



## 【請求項 2】

請求項 1 記載の繰り返し単位を有する高分子化合物として、重量平均分子量が 2,000 以上 4,000 未満である第 1 の高分子化合物と、重量平均分子量が 4,000 ~ 20,000 である第 2 の高分子化合物とを混合して用いることを特徴とする請求項 1 記載のネガ型レジスト材料。

## 【請求項 3】

更に、

- (A) 塩基性化合物、
- (B) 界面活性剤、
- (C) 有機溶剤

を含有してなる化学増幅ネガ型レジスト材料である請求項 1 又は 2 記載のネガ型レジスト材料。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線を照射する工程と、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レジストパターン形成方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を、スパッタリングにより基板上に成膜した金属又は金属化合物膜上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線を照射する工程と、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レジストパターン形成方法。

20

## 【請求項 6】

上記金属又は金属化合物がクロム又はクロム化合物であることを特徴とする請求項 5 記載のレジストパターン形成方法。

## 【請求項 7】

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載のレジストパターン形成方法において、照射に使用するエネルギー線が電子線であることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特に、比較的高いエッチング耐性と高解像性を共に要求される半導体の加工工程、あるいはフォトマスクの製造工程において有効に使用されるリソグラフィ用ネガ型レジスト材料に関し、より具体的にはヒドロキシスチレンに、更に高エッチング耐性を示す単位及び解像性を最適化するための第 3 の単位を含有する高分子化合物をベース樹脂として含むネガ型レジスト材料であって、耐エッチング性と高解像性を両立し得るネガ型レジスト材料に関するものである。更に、本発明は、かかるネガ型レジスト材料を用いたパターン形成方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、集積回路の高集積化に伴い、より微細なパターン形成が求められ、酸を触媒とした化学増幅型レジスト材料が有用視されている。また、この際の露光源として紫外線、遠紫外線、電子線などの高エネルギー線が用いられるが、特に 0.1 μm 以下の超微細加工技術として注目される電子線リソグラフィにおいては、パターンサイズ寸法性等に優れる架橋剤を配合した化学増幅ネガ型レジスト材料（特許文献 1, 2：特開平 5 - 34922 号公報、特開平 6 - 301200 号公報参照）が注目され、マスクパターン形成方法としても不可欠となっている。

40

## 【0003】

しかし、電子線での描画は従来の一括露光に比べて時間がかかるため、スループットを上げるにはより高感度化が求められ、また描画中、描画後の真空中での経時安定性も重要な性能の一つとして求められる。また、シリコンウエハー上の被覆膜（SiO<sub>2</sub>、TiN

50

、 $\text{Si}_3\text{N}_3$ 等)やマスクブランクス上の酸化クロムなど、基板によっては現像後のレジスト形状に影響を与えるものもあり、高解像性やエッチング後の形状を保つためには基板の種類に依存せずレジストのパターンプロファイルを矩形に保つことも重要な性能の一つとなっている。

また、 $0.07\ \mu\text{m}$ 以下の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、更に高いエッチング耐性を有するネガ型レジスト材料が望まれている。

【0004】

なお、既に、本発明者の属するグループでは、ヒドロキシスチレンとインデンの共重合体によるネガ型レジスト材料について報告を行っており(特許文献3:特開2003-233815号公報)、このレジスト材料は、従来のレジスト材料に比べ、高いエッチング耐性と遜色のない解像性を与えることを開示している。また、化学増幅ネガ型レジスト材料の解像性を上げる方法として、特開平11-349760号公報(特許文献4)に、ノボラック樹脂あるいはポリヒドロキシスチレンの一部のヒドロキシ基を酸で分解されない置換基で保護した樹脂を使用する方法が開示されている。しかし、この報告では、解像性が向上する原因が詳らかにされなかったため、どのような樹脂の範囲について適用可能であるのか明らかにされないものであった。

【0005】

【特許文献1】特開平5-34922号公報

【特許文献2】特開平6-301200号公報

【特許文献3】特開2003-233815号公報

【特許文献4】特開平11-349760号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のネガ型レジスト材料を上回る高感度、高解像度、経時安定性、プロセス適応性を有し、更に優れたエッチング耐性と基板に依存しない良好なパターンプロファイルを与えるネガ型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

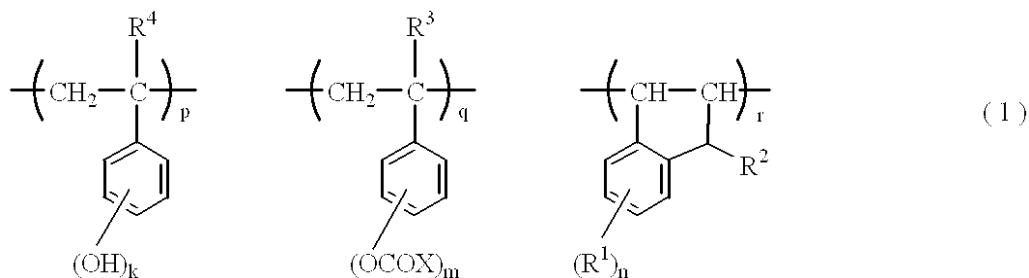
本発明者は、上記目的を達成し、解像性が向上する条件について種々検討した結果、ヒドロキシスチレンとインデンの共重合体においては、酸により分解しない置換基だけではなく、三級アルキル基あるいは三級アルキルオキシカルボニル基のように酸と反応して分解する置換基によっても解像性の顕著な向上が見られることを見出した。

【0008】

即ち、本発明によれば、下記一般式(1)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の高分子化合物と、高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤と、光酸発生剤より発生する酸によって高分子化合物同士を架橋させる架橋剤とを含むことを特徴とするネガ型レジスト材料が提供される(請求項1)。

【0009】

【化1】



(式中、Xは炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直

10

20

30

40

50

鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、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、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を表す。また、 $n$ は1～4の正の整数であり、 $m$ 、 $k$ は1～5の正の整数である。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は正数である。)

【0010】

このように、少なくとも、上記一般式(1)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の高分子化合物と、高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤と、光酸発生剤より発生する酸によって高分子化合物同士を架橋させる架橋剤とを含むネガ型レジスト材料、特に化学増幅ネガ型レジスト材料であれば、高エネルギー線を照射するリソグラフィ、特に電子線リソグラフィにおいて、高感度、高解像度で、経時安定性が高く、エッチング耐性にも優れたネガ型レジスト材料とすることができる。

10

【0011】

なお、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物としては、重量平均分子量が2,000以上4,000未満である第1の高分子化合物と、重量平均分子量が4,000～20,000である第2の高分子化合物とを混合して用いるものが好ましい(請求項2)。

このように重量平均分子量が異なる第1及び第2の高分子化合物を混合して配合すると、高い溶解速度コントラストとラインエッジラフネス(LER)を両立することができる。

20

【0012】

また、本発明では、他に、塩基性化合物、界面活性剤、有機溶剤も含有する化学増幅ネガ型レジスト材料とすることができる(請求項3)。

このように、更に塩基性化合物を添加することによって、例えばレジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し、解像度を向上させることができるし、界面活性剤、有機溶剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。

【0013】

このような本発明のネガ型レジスト材料は、少なくとも、該レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線を照射する工程と、現像液を用いて現像する工程とを行うことによって、半導体基板やマスク基板等にパターンを形成する方法として用いることができる(請求項4)。

30

【0014】

また、本発明のネガ型レジスト材料は、スパッタリングにより基板上に成膜した金属又は金属化合物膜、とりわけスパッタリングにより石英基板上に半透過膜や遮光膜として金属又は金属化合物膜を成膜した基板、例えば blanks 等の金属又は金属化合物膜、特にクロム又はクロム化合物膜上において、その特徴が遺憾なく発揮され(請求項5,6)、更に使用する高エネルギー線として電子線を用いると高い解像性を得ることができる(請求項7)。

【0015】

もちろん、露光後(描画後)に加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等、その他の各種の工程が行われてもよいことはいうまでもない。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、置換可インデンと、その他のアルカリに対する溶解性を有するもしくは脱保護反応等により溶解性を有する官能基に変換可能な構造を有するモノマーと、アルカリに対する溶解性を持たない(あるいは溶解性の小さい)モノマーとを、共重合し、脱保護、修飾等して得られる上記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を含む高分子化合物をベース樹脂としてネガ型レジスト材料に配合することにより、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが高く、高感度で高解像性を有し、優れたエッチング耐性を示し、

50

特にEB描画によるマスクパターン形成材料として好適なネガ型レジスト材料、特に化学増幅ネガ型レジスト材料を与えることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

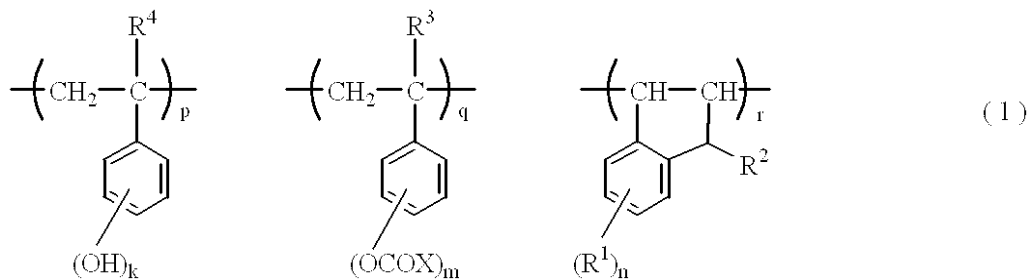
以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明者は、下記一般式(1)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、ネガ型レジスト材料、特に化学増幅ネガ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架橋剤と、光酸発生剤とを含むネガ型レジスト材料、化学増幅ネガ型レジスト材料が、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、基板に依存せず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、ベース樹脂の生産性も高く、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

【0018】

【化2】



20

(式中、Xは炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、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<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を表す。また、nは1~4の正の整数であり、m、kは1~5の正の整数である。p、q、rは正数である。)

【0019】

Xは、ポリマーの物性をコントロールするための置換基であるが、Xの鎖長が長いものはレジスト膜の基板への密着性を落とすことがあり、アルキル基としてはメチル基あるいはtert-ブチル基が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基あるいはtert-ブトキシ基が好ましい。

30

Xとしてより好ましい構造は、他のユニットとの相対的なバランスにもよるが、メチル基及びtert-ブチル基であり、これによってより高い解像性が期待できる。

【0020】

上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>において、これらがアルキル基である場合、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましく、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-ブチル基等を例示できる。また、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。

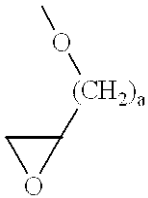
40

【0021】

また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がアルコキシ基の場合、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~5の非置換アルコキシ基が挙げられる。また、これらのアルコキシ基を形成するアルキル基の水素原子の1個又は2個以上がエポキシ基、水酸基、ハロゲン原子等で置換された下記一般式(2)、(3)で示されるような置換アルコキシ基が挙げられる。

【0022】

## 【化 3】

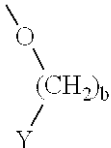


(2)

(但し、式中 a は 0 ~ 5 の整数である。)

【 0 0 2 3 】

## 【化 4】



(3)

(但し、式中 Y は、ヒドロキシ基、又はフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子であり、b は 1 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (2) の具体例としては、グリシジルオキシ基などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

上記一般式 (3) の具体例としては、ヒドロキシメチルオキシ基、クロロメチルオキシ基、プロモメチルオキシ基などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、更に、レジスト材料の特性を考慮すると、上記一般式 (1) において、p、q、r は正数で、特に下記式を満足する数であることが好ましい。即ち、 $0 < r / (p + q + r) \leq 0.3$ 、更に好ましくは  $0.05 < r / (p + q + r) \leq 0.25$  であり、また、 $0 < q / (p + q + r) \leq 0.15$  であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

n、m、k は上述した通りであるが、通常それぞれ独立して 1 又は 2 である。

【 0 0 2 8 】

なお、これらの高分子化合物は、基本的には 1 種単独で配合されてもよいし、同種あるいは異種の樹脂をブレンドするようによい。

【 0 0 2 9 】

また、本発明で配合される高分子化合物は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000、好ましくは 2,000 ~ 10,000 であるものが用いられる。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やすくなってしまふ。

【 0 0 3 0 】

更に、本発明のベース樹脂として的高分子化合物は、重量平均分子量が 2,000 以上 4,000 未満である第 1 の高分子化合物 (P1) と、重量平均分子量が 4,000 ~ 20,000、より好ましくは 4,000 ~ 8,000 である第 2 の高分子化合物 (P2) を混合して配合することで、より高いコントラストと良好なパターン形状が得られる。配合比率としては、添加質量比として P1 を 1 とした場合、P1 : P2 が好ましくは 1 : 0.1 ~ 1 : 2、より好ましくは 1 : 0.5 ~ 1 : 1.5 である。

【 0 0 3 1 】

これらの高分子化合物を、ベース樹脂として含有し、架橋剤と、光酸発生剤とを含む化学増幅ネガ型レジスト材料とすれば、露光前後のレジスト膜の溶解コントラストが高く、高感度、高解像性、経時安定性を有すると共に、より優れたエッチング耐性を示すものとなり、特に電子線リソグラフィにおけるネガ型レジスト材料として非常に有効である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

本発明のネガ型レジスト材料に配合される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構わない。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-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは1種単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

## 【0033】

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(スルホネートアニオン)との塩であり、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(スルホネートアニオン)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。

## 【0034】

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(スルホネートアニオン)との塩であり、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、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のスルホネート(スルホネートアニオン)の組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

## 【0035】

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

10

20

30

40

50

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。

【0036】

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スルホネート骨格との組み合わせの化合物が挙げられる。

10

【0037】

更に、以下の光酸発生剤も好適であり、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。

20

【0038】

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、フルオログリシン、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のスルホネート基で置換した化合物が挙げられる。

30

【0039】

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、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。

40

【0040】

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)ペンタン-3-オン等が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 1 】

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 - トルエンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( p - トルエンシルホニル ) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - ( p - トルエンシルホニル ) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - ( p - トルエンシルホニル ) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - ( p - トルエンシルホニル ) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - ( メタンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( トリフルオロメタンシルホニル ) - - 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シルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( tert - ブタンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( パーフルオロオクタンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( シクロヘキシルシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( ベンゼンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( p - フルオロベンゼンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( p - tert - ブチルベンゼンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( キシレンシルホニル ) - - 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。

10

20

## 【 0 0 4 2 】

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 4 3 】

レジスト材料に用いられる架橋剤及びベース樹脂の反応性等により最適な光酸発生剤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、ベンゼンシルホン酸アニオン、トルエンシルホン酸アニオン、4 - ( 4 - トルエンシルホニルオキシ ) ベンゼンシルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンシルホン酸アニオン、2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンシルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンシルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンシルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゼンシルホン酸アニオン等である。

30

## 【 0 0 4 4 】

本発明のネガ型レジスト材料における光酸発生剤の添加量としては、上記高分子化合物 ( ベース樹脂 ) 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 質量部、好ましくは 1 ~ 2 0 質量部であることが好ましい。上記光酸発生剤は 1 種単独又は 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 4 5 】

次に、本発明で配合される架橋剤としては、前述した光酸発生剤より発生した酸により、上記高分子化合物の分子内及び分子間を架橋するものであれば、いずれのものでも構わない。好適な架橋剤としては、アルコキシメチルグリコールウリル類、アルコキシメチルメラミン類がある。

40

## 【 0 0 4 7 】

アルコキシメチルグリコールウリル類として、テトラメトキシメチルグリコールウリル、1 , 3 - ビスマトキシメチル - 4 , 5 - ビスマトキシエチレンウレア、ビスメトキシメチルウレアが挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

アルコキシメチルメラミン類として、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシ

50

メチルメラミンが挙げられる。

【0049】

本発明のネガ型レジスト材料における架橋剤の添加量としては、上記高分子化合物（ベース樹脂）100質量部に対して2～40質量部、好ましくは5～20質量部であることが好ましい。上記架橋剤は1種単独で又は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架橋剤を用い、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。

【0050】

更に、本発明では化学増幅ネガ型レジスト材料に塩基性化合物を添加することができ、この塩基性化合物としては、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。

【0051】

このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル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。

【0052】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、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、ベンジルアミン、フェネチルアミン等が例示され、

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。

【0053】

また、上記脂肪族アミン類には、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン等の混成アミンも含まれる。  
が例示される。

【0054】

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

10

20

30

40

50

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、2 H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等)、オキサゾール誘導体 (例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体 (例えば、チアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体 (例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体 (例えば、ピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等)、ピロリジン誘導体 (例えば、ピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体 (例えば、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル) ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - 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、1 H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体 (例えば、キノリン、3 - キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

#### 【0055】

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、トリエタノールアミン、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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

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。

## 【 0 0 5 7 】

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシニイミド、マレイミド等が例示される。

## 【 0 0 5 8 】

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。



10

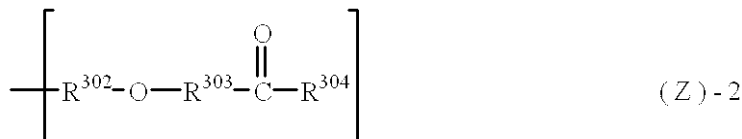
上記式中、n = 1、2 又は 3 である。置換基 Z は同一でも異なってもよく、下記一般式 ( Z ) - 1 ~ ( Z ) - 3 で表すことができる。置換基 Y は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状もしくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、Z 同士が結合して環を形成してもよい。

## 【 0 0 5 9 】

## 【化 5】



20



30

## 【 0 0 6 0 】

ここで、R<sup>300</sup>、R<sup>302</sup>、R<sup>305</sup>は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R<sup>301</sup>、R<sup>304</sup>は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。R<sup>303</sup>は単結合、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R<sup>306</sup>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。

## 【 0 0 6 1 】

上記一般式 ( B ) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

40

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 , 16 , 21 , 24 - ヘキサオキサ - 1 , 10 - ジアザビシクロ [ 8 . 8 . 8 ] ヘキサコサン、4 , 7 , 13 , 18 - テトラオキサ - 1 , 10 - ジアザビシクロ [ 8 . 5 . 5 ] エイコサン、1 , 4 , 10 , 13 - テトラオキサ - 7 , 16 - ジアザビシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4、1 - アザ - 15 - クラウン - 5、1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス ( 2 - ホルミルオキシエチル ) アミン、トリス ( 2 - ホルミルオキ

50

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-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  
 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)-(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。

10

20

30

40

【0062】

50

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る用いることができ、その配合量は、上記高分子化合物（ベース樹脂）100質量部に対して0～2質量部、特に0.01～1質量部が好適である。配合量が2質量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0063】

本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料中には、更に、塗布性を向上させるため等の理由により界面活性剤を加えることができる。

【0064】

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ニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルア릴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などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171, F172, F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、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（株）製）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（株）製）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローNo.75, No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）が挙げられ、中でもフロラード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種以上組み合わせる用いることができる。

【0065】

本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、上記高分子化合物（ベース樹脂）100質量部に対して2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

【0066】

本発明のネガ型レジスト材料中には有機溶剤を加えることができ、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、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、 $\gamma$ -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等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル等の乳酸アルキルエステル、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。

【0067】

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。有機溶剤は1種単独でも2種以上の混合でもよい。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のいずれか又は両方を含むものである。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、各々の置換体単独あるいはこれらの混合物のいずれの場合でもよい。

【0068】

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。

【0069】

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質量%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も、全溶剤に対して50質量%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とを共に用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50質量%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5~40質量%、乳酸アルキルエステルを60~95質量%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、異物の発生等の問題がある。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、異物の発生等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり、塗布性が悪くなる上、保存安定性の劣化等の問題がある。

【0070】

これら溶剤の添加量は、ネガ型レジスト材料の高分子化合物(ベース樹脂)100質量部に対して300~2,000質量部、好ましくは400~1,000質量部であるが、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。

【0071】

本発明の一般式(1)で示される高分子化合物、光酸発生剤及び架橋剤と、必要に応じて添加する塩基性化合物、界面活性剤、有機溶剤等を含むネガ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されず、公知のリソグラフィ技術に適用できるが、本発明のネガ型レジスト材料は、電子線に対する反応性が高く、高感度で、真空中での経時安定性もよいので、電子線リソグラフィに特に有用である。

【0072】

例えば、本発明のネガ型レジスト材料を用いてレジストパターンを形成する方法としては、例えば、まず集積回路製造用等の基板、若しくは基板上に形成された各種膜(Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)上、特にスパッタリングにより成膜したクロム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ケイ素等の金属膜あるいはこれらの酸化物、窒化物、酸窒化物、酸化炭化物、窒化炭化物、酸化窒化炭化物等の金属化合物膜を有するフォトマスク用のブランクス等の金属又は金属化合物膜上に、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、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0.1~2.0μmとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150、1~20分間、好ましくは80~120、1~10分間プリバークする。

【0073】

次いで、紫外線、遠紫外線、X線、エキシマレーザー、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300nm以下の露光波長の光又は電子線などの高エネルギー線で、目的とするパターンを所定のマスクを通じてもしくは直接、露光する。露光量は、光露光であれば1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>

10

20

30

40

50

程度、また、電子線露光であれば、 $0.1 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度となるように露光することが好ましい。次いで、ホットプレート上で $60 \sim 150$ 、 $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120$ 、 $1 \sim 10$ 分間ポストエクスポージャベーク(PEB)することが好ましい。

#### 【0074】

更に、 $0.1 \sim 5$ 質量%、好ましくは $2 \sim 3$ 質量%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、 $0.1 \sim 3$ 分間、好ましくは $0.5 \sim 2$ 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。こうして、レジスト膜の露光された部分は、ベース樹脂が架橋しているので現像液により溶解され難く、露光されなかったレジスト膜は溶解して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、高エネルギー線の中でも $254 \sim 193 \text{nm}$ の遠紫外線、 $157 \text{nm}$ の真空紫外線、電子線、X線、軟X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに適しており、特に電子線が最適である。

#### 【実施例】

#### 【0075】

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。なお、下記例で平均分子量はGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)である。

#### 【0076】

##### [ベースポリマーの一般合成法]

フラスコにアセトキシスチレンとインデン、溶媒としてトルエンを添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70$ まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤を加え、 $55$ まで昇温後、 $40$ 時間反応させた。この反応溶液を $1/2$ まで濃縮し、メタノール中に滴下して沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40$ で減圧乾燥し、白色重合体を得た。このポリマーを約6倍量(V/W)のメタノール：テトラヒドロフラン(THF) =  $1:1$ に再度溶解し、ポリマーに対し $0.7$ 倍量(V/W)のトリエチルアミン、 $0.15$ 倍量(V/W)の水を加え、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、アセトンに溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体を得た。

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR及びGPC測定して組成及び分子量を求めた。

#### 【0077】

##### [一般アシル化法(酸ハロゲン化物)]

フラスコにベースポリマー、溶媒としてTHFを添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $10$ まで冷却し、過剰量のトリエチルアミンを添加後、適量の酸クロライドを滴下した。室温まで昇温後、 $3$ 時間反応させ、この反応溶液を $1/2$ まで濃縮し、水-酢酸(酢酸はトリエチルアミンが中和できる量)の溶液中に沈澱させた。得られた白色固体を更にアセトンに溶解し、水中に滴下、沈澱させ、濾過後、 $40$ で減圧乾燥し、白色重合体を得た。得られた重合体を $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR測定して組成を求めた。

#### 【0078】

##### [一般Boc化法(二炭酸ジ-tert-ブチル)]

フラスコにベースポリマー、溶媒としてTHFを添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $10$ まで冷却し、過剰量のトリエチルアミンを添加後、適量の二炭酸ジ-tert-ブチルを滴下した。 $50$ まで昇温後、 $3$ 時間反応させ、この反応溶液を $1/2$ まで濃縮し、水-酢酸(酢酸はトリエチルアミンが中和できる量)の溶液中に沈澱させた。得られた白色固体を更に、アセトンに溶解し、水中に滴下、沈澱させ、濾過後、 $40$ で減圧乾燥し、白色重合体を得た。得られた重合体を $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR測定して組成を求めた。

#### 【0079】

## [ 合成例 1 ]

アセトキシスチレン 964 g、インデン 960 g、トルエン 200 g、反応開始剤アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 98 g を用い、上記合成法に従って反応を行ったところ、780 g の重合体を得た。

共重合組成比 (モル比、以下同様)

ヒドロキシスチレン : インデン = 82.2 : 17.8

重量平均分子量 (Mw) = 3,700

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.95

これを (poly - A) とする。

【0080】

10

## [ 合成例 2 ]

アセトキシスチレン 964 g、インデン 960 g、トルエン 150 g、反応開始剤 AIBN 98 g を用い、上記合成法に従って反応を行ったところ、790 g の重合体を得た。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン : インデン = 82.5 : 17.5

重量平均分子量 (Mw) = 4,500

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.98

これを (poly - B) とする。

【0081】

20

## [ 合成例 3 ]

アセトキシスチレン 852 g、インデン 1044 g、トルエン 300 g、反応開始剤 AIBN 98 g を用い、上記合成法に従って反応を行ったところ、660 g の重合体を得た。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン : インデン = 81.9 : 18.1

重量平均分子量 (Mw) = 2,600

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.52

これを (poly - C) とする。

【0082】

30

## [ 合成例 4 ]

アセトキシスチレン 964 g、インデン 960 g、トルエン 150 g、反応開始剤 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 295 g を用い、上記合成法に従って反応を行ったところ、620 g の重合体を得た。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン : インデン = 74.3 : 25.7

重量平均分子量 (Mw) = 2,500

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.50

これを (poly - D) とする。

【0083】

以下、合成例 5 ~ 14 を示すが、以下のポリマーにおいて、重量平均分子量及び分子量分布は、以下のポリマーが由来する poly - A ~ D のそれと実質的に同一である。

40

## [ 合成例 5 ~ 7 ]

poly - A 30 g、THF 270 g、トリエチルアミン 12 g、酢酸クロライド 2.2 g を用い、上記合成法に従い、アセチル化を行った。反応後、濃縮した反応液を、水 5 L、酢酸 30 g の溶液中に沈澱させた。得られた白色固体を更に、アセトン 150 g に溶解、水 5 L 中に沈澱させ、濾過、乾燥して、白色重合体 28 g を得た。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン : 4 - アセトキシスチレン : インデン  
= 74.9 : 7.5 : 17.6

これを (poly - 1) とする。

50

また、同様の処方により、poly - B、poly - Cよりそれぞれ (poly - 2)、(poly - 3)を得た。

共重合組成比

(poly - 2) ヒドロキシスチレン：4 - アセトキシスチレン：インデン  
= 74.5 : 8.0 : 17.5

(poly - 3) ヒドロキシスチレン：4 - アセトキシスチレン：インデン  
= 74.2 : 7.7 : 18.1

#### 【0084】

[合成例8~11]

poly - A 30gを、合成例5の処方に従い、ポリマー修飾試薬である酸塩化物をそれぞれn - プロピオン酸クロライド、n - ブタン酸クロライド、n - ペンタン酸クロライド、ピバロイルクロライド [いずれも2.2g使用]に変更して白色重合体を得た。

10

共重合組成比

(poly - 4) ヒドロキシスチレン：4 - n - プロピオニルオキシスチレン：インデン = 75.8 : 6.4 : 17.8

(poly - 5) ヒドロキシスチレン：4 - n - ブタノイルオキシスチレン：インデン = 76.7 : 5.5 : 17.8

(poly - 6) ヒドロキシスチレン：4 - n - ペンタノイルオキシスチレン：インデン = 77.2 : 4.9 : 17.9

(poly - 7) ヒドロキシスチレン：ピバロイルオキシスチレン：インデン = 77.6 : 4.7 : 17.7

20

#### 【0085】

[合成例12~14]

poly - A 30g、THF 270g、トリエチルアミン12g、二炭酸ジ - tert - ブチル1.9gを用い、上記一般Boc化法に従いBoc化を行った。反応後、濃縮した反応液を、水5L、酢酸30gの溶液中に沈澱させた。得られた白色固体を更に、アセトン150gに溶解、水5L中に沈澱させ、濾過、乾燥して、白色重合体26gを得た。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：4 - tert - ブトキシカルボニルオキシスチレン：インデン  
= 77.7 : 4.7 : 17.6

30

これを (poly - 8) とする。

また、同様の処方により、poly - B、poly - Cよりそれぞれ (poly - 9)、(poly - 10)を得た。

共重合組成比

(poly - 9) ヒドロキシスチレン：4 - tert - ブトキシカルボニルオキシスチレン：インデン = 77.6 : 4.9 : 17.5

(poly - 10) ヒドロキシスチレン：4 - tert - ブトキシカルボニルオキシスチレン：インデン = 76.9 : 5.0 : 18.1

#### 【0086】

40

[実施例1~25、比較例1~3]

表1~3に示した材料より調製したレジスト組成物を0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過した後、シリコンウエハー又は表面にCrを積層したシリコンウエハー上へスピンコーティングし、厚さ0.3μmに塗布した。

#### 【0087】

次いで、このシリコンウエハーを110のホットプレートで4分間プリベークした。更に、電子線露光装置((株)日立ハイテクノロジーズ製、HL-800D、加速電圧50keV)を用いて露光し、120で4分間ベーク(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、ネガ型のパターン(実施例1~25、比較例1~3)を得ることができ

50

た。

【 0 0 8 8 】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

0.20 μm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。

【 0 0 8 9 】

上記の感度、限界解像度、シリコンウエハー上での形状[パターン形成(Si)]、Crを積層したシリコンウエハー上での形状[パターン形成(Cr)]の評価結果を下記表4に示す。

【 0 0 9 0 】

架橋剤1:ヘキサメトキシメチルメラミン

架橋剤2:トリアリルシアヌレート

架橋剤3:2,4,6-トリス(2,3-エポキシプロポキシ)-1,3,5-トリアジン

架橋剤4:テトラメトキシメチルグリコールウリル

光酸発生剤1:トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム

光酸発生剤2:カンファースルホン酸トリフェニルスルホニウム

塩基1:トリn-ブチルアミン

塩基2:トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン

界面活性剤1:フロラードFC-430(住友スリーエム(株)製)

溶剤1:乳酸エチル

【 0 0 9 1 】

【表1】

成分 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
poly-1	80									
poly-2		80								
poly-3			80							
poly-4				80						
poly-5					80					
poly-6						80				
poly-7							80			
poly-8								80		
poly-9									80	
poly-10										80
架橋剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光酸発生剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
塩基1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤1	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300

【 0 0 9 2 】

【表 2】

成分 (質量部)	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
poly-1	40		40	20						
poly-2	40	40		40				40	60	60
poly-3		40	40	20						
poly-4										
poly-5										
poly-6										
poly-7										
poly-8					40		40	40		
poly-9					40	40				
poly-10						40	40			
poly-A									20	
poly-D										20
架橋剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光酸発生剤1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
塩基1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤1	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300

10

20

【 0 0 9 3 】

【表 3】

成分 (質量部)	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 <u>25</u>	比較例 1	比較例 2	比較例 3
poly-1	80	80	80	80	80			
poly-2								
poly-3								
poly-4								
poly-5								
poly-6								
poly-7								
poly-8								
poly-9								
poly-10								
poly-A						80		
poly-B							80	
poly-D								80
架橋剤1	5	5	5			10	10	10
架橋剤2	5			10	10			
架橋剤3		5						
架橋剤4			5					
光酸発生剤1	10	10	10	10	10	10	10	10
塩基1	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
塩基2					0.5			
界面活性剤1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤1	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300

10

20

30

【 0 0 9 4 】

【表 4】

	Eop [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	限界解像度 [nm]	パターン形状 (Si)	パターン形状 (Cr)
実施例1	9.8	80	矩形	矩形
実施例2	7.9	75	矩形	ややアンダーカット
実施例3	12.2	90	矩形	矩形
実施例4	9.7	100	ややテーパー	ややテーパー
実施例5	9.6	100	矩形	矩形
実施例6	9.5	100	矩形	矩形
実施例7	9.2	90	やや裾引き	やや裾引き
実施例8	9.5	80	矩形	矩形
実施例9	7.2	80	矩形	ややアンダーカット
実施例10	11.3	90	矩形	矩形
実施例11	9.0	75	矩形	矩形
実施例12	9.6	85	矩形	矩形
実施例13	11.0	80	矩形	矩形
実施例14	9.3	85	矩形	矩形
実施例15	8.7	80	矩形	矩形
実施例16	9.2	85	矩形	矩形
実施例17	10.5	90	矩形	矩形
実施例18	8.7	90	矩形	矩形
実施例19	8.0	95	矩形	ややアンダーカット
実施例20	8.1	95	ややテーパー、 やや裾引き	ややテーパー、 アンダーカット
実施例21	12.4	80	矩形	矩形
実施例22	13.0	100	矩形	矩形
実施例23	10.2	105	矩形	矩形
実施例24	10.0	75	矩形	矩形
実施例25	11.7	85	矩形	矩形
比較例1	10.1	100	矩形	アンダーカット
比較例2	9.5	105	矩形	アンダーカット
比較例3	13.1	110	テーパー、 裾引き	テーパー、 アンダーカット

## 【0095】

上記評価結果より、次のことが分かった。まず、実施例1及び4～8と比較例1との比較から、ヒドロキシスチレン-インデンコポリマーのフェノール性水酸基の水素原子の一部を、炭素数1～4個の側鎖を持つアルキルカルボニル基あるいはアルコキシカルボニル基で置換することにより、基板近傍でのアンダーカットが少ない好ましいパターンが得られ、また、炭素数が3以上のものの中では、分岐状構造を持つアルキル基あるいはアルコキシ基が有利であった。また、実施例3及び10と比較例3との比較では、実施例3及び10はpoly-Cにアルカリ可溶性を与えるヒドロキシスチレン単位の一部をアシル基で置換したpoly-3及びpoly-10を使用したものであるが、poly-Dはpoly-Cのヒドロキシスチレン単位をアルカリ可溶性を示さないインデン単位で一部置換したものと見ることができるところ、これらを比較しても実施例の方がアンダーカット

のほとんどない、より良好なパターンとなった。

【 0 0 9 6 】

また、実施例 1 1 ~ 1 4 と実施例 1 との比較、及び実施例 1 5 ~ 1 7 と実施例 8 との比較から得られたパターン形状を比較すると、分子量の異なるポリマーを混合することにより、ラインエッジラフネス（パターン端部の小さな形状荒れ）の少ない良好な形状を持つパターンが得られることが見出された。特に分子量が 4 , 0 0 0 未満のポリマーと 4 , 0 0 0 以上のポリマーを混合すると特にラインエッジラフネスによい結果が得られた。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 渡辺 保  
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 武田 隆信  
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 渡邊 聡  
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2004-244360(JP,A)  
特開2004-244358(JP,A)  
特開2004-069855(JP,A)  
特開2003-233185(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18