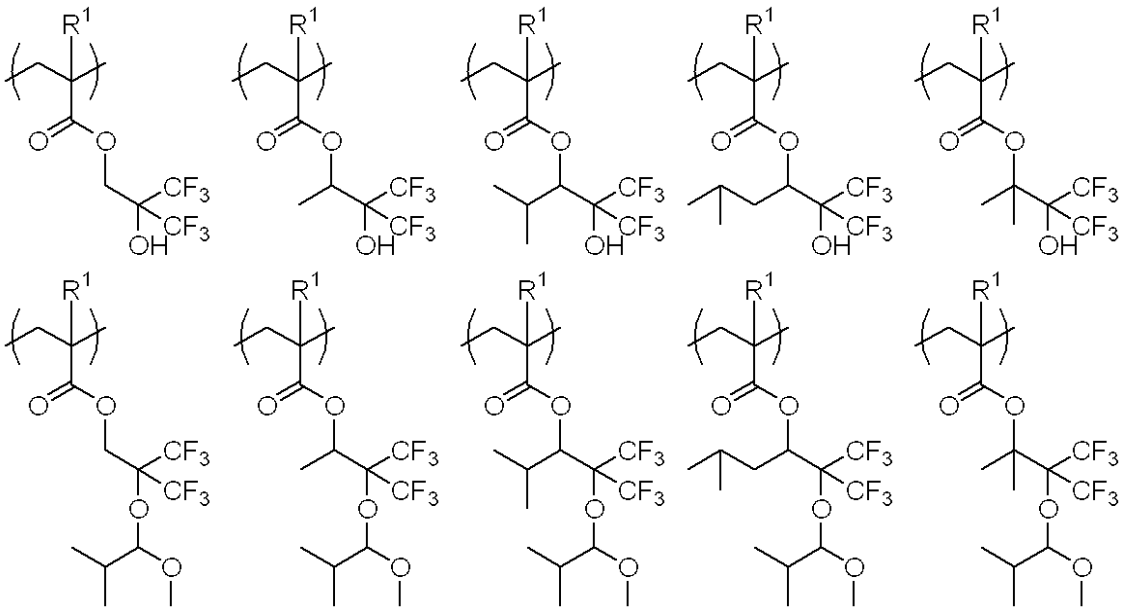
10

20

30

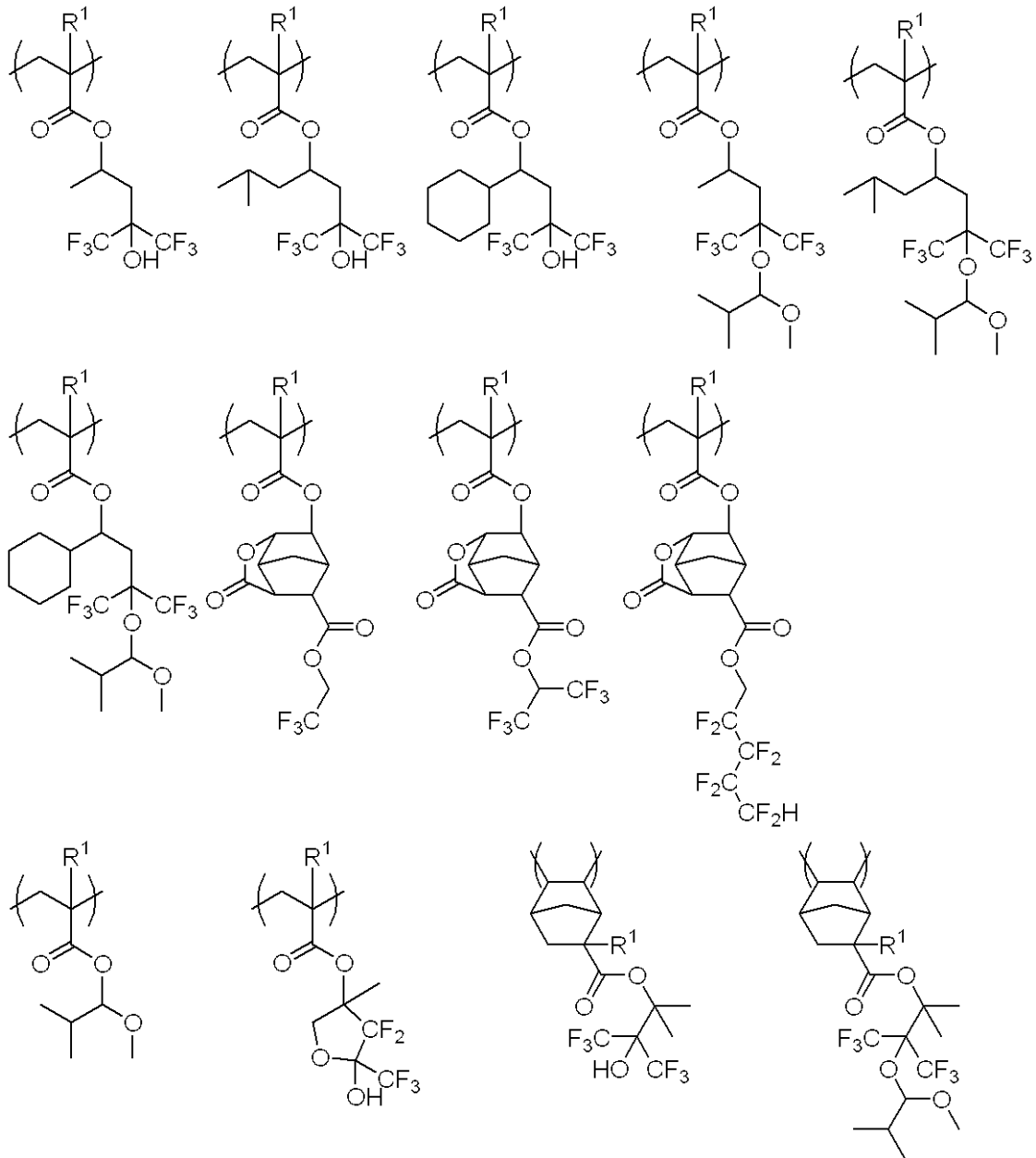
40

【化 1 9】



【 0 0 6 3 】

【化 2 0】



(式中、R¹は前述と同様である。)

【0064】

本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物は、上記式(1)~(3)及び(4a)~(4f)で表される繰り返し単位の組み合わせだけでも十分な性能を発揮できるが、更なる撥水性や滑水性の付与、アルカリ溶解性や現像液親和性のコントロールのため、更に下記一般式(8a)~(8e), (9a)~(9e), (10a)~(10c), (11a)~(11c)で表される繰り返し単位の一つ又は二つ以上を組み合わせる構成されることも可能である。

【0065】

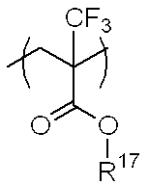
10

20

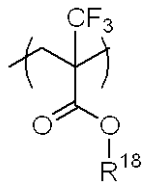
30

40

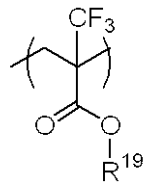
【化 2 1】



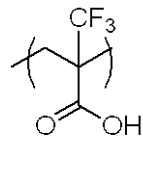
(8a)



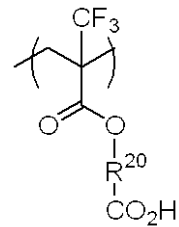
(8b)



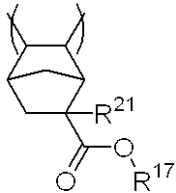
(8c)



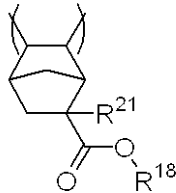
(8d)



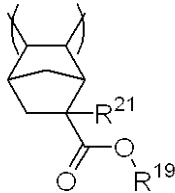
(8e)



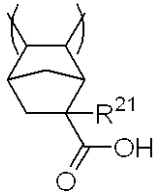
(9a)



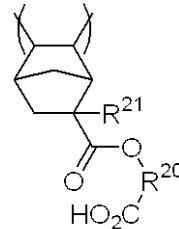
(9b)



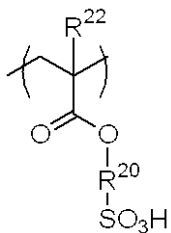
(9c)



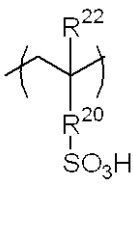
(9d)



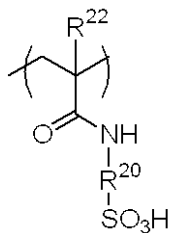
(9e)



(10a)



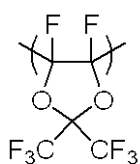
(10b)



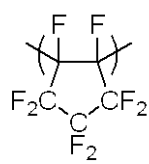
(10c)



(11a)



(11b)



(11c)

(式中、 R^{17} は炭素数1～15のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。 R^{18} は密着性基である。 R^{19} は酸不安定基である。 R^{20} は単結合又は炭素数1～15の2価の有機基である。 R^{21} 及び R^{22} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【0066】

R^{17} の炭素数1～15のアルキル基及び炭素数1～15のフッ素化アルキル基としては、一般式(4a)～(4f)の項で説明したものと同様のものが用いられる。

【0067】

R^{18} の密着性基としては種々選定されるが、特に下記式で例示される基等であることが好ましい。

【0068】

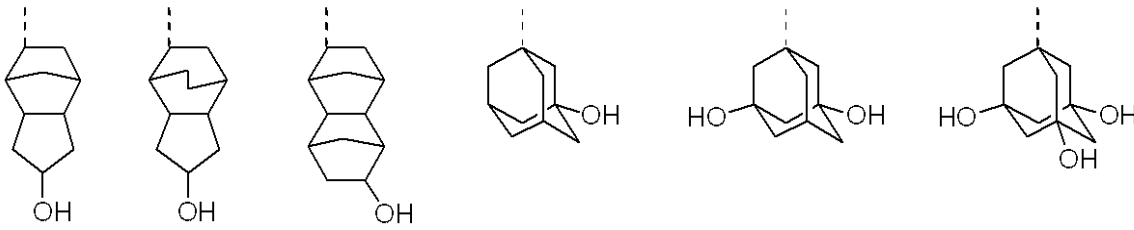
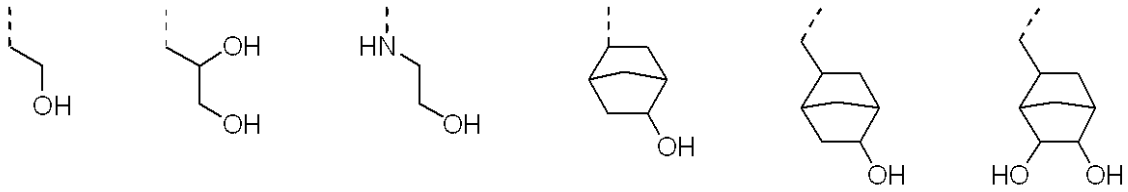
10

20

30

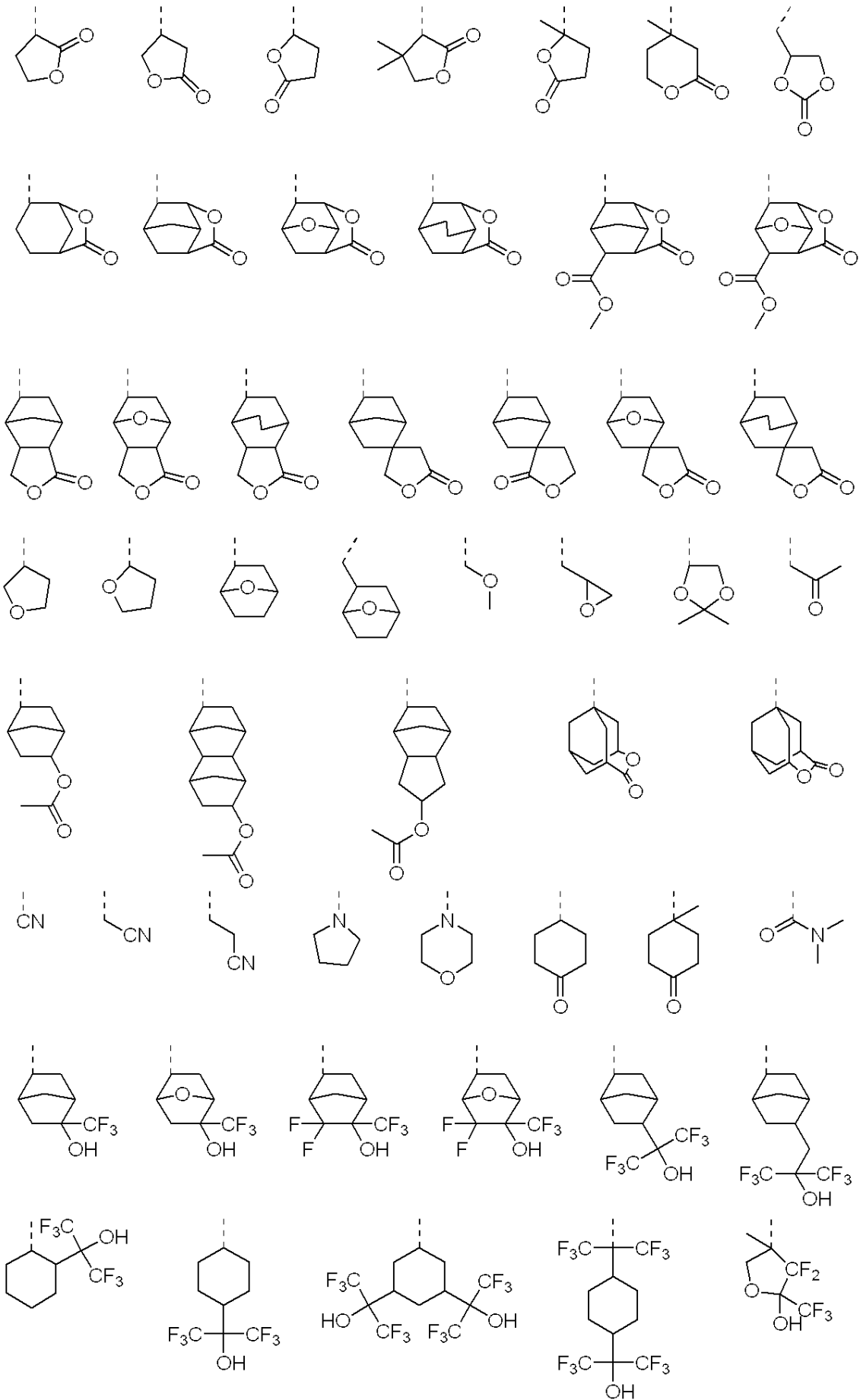
40

【化 2 2】



【 0 0 6 9 】

【化 2 3】



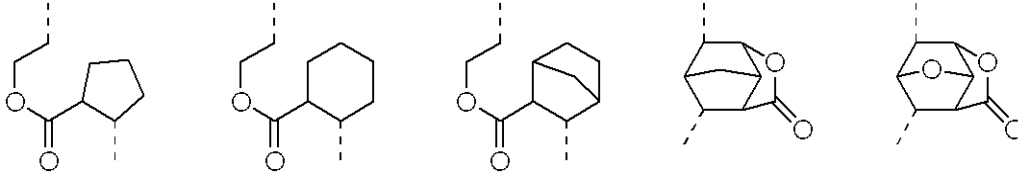
(上記式中、鎖線は結合手を示す。)

【0070】

R¹⁹の酸不安定基としては、R⁶及びR⁷で説明したものと同様のものが用いられる。
R²⁰の炭素数1～15の2価の有機基としては、既に例示したアルキル基中の1個の水素原子を引き抜いた形式のもの（例えば、メチレン基やエチレン基）が用いられるほか、下記式で例示される基等も用いることができる。

【0071】

【化24】



(上記式中、鎖線は結合手を示す。)

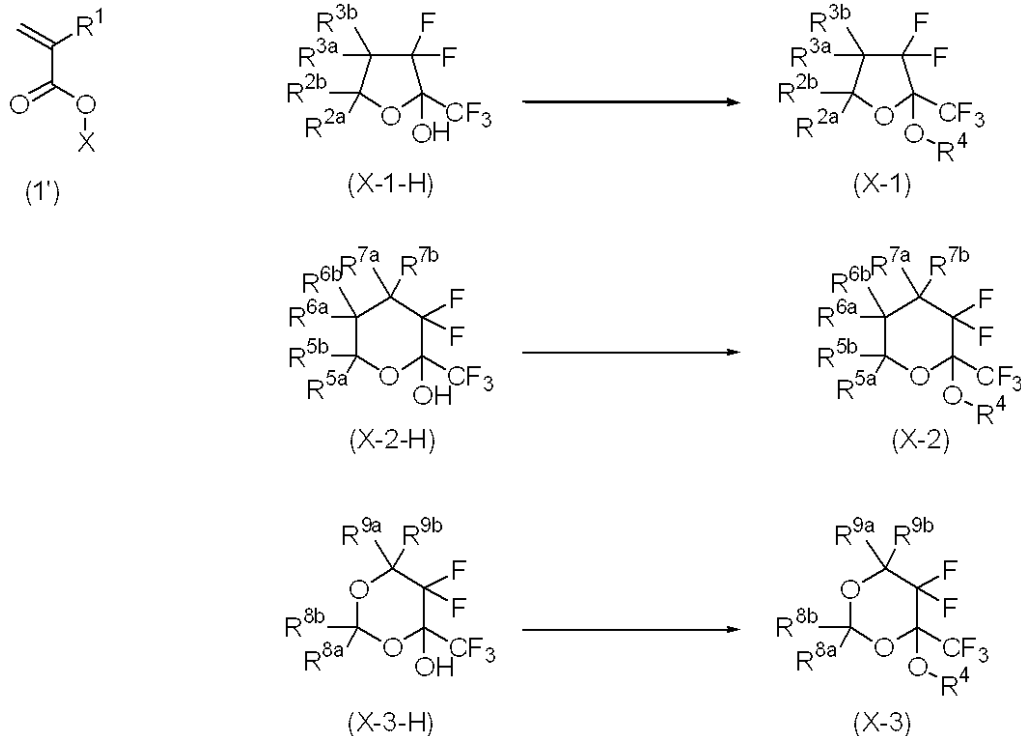
【0072】

[重合性単量体化合物の合成]

本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物は、上記式(1)～(3)で表されるいずれかの繰り返し単位を必須単位として含むことを特徴とする。これらの繰り返し単位に対応する重合性単量体化合物は、化合物の構造に応じて最適な方法を選択して製造するのが好ましい。一例として、対応するヘミアセタール化合物のO-アルキル化もしくはO-アシル化反応による製造法を例示するが、製造法はこの方法に限定されない。以下、下記一般式に示すヘミアセタール化合物よりアセタール化合物(1')の合成を例に詳しく説明する。

【0073】

【化25】



(式中、Xは一般式(X-1)～(X-3)で表される構造を示す。R¹、R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}、R^{3b}、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}、R^{7a}、R^{7b}、R^{8a}、R^{8b}、R^{9a}、R^{9b}は上述の通りである。)

【0074】

原料となるヘミアセタール化合物(X-1-H)、(X-2-H)、(X-3-H)は既知の方法(特開2006-152255号公報参照)により容易に製造可能である。

【 0 0 7 5 】

上記式 (X - 1 - H) , (X - 2 - H) , (X - 3 - H) で表されるヘミアセタール化合物に対し、O - アルキル化剤もしくはO - アシル化剤を反応させることでアセタール化合物 (1 ') を合成する。O - アルキル化剤及びO - アシル化剤における脱離基の具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ基等のアルカンスルホニルオキシ基、p - トルエンスルホニルオキシ基等のアレーンスルホニルオキシ基を例示できる。O - アルキル化剤又はO - アシル化剤の使用量はヘミアセタール化合物 1 モルに対し、0 . 3 ~ 1 0 モル、特に 0 . 8 ~ 5 モルとすることが望ましい。

【 0 0 7 6 】

反応は無溶媒、又は溶媒中で行うことができる。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t - ブチルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサン、ジグリム等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1 , 2 - ジクロロエチレン等の塩素系溶媒類、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン等の非プロトン極性溶媒類、ギ酸、酢酸等のカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、2 - ブタノン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン類、水の中から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。

【 0 0 7 7 】

反応温度は反応速度に応じて - 4 0 から溶媒の還流温度までの範囲で選択する。

反応には塩基もしくは遷移金属の塩を添加することが、反応率を高めるために好ましい。

反応に用いる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、4 - ジメチルアミノピリジン、イミダゾール等のアミン類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt - ブトキシド等のアルコキシ金属類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の水酸化物類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類、ブチルリチウム、エチルマグネシウムプロミド等の有機金属類、リチウムジイソプロピルアミド等の金属アミド類の中から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。塩基の使用量はヘミアセタール化合物 1 モルに対し、0 . 3 ~ 2 0 モル、特に 0 . 8 ~ 1 0 モルとすることが望ましい。

【 0 0 7 8 】

反応に用いる遷移金属塩としては、炭酸鉛、炭酸カドミウム、炭酸銀、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銀、硝酸銀等の中から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。塩基と遷移金属塩は単独でも混合して用いてもよい。また、反応には反応速度向上のために触媒としてヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等のヨウ化物、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化テトラブチルアンモニウム等の臭化物を加えてもよい。触媒を加える場合の添加量はヘミアセタール化合物 1 モルに対し、0 . 0 0 1 ~ 2 モル、特に 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 モルとすることが望ましい。

【 0 0 7 9 】

反応時間はガスクロマトグラフィー (G C) や薄層クロマトグラフィー (T L C) により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 0 . 1 ~ 1 0 0 時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理 (a q u e o u s w o r k - u p) により目的のアセタール化合物 (1 ') を得る。必要があれば化合物 (1 ') は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の常法により精製することができる。あるいは水系後処理 (a q u e o u s w o r k - u p) を行わず、反応で生じた塩を別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。ここでは、化合物 (1 ') を例にしたが、本合成法は繰り返し単位 (2) 及び (3) に対応する重合性単量体化合物 (2 ') 及び (3 ') の

10

20

30

40

50

製造にも適用可能である。

【0080】

[高分子化合物の合成]

以下では、上記式(1)~(3)及び(4a)~(4f)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を高分子化合物(P1)とよぶことにする。

【0081】

高分子化合物(P1)を合成する場合、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略記)等の開始剤を用いるラジカル重合、アルキルリチウム等を用いるイオン重合(アニオン重合)等の一般的重合手法を用いることが可能であり、これらの重合はその常法に従って実施することができる。このうち、本発明で用いる高分子化合物の合成はラジカル重合により製造を行うことが好ましい。この場合、重合条件は開始剤の種類と添加量、温度、圧力、濃度、溶媒、添加物等によって支配される。

10

【0082】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてAIBN、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化物系化合物、過硫酸カリウムのような水溶性重合開始剤、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤等が例示される。重合開始剤の使用量は種類や重合条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~10モル%、特に0.01~6モル%が採用される。

20

【0083】

高分子化合物(P1)を合成する場合、分子量の調整のためにドデシルメルカプタンや2-メルカプトエタノールのような公知の連鎖移動剤を併用してもよい。その場合、これらの連鎖移動剤の添加量は重合させる単量体の総モル数に対して0.01~10モル%であることが好ましい。

【0084】

高分子化合物(P1)を合成する場合、一般式(1)~(3)、(4a)~(4f)、(8a)~(8e)、(9a)~(9e)、(10a)~(10c)、(11a)~(11c)で表される繰り返し単位に対応する重合性モノマーを混合し、上述の開始剤や連鎖移動剤を添加して重合を行う。

30

【0085】

高分子化合物(P1)において、
一般式(1)~(3)の単位に対応するモノマーの総モル数をU11、
一般式(4a)~(4f)の単位に対応するモノマーの総モル数をU12、
一般式(8a)~(8e)、(9a)~(9e)、(10a)~(10c)、(11a)~(11c)の単位に対応するモノマーの総モル数をU13、

$$U11 + U12 + U13 = U1$$

40

とした場合、

$0 < U11 / U1 < 1$ 、より好ましくは $0.1 < U11 / U1 < 0.7$ 、更に好ましくは $0.2 < U11 / U1 < 0.6$ 、

$0 < U12 / U1 < 1$ 、より好ましくは $0.3 < U12 / U1 < 0.9$ 、更に好ましくは $0.4 < U12 / U1 < 0.8$ 、

$0 < U13 / U1 < 1$ 、より好ましくは $0 < U13 / U1 < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < U13 / U1 < 0.3$

である。但し、U1=100モル%である。

【0086】

重合を行う際には、必要に応じて溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻

50

害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。重合溶媒の使用量は、目標となる重合度（分子量）、開始剤の添加量、重合温度等の重合条件に応じて適宜変更可能であり、通常は重合させる単量体の濃度が0.1～95質量%、特に5～90質量%になるように溶媒を添加する。

【0087】

10

重合反応の反応温度は、重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更されるが、通常は20～200℃が好ましく、特に50～140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0088】

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

【0089】

高分子化合物（P1）の場合、重量平均分子量（*M_w*）が小さすぎるとレジスト材料とのミキシングや水への溶解が起こり易くなる。また、重量平均分子量が大きすぎるとスピ
ンコート後の成膜性に問題が生じたり、アルカリ溶解性が低下したりすることがある。その観点から、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量において1,000～500,000、好ましくは2,000～30,000であることが望ましい。

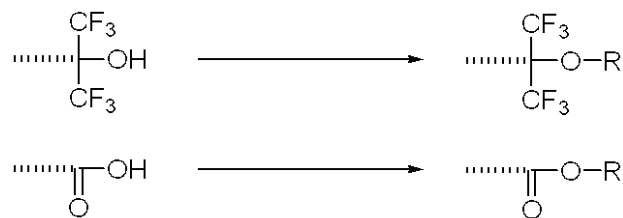
20

【0090】

高分子化合物（P1）において、上記式（1）のR⁴、上記式（4a）、（4b）、（4e）のR¹⁴、上記式（8c）及び（9c）のR¹⁹については、後保護化反応により導入することも可能である。即ち、予めR⁴、R¹⁴及びR¹⁹（R⁴、R¹⁴及びR¹⁹は前記と同様である。）が水素のモノマーを重合して高分子化合物を合成後、下式に示すような後保護化反応により得られたポリマーの水酸基の一部又は全部をR⁴、R¹⁴及びR¹⁹で置換する

30

【化26】



【0091】

後保護化反応では、水酸基の置換率目標値に対し1～2当量の塩基を高分子化合物と反応させた後、塩基に対し1～2当量のR-X（Rは先述のR⁴、R¹⁴及びR¹⁹、Xは塩素、臭素、又はヨウ素）と反応させることにより、目的の後保護化高分子化合物を得ることができる。

40

【0092】

後保護化反応の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類から選択して単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。また、塩基としては、水素化ナトリウム、*n*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

50

【 0 0 9 3 】

本発明で用いる高分子化合物（P1）をレジスト材料に添加する場合、添加する高分子化合物（P1）の合計質量は、レジスト材料のベース樹脂（B）100質量部に対して0.1～50質量部、好ましくは0.5～10質量部が好ましい。添加量が0.1質量部以上であればフォトレジスト膜表面と水との後退接触角が十分に向上し、50質量部以下であればフォトレジスト膜のアルカリ現像液への溶解速度が小さく、形成した微細パターンの高さが十分に保たれる。

【 0 0 9 4 】

[レジスト材料の構成]

本発明のレジスト材料において、高分子化合物（P1）は一般式（1）～（3）のいずれかの繰り返し単位内に含フッ素ヘミアセタールの水酸基が保護された構造を含み、樹脂の構造の選択により撥水性、滑水性、脂溶性、酸分解性、加水分解性、アルカリ溶解性など各種性能の調整が可能である。

【 0 0 9 5 】

高分子化合物（P1）を後述するベース樹脂（B）と混合して用いると、両者はスピコート時に層分離を起こし、高分子化合物（P1）はレジスト膜の上層に局在化する。その結果、レジスト表面の撥水性と滑水性能が向上すると共に、レジスト材料中の水溶性化合物のリーチングを抑制することができる。

【 0 0 9 6 】

本発明のレジスト材料は、（B）ラクトン環及び／又は水酸基及び／又は無水マレイン酸由来の骨格を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物（ベース樹脂）を含む。ベース樹脂（B）を構成する高分子化合物としては、（メタ）アクリル酸エステル系、（-トリフルオロメチル）アクリル酸エステルと無水マレイン酸との共重合系、シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互共重合系、ポリノルボルネン系、シクロオレフィン開環メタセシス重合系、シクロオレフィン開環メタセシス重合体の水素添加系ポリマー等が用いられ、その具体例は特開2008-111103号公報の段落[0072]～[0120]に記載されている。なお、上記ベース樹脂（B）を構成する高分子化合物は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。

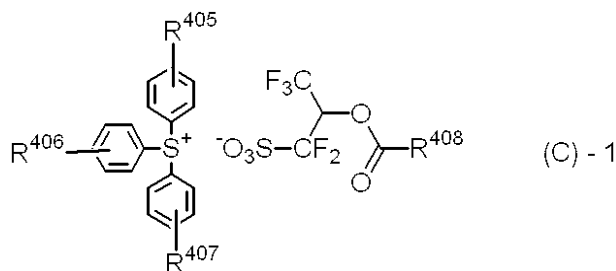
【 0 0 9 7 】

本発明のレジスト材料は化学増幅ポジ型レジスト材料として機能するため、（C）高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含んでもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わないが、好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等が挙げられ、その具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0123]～(0138)に記載されている。

【 0 0 9 8 】

光酸発生剤としては、特に下記一般式（C）-1で示されるものが好適に用いられる。

【化27】



（式中、R⁴⁰⁵、R⁴⁰⁶、R⁴⁰⁷はそれぞれ独立に水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基、特にアルキル基又はア

10

20

30

40

50

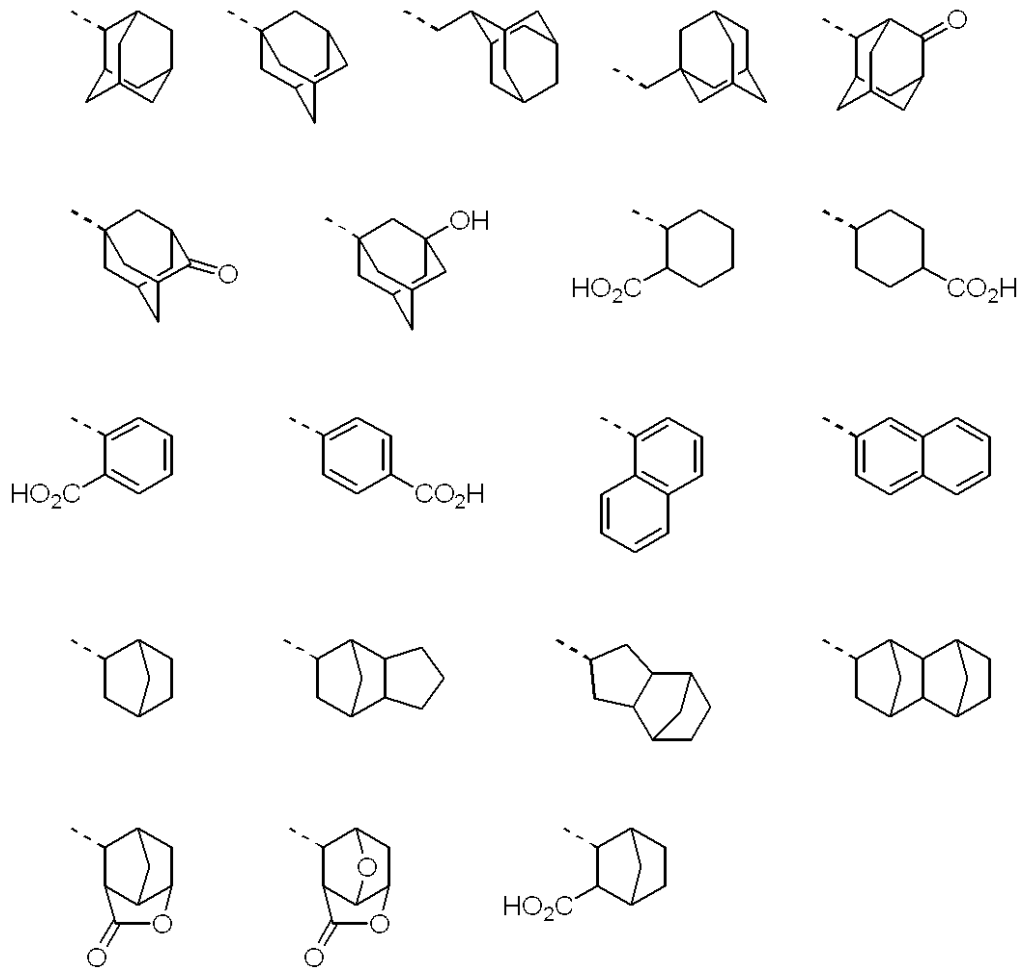
ルコキシ基を示す。R⁴⁰⁸はヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示す。)

【0099】

R⁴⁰⁵、R⁴⁰⁶、R⁴⁰⁷のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基の具体例としては、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、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、及びこれらの基の任意の炭素-炭素結合間に-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-等のヘテロ原子団が挿入された基、任意の水素原子が-OH、-NH₂、-CHO、-CO₂H等の官能基に置換された基を例示することができる。R⁴⁰⁸はヘテロ原子を含んでもよい炭素数7～30の直鎖状、分岐状又は環状の一価の炭化水素基を示し、具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

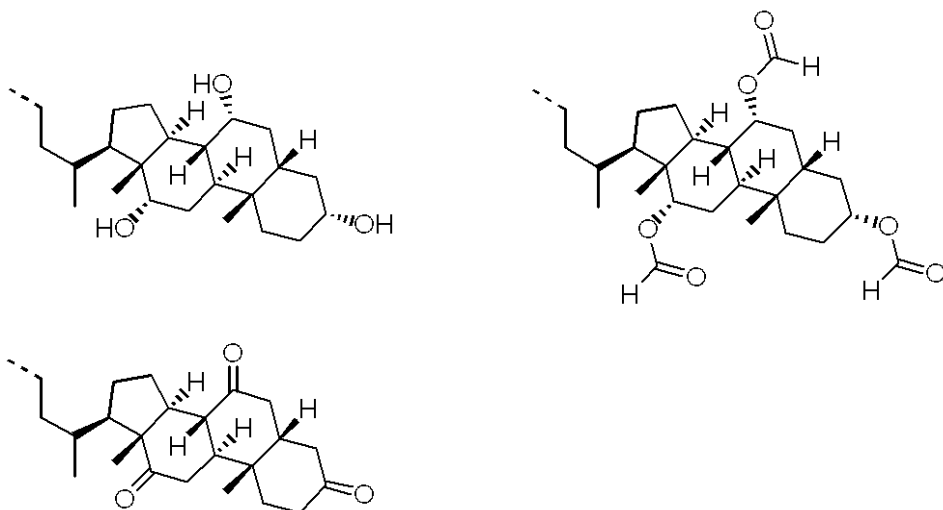
【化 2 8】



10

20

30



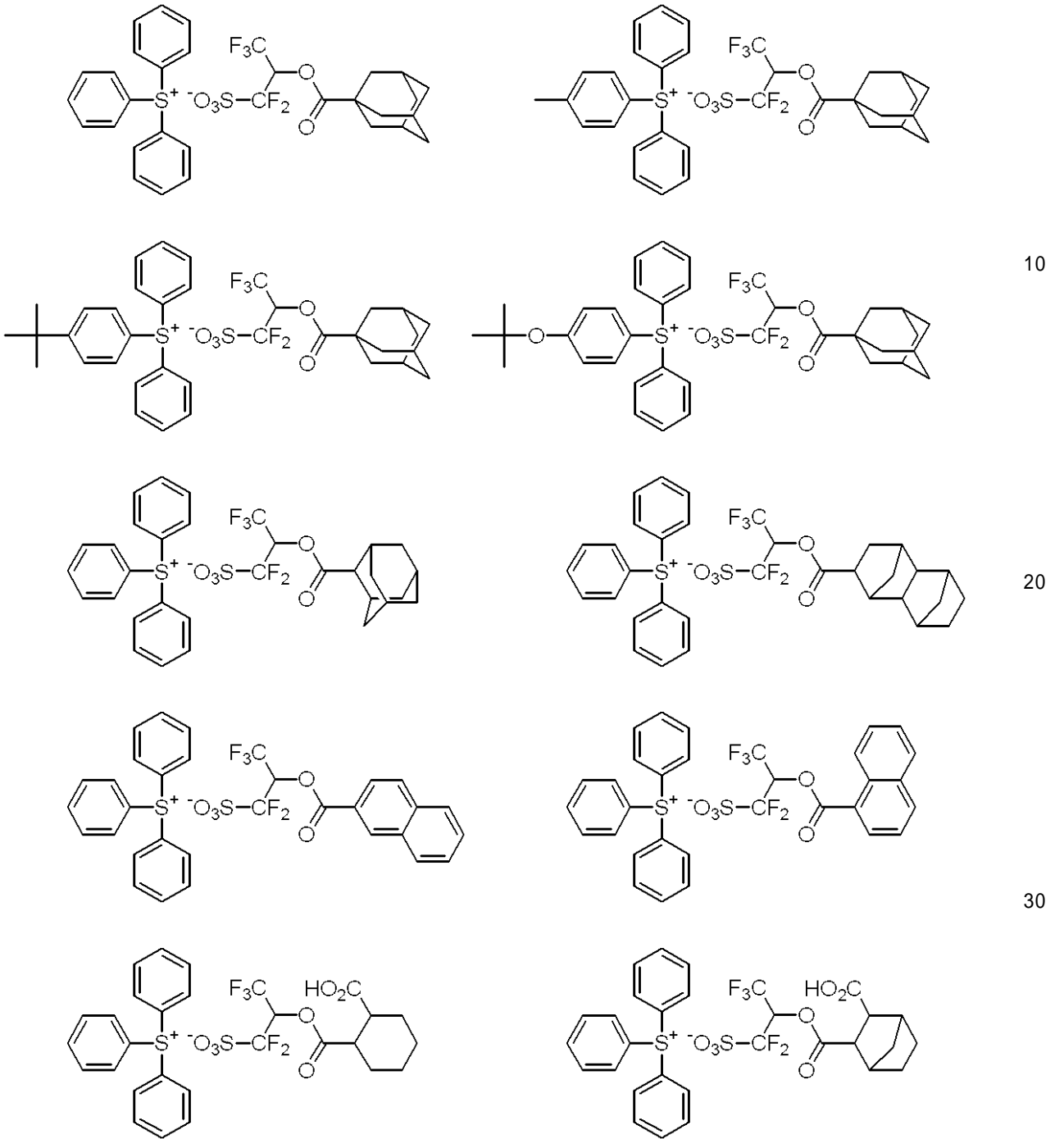
40

【0101】

(C) - 1 で示されるもの酸発生剤の具体例としては、以下のものが例示できるが、これに限定はされない。

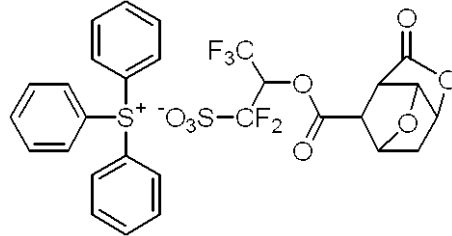
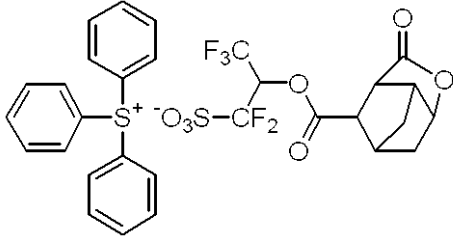
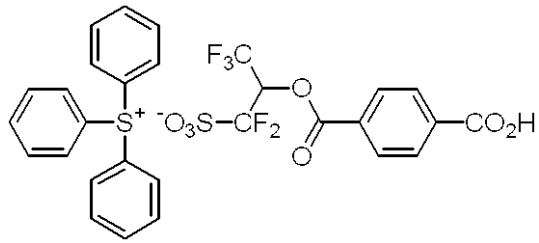
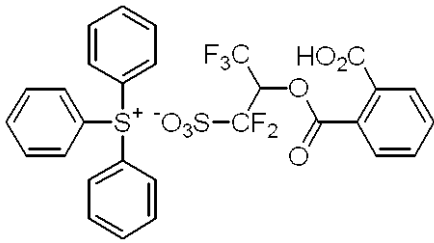
【0102】

【化 2 9】

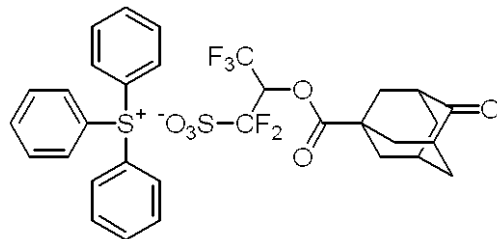
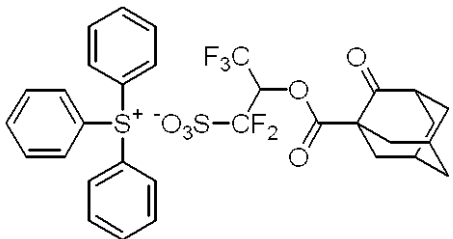


【 0 1 0 3】

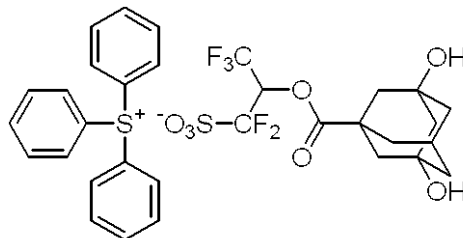
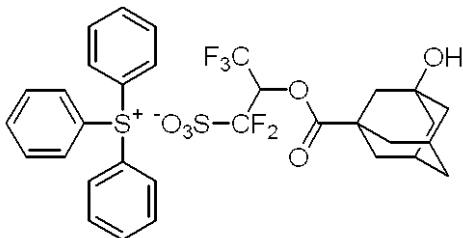
【化 3 0】



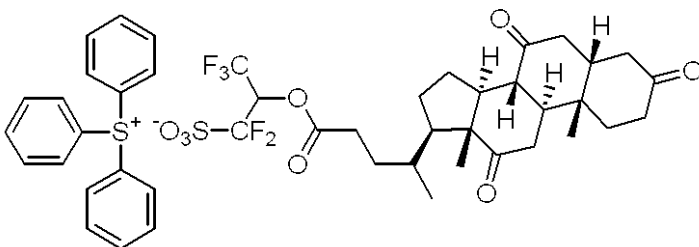
10



20



30



【 0 1 0 4】

40

本発明のレジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料における（C）成分として添加する光酸発生剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲であればいずれでもよいが、レジスト材料中のベース樹脂 100 質量部に対し 0.1 ~ 10 質量部、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部である。（C）成分の光酸発生剤の割合が多すぎる場合には、解像性の劣化や、現像 / レジスト剥離時の異物の問題が起きる可能性がある。上記（C）成分の光酸発生剤は、単独でも 2 種以上混合して用いることもできる。更に、露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【 0 1 0 5】

なお、光酸発生剤を 2 種以上混合して用い、一方の光酸発生剤がいわゆる弱酸を発生するオニウム塩である場合、酸拡散制御の機能を持たせることもできる。即ち、強酸（例え

50

ばフッ素置換されたスルホン酸)を発生する光酸発生剤と弱酸(例えばフッ素置換されていないスルホン酸もしくはカルボン酸)を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、高エネルギー線照射により光酸発生剤から生じた強酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると塩交換により弱酸を放出し強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

【0106】

ここで強酸を発生する光酸発生剤がオニウム塩である場合には上記のように高エネルギー線照射により生じた強酸が弱酸に交換することはできるが、高エネルギー線照射により生じた弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはできない。これらはオニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成し易いとの現象に起因する。

10

【0107】

光酸発生剤の添加量は、レジスト材料中のベース樹脂(B)100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.1~10質量部である。光酸発生剤が20質量部以下であれば、フォトレジスト膜の透過率が十分大きく、解像性能の劣化が起こるおそれが少ない。上記光酸発生剤は、単独でも2種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0108】

20

本発明のレジスト材料は、更に、(D)有機溶剤、(E)塩基性化合物、(F)溶解制御剤、(G)界面活性剤、(H)アセチレンアルコール誘導体のいずれか1つ以上を含有することができる。

【0109】

本発明のレジスト材料に用いる(D)有機溶剤は、高分子化合物(P1)、レジスト材料のベース樹脂(B)、酸発生剤(C)、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く、具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]に記載されている。有機溶剤としては単独でも2種以上を混合して使用することもできる。有機溶剤の使用量は、レジスト材料中のベース樹脂(B)100質量部に対して200~3,000質量部、特に400~2,500質量部が好適である。本発明では、レジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

30

【0110】

本発明のレジスト材料に用いる(E)塩基性化合物は、含窒素有機化合物が好適であり、1種又は2種以上の含窒素有機化合物を配合して用いることができる。含窒素有機化合物としては、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。含窒素有機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できる他、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

40

【0111】

このような含窒素有機化合物としては、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、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられ、その具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0149]~[0163]に記載されている。塩基性化合物の使用量は、ベース樹脂(B)100質量部に対して0.001~2質量部、特に0.01~1質量部が好適である。配合量が0.001質量部以上であれば十分な配合効果が得られ、2質量部以下であれば感度が低下するおそれが少ない。

【0112】

50

特に好ましく用いられる塩基性化合物は第三級アミンであり、具体的にはトリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - オクチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、トリエソプロパノールアミン、トリス(2 - メトキシメトキシエチル)アミン、トリス(2 - メトキシエトキシエチル)アミン、トリス{2 - (2 - メトキシエトキシ)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 - バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2 - メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2 - (2 - オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2 - メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2 - エトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2 - ベンゾイルオキシエチル)アミン、トリス[2 - (4 - メトキシベンゾイルオキシ)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 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (4 - ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)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]

10

20

30

40

50

]アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N - メチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - エチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - メチルビス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N - エチルビス [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N - エチルビス [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - パレロラクトンが例示される。

10

【 0 1 1 3 】

更に、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 - (メトキシメトキシ) エチル] イミダゾール、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ベンズイミダゾール、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 2 - フェニルベンズイミダゾール、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、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] イミダゾール、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ベンズイミダゾール、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] - 2 - フェニルベンズイミダゾール、1 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル] モルホリン、1 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル] イミダゾール、1 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ベンズイミダゾール、1 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] モルホリン、1 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] イミダゾール、1 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] ベンズイミダゾール、1 - [2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル] - 2 - フェニルベンズイミダゾール、1 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] モルホリン、1 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] イミダゾール、1 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] ベンズイミダゾール、1 - [2 - [2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] エチル] - 2 - フェニルベンズイミダゾール、4 - [2 - { 2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ } 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、酢酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、酢酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、酢酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、2 - メトキシ酢酸 2 - ピペリジノエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - メトキシ酢酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、2 - メトキシ酢酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - メトキシ酢酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - (2 - メトキシエトキ

20

30

40

50

シ) 酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - ピペリジノエチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - ピペリジノエチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - モルホリノエチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、酪酸 2 - モルホリノエチル、ヘキサン酸 2 - モルホリノエチル、オクタン酸 2 - モルホリノエチル、デカン酸 2 - モルホリノエチル、ラウリン酸 2 - モルホリノエチル、ミリスチン酸 2 - モルホリノエチル、パルミチン酸 2 - モルホリノエチル、ステアリン酸 2 - モルホリノエチル、ベヘン酸 2 - モルホリノエチル、コール酸 2 - モルホリノエチル、トリス(0 - アセチル) コール酸 2 - モルホリノエチル、トリス(0 - ホルミル) コール酸 2 - モルホリノエチル、デヒドロコール酸 2 - モルホリノエチル、シクロペンタンカルボン酸 2 - モルホリノエチル、シクロヘキサンカルボン酸 2 - モルホリノエチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - ピペリジノエチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - モルホリノエチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、7 - オキサノルボルナン - 2 - カルボン酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、アダマンタンカルボン酸 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、安息香酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、安息香酸 2 - ピペリジノエチル、安息香酸 2 - モルホリノエチル、安息香酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、安息香酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、安息香酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - ピペリジノエチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - モルホリノエチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、4 - メトキシ安息香酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、4 - フェニル安息香酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、4 - フェニル安息香酸 2 - ピペリジノエチル、4 - フェニル安息香酸 2 - モルホリノエチル、4 - フェニル安息香酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、4 - フェニル安息香酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、4 - フェニル安息香酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - ピペリジノエチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - モルホリノエチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、1 - ナフタレンカルボン酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - ピペリジノエチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - モルホリノエチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - (1 - ベンズイミダゾリル) エチル、2 - ナフタレンカルボン酸 2 - (2 - フェニル - 1 - ベンズイミダゾリル) 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

10

20

30

40

50

プロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル)プロピオン酸2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフルル、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等が例示される。

10

【0114】

本発明のレジスト材料に用いる(F)溶解制御剤としては、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フェノール性水酸基を酸不安定基で保護した化合物、又は分子内にカルボキシ基を有する化合物のカルボキシ基を酸不安定基で保護した化合物が用いられ、その具体例としては、特開2008 - 122932号公報の段落[0155] ~ [0178]に記載されている。

【0115】

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(G)を添加することができる。界面活性剤(G)の具体例は、特開2008 - 111103号公報の段落[0166]に記載されている。

20

【0116】

本発明のレジスト材料には、必要に応じて任意成分としてアセチレンアルコール誘導体(H)を添加してもよい。アセチレンアルコール誘導体(H)の具体例は、特開2008 - 122932号公報の段落[0180] ~ [0181]に記載されている。

【0117】

[パターン形成方法]

次に、本発明のレジスト材料を用いたパターン形成方法について説明する。本発明におけるパターン形成方法では公知のリソグラフィ技術を用いることができるが、少なくとも基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、高エネルギー線を露光する工程と、現像液を用いて現像する工程を含むことが好ましい。

30

【0118】

シリコンウエハー等の基板上にフォトレジスト膜を形成する場合、例えば、スピニング等の手法で膜厚が0.1 ~ 2.0 μm となるようにレジスト材料を塗布し、これをホットプレート上で60 ~ 150、1 ~ 10分間、好ましくは80 ~ 140、1 ~ 5分間プリベークしてフォトレジスト膜を形成する。なお、スピニング時に基板表面を予めレジスト溶媒又はレジスト溶媒と混和する溶液で塗らした状態でレジスト溶液を塗布するとレジスト材料のディスペンス量を削減することができる(特開平9 - 246173号公報参照)。

【0119】

露光工程では、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のフォトレジスト膜上にかけ、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線又は電子線を露光量1 ~ 200 mJ/cm^2 、好ましくは10 ~ 100 mJ/cm^2 となるように照射する。この際に使用する高エネルギー線は波長180 ~ 250 nmの範囲のものが好ましい。

40

【0120】

露光は空気下又は窒素雰囲気下のドライ露光の他、投影レンズとフォトレジスト膜との間を水等で浸漬する液浸(Immersion)法を用いることも可能であり、EBやEUV等の真空中の露光でもよい。

【0121】

液浸リソグラフィでは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に純水やその他の液体を挿入することによりNAが1.0以上のレンズ設計が可能となるため、更に微細

50

なパターン形成が可能になり、ArFリソグラフィーを45nmノード以降まで延命させることが可能になる。ここで用いられる液体としては、純水の他、アルカン等の屈折率が1以上で露光波長に高透明の液体が用いられる。

【0122】

本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトレジスト膜は、水に対する良好なバリアー性能を有し、フォトレジスト材料の水への溶出を抑制するため、液浸リソグラフィーにおいて保護膜を必要とせず、保護膜の形成等に要するコストを削減できる。また、上記フォトレジスト膜は、水に対して高い後退接触角を有するため、液浸露光の走査後にフォトレジスト膜の表面に液滴が残りやすく、膜表面に残存する液滴が誘発するパターン形成不良を低減することができる。

10

【0123】

一方、レジスト膜の上層に保護膜を設けて液浸露光を行うこともできる。レジスト保護膜は溶媒剥離型と現像液可溶型とがあるが、本発明のレジスト材料のようにフォトレジストの現像時に剥離できる現像液可溶型の方がプロセスの簡略性という面で有利である。

【0124】

液浸リソグラフィーに用いられるレジスト保護膜としては、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、カルボキシル基、スルホ基等の酸性ユニットを含有し、水に不溶でアルカリ現像液に溶解する高分子化合物をベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶媒に溶解させた材料が好適に用いられるが、これらに限定はされない。

20

【0125】

レジスト保護膜を形成する方法としては、プリベーク後のフォトレジスト膜上にトップコート溶液をスピコートし、ホットプレート上で50~150、1~10分間、好ましくは70~140、1~5分間プリベークして保護膜を形成する。膜厚は10~500nmの範囲が好ましい。レジスト材料の場合と同様、レジスト保護膜のスピコーティングの際にもレジスト膜表面を予め溶媒で塗らした後にレジスト保護膜を塗布することで保護膜材料のディスペンス量を減らすことができる。

【0126】

上述の高エネルギー線を用いてフォトマスクを介して露光を行った後、ホットプレート上で60~150、1~5分間、好ましくは80~140、1~3分間ポスト・エクスポージャー・ベーク(PEB)を行う。

30

【0127】

レジスト保護膜を使用する場合、保護膜上に水が残った状態でPEBを行うと、PEB中に水が保護膜を通過する可能性がある。その結果、レジスト中の酸が吸い出されてパターン形成ができなくなることを避けるため、PEB前に保護膜上の水を完全に除去する必要がある。その方法としては、スピンドライによる方法、乾燥空気や窒素による保護膜表面のパージによる方法、ステージ上の水回収ノズルの形状や水回収プロセスの最適化等が挙げられる。

【0128】

露光後は、更に、0.1~5質量%、好ましくは2~3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10~300秒間、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して、基板上に目的のパターンが形成される。アルカリ現像液は2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。

40

【0129】

本発明で用いられる高分子化合物(A)をマスクブランクス用レジスト材料の添加剤として用いる場合、ベース樹脂に本発明で用いられる高分子化合物(A)を添加してレジスト溶液を調製後、SiO₂、Cr、CrO、CrN、MoSi等のマスクブランクス基板上にフォトレジストを塗布する。フォトレジストとブランクス基板の間にSOG膜と有機

50

下層膜を形成し、三層構造を形成してもよい。

【0130】

マスクブランクス用レジストのベース樹脂としてはノボラックやヒドロキシスチレンが主に用いられる。これらの樹脂中のアルカリ溶解性水酸基を酸不安定基で置換されたものがポジ型として、また架橋剤を添加したものがネガ型として用いられる。具体的には、ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル誘導体、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、ヒドロキシビニルナフタレン、ヒドロキシビニルアントラセン、インデン、ヒドロキシインデン、アセナフチレン、ノルボルナジエン類を共重合した高分子化合物が好ましく用いられる。

【0131】

レジスト膜を形成後、電子ビーム描画機を用いて真空中電子ビームで露光する。露光後、ポスト・エクスポージャー・ベーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10~300秒間現像を行い、パターン形成を行う。

【実施例】

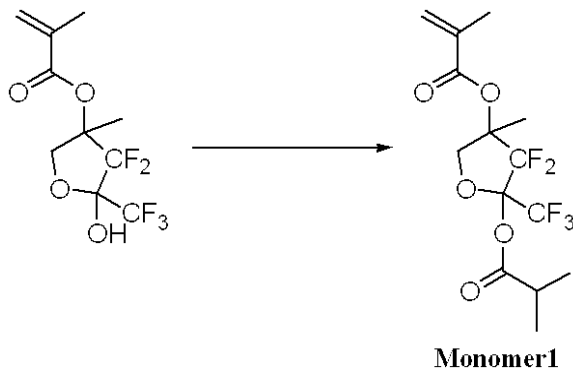
【0132】

以下で合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中における“GPC”はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーのことであり、得られた高分子化合物の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はGPCによりポリスチレン換算値として測定した。

【0133】

[モノマー合成例1] Monomer1の合成

【化31】



【0134】

原料のヘミアセタール50.0g、ピリジン40.8g、アセトニトリル100gの混合物を氷冷、窒素雰囲気下攪拌し、イソ酪酸クロリド22.0gを30分かけて滴下した。30分後、ヘキサン100gを加えて希釈、つづいて水400gを加えて30分攪拌し反応停止、過剰な試薬の分解を行った。通常の水系後処理(aqueous work-up)の後、減圧蒸留により精製を行い、目的物60.8gを得た(収率98%)。無色液体、沸点:63~67 / 13Pa。NMR分析において、このものはモル比67:33のジアテレオマー混合物であった。

【0135】

IR(薄膜): = 2981, 2940, 2883, 1774, 1727, 1639, 1471, 1452, 1388, 1336, 1303, 1282, 1218, 1155, 1112, 1081, 1039, 1004, 939, 927 cm⁻¹。

¹H-NMR(300MHz, DMSO-d₆中), モル比67:33のジアテレオマー混合物: = 1.11(0.99H, d, J=6.9Hz), 1.12(0.99H, d, J=7.1Hz), 1.14(4.02H, d, J=6.9Hz), 1.66-1.70(3H, m), 1.85-1.90(3H, m), 2.70(0.33H, qq, J=7.1, 6.9Hz), 2.74(0.67H, sep, J=6.9Hz), 4.65(0.67H, br.d, J=11.1Hz), 4.68(0.33H, dd, J=9.

10

20

30

40

50

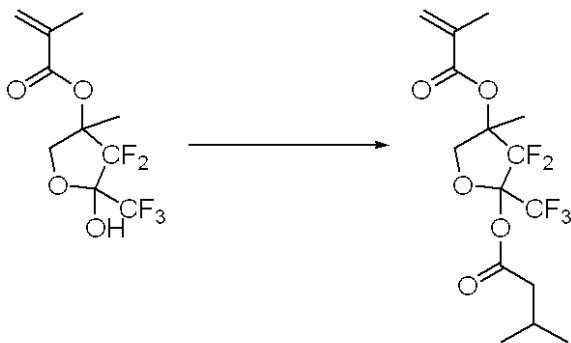
8, 1.5 Hz), 4.79 (0.33 H, br. d, J = 9.8 Hz), 4.85 (0.67 H, dd, J = 11.1, 2.7 Hz), 5.80 (0.67 H, m), 5.82 (0.33 H, m), 6.08 (0.67 H, m), 6.09 (0.33 H, m) ppm.

¹⁹F - NMR (283 MHz, DMSO - d₆中), モル比 67 : 33 のジアテレオマー混合物: = -124.32 (0.67 F, dq, J = 250, 17 Hz), -119.75 (0.33 F, dqd, J = 246, 17, 4 Hz), -110.80 (0.33 F, d, J = 246 Hz), -109.49 (0.67 F, d, J = 250 Hz), -80.19 (0.67 F, d, J = 17 Hz), -79.92 (0.33 F, d, J = 17 Hz) ppm.

【0136】

[モノマー合成例2] Monomer 2 の合成

【化32】



Monomer2

【0137】

イソ酪酸クロリドの代わりにイソ吉草酸クロリドを用いた以外は[モノマー合成例1]に準じた方法により Monomer 2 を合成した。

【0138】

無色液体、沸点: 70 / 13 Pa。

IR (薄膜): = 2966, 2935, 2877, 1779, 1727, 1639, 1469, 1452, 1386, 1371, 1336, 1301, 1282, 1216, 1155, 1110, 1087, 1039, 1004, 946, 927 cm⁻¹。

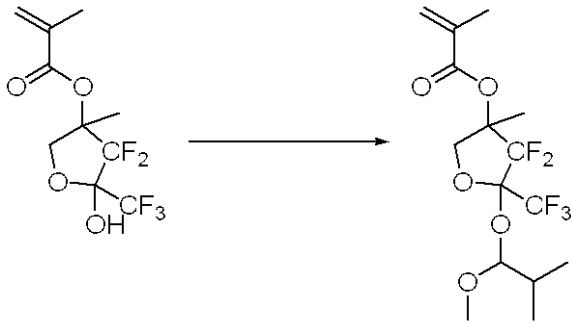
¹H - NMR (600 MHz, DMSO - d₆中), モル比 65 : 35 のジアテレオマー混合物: = 0.89 (1.05 H, d, J = 6.4 Hz), 0.90 (1.05 H, d, J = 6.4 Hz), 0.92 (1.95 H, d, J = 6.4 Hz), 0.92 (1.95 H, d, J = 6.4 Hz), 1.66 (1.05 H, br. d, J = 3.7 Hz), 1.68 (1.95 H, br. d, J = 3.2 Hz), 1.86 (1.95 H, m), 1.87 (1.05 H, m), 1.90 - 2.05 (1 H, m), 2.31 (0.35 H, dd, J = 15.6, 7.3 Hz), 2.36 (0.65 H, dd, J = 15.5, 6.8 Hz), 2.37 (0.35 H, dd, J = 15.6, 6.4 Hz), 2.40 (0.65 H, dd, J = 15.5, 6.9 Hz), 4.63 (0.65 H, br. d, J = 11.0 Hz), 4.66 (0.35 H, dd, J = 10.1, 1.0 Hz), 4.77 (0.35 H, br. d, J = 10.1 Hz), 4.83 (0.65 H, dd, J = 11.0, 2.3 Hz), 5.78 (0.65 H, m), 5.81 (0.35 H, m), 6.06 (0.65 H, m), 6.08 (0.35 H, m) ppm.

¹⁹F - NMR (565 MHz, DMSO - d₆中), モル比 65 : 35 のジアテレオマー混合物: = -124.06 (0.65 F, dq, J = 249, 16 Hz), -119.57 (0.35 F, dqd, J = 246, 17, 3 Hz), -110.46 (0.35 F, d, J = 246 Hz), -108.98 (0.65 F, d, J = 249 Hz), -79.90 (0.65 F, d, J = 16 Hz), -79.57 (0.35 F, d, J = 18 Hz) ppm.

【0139】

[モノマー合成例3] Monomer 3の合成

【化33】



Monomer3

10

【0140】

ピリジンの代わりにトリエチルアミン、イソ酪酸クロリドの代わりに1-クロロ-1-メトキシ-2-メチルプロパン及びヨウ化ナトリウムを用いた以外は[実施例1]に準じた方法によりMonomer 3を合成した。

【0141】

無色液体、沸点：70 / 27 Pa。

IR (薄膜)： = 2969, 2881, 2848, 1727, 1639, 1473, 1452, 1388, 1367, 1328, 1303, 1284, 1207, 1159, 1103, 1066, 1010, 970, 946 cm^{-1} 。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 中), モル比33:32:19:16のジアテロマー4種混合物： = 0.80 - 0.90 (6H, m), 1.61 - 1.71 (3H, m), 1.84 - 1.95 (4H, m), 3.20 (0.16H, s), 3.26 (0.19H, s), 3.30 (0.33H, s), 3.34 (0.32H, s), 4.35 - 4.80 (2H, m), 5.72 - 5.82 (1H, m), 6.05 - 6.10 (1H, m) ppm。

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, DMSO- d_6 中), モル比33:32:19:16のジアテロマー4種混合物： = -124.63 (0.33F, dq, $J = 243, 19$ Hz), -124.30 (0.32F, dq, $J = 236, 18$ Hz), -121.63 (0.32F, d, $J = 236$ Hz), -121.49 (0.16F, d, $J = 241$ Hz), -120.52 (0.16F, dq, $J = 241, 17$ Hz), -119.38 (0.19F, dq, $J = 245, 21$ Hz), 116.83 (0.19F, d, $J = 245$ Hz), -114.83 (0.33F, d, $J = 243$ Hz), -79.00 (0.19F, d, $J = 21$ Hz), -78.76 (0.33F, d, $J = 20$ Hz), -78.29 (0.16F, d, $J = 18$ Hz), -78.23 (0.32F, d, $J = 20$ Hz) ppm。

【0142】

[ポリマー合成例]

下記にポリマー合成例で使用した重合性単量体 (Monomer 1 ~ 13) の構造式を示す。

40

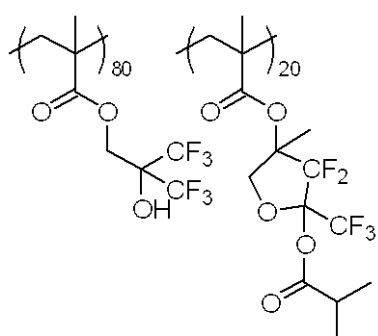
【表 1】

	Monomer1	Monomer5	Monomer6	Monomer7	Monomer8	収率 (%)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer1	20	80				68.2	7,400	1.4
Polymer2	20		80			69.3	7,800	1.4
Polymer3	20			80		70.2	7,500	1.4
Polymer4	20				80	69.8	7,400	1.4

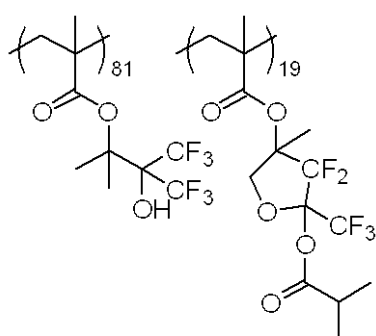
10

【 0 1 4 6 】

【化 3 5】

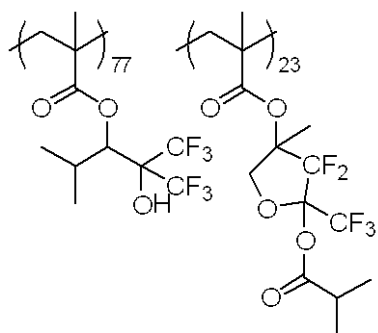


Polymer1

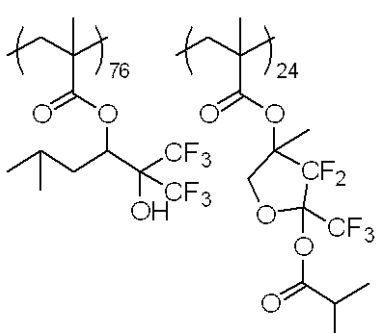


Polymer2

20



Polymer3



Polymer4

30

【 0 1 4 7 】

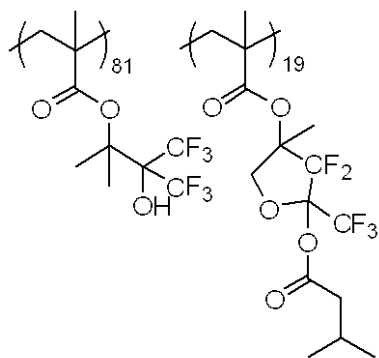
【表 2】

	Monomer2	Monomer3	Monomer4	Monomer6	収率 (%)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer5	20			80	69.2	7,300	1.4
Polymer6		20		80	71.2	7,100	1.4
Polymer7			20	80	70.5	7,100	1.4

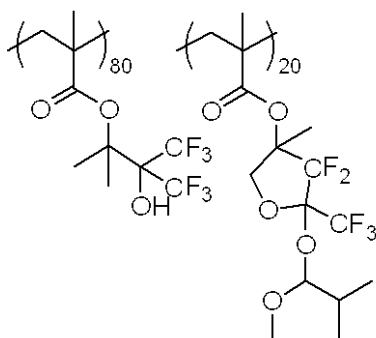
40

【 0 1 4 8 】

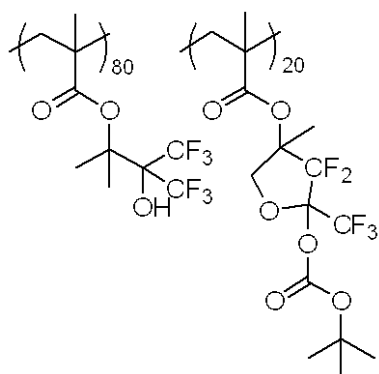
【化36】



Polymer5



Polymer6



Polymer7

【0149】

【表3】

	Monomer1	Monomer5	Monomer6	Monomer7	Monomer8	収率 (%)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer8	40	60				71.2	7,300	1.4
Polymer9	40		60			72.4	7,700	1.4
Polymer10	40			60		71.6	7,600	1.4
Polymer11	40				60	69.4	7,500	1.4

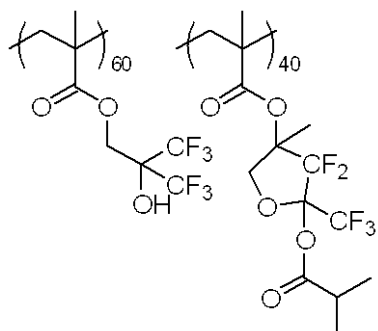
【0150】

10

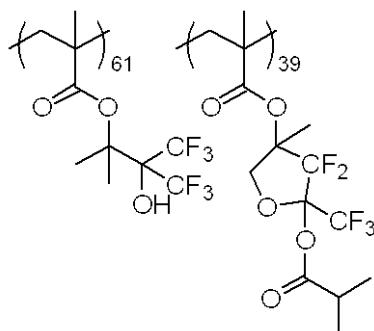
20

30

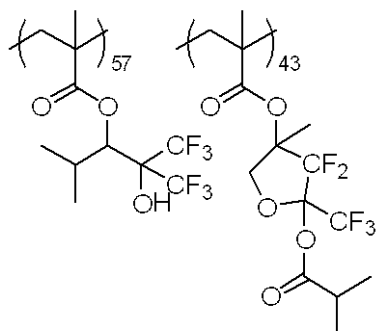
【化 3 7】



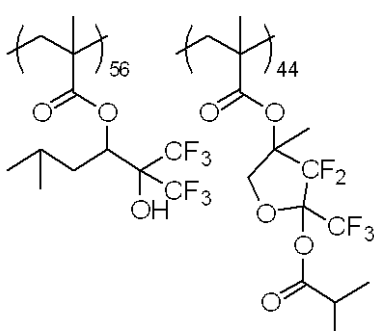
Polymer8



Polymer9



Polymer10



Polymer11

【 0 1 5 1】

【表 4】

	Monomer2	Monomer3	Monomer4	Monomer6	収率 (%)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer12	40			60	72.4	7,200	1.4
Polymer13		40		60	71.1	7,500	1.4
Polymer14			40	60	70.7	7,400	1.4

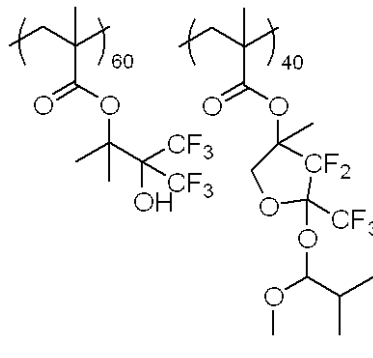
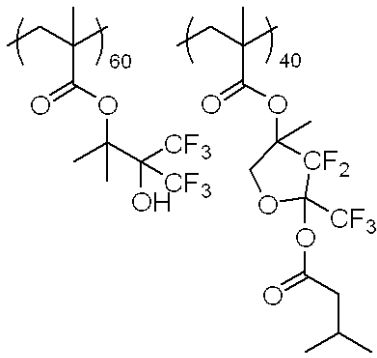
【 0 1 5 2】

10

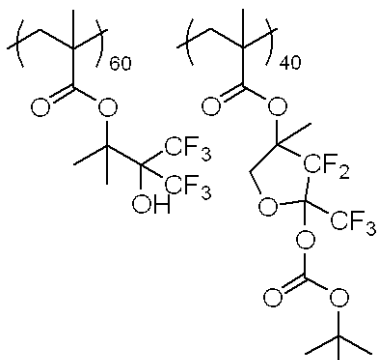
20

30

【化38】



10



20

【0153】

【表5】

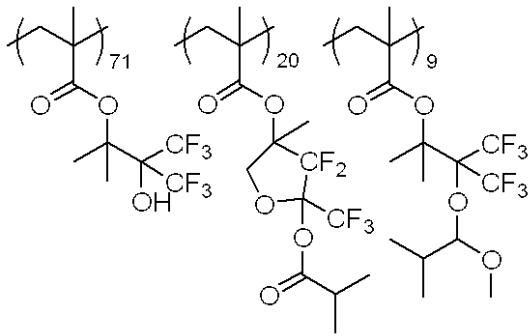
	Monomer1	Monomer6	Monomer9	Monomer10	Monomer11	Monomer12	Monomer13	収率 (%)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer 15	20	70	10					68.9	7,400	1.4
Polymer 16	20	70		10				70.5	7,500	1.4
Polymer 17	20	70			10			71.4	7,400	1.4
Polymer 18	20	70				10		72.1	7,300	1.4
Polymer 19	20	70					10	71.8	7,600	1.4

30

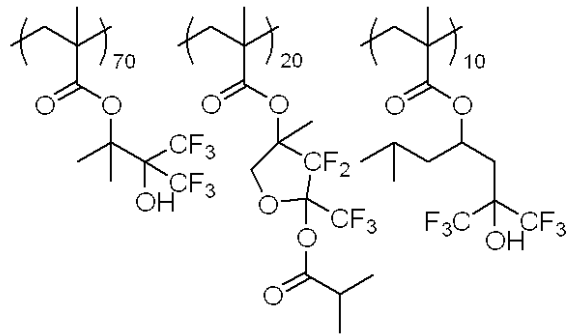
40

【0154】

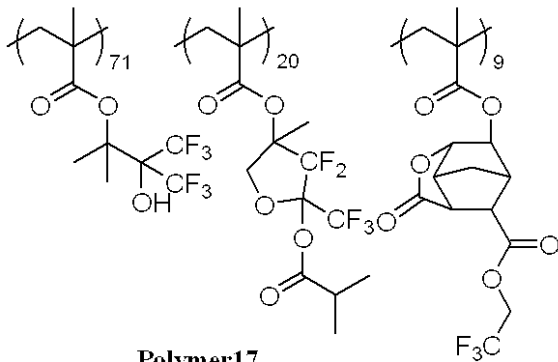
【化 3 9】



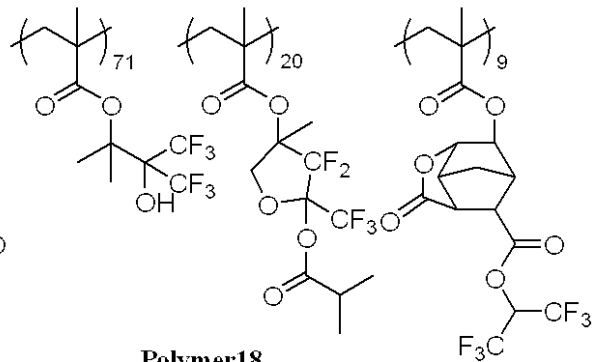
Polymer15



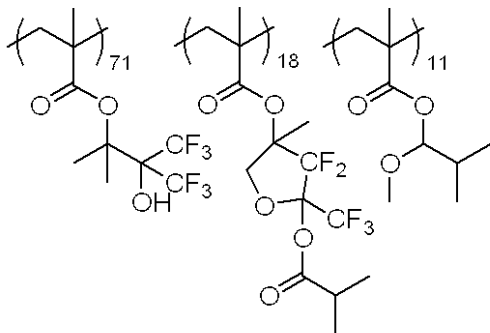
Polymer16



Polymer17



Polymer18



Polymer19

【 0 1 5 5】

[比較ポリマー合成例 1] Monomer 6 のホモポリマー合成

窒素雰囲気下のフラスコに 100.0 g の Monomer 6、3.91 g の 2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、100.0 g のイソプロピルアルコールを投入して単量体溶液を調製し、溶液温度を 20 ~ 25 とした。窒素雰囲気下の別のフラスコに 50.0 g のイソプロピルアルコールを投入し、攪拌しながら 80 まで加熱した後、上記単量体溶液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を 80 に保ったまま 3 時間攪拌を続け、熟成終了後に室温まで冷却した。得られた重合液を 2,000 g の水中に滴下し、析出した共重合体を濾別した。得られた共重合体を 600 g のヘキサン/イソプロピルエーテル(9/1)混合溶液で 4 回洗浄し、白色固体を分離した。白色固体を 50 で 20 時間真空乾燥させることにより目的の高分子化合物(比較 Polymer 1) 92.8 g を得た。得られた共重合体の GPC 測定を行った結果、重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で 7,800、分散度(Mw/Mn)は 1.6 であった。

【 0 1 5 6】

[レジスト評価実施例]

下記 Resist Polymer を 5 g、上記 Polymer 8 ~ 19 及び比較 Polymer 1 を 0.25 g、PAG1 を 0.25 g、Quencher 1 を 0.05 g 用い、これらを 75 g のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA

10

20

30

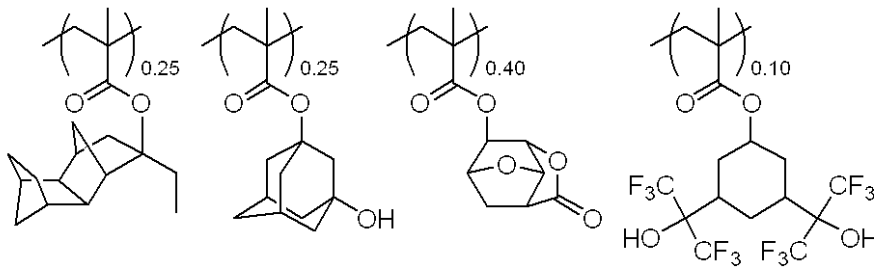
40

50

)に溶解させ、 $0.2\ \mu\text{m}$ サイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。また、比較例として、上記 Polymer 8 ~ 19、比較 Polymer 1 を添加しないレジスト溶液も調製した。

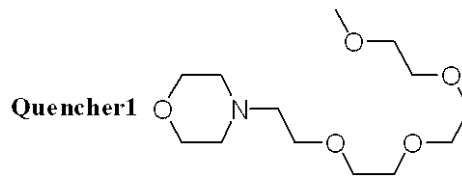
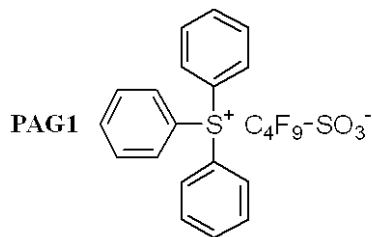
【0157】

【化40】



10

Resist Polymer: $M_w = 7,600$; $M_w/M_n = 1.8$.



20

【0158】

シリコン基板上に反射防止膜 ARC - 29 A (日産化学工業(株)製)を成膜後(膜厚: $87\ \text{nm}$)、その上に上記レジスト溶液を塗布し、 120°C で60秒間バークして膜厚 $150\ \text{nm}$ のレジスト膜を作製した。

【0159】

上記方法でレジスト膜を形成したウエハーを水平に保ち、その上に $50\ \mu\text{L}$ の純水を滴下して水玉を形成後、傾斜法接触角計 Drop Master 500 (協和界面科学(株)製)を用いてウエハーを徐々に傾斜させ、水玉が転落し始めるウエハーの角度(転落角)と後退接触角を求めた。その結果を表6に示す。

30

【0160】

【表 6】

添加ポリマー	転落角 (°)	後退接触角 (°)	陰イオン溶出 量(ppb)	感度 (mJ/cm ²)	75nm パターン形状
Polymer8	17	74	7	34	矩形形状
Polymer9	11	84	6	35	矩形形状
Polymer10	9	86	7	33	矩形形状
Polymer11	9	87	6	34	矩形形状
Polymer12	11	84	6	35	矩形形状
Polymer13	8	87	7	32	矩形形状
Polymer14	10	83	7	32	矩形形状
Polymer15	12	74	6	33	矩形形状
Polymer16	12	74	7	33	矩形形状
Polymer17	14	73	6	32	矩形形状
Polymer18	14	74	6	32	矩形形状
Polymer19	13	75	7	33	矩形形状
比較Polymer1	15	69	7	32	矩形形状
添加なし	28	40	60	45	T-トップ

10

20

【0161】

表6において転落角が低いほどレジスト上の水は流動し易く、後退接触角が高いほど高速のスキャン露光でも液滴が残りにくい。本発明の高分子化合物を配合したレジスト溶液から形成されたフォトレジスト膜は、配合しないフォトレジスト膜と比較して後退接触角を飛躍的に向上させることができ、かつ転落角は悪化させないことが確認できた。

【0162】

更に、上記方法でレジスト膜を形成したウエハーをArFスキャナーS305B（（株）ニコン製）を用いてオープンフレームにて50mJ/cm²のエネルギーを照射した。次いで、このレジスト膜上に内径10cmの真円状のテフロン（登録商標）リングを置き、その中に10mLの純水を注意深く注いで、室温にて60秒間レジスト膜と純水を接触させた。その後、純水を回収し、純水中の光酸発生剤（PAG1）の陰イオン成分濃度をLC-MS分析装置（アジレント・テクノロジー（株）製）にて測定した。その結果を表6に示す。表6から明らかなように、本発明による高分子化合物を配合したレジスト溶液から形成されたフォトレジスト膜では、フォトレジスト膜から水への光酸発生剤成分の溶出を抑制する効果が認められた。

30

【0163】

次に、上記方法でレジスト膜を形成したウエハーをArFスキャナーS307E（（株）ニコン製、NA0.85、0.93、4/5輪帯照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク）で露光を行い、純水をかけながら5分間リンスを行い、110で60秒間ポスト・エクスポージャー・バーク（PEB）を行い、2.38質量%TMAH現像液で60秒間現像を行った。得られたウエハーを切断し、75nmライン・アンド・スペースのパターン形状、感度を比較した。その結果を表6に示す。

40

【0164】

表6の結果から、露光後に純水リンスを行った場合、本発明の高分子化合物を配合しないレジスト溶液ではパターン形状がT-トップ形状になった。これに対し、本発明の高分子化合物を配合したレジスト溶液を使った場合は矩形形状になることがわかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 畠山 潤
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 長谷川 幸士
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 前田 和規
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 小林 知洋
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2006-124314(JP,A)
特開2008-203452(JP,A)
特開2004-182796(JP,A)
特開2008-107806(JP,A)
特開2007-249192(JP,A)
国際公開第2008/032716(WO,A1)
国際公開第2007/119804(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)