

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154593号
(P4154593)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 230/08	(2006.01)	CO8F 230/08
CO8F 220/28	(2006.01)	CO8F 220/28
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039 601
GO3F 7/075	(2006.01)	GO3F 7/075 511
HO1L 21/027	(2006.01)	HO1L 21/30 502R

請求項の数 8 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2003-124633 (P2003-124633)
 (22) 出願日 平成15年4月30日(2003.4.30)
 (65) 公開番号 特開2004-27210 (P2004-27210A)
 (43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)
 審査請求日 平成17年2月23日(2005.2.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-130326 (P2002-130326)
 (32) 優先日 平成14年5月2日(2002.5.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

最終頁に続く

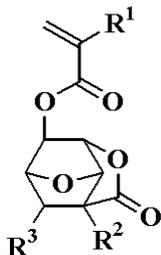
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Log P又はcLog Pの値が0.6以下の範囲である下記一般式(1)で示される極性モノマーと、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を与える珪素を含有するモノマーとの共重合による高分子化合物をベース樹脂として配合してなることを特徴とするレジスト材料。

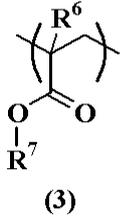
【化1】



(1)

(式中、R¹は、同一又は異種の水素原子、メチル基又はシアノ基である。R²は水素原子、メチル基又はシアノ基、R³は水素原子又はエステル基である。)

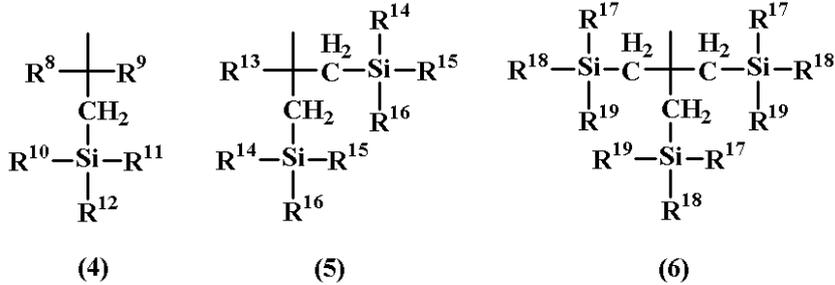
【化 2】



【式中、 R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 は下記一般式(4)~(9)から選ばれる珪素含有基である。

10

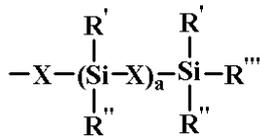
【化 3】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^8 と R^9 は結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~8の脂肪族炭素環を形成してもよい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基、又は下記式

20

【化 4】

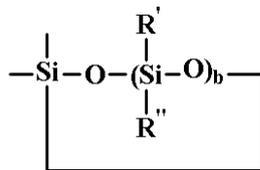


(Xは単結合、酸素原子又は炭素数1~6のアルキレン基、aは1~10の整数であり、 R' 、 R'' 、 R''' は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はトリアルキルシリル基である。)

30

で示される基である。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち2個、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のうち2個、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} のうち2個は、結合してこれらが結合するケイ素原子と共に下記式

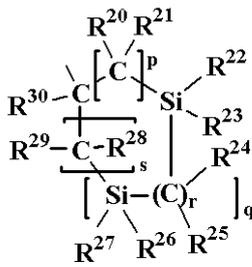
【化 5】



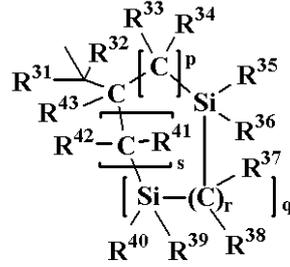
(bは2~9の整数、 R' 、 R'' は上記の通り)で示される環を形成してもよい。)

40

【化 6】



(7)

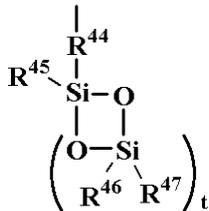


(8)

(式中、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 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、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 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、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{40} は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化した炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、 R^{43} はメチル基又はエチル基、 p 、 q 、 r 、 s は 0 ~ 10 の整数、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。)

10

【化 7】



(9)

(式中、 R^{44} は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、 $2 \leq t \leq 10$ の整数である。)]

20

【請求項 2】

珪素を含有するモノマーと、 Log P 又は cLog P の値が 0 . 6 以下の範囲である極性モノマーに加えてヒドロキシステレンを共重合した高分子化合物をベース樹脂として配合した請求項 1 記載のレジスト材料。

30

【請求項 3】

(1) 請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物、
 (2) 酸発生剤、
 (3) 有機溶剤
 を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 4】

(1) 請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物、
 (2) 酸発生剤、
 (3) 有機溶剤、
 (4) 溶解阻止剤
 を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

40

【請求項 5】

更に、塩基性化合物を添加してなる請求項 3 又は 4 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】

(1) 請求項 1 乃至 5 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 300 nm 以下の高エネルギー線

50

もしくは電子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
 を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】

請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項8】

請求項6において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料、特に遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂レーザー光(157nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適な化学増幅ポジ型レジスト材料等のレジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.25μmルール以降のデバイス量産に大きく寄与した。この時、レジスト材料の高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特許文献1:特公平2-27660号公報、特許文献2:特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有し、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

20

【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、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、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザー(193nm)への波長の短波長化は、0.13μm以下のデザインルールの微細化が期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm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。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特許文献3:特開平9-73173号公報、特許文献4:特開平10-10739号公報、特許文献5:特開平9-230595号公報、特許文献6:国際公開第97/33198号パンフレット)。更に、0.10μm以下の微細化が期待できるF₂レーザー(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、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持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の吸収が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素間2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(非特許文献1:International Work Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され(非特許文献2:J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用のベースポリマーとして多くのフッ素含有ポリマーが提案された(非特許文

30

40

50

献3：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4 (2000) p 657 - 664 and Vol. 13 No. 4 (2000) p 451 - 458) が、KrFエキシマレーザー露光におけるポリヒドロキシシレン及びその誘導体、ArF露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

【0004】

一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

10

【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrFエキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特許文献7：特開平6-118651号公報、非特許文献4：SPIE Vol. 1925 (1993) p 377等)。また、ArFエキシマレーザー用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている(特許文献8：特開平10-324748号公報、特許文献9：特開平11-302382号公報、非特許文献5：SPIE Vol. 3333 (1998) p 62)。更に、F₂レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている(特許文献10：特開2002-55456号公報)。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

20

【0006】

珪素が側鎖にペンダントされたレジスト用ベースポリマーとしては、珪素含有(メタ)アクリルエステルが提案されている(特許文献11：特開平9-110938号公報、非特許文献6：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p 435 - 446)。

30

【0007】

(メタ)アクリルエステル型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として挙げられる。また、(メタ)アクリルエステルのシロキサンペンダント型は、現像液をはじきやすく、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせてアルカリ溶解性を向上させた(メタ)アクリルエステルを含むポリマーの提案がなされている(非特許文献7：SPIE Vol. 3678 (1999) p 214、p 241、p 562)。このものは珪素-珪素結合があるため、200nm以下の波長では吸収があるが、248nmのKrFエキシマレーザー用としては十分高透明で、エッチング耐性に優れた珪素含有酸脱離基として用いられている。上記以外の珪素含有酸不安定基の検討も行われている(非特許文献8：SPIE Vol. 3678 (1999) p 420)。

40

【0008】

本発明者らも、珪素を導入した新規な酸不安定基を提案した(特許文献12：特開2001-278918号公報、特許文献13：特開2001-158808号公報)。このものは、酸脱離性に優れ、T-トッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもち、更に珪素原子間に炭素原子を存在させ、珪素-珪素結合がないため、ArFエキシマレーザーの波長においても十分高透明である特徴も併せ持つ。

【0009】

50

珪素含有レジスト材料の欠点として、ラインエッジラフネスが悪いという点と、基板上スカムが生じるという点が挙げられる。珪素含有基、特にアルキル置換シリル基の疎水性は非常に高く、アルカリ水による現像を阻害し、膨潤を引き起こす。その結果、ラインエッジラフネスが増大し、溶け残りが基板上あるいはレジストパターン上にスカムが発生すると考えられている。

【0010】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭63-27829号公報

10

【特許文献3】

特開平9-73173号公報

【特許文献4】

特開平10-10739号公報

【特許文献5】

特開平9-230595号公報

【特許文献6】

国際公開第97/33198号パンフレット

【特許文献7】

特開平6-118651号公報

20

【特許文献8】

特開平10-324748号公報

【特許文献9】

特開平11-302382号公報

【特許文献10】

特開2002-55456号公報

【特許文献11】

特開平9-110938号公報

【特許文献12】

特開2001-278918号公報

30

【特許文献13】

特開2001-158808号公報

【非特許文献1】

International Work Shop 157nm Lithography
MIT-LL Boston, MA May 5, 1999

【非特許文献2】

J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999

【非特許文献3】

J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13
No. 4 (2000) p 657-664 and Vol. 13 No. 4 (2000)
p 451-458

40

【非特許文献4】

SPIE Vol. 1925 (1993) p 377

【非特許文献5】

SPIE Vol. 3333 (1998) p 62

【非特許文献6】

J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9
No. 3 (1996) p 435-446

【非特許文献7】

50

SPIE Vol. 3678 (1999) p 214、p 241、p 562

【非特許文献8】

SPIE Vol. 3678 (1999) p 420

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、高い珪素含有率においてもラインエッジラフネスが小さく、残渣等の発生がない、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できる化学増幅ポジ型レジスト材料等のレジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【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行った結果、珪素を含有するモノマーと、 Log P 又は cLog P の値が0.6以下の範囲である極性モノマーを共重合することによって得られる高分子化合物をベース樹脂として用いることが有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

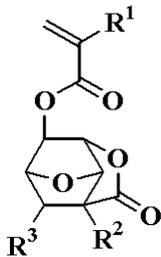
【0013】

即ち、本発明は、下記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：

Log P 又は cLog P の値が0.6以下の範囲である下記一般式(1)で示される極性モノマーと、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を与える珪素を含有するモノマーとの共重合による高分子化合物をベース樹脂として配合してなることを特徴とするレジスト材料。

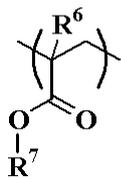
【化8】



(1)

(式中、 R^1 は、同一又は異種の水素原子、メチル基又はシアノ基である。 R^2 は水素原子、メチル基又はシアノ基、 R^3 は水素原子又はエステル基である。)

【化9】



(3)

[式中、 R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 は下記一般式(4)~(9)から選ばれる珪素含有基である。]

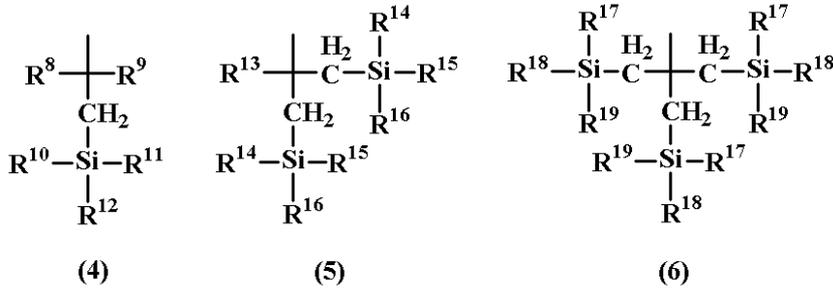
【化10】

10

20

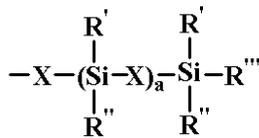
30

40



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^8 と R^9 は結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～8の脂肪族炭素環を形成してもよい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基、又は下記式

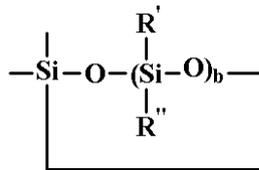
【化11】



(Xは単結合、酸素原子又は炭素数1～6のアルキレン基、aは1～10の整数であり、 R' 、 R'' 、 R''' は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はトリアルキルシリル基である。)

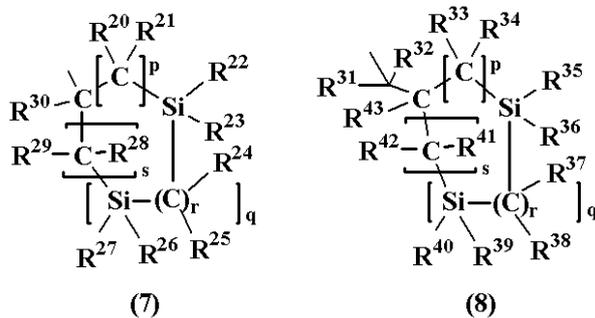
で示される基である。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち2個、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のうち2個、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} のうち2個は、結合してこれらが結合するケイ素原子と共に下記式

【化12】



(bは2～9の整数、 R' 、 R'' は上記の通り)で示される環を形成してもよい。)

【化13】



(式中、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 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、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 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、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{40} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{43} はメチル基又はエチル基、p、q、r、sは0～10の整数、 $1 \leq p+q+s \leq 20$ である。)

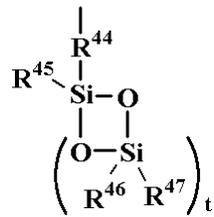
【化14】

10

20

30

40



(9)

(式中、 R^{44} は炭素数2～4のアルキレン基、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、 $2 \leq t \leq 10$ の整数である。)] 10

請求項2：

珪素を含有するモノマーと、 Log P 又は cLog P の値が0.6以下の範囲である極性モノマーに加えてヒドロキシステレンを共重合した高分子化合物をベース樹脂として配合した請求項1記載のレジスト材料。

請求項3：

(1) 請求項1又は2記載の高分子化合物、
 (2) 酸発生剤、
 (3) 有機溶剤
 を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。 20

請求項4：

(1) 請求項1又は2記載の高分子化合物、
 (2) 酸発生剤、
 (3) 有機溶剤、
 (4) 溶解阻止剤
 を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項5：

更に、塩基性化合物を添加してなる請求項3又は4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：

(1) 請求項1乃至5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300nm以下の高エネルギー線もしくは電子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
 を含むことを特徴とするパターン形成方法。 30

請求項7：

請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項8：

請求項6において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。 40

【0014】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料は、珪素を含有するモノマーと、 Log P 又は cLog P の値が0.6以下の範囲である極性モノマーと、更に必要によりヒドロキシステレン等のモノマーとを共重合してなる高分子化合物を配合してなるものである。

【0015】

ここで、上記極性モノマーにおける Log P 又は cLog P の値に関して、物質の溶解性パラメータとして、 n -オクタノール/水の分配係数; Log P が使われている。これは、オクタノールと水の最大溶解濃度の比である。 Log P が特に医薬にとって重要である 50

と最初に発表したのは、Pomona大学のHansch教授である。以降様々な物質のLog Pが測定されている。

【0016】

一方、化学構造式から置換基定数を用いてLog Pを計算するcLog PはHansch教授と共に研究していたDr. Leoによって開発され、Daylight社によって上市されている。cLog PはLog Pの値を計算によって簡便に予測する方法として用いられている。

【0017】

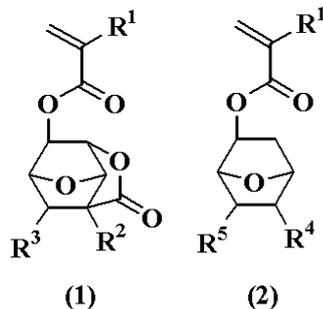
本発明において、その高分子化合物を構成する繰り返し単位の一つを、上記Log P又はcLog Pの値が0.6以下、好ましくは0.55以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.45以下のモノマーに由来する単位で構成する。この場合、Log P又はcLog Pの値が0.6を超えるものを使用すると、得られる高分子化合物の親水性が低く、本発明の目的を達成し得ない。なお、Log Pは0であってもよく、cLog Pは0又はマイナスの値であってもよい。

10

【0018】

ここで、上記極性モノマーとしては、特に下記一般式(1)又は(2)で示されるものが好適であるが、一般式(1)で示されるものが使用される。

【化15】



20

【0019】

一般式(1)又は(2)中、R¹は、同一又は異種の水素原子、メチル基又はシアノ基である。R²は水素原子、メチル基又はシアノ基、R³は水素原子又はエステル基であり、R⁴、R⁵は水素原子、エステル基又はラクトン環を含む基である。R⁴とR⁵は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、このときに部分構造としてエーテル、エステル、カーボネート又はカルボン酸無水物を含んでもよい。

30

【0020】

この場合、エステル基としては、メチルエステル、エチルエステルが挙げられ、ラクトン環を含む基としては、 γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトンが挙げられる。また、R⁴とR⁵とが結合して、これらが結合する炭素原子と共に環を形成する場合、R⁴とR⁵との合計の炭素数としては1~8、特に2~6であることが好ましく、このとき、この環には、エーテル(-O-)、エステル(-COO-)、カーボネート(-OC(=O)O-)、カルボン酸無水物(-(C=O)-O-(C=O)-)基を含んでもよい。

40

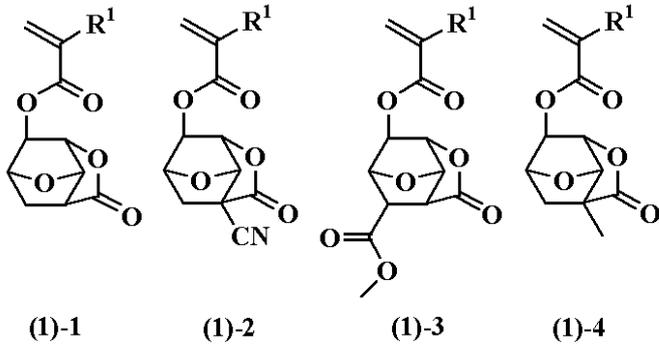
【0021】

一般式(1)又は(2)で示される親水性基として具体的には、下記のもものが例示される。

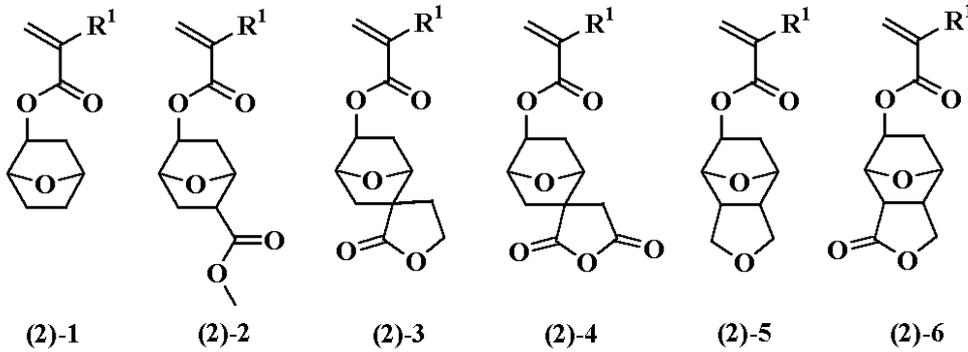
ここに挙げられるモノマーは、フランとのDiels-Alder反応によって生成した7-オキソノルボルナン骨格を含む化合物を原料とするのが特徴である。

【0022】

【化16】



10



20

【 0 0 2 3 】

7 - オキソノルボルナンは非常に高く、ノルボルナンとは大きな差がある。橋頭位に当たる7位は、立体的に歪みがかかり、酸素原子のローンペアが環の外側に向くために極性が高まり、親水性が高まると考えられる。

【 0 0 2 4 】

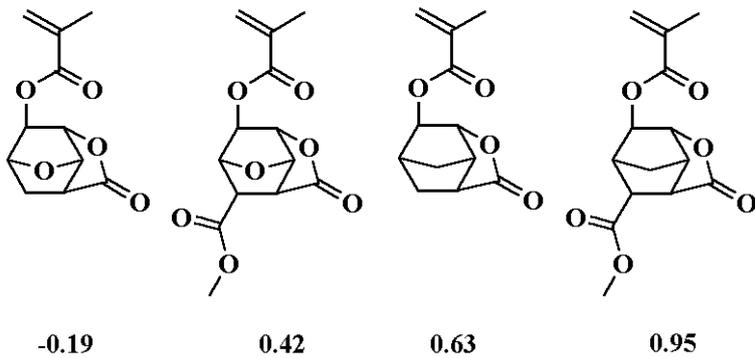
前記 Daylight 社製のソフトウェア pcmodel s を用いて計算した結果を下記に示す。

ここで、ソフトウェアのバージョンとしては 4 . 7 . 2 を用いた。

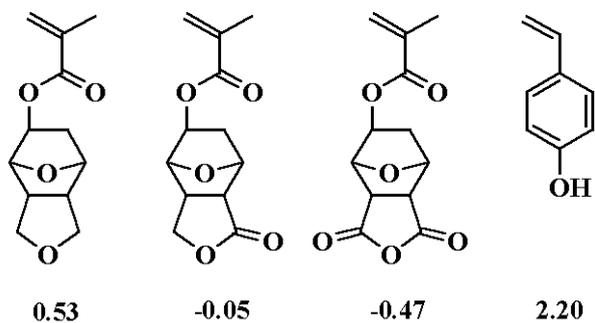
【 0 0 2 5 】

【 化 1 7 】

30



40



50

【 0 0 2 6 】

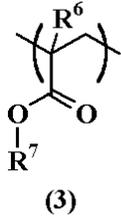
7 - オキソノルボルナン骨格を持つものは、他のものに比べて $c L o g P$ が非常に小さく、高い親水性が示されている。

即ち、本発明のレジスト材料における高分子化合物に共重合される極性モノマーの親水性基は、非常に親水性が高く、アルカリ水に対する溶解性が高く、膨潤を防ぐ効果が高いものである。

【 0 0 2 7 】

次に、珪素を含有するモノマーとしては、特に下記の繰り返し単位 (3) を与えるものが好ましい。

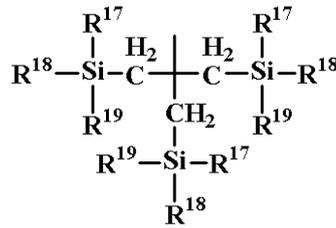
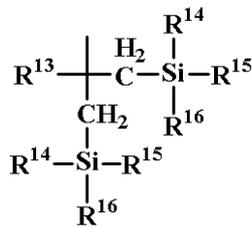
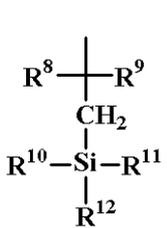
【 化 1 8 】



ここで、 R^6 は水素原子又はメチル基、 R^7 は珪素含有基である。珪素含有基としては、特に下記一般式 (4) ~ (9) から選ばれるものが好ましい。

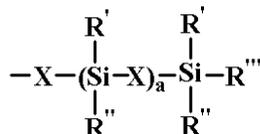
【 0 0 2 8 】

【 化 1 9 】



ここで、 R^8 、 R^9 、 R^{13} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 10、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^8 と R^9 は結合してこれらが結合する炭素原子と共にシクロペンタン環、シクロヘキサン環等の炭素数 3 ~ 8 の脂肪族炭素環を形成してもよい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は、炭素数 1 ~ 10、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10、特に炭素数 6 ~ 8 のアリール基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基、又は下記式

【 化 2 0 】



(X は単結合、酸素原子又は炭素数 1 ~ 6、特に炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、a は 1 ~ 10、特に 1 ~ 3 の整数であり、 R' 、 R'' 、 R''' は炭素数 1 ~ 10、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はトリアルキルシリル基である。)

で示される基である。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち 2 個、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のうち 2 個、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} のうち 2 個は、結合してこれらが結合するケイ素原子と共に下記式

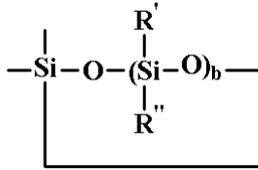
【 化 2 1 】

10

20

30

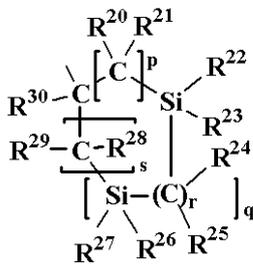
40



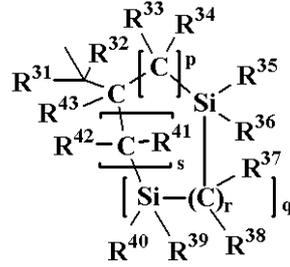
(b は 2 ~ 9、特に 2 ~ 4 の整数、R'、R'' は上記の通り)
 で示される環を形成してもよい。

【 0 0 2 9 】

【 化 2 2 】



(7)

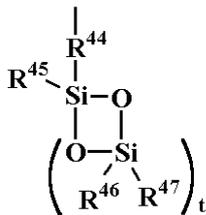


(8)

ここで、R³⁰、R³¹、R³²は炭素数 1 ~ 20、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、R²⁰、R²¹、R²⁴、R²⁵、R²⁸、R²⁹、R³³、R³⁴、R³⁷、R³⁸、R⁴¹、R⁴²は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、R²²、R²³、R²⁶、R²⁷、R³⁵、R³⁶、R³⁹、R⁴⁰は水素原子、炭素数 1 ~ 20、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化した炭素数 1 ~ 20、特に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、R⁴³はメチル基又はエチル基、p、q、r、s は 0 ~ 10、特に 0 ~ 6 の整数、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ 、特に $2 \leq p + q + s \leq 10$ である。

【 0 0 3 0 】

【 化 2 3 】



(9)

ここで、R⁴⁴は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷は炭素数 1 ~ 10、特に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、 $2 \leq t \leq 10$ の整数である。

【 0 0 3 1 】

この場合、上記の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシルなどを例示することができる。

【 0 0 3 2 】

フッ素化したアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置換したものが挙げられ、トリフルオロエチル、トリフルオロプロピル、トリフルオロブチル基などを例示することができる。

アリール基としては、フェニル、トリル、キシリルなどを例示することができる。

【 0 0 3 3 】

トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基としては、珪素原子に結合する各アルキ

10

20

30

40

50

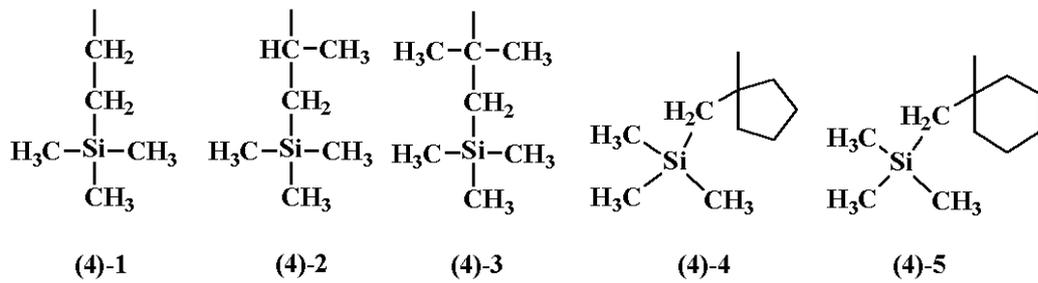
ル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であるものが例示され、各アルキル基の炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル - tert - ブチルシリル基等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

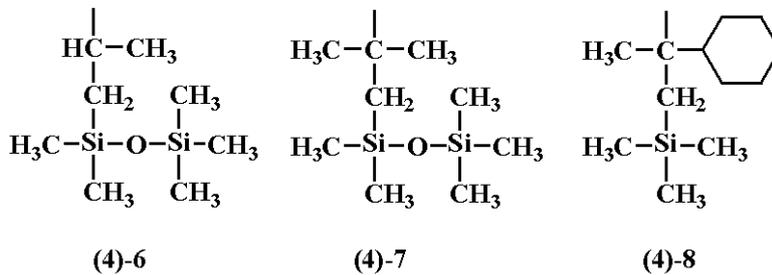
上記式において、一般式 (4)、(5)、(6) で示される珪素含有基は酸不安定基として作用する。一般式 (4)、(5)、(6) として具体的には、下記のものを示すことができる。

【 0 0 3 5 】

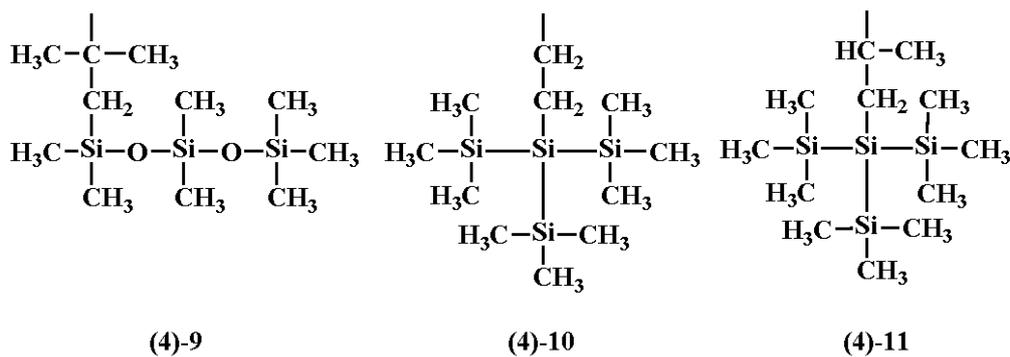
【 化 2 4 】



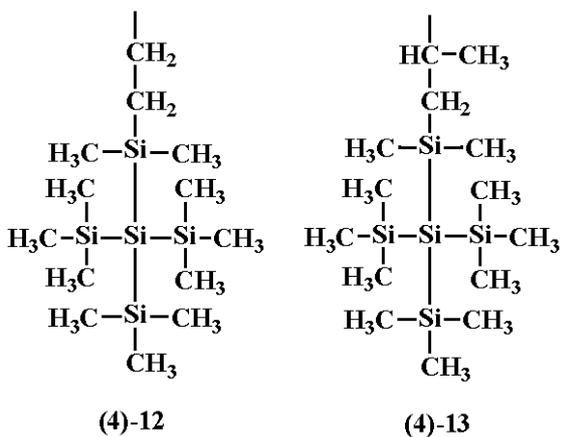
10



20



30

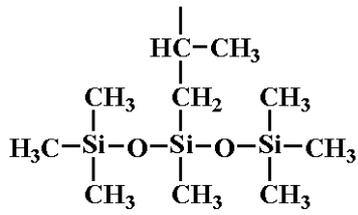


40

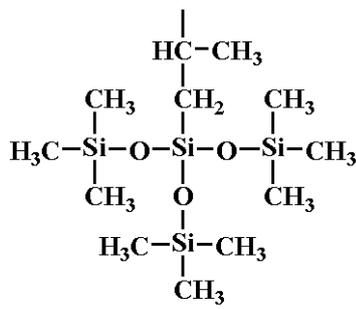
【 0 0 3 6 】

50

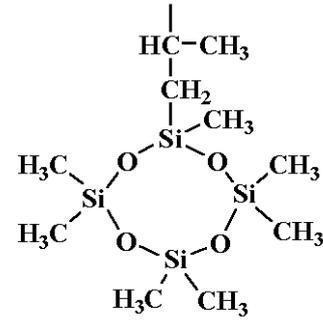
【化25】



(4)-14

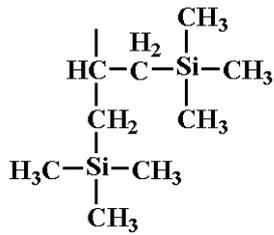


(4)-15

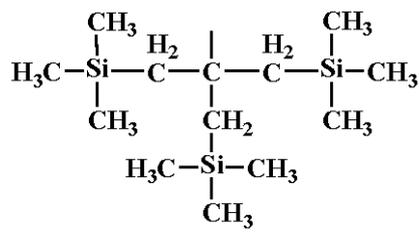


(4)-16

10



(5)-1



(6)-1

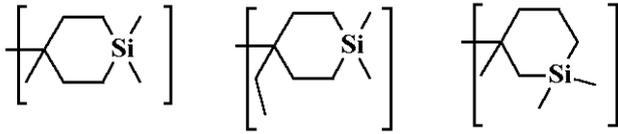
20

【0037】

また、一般式(7)又は(8)で表される環状の珪素含有酸不安定基は下記に例示される。

【0038】

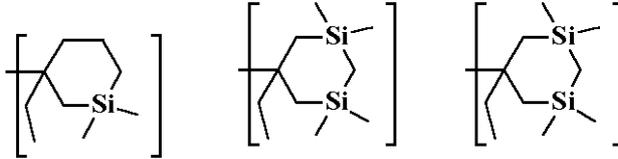
【化26】



(7-1)

(7-2)

(7-3)

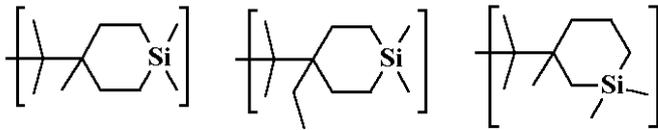


(7-4)

(7-5)

(7-6)

10

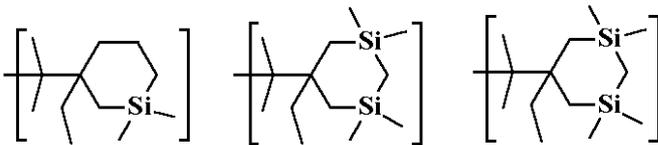


(8-1)

(8-2)

(8-3)

20



(8-4)

(8-5)

(8-6)

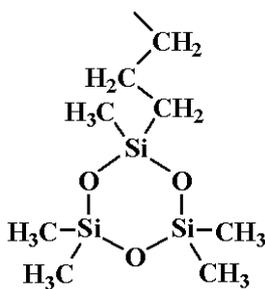
【 0 0 3 9 】

一般式(9)で示される珪素含有基は、下記(9)-1~(9)-3に例示することができる。

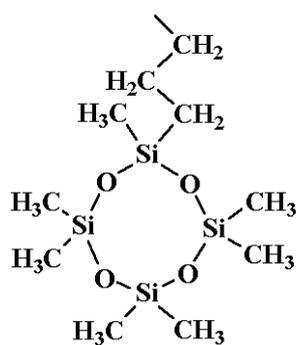
【 0 0 4 0 】

30

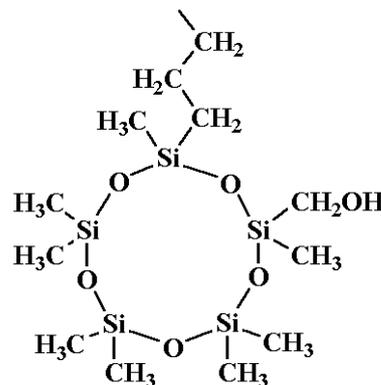
【 化 2 7 】



(9-1)



(9-2)



(9-3)

40

【 0 0 4 1 】

本発明のレジスト材料にベース樹脂として配合される高分子化合物は、上記珪素を含有するモノマー、Log P又はcLog Pの値が0.6以下の極性モノマー、更に好ましくはヒドロキシスチレンモノマーを共重合させることによって得ることができるが、これに加えて、酸不安定基を有するモノマー、特に(メタ)アクリル酸、あるいはヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を酸不安定基で置換したモノマーを更に共重合させることもできる。

50

【 0 0 4 2 】

ここで、酸不安定基としては種々選定されるが、下記一般式 (A - 1)、(A - 2)、(A - 3) で示すことができる

【 0 0 4 3 】

【 化 2 8 】



10



【 0 0 4 4 】

式 (A - 1) において、 R^{50} は炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (A - 3) で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert - ブチル基、tert - アミル基、1, 1 - ジエチルプロピル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - ブチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロヘキシル基、1 - ブチルシクロヘキシル基、1 - エチル - 2 - シクロペンテニル基、1 - エチル - 2 - シクロヘキセニル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル - tert - ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3 - オキソシクロヘキシル基、4 - メチル - 2 - オキソオキサソラン - 4 - イル基、5 - メチル - 2 - オキソオキサソラン - 5 - イル基等が挙げられる。a は 0 ~ 6 の整数である。

20

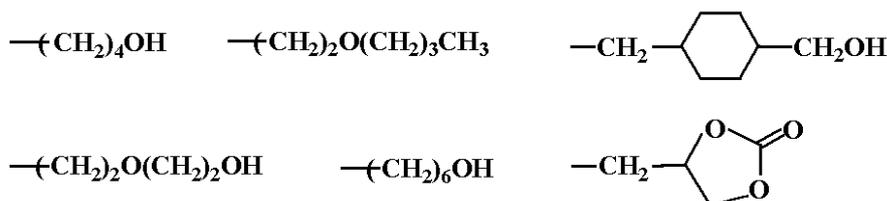
【 0 0 4 5 】

式 (A - 2) において、 R^{51} 、 R^{52} 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^{53} は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

30

【 0 0 4 6 】

【 化 2 9 】



40

【 0 0 4 7 】

R^{51} と R^{52} 、 R^{51} と R^{53} 、 R^{52} と R^{53} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 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。

50

【 0 0 4 8 】

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

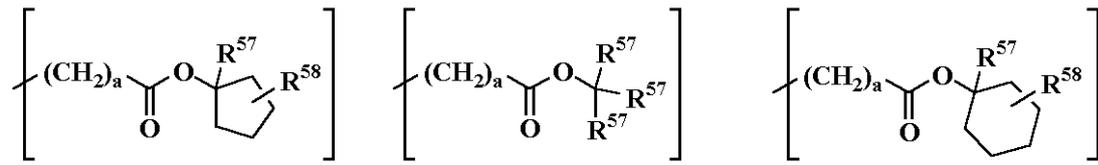
10

【 0 0 4 9 】

更に、下記式 (A - 1) - 1 ~ (A - 1) - 9 で示される置換基を挙げることもできる。

【 0 0 5 0 】

【 化 3 0 】

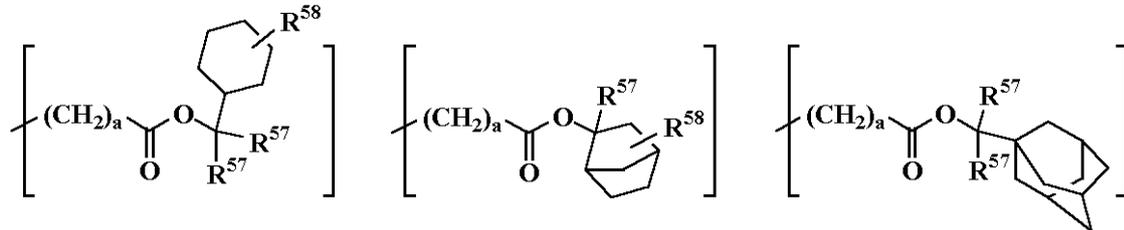


(A-1)-1

(A-1)-2

(A-1)-3

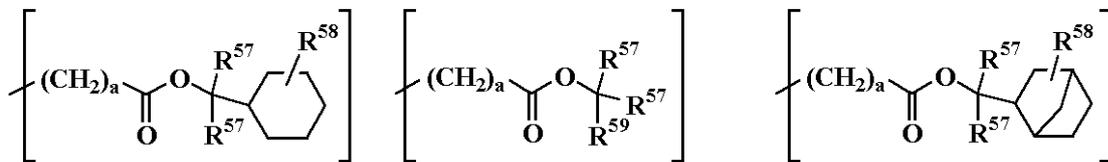
20



(A-1)-4

(A-1)-5

(A-1)-6



(A-1)-7

(A-1)-8

(A-1)-9

30

【 0 0 5 1 】

また、 R^{59} は互いに同一又は異種の炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

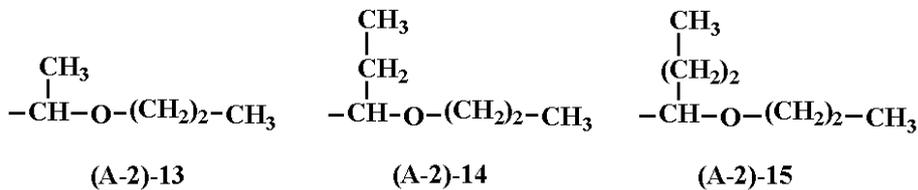
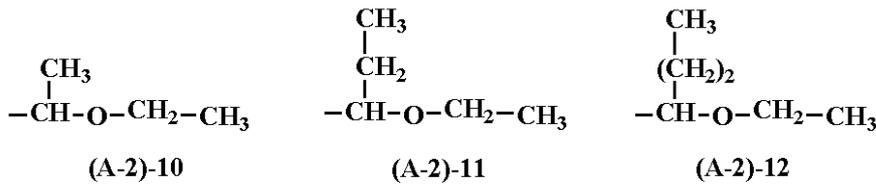
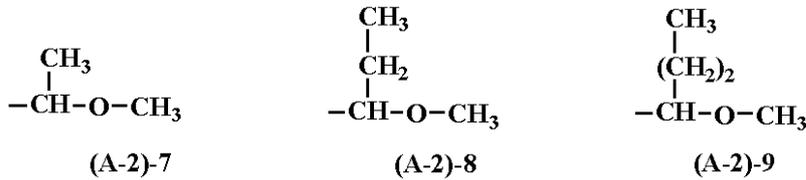
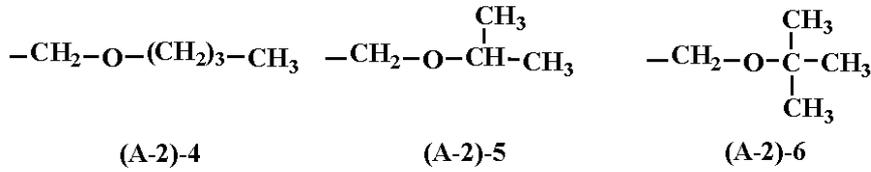
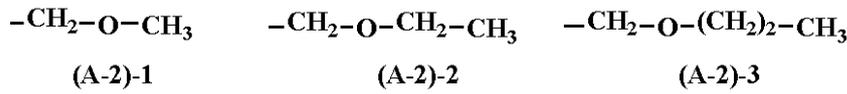
【 0 0 5 2 】

上記式 (A - 2) で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式 (A - 2) - 1 ~ (A - 2) - 23 のものを例示することができる。

40

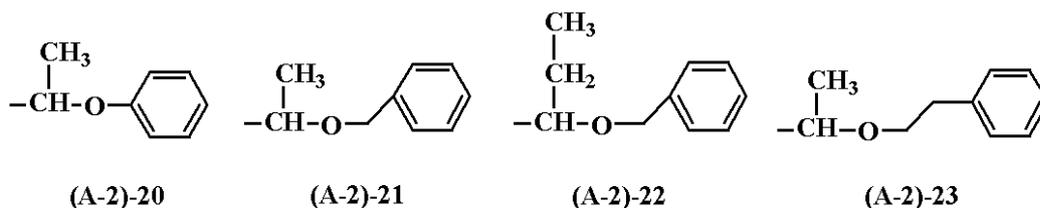
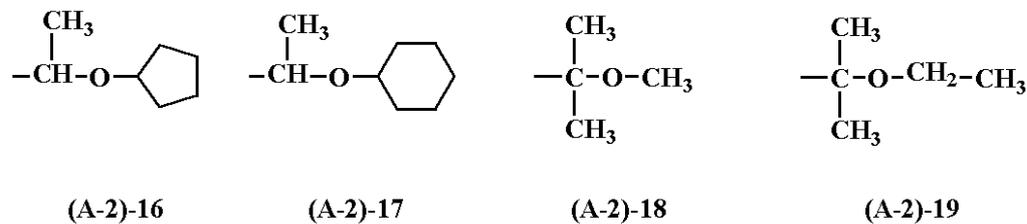
【 0 0 5 3 】

【 化 3 1 】



【 0 0 5 4 】

【 化 3 2 】



【 0 0 5 5 】

上記式 (A-2) で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

また、一般式 (A-2 a) あるいは (A-2 b) で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【 0 0 5 7 】

10

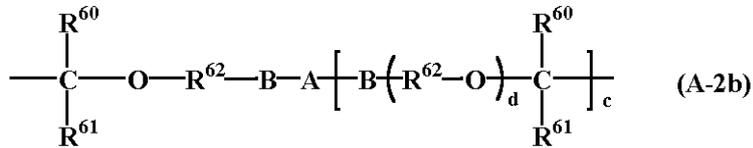
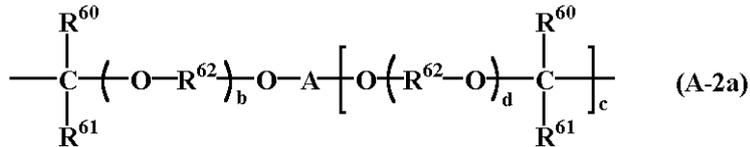
20

30

40

50

【化33】



10

【0058】

式中、 R^{60} 、 R^{61} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{60} と R^{61} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{60} 、 R^{61} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{62} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 d は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 c は1～7の整数である。Aは、 $(c+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは -CO-O-

20

【0059】

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

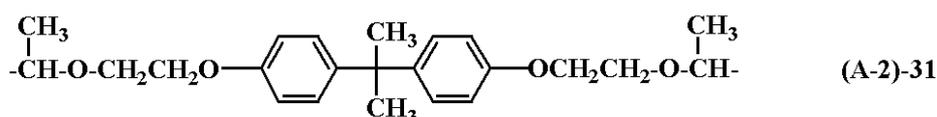
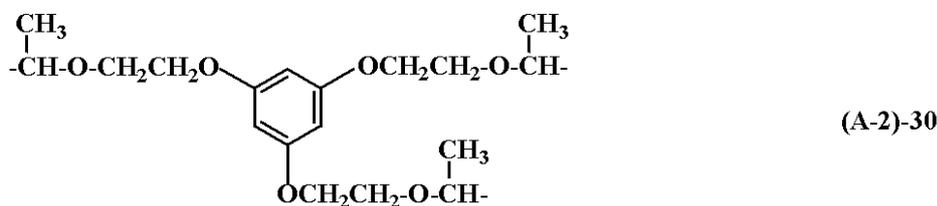
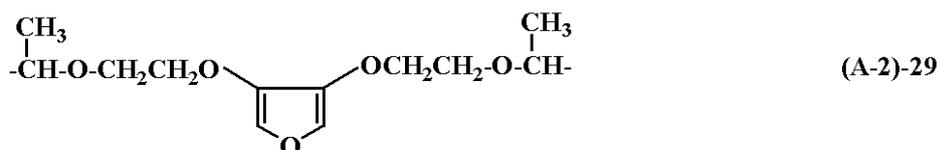
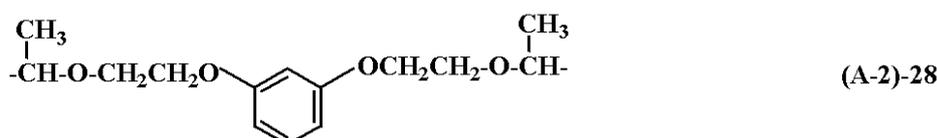
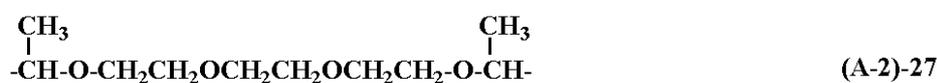
【0060】

一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-24～(A-2)-31のものが挙げられる。

30

【0061】

【化34】



【 0 0 6 2 】

次に、式 (A - 3) において R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶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、R⁵⁴とR⁵⁵、R⁵⁴とR⁵⁶、R⁵⁵とR⁵⁶とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

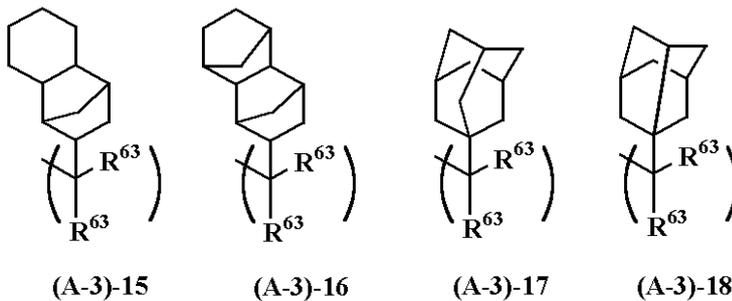
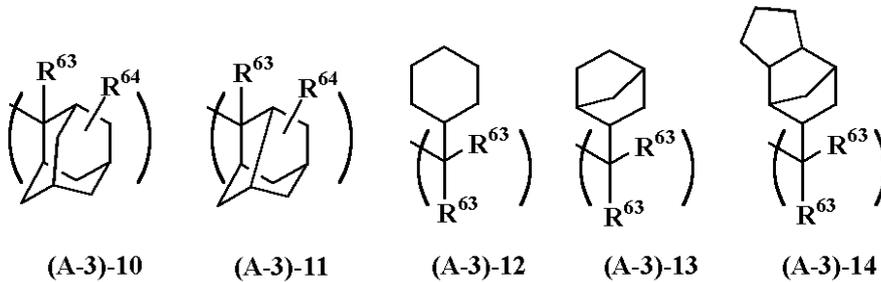
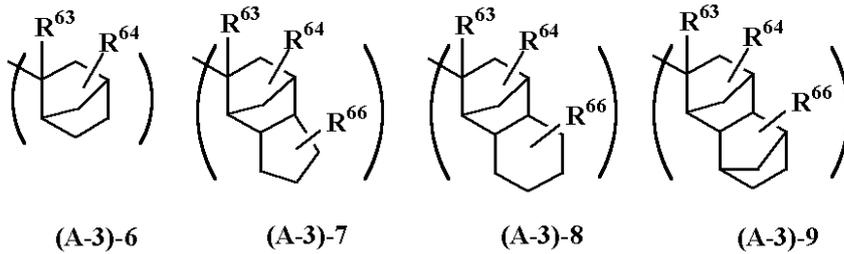
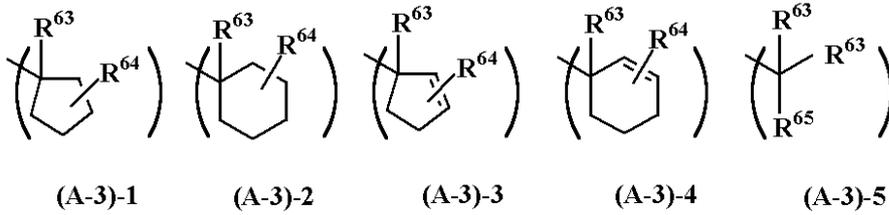
【 化 3 5 】

10

20

30

40



【 0 0 6 6 】

式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、 R^{63} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{64} 、 R^{66} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{65} は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。

【 0 0 6 7 】

更に下記式 (A-3)-19、(A-3)-20 に示すように、2 個以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{67} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式 (A-3)-19、(A-3)-20 中、 R^{63} は前述と同様、 R^{67} 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、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。b 1 は 1 ~ 3 の整数である。

【 0 0 6 8 】

【 化 3 6 】

10

20

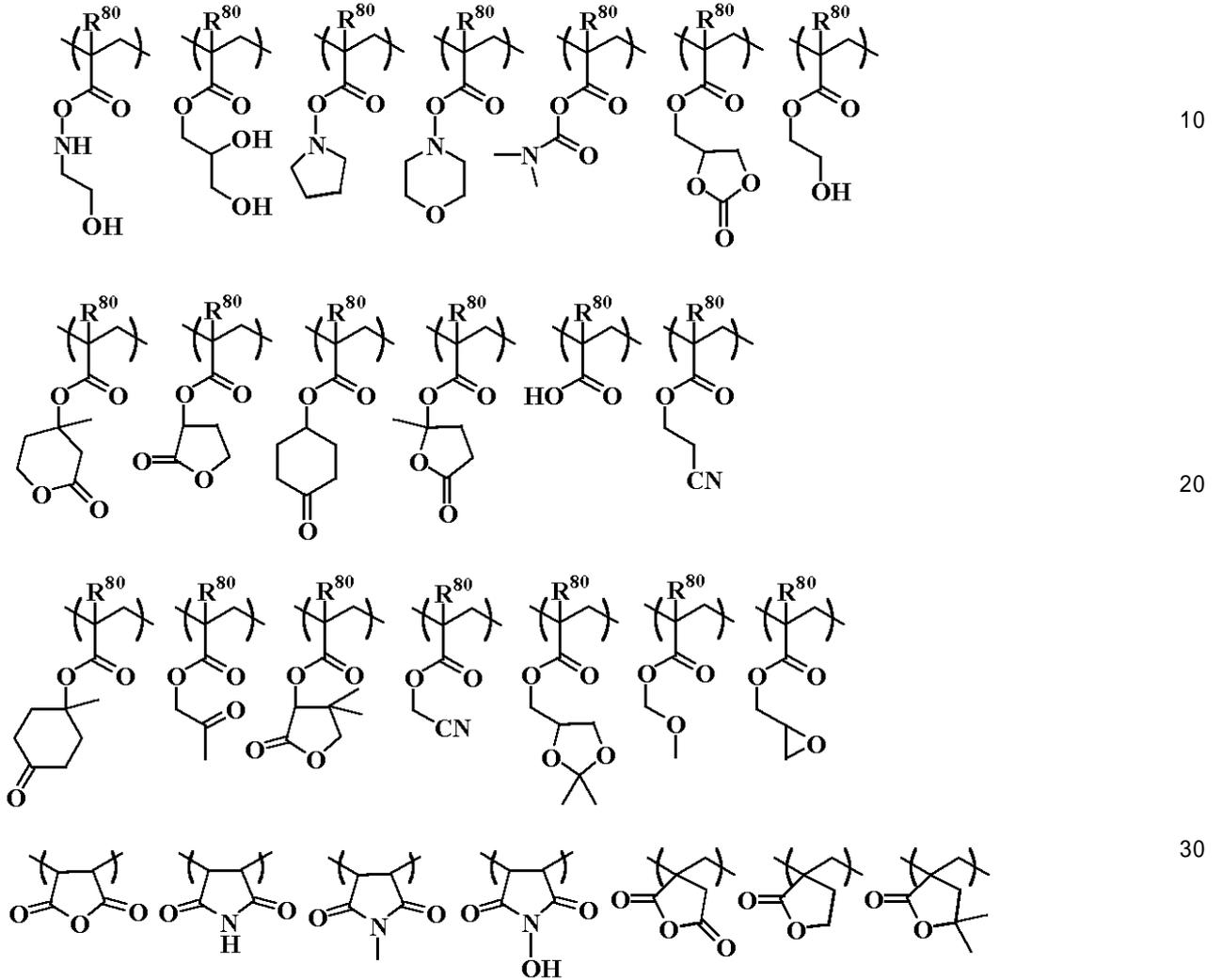
30

40

性を向上させるための置換基を含むモノマーを加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとは、無水物、エステル（ラクトン）、カーボネート、アルコール、アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記のようなものが挙げられる。

【0075】

【化39】



(式中、 R^{80} は水素原子又はメチル基を示す。)

【0076】

上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記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あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは触媒）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共重合、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。

【0077】

また、複数の種類の珪素含有基、あるいは複数種類の一般式(1)、(2)で示される密着性基を共重合、あるいは異なる珪素含有基あるいは異なる一般式(1)、(2)で示される密着性基を共重合した複数のポリマー同士のブレンド、あるいは異なる分子量、分散度の複数のポリマーをブレンドすることもできる。

【0078】

ここで、本発明の高分子化合物において、珪素を含有するモノマーに由来する単位をUA

10

20

30

40

50

、Log P又はcLog Pの値が0.6以下の極性モノマーに由来する単位をUB、ヒドロキシスチレンモノマーに由来する単位をUC、酸不安定基を有するモノマーに由来する単位をUD、密着性向上のためのモノマーに由来する単位をUEとした場合、本発明の高分子化合物は、

-UAa-UBb-UCc-UDd-UEe-

と表すことができ、この場合、a、b、c、d、eの値は、

0.01 a / (a + b + c + d + e) 0.9、

好ましくは0.02 a / (a + b + c + d + e) 0.8、

より好ましくは0.04 a / (a + b + c + d + e) 0.7、

0.05 b / (a + b + c + d + e) 0.9、

好ましくは0.1 b / (a + b + c + d + e) 0.8、

より好ましくは0.15 b / (a + b + c + d + e) 0.7、

0.2 c / (a + b + c + d + e) 0.9、

好ましくは0.3 c / (a + b + c + d + e) 0.8、

より好ましくは0.4 c / (a + b + c + d + e) 0.7、

0 d / (a + b + c + d + e) 0.5、

好ましくは0 d / (a + b + c + d + e) 0.4、

より好ましくは0 d / (a + b + c + d + e) 0.3、

0 e / (a + b + c + d + e) 0.5、

好ましくは0 e / (a + b + c + d + e) 0.4、

より好ましくは0 e / (a + b + c + d + e) 0.3

であることが望ましい。

【0079】

本発明のレジスト材料に用いる高分子化合物の重量平均分子量は1,000~100,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは2,000~50,000の範囲である。分子量分布は1.0~3.0が好ましく、2.0以下がより好ましく、重合後のポリマーの高分子量成分あるいは低分子成分をカットして1.5以下の狭分散ポリマーにすることはレジスト解像性向上のためにより好ましい方法である。

【0080】

本発明のレジスト材料は、化学増幅型、特に化学増幅ポジ型レジスト材料として好適に用いられるもので、

(1) 上記高分子化合物からなるベース樹脂、

(2) 酸発生剤、

(3) 有機溶剤

を含有し、必要により

(4) 溶解阻止剤、

(5) 塩基性化合物

を含有する組成とすることができる。

【0081】

(2) 成分の酸発生剤としては、下記一般式(10)のオニウム塩、式(11)のジアゾメタン誘導体、式(12)のグリオキシム誘導体、 α -ケトスルホン誘導体、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。

【0082】

(R¹⁰⁰)_cM⁺K⁻ (10)

(但し、R¹⁰⁰は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、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、cは2又は3である。)

【0083】

10

20

30

40

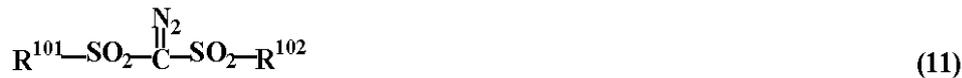
50

R¹⁰⁰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、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。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。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、2, 3, 4, 5, 6-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。

10

【0084】

【化40】



(但し、R¹⁰¹、R¹⁰²は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基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のアラルキル基を表す。)

20

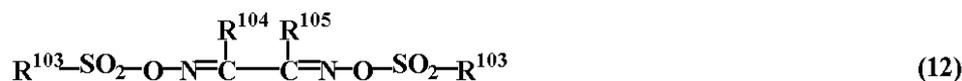
【0085】

R¹⁰¹、R¹⁰²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、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-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、2, 3, 4, 5, 6-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。

30

【0086】

【化41】



40

(但し、R¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵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のアラルキル基を表す。また、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵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、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0087】

R¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵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、R¹⁰¹、R¹⁰²で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵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。

50

【 0 0 8 8 】

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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - 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ビス (p - t e r t - 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 - 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ビス (p - t e r t - 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 - t e r t - 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エニルスルホニウム、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 (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、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 (s e c - アミルス
 ルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t - 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 - (t e r t - 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 - (t e r t - アミルスルホニル) ジアゾメタン、1 - t e r t
 - アミルスルホニル - 1 - (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) - - ジメチルグリオキシム、ビス -
 o - (p - トルエンスルホニル) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - (p - トル
 エンスルホニル) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - (p - トルエン
 スルホニル) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (p - トルエン
 スルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (n - ブ
 タンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタン
 スルホニル) - - ジフェ
 ニルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタン
 スルホニル) - - ジシクロヘキシルグリ
 オキシム、ビス - o - (n - ブタン
 スルホニル) - 2 , 3 - ペンタン
 ジオングリ
 オキシム、
 ビス - o - (n - ブ
 タンスル
 ホニル) - 2 -
 メチル - 3 , 4 -
 ペンタンジ
 オングリ
 オキシム、
 ビス - o - (メ
 タンスル
 ホニル) - -
 ジメチル
 グリオキ
 シム、ビス -
 o - (トリ
 フル
 オロ
 エタ
 ンスル
 ホニル) - -
 ジメチ
 ル
 グリ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (t e r t -
 ブ
 タ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (パ
 ー
 フ
 ル
 オ
 ロ
 オ
 ク
 タ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (シ
 ク
 ロ
 ヘ
 キ
 サ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (ベ
 ン
 ゼ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (p - フ
 ル
 オ
 ロ
 ベ
 ン
 ゼ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o -
 - (p - t e r t - ブ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ゼ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o -
 - (キ
 シ
 レ
 ンス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム、
 ビス - o - (カ
 ン
 フ
 ェ
 ー
 ス
 ル
 ホ
 ニ
 ル) - -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム
 等
 の
 グ
 リ
 オ
 キ
 シ
 ム
 誘
 導
 体、
 2 - シ
 ク
 ロ
 ヘ
 キ
 シ
 ル
 カ
 ル
 ボ

10

20

30

40

50

ニル - 2 - (p - トルエンシルホニル) プロパン、 2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンシルホニル) プロパン等の - ケトシルホン誘導体、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 - トルエンシルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、 p - トルエンシルホン酸 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 (メタンシルホニルオキシ) ベンゼン、 1 , 2 , 3 - トリス (トリフルオロメタンシルホニルオキシ) ベンゼン、 1 , 2 , 3 - トリス (p - トルエンシルホニルオキシ) 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 - 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 - ブチルスルホネート等のイミド - イル - スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンシ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シルホン酸 (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シルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、 p - トルエンシルホン酸トリフェニルスルホニウム、 p - トルエンシルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、 p - トルエンシルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンシルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンシルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - ブチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec - ブチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert - ブチルシルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - o - (p - トルエンシルホニル) - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【 0 0 8 9 】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂 1 0 0 部 (重量部、以下同じ) に対して 0 . 2 ~ 5 0 部、特に 0 . 5 ~ 4 0 部とすることが好ましく、 0 . 2 部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、 5 0 部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【 0 0 9 0 】

本発明で使用される (3) 成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒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、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや 1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ-

ト及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0091】

その配合量は、全ベース樹脂100部に対して100～5,000部、特に200～3,000部とすることが好ましい。

【0092】

(4)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。酸不安定基は(A-1)～(A-8)と同様のものを用いることができる。

【0093】

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る。

【0094】

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'-ビフェニル)-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

10

20

30

40

50

) 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 1,1-*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

20

【0095】

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、全ベース樹脂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。

【0096】

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おり、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

【0097】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ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が、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0098】

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

40

50

エチレンジアミン、N, N - ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリエチルアミン、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。

【0099】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2 - ニトロアニリン、3 - ニトロアニリン、4 - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、3, 5 - ジニトロアニリン、N, N - ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p - トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2 H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - 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、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリジン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1 H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0100】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4 - キノリン

10

20

30

40

50

ジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0101】

更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。

【0102】

【化42】



【0103】

ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴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り、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

R³⁰³は単結合、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶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り、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

【0104】

一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,1

10

20

30

40

50

6, 21, 24 - ヘキサオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ [8 . 8 . 8] ヘキサコサン
 、 4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ [8 . 5 . 5] エイコ
 サン、 1, 4, 10, 13 - テトラオキサ - 7, 16 - ジアザピシクロオクタデカン、 1
 - アザ - 12 - クラウン - 4、 1 - アザ - 15 - クラウン - 5、 1 - アザ - 18 - クラウ
 ン - 6、 トリス (2 - フォルミルオキシエチル) アミン、 トリス (2 - ホルミルオキシエ
 チル) アミン、 トリス (2 - アセトキシエチル) アミン、 トリス (2 - プロピオニルオキ
 シエチル) アミン、 トリス (2 - ブチリルオキシエチル) アミン、 トリス (2 - イソブチ
 リルオキシエチル) アミン、 トリス (2 - バレリルオキシエチル) アミン、 トリス (2 -
 ピバロイルオキシエチル) アミン、 N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (アセト
 キシアセトキシ) エチルアミン、 トリス (2 - メトキシカルボニルオキシエチル) アミン 10
 、 トリス (2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、 トリス [2 - (2
 - オキソプロポキシ) エチル] アミン、 トリス [2 - (メトキシカルボニルメチル) オキ
 シエチル] アミン、 トリス [2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル
] アミン、 トリス [2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミ
 ン、 トリス (2 - メトキシカルボニルエチル) アミン、 トリス (2 - エトキシカルボニル
 エチル) アミン、 N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エ
 チルアミン、 N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチル
 アミン、 N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミ
 ン、 N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミン、
 N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル 20
 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 30
 フリルオキシカルボニル) エチルアミン、 N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 -
 [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、 N,
 N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)
 オキシカルボニル] エチルアミン、 N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒ
 ドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、 N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル)
 2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、 N, N - ビス (2 - ホ
 ルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、 N
 , N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、 N - (2
 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、 N - (2 - ア
 セトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、 N - (2 - ヒドロ 40
 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 50

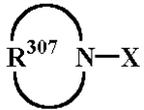
キシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、(ジエチルアミノ)- -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0105】

更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0106】

【化43】



(B)-2

10

(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0107】

上記式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(t-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、(1-ピロリジニル)メチル- -ブチロラクトン、 -ピペリジノ- -ブチロラクトン、 -モルホリノ- -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げる事ができる。

20

30

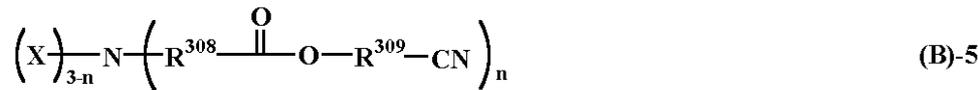
40

【0108】

更に、一般式(B)-3~(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる

【0109】

【化44】



(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基である。)

【0110】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメ

10

20

30

40

50

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

10

20

【 0 1 1 1 】

なお、塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂 1 0 0 部に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 部、特に 0 . 0 1 ~ 1 部が好適である。配合量が 0 . 0 0 1 部より少ないと配合効果がなく、2 部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【 0 1 1 2 】

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。

【 0 1 1 3 】

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ノオキサイド、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 - 4 3 0」、「FC - 4 3 1」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S - 1 4 1」、「S - 1 4 5」、「S - 3 8 1」、「S - 3 8 3」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS - 4 0 1」、「DS - 4 0 3」、「DS - 4 5 1」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F - 8 1 5 1」、「F - 1 7 1」、「F - 1 7 2」、「F - 1 7 3」、「F - 1 7 7」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X - 7 0 - 0 9 2」、「X - 7 0 - 0 9 3」(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 - 4 3 0」(住友スリーエム(株)製)、「X - 7 0 - 0 9 3」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

30

40

【 0 1 1 4 】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が 0 . 1 ~ 1 . 0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で 6 0 ~ 2 0 0 、 1 0 秒 ~ 1 0 分間、好ましくは 8 0 ~ 1 5 0 、 3 0 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、波長 3 0 0 nm 以下の遠紫外線、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 ~ 2 0 0 mJ / cm^2 程度、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 mJ / cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で 6 0 ~ 1 5 0 、 1 0 秒 ~ 5 分間、好ましくは 8 0

50

～ 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%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド（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248nmのKrF、193nmのArF、146nmのKr₂、134nmのKrArなどのエキシマレーザー、157nmのF₂、126nmのAr₂などのレーザー、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。

10

【0115】

本発明のパターン形成方法を図示する。

図1は露光、PEB（ポストエクスポージャベーク）現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法である。酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とするSO₂、CO₂、CO、NH₃、N₂ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工である。被加工膜がSiO₂やSi₃N₄であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスはCF₄、CHF₃、CF₂F₂、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、C₅F₁₂などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タングステンシリサイド、TiN/Alなどの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

20

【0116】

ここで、図1において、1は下地基板、2はSiO₂、SiN等の被加工基板、3はノボラック、ポリヒドロキシシチレン等の有機膜、4は本発明によるレジスト材料のレジスト膜であり、図1(A)は、このような加工膜の積層状態を示す。(B)は、レジスト膜4を露光した状態を示す。なお、5は露光領域である。(C)は、PEB、現像を行った状態、(D)は酸素プラズマエッチングを行った状態、(E)は、CF系ガスにより被加工基板エッチングを行った状態を示す。

30

【0117】

また、本発明のレジスト材料は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。即ち、図2に示すように、被加工膜直上に、本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

【0118】

ここで、図2において、1は下地基板、6は被加工基板、4はレジスト膜であり、(A)は加工膜の積層態様、(B)は露光した状態、(C)はPEB、現像した状態、(D)はCl系ガスにより被加工基板エッチングを行った状態である。

40

【0119】

【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、300nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた2層レジスト用の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。

【0120】

50

【実施例】

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

(1) 珪素含有ポリマーの合成例

〔ポリマー合成例1〕メタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチル(下記モノマー1)とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル(下記モノマー2)とp-ヒドロキシスチレン共重合体(15:25:60)の合成(ポリマー1)

1Lのフラスコ中でメタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチル60gとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル80gとp-ヒドロキシスチレン100gをTHF560mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを5.5gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

10

【0121】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、168gの白色重合体メタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(共重合比15:25:60)が得られた。

【0122】

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(共重合比15:25:60)は、光散乱法により重量平均分子量が16,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.65の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ15:25:60の割合で含まれていることが確認できた。

20

【0123】

〔ポリマー合成例2〕メタクリル酸 1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシル(下記モノマー3)とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル(下記モノマー2)とp-ヒドロキシスチレン共重合体(40:20:40)の合成(ポリマー2)

1Lのフラスコ中でメタクリル酸 1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシル(下記モノマー3)75gとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル37gとp-ヒドロキシスチレン40gをTHF300mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを3.4gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

30

【0124】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、121gの白色重合体メタクリル酸 1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(共重合比40:20:40)が得られた。

40

【0125】

このようにして得られた白色重合体121gの白色重合体メタクリル酸 1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(共重合比40:20:40)は、光散乱法により重量平均分子量が13,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.85の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ40:20:20の割合

50

で含まれていることが確認できた。

【0126】

[ポリマー合成例3] メタクリル酸 tブチルとメタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチル(下記モノマー1)とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル(下記モノマー2)とp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)の合成(ポリマー3)

1Lのフラスコ中でメタクリル酸 tブチル 28gとメタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチル 60gとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル 65gとp-ヒドロキシスチレン 88gをTHF 560mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを5.5gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

10

【0127】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、177gの白色重合体メタクリル酸 tブチルとメタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)が得られた。

【0128】

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 tブチルとメタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)は、光散乱法により重量平均分子量が14,800であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.81の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ10:15:25:50の割合で含まれていることが確認できた。

20

【0129】

[ポリマー合成例4] メタクリル酸 tブチルと下記モノマー4とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)の合成(ポリマー4)

1Lのフラスコ中でメタクリル酸 tブチル 28gとメタクリル酸 下記モノマー4、92gとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニル 65gとp-ヒドロキシスチレン 88gをTHF 560mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを5.5gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

30

【0130】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、192gの白色重合体メタクリル酸 tブチルと下記モノマー4とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)が得られた。

40

【0131】

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 tブチルとモノマー4とメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]-9-ノニルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:25:50)は、光散乱法により重量平均分子量が13,700であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.83の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ10:15:25:50の割合で含まれていることが確認できた。

【0132】

[ポリマー合成比較例1] メタクリル酸 トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとp

50

- ヒドロキシスチレン 15 : 85 の合成 (比較例ポリマー 1)

1 L のフラスコ中でメタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチル (モノマー 1) 85 g と p - ヒドロキシスチレン 220 g をトルエン 630 ml に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN を 6.6 g を仕込み、60 まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

【 0133 】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル (3 : 2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、191 g の白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルと p - ヒドロキシスチレン共重合体 (15 : 85) が得られた。

10

【 0134 】

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルと p - ヒドロキシスチレン共重合体 (15 : 85) は、光散乱法により重量平均分子量が 13,500 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.58 の重合体であることが確認できた。更に、¹H - NMR を測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ 15 : 85 で含まれていることが確認できた。

【 0135 】

[ポリマー合成比較例 2] メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルとメタクリル酸 5 - オキソ - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルと p - ヒドロキシスチレン 15 : 25 : 60 の合成 (比較例ポリマー 2)

20

1 L のフラスコ中でメタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチル 70 g とメタクリル酸 5 - オキソ - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル (モノマー 5) 80 g と p - ヒドロキシスチレン 100 g をトルエン 560 ml に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN を 5.5 g を仕込み、60 まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

【 0136 】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル (3 : 2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、125 g の白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルとメタクリル酸 5 - オキソ - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルと p - ヒドロキシスチレン共重合体 (15 : 25 : 60) が得られた。

30

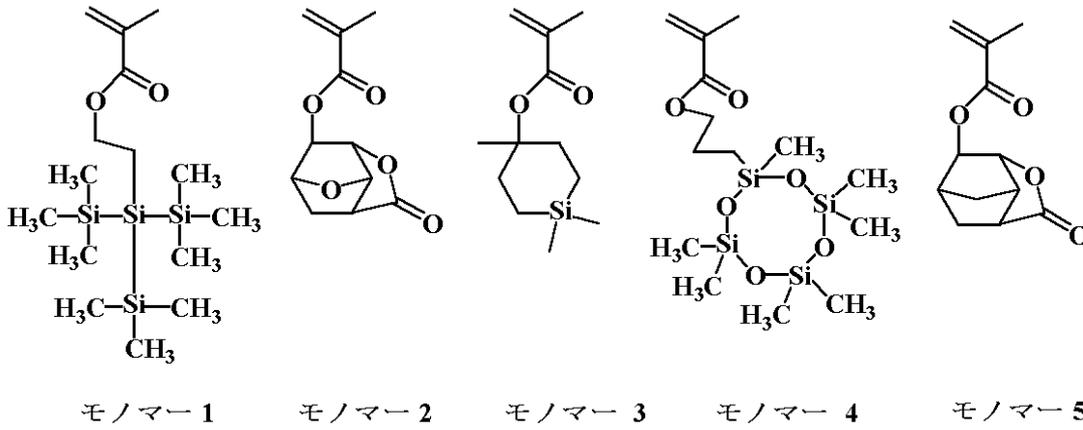
【 0137 】

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルとメタクリル酸 5 - オキソ - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルと p - ヒドロキシスチレン共重合体 (15 : 25 : 60) は、光散乱法により重量平均分子量が 15,300 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.87 の重合体であることが確認できた。更に、¹H - NMR を測定することにより、ポリマー中にモル比ほぼ 15 : 25 : 60 で含まれていることが確認できた。

【 0138 】

【 化 45 】

40



10

【 0 1 3 9 】

ドライエッチング試験

合成例 1 ~ 4、合成比較例 1, 2 で得られたポリマー 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 5 g に十分に溶解させ、0.1 μm のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を作製した。

ポリマー溶液をスピンドコーティングでシリコンウエハーに塗布して、100℃ で 90 秒間ベークして 500 nm 厚みのポリマー膜を作製した。

次に、ポリマー膜を作製したウエハーを下記 2 つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

20

【 0 1 4 0 】

(1) O₂ ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置 TE - 8 5 0 0 P を用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力	4 5 0 m T o r r
R F パワー	6 0 0 W
A r ガス流量	4 0 s c c m
O ₂ ガス流量	6 0 s c c m
ギャップ	9 m m
時間	6 0 s e c

30

【 0 1 4 1 】

(2) C l₂ / B C l₃ 系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置 L - 5 0 7 D - L を用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力	3 0 0 m T o r r
R F パワー	3 0 0 W
ギャップ	9 m m
C l ₂ ガス流量	3 0 s c c m
B C l ₃ ガス流量	3 0 s c c m
C H F ₃ ガス流量	1 0 0 s c c m
O ₂ ガス流量	2 s c c m
時間	6 0 s e c

40

エッチング試験結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 2 】

【 表 1 】

ポリマー名	O ₂ ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系 ガスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー1	305	250
ポリマー2	330	290
ポリマー3	250	288
ポリマー4	255	262
比較例ポリマー1	380	250
比較例ポリマー2	320	350

10

【0143】

レジスト評価例

上記ポリマー、PAG1～4で示される酸発生剤、DRI1, 2で示される溶解阻止剤、FC-430（住友スリーエム製）0.01重量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、溶媒1, 000重量部に表2, 3に示す組成で十分に溶解させ、0.1μmのテフロン製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFPR-800（東京応化工業（株）製）を塗布し、300℃で5分間加熱し、硬化させて0.5μmの厚みにした。その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜（DUV-30）をスピコートして110℃で30秒、200℃で60秒ベークして55nmの厚みにした。

20

レジスト液を硬化させたDUV-30/ノボラックレジスト上へスピコートし、ホットプレートを用いて120℃で60秒間ベークして0.2μmの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー；S203B（ニコン社製，NA0.68 0.75 2/3輪帯照明）を用いて露光し、110℃で60秒間ベーク（PEB）後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）で60秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0144】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2, 3に示す。

30

評価方法：

0.15μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

0.15μmラインアンドスペースを1:1のラインエッジラフネスを測定し、測定値を3で算出した。

0.15μmラインアンドスペース1:10の孤立線のスペース部分をSEMで観察し、残渣が存在しているかどうか、また残渣の量を確認した。

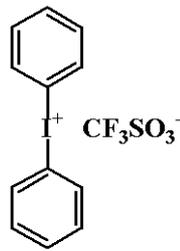
【0145】

40

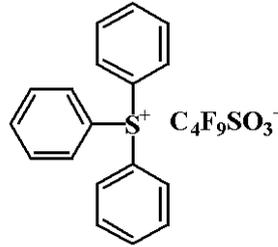
【化46】



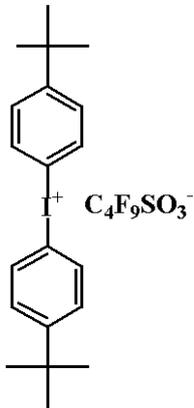
PAG1



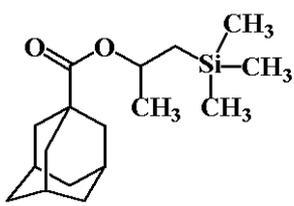
PAG2



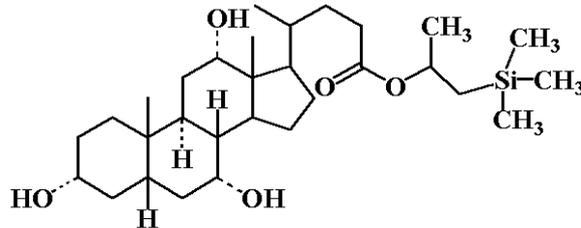
PAG3



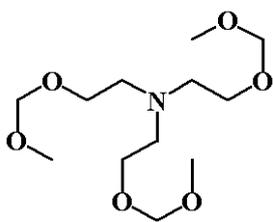
PAG4



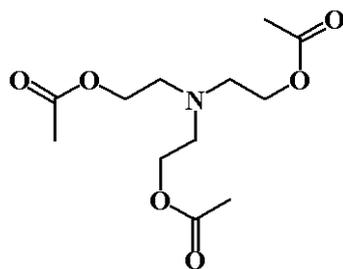
DRI1



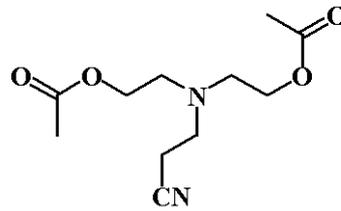
DRI2



TMMEA



AAA



AACN

【 0 1 4 6 】
【 表 2 】

10

20

30

40

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)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	ラインエッジ ラフネス (nm)	スペース部 の残渣
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	26	0.13	5.3	なし
ポリマー 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	28	0.13	4.5	なし
ポリマー 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	24	0.13	5.5	なし
ポリマー 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	25	0.13	4.3	なし
ポリマー 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	16	0.13	5.6	なし
ポリマー 1 (100)	PAG3 (4)	トリブチルアミン (0.1)	-	31	0.12	6.3	なし
ポリマー 1 (100)	PAG4 (4)	トリブチルアミン (0.1)	-	26	0.12	6.8	なし
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	28	0.13	5.2	なし
ポリマー 1 (100)	PAG3 (4)	TMMEA (0.2)	-	32	0.12	5.5	なし
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.2)	-	33	0.13	5.3	なし
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.2)	-	36	0.12	5.4	なし
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1	22	0.13	5.6	なし
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI2	22	0.13	5.1	なし

10

20

30

【 0 1 4 7 】

【 表 3 】

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)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	ラインエッジ ラフネス (nm)	スペース部 の残渣
比較例 ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	38	0.14	9.5	多量の残 渣、スペース 部分が残 渣で埋ま っている
比較例 ポリマー 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	28	0.14	8.8	少量だが、 スペース部 分に点在

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 酸素エッチングを用いた加工プロセスを示し、(A) は加工膜の積層状態、(B) は露光した状態、(C) は P E B、現像した状態、(D) は酸素プラズマエッチングを

50

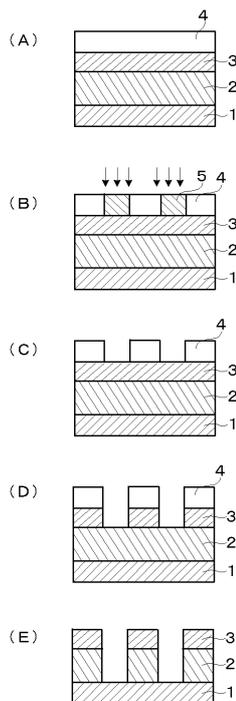
行った状態、(E)は被加工基板エッチングを行った状態の断面図である。

【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスを示し、(A)は加工膜の積層状態、(B)は露光した状態、(C)はPEB、現像した状態、(D)は被加工基板エッチングを行った状態の断面図である。

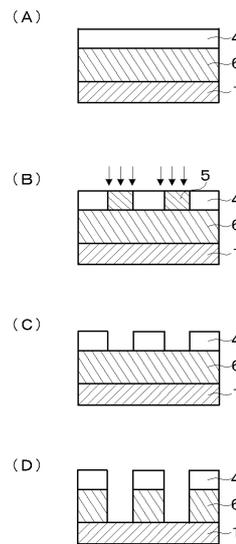
【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト膜
- 5 露光領域
- 6 被加工基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 栗原 英志
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内
- (72)発明者 武田 隆信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 渡邊 修
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開2001-343749(JP,A)
特開平03-043076(JP,A)
特開2001-154360(JP,A)
特開昭62-146903(JP,A)
特開2000-159758(JP,A)
特開2002-256033(JP,A)
特開平01-126642(JP,A)
特開2003-082010(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 230/00