

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3865048号
(P3865048)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007.1.10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 1
C08F 32/08 (2006.01)	C O 8 F 32/08
C08L 45/00 (2006.01)	C O 8 L 45/00
H01L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325907 (P2001-325907)	(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
(22) 出願日 平成13年10月24日(2001.10.24)	
(65) 公開番号 特開2002-202610 (P2002-202610A)	(74) 代理人 100079304 弁理士 小島 隆司
(43) 公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)	
審査請求日 平成16年6月2日(2004.6.2)	(74) 代理人 100103595 弁理士 西川 裕子
(31) 優先権主張番号 特願2000-334340 (P2000-334340)	(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
(32) 優先日 平成12年11月1日(2000.11.1)	(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
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

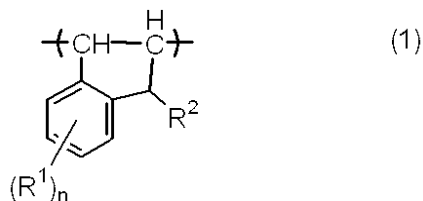
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 有機溶剤、

(B) ベース樹脂として、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有すると共に、酸不安定基が酸的作用により分解してアルカリに対する溶解性を増加させる繰り返し単位を含む、重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物、

【化1】



(式中、R¹、R²は水素原子、ヒドロキシ基、置換可ヒドロキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。また、nは0又は1~4の正の整数である。)

(C) 酸発生剤

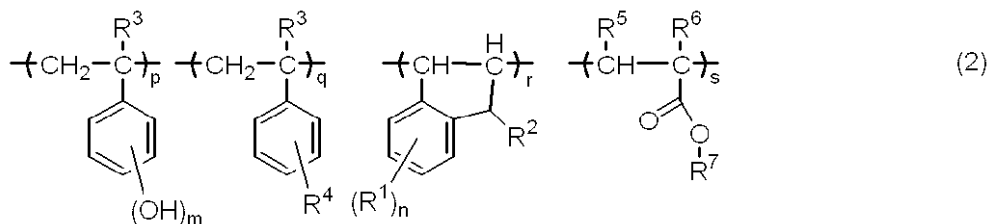
を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項2】

(A) 有機溶剤、

(B) ベース樹脂として、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物、

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は水素原子、ヒドロキシ基、置換可ヒドロキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 R^7 は炭素数1~20のアルキル基を表す。また、 n は0又は1~4の正の整数であり、 m は0又は1~5の正の整数である。 p 、 q 、 s は0又は正数であり、 r は正数である。)

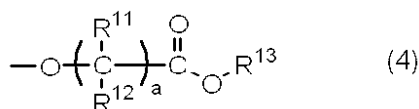
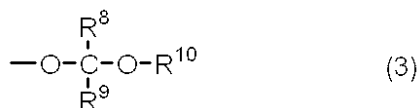
(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】

式(2)において、 R^1 、 R^4 の一方又は双方が、下記式(3)、(4)で示される基、炭素数4~20の直鎖状、分岐状又は環状の3級アルコキシ基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシロキシ基、炭素数4~20のオキソアルコキシ基から選ばれるものである請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化3】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 R^{10} は炭素数1~18の酸素原子を介してもよい1価の炭化水素基、 R^8 と R^9 、 R^8 と R^{10} 、 R^9 と R^{10} とは環を形成してもよく、環を形成する場合は R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数4~40の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 a は0又は1~5の整数である。)

【請求項4】

更に、(D) 溶解阻止剤を含有してなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】

更に、(E) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】

請求項1乃至5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、加熱処理後、フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、優れたエッチング耐性を示す、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

10

【0003】

近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】

このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベースポリマー、酸発生剤からなる二成分系、ベースポリマー、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。

20

【0005】

例えば、特開昭62-115440号公報にはポリ-p-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報に分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】

更に、特開平6-100488号公報にはポリ[3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

30

【0007】

しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になり易く、一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るといふ欠点を有したり、側鎖にかさ高い基を有しているため、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が満足できるものでないなど、いずれも問題を有している。

40

【0008】

また、より高い透明性及び基板への密着性の実現と、基板までの裾引き改善、エッチング耐性向上のためヒドロキシスチレンと、(メタ)アクリル酸3級エステルとの共重合体を使用したレジスト材料も報告されているが（特開平3-275149号公報、特開平6-289608号公報）、この種のレジスト材料は耐熱性や、露光後のパターン形状が悪い等の問題があり、またエッチング耐性も満足できるものではなかった。更に、現在、高解像度化が進むにつれ、パターンの薄膜化も同時に進行し、これに伴い、より高いエッチング耐性を有するレジスト材料が望まれている。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解

50

像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、露光後のパターン形状が良好であり、更に優れたエッチング耐性を示す化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000~500,000の高分子化合物が化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として有効で、この高分子化合物と酸発生剤と有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、より優れたエッチング耐性を示し、これらのことから実用性が高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

10

【0011】

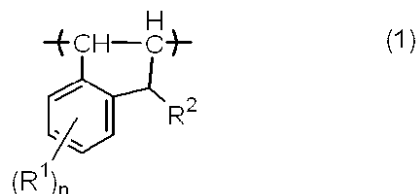
即ち、本発明は、下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：

(A)有機溶剤、

(B)ベース樹脂として、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有すると共に、酸不安定基が酸的作用により分解してアルカリに対する溶解性を増加させる繰り返し単位を含む、重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物、

【化4】



20

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、置換可ヒドロキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。また、 n は0又は1~4の正の整数である。)

(C)酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

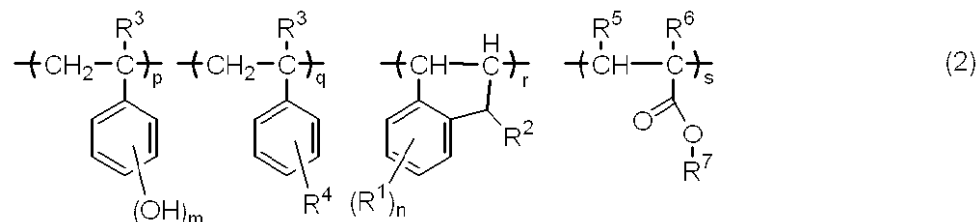
30

請求項2：

(A)有機溶剤、

(B)ベース樹脂として、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物、

【化5】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は水素原子、ヒドロキシ基、置換可ヒドロキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 R^7 は炭素数1~20のアルキル基を表す。また、 n は0又は1~4の正の整数であり、 m は0又は1~5の正の整数である。 p 、 q 、 s は0又は正数であり、 r は正数である。)

(C)酸発生剤

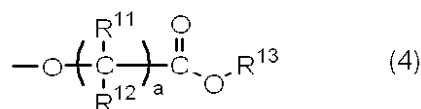
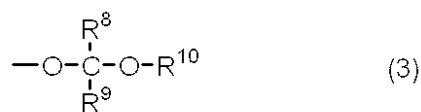
50

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 3 :

式(2)において、 R^1 、 R^4 の一方又は双方が、下記式(3)、(4)で示される基、炭素数4~20の直鎖状、分岐状又は環状の3級アルコキシ基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシロキシ基、炭素数4~20のオキソアルコキシ基から選ばれるものである請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化6】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 R^{10} は炭素数1~18の酸素原子を介在してもよい1価の炭化水素基、 R^8 と R^9 、 R^8 と R^{10} 、 R^9 と R^{10} とは環を形成してもよく、環を形成する場合は R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数4~40の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 a は0又は1~5の整数である。)

請求項 4 :

更に、(D)溶解阻止剤を含有してなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 5 :

更に、(E)添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 6 :

請求項1乃至5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、加熱処理後、フォトマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

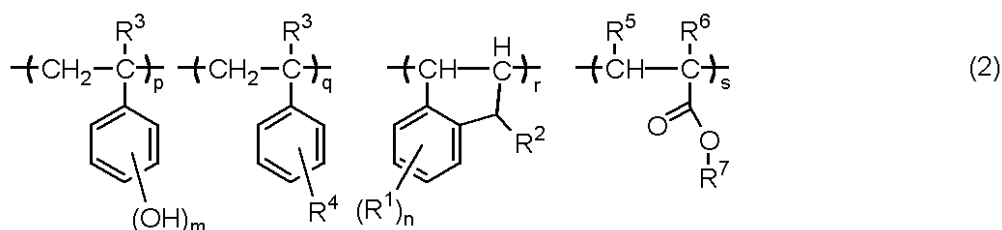
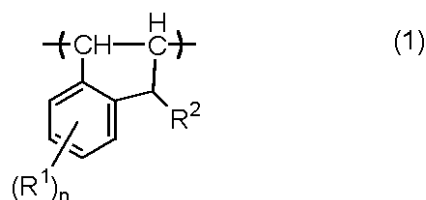
【0012】

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、下記一般式(1)で示される繰り返し単位と、酸不安定基を有し、この酸不安定基が酸の作用により分解してアルカリに対する溶解性を増加させる繰り返し単位を含み、重量平均分子量が1,000~500,000であるアルカリ水溶液(アルカリ現像液)に不溶又は難溶な高分子化合物をベース樹脂として含有する。この場合、かかる高分子化合物としては、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

【0013】

【化7】



10

【0014】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は水素原子、ヒドロキシ基、置換可ヒドロキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 R^7 は炭素数1～20のアルキル基を表す。また、 n は0又は1～4の正の整数であり、 m は0又は1～5の正の整数である。 p 、 q 、 s は0又は正数であり、 r は正数である。

20

【0015】

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^4 の置換可ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル化ヒドロキシメチル基、ジトリフルオロメチル化ヒドロキシメチル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^4 の直鎖状、分岐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、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～20、特に1～10のアルキル基が挙げられる。また、置換可アルコキシ基としては、炭素数1～20、特に1～10のものが挙げられ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

【0016】

またこの場合、上記 R^1 、 R^4 において、これらが酸不安定基の機能を示す場合、種々選定されるが、特に下記式(3)、(4)で示される基、炭素数4～20の直鎖状、分岐状又は環状の3級アルコキシ基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシロキシ基、又は炭素数4～20のオキソアルコキシ基であることが好ましい。

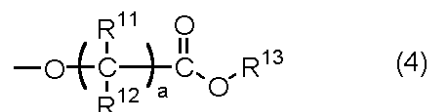
30

【0017】

【化8】



40



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 R^{10} は炭素数1～18の酸素原子を介在してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の1価の炭化水素基、 R^8 と R^9 、 R^8 と R^{10} 、 R^9 と R^{10} とは環を形成してもよく、環を形成する場合は R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数4～40の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 a は0又は1～5の整数である。)

50

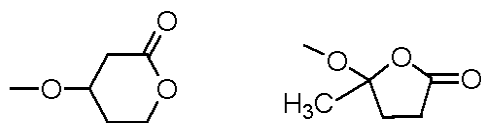
【0018】

ここで、上記式(3)で示される酸不安定基として、具体的には、酸素原子を介在したメトキシエチルオキシ基、エトキシエチルオキシ基、*n*-プロポキシエチルオキシ基、*iso*-プロポキシエチルオキシ基、*n*-ブトキシエチルオキシ基、*iso*-ブトキシエチルオキシ基、*tert*-ブトキシエチルオキシ基、シクロヘキシロキシエチルオキシ基、メトキシプロピルオキシ基、エトキシプロピルオキシ基、1-メトキシ-1-メチル-エチルオキシ基、1-エトキシ-1-メチル-エチルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフランオキシ基等が挙げられる。一方、上記式(4)の酸不安定基として、例えば *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシ基、エチルシクロペンチルカルボニルオキシ基、エチルシクロヘキシルカルボニルオキシ基、メチルシクロペンチルカルボニルオキシ基が挙げられる。また、上記トリアルキルシロキシ基としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、*tert*-ブチルジメチルシロキシ基等の各アルキル基の炭素数が1~6のものが挙げられる。炭素数4~20のオキソアルコキシ基としては、3-オキソシクロヘキシロキシ基又は下記式で示される基等が挙げられる。

10

【0019】

【化9】



20

【0020】

上記 R^1 、 R^2 、 R^4 において、これらがハロゲン原子を示す場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0021】

R^6 のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2~20、特に2~6のものが好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

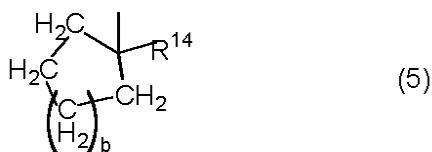
【0022】

R^7 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、3級アルキル基が好ましい。 R^7 のアルキル基が3級アルキル基の場合、種々選定されるが、特に下記一般式(5)、(6)で示される基が特に好ましい。

30

【0023】

【化10】



(式中、 R^{14} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アセチル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基であり、 b は0又は1~3の整数である。)

40

【0024】

【化11】



(式中、 R^{15} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基である。)

50

【0025】

一般式(5)の環状アルキル基としては、5員環又は6員環がより好ましい。具体例としては、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-ビニルシクロペンチル、1-アセチルシクロペンチル、1-フェニルシクロペンチル、1-シアノシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-イソプロピルシクロヘキシル、1-ビニルシクロヘキシル、1-アセチルシクロヘキシル、1-フェニルシクロヘキシル、1-シアノシクロヘキシルなどが挙げられる。

【0026】

一般式(6)の具体例としては、tert-ブチル基、1-ビニルジメチル、1-ベンジルジメチル、1-フェニルジメチル、1-シアノジメチルなどの基が挙げられる。

更に、R⁷のアルキル基としては、2-メチルアダマンチル、2-エチルアダマンチル、2-メチルノルボルニル、2-エチルノルボルニルなどの基も好ましい。

また、更に、レジスト材料の特性を考慮すると、上記式(2)において、rは正数、p、q、sは0又は正数で、下記式を満足する数であることが好ましい。

【0027】

$0 < r / (p + q + r + s) < 0.5$ 、更に好ましくは $0.05 < r / (p + q + r + s) < 0.40$ である。 $0 < p / (p + q + r + s) < 0.8$ 、更に好ましくは $0.3 < p / (p + q + r + s) < 0.8$ である。 $0 < q / (p + q + r + s) < 0.35$ である。 $0 < s / (p + q + r + s) < 0.35$ である。

【0028】

q又はsが0となり、上記式(2)の高分子化合物がこの単位を含まない構造となると、アルカリ溶解速度のコントラストがなくなり、解像度が悪くなるおそれがある。pの割合が多すぎると、未露光部のアルカリ溶解速度が大きくなりすぎるおそれがある。rが0の場合は解像性が悪化したり、ドライエッチング耐性が改善できない場合がある。p、q、r、sはその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0029】

本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が1,000~500,000、好ましくは2,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまふ。

【0030】

更に、本発明の高分子化合物においては、上記式(2)の多成分共重合体の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

【0031】

これら、高分子化合物を合成するには、1つの方法としてはアセトキシスチレンモノマーと(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルモノマーとインデンモノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱重合を行い、得られた高分子化合物を有機溶剤中アルカリ加水分解を行い、アセトキシ基を脱保護し、ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルとインデンの三成分共重合体の高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソラン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80℃に加熱して重合できる。反応時間としては

10

20

30

40

50

2 ~ 100時間、好ましくは5 ~ 20時間である。アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては - 20 ~ 100、好ましくは0 ~ 60 であり、反応時間としては0.2 ~ 100時間、好ましくは0.5 ~ 20時間である。

【0032】

更に、このようにして得られた高分子化合物を単離後、フェノール性水酸基部分に対して、一般式(3)、一般式(4)で示される酸不安定基を導入することも可能である。例えば、高分子化合物のフェノール性水酸基をアルケニルエーテル化合物と酸触媒下反応させて、部分的にフェノール性水酸基がアルコキシアルキル基で保護された高分子化合物を得ることが可能である。

10

【0033】

この時、反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましい。酸不安定基の導入量は反応する高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して0.1 ~ 10モル%となるような量であることが好ましい。反応温度としては - 20 ~ 100、好ましくは0 ~ 60 であり、反応時間としては0.2 ~ 100時間、好ましくは0.5 ~ 20時間である。

【0034】

また、ハロゲン化アルキルエーテル化合物を用いて、塩基の存在下、高分子化合物と反応させることにより、部分的にフェノール性水酸基がアルコキシアルキル基で保護された高分子化合物を得ることも可能である。

20

【0035】

この時、反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましい。酸不安定基の導入量は反応する高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して10モル%以上となるような量であることが好ましい。反応温度としては - 50 ~ 100、好ましくは0 ~ 60 であり、反応時間としては0.5 ~ 100時間、好ましくは1 ~ 20時間である。

30

【0036】

更に、上記式(4)の酸不安定基の導入は、二炭酸ジアルキル化合物又はアルコキシカルボニルアルキルハライドと高分子化合物を、溶媒中において塩基の存在下反応を行うことで可能である。反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0037】

塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましい。酸不安定基の導入量は元の高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して10モル%以上となるような量であることが好ましい。

40

【0038】

反応温度としては0 ~ 100、好ましくは0 ~ 60 である。反応時間としては0.2 ~ 100時間、好ましくは1 ~ 10時間である。

【0039】

二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルプロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロ

50

ライド等が挙げられる。

但しこれら合成手法に限定されるものではない。

【0040】

本発明のレジスト材料は、ポジ型、特に化学増幅ポジ型として好適に用いられるもので、上記高分子化合物をベースポリマーとするものであるが、この場合、本発明のレジスト材料は、

- (A) 有機溶剤
- (B) ベース樹脂として上記高分子化合物
- (C) 酸発生剤

更に必要に応じ、

- (D) 溶解阻止剤
- (E) 塩基性化合物

などを添加した組成とすることが好ましい。

【0041】

ここで、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、(A)成分の有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジアセトンアルコール、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、プロピ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチ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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。なお、本発明におけるプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1,2置換体と1,3置換体があり、置換位置の組み合わせで3種の異性体があるが、単独あるいは混合物のいずれの場合でもよい。

【0042】

また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。

【0043】

溶剤としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましく、乳酸アルキルエステルを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましい。また、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルの混合溶剤を溶剤として用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50重量%以上であることが好ましい。この場合、更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60~95重量%、乳酸アルキルエステルを5~40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生の問題がある。乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪

10

20

30

40

50

くなる上、保存安定性の劣化等の問題がある。これら溶剤の添加量は化学増幅ポジ型レジスト材料の固形分100重量部に対して300～2,000重量部、好ましくは400～1,000重量部であるが、既存の成膜方法で可能な濃度であればこれに限定されるものではない。

【0044】

(C)成分の光酸発生剤としては、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かまわない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシミド型酸発生剤等がある。以下に詳述するがこれらは単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0045】

スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチル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、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【0046】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチル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、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0047】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキ

10

20

30

40

50

シルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(パーフルオロイソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニルカルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【0048】

N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチル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、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

【0049】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【0050】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基の全てをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチル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、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

【0051】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2,4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2,6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチル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、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

【0052】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2,2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2,2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ベ

10

20

30

40

50

ンタン - 3 - オン等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス - o - (p - トルエンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (p - トルエンスルホニル) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - (p - トルエンスルホニル) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - (p - トルエンスルホニル) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (p - トルエンスルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (n - ブタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンスルホニル) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンスルホニル) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンスルホニル) - 2 , 3

- ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (n - ブタンスルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (メタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (トリフルオロメタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (1 , 1 , 1 - トリフルオロエタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (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 - (シクロヘキシルスルホニル) - - 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 - プチルベンゼンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (キシレンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (カンファースルホニル) - - ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシイミドである。

【 0 0 5 5 】

ポリマーに用いられる酸不安定基の切れ易さ等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものが選ばれる。この場合好適なアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、4 - (4 - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンである。

【 0 0 5 6 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料における光酸発生剤 (C) の添加量としては、レジスト材料中の固形分 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 2 0 重量部、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部である。上記光酸発生剤 (C) は単独又は 2 種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【 0 0 5 7 】

(D) 成分の溶解阻止剤としては、重量平均分子量が 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 1 0 ~ 1 0 0 モル % の割合で置換した化合物が好ましい。なお、上記化合物の重量平均分子量は 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 、好ましくは 1 5 0 ~ 8 0 0 である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 5 0 重量部、好ましくは 5 ~ 5 0 重量部、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量部であり、単独又は 2 種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【 0 0 5 8 】

このような好適に用いられる (D) 成分の溶解阻止剤の例としては、ビス (4 - (2 ' -

10

20

30

40

50

テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)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)エタン等が挙げられる。

【0059】

(E)成分の塩基性化合物は、光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。

【0060】

このような(E)成分の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。

【0061】

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

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

10

【0062】

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

20

30

40

【0063】

更に、カルボキシル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

50

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)などが例示され、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。

10

20

【0064】

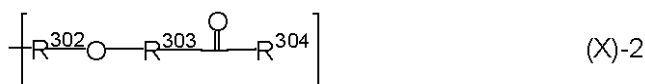
更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、n=1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なっていてもよく、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、又は直鎖状、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。

【0065】

【化12】



30

40

【0066】

ここで R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} 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であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0067】

R^{303} は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0068】

50

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
 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 - パレリルオキシエチル) アミン、トリス (2 -
 ピバロイルオキシキシエチル) アミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (ア
 セトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2 - メトキシカルボニルオキシエチル) ア
 ミン、トリス (2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2 -
 (2 - オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (メトキシカルボニルメチル)
 オキシエチル] アミン、トリス [2 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ) エ
 チル] アミン、トリス [2 - (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル]
 アミン、トリス (2 - メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2 - エトキシカルボ
 ニルエチル) アミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル)
 エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エ
 チルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチル
 アミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (エトキシカルボニル) エチルアミ
 ン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エ
 チルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボ
 ニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - ヒドロキシエト
 キシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - アセ
 トキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 -
 [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセ
 トキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N,
 N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミ
 ン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エ
 チルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキ
 シカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (テトラヒド
 ロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル)
 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、
 N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イ
 ル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4
 - ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエ
 チル) 2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2
 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン
 、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N -
 (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2
 - アセトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - ヒ
 ドロキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] 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

10

20

30

40

50

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-ピパロイルオキシキシエチル)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)-ε-バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

10

【0069】

なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0~2重量部、特に0.01~1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0070】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中には、更に、塗布性を向上させるための界面活性剤を加えることができる。

【0071】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(トーケムプロダクツ)、メガファックF171, F172, F173(大日本インキ化学工業)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム)、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106、サーフィノールE1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40(旭硝子)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093(信越化学工業)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロンNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業)が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004, KH-20, KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

20

30

40

【0072】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0073】

本発明の(A)有機溶剤と、(B)上記一般式(1)及び、一般式(2)で示される高分子化合物と、(C)酸発生剤を含む化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが公知のリソグラフィ技術を用いることができる。

【0074】

集積回路製造用の基板(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディッ

50

ブコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1 ~ 2.0 μmとなるように塗布し、ホットプレート上で60 ~ 150 °C、1 ~ 10分間、好ましくは80 ~ 120 °C、1 ~ 5分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、イオン線、シンクロトロン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300 nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。露光量は1 ~ 200 mJ/cm²程度、好ましくは10 ~ 100 mJ/cm²程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60 ~ 150 °C、1 ~ 5分間、好ましくは80 ~ 120 °C、1 ~ 3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。

【0075】

更に、0.1 ~ 5%、好ましくは2 ~ 3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1 ~ 3分間、好ましくは0.5 ~ 2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも193 ~ 254 nmの遠紫外線、157 nmの真空紫外線、電子線、軟X線、X線、エキシマレーザー、イオン線、シンクロトロン放射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。

【0076】

【実施例】

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

【0077】

[合成例1]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン13.3 g、インデン58.6 g、メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル8.0 g、溶媒としてトルエンを80 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを4.1 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.5 L、水0.5 Lの混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体57 gを得た。このポリマーをメタノール0.5 L、テトラヒドロフラン1.0 Lに再度溶解し、トリエチルアミン70 g、水15 gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5 Lに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体45 gを得た。

【0078】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：インデン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル = 37.9 : 40.8 : 21.3

重量平均分子量(Mw) = 5,500

分子量分布(Mw/Mn) = 1.72

これを(poly-A)とする。

【0079】

[合成例2]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン22.7 g、インデン49.5 g、メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル7.8 g、溶媒としてトルエンを80 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを4.0 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.5 L、水0.5 Lの混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体5

10

20

30

40

50

9 gを得た。このポリマーをメタノール 0.5 L、テトラヒドロフラン 1.0 Lに再度溶解し、トリエチルアミン 70 g、水 15 gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 Lに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 46 gを得た。

【0080】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：インデン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 53.8 : 28.8 : 17.4

重量平均分子量 (Mw) = 6,500

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.75

これを (poly-B) とする。

【0081】

[合成例 3]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン 36.8 g、インデン 32.9 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 10.3 g、溶媒としてトルエンを 70 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 3.7 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 4.5 L、水 0.5 L の混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 65 g を得た。このポリマーをメタノール 0.5 L、テトラヒドロフラン 1.0 L に再度溶解し、トリエチルアミン 70 g、水 15 g を加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 52 g を得た。

【0082】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：インデン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 63.6 : 20.0 : 16.4

重量平均分子量 (Mw) = 8,800

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.78

これを (poly-C) とする。

【0083】

[合成例 4]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン 37.8 g、インデン 33.9 g、メタクリル酸 t-ブチルエステル 8.3 g、溶媒としてトルエンを 70 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 3.8 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 4.5 L、水 0.5 L の混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 68 g を得た。このポリマーをメタノール 0.5 L、テトラヒドロフラン 1.0 L に再度溶解し、トリエチルアミン 70 g、水 15 g を加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 54 g を得た。

【0084】

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

10

20

30

40

50

ヒドロキシスチレン：インデン：メタクリル酸 *t*-ブチルエステル = 63.3 : 19.8 : 16.9

重量平均分子量 (Mw) = 8,500

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.73

これを (poly-D) とする。

【0085】

[合成例5]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン 30.8 g、インデン 117.9 g、溶媒としてトルエンを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 6.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 4.5 L、水 0.5 L の混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 77 g を得た。このポリマーをメタノール 0.5 L、テトラヒドロフラン 1.0 L に再度溶解し、トリエチルアミン 70 g、水 15 g を加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 52 g を得た。このポリマーをテトラヒドロフラン溶媒 500 mL に溶解し、更に炭酸カリウム 13.8 g、*t*-ブチルクロロアセテート 10.2 g を加え、室温で 10 時間反応させた。この反応溶液を酢酸 5.0 g で中和し、4 L の水に晶出沈殿させ、更に 2 回の水洗を行い、得られた白色固体を濾過後、40 °C で減圧乾燥し、白色重合体 58 g を得た。

【0086】

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：インデン：p-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン = 29.0 : 62.0 : 9.0

重量平均分子量 (Mw) = 4,600

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.77

これを (poly-E) とする。

【0087】

[合成例6]

2 Lのフラスコに、5-ヒドロキシインデン 63 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 20.6 g、溶媒としてトルエンを 50 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 4.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 4.5 L、水 0.5 L の混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体 61 g を得た。

【0088】

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

5-ヒドロキシインデン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 71.0 : 29.0

重量平均分子量 (Mw) = 7,100

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.70

これを (poly-F) とする。

【0089】

[比較合成例]

上記合成例と同様の方法で合成した二成分ポリマーの品名、分析結果を示す。ヒドロキシスチレン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 71 : 29

10

20

30

40

50

重量平均分子量 (Mw) = 16,100

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.70

これを (poly - G) とする。

【0090】

また、2 L のフラスコを用いて、ポリヒドロキシスチレン (Mw = 11,000、Mw / Mn = 1.08) 40 g をテトラヒドロフラン 400 mL に溶解し、メタンスルホン酸 1.4 g、エチルビニルエーテル 12.3 g を加え、室温下 1 時間反応し、アンモニア水 (30%) 2.5 g を加え反応を停止させ、この反応溶液を酢酸水 5 L を用いて晶出沈殿させ、更に 2 回の水洗を行い、得られた白色固体を濾過後、40 で減圧乾燥し、白色重合体 47 g を得た。

10

【0091】

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン : p - エトキシエトキシスチレン = 63.5 : 36.5

重量平均分子量 (Mw) = 13,000

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.10

これを (poly - H) とする。

【0092】

[実施例、比較例]

20

表 1、2 に示すレジスト材料を調製した。そのとき、表 1、2 に挙げるレジスト材料の高分子化合物は上記合成例、比較合成例に示した poly - A ~ H を使用し、他の成分は次の通りで行った。

PAG 1 : 4 - (4' - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホン酸トリフェニルスルホニウム

PAG 2 : 4 - (4' - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホン酸 (4 - tert ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウム

PAG 3 : ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

PAG 4 : ビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

溶解阻止剤 A : ビス (4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン

30

塩基性化合物 A : トリス (2 - メトキシエチル) アミン

界面活性剤 A : FC - 430 (住友スリーエム社製)

界面活性剤 B : サーフロン S - 381 (旭硝子社製)

溶剤 A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤 B : 乳酸エチル

【0093】

【表 1】

組成(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
poly-A	80	-	-	-
poly-B	-	80	-	-
poly-C	-	-	80	-
poly-D	-	-	-	80
PAG1	2	2	2	2
PAG2	1	1	1	1
PAG3	-	-	-	-
PAG4	-	-	-	-
溶解阻止剤 A	-	-	-	-
塩基性化合物 A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤 A	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤 B	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤 A	300	300	300	300
溶剤 B	130	130	130	130

10

【 0 0 9 4 】

【 表 2 】

組成(重量部)	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
poly-E	80	-	-	-
poly-F	-	80	-	-
poly-G	-	-	80	-
poly-H	-	-	-	80
PAG1	2	2	2	1
PAG2	-	1	1	1
PAG3	1	-	-	-
PAG4	-	-	-	1
溶解阻止剤 A	-	-	-	-
塩基性化合物 A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤 A	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤 B	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤 A	300	300	300	300
溶剤 B	130	130	130	130

20

30

【 0 0 9 5 】

得られたレジスト材料を $0.2 \mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、 $0.6 \mu\text{m}$ に塗布した。

40

次いで、このシリコンウエハーを 100°C のホットプレート上で 90 秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR 2005EX NA = 0.5 ）を用いて露光し、 110°C で 90 秒間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、 2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン（実施例 1～6、比較例 1, 2）を得ることができた。

【 0 0 9 6 】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

レジストパターン評価方法：

$0.18 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースのトップとボトムを $1:1$ で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペース

50

の最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。

なお、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、24時間の放置後PEB (post exposure bake) を行い、線幅の変動値で評価した。この変動値が少ないほどPED安定性に富む。

レジストパターン評価結果を表3に示す。

【0097】

パターン評価以外の評価方法：

レジスト材料の現像後のドライエッチング耐性は、東京エレクトロン社製TE8500Sを用いて実際にエッチングを行い、その後のパターン形状を、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察し、比較例2のエッチング後の膜厚減少量を1.0とした時の、他のレジストは減少量の相対比率で示した。即ち、数値が小さいほどエッチング耐性に優れたレジストであることを示す。また、エッチングは以下に示した条件で行った。

Pressure: 33.3 Pa

RF Power: 800W

Gas: (1) CHF₃ 20ml/min

(2) CF₄ 20ml/min

(3) Ar 400ml/min

エッチング時間: 2分30秒

【0098】

【表3】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロフィール形状	24時間後PEDの 寸法安定性 (nm)	エッチング耐性比較 (膜厚減少量比較)
比較例1	28	0.16	短形	-9	0.98
比較例2	26	0.17	短形	-13	1.0
実施例1	33	0.15	矩形	-5	0.85
実施例2	31	0.15	矩形	-6	0.88
実施例3	29	0.14	矩形	-8	0.91
実施例4	35	0.17	テーパーぎみ	-5	0.92
実施例5	34	0.16	テーパーぎみ	-7	0.77
実施例6	28	0.15	矩形	-6	0.75

【0099】

また、ドライエッチング耐性が、使用するポリマーの構造やレジスト組成よりも、ポリマー中のインデンの比率とかなりの相関性を持つことを示したものを、図1に表した。

【0100】

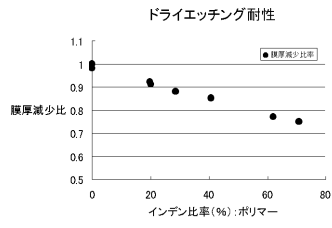
【発明の効果】

本発明によれば、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、その上特に優れたエッチング耐性を示す、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅型レジスト材料を与えることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】インデン比率によるドライエッチング耐性の関係を示すグラフである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 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

(72)発明者 窪田 寛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平04 - 249509 (JP, A)

特開平11 - 338153 (JP, A)

特開2000 - 098612 (JP, A)

特開平10 - 142799 (JP, A)

特開平06 - 043646 (JP, A)

特開平10 - 090887 (JP, A)

特開平11 - 119018 (JP, A)

特開平10 - 265524 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

C08F 32/08

C08L 45/00

H01L 21/027