

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4088746号
(P4088746)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 77/26 (2006.01)	C O 8 G	77/26	
G O 3 F 7/039 (2006.01)	G O 3 F	7/039	6 O 1
G O 3 F 7/075 (2006.01)	G O 3 F	7/075	5 1 1
G O 3 F 7/40 (2006.01)	G O 3 F	7/40	5 2 1
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L	21/30	5 O 2 R

請求項の数 8 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2001-140891 (P2001-140891)
 (22) 出願日 平成13年5月11日(2001.5.11)
 (65) 公開番号 特開2002-332353 (P2002-332353A)
 (43) 公開日 平成14年11月22日(2002.11.22)
 審査請求日 平成16年1月29日(2004.1.29)

前置審査

(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
 (73) 特許権者 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (73) 特許権者 000002200
 セントラル硝子株式会社
 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 (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

最終頁に続く

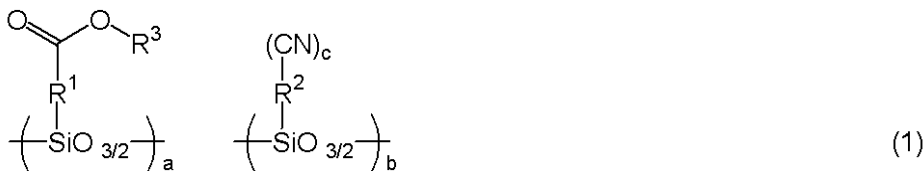
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

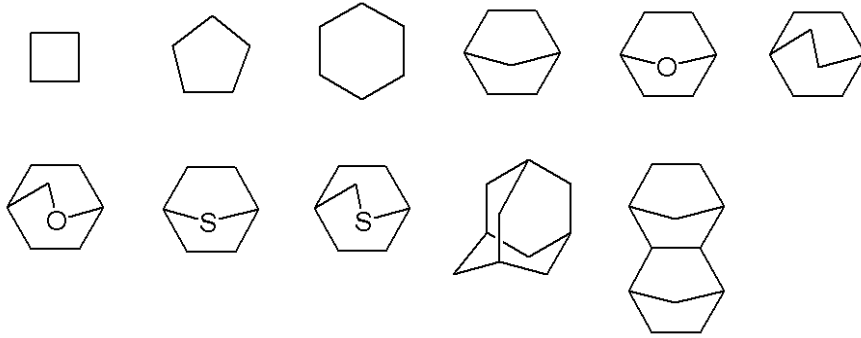
下記一般式(1)で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする重量平均分子量1,000~100,000の高分子化合物。

【化1】



(式中、R¹は環状の2価の炭化水素基であり、該環状の2価の炭化水素基を形成するための環状炭化水素は下記式

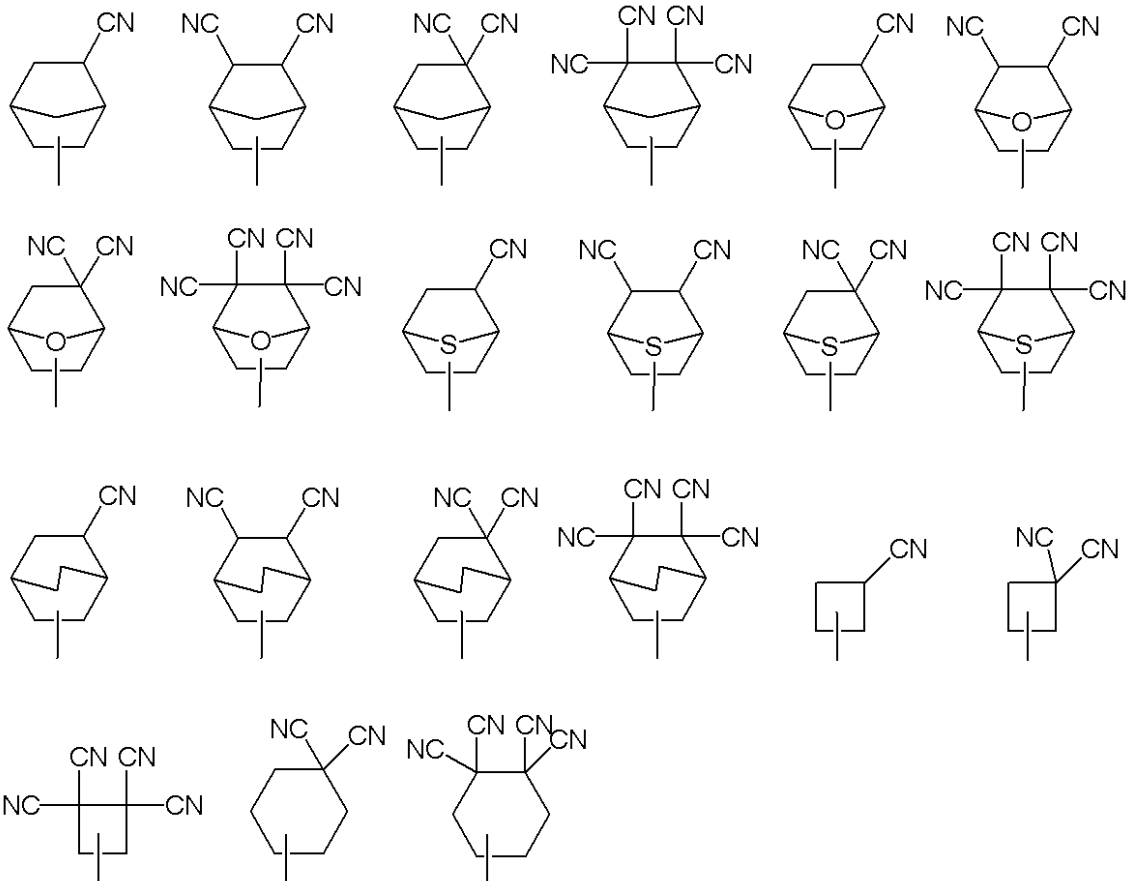
【化33】



10

から選ばれる。(CN)_c-R²-で表される基は、下記式

【化34】



20

30

で示される基から選択される。R³は酸不安定基である。a、bは正数である。)

【請求項2】

請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

40

【請求項3】

(A) 請求項1記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項4】

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】

50

- (1) 請求項2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、
- (2) 次に加熱処理後、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と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、塩素あるい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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

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、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、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(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、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。

【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からArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、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、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系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付近の透過率が若干向上するが、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炭素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(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(J. Vac. Sci. Technol. B17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ素含有ポリマーが提案された(J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4(2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4(20

10

20

30

40

50

00) p451-458)が、KrF露光におけるポリヒドロキシステ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。

【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の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(特開平7-118651号公報、SPIE vol.1925(1993)p377等)。ArF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が提案されている(特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、SPIE vol.3333-07(1998)p62)。

10

【0006】

また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3(1996)p435-446)。

20

【0007】

アクリルペンダント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、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たモノマーを含むポリマーの提案がなされている(SPIE vol.3678p214、p241、p562)。しかしながら、200nm以下の波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不安定基珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが(SPIE vol.3678p420)、酸脱離性能が低いため、環境安定性が低く、T-トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。

30

【0008】

シリコン含有ポリマーは薄膜化できる分だけ単層レジストに比べて透過率の面では確かに有利であるが、それでも波長157nm露光における解像力を上げるためには根本的に透過率を上げる必要があった。そこで、本発明者らはフッ素化されたアルコールが、透明性とエッチング耐性を両立できると考え、ポリシルセスキオキサンへ導入することを試みた(特願2000-165884)。

40

【0009】

しかし、本発明者らの実験の結果、フッ素と珪素の両方を含有するポリマーの酸素エッチング耐性は十分でないことが判明した。珪素含有ポリマーを酸素プラズマエッチングすると、膜表面にSiO₂膜が形成され、これが酸素プラズマに対して強固なエッチング耐性を有することが報告されている。しかしながら、珪素含有ポリマー中にフッ素を含むと、酸素エッチングによるSiO₂膜が形成されにくくなり、ドライエッチング耐性が低下することがわかった。エッチング耐性の観点からは、珪素含有2層用レジストとしては、フッ素を含まないポリマーが望まれるのである。

【0010】

50

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126)nmなどの真空紫外光及び波長3~20nmの軟X線における透過率とエッチング耐性に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、溶解コントラストを高めるための酸不安定基で置換されたカルボキシル基と密着性基としてのシアノ基がそれぞれペンダントされているシルセスキオキサンをベースポリマーとするレジスト材料が、波長200nm以下、とりわけ180nm以下の透過率とエッチング耐性に優れることを見出した。

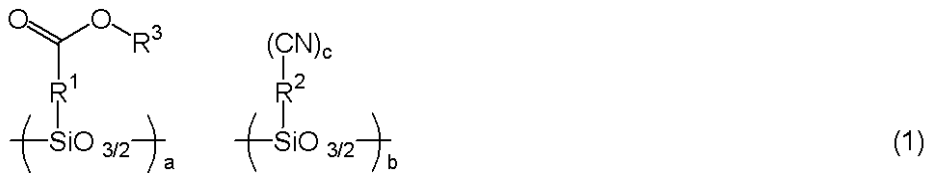
10

【0012】

即ち、本発明は、下記高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。
請求項1：

下記一般式(1)で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする重量平均分子量1,000~100,000の高分子化合物。

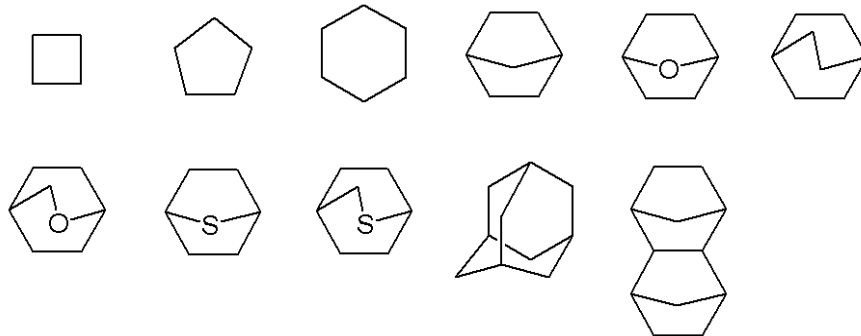
【化2】



20

(式中、R¹は環状の2価の炭化水素基であり、該環状の2価の炭化水素基を形成するための環状炭化水素は下記式

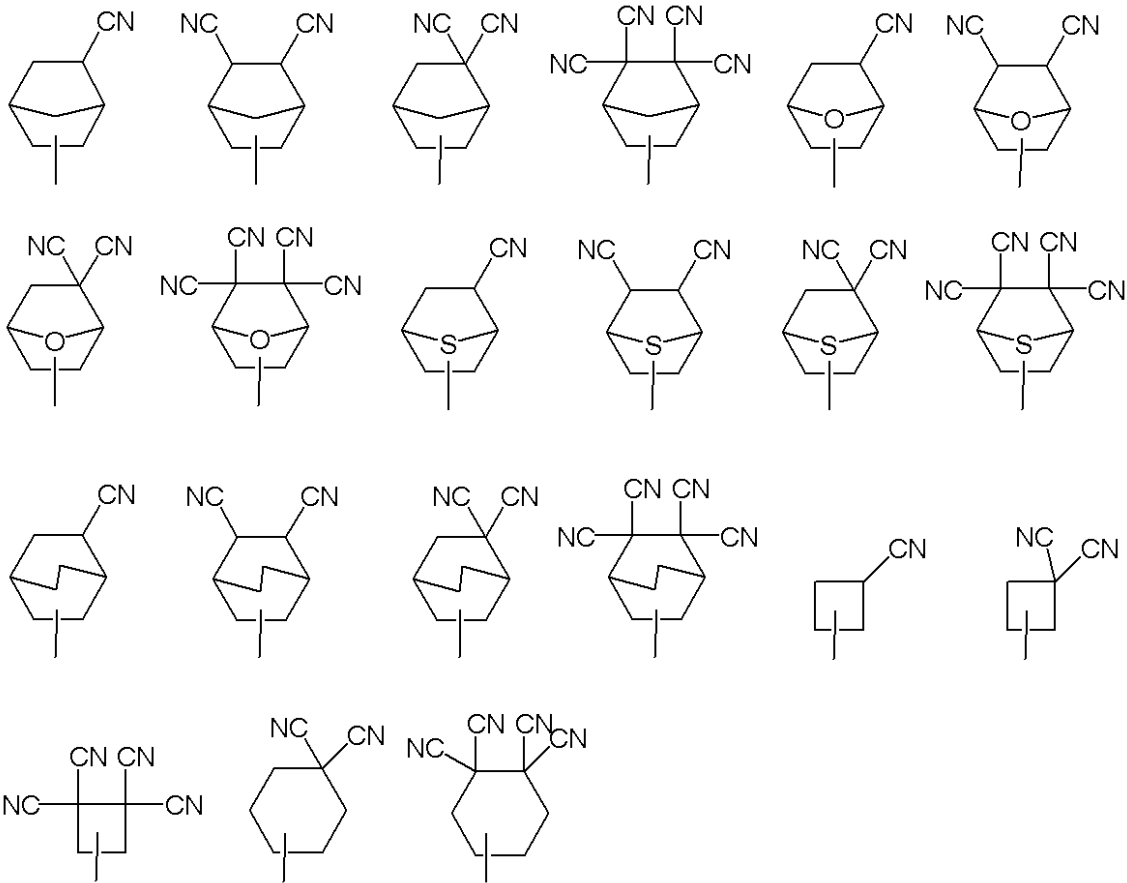
【化43】



30

から選ばれる。(CN)_c-R²-で表される基は、下記式

【化44】



10

20

で示される基から選択される。R³は酸不安定基である。a、bは正数である。)

請求項 2 :

請求項 1 記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項 3 :

- (A) 請求項 1 記載の高分子化合物、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

30

を含有することを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

請求項 4 :

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。

請求項 5 :

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

請求項 6 :

- (1) 請求項 2 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、
 - (2) 次に加熱処理後、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と
- を含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

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、塩素あるい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。

【0013】

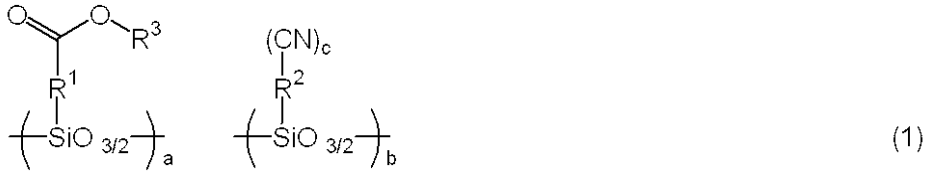
以下、本発明につき更に詳しく説明する。

50

本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0014】

【化3】



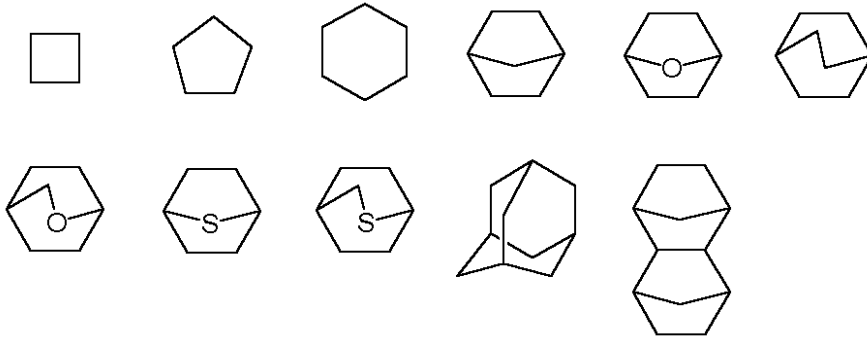
(式中、 R^1 は環状の2価の炭化水素基であり、該環状の2価の炭化水素基を形成するための環状炭化水素基は下記に示す。 $(\text{CN})_c - \text{R}^2 -$ で示される基は上述した通りである。 R^3 は酸不安定基である。 a 、 b は正数である。)

【0015】

ここで、 R^1 を形成するための環状炭化水素としては、下記のものである。

【0016】

【化4】

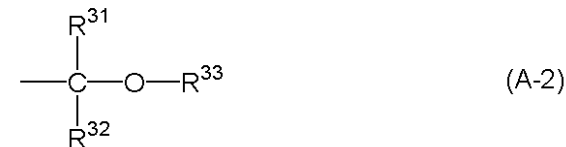
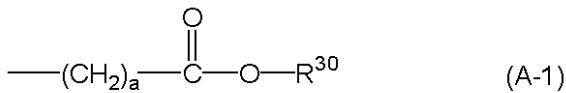


【0017】

また、 R^3 の酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(A-1)、(A-2)で示される基、下記式(A-3)で示される炭素数4~40の三級アルキル基等であることが好ましい。

【0018】

【化5】



【0019】

式(A-1)において、 R^{30} 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-

10

20

30

40

50

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、トリアルキシルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。aは0~6の整数である。

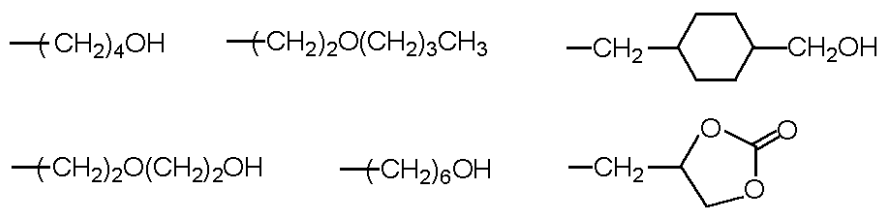
【0020】

式(A-2)において、 R^{31} 、 R^{32} 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^{33} 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。

10

【0021】

【化6】



20

【0022】

R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{33} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0023】

上記式(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。

30

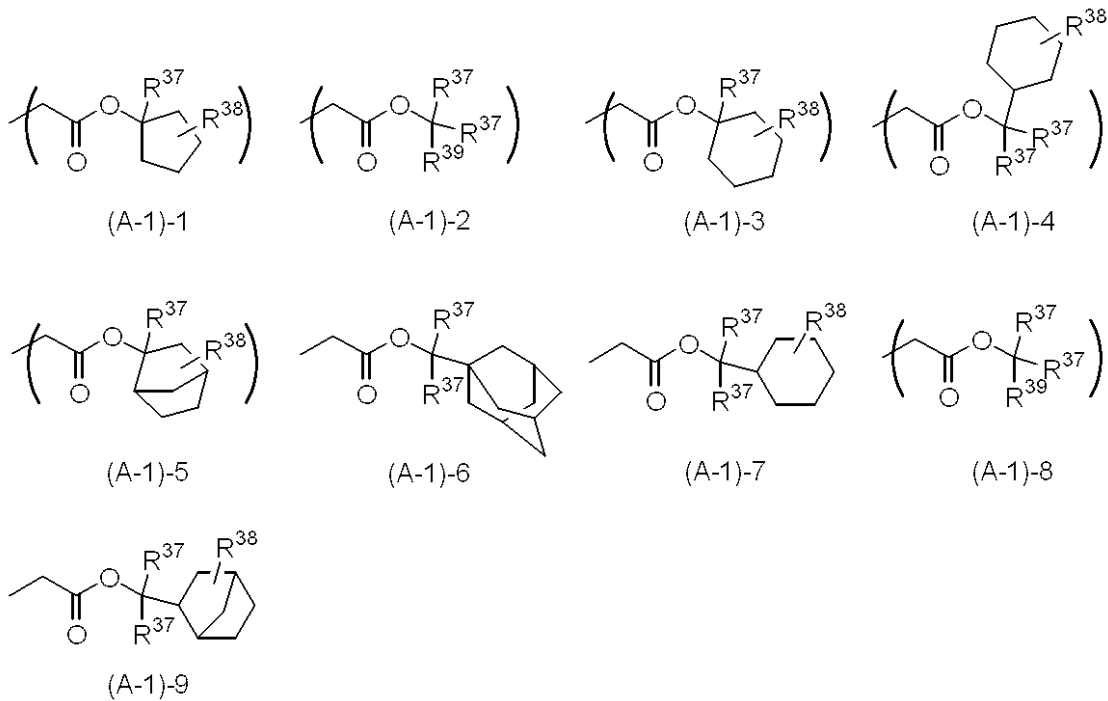
【0024】

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。

40

【0025】

【化7】



10

【 0 0 2 6 】

ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数 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 ~ 20 のアリール基、 R^{38} 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。

20

【 0 0 2 7 】

また、 R^{39} 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。

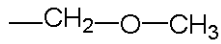
【 0 0 2 8 】

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。

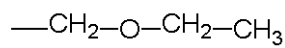
【 0 0 2 9 】

【 化 8 】

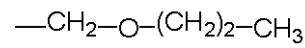
30



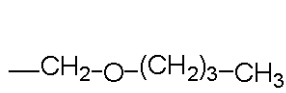
(A-2)-1



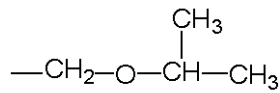
(A-2)-2



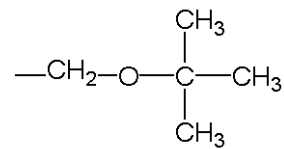
(A-2)-3



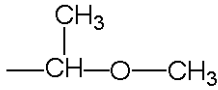
(A-2)-4



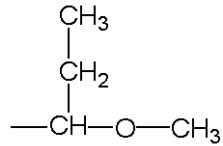
(A-2)-5



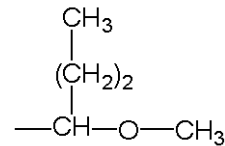
(A-2)-6



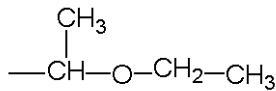
(A-2)-7



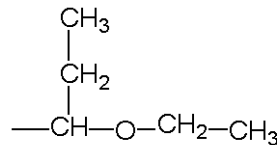
(A-2)-8



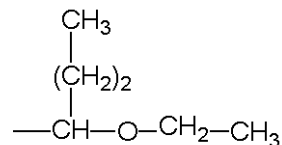
(A-2)-9



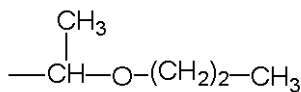
(A-2)-10



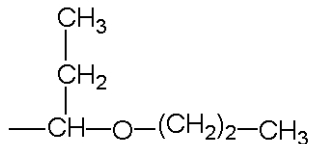
(A-2)-11



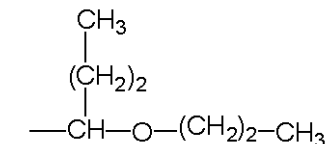
(A-2)-12



(A-2)-13



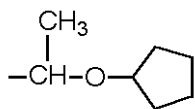
(A-2)-14



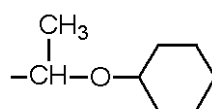
(A-2)-15

【 0 0 3 0 】

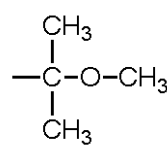
【 化 9 】



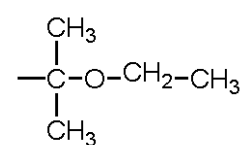
(A-2)-16



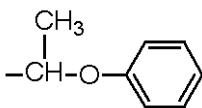
(A-2)-17



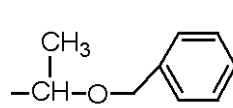
(A-2)-18



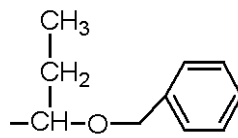
(A-2)-19



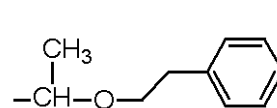
(A-2)-20



(A-2)-21



(A-2)-22



(A-2)-23

【 0 0 3 1 】

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 3 2 】

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

10

20

30

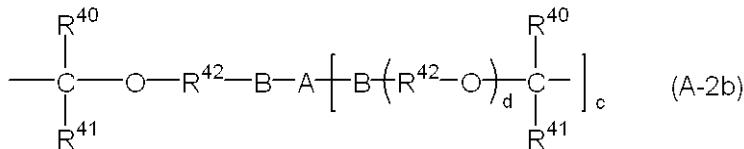
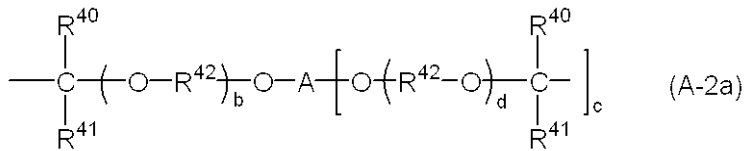
40

50

脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0033】

【化10】



10

【0034】

式中、 R^{40} 、 R^{41} 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^{40} と R^{41} 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^{40} 、 R^{41} 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^{42} 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--- 、 ---NHCO---O--- 又は ---NHCONH--- を示す。

20

【0035】

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。

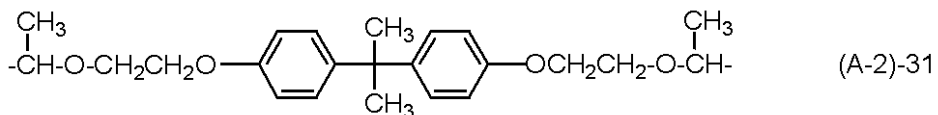
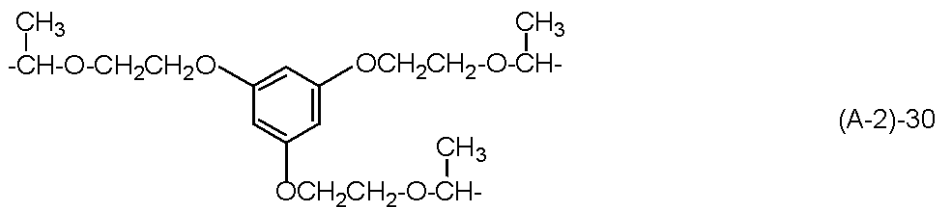
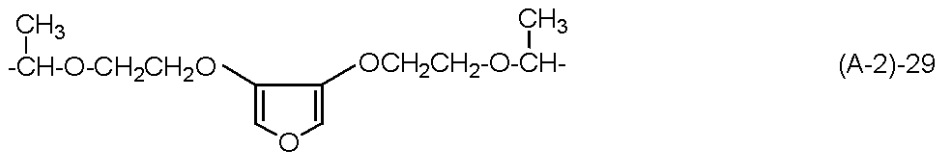
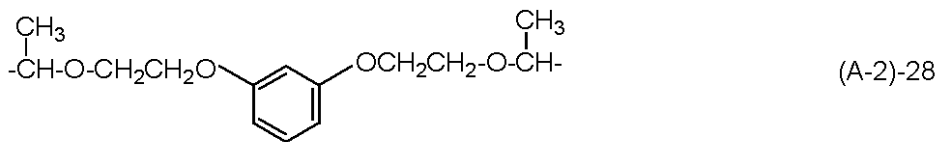
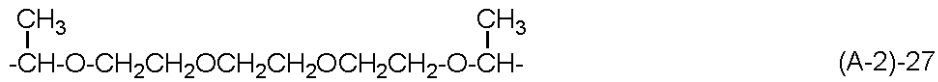
【0036】

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

【0037】

【化11】



【 0 0 3 8 】

次に、式 (A - 3) において R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} 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 3 9 】

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-エチルノルボルニル基、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 4 0 】

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 4 1 】

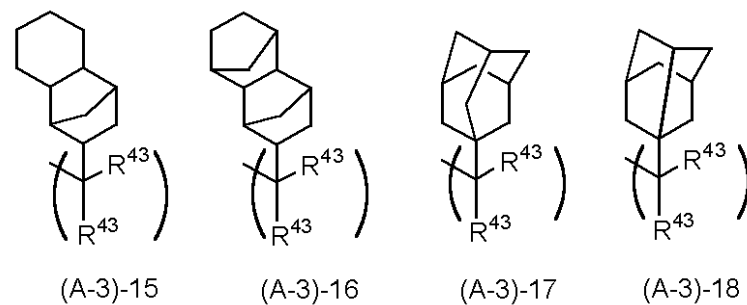
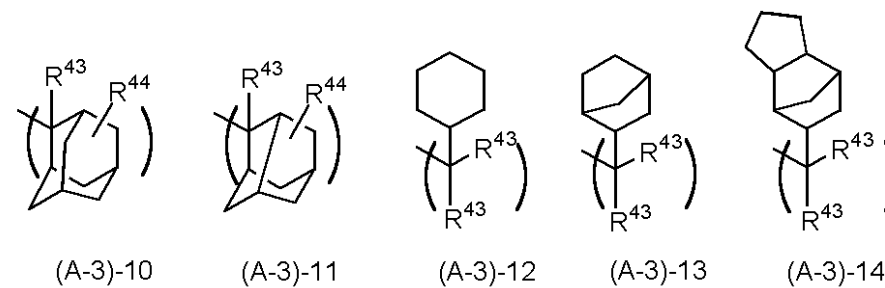
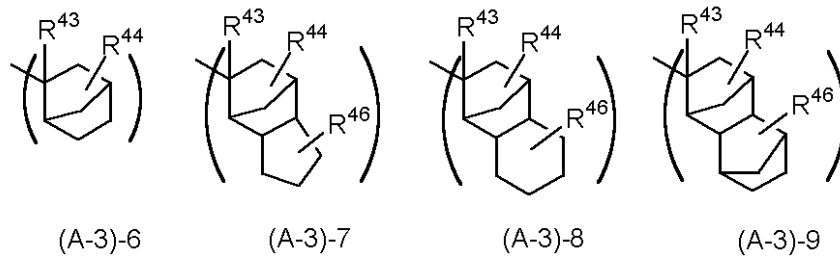
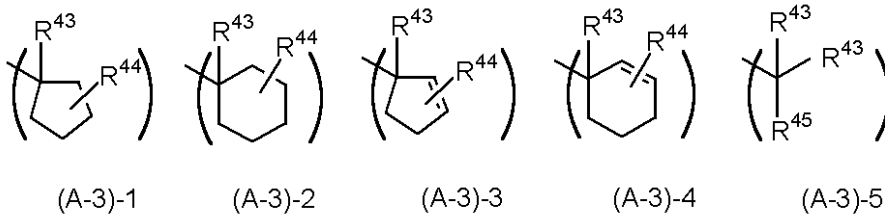
【 化 1 2 】

10

20

30

40



【 0 0 4 2 】

式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、 R^{43} 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^{44} 、 R^{46} 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^{45} は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。

【 0 0 4 3 】

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^{47} 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^{43} は前述と同様、 R^{47} 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 4 4 】

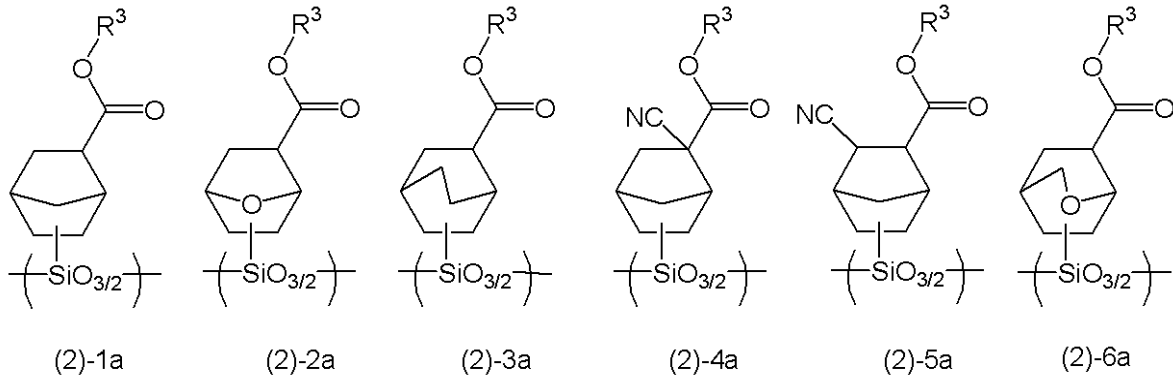
【 化 1 3 】

10

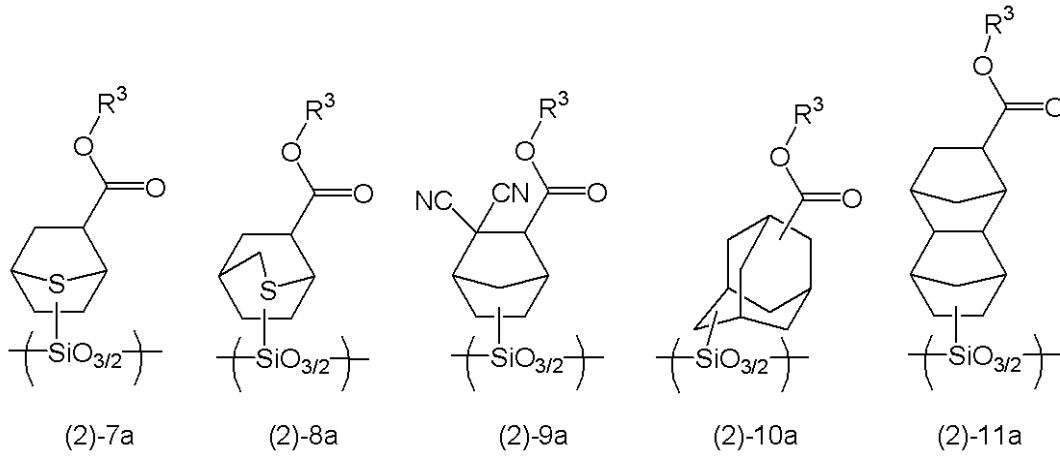
20

30

40



10



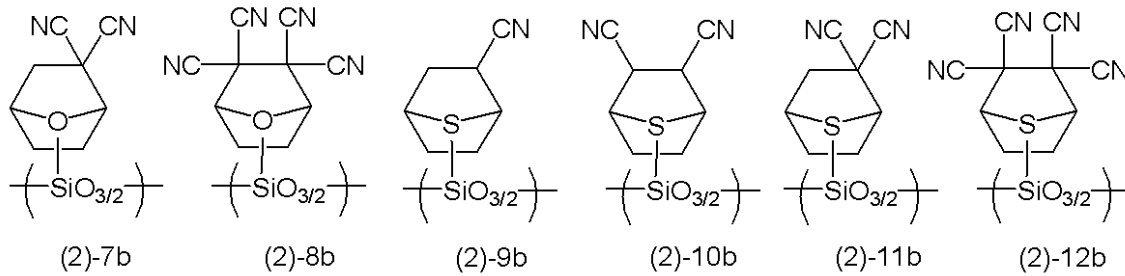
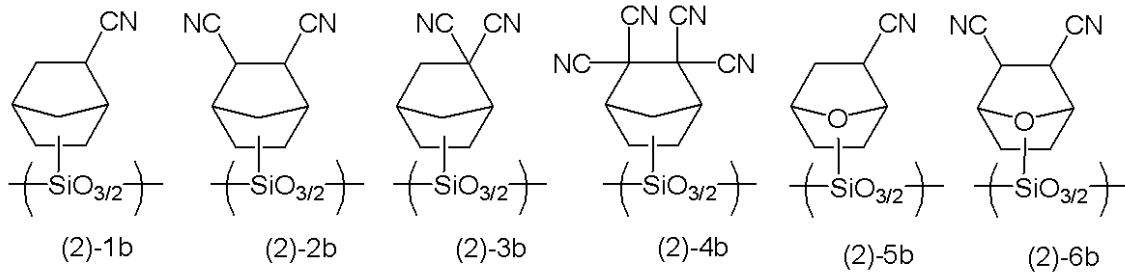
20

【 0 0 5 0 】

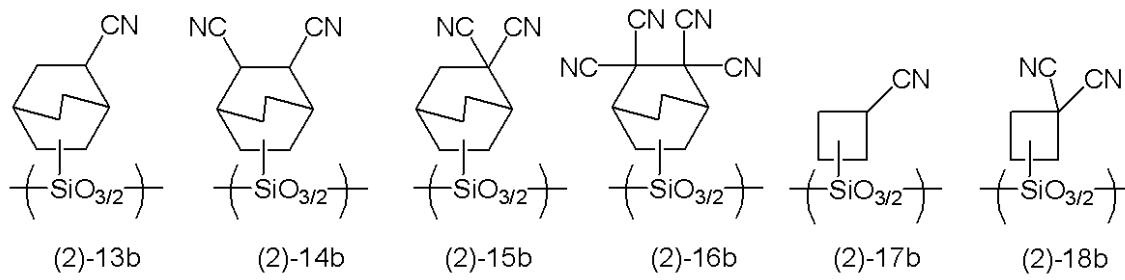
また、一般式(1)の繰り返し単位のうち、単位bの具体例を示すと、下記式(2)-1b~(2)-21bで示されるものを挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

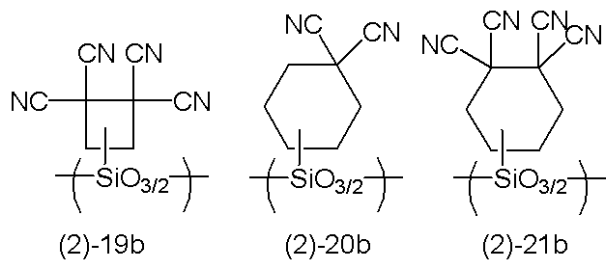
【 化 1 6 】



10



20



30

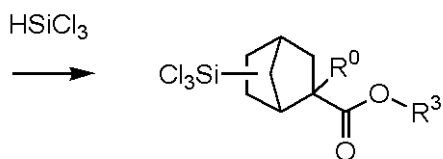
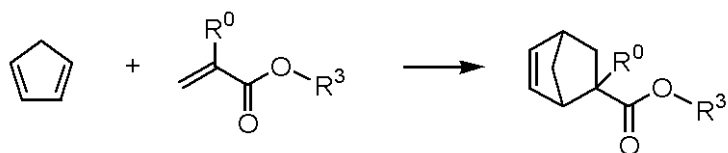
【 0 0 5 2 】

上記高分子化合物を製造する場合、その一例を示すと、一般的には下記合成方法によってトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランモノマーを合成し、加水分解反応によって高分子化する。酸不安定基はモノマー段階で導入してもよいし、重合した後にカルボキシル基の水酸基の水素原子を酸不安定基で置換してもよい。

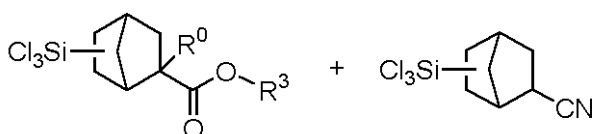
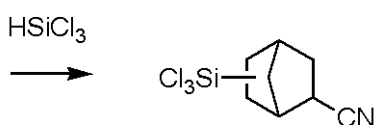
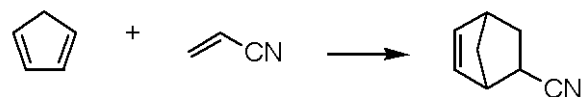
【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】

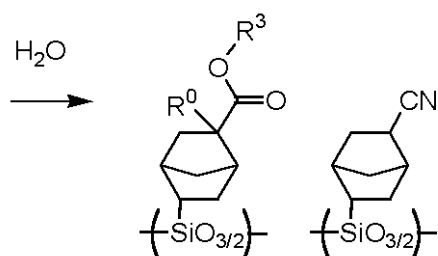
40



10



20



30

【0054】

なお、上記反応式中、 R^0 は水素原子、メチル基、シアノ基であり、 R^3 は前述の通りである。

【0055】

ここで、上記一般式(1)において、 a 、 b は正数であり、従って単位 a と単位 b は必須構成単位であるが、 $a/(a+b)$ は0.1~0.9、より好ましくは0.15~0.8、更に好ましくは0.2~0.7であることが望ましい。

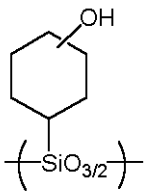
【0056】

更に、本発明の高分子化合物は、単位 a 、 b 以外に、親水性基を有する繰り返し単位を含有させることができる。このものは、アルコール基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、アセチル基、ホルミル基、カーボネート基、ラクトン環、スルホンアミド基、カルボン酸無水物などの酸素原子を有するが、フッ素原子を含まない基で構成されていることを特徴とするが、具体的には下記式(3)-1~(3)-7で示すものを挙げるこ

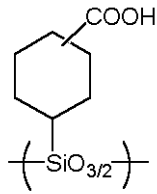
40

【0057】

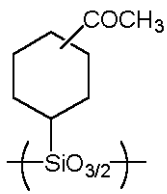
【化18】



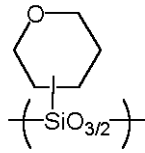
(3)-1



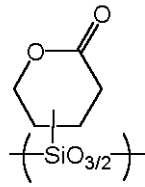
(3)-2



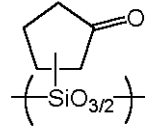
(3)-3



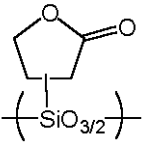
(3)-4



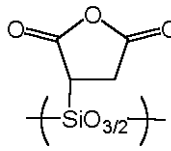
(3)-5



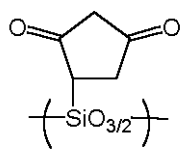
(3)-6



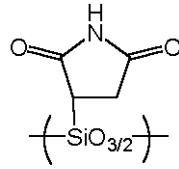
(3)-7



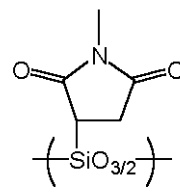
(3)-8



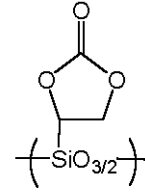
(3)-9



(3)-10

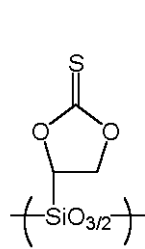


(3)-11

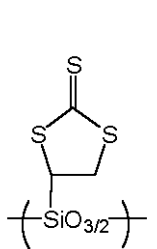


(3)-12

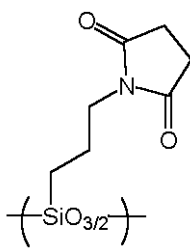
10



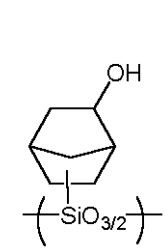
(3)-13



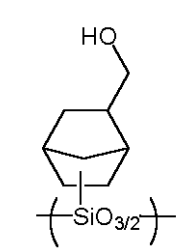
(3)-14



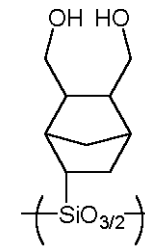
(3)-15



(3)-16

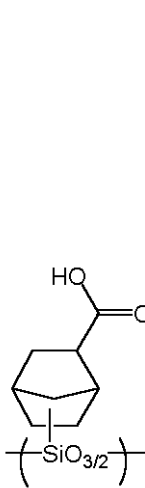


(3)-17

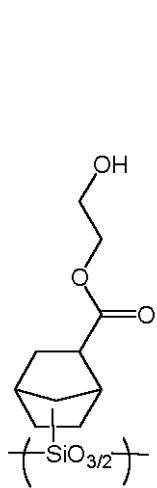


(3)-18

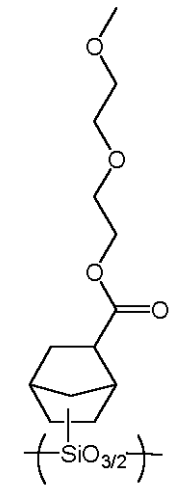
20



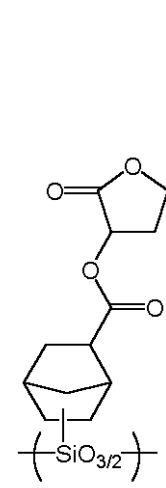
(3)-19



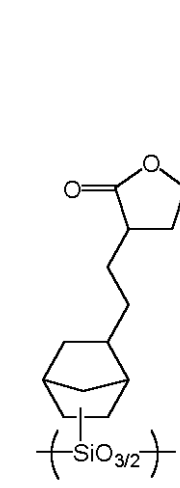
(3)-20



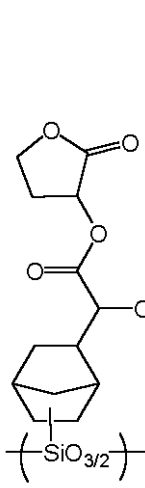
(3)-21



(3)-22



(3)-23



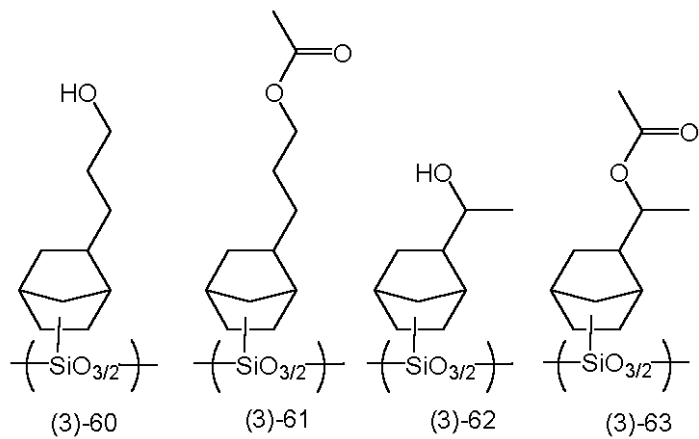
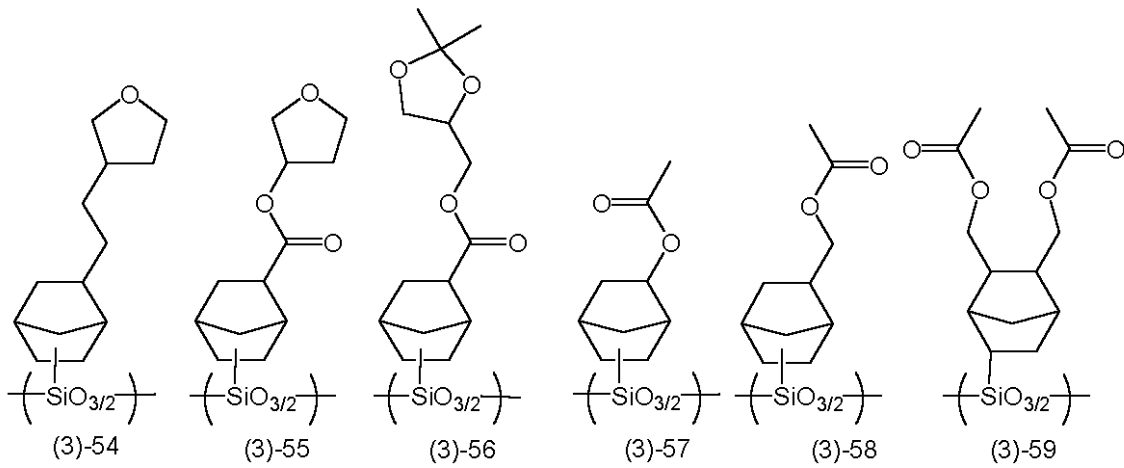
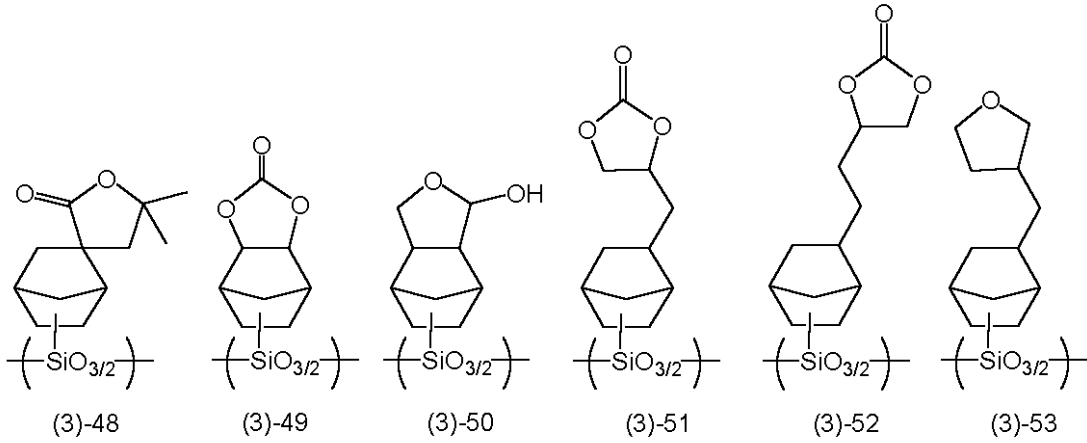
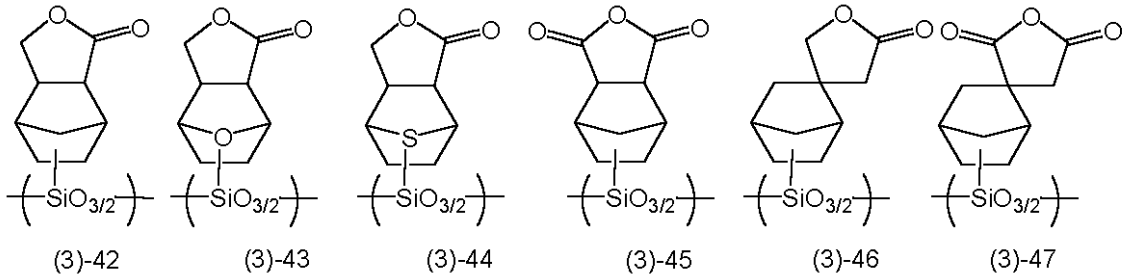
(3)-24

30

【 0 0 5 8 】

【 化 1 9 】

40



【 0 0 6 0 】

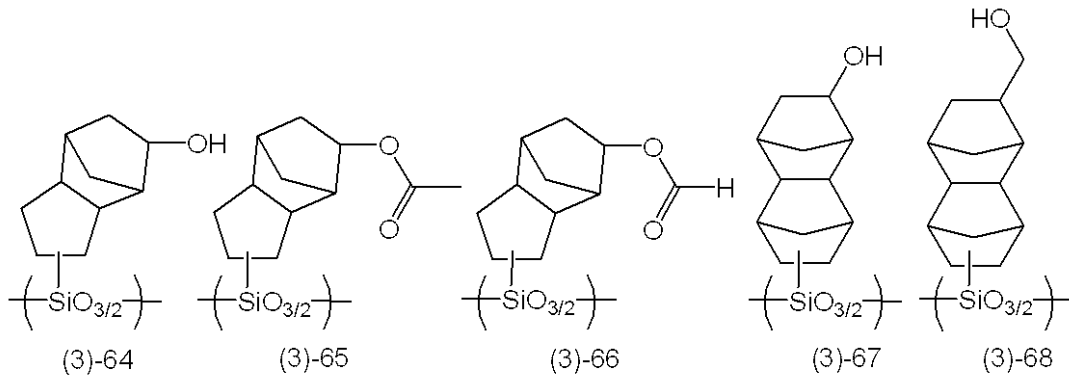
【 化 2 1 】

10

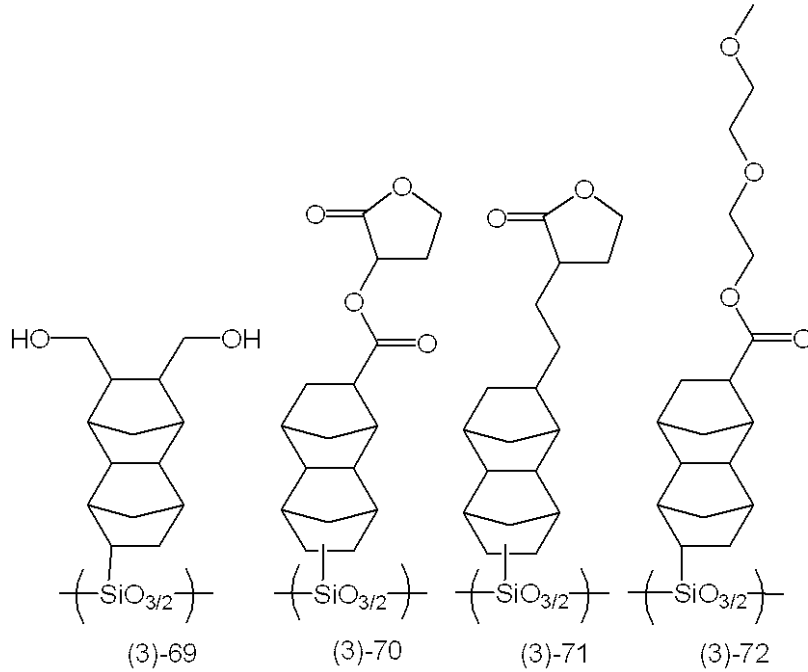
20

30

40



10



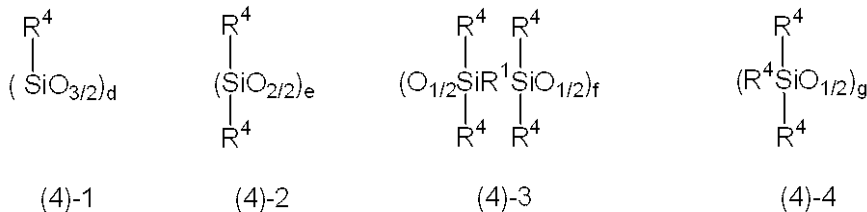
20

【 0 0 6 1 】

更に、透明性向上、あるいは分子量の最適化のために下記式(4) - 1 ~ (4) - 4に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキルがペンダントされた繰り返し単位を含ませることもできる。

【 0 0 6 2 】

【 化 2 2 】



40

(式中、 R^4 は直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換又は置換の炭素数1~10のアルキル基であり、置換のアルキル基としては、フッ素化されたアルキル基が挙げられる。 $d \sim g$ は、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ の範囲である。)

【 0 0 6 3 】

なお、本発明の高分子化合物は、上記単位a及び単位bを合計で20~100モル%、特に40~100モル%含むことが好ましい。この場合、他の残りの単位は、上記式(3) - 1 ~ (3) - 72及び式(4) - 1 ~ (4) - 4の単位である。また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000~100,000、好ましくは1,500~50,000である。

50

【0064】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物からなるベース樹脂、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含み、更に好ましくは

(D) 塩基性化合物、

(E) 溶解阻止剤

を含むものとすることができる。

10

【0065】

本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤(B)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ート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

20

【0066】

この有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して300~10,000部、特に500~5,000部とすることができる。

30

【0067】

次に、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤(C)としては、下記一般式(6)のオニウム塩、式(7)のジアゾメタン誘導体、式(8)のグリオキシム誘導体、-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。

【0068】



(但し、 R^{51} 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、 x は2又は3である。)

40

【0069】

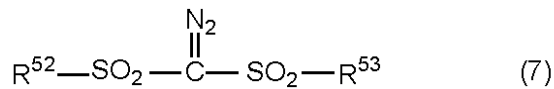
R^{51} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフ

50

エニル基、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。

【0070】

【化23】



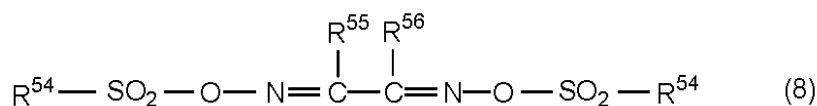
(但し、R⁵²、R⁵³は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0071】

R⁵²、R⁵³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。

【0072】

【化24】



(但し、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶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、R⁵⁵、R⁵⁶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、R⁵⁵、R⁵⁶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。)

【0073】

R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶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、R⁵²、R⁵³で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R⁵⁵、R⁵⁶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。

【0074】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェ

10

20

30

40

50

ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-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)-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-(tert-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-tert-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-(カンファースルホニル)-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ニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス

10

20

30

40

50

(*p*-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-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スルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*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(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン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*-(*n*-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、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。

【0075】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2~50部、特に0.5~40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、50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。

【0076】

また、本発明のレジスト材料で使用する(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、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)。

【0077】

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。

【0078】

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、ヘブチルアミン、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

10

20

30

40

50

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、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、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

【0079】

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、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 - 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、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、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

【0080】

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

50

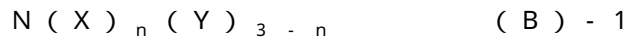
- ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-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。

10

【0081】

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。

20



式中、n=1,2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、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。

【0082】

ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴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もよい。

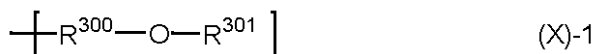
30

【0083】

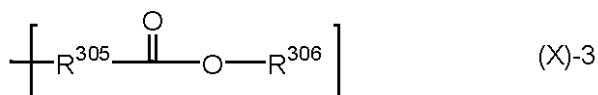
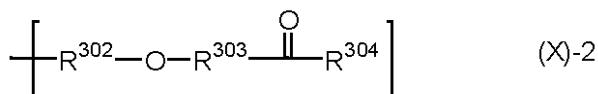
R³⁰³は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0084】

【化25】



40



【0085】

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)}

50

エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-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、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-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシプロトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシプロトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキ

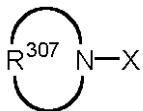
シカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、(ジエチルアミノ)-バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0086】

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。

【0087】

【化26】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2~20の直鎖状、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。)

【0088】

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-(tert-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ルル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、(1-ピロリジニル)メチル-ブチロラクトン、ピペリジノ-ブチロラクトン、モルホリノ-バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0089】

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。

【0090】

【化27】

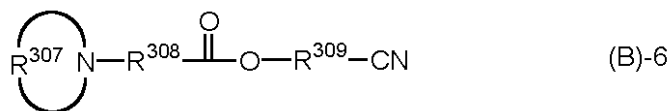
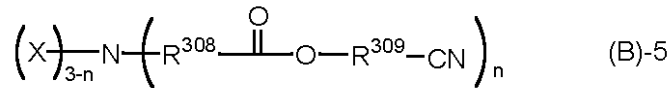
10

20

30

40

50



(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、分岐状のアルキレン基である。)

【0091】

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 0 9 2 】

なお、上記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 0 9 3 】

本発明のレジスト材料で使用される (E) 成分の溶解阻止剤としては、酸の作用により
 アルカリ現像液への溶解性が変化する分子量 3 , 0 0 0 以下の化合物、特に 2 , 5 0 0 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 - 3) と同
 様なものを用いることができる。

30

【 0 0 9 4 】

分子量 2 , 5 0 0 以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4 , 4 ' - (1
 - メチルエチリデン) ビスフェノール、[1 , 1 ' - ビフェニル - 4 , 4 ' - ジオール]
 2 , 2 ' - メチレンビス [4 - メチルフェノール]、4 , 4 - ビス (4 ' - ヒドロキシフ
 ェニル) 吉草酸、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1 , 1 , 1 - トリス (4 '
 - ヒドロキシフェニル) エタン、1 , 1 , 2 - トリス (4 ' - ヒドロキシフェニル) エタ
 ン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3 , 3 ' - ジフルオロ [(1 , 1 ' ビ
 フェニル) 4 , 4 ' - ジオール]、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラフルオロ [(1 , 1 ' -
 ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジオール]、4 , 4 ' - [2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (
 トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール、4 , 4 ' - メチレンビス [2 - フル
 オロフェノール]、2 , 2 ' - メチレンビス [4 - フルオロフェノール]、4 , 4 ' - イ
 ソプロピリデンビス [2 - フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス [2 - フルオ
 ロフェノール]、4 , 4 ' - [(4 - フルオロフェニル) メチレン] ビス [2 - フルオロ
 フェノール]、4 , 4 ' - メチレンビス [2 , 6 - ジフルオロフェノール]、4 , 4 ' -
 (4 - フルオロフェニル) メチレンビス [2 , 6 - ジフルオロフェノール]、2 , 6 - ビ
 ス [(2 - ヒドロキシ - 5 - フルオロフェニル) メチル] - 4 - フルオロフェノール、2
 , 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル) メチル] - 4 - フルオロフェ
 ノール、2 , 4 - ビス [(3 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - 6 - メチ
 ルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられ

40

50

る。

【0095】

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' - (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、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。

【0096】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂 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。

【0097】

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

10

20

30

40

50

効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0098】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

10

【0099】

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60~200、10秒~10分間、好ましくは80~150、30秒~5分間プリバークする。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300nm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1~200 mJ/cm^2 程度、好ましくは10~100 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60~150、10秒~5分間、好ましくは80~130、30秒~3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（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193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

20

30

【0100】

図1は、露光、PEB、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を示す。ここで、図1（A）において、1は下地基板、2は被加工基板（SiO₂、SiN等）、3は有機膜（ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等）、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1（B）に示したように、このレジスト層の所用部分を露光し、更に図1（C）に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1（D）に示したように酸素プラズマエッチング、図1（E）に示したように被加工基板エッチング（CF系ガス）を行って、パターン形成することができる。

40

【0101】

ここで、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やN₂、CO₂、CO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は、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

50

エッチングを行う。フロン系ガスは CF_4 、 CHF_3 、 CF_2F_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 C_5F_{12} 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、タンゲステンシリサイド、 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。

【0102】

本発明の珪素含有レジストは、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。

【0103】

図2は、これを示すもので、図2(A)において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2(B)、(C)に示したように、露光5及びPEB、現像を行った後、図2(D)に示したように被加工基板エッチング(C1系ガス)を行うことができるもので、この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。

10

【0104】

【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、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、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 F_2 エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

20

【0105】

【実施例】

以下、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、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0106】

[合成例1]モノマー1(トリクロロシリル シクロヘキサンカルボン酸tertブチル)

攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた100mlの3つ口フラスコに、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸tertブチル(9.0g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液(0.009g)、イソオクタン(15ml)を仕込み、80に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン(4.2g)を30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリルシクロヘキサンカルボン酸tertブチル(12.2g)を得た。

30

【0107】

[合成例2]モノマー2(トリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボン酸tertブチル)

攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた100mlの3つ口フラスコに、5-ノルボルネン-2-カルボン酸tertブチル(9.0g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液(0.009g)、イソオクタン(15ml)を仕込み、80に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン(4.0g)を30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボン酸tertブチル(12.0g)を得た。

40

【0108】

[合成例3]モノマー3(トリクロロシリル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボン酸tertブチル)

攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた100mlの3つ口フラスコに、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-エン-2-カルボン酸tertブチル(9.0g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液(0.009g)、イソオクタン(15ml)を仕込み、80に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン(3.

50

9 g) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80 で 5 時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリル - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - カルボン酸 t e r t ブチル (11 . 2 g) を得た。

【 0 1 0 9 】

[合成例 4] モノマー 4 (トリクロロシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル)
攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた 100 ml の 3 つ口フラスコに、5 - ノルボルネン - 2 - カルボニトリル (9 . 0 g)、20 重量 % 塩化白金酸 - イソプロパノール溶液 (0 . 009 g)、イソオクタン (15 ml) を仕込み、80 に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン (5 . 2 g) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80 で 5 時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル (13 . 2 g) を得た。

10

【 0 1 1 0 】

[合成例 5] モノマー 5 (トリクロロシリル - 2 , 3 - ノルボルナンジカルボニトリル)
攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた 100 ml の 3 つ口フラスコに、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボニトリル (9 . 0 g)、20 重量 % 塩化白金酸 - イソプロパノール溶液 (0 . 009 g)、イソオクタン (15 ml) を仕込み、80 に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン (4 . 8 g) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80 で 5 時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリル - 2 , 3 - ノルボルナンジカルボニトリル (12 . 8 g) を得た。

20

【 0 1 1 1 】

[合成例 6] モノマー 6 (トリメトキシシリル シクロヘキサンカルボン酸 t e r t ブチル)
攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた 100 ml の 3 つ口フラスコに、3 - シクロヘキセン - 1 - カルボン酸 t e r t ブチル (9 . 0 g)、20 重量 % 塩化白金酸 - イソプロパノール溶液 (0 . 009 g)、イソオクタン (15 ml) を仕込み、80 に加熱した。内温が安定した後、トリメトキシシラン (6 . 2 g) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80 で 5 時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリメトキシシリル シクロヘキサンカルボン酸 t e r t ブチル (15 . 2 g) を得た。

【 0 1 1 2 】

[合成例 7] モノマー 7 (トリメトキシシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル)
攪拌機、還流器、滴下ポート及び温度計を備えた 100 ml の 3 つ口フラスコに、5 - ノルボルネン - 2 - カルボニトリル (9 . 0 g)、20 重量 % 塩化白金酸 - イソプロパノール溶液 (0 . 009 g)、イソオクタン (15 ml) を仕込み、80 に加熱した。内温が安定した後、トリメトキシシラン (6 . 2 g) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80 で 5 時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリメトキシシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル (13 . 2 g) を得た。

30

【 0 1 1 3 】

[合成例 8] ポリマー (1)
200 ml の 3 つ口フラスコに、トリエチルアミン (8 . 5 g)、トルエン (5 ml)、メチルイソブチルケトン (5 ml)、水 (10 ml) を仕込み、氷冷下、合成例 1 で得られたトリクロロシリル シクロヘキサンカルボン酸 t e r t ブチル (5 . 0 g) と合成例 4 で得られたトリクロロシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル (9 . 3 g) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pH が 8 以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200 ml の 3 つ口フラスコ中、200 で 12 時間攪拌した。放冷後、炭酸カリウム (7 . 7 g)、メタノール (45 ml)、テトラヒドロフラン (55 ml)、水 (10 ml) を加え、室温で 12 時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 ml) と水 (10 ml) を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをアセトンに溶解させ、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して (1

40

50

1.5 g)の白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量4,500のポリマー(1)であることが確認された。

【0114】

[合成例9]ポリマー(2)

200mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン(8.5g)、トルエン(5ml)、メチルイソブチルケトン(5ml)、水(10ml)を仕込み、氷冷下、合成例2で得られたトリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボン酸tertブチル(5.0g)と合成例4で得られたトリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボニトリル(9.0g)を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200mlの3つ口フラスコ中、200で12時間攪拌した。放冷後、炭酸カリウム(7.7g)、メタノール(45ml)、テトラヒドロフラン(55ml)、水(10ml)を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)と水(10ml)を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをアセトンに溶解させ、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して(12.5g)の白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,800のポリマー(2)であることが確認された。

10

【0115】

[合成例10]ポリマー(3)

200mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン(8.5g)、トルエン(5ml)、メチルイソブチルケトン(5ml)、水(10ml)を仕込み、氷冷下、合成例3で得られたトリクロロシリル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボン酸tertブチル(5.0g)と合成例4で得られたトリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボニトリル(8.9g)を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200mlの3つ口フラスコ中、200で12時間攪拌した。放冷後、炭酸カリウム(7.7g)、メタノール(45ml)、テトラヒドロフラン(55ml)、水(10ml)を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)と水(10ml)を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをアセトンに溶解させ、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して(12.5g)の白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,600のポリマー(3)であることが確認された。

20

30

【0116】

[合成例11]ポリマー(4)

200mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン(8.5g)、トルエン(5ml)、メチルイソブチルケトン(5ml)、水(10ml)を仕込み、氷冷下、合成例2で得られたトリクロロシリル-2-ノルボルナンカルボン酸tertブチル(5.0g)と合成例5で得られたトリクロロシリル-2,3-ノルボルナンジカルボニトリル(9.9g)を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200mlの3つ口フラスコ中、200で12時間攪拌した。放冷後、炭酸カリウム(7.7g)、メタノール(45ml)、テトラヒドロフラン(55ml)、水(10ml)を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)と水(10ml)を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをアセトンに溶解させ、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して(12.5g)の白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で

40

50

示される重量平均分子量 3,450 のポリマー (4) であることが確認された。

【0117】

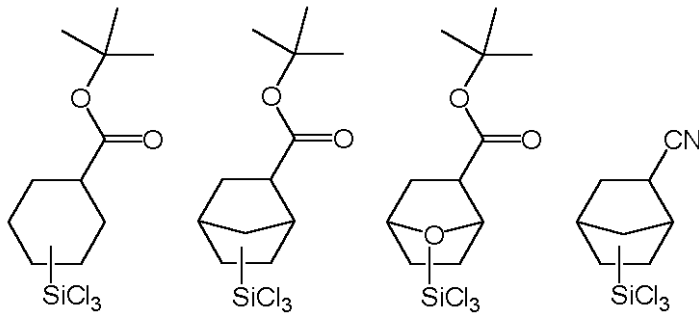
[合成例12] ポリマー (5)

200 ml の三口フラスコに、メチルイソブチルケトン (45 ml)、硫酸 (0.01 g) を仕込み、20 に保温して合成例 6 で得られたトリメトキシシリル シクロヘキサンカルボン酸 tert ブチル (5.0 g) と合成例 7 で得られたトリメトキシシリル - 2 - ノルボルナンカルボニトリル (9.8 g) を滴下し、3 時間攪拌した。この反応混合物を PH が 8 以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、純水で洗浄し、真空乾燥して (10.5 g) の白色粉末を得た。NMR と GPC 分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量 7,300 のポリマー (5) であることが確認された。

10

【0118】

【化28】



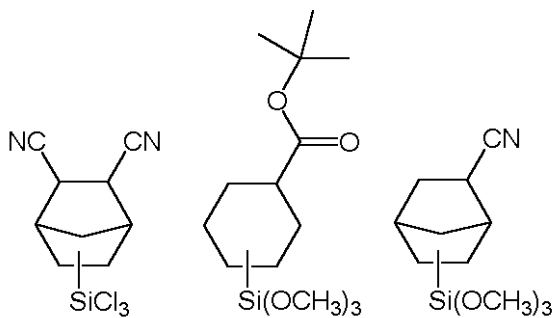
20

モノマー 1

モノマー 2

モノマー 3

モノマー 4



30

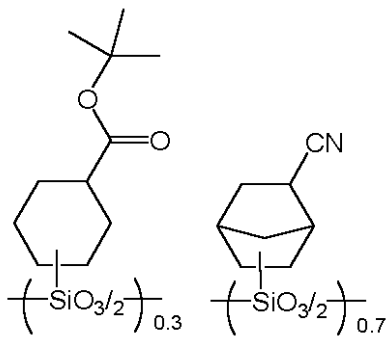
モノマー 5

モノマー 6

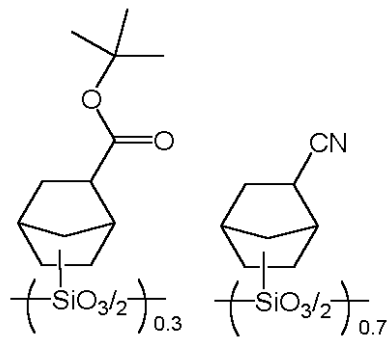
モノマー 7

【0119】

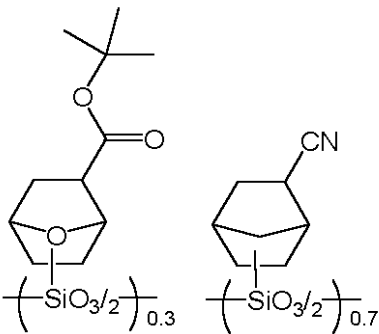
【化29】



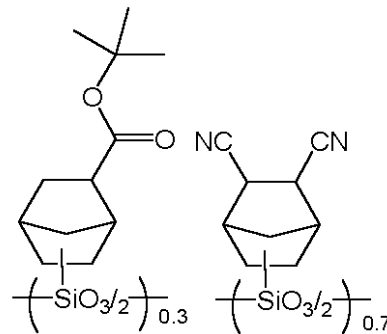
ポリマー 1



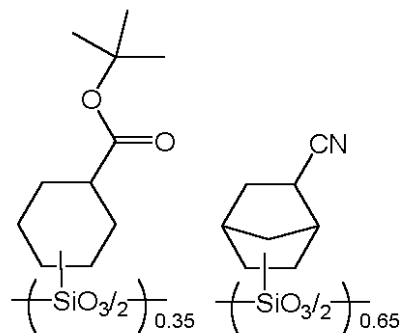
ポリマー 2



ポリマー 3



ポリマー 4



ポリマー 5

【 0 1 2 0 】

[合成例 1 3] 比較合成例ポリマー 6

反応器に 1, 200 ml の水を仕込み、30 で攪拌しながら p - メトキシベンジルトリクロロシラン 487.2 g (2.0 mol) 及びトルエン 600 ml の混合液を 2 時間かけて滴下し、加水分解を行った。その後分液操作により水層を除去し、有機層は水層が中性になるまで水洗を行った。有機層へヘキサメチルシラザン 80 g を添加し 5 時間還流を行った。冷却後、トルエン並びに未反応のヘキサメチルシラザンをエバポレーターによって留去し、次いで、アセトニトリル 400 g に溶解した。この溶液中に 60 以下でトリメチルシリルアイオダイド 480 g を滴下し、60 で 10 時間反応させた。反応終了後、水 200 g を加えて加水分解を行い、次いでデカントによりポリマー層を得た。溶媒をエバポレーターで除去後、ポリマーを真空乾燥することにより、ポリ(p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン) 330 g を得た。このポリマーの分子量を GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) によって測定したところ、ポリスチレン換算で Mw = 3, 500 であった。

10

20

30

40

50

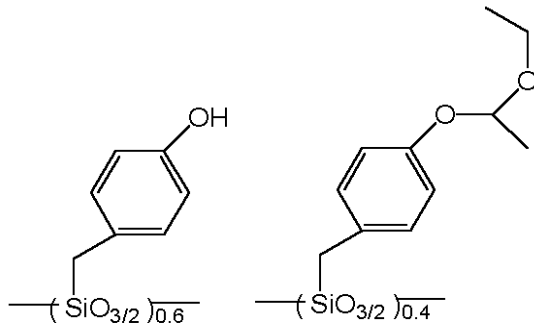
【 0 1 2 1 】

2 Lのフラスコに上記のポリ（p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン）160 gをジメチルホルムアミド1,000 mlに溶解させ、触媒量のp - トルエンスルホン酸を添加した後、20 で攪拌しながらエチルビニルエーテル38.0 gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水10 Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500 mlに溶解させ、水10 Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。

NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,800のポリマー6であることが確認された。

【 0 1 2 2 】

【 化 3 0 】



ポリマー6

【 0 1 2 3 】

[合成例 1 4] 比較合成例ポリマー7

200 mlのオートクレーブに、シクロペンタジエン（14.9 g）と1,1 - ビストリフルオロメチル - 3 - ブテン - 1 - オール（43.8 g）を仕込み、180 で2時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、19.6 gの5 - (2 - ヒドロキシ - 2,2 - ビストリフルオロメチル)エチル - 2 - ノルボルネンを得た。200 mlの3つ口フラスコに水素化ナトリウム（1.9 g）とテトラヒドロフラン（90 ml）を仕込み、上記のノルボルネン誘導体（18.0 g）のテトラヒドロフラン（90 ml）溶液を水素の発生に注意し滴下した。30分間室温で攪拌した後、氷冷下、塩化アセチル（8.0 g）を1時間かけて滴下し、室温で1時間攪拌した。反応混合物を氷冷した炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ、水層をジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮し、減圧蒸留して、目的の5 - (2 - アセトキシ - 2,2 - ビストリフルオロメチル)エチル - 2 - ノルボルネン（16.6 g）を得た。その生成はマススペクトルにより確認した。

【 0 1 2 4 】

次いで、攪拌機、還流器、滴下ルート及び温度計を備えた100 mlの3つ口フラスコに、上記の5 - (2 - アセトキシ - 2,2 - ビストリフルオロメチル)エチル - 2 - ノルボルネン（9.0 g）、20重量%塩化白金酸 - イソプロパノール溶液（0.009 g）、イソオクタン（15 ml）を仕込み、80 に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン（4.3 g）を30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80 で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、トリクロロシリル - (2 - アセトキシ - 2,2 - ビストリフルオロメチル)エチル - ノルボルナン（8.2 g）を得た。

【 0 1 2 5 】

次いで、200 mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン（8.5 g）、トルエン（5 ml）、メチルイソブチルケトン（5 ml）、水（10 ml）を仕込み、氷冷下、上記のノルボルナン誘導体（5.0 g）を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200 mlの3

10

20

30

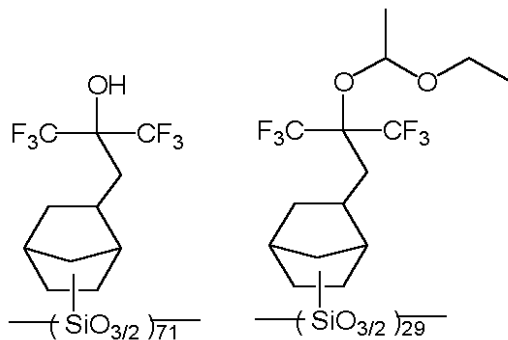
40

50

つ口フラスコ中、200 で12時間攪拌し、重量平均分子量3,200のポリマー(4.1g)を得た。放冷後、炭酸カリウム(7.7g)、メタノール(45ml)、テトラヒドロフラン(55ml)、水(10ml)を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)と水(10ml)を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをテトラヒドロフラン(50ml)に溶解し、メタンスルホン酸(0.3g)を加えた後、30 でエチルビニルエーテル(1.3g)を加えて3時間攪拌し、濃アンモニア水を加え中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水とアセトンの混合溶液で6回洗浄した後、アセトンに溶媒交換し、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して(3.9g)の白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,300のポリマー7であることが確認された。

【0126】

【化31】



ポリマー7

【0127】

[評価例]

(1) ポリマー透過率測定

上記で得られたポリマー1g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10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

【0128】

ポリマー溶液をMgF₂基板にスピコートリングし、ホットプレートを用いて100で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0129】

【表1】

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
ポリマー1	93	88	42
ポリマー2	95	88	38
ポリマー3	96	90	42
ポリマー4	96	93	45
ポリマー5	93	89	48
比較合成例ポリマー6	85	7	25
比較合成例ポリマー7	93	85	70

【0130】

(2) レジスト調製例

合成例で得られたポリマー、酸発生剤(PAG1, 2)、塩基性化合物(トリブチルア

ミン、トリエタノールアミン、TMMEA、AAA、AACN)、溶解阻止剤(DRI)をFC-430(住友スリーエム(株)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)溶媒に表2に示す組成で十分溶解させ、0.1 μ mのテフロン(登録商標)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。

次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30(日産化学製)を55nmの膜厚で成膜して、KrF光(248nm)で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピニングし、ホットプレートを用いて100 $^{\circ}$ Cで90秒間バークし、レジストの厚みを100nmの厚さにした。

これをエキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-S202A, NA-0.6、0.75、2/3輪帯照明)を用いて露光し、露光後直ちに110 $^{\circ}$ Cで90秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

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に示す。

評価方法：

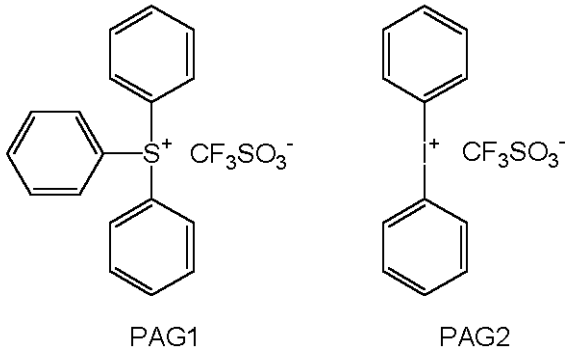
0.25 μ mのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(E_{op} : 感度 mJ/cm^2)として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度(μ m)とした。

【0131】

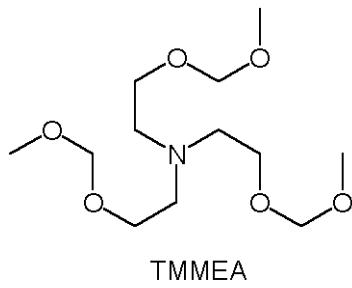
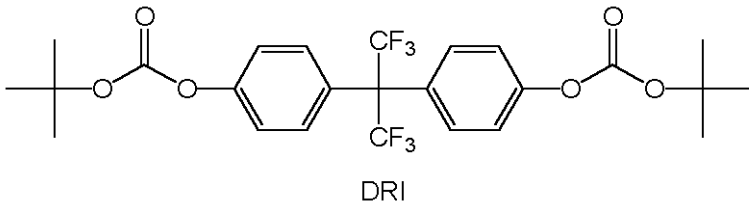
【化32】

10

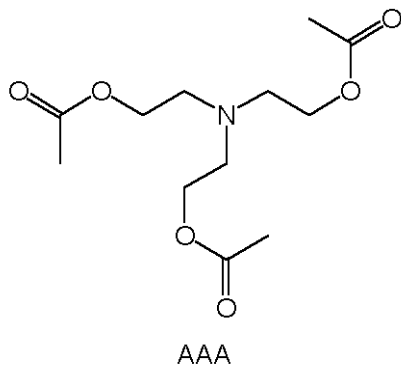
20



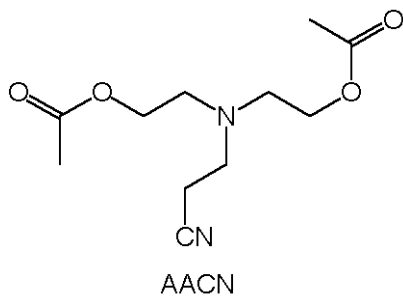
10



20



30



40

【 0 1 3 2 】

【 表 2 】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	Eop (mJ/ cm ²)	解像度 (μm)
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	30	0.17
ポリマー 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	38	0.17
ポリマー 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35	0.17
ポリマー 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35	0.17
ポリマー 5 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35	0.16
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
ポリマー 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22	0.17
ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI	PGMEA (1,000)	28	0.18
比較合成例 ポリマー 6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.18
比較合成例 ポリマー 7 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	30	0.18

10

20

30

【0133】

40

(3) 耐ドライエッチング性試験

上記ポリマー 2 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 10 g に十分に溶解させ、0.2 μm のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

ポリマー溶液を Si 基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100 で 90 秒間バークし、厚さ 300 nm のポリマー層を Si 基板上に作成した。下記 2 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。

【0134】

(i) 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-8500P を用いた。エッチング条件は下記に示す通りである。

50

【表 3】

チャンパー圧力	60.0Pa
RFパワー	600W
Arガス流量	40ml/min
O ₂ ガス流量	60ml/min
ギャップ	9mm
時間	60sec

【0135】

10

(ii) Cl₂/BCl₃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-507D-Lを用いた。
エッチング条件は下記に示す通りである。

【表 4】

チャンパー圧力	40.0Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl ₂ ガス流量	30ml/min
BCl ₃ ガス流量	30ml/min
O ₂ ガス流量	2ml/min
時間	60sec

20

【0136】

結果を表5に示す。

【表 5】

ポリマー	O ₂ 系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	75	92
ポリマー2	88	89
ポリマー3	85	90
ポリマー4	82	93
ポリマー5	72	90
比較合成例6ポリマー	110	120
比較合成例7ポリマー	132	132

30

【0137】

上記の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、従来提案されているベンジルシルセスキオキサタイプと同程度の解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。更にフッ素を導入していなくてもVUV領域での透過率が比較的高く、F₂リソグラフィー、あるいはArFリソグラフィーにおいても有望な材料であることがわかった。

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の説明図である。

【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

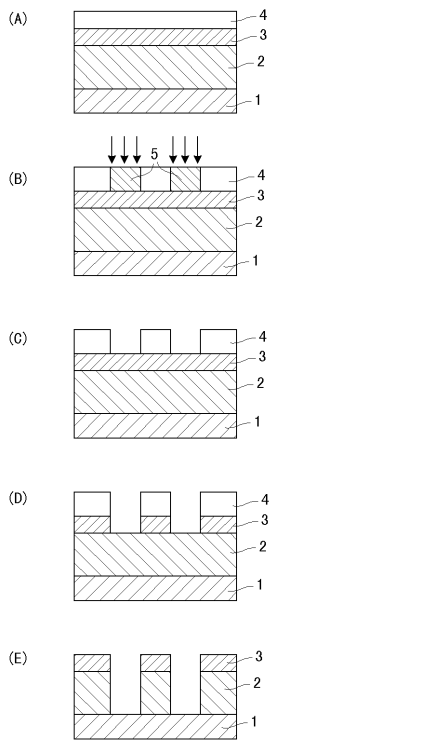
【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層

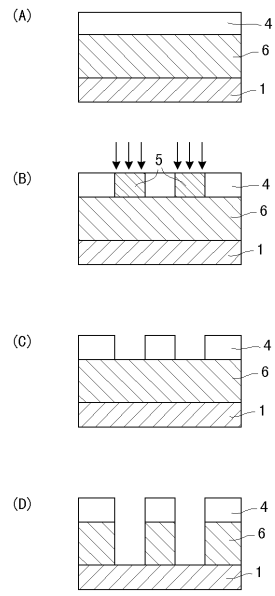
50

- 5 露光
- 6 被加工基板

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100124590
弁理士 石川 武史
- (72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 3 2 4 7 4 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 0 2 3 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 7 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 2 0 4 7 1 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 9 0 4 2 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 3 - 0 2 0 3 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 8 8 2 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 0 5 0 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 8 7 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 9 4 0 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 0 8 9 9 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 5 5 4 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 3 8 6 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08G 77/00- 77/62
G03F 7/00- 7/42
CA(STN)
REGISTRY(STN)