

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-250105

(P2010-250105A)

(43) 公開日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H096
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H125
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 501	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 67 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-100043 (P2009-100043)
 (22) 出願日 平成21年4月16日 (2009.4.16)

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

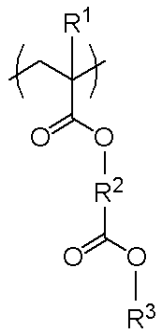
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】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レジスト材料の添加剤を用いたレジスト材料、この材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】(A)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)ベース樹脂として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レジスト材料。



(1)

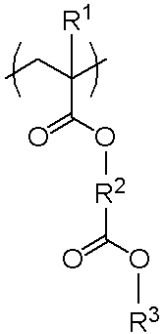
【選択図】なし

【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) ベース樹脂として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】



(1)

10

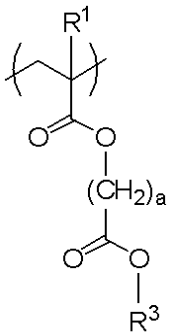
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。 R^3 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基を示す。)

20

【請求項 2】

(A) 下記一般式(1a)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として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請求項1に記載のレジスト材料。

【化 2】



(1a)

30

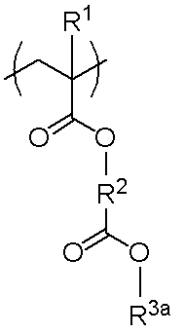
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基を示す。 a は1～6の整数を示す。)

40

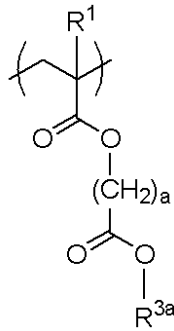
【請求項 3】

(A) 下記一般式(1')又は一般式(1a')で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として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】



(1')



(1a')

10

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。 R^{3a} は2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3-テトラ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、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-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)エチル基から選ばれる基を示す。 a は1～6の整数を示す。)

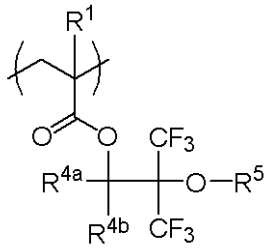
20

【請求項 4】

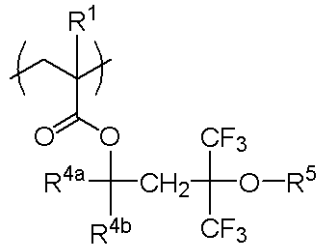
(A) 請求項 1 に記載の一般式 (1)、請求項 2 に記載の一般式 (1a)、請求項 3 に記載の一般式 (1') 又は一般式 (1a') で表される繰り返し単位に加えて、下記一般式 (2a)～(2f) で表される繰り返し単位のうちの1つ又は2つ以上を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

30

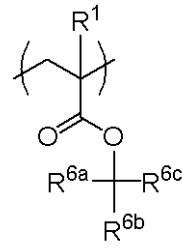
【化 4】



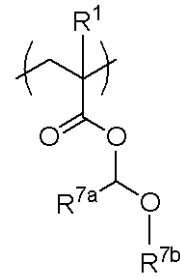
(2a)



(2b)

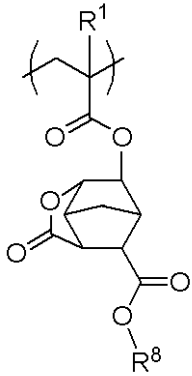


(2c)

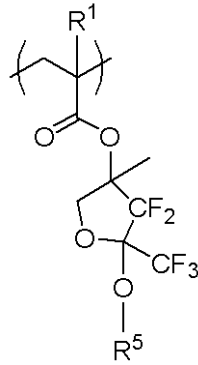


(2d)

10



(2e)



(2f)

20

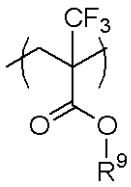
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^{4a} 及び R^{4b} は水素原子、又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{4a} と R^{4b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^5 は水素原子、又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{6a} 、 R^{6b} 及び R^{6c} は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{6a} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{6c} 、 R^{6b} と R^{6c} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^{7a} 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る。 R^{7b} 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^{7a} と R^{7b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^8 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。)

30

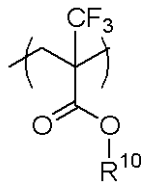
【請求項 5】

(A)成分が、更に下記一般式(3a)～(3e)、(4a)～(4e)、(5a)～(5c)、(6a)～(6c)で表される繰り返し単位の1つ又は2つ以上を有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載のレジスト材料。

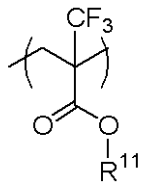
【化 5】



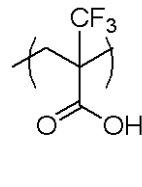
(3a)



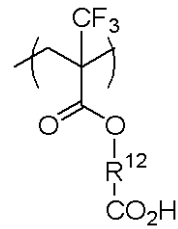
(3b)



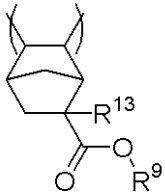
(3c)



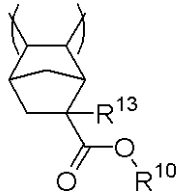
(3d)



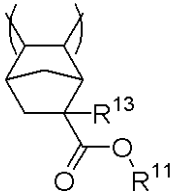
(3e)



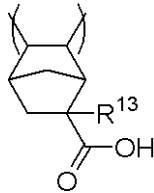
(4a)



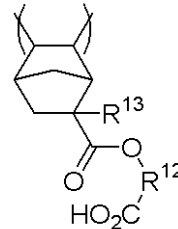
(4b)



(4c)

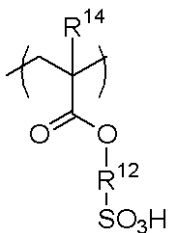


(4d)

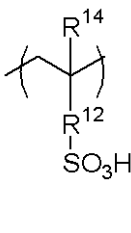


(4e)

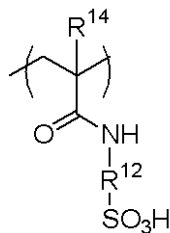
10



(5a)



(5b)

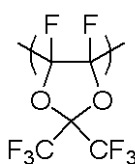


(5c)

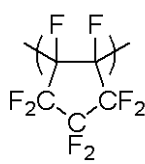
20



(6a)



(6b)



(6c)

30

(式中、 R^9 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^{10} は密着性基である。 R^{11} は酸不安定基である。 R^{12} は単結合又は炭素数1～15の2価の有機基である。 R^{13} 及び R^{14} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項6】

(B)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が、(メタ)アクリル酸エステル重合体、(トリフルオロメチル)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、シクロオレフィン-無水マレイン酸共重合体、ポリノルボルネン、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる高分子化合物、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる重合体を水素添加して得られる高分子化合物、ヒドロキシステレンと(メタ)アクリル酸エステル誘導体、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、ノボラックの中から選択されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

40

【請求項7】

(B)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100質量部に対して、一般式(1)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位を含む高分子化合物(A)の添加量が0.1～50質量部であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料。

50

【請求項 8】

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 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 9】

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 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 10】

(1)請求項 1 乃至 9 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。

10

【請求項 11】

(1)請求項 1 乃至 9 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 12】

(1)請求項 1 乃至 9 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)フォトレジスト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。

20

【請求項 13】

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 11 又は 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

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 10 乃至 13 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】

(1)請求項 1 乃至 9 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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体素子など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ー、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ーにおいて、好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型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】

40

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ー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、レジスト材料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 リソグラフィー

50

の代替として提案されたのが ArF 液浸リソグラフィーであり、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）。

【0003】

ArF 液浸リソグラフィー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。193nm 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 45nm 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, p724 (2003) 参照）。

10

【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。

【0005】

これらの欠点を改善するため、ArF 液浸リソグラフィー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）。

20

【0006】

フォトレジスト膜の保護膜材料としては ARCOR 法 (antireflective 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など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。

30

【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、スルホ基など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）。

40

【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材料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成膜時にレジスト膜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、保護膜の成膜と除

50

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】

レジスト保護膜材料及びアルカリ可溶性添加剤のいずれを使う場合でも、液浸露光では生産性の観点からこれまで以上に高いスループットが求められている。その実現のためには露光時間の短縮が必要であり、レンズ-ウエハー間に部分的に水を保持しながら300~700(nm/s)程度の高速でステージを移動させることが求められる。このような高速スキャンを行う場合、レジスト膜又はレジスト保護膜の性能が十分でないと、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、その水滴は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)。この場合、撥水性の改善にはベース樹脂へのフッ素の導入が、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)。

【0011】

撥水性と滑水性に優れた材料の具体例としては、-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F₂(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-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。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、両置換基を規則的に配置した樹脂では水の配向距離が長くなり、その結果、樹脂の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)。

【0012】

それ以外の高撥水性かつ高滑水性材料の具体例としては、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)。

【0013】

樹脂中へのフッ素の導入は樹脂の撥水性や滑水性の向上に有効であるが、過度に導入するとアルカリ現像後の表面接触角が高くなり、その結果、レジスト膜表面(特に未露光部分)に新たな欠陥(ブロップ欠陥)が発生する。この欠陥は現像後のスピンドライ時に生成すると考えられており、レジスト膜上に残った水滴内に蓄積された内部エネルギーがスピンドライ工程でレジスト膜表面にダメージを与える結果発生すると推定されている。

【0014】

一般に撥水性の高い膜上の水滴ほど内部エネルギーが高いため、高撥水性のフッ素樹脂はブロップ欠陥を誘発し易い。この欠陥の発生を抑えるためには、現像後の表面接触角を下げて水滴の内部エネルギーを低くする必要があり、その手法としては樹脂中への高親水

10

20

30

40

50

性基（例えば、カルボキシル基やスルホ基など）の導入が考えられる。しかし、これらの基は樹脂の撥水性や滑水性を低下させるため、高速スキャンには適用できない。それ故に、液浸露光時における高い撥水性能と滑水性能を維持しつつ、現像後の表面接触角を低くできる（ブロップ欠陥を抑えることができる）樹脂材料の開発が望まれている。

【0015】

以上で述べた高撥水性及び高滑水性材料はA r F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を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など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提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【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

20

【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】特開2007-187887号公報

【特許文献14】特開2007-140446号公報

30

【特許文献15】米国特許第6869744号明細書

【非特許文献】

【0017】

【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. Photopolymer. 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 97 (1997)

【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)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

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レジスト材料の添加剤を用いたレジスト材料、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。本発明で用いる添加剤は波長200nm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。

10

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、繰り返し単位内の側鎖の末端に含フッ素エステルを有する構造(下記一般式(1))を含む高分子化合物が優れた撥水性と滑水性を示すと共に、現像液による上記エステルのアルカリ加水分解により現像欠陥を低減できることを見出し、本発明を完成させたものである。

20

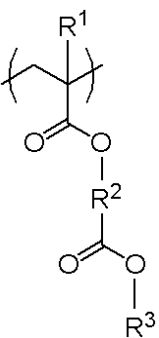
【0020】

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) ベース樹脂として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】



30

(1)

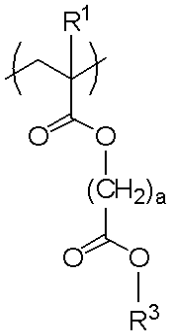
40

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。R³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を示す。)

請求項2:

(A) 下記一般式(1a)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として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請求項1に記載のレジスト材料。

【化 2】



(1a)

10

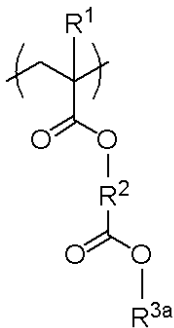
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化アルキル基を示す。 a は1～6の整数を示す。)

請求項3：

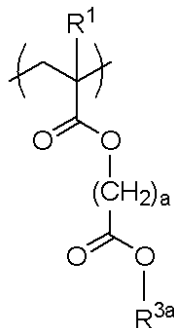
(A) 下記一般式(1')又は一般式(1a')で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

20

【化 3】



(1')



(1a')

30

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。 R^{3a} は2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3-テトラ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、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-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)エチル基から選ばれる基を示す。 a は1～6の整数を示す。)

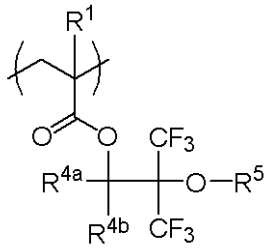
40

請求項4：

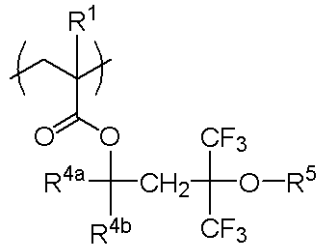
(A) 請求項1に記載の一般式(1)、請求項2に記載の一般式(1a)、請求項3に記載の一般式(1')又は一般式(1a')で表される繰り返し単位に加えて、下記一般式(2a)～(2f)で表される繰り返し単位のうちの1つ又は2つ以上を有する高分子化合物、(B) ベース樹脂として酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる高分子化合物、(C) 高エネルギー線の露光により酸を発生する化合物、(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするレジスト材料。

50

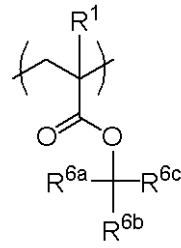
【化 4】



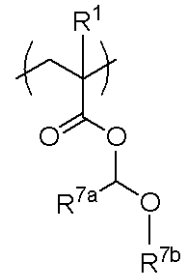
(2a)



(2b)

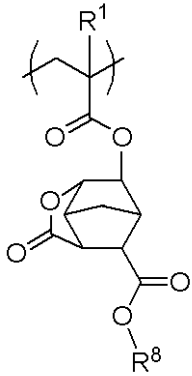


(2c)

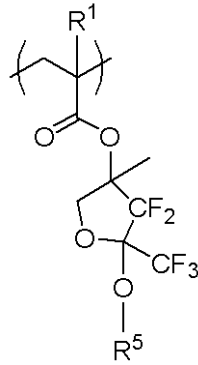


(2d)

10



(2e)



(2f)

20

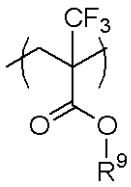
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^{4a} 及び R^{4b} は水素原子、又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{4a} と R^{4b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^5 は水素原子、又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{6a} 、 R^{6b} 及び R^{6c} は水素原子、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{6a} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{6c} 、 R^{6b} と R^{6c} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^{7a} 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る。 R^{7b} 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^{7a} と R^{7b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の非芳香環を形成することもできる。 R^8 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。)

30

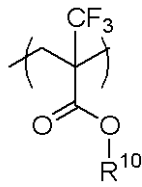
請求項5：

(A)成分が、更に下記一般式(3a)～(3e)、(4a)～(4e)、(5a)～(5c)、(6a)～(6c)で表される繰り返し単位の1つ又は2つ以上を有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載のレジスト材料。

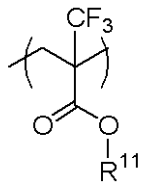
【化 5】



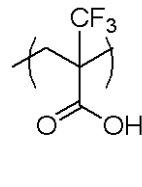
(3a)



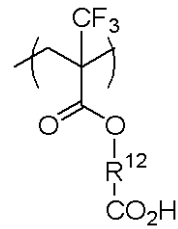
(3b)



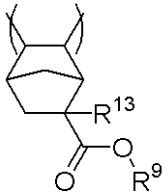
(3c)



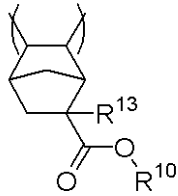
(3d)



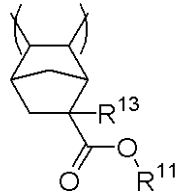
(3e)



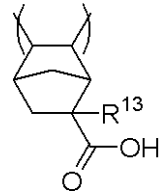
(4a)



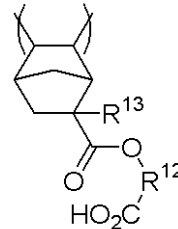
(4b)



(4c)

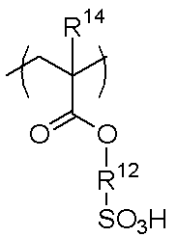


(4d)

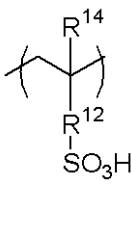


(4e)

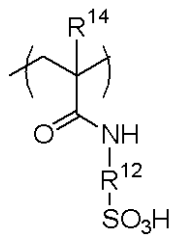
10



(5a)



(5b)

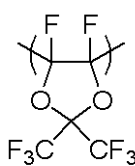


(5c)

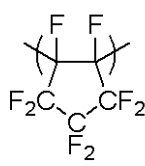
20



(6a)



(6b)



(6c)

30

(式中、 R^9 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^{10} は密着性基である。 R^{11} は酸不安定基である。 R^{12} は単結合又は炭素数1～15の2価の有機基である。 R^{13} 及び R^{14} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

請求項6：

(B)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が、(メタ)アクリル酸エステル重合体、(トリフルオロメチル)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、シクロオレフィン-無水マレイン酸共重合体、ポリノルボルネン、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる高分子化合物、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる重合体を水素添加して得られる高分子化合物、ヒドロキシステレンと(メタ)アクリル酸エステル誘導体、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、ノボラックの中から選択されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

請求項7：

(B)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100質量部に対して、一般式(1)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位を含む高分子化合物(A)の添加量が0.1～50質量部であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料。

40

50

請求項 8 :

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 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

請求項 9 :

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 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

請求項 10 :

(1)請求項 1 乃至 9 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、フォトリソ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。

10

請求項 11 :

(1)請求項 1 乃至 9 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、フォトリソ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 12 :

(1)請求項 1 乃至 9 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)フォトリソマスク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、フォトリソ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。

20

請求項 13 :

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 11 又は 12 に記載のパターン形成方法。

請求項 14 :

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 10 乃至 13 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

請求項 15 :

(1)請求項 1 乃至 9 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。

30

【発明の効果】

【0021】

本発明により、繰り返し単位内の側鎖末端に含フッ素エステル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。この高分子添加剤は波長 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形態】

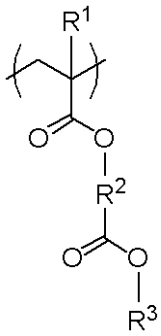
【0022】

[レジスト添加剤用高分子化合物の構成]

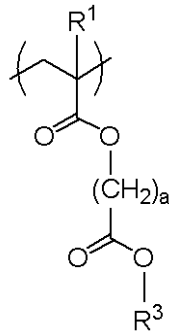
40

本発明のレジスト材料用添加剤として用いる高分子化合物は、下記一般式(1)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

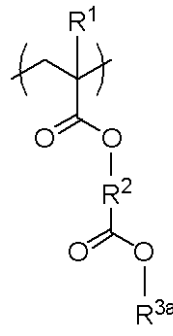
【化 6】



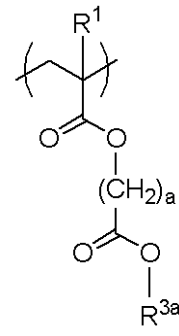
(1)



(1a)



(1')



(1a')

10

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基又はフッ素化アルキレン基を示す。 R^3 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を示す。 R^{3a} は2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3-テトラ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、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-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)エチル基から選ばれる基を示す。 a は1～6の整数を示す。)

20

30

40

【0023】

上記式(1)において、 R^2 の炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の具体例としては、次に挙げるアルキル基中の水素原子を1個引き抜いた形式のものが好適に用いられる：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。また、 R^2 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レン基としては上述のアルキレン基中の一部又は全部の水素原子をフッ素原子で置換した形式のものが好適に用いられる。

R^3 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の具体例としては、 R^{3a} で限定されている2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3-テトラ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、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-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)エチル基などが好適に用いられる。

【0024】

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)、(1a)、(1')、(1a')で表される繰り返し単位はフッ素を含むため、撥水性や滑水性に優れた性能を発揮する。また、これらの繰り返し単位において、末端のエステル結合は酸性度の高いフルオロアルコールの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アルカリ加水分解を受け易くなっている。更には、これらのエステル結合の近傍には主鎖の(メタ)アクリル酸

50

エステル結合が存在し、このエステル結合が末端のエステル結合のアルカリ加水分解を促進するため、一般式(1)、(1a)、(1')、(1a')で表される繰り返し単位はフルオロアルコールの(メタ)アクリル酸エステルに比べてアルカリ加水分解を受け易い。そのため、これらの繰り返し単位は、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。それ故に、これらの繰り返し単位を有する高分子化合物をレジスト用添加剤として用いると現像後の接触角を大幅に下げることができ、その結果としてブロップ欠陥の発生を抑えることができる。なお、一般式(1)、(1a)、(1')、(1a')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、 R^2 及び R^3 の炭素数、分岐度、フッ素数などの構造制御が容易であり、レジスト用添加剤として必要な撥水性能、滑水性能、ブロップ耐性に応じた高分子化合物の製造が可能である。

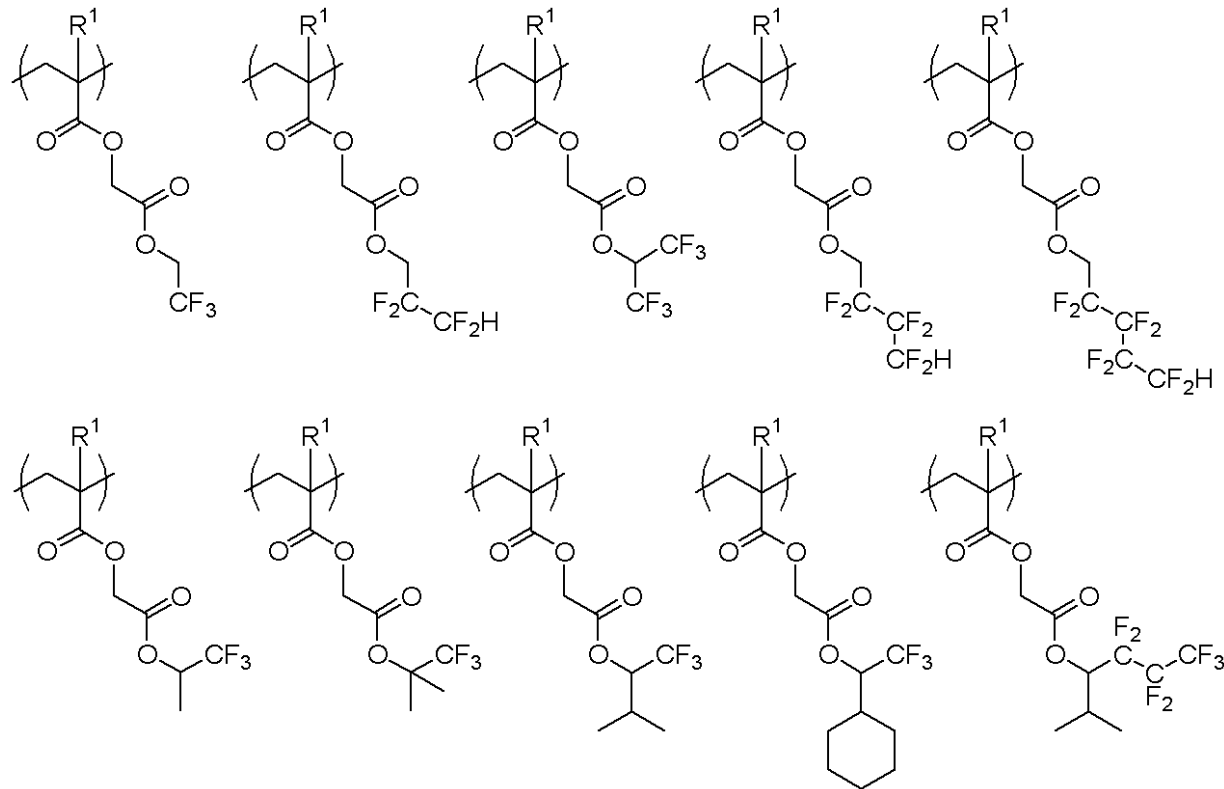
10

【0025】

上記式(1)、(1a)、(1')、(1a')の繰り返し単位の実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。

【0026】

【化7】

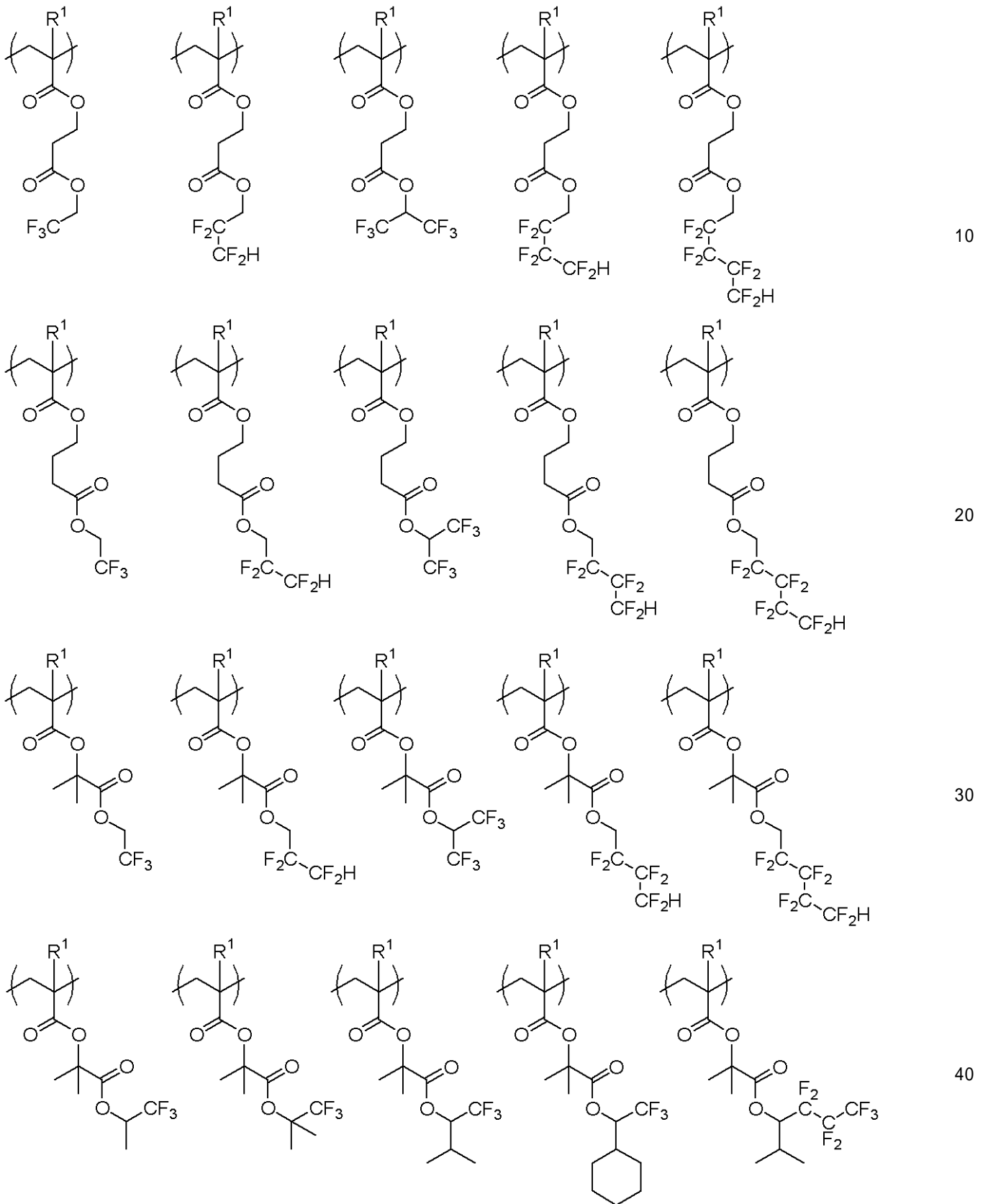


20

30

【0027】

【化 8】



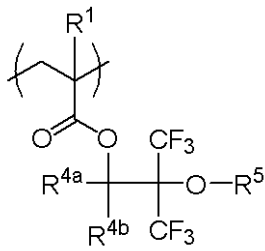
(式中、 R^1 は前述と同様である。)

【0028】

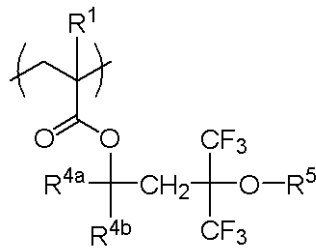
本発明のレジスト用添加剤として用いる高分子化合物では、一般式(1)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位に加えて、下記一般式(2a)~(2

f) の繰り返し単位の 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。

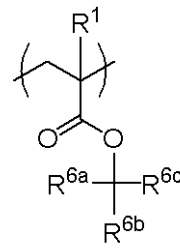
【化 9】



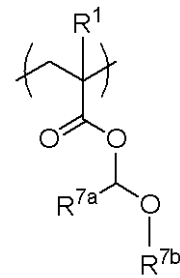
(2a)



(2b)

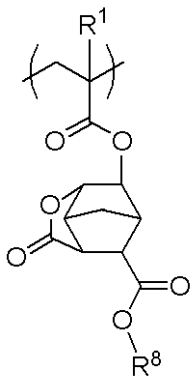


(2c)

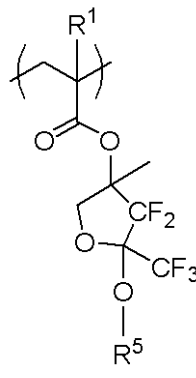


(2d)

10



(2e)



(2f)

20

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^{4a} 及び R^{4b} 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^{4a} と R^{4b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 8 の非芳香環を形成することもできる。 R^5 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又はフッ素化アルキル基、又は酸不安定基である。 R^{6a} 、 R^{6b} 及び R^{6c} 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であり、 R^{6a} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{6c} 、 R^{6b} と R^{6c} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 8 の非芳香環を形成することもできる。 R^{7a} 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る。 R^{7b} 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^{7a} と R^{7b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 8 の非芳香環を形成することもできる。 R^8 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。)

30

【0029】

R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^5 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} 、 R^{7a} 、 R^{7b} において、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。

40

R^{4a} 及び R^{4b} 、 R^{6a} と R^{6b} 、 R^{6a} と R^{6c} 、 R^{6b} と R^{6c} 、 R^{7a} と R^{7b} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 8 の非芳香環を形成することもできるが、その場合、これらの基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、該環の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

50

【 0 0 3 0 】

R⁵及びR⁸において、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の具体例としては、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-1-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3-テトラ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、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-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)エチル基などが例示できる。

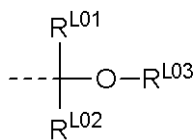
10

【 0 0 3 1 】

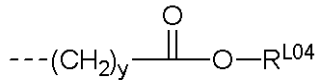
次にR⁵の酸不安定基について説明する。酸不安定基としては種々のものを用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

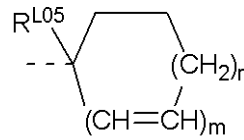
【 化 1 0 】



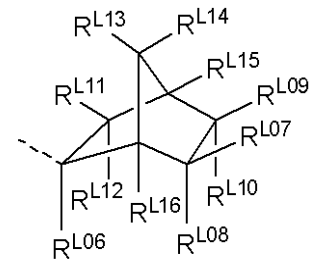
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

20

(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ことができる。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の一価の非置換又は置換炭化水素基を示す。あるいはR^{L07}～R^{L16}は、その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非芳香環を形成してもよく、又は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。yは0～6の整数である。mは0又は1、nは0～3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。)

30

40

【 0 0 3 3 】

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、アダマンチル基などが例示できる。

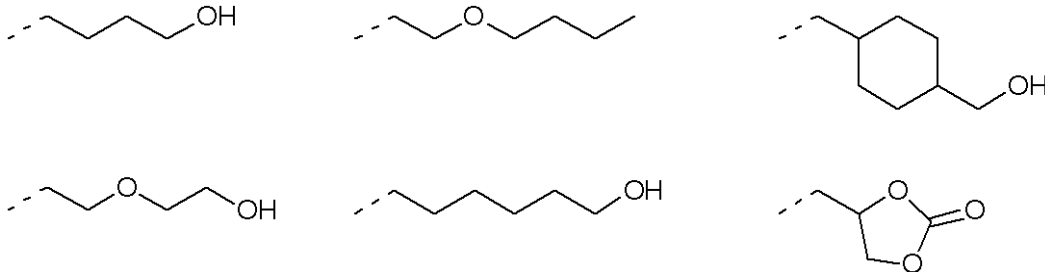
【 0 0 3 4 】

50

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。

【0035】

【化11】



10

【0036】

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關与する 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。

20

【0037】

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-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が例示できる。

30

【0038】

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。

40

【0039】

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。

50

【0040】

$R^{L07} \sim R^{L16}$ 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。

10

【0041】

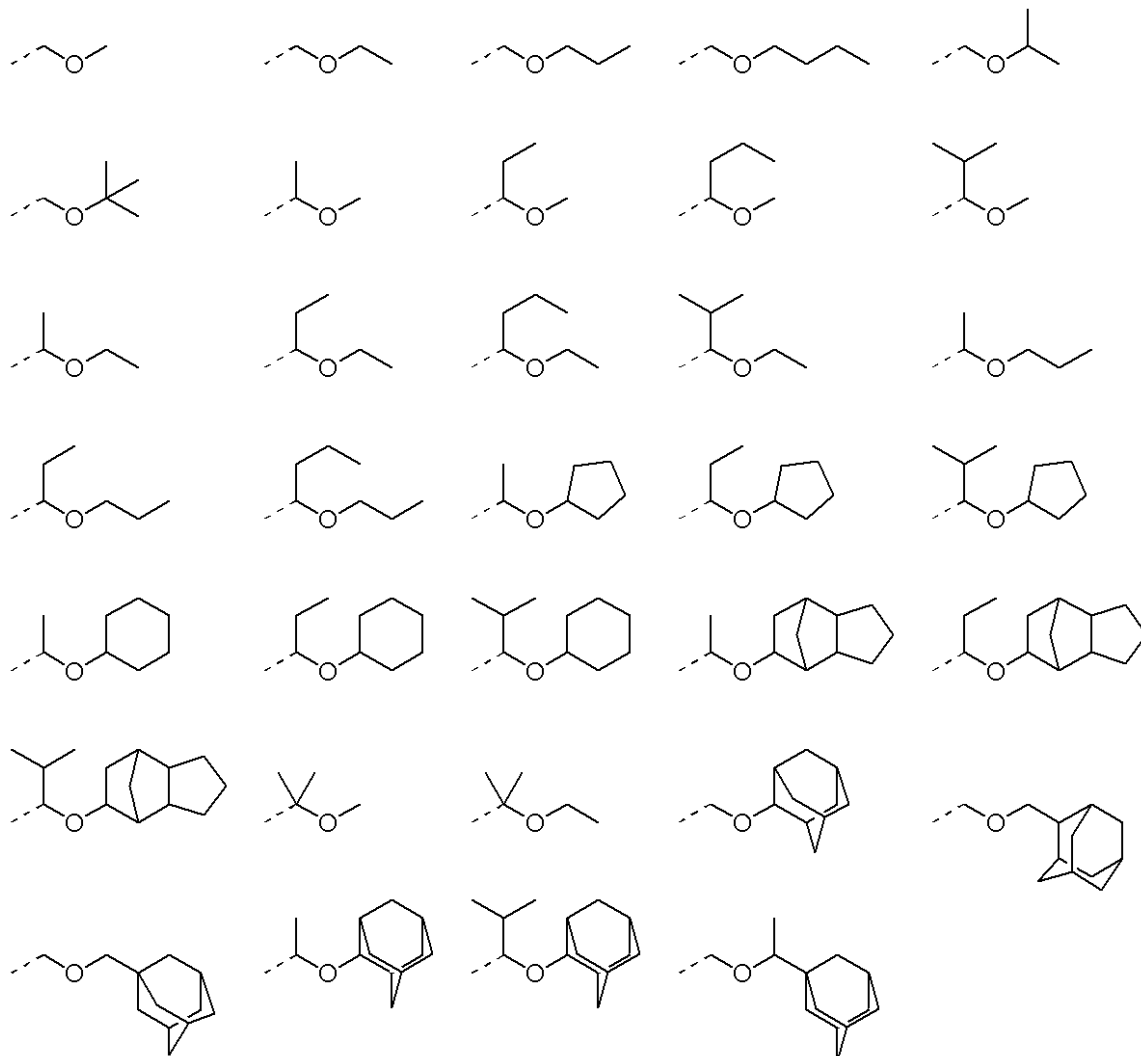
$R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に非芳香環を形成してもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には環の形成に参与する基は炭素数1～15の二価の炭化水素基を示し、具体的には上記一価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素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

【0042】

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。

20

【化12】



30

40

50

【0043】

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。

【0044】

上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

10

【0045】

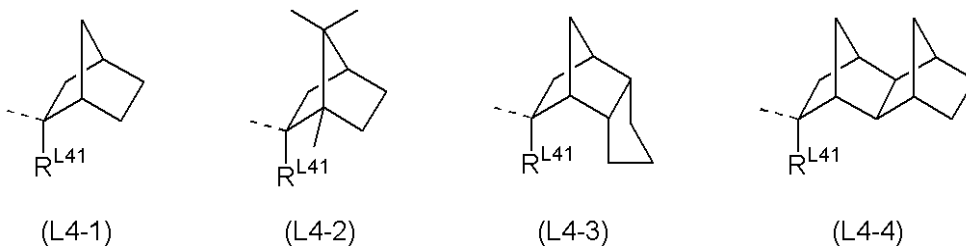
上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル、1-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-(7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-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。

20

【0046】

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13】



30

(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。)

【0047】

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。

40

【0048】

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。

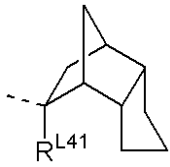
【0049】

例えば、前記一般式(L4-3)は下記一般式(L4-3-1)と(L4-3-2)で

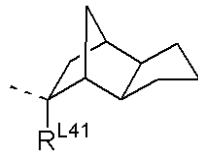
50

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 1 4】



(L4-3-1)



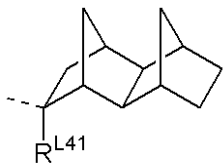
(L4-3-2)

(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

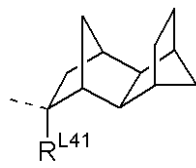
【0050】

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。

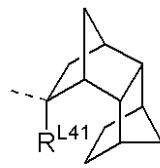
【化 1 5】



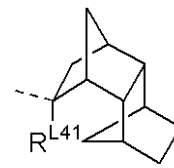
(L4-4-1)



(L4-4-2)



(L4-4-3)



(L4-4-4)

(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0051】

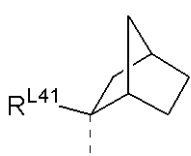
上記一般式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) は、それらのエナンチオ異性体及びエナンチオ異性体混合物をも代表して示すものとする。

【0052】

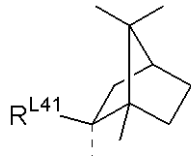
なお、式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) の結合方向がそれぞれピシクロ[2.2.1]ヘプタン環に対して *exo* 側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される (特開 2000-336121 号公報参照)。これらピシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する三級 *exo*-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記一般式 (L4-1-endo) ~ (L4-4-endo) で示される *endo*-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためには *exo* 比率が 50% 以上であることが好ましく、*exo* 比率が 80% 以上であることが更に好ましい。

【0053】

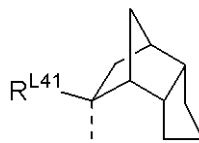
【化 1 6】



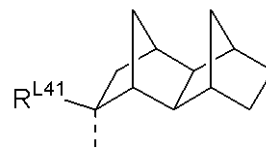
(L4-1-endo)



(L4-2-endo)



(L4-3-endo)



(L4-4-endo)

(式中、 R^{L41} は前述と同様である。)

【0054】

上記式 (L4) の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

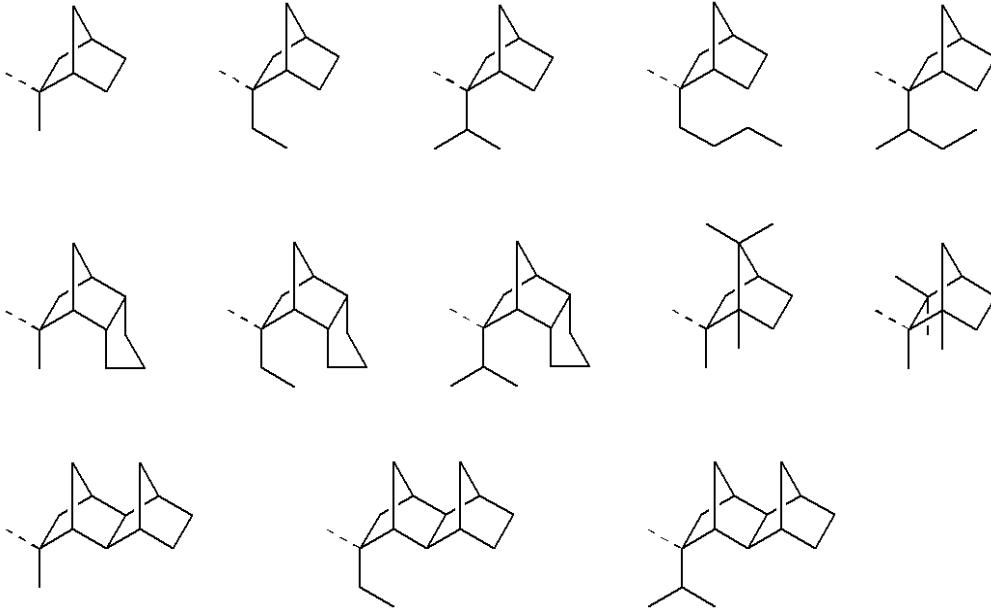
10

20

30

40

【化 17】



10

【0055】

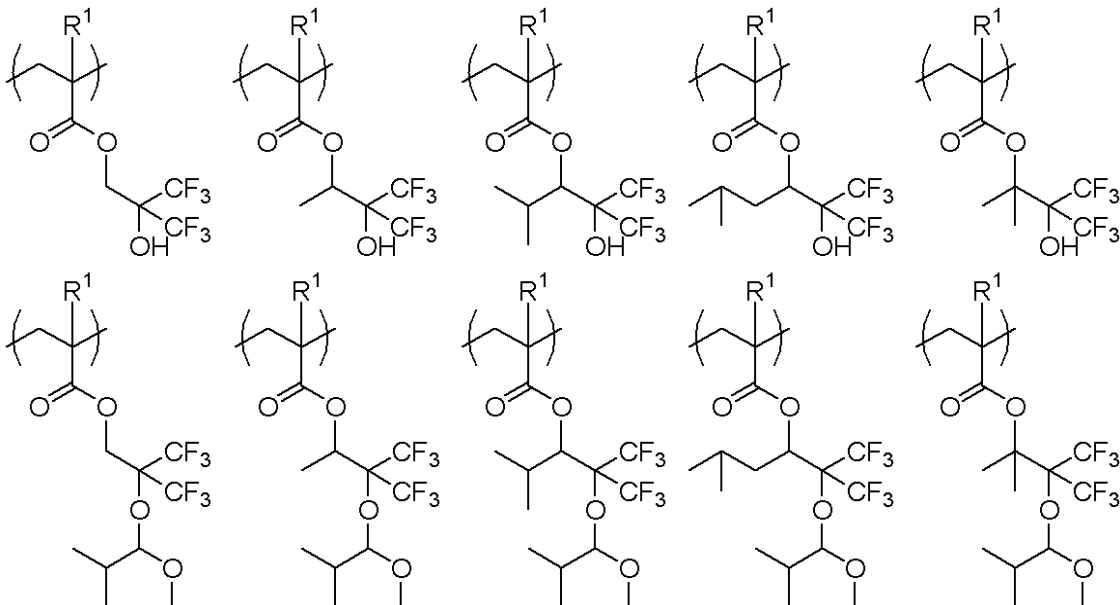
また、炭素数 4 ~ 20 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基としては、具体的には R^{L04} で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

20

【0056】

上記式 (2a) ~ (2f) の繰り返し単位の実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。

【化 18】

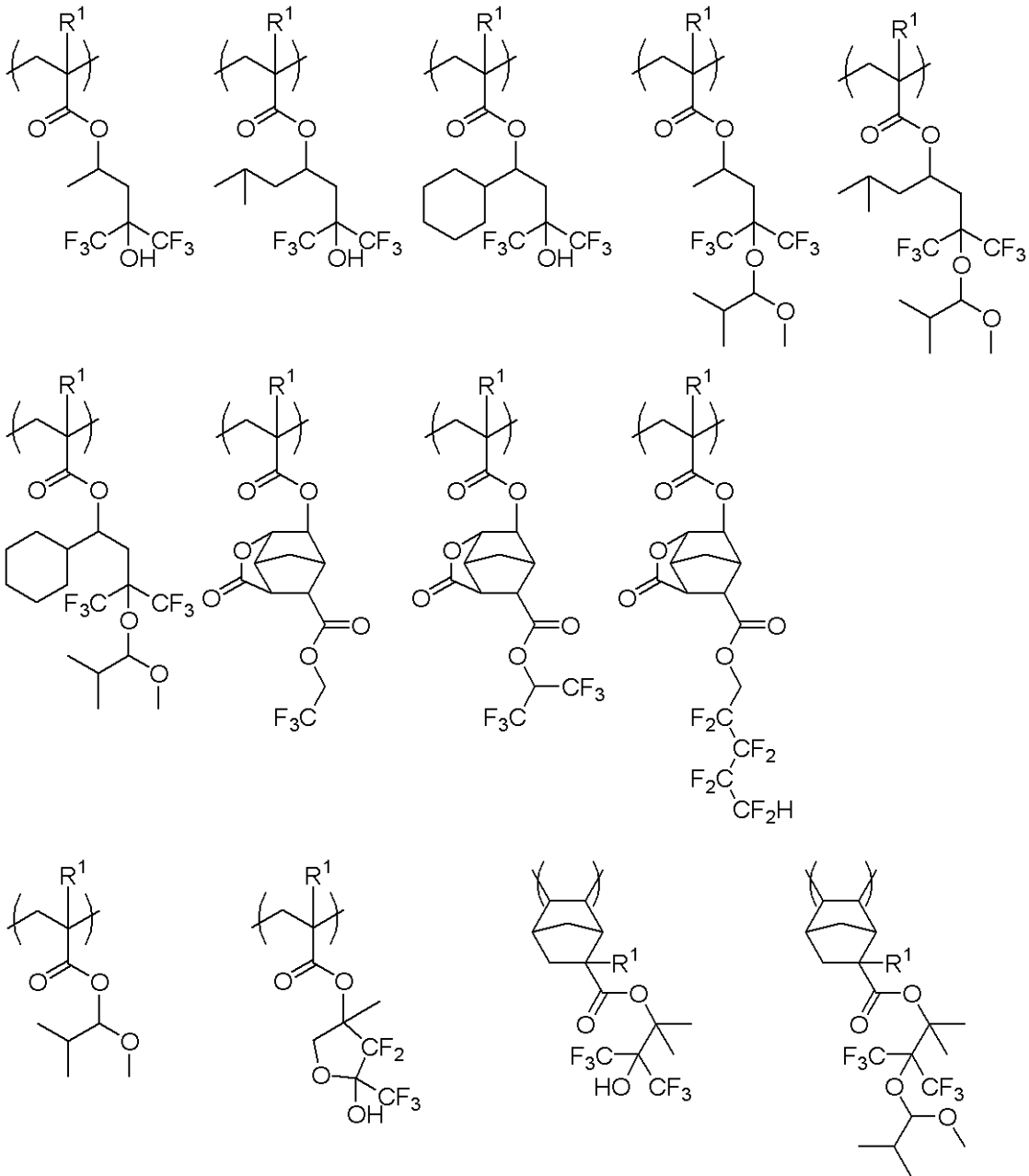


30

40

【0057】

【化 19】



10

20

30

(式中、 R^1 は前述と同様である。)

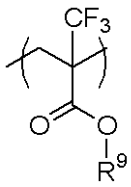
【0058】

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)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位及び(2a)~(2f)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(3a)~(3e)、(4a)~(4e)、(5a)~(5c)、(6a)~(6c)で表される繰り返し単位の1つ又は2つ以上を組み合わせることも可能である。

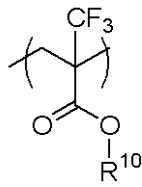
40

【0059】

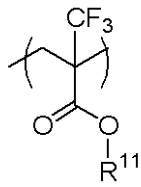
【化 2 0】



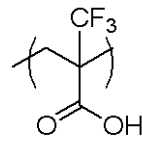
(3a)



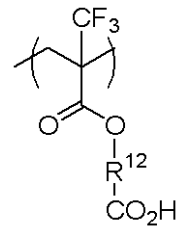
(3b)



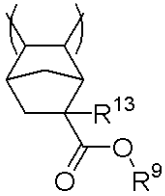
(3c)



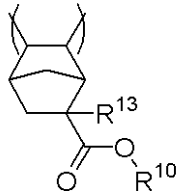
(3d)



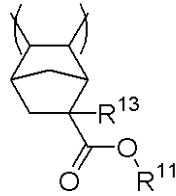
(3e)



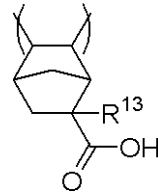
(4a)



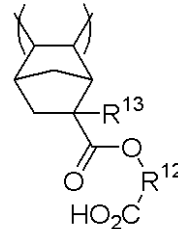
(4b)



(4c)

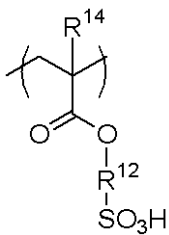


(4d)

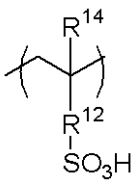


(4e)

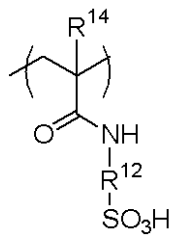
10



(5a)



(5b)

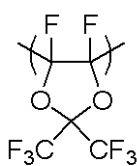


(5c)

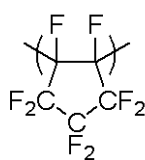
20



(6a)



(6b)



(6c)

30

(式中、 R^9 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^{10} は密着性基である。 R^{11} は酸不安定基である。 R^{12} は単結合又は炭素数1～15の2価の有機基である。 R^{13} 及び R^{14} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

【0060】

R^9 の炭素数1～15のアルキル基及びフッ素化アルキル基としては、一般式(2a)～(2f)で示したものと同様のものが用いられる。

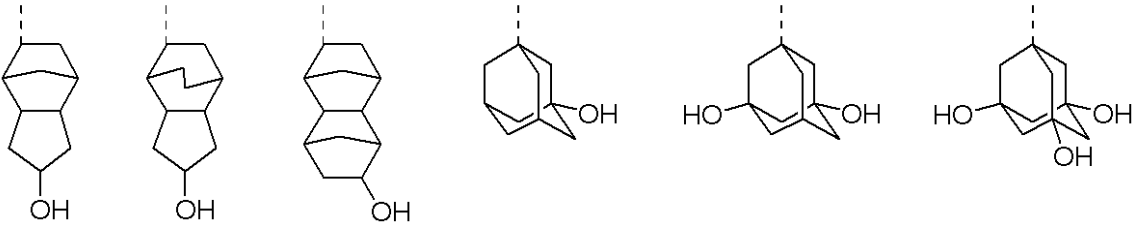
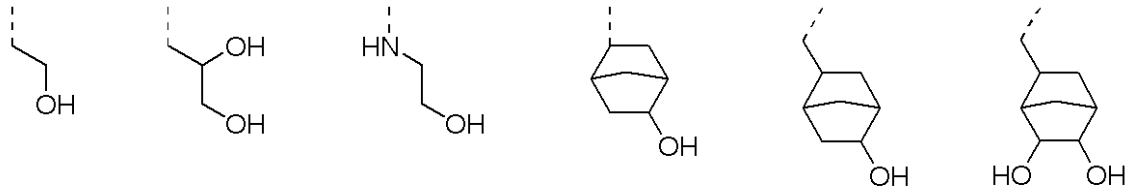
【0061】

R^{10} 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。

【0062】

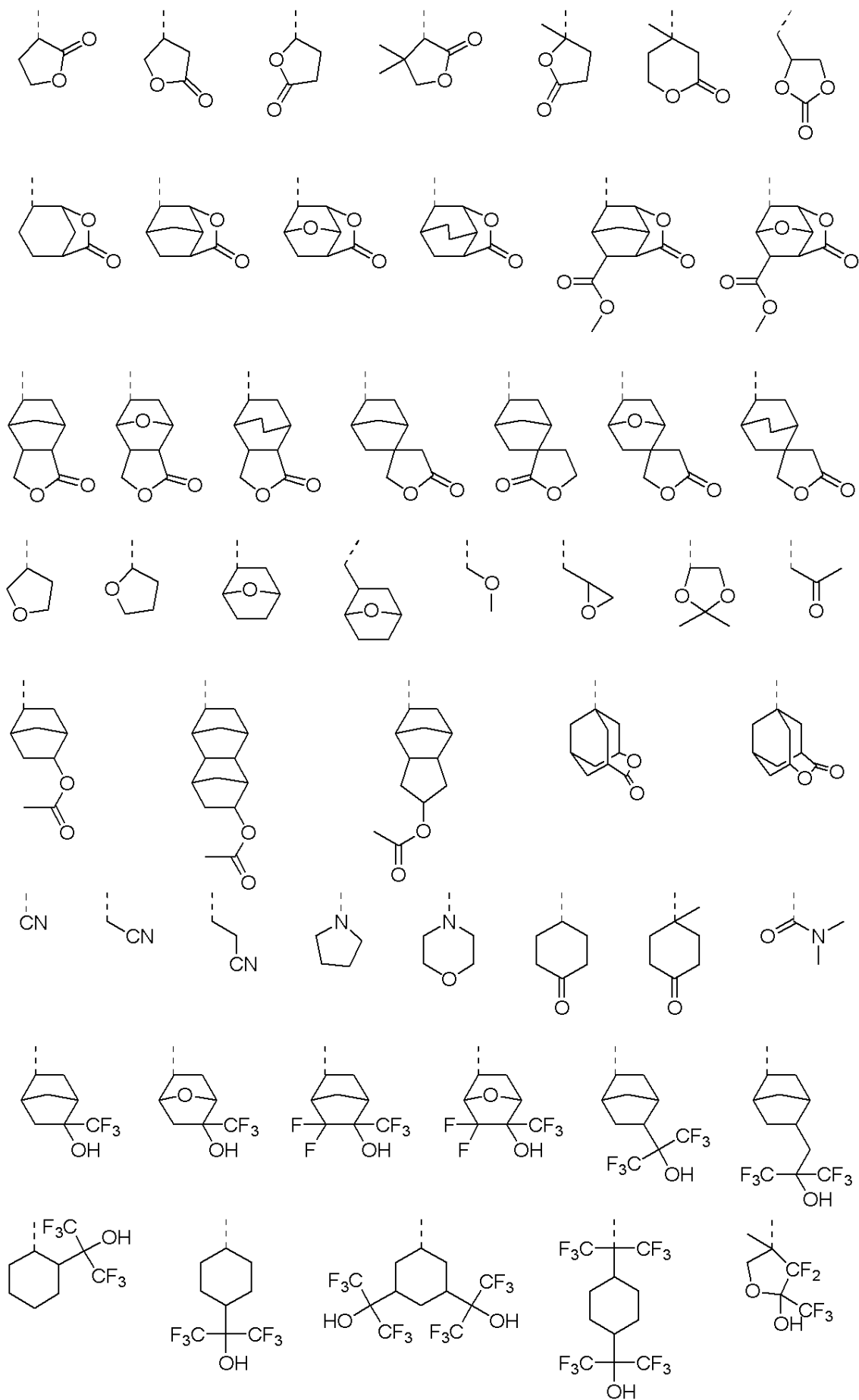
40

【化 2 1】



【 0 0 6 3 】

【化 2 2】



10

20

30

40

50

(上記式中、破線は結合手を示す。)

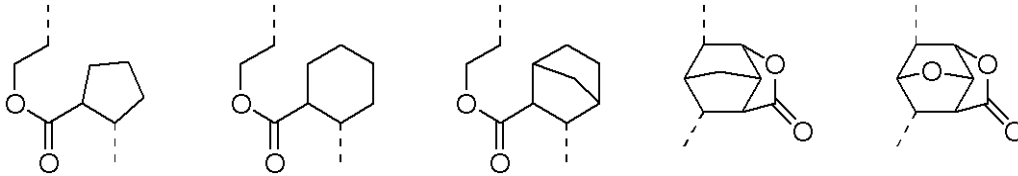
【0064】

R^{11} の酸不安定基としては、 R^5 で説明したものと同様のものが用いられる。

R^{12} の炭素数1～15の2価の有機基としては、一般式(1)や(1')の R^2 として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。

【0065】

【化23】



10

(上記式中、破線は結合手を示す。)

【0066】

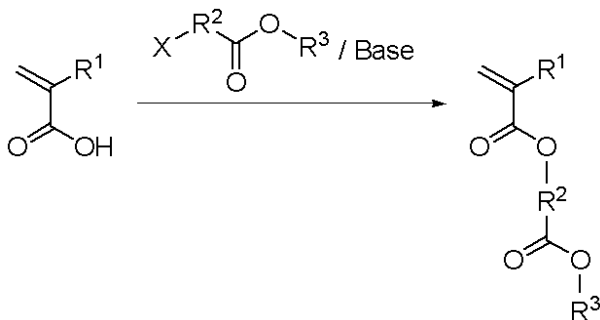
[重合性単量体化合物の合成]

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)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される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公知文献(例えば、特開2006-328259号公報参照)に記載の方法、即ち下記工程にて製造することができるが、この方法に限定されるものではない。

20

【0067】

【化24】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前記と同様である。Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

【0068】

この反応例ではアクリル酸又はメタクリル酸と $X-R^2-CO_2R^3$ を塩基存在下で反応させる。用いられる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、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、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられ、塩基の使用量は構造に依存するが、アクリル酸1モルに対し1～10モル、好ましくは1～3モルの範囲である。

40

【0069】

反応で用いられる溶媒として、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトニトリル等が例示でき、これらを単独又は混合して使用することが好ましい。

【0070】

反応温度は反応条件により適切な反応温度を選択できるが、通常、室温もしくは水冷下

50

で行われる。反応時間は収率向上のため薄層クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーなどにより反応の進行を追跡して決定することが好ましいが、通常0.1～240時間程度である。

【0071】

反応終了後は、水系後処理 (aqueous work-up) や濃縮等の後処理により目的物の重合性エステル化合物を得る。得られた化合物は必要に応じて再結晶、クロマトグラフィー、蒸留などの常法により精製することが可能である。

【0072】

[高分子化合物の合成]

以下では、上記式(1)、(1a)、(1')、又は(1a')で表される繰り返し単位及び(2a)～(2f)のいずれか1以上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)と呼ぶことにする。

10

【0073】

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、高分子化合物(P1)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。

【0074】

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-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、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シサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化系化合物、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剤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

30

【0075】

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。

【0076】

高分子化合物(P1)を合成する場合、一般式(1)、(1a)、(1')、(1a')、(2a)～(2f)、(3a)～(3e)、(4a)～(4e)、(5a)～(5c)、(6a)～(6c)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。

40

【0077】

高分子化合物(P1)において、

一般式(1)、(1a)、(1')、(1a')の単位に対応するモノマーの総モル数をU1、

一般式(2a)～(2f)の単位に対応するモノマーの総モル数をU2、

一般式(3a)～(3e)、(4a)～(4e)、(5a)～(5c)、(6a)～(6c)の単位に対応するモノマーの総モル数をU3、

$$U1 + U2 + U3 = U (= 100 \text{モル} \%)$$

とした場合、

$$0 < U1 / U < 1、\text{より好ましくは } 0.1 \leq U1 / U \leq 0.7、\text{更に好ましくは } 0.1$$

50

$U_1 / U < 0.6$ 、
 $0 < U_2 / U < 1$ 、より好ましくは $0.3 < U_2 / U < 0.9$ 、更に好ましくは $0.3 < U_2 / U < 0.8$ 、
 $0 < U_3 / U < 1$ 、より好ましくは $0 < U_3 / U < 0.4$ 、更に好ましくは $0 < U_3 / U < 0.2$
 である。

【0078】

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。

10

【0079】

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 °C が好ましく、特に 50 ~ 140 °C 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。

20

【0080】

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。

【0081】

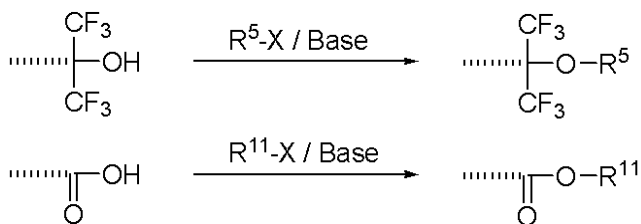
高分子化合物（P1）の場合、重量平均分子量（Mw）が小さすぎるとレジスト材料とのミキシングや水への溶解が起こり易くなる。また、重量平均分子量が大きすぎるとスピコート後の成膜性に問題が生じたり、アルカリ溶解性が低下したりすることがある。その観点から、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量において 1,000 ~ 500,000、好ましくは 2,000 ~ 30,000 であることが望ましい。

30

【0082】

高分子化合物（P1）において、一般式（2a）、（2b）、（2f）の R⁵、一般式（3c）及び（4c）の R¹¹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 R⁵及び R¹¹が水素のモノマーを重合して高分子化合物を合成後、下記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 R⁵及び R¹¹で置換する。

【化25】



40

（式中、R⁵、R¹¹、Xは前記と同様である。）

【0083】

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 R⁵-X 又は R¹¹-X と反応させることにより、目

50

的の後保護化高分子化合物を得ることができる。

【0084】

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。

【0085】

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、特に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。

10

【0086】

[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)、(1a)、(1')、又は(1a')の繰り返し単位内の側鎖末端に含フッ素エステルを有する構造を含むため、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。

20

【0087】

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、両者はスピン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。また、上述の通り、高分子化合物(P1)はアルカリ加水分解を受け易い構造を含むため、現像後のレジスト膜表面の親水性を高めることが可能であり、その結果、プロップ欠陥の発生を抑えることができる。

【0088】

本発明のレジスト材料は、(B)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重合体、(トリフルオロメチル)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、シクロオレフィン-無水マレイン酸共重合体、ポリノルボルネン、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる重合体、シクロオレフィンの開環メタセシス反応により得られる重合体を水素添加して得られる高分子化合物、ヒドロキシシステレンと(メタ)アクリル酸エステル誘導体、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、ノボラックなどが好ましく用いられるが、これらのポリマーに限定はされない。

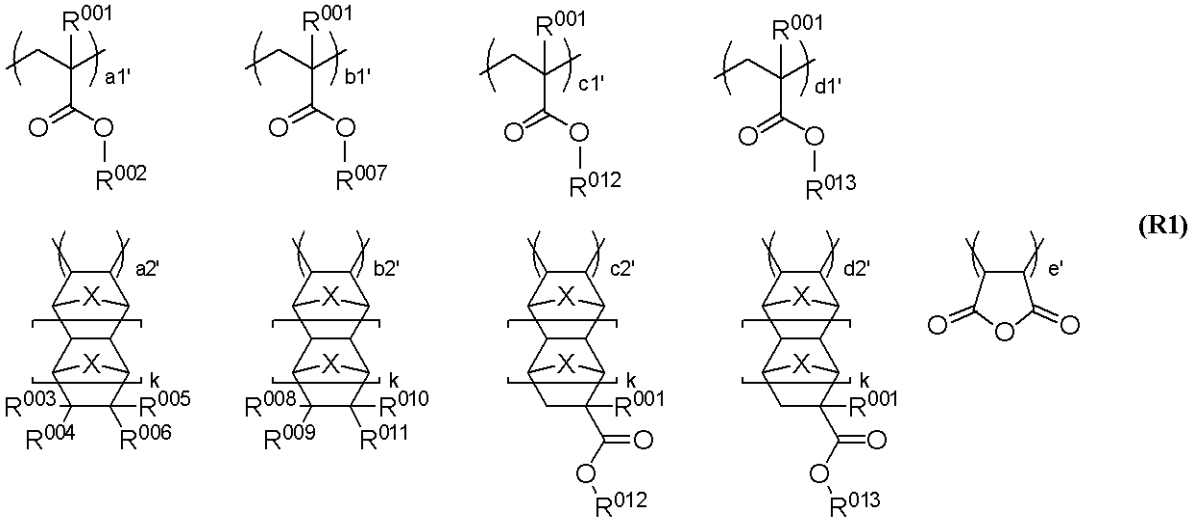
30

40

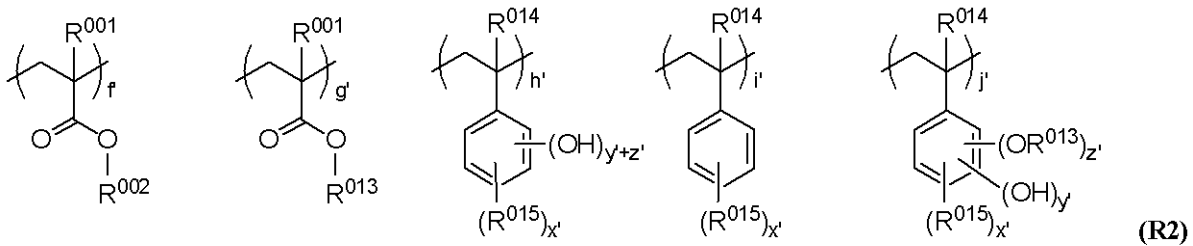
【0089】

(B)ベース樹脂の具体例は特開2008-111103号公報の段落[0072]~[0120]に記載されているが、このうち特に下記一般式(R1)及び/又は下記一般式(R2)で例示される高分子化合物を用いることが好ましい。

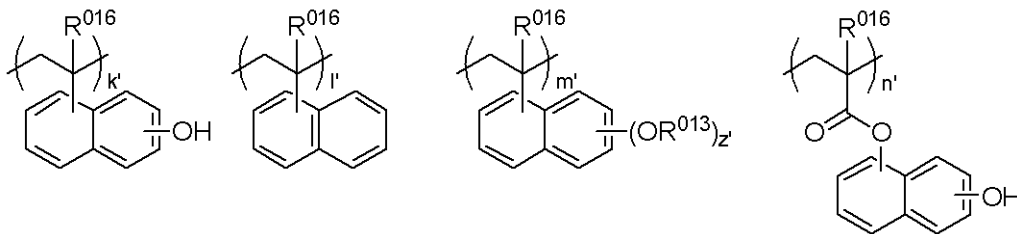
【化 2 6】



10



20



30

(上記式中、 R^{001} は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基である。 R^{002} は水素原子又は炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基である。 $R^{003} \sim R^{006}$ は少なくとも1個が炭素数1～15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基であり、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{007} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基である。 $R^{008} \sim R^{011}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基であり、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{012} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基である。 R^{013} は酸不安定基である。 X はメチレン基又は酸素原子である。 R^{014} 及び R^{016} は水素原子又はメチル基である。 R^{015} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 k は0又は1である。(R1)において、 $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 e' は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。(R2)において、 f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' 、 k' 、 l' 、 m' 、 n' は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' + k' + l' + m' + n' = 1$ を満足する。 x' 、 y' 、 z' は0～3の整数であり、 $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ 、 $1 \leq y'$

40

50

+ z ' 3を満足する。)

【0090】

R⁰⁰²の炭化水素基の具体例としては、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルシクロヘキシル、ジ(ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)シクロヘキシル等が例示できる。

R⁰⁰³~R⁰⁰⁶の炭素数1~15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1個の炭化水素基の具体例としては、カルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシプトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシプトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルシクロヘキシルオキシカルボニル、ジ(ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)シクロヘキシルオキシカルボニル等が、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又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-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。R⁰⁰³~R⁰⁰⁶のうちの2個(例えば、R⁰⁰³とR⁰⁰⁴、R⁰⁰⁴とR⁰⁰⁵等)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、その場合には環の形成に關与するR⁰⁰³~R⁰⁰⁶のうち少なくとも1個は炭素数1~15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15の含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2個の炭化水素基としては、具体的には上記含フッ素置換基及び/又はカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1個の炭化水素基で例示したものと水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、上述のアルキル基から水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

R⁰⁰⁷の炭素数3~15の-CO₂-部分構造を含有する1個の炭化水素基の具体例としては、2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。

R⁰⁰⁸~R⁰¹¹の炭素数2~15の-CO₂-部分構造を含有する1個の炭化水素基の具体例としては、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。また、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的にはR⁰⁰³~R⁰⁰⁶で例示したものと同様のものが例示できる。R⁰⁰⁸~R⁰¹¹のうちの2個(例えばR⁰⁰⁸とR⁰⁰⁹、R⁰⁰⁹とR⁰¹⁰等)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、その場合には環の形成に關与するR⁰⁰⁸~R⁰¹¹のうち少なくとも1個は炭素数1~15の-CO₂-部分構造を含有する2個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15の-CO₂-部分構造を含有する2個の炭化水素基の具体例とし

10

20

30

40

50

ては、1 - オキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジイル、1 - オキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル、1, 3 - ジオキソ - 2 - オキサブタン - 1, 4 - ジイル等の他、上記 - CO₂ - 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1 ~ 15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁰⁰³ ~ R⁰⁰⁶で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

R⁰¹²の炭素数7 ~ 15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基の具体的としては、ノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

10

R⁰¹⁵の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には上述した一般式(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ことができる。

【0091】

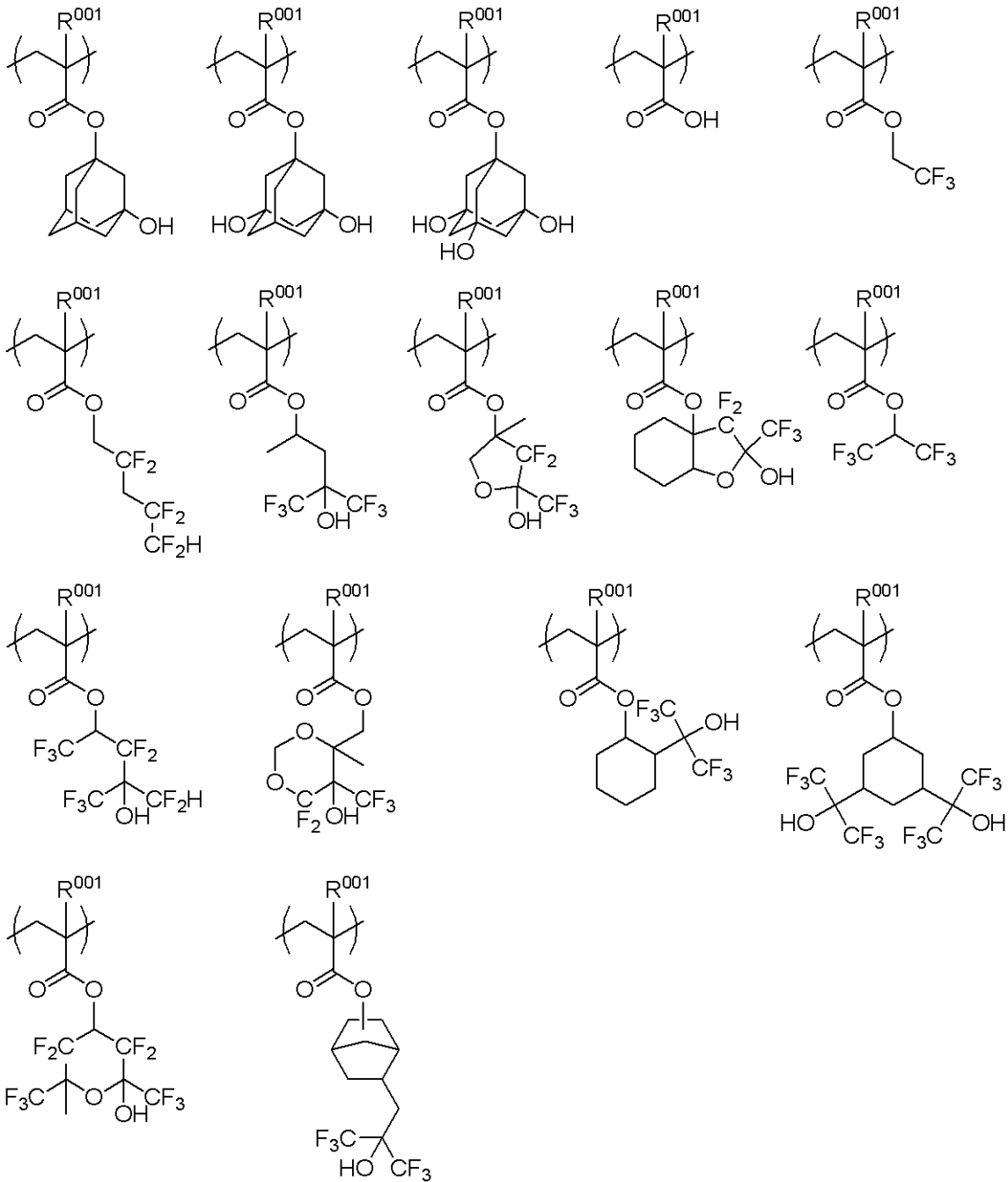
上記一般式(R1)、(R2)で示される高分子化合物は、更に、インデン類、ノルボルナジエン類、アセナフチレン類、ビニルエーテル類を共重合することもできる。

【0092】

上記式(R1)において、組成比a1'で導入される繰り返し単位として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。

20

【化 2 7】



10

20

30

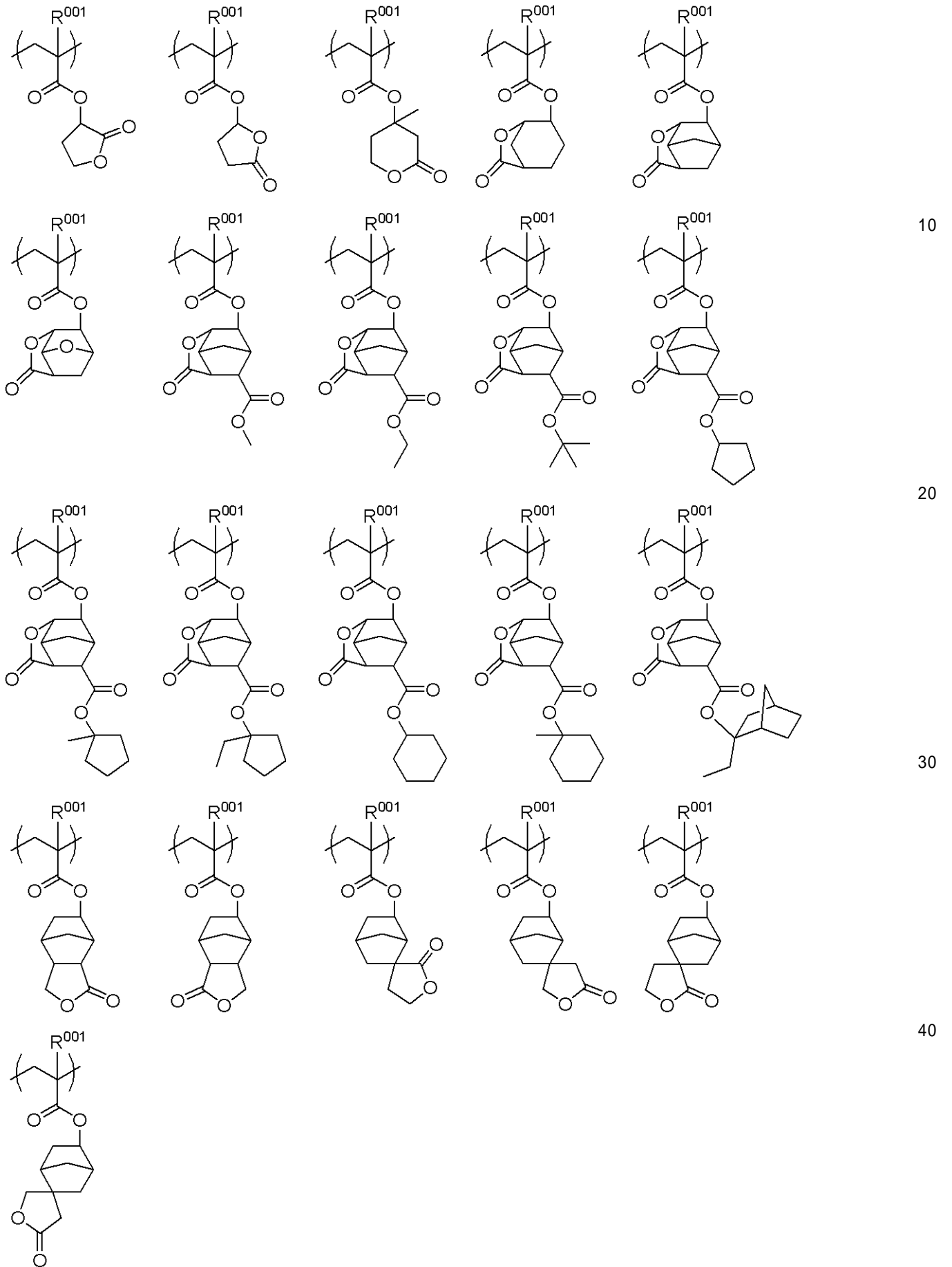
(式中、R⁰⁰¹は前述と同様である。)

【0093】

上記式(R1)において、組成比b1'で導入される繰り返し単位として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。

40

【化 2 8】

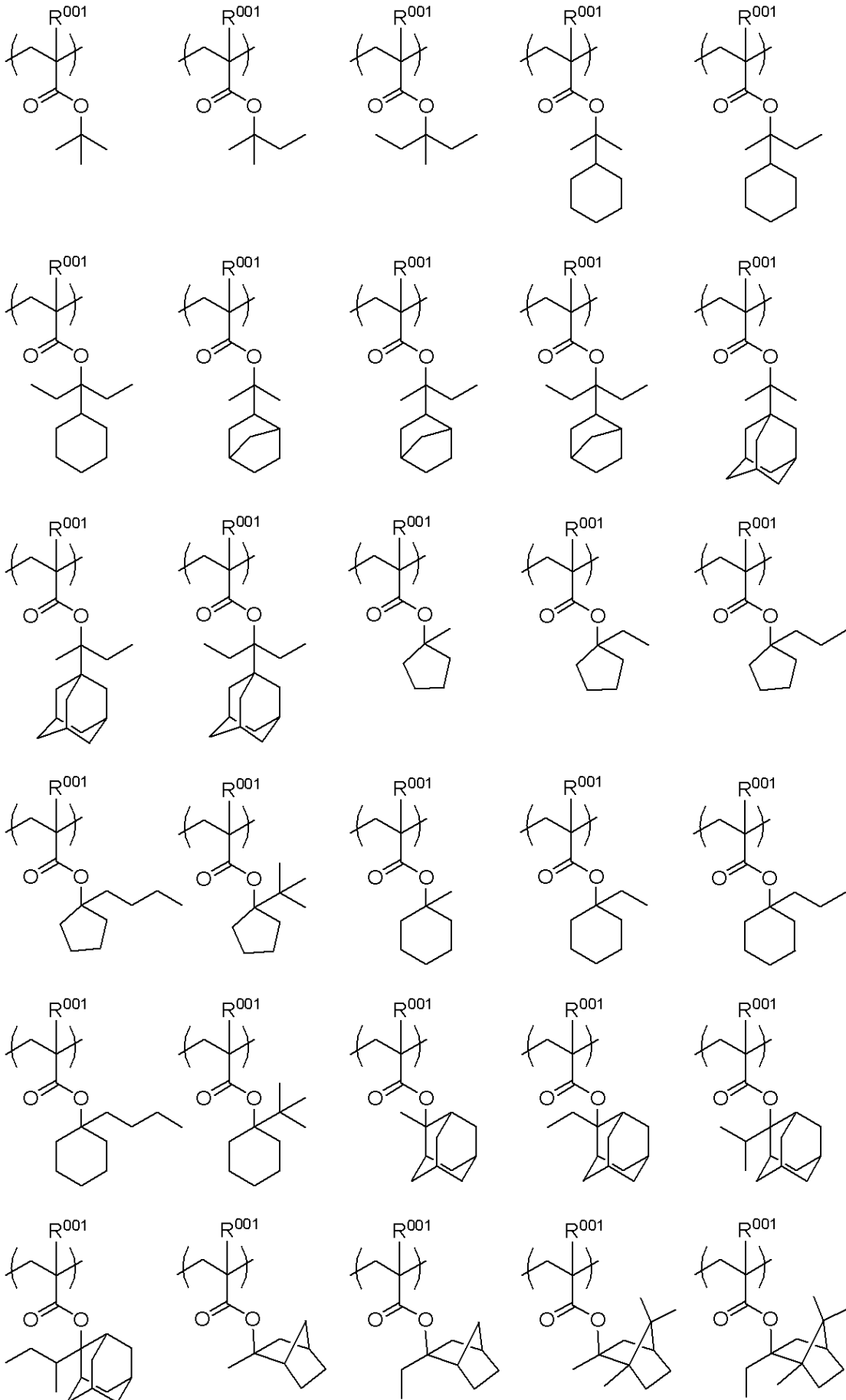


(式中、 R^{001} は前述と同様である。)

【 0 0 9 4 】

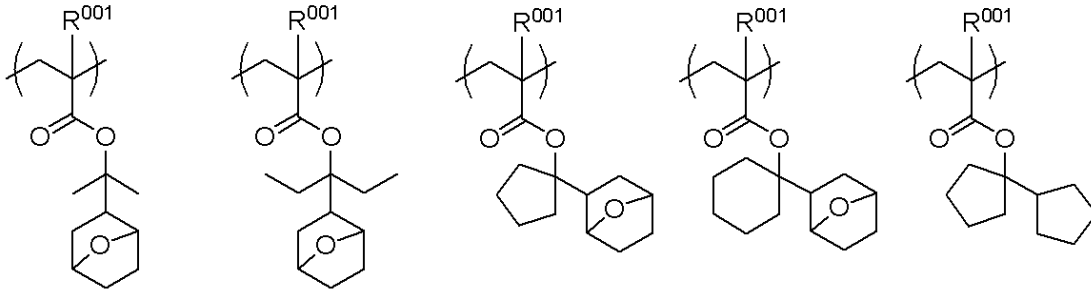
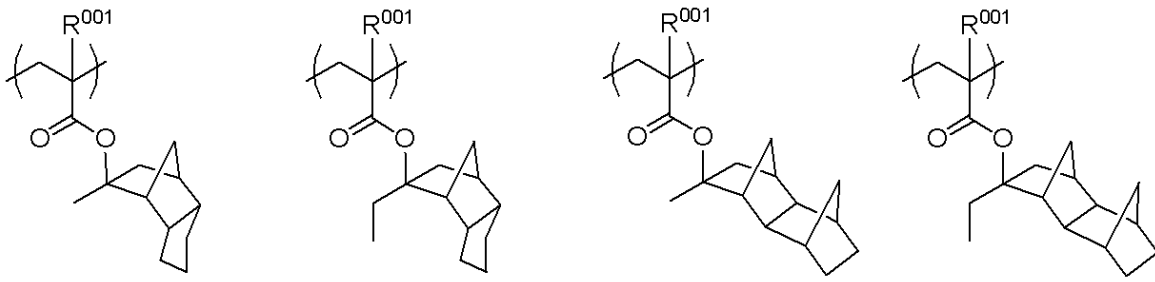
上記式 (R 1) において、組成比 d_1' で導入される繰り返し単位として具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【化 2 9】

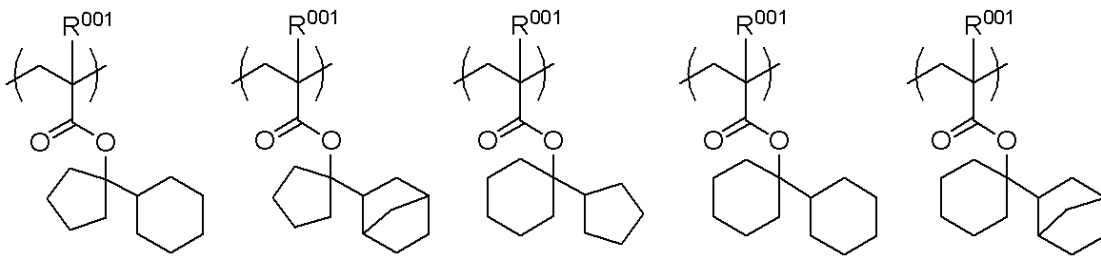


【 0 0 9 5】

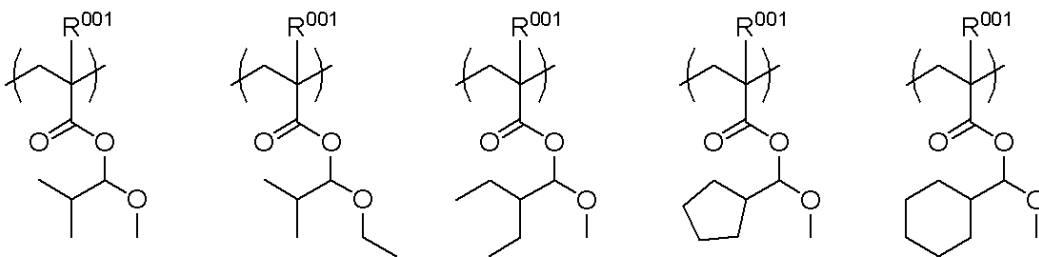
【化 3 0】



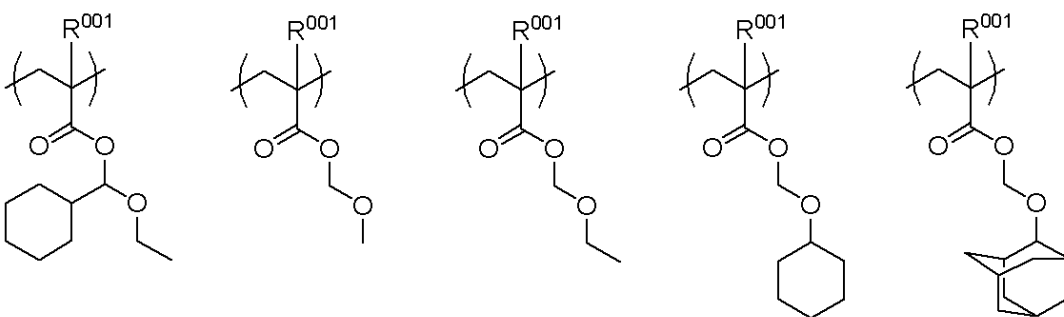
10



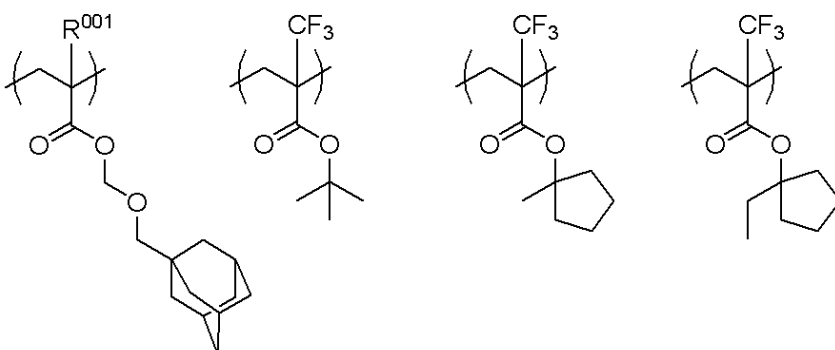
20



30



40



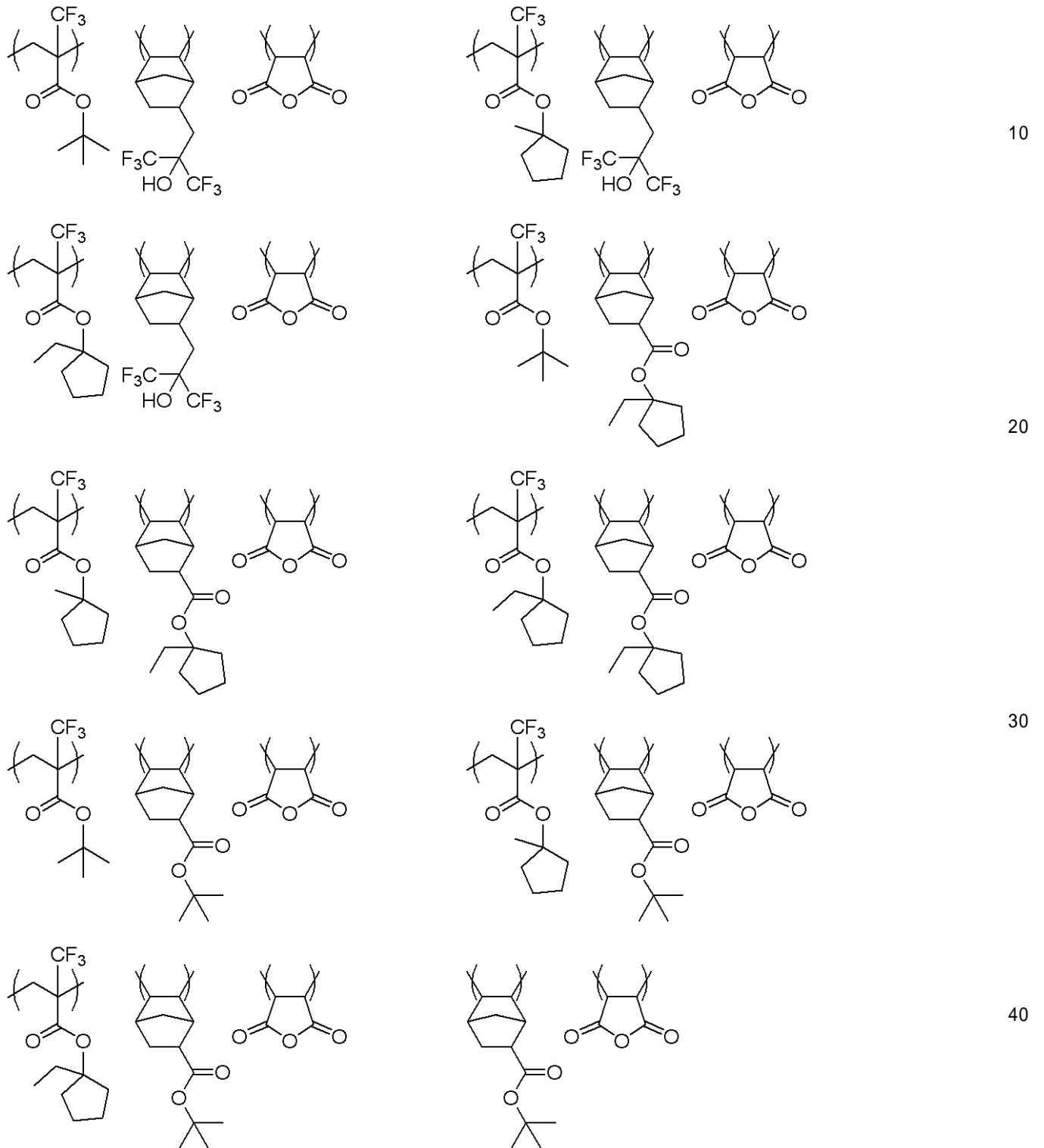
50

(式中、R⁰⁰¹は前述と同様である。)

【 0 0 9 6 】

上記式 (R 1) において、 (-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ポリマー、シクロオレフィンと無水マレイン酸との共重合ポリマーについては、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。

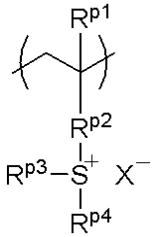
【 化 3 1 】



【 0 0 9 7 】

更に、下記一般式に示される感光性のスルホニウム塩を有する繰り返し単位を (R 1) や (R 2) に共重合、含有することもできる。

【化 3 2】



(上記式中、 R^{p1} は水素原子又はメチル基である。 R^{p2} はフェニレン基、 $-O-R^{p5}-$ 、又は $-C(=O)-X^p-R^{p5}-$ である。 X^p は酸素原子又はNH、 R^{p5} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、アルケニレン基、又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 R^{p3} 、 R^{p4} は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基、又はチオフェニル基を表す。 X^- は非求核性対向イオンを表す。)

【0098】

(B)ベース樹脂において、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は1,000~100,000、好ましくは3,000~30,000である。

なお、(B)ベース樹脂を構成する高分子化合物は1種に限らず、2種以上を使用することも可能であり、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。

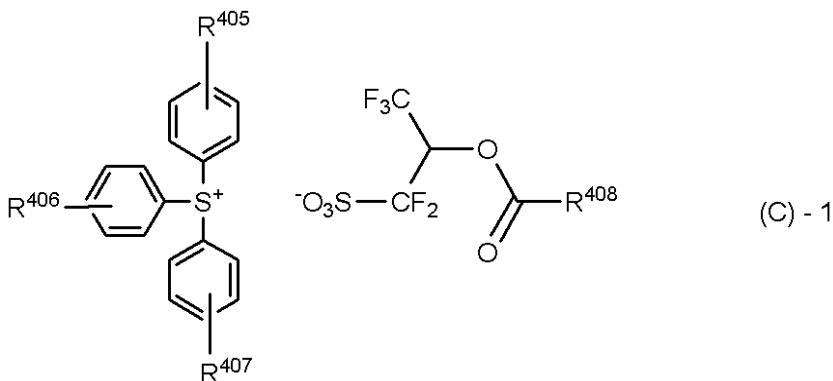
【0099】

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-スルホニルオキシイミド、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。

【0100】

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 3 3】



(式中、 R^{405} 、 R^{406} 、 R^{407} 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ルコキシ基を示す。 R^{408} 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。)

【0101】

10

20

30

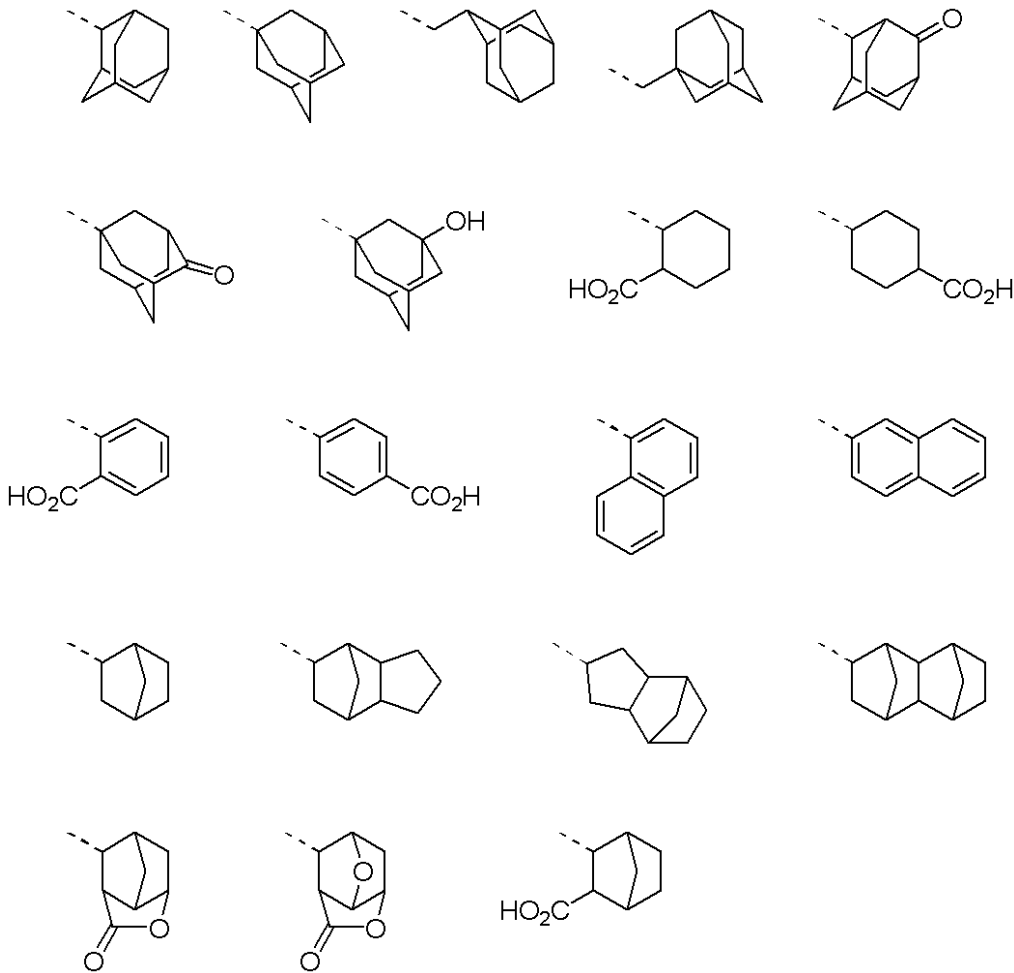
40

50

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。

10

【化34】

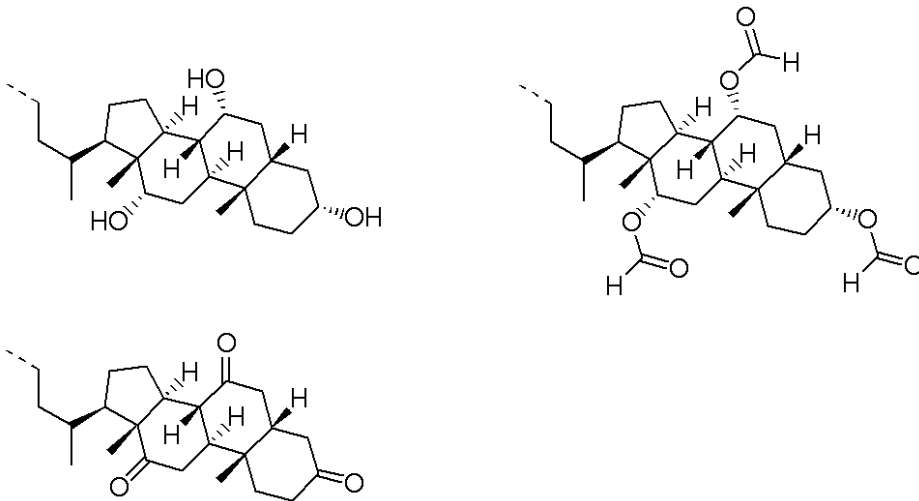


20

30

【0102】

【化 3 5】

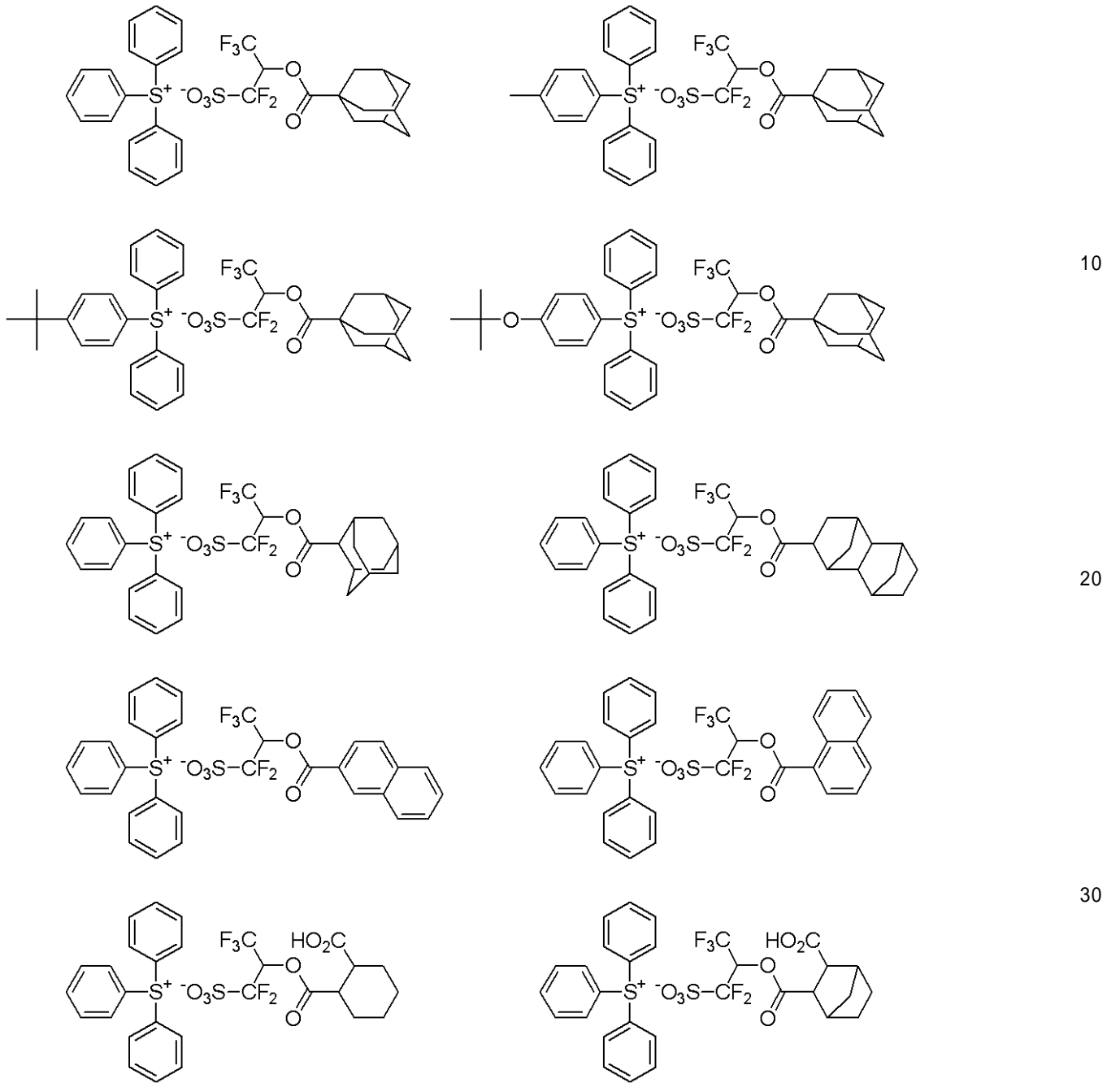


10

【 0 1 0 3】

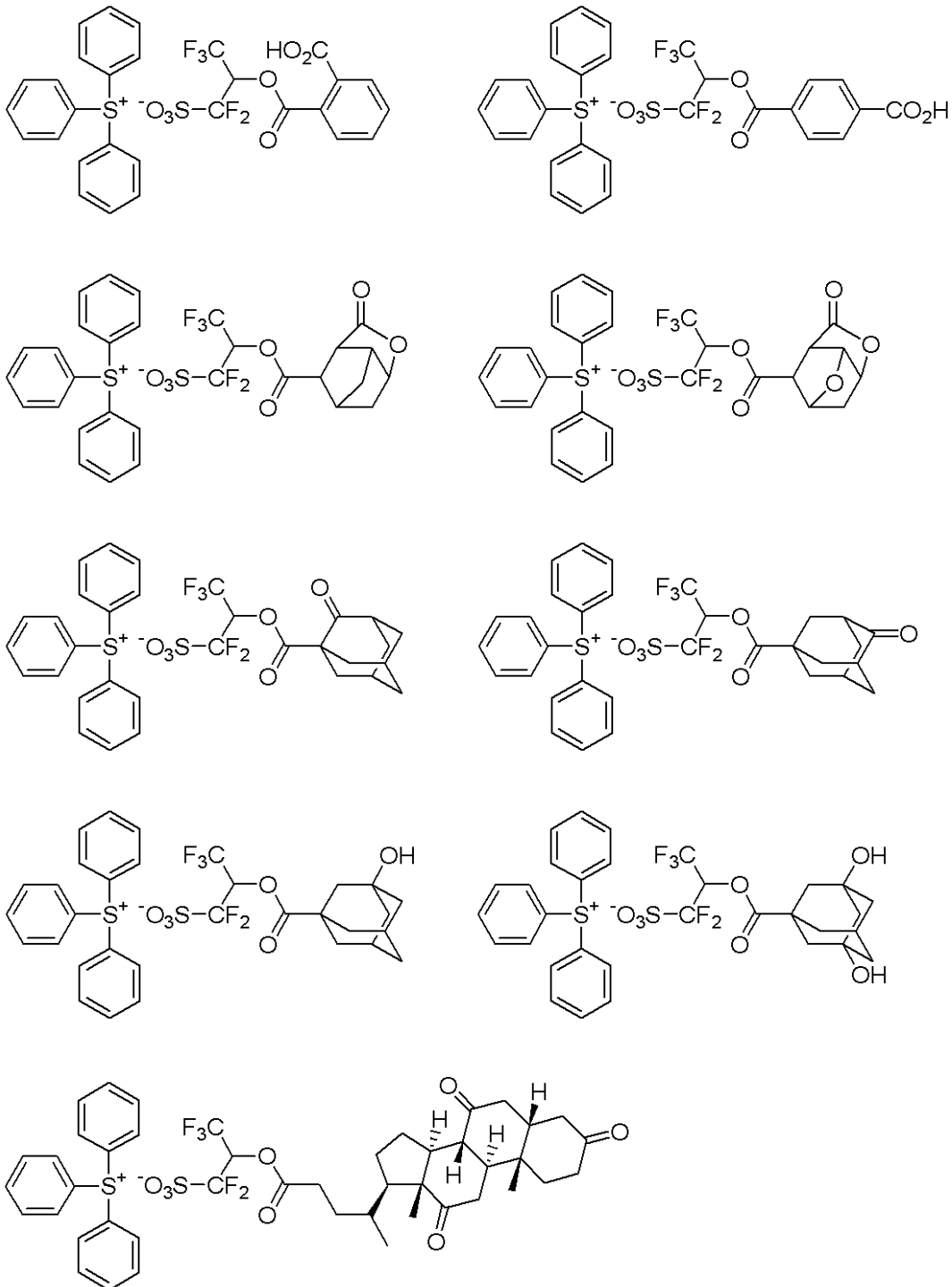
(C) - 1 で示される酸発生剤の具体例としては、以下のものが例示できるが、これに限定はされない。

【化 3 6】



【 0 1 0 4 】

【化 37】



10

20

30

40

【0105】

本発明の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。

【0106】

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。

【0107】

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を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

【0108】

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類のいずれか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その混合溶剤が好ましく使用される。

20

【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。

30

【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有機化合物、スルホニル基を有する含窒素有機化合物、水酸基を有する含窒素有機化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素有機化合物、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。

40

【0112】

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、トリエタノールアミン、トリス(2-メトキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2

50

- (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 - ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス(2 - ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2 - アセトキシエチル)アミン、トリス(2 - プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2 - ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2 - メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2 - (2 - オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2 - メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2 - エトキシカルボニルエチル)アミン、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 - アセトキシエチル)2 - (エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)2 - (テトラヒドロフル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 - ヒドロキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)2 - (メトキシカルボニル)エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - アセトキシエチル)ビス[2 - (エトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - (2 - メトキシエチル)ビス[2 - (メトキシカルボニル)エチル]アミン、N - 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

10

20

30

40

50

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)-バレロラクトンが例示される。

【0113】

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-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-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-メトキシエトキシ)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-メトキシエトキシ)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]

10

20

30

40

50

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 (O - アセチル) コール酸 2 - モルホリノエチル、トリス (O - 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 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル、 3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、 3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル、 3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、 3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - (1 - ピロリジニル)

10

20

30

40

50

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などが例示される
 。

【 0 1 1 4 】

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 2 0 0 8 - 1 2 2 9 3 2 号公報の段落 [0 1 5 5] ~ [
 0 1 7 8] に記載されている。

10

【 0 1 1 5 】

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 (G) 界面活性剤を添加することができる。(G) 界面活性剤の具体例は
 、特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 0 3 号公報の段落 [0 1 6 6] に記載されている。

【 0 1 1 6 】

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 (H) アセチレンアルコール
 誘導体を添加してもよい。(H) アセチレンアルコール誘導体の具体例は、特開 2 0 0 8
 - 1 2 2 9 3 2 号公報の段落 [0 1 8 0] ~ [0 1 8 1] に記載されている。

【 0 1 1 7 】

また、本発明のレジスト材料には、必要に応じて (I) 含フッ素アルコールを添加して
 もよい。本発明のレジスト材料において、(E) 塩基性化合物を使用する場合、高分子化
 合物 (P 1) 中の繰り返し単位 (1)、(1 a)、(1 ')、(1 a ') 内の含フッ素エ
 ステルがレジスト保存中に徐々に加水分解され、その結果、液浸露光時の撥水性能や滑水
 性能が低下するおそれがある。このような場合、レジスト材料に (I) 含フッ素アルコー
 ルを添加すると、(E) 塩基性化合物による加水分解を抑えることができ、保存安定性を
 高めることが可能になる。

20

【 0 1 1 8 】

(I) 含フッ素アルコールの具体例としては、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、
 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロパ
 ノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、1, 1, 1, 3
 , 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 2 - プロパノール、2, 2, 3,
 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1 - ブタノール、2, 2, 2, 2', 2', 2' - ヘキサ
 フルオロクミルアルコール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペ
 ンタノール等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 1 1 9 】

(I) 含フッ素アルコールの使用量は、(E) 塩基性化合物の 1 質量部に対して 0 . 0
 1 ~ 1 0 質量部、特に 0 . 0 1 ~ 5 質量部が好適である。

【 0 1 2 0 】

[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。

40

【 0 1 2 1 】

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、スピンコー
 ティング等の手法で膜厚が 0 . 1 ~ 2 . 0 μ m 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 6 0 ~ 1 5 0 、 1 ~ 1 0 分間、好ましくは 8 0 ~ 1 4 0 、 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、スピンコーティング時に基板
 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濡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 - 2 4 6

50

173号公報参照)。

【0122】

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リソ膜上に
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又は電子線を露光量1～
200mJ/cm²、好ましくは10～100mJ/cm²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180～250nmの範囲のものが好ましい。

【0123】

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リソ膜との
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E
UVなどの真空中の露光でもよい。

【0124】

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
なパターン形成が可能になり、ArFリソグラフィを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、純水その他、アルカンなどの屈折率
が1以上で露光波長に高透明の液体が用いられる。

【0125】

本発明のレジスト材料を用いて形成したフォトリソ膜は、水に対する良好なバリア
ー性能を有し、フォトリソ材料の水への溶出を抑制するため、液浸リソグラフィに
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
ォトリソ膜は、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
トリソ膜の表面に液滴が残りにくく、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。

【0126】

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リソ
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。

【0127】

液浸リソグラフィに用いられるレジスト保護膜を形成するトップコート溶液としては
、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
ルホ基など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。

【0128】

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リソ膜上にトップ
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10～50
0nm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ティ
ングの際にもレジスト膜表面を予め溶媒で濡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。

【0129】

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
スポジュー・ベーク(PEB)を行う。

【0130】

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など

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0131】

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。

【0132】

本発明で用いられる高分子化合物（A）をマスクブランク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整後、SiO₂、Cr、CrO、CrN、MoSi等のマスクブランク基板上にレジスト溶液を塗布する。フォトリソ膜とブランク基板の間にSOG膜と有機下層膜を形成し、三層構造を形成してもよい。

10

【0133】

マスクブランク用レジスト材料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樹脂が主に用いられる。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とを共重合した高分子化合物が好ましく用いられる。

20

【0134】

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・バーク（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】

【0135】

以下、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（M_w）及び数平均分子量（M_n）はGPCによりポリスチレン換算値として測定した。また、下記例中Etはエチル基を示す。

30

【0136】

[モノマー合成例]

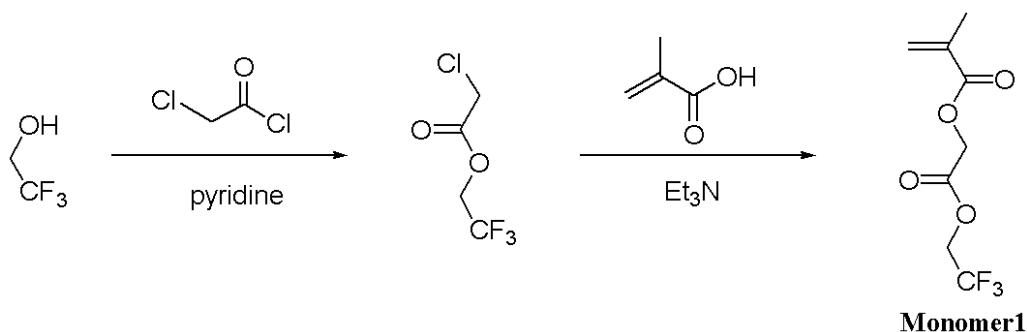
本発明のレジスト用添加剤に用いる高分子化合物において、必須成分となる上記一般式（1）、（1a）、（1'）、（1a'）で表される繰り返し単位に対応する含フッ素単量体（Monomer 1～6）を以下に示す処方で合成した。

【0137】

[モノマー合成例1] Monomer 1の合成

40

【化38】



50

【0138】

[モノマー合成例1-1] クロロ酢酸2,2,2-トリフルオロエチルの合成

2,2,2-トリフルオロエタノール100g、クロロ酢酸クロリド136g及びアセトニトリル500gをフラスコに収め、20以下にて、ピリジン87gを滴下した。室温で5時間攪拌した。水200gを滴下し、通常の後処理操作を行った。常圧蒸留を行い、目的物146gを得た(収率83%)。

沸点: 126 / 101 kPa

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in CDCl_3): δ = 4.17 (2H, s), 4.56 (2H, q) ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz in CDCl_3 , トリフルオロ酢酸標準): δ = -74.9 (3F, t) ppm 10

【0139】

[モノマー合成例1-2] メタクリル酸(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)メチル(Monomer 1)の合成

メタクリル酸51g、[1-1]で得たクロロ酢酸エステル81g、ヨウ化ナトリウム3.4g及びジメチルホルムアミド250gの混合物にトリエチルアミン58g及びジメチルホルムアミド50gの混合物を、25以下にて滴下した。そのままの温度で8時間攪拌した。10%塩酸200gを30以下に加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、目的物84gを得た(収率81%)。

沸点: 75~76 / 400 Pa 20

IR(薄膜): ν = 2979, 2966, 1787, 1731, 1639, 1421, 1384, 1324, 1286, 1168, 1147, 1074, 979 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in CDCl_3): δ = 1.98 (3H, s), 4.54 (2H, q), 4.78 (2H, s), 5.68 (1H, m), 6.22 (1H, m) ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz in CDCl_3 , トリフルオロ酢酸標準): δ = -74.6 (3F, t) ppm

【0140】

[モノマー合成例2] Monomer 2の合成

2,2,2-トリフルオロエタノールの替わりに1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを使用した以外は[モノマー合成例1-1]~[モノマー合成例1-2]と同様な方法でメタクリル酸(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシカルボニル)メチルを得た(二工程収率64%)。

沸点: 57~58 / 266 Pa 30

IR(薄膜): ν = 2979, 2966, 1787, 1731, 1639, 1421, 1384, 1324, 1286, 1168, 1147, 1074, 979 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in DMSO-d_6): δ = 1.91 (3H, s), 5.06 (2H, s), 5.81 (1H, m), 6.13 (1H, m), 6.91 (1H, sept) ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz in DMSO-d_6 , トリフルオロ酢酸標準): δ = -74.6 (6F, d) ppm 40

【0141】

[モノマー合成例3] Monomer 3の合成

2,2,2-トリフルオロエタノールの替わりに2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノールを使用した以外は[モノマー合成例1-1]~[モノマー合成例1-2]と同様な方法でメタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンチルオキシカルボニル)メチルを得た(二工程収率78%)。

沸点: 81~82 / 40 Pa

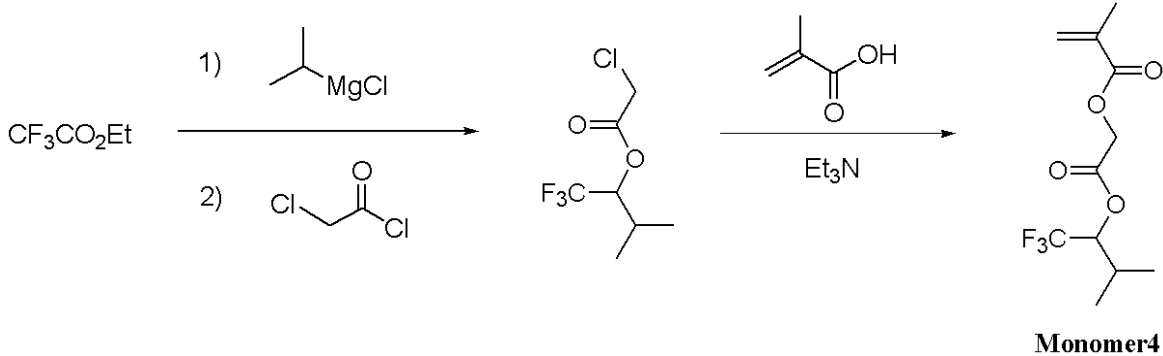
IR(薄膜): ν = 2967, 1785, 1731, 1639, 1456, 1423, 1405, 1378, 1324, 1301, 1172, 1149, 1074, 948 cm^{-1} 50

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in DMSO- d_6): = 1.90 (3H, s), 4.88 (2H, t), 4.89 (2H, s), 5.79 (1H, m), 6.11 (1H, m), 7.05 (1H, ddd) ppm

【0142】

[モノマー合成例4] Monomer4の合成

【化39】



【0143】

[モノマー合成例4-1] クロロ酢酸1,1,1-トリフルオロ-3-メチルブタン-2-イルの合成

1 mol/L イソプロピルマグネシウムクロリド-テトラヒドロフラン溶液 1.1 L をフラスコに収め、20 以下にてトリフルオロ酢酸エチル 142 g を滴下した。室温で2時間攪拌した後、40 以下にてクロロ酢酸クロリド 282 g を滴下した。室温で2時間攪拌した後、10%塩酸 950 g を加えて反応を停止した。通常の後処理操作を行った後、減圧蒸留を行い、目的物 195 g を得た(収率 89%)。

沸点: 112 - 113 / 16 kPa

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in DMSO- d_6): = 0.95 (3H, d), 0.97 (3H, d), 2.15 (1H, sept), 4.61 (2H, q), 5.33 (1H, dquin) ppm

【0144】

[モノマー合成例4-2] メタクリル酸(1,1,1-トリフルオロ-3-メチルブタン-2-イルオキシカルボニル)メチル(Monomer4)の合成

メタクリル酸 112 g、[4-1]で得たクロロ酢酸エステル 219 g、ヨウ化ナトリウム 4.5 g 及びジメチルホルムアミド 300 g の混合物にトリエチルアミン 127 g 及びジメチルホルムアミド 100 g の混合物を、25 以下にて滴下した。そのままの温度で8時間攪拌した。10%塩酸 300 g を30 以下で加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、目的物 236 g を得た(収率 88%)。

沸点: 83 ~ 84 / 465 Pa

IR (薄膜): = 2977, 2888, 1783, 1733, 1639, 1471, 1423, 1388, 1322, 1284, 1272, 1249, 1201, 1147, 1091, 1066, 1020 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in DMSO- d_6): = 0.92 (3H, d), 0.96 (3H, d), 1.90 (3H, s), 2.13 (1H, sept), 4.93 (2H, q), 5.33 (1H, dquin), 5.79 (1H, m), 6.12 (1H, m) ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz in DMSO- d_6 トリフルオロ酢酸標準): = -73.5 (3F, d) ppm

【0145】

[モノマー合成例5] Monomer5の合成

イソプロピルマグネシウムクロリド-テトラヒドロフラン溶液の替わりにシクロヘキシルマグネシウムクロリド-テトラヒドロフラン溶液を使用した以外は[モノマー合成例4

10

20

30

40

50

- 1] ~ [モノマー合成例 4 - 2] と同様な方法でメタクリル酸 (1 - トリフルオロメチル - 1 - シクロヘキシルメトキシカルボニル) メチルを得た (二工程収率 77%) 。

沸点 : 79 ~ 80 / 22 Pa

IR (薄膜) : = 2933 , 2858 , 1781 , 1733 , 1639 , 1454 , 1421 , 1388 , 1322 , 1284 , 1240 , 1203 , 1172 , 1145 , 1105 , 943 cm^{-1}

^1H - NMR (600 MHz in DMSO - d_6) : = 1.05 - 1.30 (5H , m) , 1.56 - 1.74 (5H , m) , 1.78 - 1.85 (1H , m) , 1.90 (3H , s) , 4.92 (2H , q) , 5.30 (1H , quin) , 5.79 (1H , m) , 6.12 (1H , m) ppm

^{19}F - NMR (565 MHz in DMSO - d_6 トリフルオロ酢酸標準) : = - 73.0 (3F , d) ppm

【 0146 】

[モノマー合成例 6] Monomer 6 の合成

トリフルオロ酢酸エチルの代わりにヘプタフルオロプロピオン酸エチルを使用した以外は [モノマー合成例 4 - 1] ~ [モノマー合成例 4 - 2] と同様な方法でメタクリル酸 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 6 - ヘプタフルオロ - 2 - メチルヘキサン - 3 - イルオキシカルボニル) メチルを得た (二工程収率 79%) 。

沸点 : 57 ~ 58 / 25 Pa

IR (薄膜) : = 2977 , 2890 , 1785 , 1733 , 1639 , 1471 , 1456 , 1423 , 1388 , 1349 , 1322 , 1299 , 1228 , 1201 , 1147 , 1116 , 1095 , 1068 cm^{-1}

^1H - NMR (600 MHz in DMSO - d_6) : = 0.95 (3H , t) , 1.90 (3H , m) , 2.25 - 2.33 (1H , m) , 4.92 (2H , q) , 5.52 (1H , dt) , 5.79 (1H , m) , 6.12 (1H , m) ppm

^{19}F - NMR (565 MHz in DMSO - d_6 トリフルオロ酢酸標準) : = - 127.40 (2F , dq) , - 122.10 (1F , d) , - 118.20 (1F , d) , - 81.37 (3F , t) ppm

【 0147 】

[ポリマー合成例]

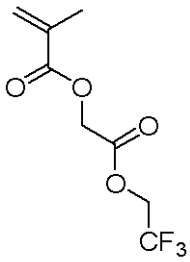
下記にポリマー合成例で使用した重合性単量体 (Monomer 1 ~ 13) の構造式を示す。

10

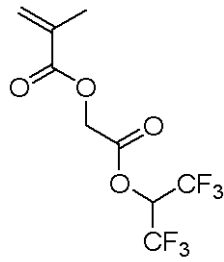
20

30

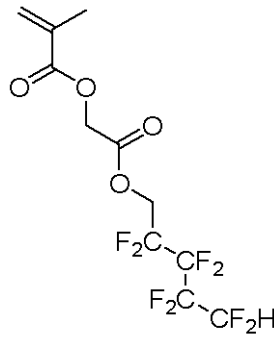
【化 4 0】



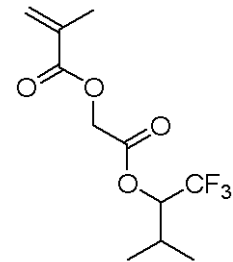
Monomer1



Monomer2

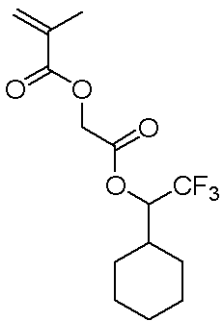


Monomer3

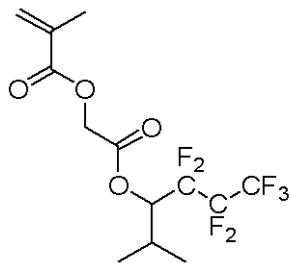


Monomer4

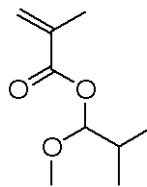
10



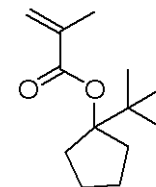
Monomer5



Monomer6

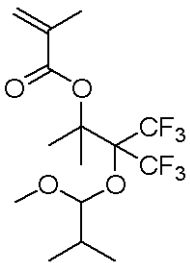


Monomer7

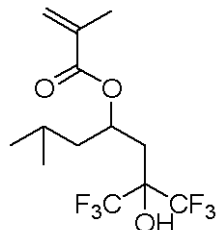


Monomer8

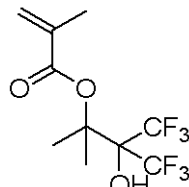
20



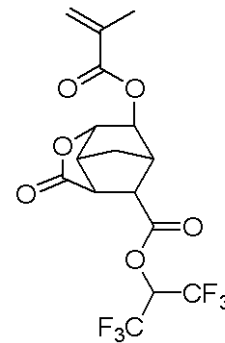
Monomer9



Monomer10

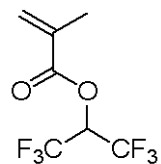


Monomer11



Monomer12

30



Monomer13

40

【 0 1 4 8】

[ポリマー合成例 1] Monomer 1 及び Monomer 7 の共重合 (5 0 / 5 0) (Polymer 1)

窒素雰囲気下のフラスコに 5 6 . 8 3 g の Monomer 1 、 4 3 . 3 6 g の Monomer 7 、 5 . 7 8 g の 2 , 2 ' - アゾビス (イソ酪酸) ジメチル、 1 0 0 . 0 g のメチルエチルケトンを投入して単量体溶液を調製し、溶液温度を 2 0 ~ 2 5 とした。窒素雰囲気下の別のフラスコに 5 0 . 0 g のメチルエチルケトン投入し、攪拌しながら 8 0 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 8 0 に保ったまま 2 時間攪拌を続け、熟成終了後に室温まで冷却した。エバポレーターを用いて得られた重合液の溶媒を蒸発させ、得られた白色固体を 5 0 で 2 0 時間真空乾

50

燥させることにより目的の高分子化合物 (Polymer 1) 98.3gを得た。樹脂の組成を¹H-NMRで分析した結果、共重合体中の Monomer 1 と Monomer 2 の組成比は 51 / 49 モル%であった。また、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 9,700、分散度 (Mw / Mn) は 1.4 であった。

【 0149 】

[ポリマー合成例 2 ~ 14]

表 1 及び 2 に示す組成で上述の重合性単量体 (Monomer 1 ~ 12) を仕込み、 Polymer 1 の合成と同様の処方を用いて Polymer 2 ~ 17 の合成を行った。なお、下記表内に記載の組成の数値は仕込み比、下記式の繰り返し単位の横に記載の数値は¹H-NMR分析結果による組成比を示す。

10

【 0150 】

【表 1】

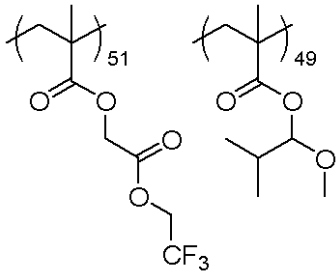
組成 (モル%)	Monomer1	Monomer2	Monomer3	Monomer4	Monomer5	Monomer6	Monomer7	Monomer8	収率 (%)	重量平均 分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer1	50						50		98.3	9,700	1.4
Polymer2		50					50		98.0	9,600	1.4
Polymer3			50				50		97.3	9,800	1.4
Polymer4				50			50		98.1	9,300	1.4
Polymer5					50		50		97.3	9,400	1.4
Polymer6						50	50		98.5	9,800	1.4
Polymer7		50						50	98.2	9,200	1.4
Polymer8			50					50	97.3	9,100	1.4

20

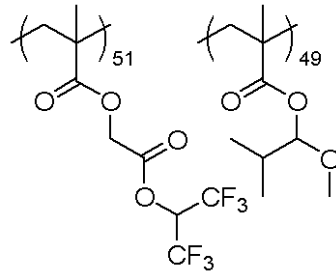
【 0151 】

30

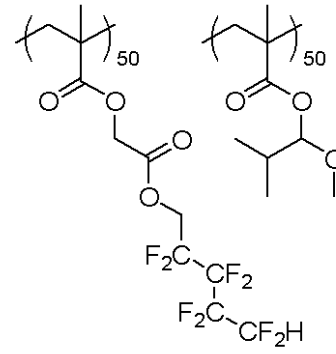
【化 4 1】



Polymer1

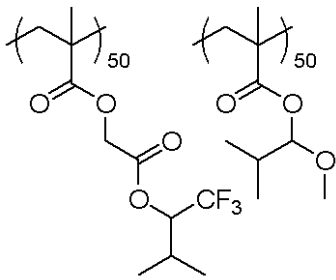


Polymer2

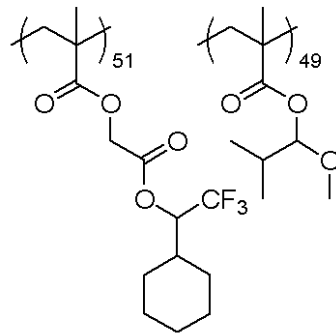


Polymer3

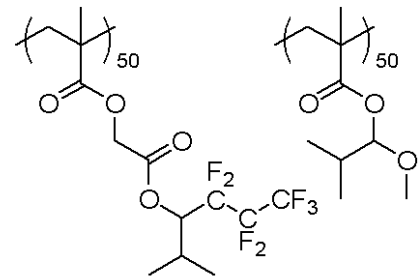
10



Polymer4

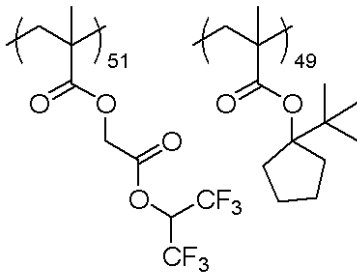


Polymer5

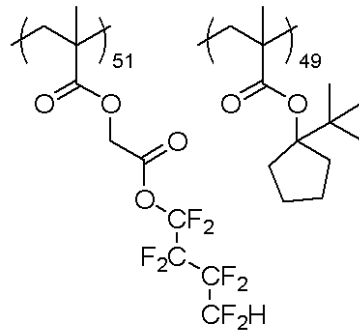


Polymer6

20



Polymer7



Polymer8

30

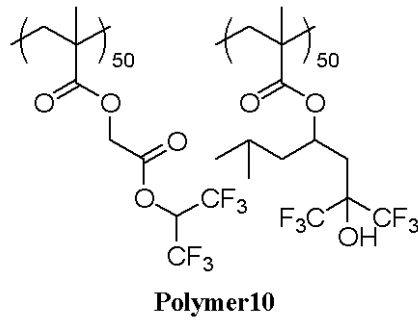
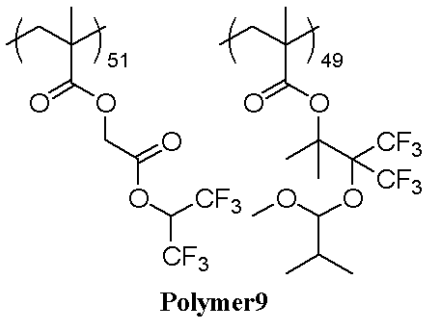
【 0 1 5 2 】

【表 2】

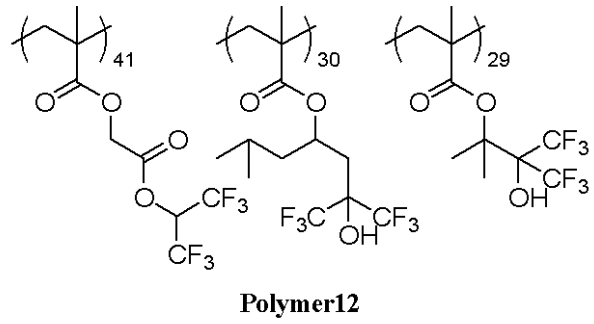
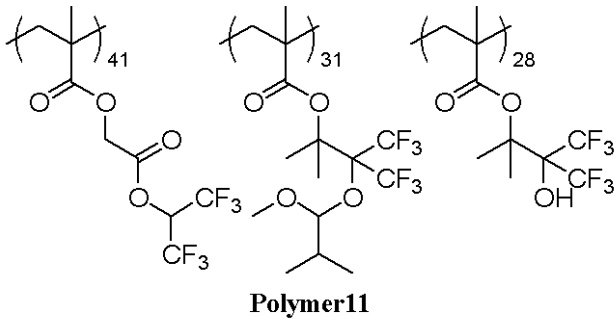
組成 (モル%)	Monomer2	Monomer7	Monomer9	Monomer10	Monomer11	Monomer12	収率 (%)	重量平均 分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
Polymer9	50		50				97.3	9,800	1.4
Polymer10	50			50			98.5	9,700	1.4
Polymer11	40		30		30		97.0	9,600	1.4
Polymer12	40			30	30		98.7	9,500	1.4
Polymer13	40		30			30	98.0	9,500	1.4
Polymer14	40			30		30	97.3	9,600	1.4
Polymer15	20	30			10	40	86.2	9,500	1.4
Polymer16	30	30			10	30	84.9	9,600	1.4
Polymer17	40	30			10	20	82.2	9,200	1.4

【 0 1 5 3 】

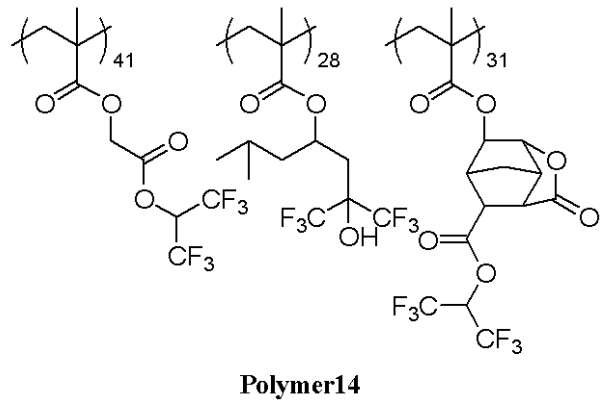
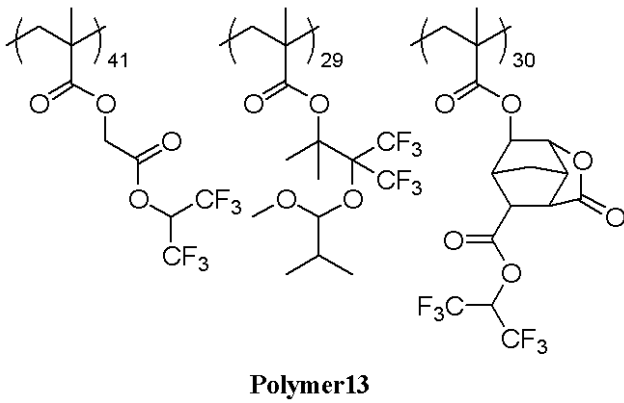
【化 4 2】



10



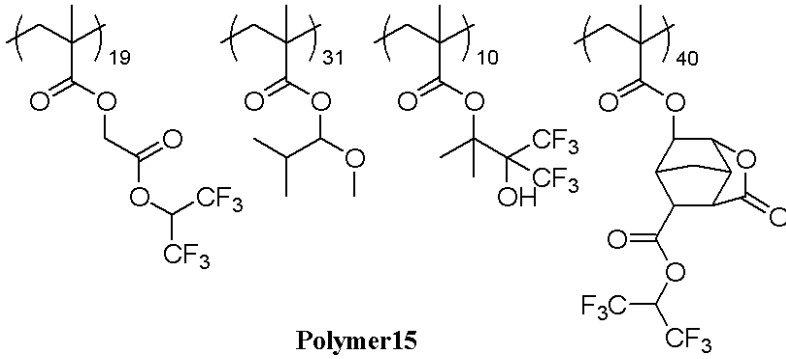
20



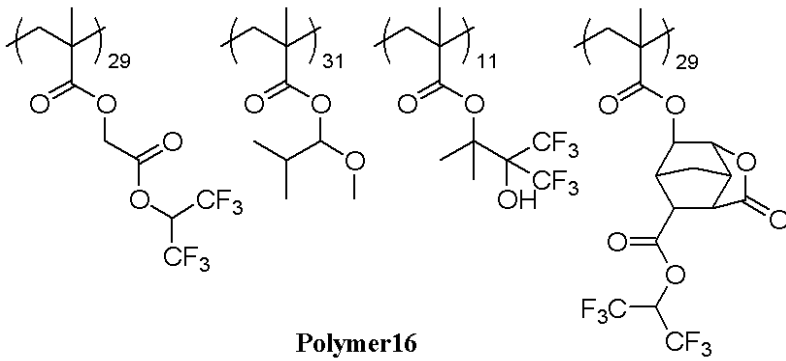
30

【 0 1 5 4 】

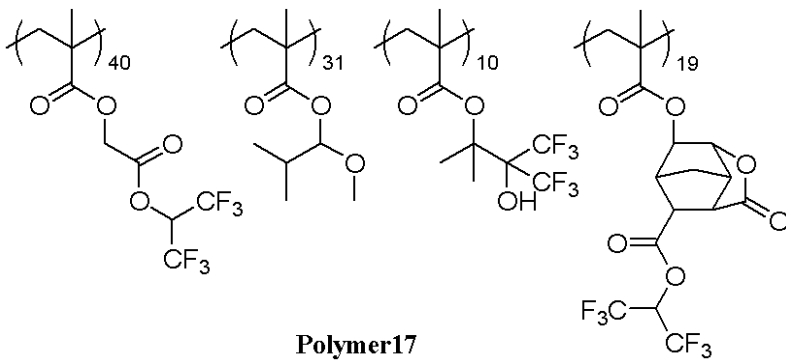
【化 4 3】



10



20



30

【 0 1 5 5 】

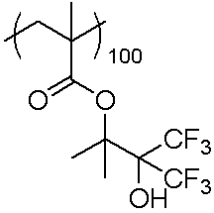
[比較ポリマー合成例 1] Monomer 11 のホモポリマー合成 (比較 Polymer 1)

窒素雰囲気下のフラスコに 100.0 g の Monomer 11、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。

40

【 0 1 5 6 】

【化44】



【0157】

[比較ポリマー合成例2] Monomer 9及びMonomer 10の共重合(50/50)(比較Polymer 2)

10

窒素雰囲気下のフラスコに53.06gのMonomer 9、46.94gのMonomer 10、3.21gの2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、100.0gのメチルエチルケトン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

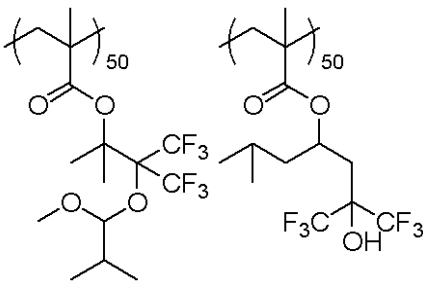
雰囲気下の別のフラスコに50.0gのメチルエチルケトンを投入し、攪拌しながら80まで加熱した後、上記単量体溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度

を80に保ったまま2時間攪拌を続け、熟成終了後に室温まで冷却した。エバポレーターを用いて得られた重合液の溶媒を蒸発させ、得られた白色固体を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 2)98.3gを得た。

20

【0158】

【化45】



30

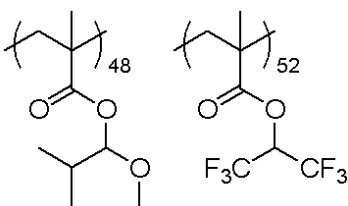
【0159】

[比較ポリマー合成例3] Monomer 7及びMonomer 13の共重合(50/50)(比較Polymer 3)

比較Polymer 2の合成と同様の処方を用いて比較Polymer 3の合成を行った。得られたポリマーの収率は98.5%、共重合体中のMonomer 7とMonomer 13の組成比は48/52モル%、重量平均分子量(Mw)は9,400、分散度(Mw/Mn)は1.4であった。

【0160】

【化46】



【0161】

[レジスト評価実施例]

下記Resist Polymerを5g、上記Polymer 1~17及び比較Po

50

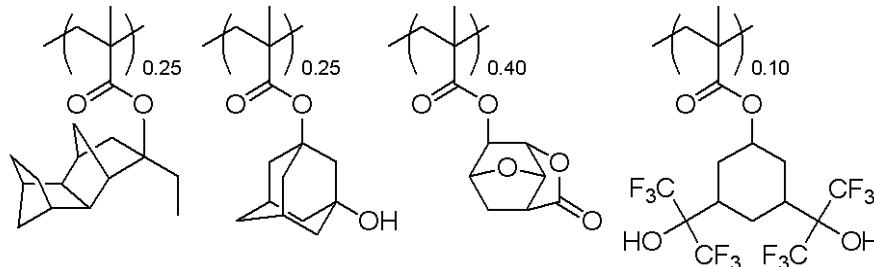
lymer 1 ~ 3 を 0.25 g、PAG1 を 0.25 g、Quencher 1 を 0.05 g、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを 0.10 g 用い、これらを 75 g のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解させ、0.2 μm サイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。また、比較例として、上記 Polymer 1 ~ 17、比較 Polymer 1 ~ 3 を添加しないレジスト溶液も調製した。

【0162】

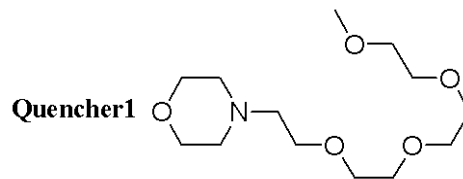
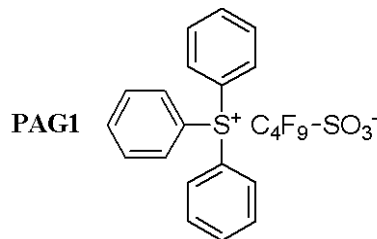
【化47】

Resist Polymer

Mw = 7,600
Mw/Mn = 1.8



10



20

【0163】

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

【0164】

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 μL 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 3 に示す。

30

【0165】

表 3 において転落角が低いほどレジスト膜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。

【0166】

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 50 mJ / 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 10 cm の真円状のテフロン (登録商標) リングを置き、その中に 10 ml 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 3 に示す。

40

【0167】

表 3 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。

【0168】

50

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・エクスポジチャー・ベーク（PEB）を行い、2.38質量%のTMAH水溶液で60秒間現像を行った。得られたウエハーを分割し、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3に示す。

【0169】

表3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。

【0170】

【表3】

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	現像後 水接触角 (°)
Polymer1	14	70	6	31	矩形形状	46
Polymer2	13	73	7	32	矩形形状	46
Polymer3	12	75	7	32	矩形形状	47
Polymer4	13	73	7	31	矩形形状	46
Polymer5	14	73	6	32	矩形形状	47
Polymer6	12	75	6	31	矩形形状	48
Polymer7	15	70	7	31	矩形形状	46
Polymer8	15	71	7	32	矩形形状	47
Polymer9	8	79	7	31	矩形形状	44
Polymer10	8	80	6	31	矩形形状	44
Polymer11	9	77	7	31	矩形形状	42
Polymer12	9	77	6	31	矩形形状	42
Polymer13	9	77	7	31	矩形形状	41
Polymer14	9	77	6	31	矩形形状	41
Polymer15	9	75	7	32	矩形形状	40
Polymer16	8	73	7	32	矩形形状	40
Polymer17	8	71	7	31	矩形形状	40
比較Polymer1	21	60	5	31	矩形形状	73
比較Polymer2	6	91	7	34	矩形形状	78
比較Polymer3	7	89	7	33	矩形形状	80
添加なし	28	40	60	31	T-トップ	75

【0171】

次に、上記パターンニング実験で用いたレジスト溶液を0.02μmサイズの高密度ポリエチレンフィルターで精密濾過した。8インチのSi基板の上に作製した反射防止膜ARC-29A（日産化学工業（株）製、膜厚：87nm）の上にレジスト溶液を塗布し、120で60秒間ベークして膜厚150nmのレジスト膜を作製した。ArFスキャナーS307E（（株）ニコン製、NA：0.85、0.93、Crマスク）でウエハー全面を20mm角の面積でオープンフレームの露光部と未露光部を交互に露光するチェッカーフラッグ露光を行った後、ポスト・エクスポジチャー・ベーク（PEB）を行い、2.38質量% TMAH現像液で60秒間現像を行った。チェッカーフラッグ未露光部分のプロップ欠陥数を欠陥検査装置WinWin-50-1200（（株）東京精密製）を用いてピクセルサイズ0.125μmで計測した。その結果を表4に示す。

【 0 1 7 2 】

【 表 4 】

添加ポリマー	欠陥個数(個)
Polymer2	10
比較Polymer2	10,000以上
比較Polymer3	10,000以上
添加なし	10,000以上

【 0 1 7 3 】

10

表4の結果から、本発明の高分子化合物を配合しないレジスト溶液では液浸露光後に現像欠陥が多数観察されることがわかった。この欠陥は比較Polymer2や比較Polymer3を添加しても改善できなかったが、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欠陥が抑制できることがわかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 32/08	(2006.01)	C 0 8 F 32/08	
C 0 8 F 20/54	(2006.01)	C 0 8 F 20/54	
C 0 8 F 14/26	(2006.01)	C 0 8 F 14/26	
C 0 8 F 34/02	(2006.01)	C 0 8 F 34/02	
C 0 8 F 20/26	(2006.01)	C 0 8 F 20/26	

- (72)発明者 畠山 潤
新潟県上越市頸城区西福島 2 8 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 2 8 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 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H096 AA25 BA11 DA10 EA05

2H125 AF17P AF36P AH05 AH11 AH14 AH19 AH25 AH29 AJ14X AJ64X
AJ65X AJ69X AN11P AN31P AN39P AN50P AN88P CA12 CB09 CC03
CC15 FA03
4J100 AC26Q AL08P AL26Q AM17Q AR09Q AR32Q BA02P BA03P BA04P BA11P
BA15P BA15Q BA16Q BA56Q BB07P BB07Q BB12P BB12Q BB13P BB13Q
BB18P BB18Q BC02P BC02Q BC03P BC03Q BC04P BC04Q BC53P CA01
CA04 JA38