

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第3832564号
(P3832564)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日 (2006.7.28)

(51) Int.Cl.

F I

C08F 20/16 (2006.01)

C O 8 F 20/16

G03F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 0 1

HO 1 L 21/027 (2006.01)

HO 1 L 21/30 502 R

請求項の数 6 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2001-47468 (P2001-47468)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成13年2月23日 (2001. 2. 23)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-249520 (P2002-249520A)		東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
(43) 公開日	平成14年9月6日 (2002. 9. 6)	(73) 特許権者	000005821
審査請求日	平成16年1月6日 (2004. 1. 6)		松下電器産業株式会社
			大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地
		(73) 特許権者	000002200
			セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子

最終頁に続く

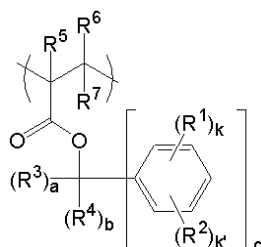
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（２－１）で示される繰り返し単位を有する化学増幅ポジ型レジスト材料用高分子化合物。

【化 1】



(2-1)

(式中、 R^1 はフッ素原子又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^3 、 R^4 は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^3 、 R^4 は環を形成してもよく、その場合はそれぞれ炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を表す。 $R^5 \sim R^7$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 a 、 b は0～2の整

数、 c は 1 ~ 3 の整数であり、 $a + b + c = 3$ である。 k は 1 ~ 5 の整数、 k' は 0 ~ 4 の整数であり、 $k + k' = 5$ である。))

【請求項 2】

(A) 請求項 1 記載の高分子化合物

(B) 有機溶剤

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 3】

更に塩基性化合物を含有する請求項 2 記載のレジスト材料。

【請求項 4】

更に溶解阻止剤を含有する請求項 2 又は 3 記載のレジスト材料。

【請求項 5】

(1) 請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長 100 ~ 180 nm 帯又は 1 ~ 30 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程と、
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】

前記高エネルギー線が F_2 エキシマレーザー、 Ar_2 エキシマレーザー、又は軟 X 線であることを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。

【0003】

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

【0004】

ArF(193 nm)では、デザインルールの微細化を 0.13 μm 以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系などの従来用いられていた樹脂が 193 nm 付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平 9 - 73173 号、特開平 10 - 10739 号、特開平 9 - 230595 号公報、WO 97 / 33198)。

【0005】

F_2 (157 nm)に関しては 0.10 μm 以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF 用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つこ

10

20

30

40

50

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

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300 nm 以下、特に F₂ (157 nm)、K r₂ (146 nm)、K r A r (134 nm)、A r₂ (121 nm) などの真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

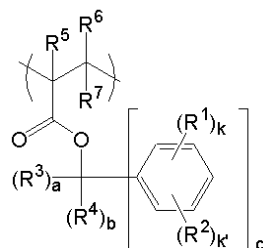
本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ベースポリマー中の酸脱離性ユニットに含フッ素芳香環を有するエステル基を導入することにより、酸脱離能を損なうことなく透明性とドライエッチング耐性を確保したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られること知見し、本発明に至ったものである。

【0008】

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

[I] 下記一般式 (2 - 1) で示される繰返し単位を有する化学増幅ポジ型レジスト材料用高分子化合物。

【化 4】



(2-1)

(式中、R¹はフッ素原子又はフッ素化されたアルキル基であり、R²は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R³、R⁴は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R³、R⁴は環を形成してもよく、その場合はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を表す。R⁵ ~ R⁷は水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。a、bは 0 ~ 2 の整数、cは 1 ~ 3 の整数であり、a + b + c = 3 である。kは 1 ~ 5 の整数、k'は 0 ~ 4 の整数であり、k + k' = 5 である。)

[I I] (A) [I] 記載の高分子化合物

(B) 有機溶剤

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[I I I] 更に塩基性化合物を含有する [I I] 記載のレジスト材料。

[I V] 更に溶解阻止剤を含有する [I I] 又は [I I I] 記載のレジスト材料。

[V] (1) [I I] 乃至 [I V] のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 100 ~ 180 nm 帯又は 1 ~ 30 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程と、

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

[V I] 前記高エネルギー線が F₂ エキシマレーザー、A r₂ エキシマレーザー、又は軟 X

10

20

30

40

50

線であることを特徴とする〔V〕記載のパターン形成方法。

【0009】

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

10

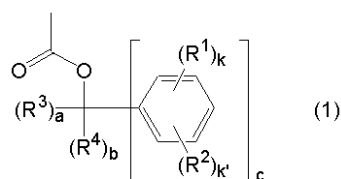
【0010】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

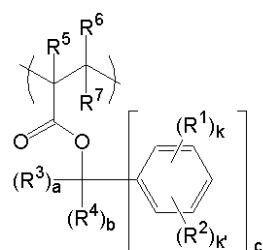
本発明にかかわる高分子化合物は、下記一般式(1)で示される基を有するものであり、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0011】

【化5】



20



(2-1)

30

【0012】

ここで、R¹はフッ素原子又はフッ素化されたアルキル基であり、R²は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R³、R⁴は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R³、R⁴は環を形成してもよく、その場合はそれぞれ炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を表す。R⁵～R⁷は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。a、bは0～2の整数、cは1～3の整数であり、a+b+c=3である。kは1～5の整数、k'は0～4の整数であり、k+k'=5である。

40

【0013】

この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素

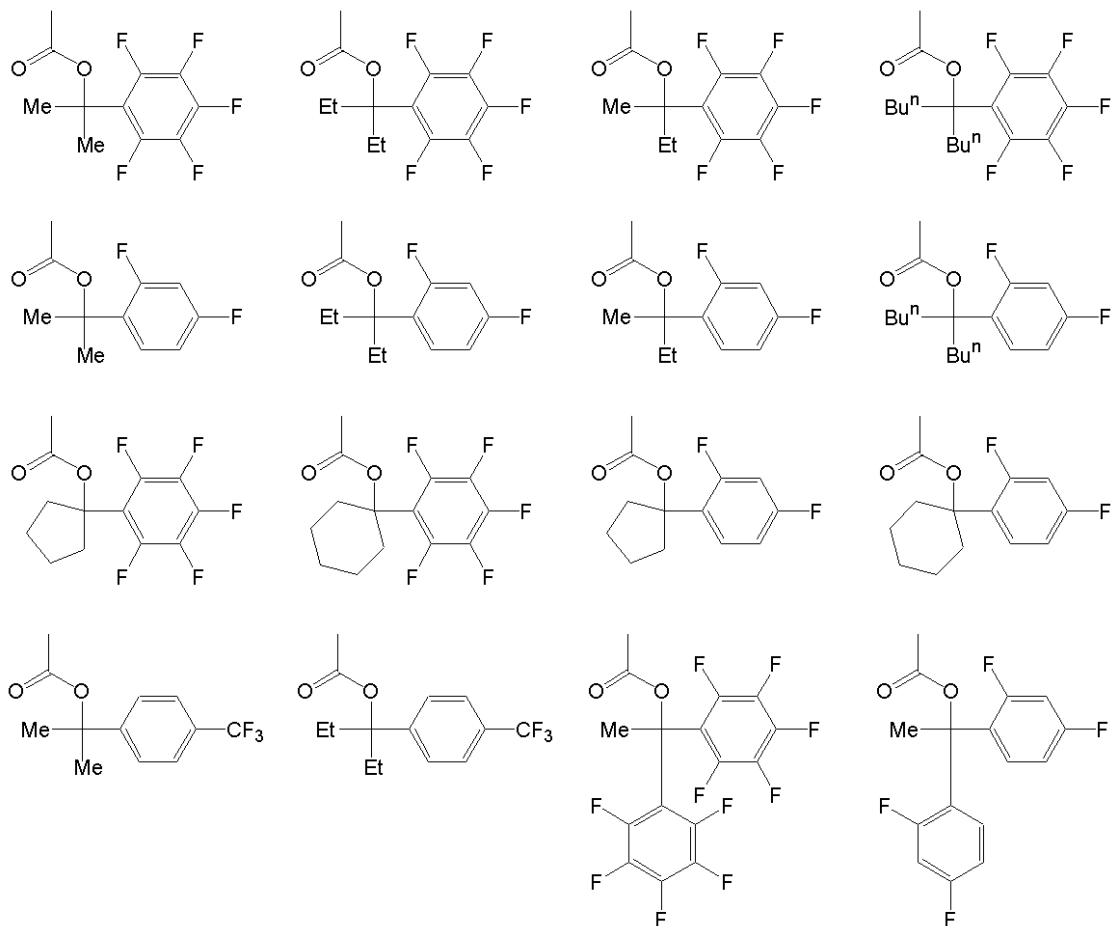
50

原子で置換されたものであり、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、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基などが挙げられる。また、置換アルキル基としては、上記フッ素化されたアルキル基などが挙げられる。更に、炭素数1~20のアルキレン基、フッ素化されたアルキレン基は、上記炭素数1~20のアルキル基、フッ素化されたアルキル基から水素原子が1個脱離したものが挙げられ、炭素数が1~12、とりわけ炭素数1~10のものが好ましい。

【0014】

一般式(1)で表される置換基を具体的に例示すると下記のようなものが挙げられる。

【化6】

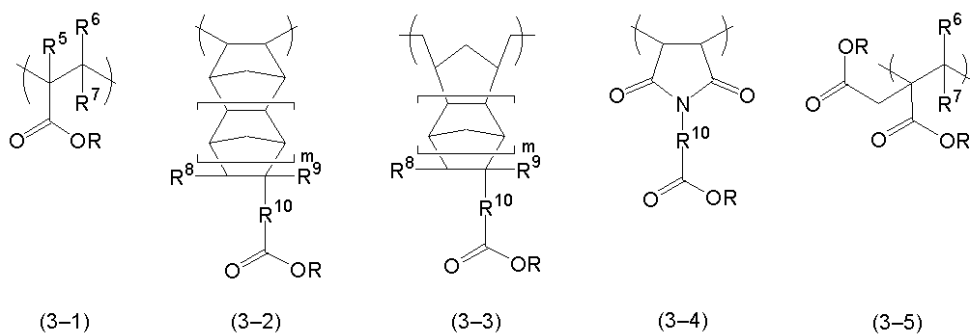


【0015】

本発明の高分子化合物は、上記式(2-1)の繰り返し単位だけでも酸脱離性を有するが、更に酸脱離性を向上させる点から下記繰り返し単位(3-1)~(3-5)を導入することができる。

【0016】

【化7】



(3-1)

(3-2)

(3-3)

(3-4)

(3-5)

10

20

30

40

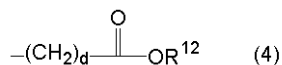
50

【 0 0 1 7 】

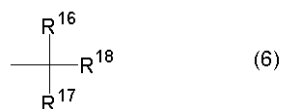
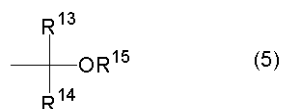
式中、 $R^5 \sim R^7$ は上記と同じであり、 R^8 及び R^9 は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R^{11}$ を示す。 R^{11} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 R^{10} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 m は0又は1である。 R は酸不安定基を表す。式(3-1)～(3-5)中の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(4)～(6)で示される基等であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

【化8】



10



【 0 0 1 9 】

20

式(4)における R^{12} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基であり、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(5)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。 d は0～6の整数である。

30

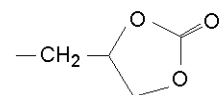
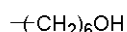
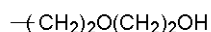
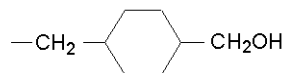
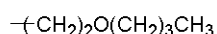
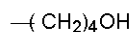
【 0 0 2 0 】

式(5)における R^{13} 、 R^{14} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{15} 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価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

40

【 0 0 2 1 】

【化9】



【 0 0 2 2 】

R^{13} と R^{14} 、 R^{13} と R^{15} 、 R^{14} と R^{15} とは環を形成してもよく、環を形成す

50

る場合には R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 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。

【0023】

上記式(4)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。

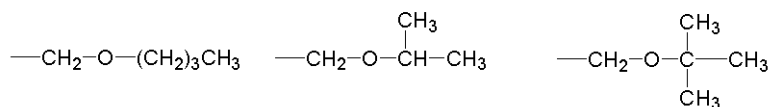
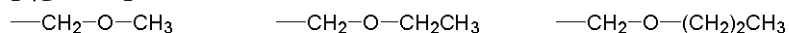
10

【0024】

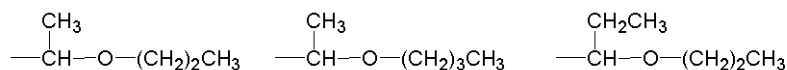
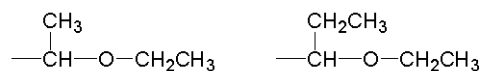
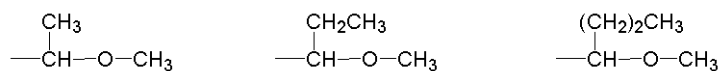
上記式(5)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0025】

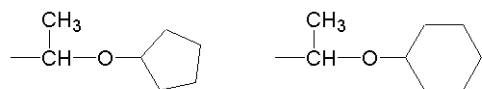
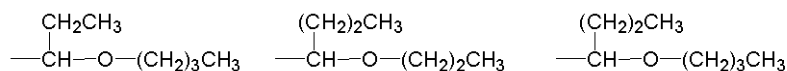
【化10】



20



30



【0026】

40

上記式(5)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(5)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0027】

次に、式(6)において R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{16} と R^{17} 、 R^{16} と R^{18} 、 R^{17} と R^{18} とは互いに結合して環を形成してもよい。

【0028】

50

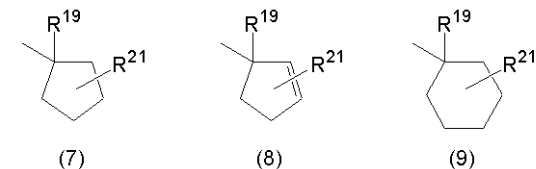
式(6)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基等を挙げることができる。

【0029】

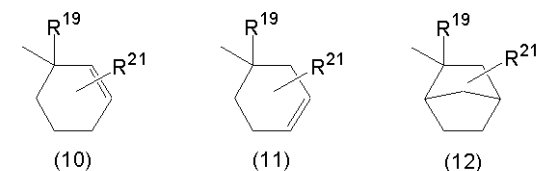
また、更に式(6)の三級アルキル基としては、下記に示す式(7)~(22)の三級アルキル基を具体的に挙げることができる。

【0030】

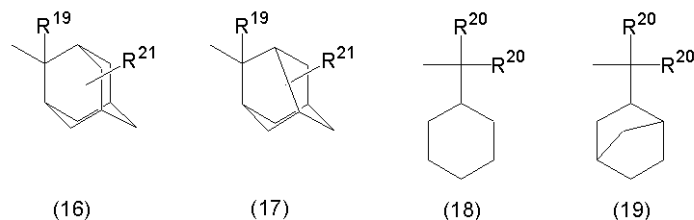
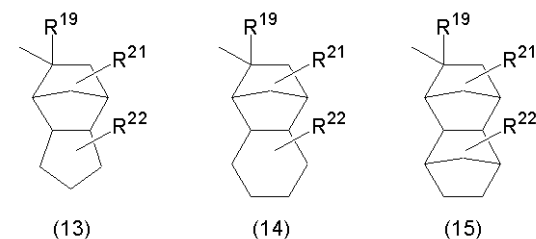
【化11】



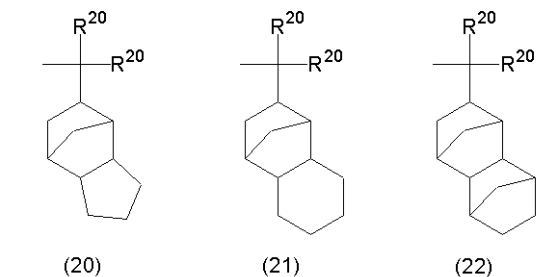
10



20



30



40

【0031】

ここで、 R^{19} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{20} は炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シ

50

クロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

【 0 0 3 2 】

R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を介してもよい 1 価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR'$ (R' はアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ として含有又は介在することができる。 R^{21} 、 R^{22} としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のい

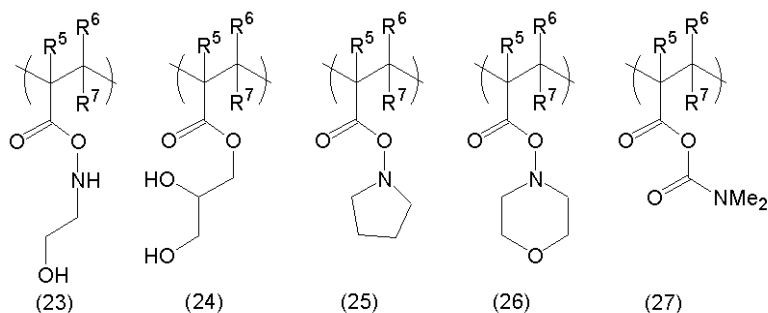
10

【 0 0 3 3 】

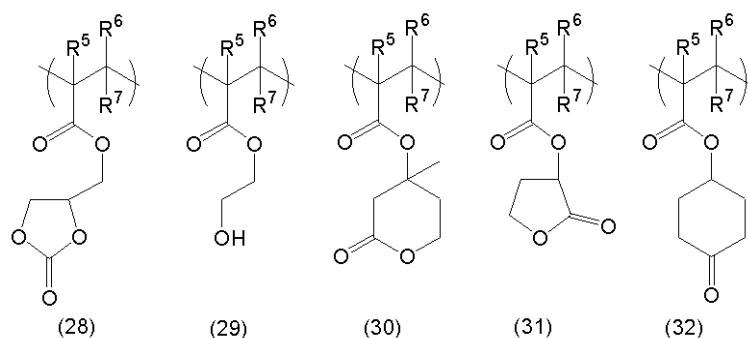
本発明の高分子化合物は上記単位に加えて、密着性を向上させる点から下記繰り返し単位 (23) ~ (59) を導入することができる。

【 0 0 3 4 】

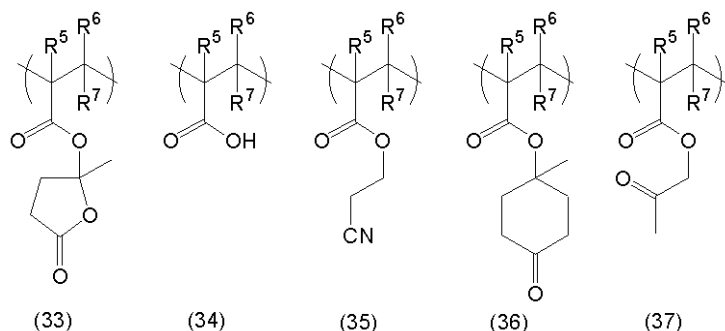
【 化 1 2 】



20



30

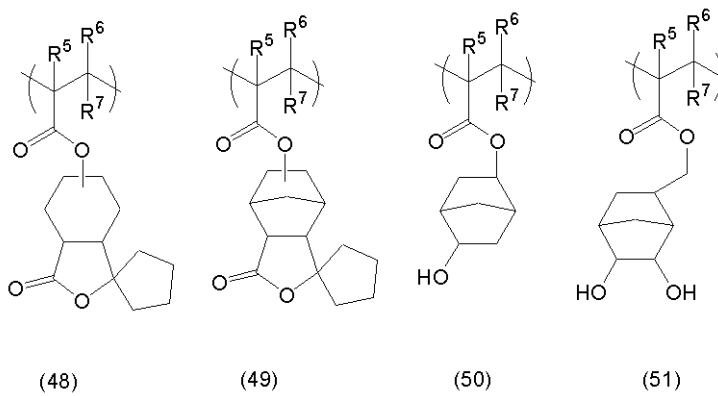
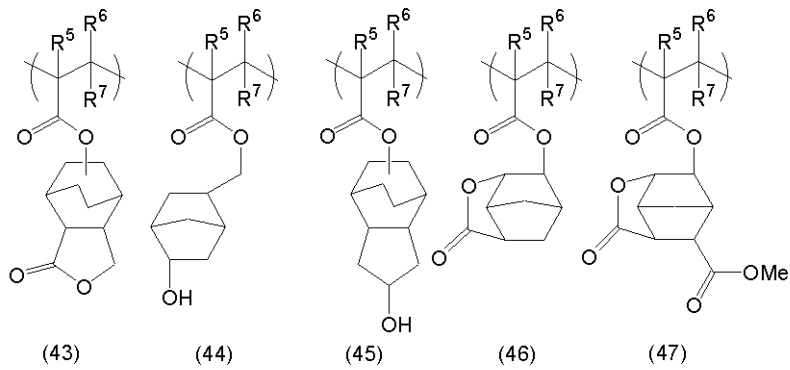
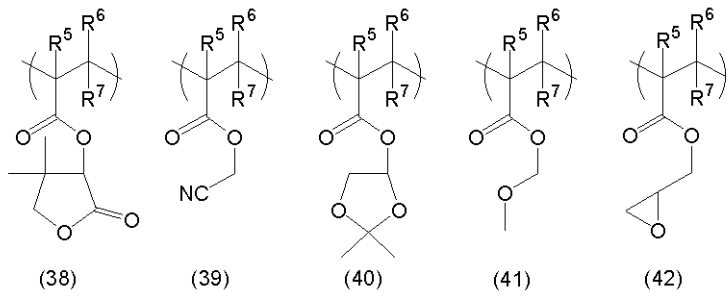


40

【 0 0 3 5 】

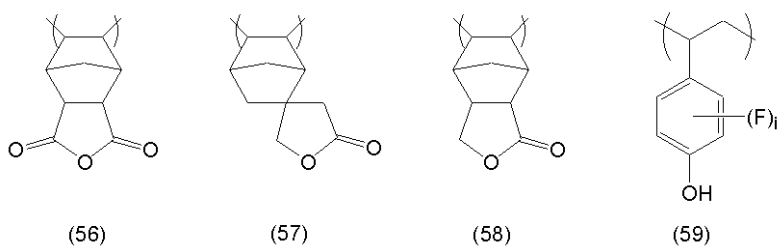
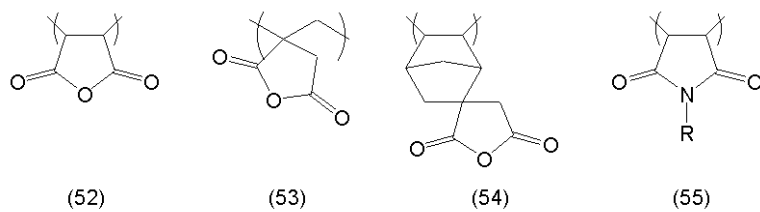
【 化 1 3 】

50



【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。i は 0 ~ 4 の整数である

10

20

30

40

50

。また、Meはメチル基である。）

【0037】

本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1)の基を有する炭素-炭素二重結合を持つモノマー、特に(2-1)~(2-5)の単位を与えるモノマー、更に必要により(3-1)~(3-5)の単位を与えるモノマー及び(23)~(59)の単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

10

【0038】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)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、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、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が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~2重量%が採用される。

20

【0039】

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

30

【0040】

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、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。

【0041】

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

【0042】

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

40

【0043】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0044】

本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を

50

用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

この場合、これらレジスト材料に、更に

(D) 塩基性化合物、

(E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0045】

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

【0046】

また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサノン、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロペンタ-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H

10

20

30

40

50

- パーフルオロ - 1 - デカノール、パーフルオロ (2 , 5 - ジメチル - 3 , 6 - ジオキサノアニオン) 酸メチルエステル、2 H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサノナン、1 H , 1 H , 2 H , 3 H , 3 H - パーフルオロノナン - 1 , 2 - ジオール、1 H , 1 H , 9 H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、1 H , 1 H - パーフルオロオクタノール、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - パーフルオロオクタノール、2 H - パーフルオロ - 5 , 8 , 11 , 14 - テトラメチル - 3 , 6 , 9 , 12 , 15 - ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ - 2 , 5 , 8 - トリメチル - 3 , 6 , 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1 H , 1 H , 2 H , 3 H , 3 H - パーフルオロウンデカン - 1 , 2 - ジオール、トルフルオロブタノール 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2 , 4 - ヘキサンジオン、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン) 、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1 , 2 - ジメチルシクロヘキサン) 、パーフルオロ (1 , 3 - ジメチルシクロヘキサン) 、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 5 , 5 - ジメチル - 2 , 4 - ヘキサンジオンなどが挙げられる。

10

20

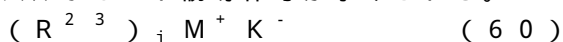
【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般式 (6 0) のオニウム塩、式 (6 1) のジアゾメタン誘導体、式 (6 2) のグリオキシム誘導体、 β - ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

30



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

【 0 0 4 9 】

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

40

50

。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 5 】



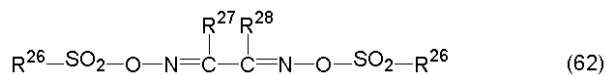
(但し、 R^{24} 、 R^{25} は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示す。)

【 0 0 5 1 】

R^{24} 、 R^{25} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1 - トリフルオロエチル基、1, 1, 1 - トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p - メトキシフェニル基、m - メトキシフェニル基、o - メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p - tert - ブトキシフェニル基、m - tert - ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、エチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、4 - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 6 】



(但し、式中、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示す。 R^{27} 、 R^{28} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{27} 、 R^{28} はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【 0 0 5 3 】

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{24} 、 R^{25} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{27} 、 R^{28} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p -

トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、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、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン

10

20

30

40

50

- 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - N - ブチルトリフレスルホネート等のイミド - イルスルホネート誘導体などが挙げられるが、トリフルオロメタン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 - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - 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 (t e r t - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体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ことができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

10

20

【0055】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15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。

【0056】

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

30

【0057】

このような塩基性化合物としては、アンモニア、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。

40

【0058】

第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、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、s e c - ブチルアミン、t e r t - ブチルアミン、ペンチルアミン、t e r t - 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る。

【0059】

第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ - n -

50

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 - s e c - 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る。

【 0 0 6 0 】

第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、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、トリエイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリエイソブチルアミン、トリ - s e c - ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルメチレンジアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

【 0 0 6 1 】

混成アミン類の具体例としては、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。

【 0 0 6 2 】

芳香族アミン類の具体例としては、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のアニリン誘導体や、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等が例示される。

20

【 0 0 6 3 】

複素環アミン類の具体例としては、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 - メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等のピロリン誘導体、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のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、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 - t e r t - 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のピリジン誘導体、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、1 H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3 - キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、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 , 1 0 - 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。

30

40

50

【 0 0 6 4 】

カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、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のアミノ酸誘導体が例示される。

【 0 0 6 5 】

スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、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る。

【 0 0 6 6 】

水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、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。

【 0 0 6 7 】

アミド誘導体の具体例としては、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。

【 0 0 6 8 】

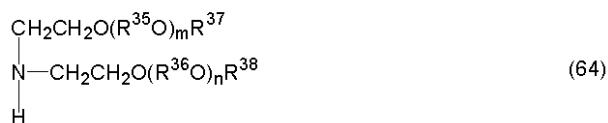
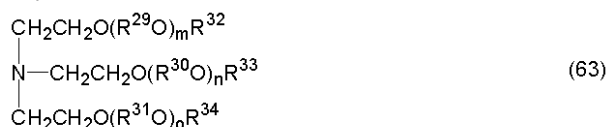
イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【 0 0 6 9 】

更には、下記一般式 (6 3) 及び (6 4) で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【 0 0 7 0 】

【 化 1 7 】



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

【0071】

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

【0072】

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

【0073】

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

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

【0074】

上記式(63)、(64)の化合物の具体例としては、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0075】

上記の塩基性化合物の中では特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0076】

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

【0077】

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

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

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

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

10

【0080】

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

【0081】

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。

20

【0082】

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

30

【0083】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200、10秒~10分間、好ましくは80~150、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150、10秒~5分間、好ましくは80~130、30秒~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、121nmのAr₂などのエキシマレーザー、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

【0084】

50

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下、特に170 nm以下の波長における感度が優れている上に、含フッ素芳香環の導入によりプラズマエッチング耐性が向上し、それと同時に優れた解像性を有することがわかった。従って本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、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でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0085】

【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。

【0086】

〔合成例1〕メタクリル酸2-ペンタフルオロフェニル-イソプロピルと下記モノマー1の共重合(1:1)

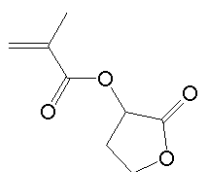
500 mlのフラスコ中でメタクリル酸2-ペンタフルオロフェニル-イソプロピル12.7 gとモノマー1の7.3 gをトルエン100 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN0.57 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0087】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた15.2 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,900 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M_w/M_n)が1.77の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定より、本ポリマー中にはメタクリル酸2-ペンタフルオロフェニル-イソプロピルとモノマー1が47:53で含まれていることがわかった。

【0088】

【化18】



Monomer 1

【0089】

〔合成例2〕メタクリル酸{1,1-ビス(ペンタフルオロフェニル)-2-エチル}とモノマー1の共重合(1:1)

500 mlのフラスコ中でメタクリル酸{1,1-ビス(ペンタフルオロフェニル)-2-エチル}14.5 gとモノマー1の5.5 gをトルエン100 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN0.43 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0090】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.6 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,200 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M_w/M_n)が1.73の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定より、本ポリマー中にはメタクリル

10

20

30

40

50

酸〔 1 , 1 - ビス (ペンタフルオロフェニル) - 2 - エチル 〕 とモノマー 1 が 4 6 : 5 4 で含まれていることがわかった。

【 0 0 9 1 】

〔 合成例 3 〕メタクリル酸 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル) - イソプロピルとモノマー 1 の共重合 (1 : 1)

5 0 0 m l のフラスコ中でメタクリル酸 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル) - イソプロピル 1 2 . 3 g とモノマー 1 の 7 . 7 g をトルエン 1 0 0 m l に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 A I B N 0 . 5 9 g を仕込み、 6 0 まで昇温して 2 4 時間重合反応を行った。

【 0 0 9 2 】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール 5 L 中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 1 4 . 1 g の白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が 9 , 5 0 0 g / m o l であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= M w / M n) が 1 . 6 7 の重合体であることが確認できた。また、¹ H - N M R の測定より、本ポリマー中にはメタクリル酸 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル) - イソプロピルとモノマー 1 が 4 8 : 5 2 で含まれていることがわかった。

【 0 0 9 3 】

〔 評価例 〕

ポリマー透過率測定

得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 2 0 g に十分に溶解させ、 0 . 2 μ m のフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量 1 0 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) 1 . 1 0 の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の 3 0 % をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー 1 とした。同様に、分子量 1 5 , 0 0 0 、分散度 1 . 7 のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー 2 、メタ/パラ比 4 0 / 6 0 で分子量 9 , 0 0 0 、分散度 2 . 5 のノボラックポリマーを比較例用ポリマー 3 とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

ポリマー溶液を M g F ₂ 基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて 1 0 0 で 9 0 秒間ベークし、厚さ 1 0 0 n m のポリマー膜を M g F ₂ 基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計 (日本分光製、V U V - 2 0 0 S) に設置し、2 4 8 n m 、1 9 3 n m 、1 5 7 n m における透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 1】

ポ ^o リマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例 1 ポ ^o リマー	88	20	38
合成例 2 ポ ^o リマー	90	18	36
合成例 3 ポ ^o リマー	90	19	37
比較例用ポ ^o リマー 1	90	5	15
比較例用ポ ^o リマー 2	91	80	12
比較例用ポ ^o リマー 3	82	6	17

【 0 0 9 5 】

レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表 2 に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、D U V - 3 0 (B r e w e r S c i e n c e 社製) を 5 5 n m の膜厚で製膜

10

20

30

40

50

したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF₂エキシマレーザー（リソテック社、VUVES）で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をEthとして、レジストの感度を求めた。

【0096】

【表2】

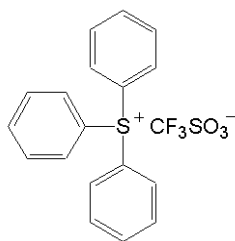
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	30
合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32
合成例 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	30
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	PGMEA (1,000)	29
合成例 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	15
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	30

10

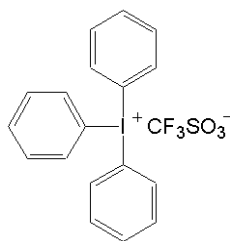
20

【0097】

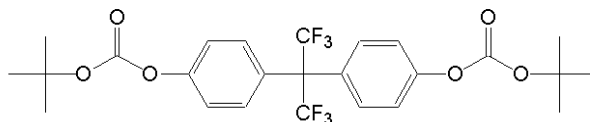
【化19】



PAG1



PAG2



DRI1

30

40

【0098】

表1, 2より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂(157nm)の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 笹子 勝
大阪府高槻市幸町 1 番 1 号
- (72)発明者 遠藤 政孝
大阪府高槻市幸町 1 番 1 号
- (72)発明者 岸村 眞治
大阪府高槻市幸町 1 番 1 号
- (72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 宮澤 寛
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 4 9 0 3 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 4 5 5 0 9 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 2 6 6 1 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08F 20/00 ~ 20/40
G03F 7/039
CA(STN)