(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3546927号
(P3546927)
(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03F 7/004	G03F	7/004	501
G03F 7/039	G03F	7/004	503A
H01L 21/027	G03F	7/039	601
	H01L	21/30	502R

請求項の数 9　(全 39 頁)

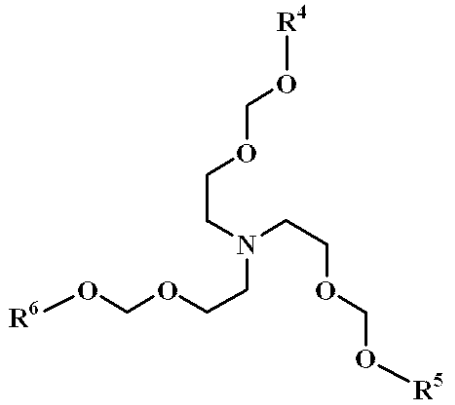
(21)出願番号　特願平10-195065
(22)出願日　平成10年6月25日(1998.6.25)
(65)公開番号　特開平11-84639
(43)公開日　平成11年3月26日(1999.3.26)
審査請求日　平成13年4月24日(2001.4.24)
(31)優先権主張番号　特願平9-185814
(32)優先日　平成9年6月26日(1997.6.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100103595
弁理士　西川　裕子
(72)発明者　畠山　潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内
(72)発明者　西　恒寛
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内

最終頁に続く

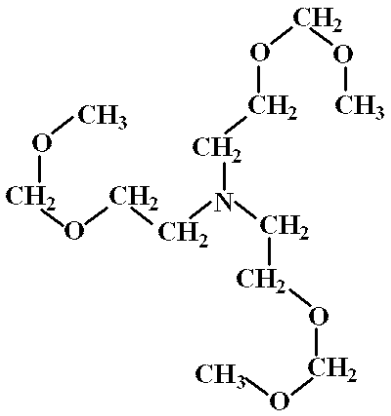
(54)【発明の名称】レジスト材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式から選ばれる塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。
【化１】

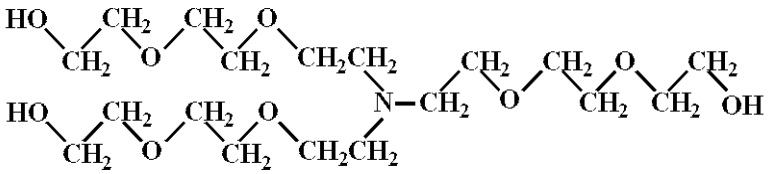


（式中、R^4、R^5、R^6は炭素数１～２０のアルキル基又は$-CH_2CH_2OCH_3$を示す。）
【請求項２】
塩基性化合物が下記式で示されるものである請求項１記載のレジスト材料。

【化４１】

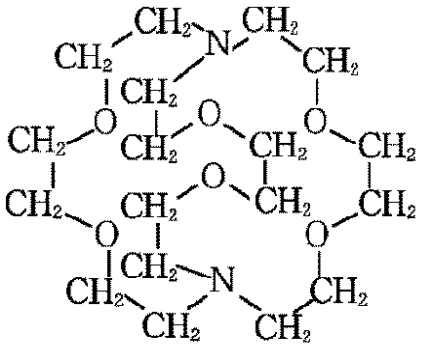


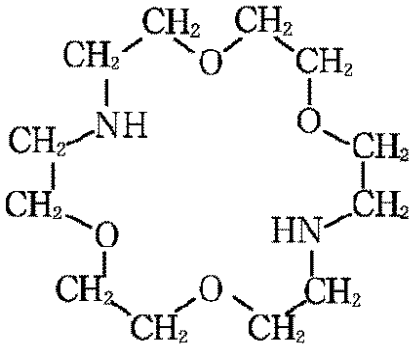
【請求項３】
下記式で示される塩基性化合物を含有することを特徴とするレジスト材料。
【化４２】

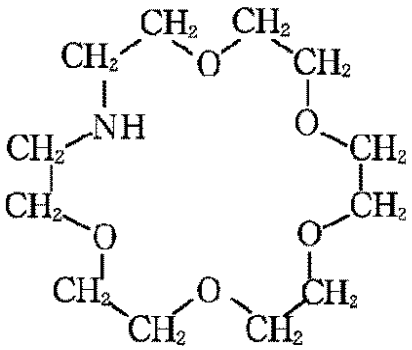


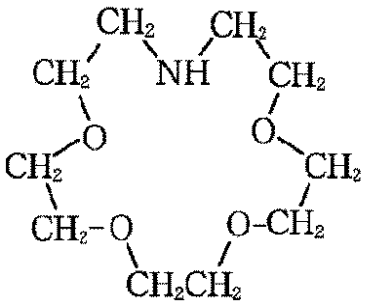
【請求項４】
下記式で示される塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化４３】



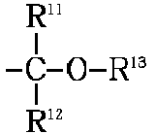




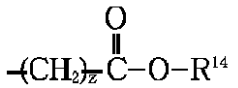


【請求項５】
（Ａ）請求項１乃至４のいずれか１項記載の塩基性化合物、（Ｂ）有機溶剤、
（Ｃ）酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、
（Ｄ）酸発生剤
を含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項６】
（Ｃ）成分の樹脂の酸不安定基が、下記一般式（３）で示される基、下記一般式（４）で示される基、炭素数４～２０の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基から選ばれる１種又は２種以上である請求項５記載のレジスト材料。
【化２】

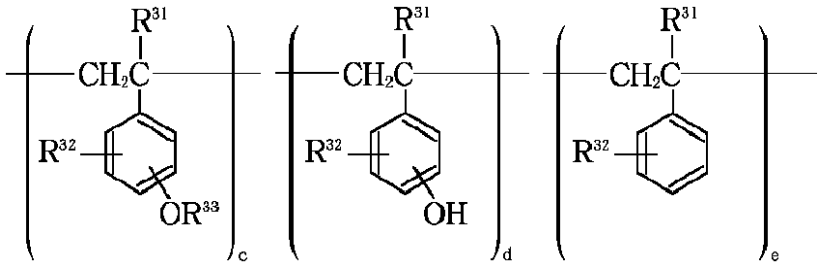


（３）



（４）

（式中、R^{11}、R^{12}は水素原子又は炭素数１～１８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R^{13}は炭素数１～１８のヘテロ原子を有していてもよい１価の炭化水素基を示し、R^{11}とR^{12}、R^{11}とR^{13}、R^{12}とR^{13}とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{11}、R^{12}、R^{13}はそれぞれ炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R^{14}は炭素数４～１２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、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基又は上記一般式（３）で示される基を示す。また、ｚは０～６の整数である。）
【請求項７】
（Ａ）請求項１乃至４のいずれか１項記載の塩基性化合物、（Ｂ）有機溶剤、
（Ｃ）請求項５又は６記載のベース樹脂、
（Ｄ）酸発生剤、
（Ｅ）下記一般式（６）で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が３，０００～３００，０００の高分子化合物
を含有することを特徴とするレジスト材料。
【化５】



（６）

（式中、R^{31}は水素原子又はメチル基を示し、R^{32}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。R^{33}は－$CR^{11}R^{12}OR^{13}$とは異なる酸不安定基であり、ｃ及びｅは０又は正数、ｄは正数で、ｃ＋ｄ＋ｅ＝１であり、０．５≦ｄ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦１．０である。）
【請求項８】
更に、
（Ｆ）酸不安定基を有する溶解阻止剤
を含有することを特徴とする請求項５乃至７のいずれか１項記載のレジスト材料。
【請求項９】
（Ａ）請求項１乃至４のいずれか１項記載の塩基性化合物、（Ｂ）有機溶剤、
（Ｇ）アルカリ可溶性樹脂、
（Ｄ）酸発生剤、
（Ｈ）酸の作用によって架橋する化合物
を含有することを特徴とするレジスト材料。

【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新規な化学増幅レジスト材料に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
ＬＳＩの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、０．３μｍ以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なＫｒＦエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これを量産技術として用いるためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。
【０００３】
このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平２－２７６６０号、特開昭６３－２７８２９号公報等に記載）は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、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有望なレジスト材料である。
【０００４】
しかしながら、化学増幅型レジスト材料の欠点として、露光からＰＥＢ（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがＴ－トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題［ＰＥＤ（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｄｅｌａｙ）と呼ぶ］、又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板上での基板付近のパターンが太くなる（いわゆる裾引き現象）という問題がある。Ｔ－トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での裾引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光からＰＥＢまでの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅型レジスト材料の実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来のレジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある［参考：Ｗ．Ｈｉｎｓｂｅｒｇ，ｅｔ．ａｌ．，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，６（４），５３５－５４６（１９９３），Ｔ．Ｋｕｍａｄａ，ｅｔ．ａｌ．，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，６（４），５７１－５７４（１９９３）］。
【０００５】
レジスト材料において、ＰＥＤあるいは基板面の裾引きの問題の原因は、空気中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応、失活し、ＰＥＢまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがＴ－トップ形状となるものである。
【０００６】
ここで、塩基性化合物を添加することにより、空気中の塩基性化合物の影響を抑えることができ、更に発生した酸の未露光部への拡散を抑えることによって、ＰＥＤや矩形性、解像度向上に効果があることはよく知られている。
【０００７】
例えば、特開平５－２８９３２２号公報ではイミダゾール系アミン、特開平６－２６６１１１号公報では、イミダゾール、アラニン、アデニン、アデノシン、特開平７－１２０９２９号公報ではｐＫａ６以下のアミン、特開平７－１３４４１９号公報ではピリジン化合物、特開平７－１２８８５９号公報ではポリビニルピリジンの添加が記載されている。
【０００８】

本発明者が種々検討した結果、ｐＫａが高い塩基が酸の補足効果が高く、ＰＥＤの向上や塩基性基板上での裾引きの解消、解像力の向上に効果が高いことがわかった。

【０００９】

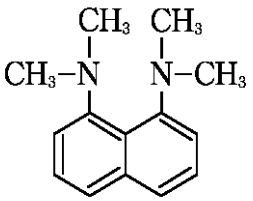
一般的にｐＫａの低い芳香族アミンなどでは殆んど上記効果を見出すことができなかった。

【００１０】

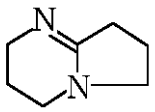
更にｐＫａが高ければ高いほどよいわけではなく、特開昭６３－１４９６４０号、特開平５－２３２７０６号、同７－９２６７８号公報に挙げられる各種アルキルアミン、米国特許第５，６０９，９８９号に挙げられている超強塩基といわれる下記に示すプロトンスポンジ、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン（ＤＢＮ）、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、環状アルキルアミンあるいはテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなど４級アミンの添加においても十分な効果を得ることができなかった。

【００１１】

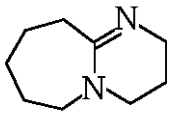
【化６】



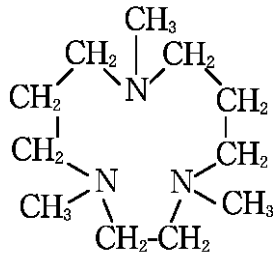
プロトンスポンジ

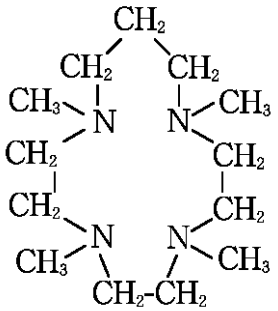


DBN



DBU





【００１２】

また、ネガ型レジストの場合においては、ポジ型とは異なる問題があり、例えばＰＥＤにおいてパータン上部が膜減りで丸くなり、或いは塩基性の基板上で基板付近が細くなるア

ンダーカットプロファイルになり、パターンが倒れ易くなるといった現象が生じる。この場合、パターンの丸くなった部分或いはアンダーカットになった部分は架橋反応の低下による溶解の進行と考えられる。

【００１３】

本発明は上記事情を改善するためになされたもので、レジストの膜減り防止効果に優れ、フォーカスマージン拡大効果の大きいレジスト材料を提供することを目的とする。

【００１４】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記式で示されるポリエーテル基を持つアミンが最もレジストの膜減り防止に対する効果が高く、特に孤立パターンのフォーカスマージン拡大効果が高いことを見出し、本発明をなすに至った。

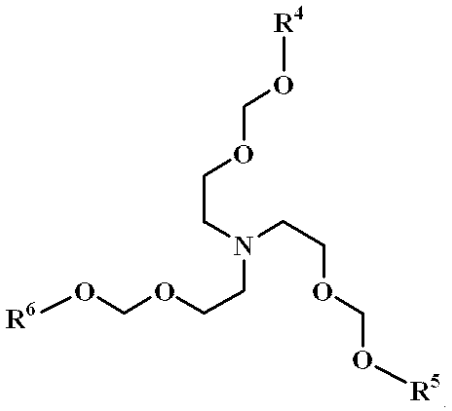
【００１６】

従って、本発明は下記化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

［Ｉ］：下記式で示される塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【００１７】

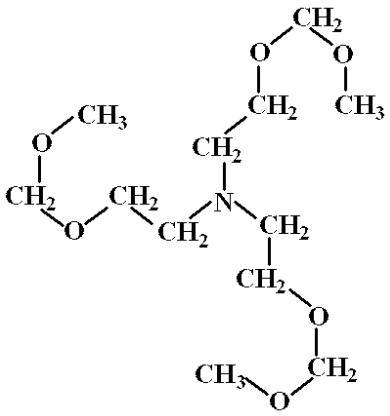
【化８】



（式中、R^4、R^5、R^6は炭素数１～２０のアルキル基又は－$CH_2CH_2OCH_3$を示す。）

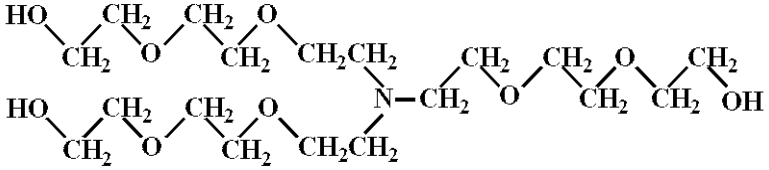
［ＩＩ］塩基性化合物が下記式で示されるものである［Ｉ］記載のレジスト材料。

【化４４】



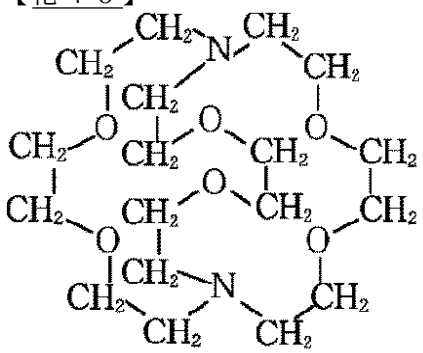
［ＩＩＩ］下記式で示される塩基性化合物を含有することを特徴とするレジスト材料。

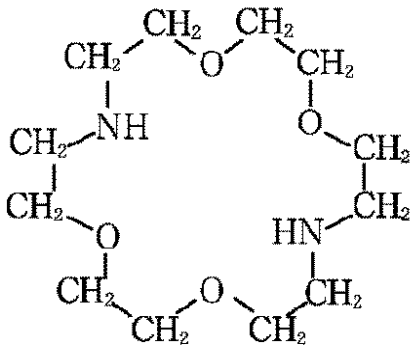
【化４５】

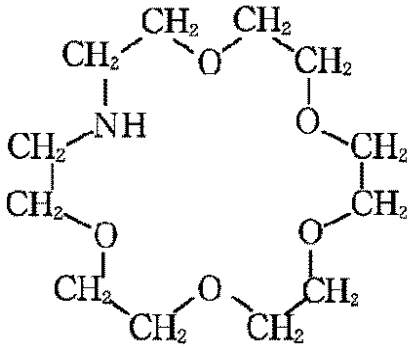


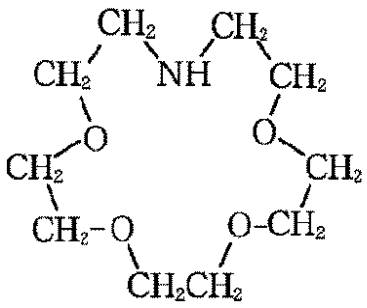
［ＩＶ］下記式で示される塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化４６】









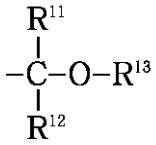
【００１８】

［Ｖ］：（Ａ）上記［Ｉ］乃至［ＩＶ］のいずれか１項記載の塩基性化合物、

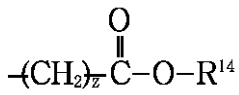
（Ｂ）有機溶剤、

（Ｃ）酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であ

って、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、
（Ｄ）酸発生剤
を含有することを特徴とするレジスト材料。
【００１９】
［ＶＩ］：（Ｃ）成分の樹脂の酸不安定基が、下記一般式（３）で示される基、下記一般式（４）で示される基、炭素数４～２０の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基から選ばれる１種又は２種以上である上記［Ｖ］記載のレジスト材料。
【００２０】
【化９】

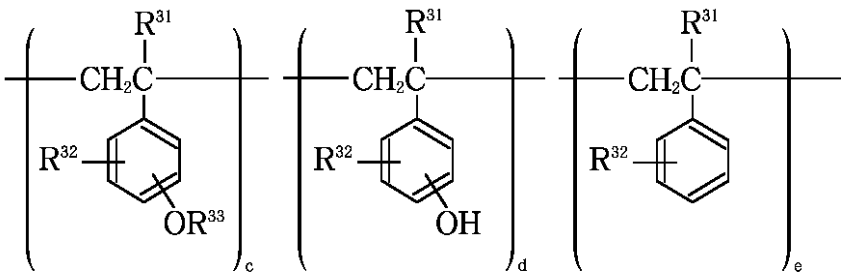


（３）



（４）

（式中、R^{11}、R^{12}は水素原子又は炭素数１～１８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R^{13}は炭素数１～１８のヘテロ原子を有していてもよい１価の炭化水素基を示し、R^{11}とR^{12}、R^{11}とR^{13}、R^{12}とR^{13}とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{11}、R^{12}、R^{13}はそれぞれ炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R^{14}は炭素数４～１２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、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基又は上記一般式（３）で示される基を示す。また、ｚは０～６の整数である。）
【００２４】
［ＶＩＩ］：（Ａ）上記［Ｉ］乃至［ＩＶ］のいずれか１項記載の塩基性化合物、
（Ｂ）有機溶剤、
（Ｃ）上記［Ｖ］又は［ＶＩ］記載のベース樹脂、
（Ｄ）酸発生剤、
（Ｅ）下記一般式（６）で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が３，０００～３００，０００の高分子化合物
を含有することを特徴とするレジスト材料。
【００２５】
【化１２】



（６）

（式中、R^{31}は水素原子又はメチル基を示し、R^{32}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。R^{33}は－$CR^{11}R^{12}OR^{13}$とは異なる酸不安定基であり、ｃ及びｅは０又は正数、ｄは正数で、ｃ＋ｄ＋ｅ＝１であり、０．５≦ｄ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦１．０である。）

【００２６】

［ＶＩＩＩ］：更に、

（Ｆ）酸不安定基を有する溶解阻止剤

を含有することを特徴とする上記［Ⅴ］乃至［ＶＩＩＩ］のいずれか１項記載のレジスト材料。

［ＩＸ］：（Ａ）上記［Ｉ］乃至［ＩＶ］のいずれか１項記載の塩基性化合物、（Ｂ）有機溶剤、

（Ｇ）アルカリ可溶性樹脂、

（Ｄ）酸発生剤、

（Ｈ）酸の作用によって架橋する化合物

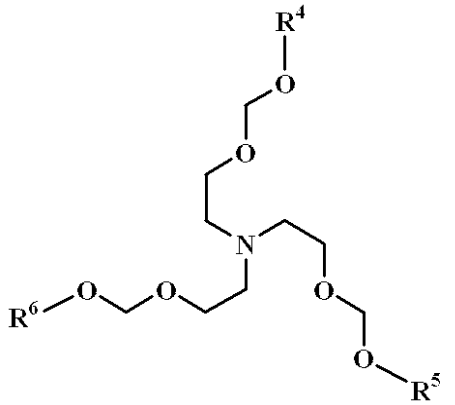
を含有することを特徴とするレジスト材料。

【００２７】

以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のレジスト材料は、下記式で示される塩基性化合物（ａ）、特に（ａ－１），（ａ－２），（ｂ），（ｃ－１），（ｃ－２），（ｃ－３），（ｃ－４）から選ばれる１種又は２種以上を配合したものである。

【００２８】

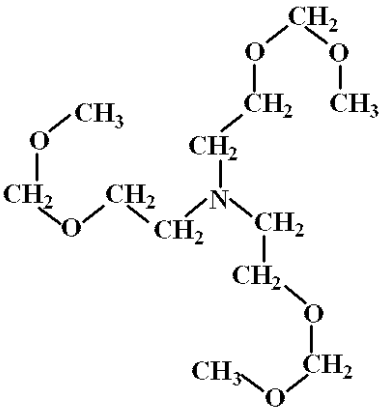
【化１３】



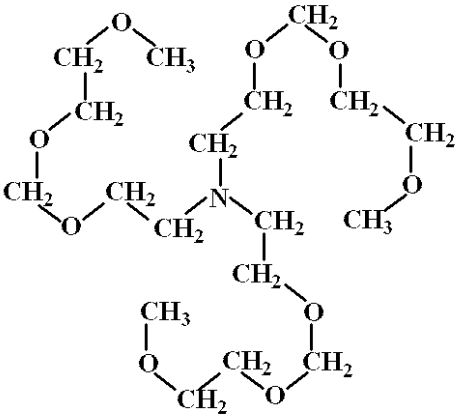
(a)

（式中、R^4、R^5、R^6は炭素数１～２０のアルキル基又は－$CH_2CH_2OCH_3$を示す。）

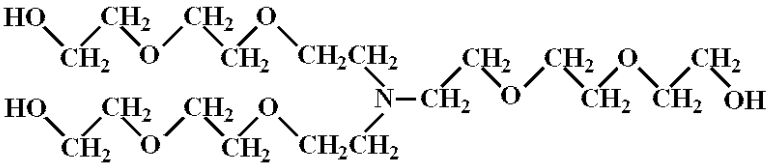
【化４７】



(a-1)

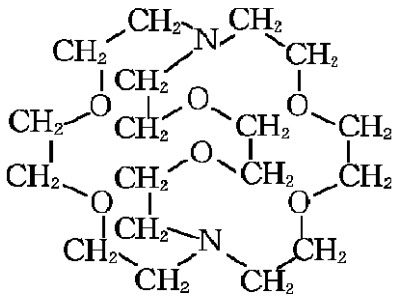


(a-2)

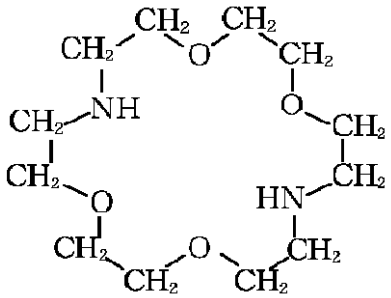


(b)

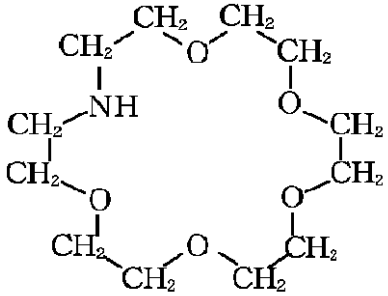
【化４８】



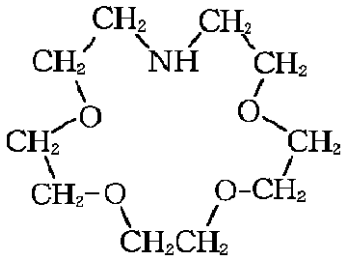
(c-1)



(c-2)



(c-3)



(c-4)

【００３０】

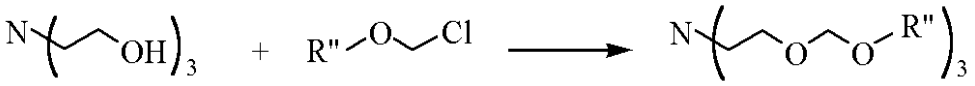
R^4、R^5、R^6のアルキル基としては、炭素数１～２０、好ましくは１～８、更に好ましくは１～６のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

【００３６】

上記塩基性化合物を製造する方法としては、例えばトリエタノールアミンを塩基の存在下にクロロメチルエーテル類と反応させる方法が挙げられる。

【００３７】

【化１６】



（Ｒ’’は、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}又はＲ^{6}を示す。）

【００３８】

ここで、反応溶剤としては、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を用いることができ、反応温度－７８℃～１００℃、特には－２０℃～８０℃にて反応を行うことができる。なお、反応時間は通常０．５～２４時間である。

【００３９】

また、上記反応において、塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のトリエタノールアミンよりもｐＫａの高い有機塩基、水素化ナトリウム、カリウムｔ－ブトキシド等の無機塩基が好適に用いられる。クロロメチルエーテル類は、上記した通りであるが、例えばクロロメチルメチルエーテル（ＭＯＭＣｌ）、クロロメチル（２－メトキシエトキシ）メチルエーテル（ＭＥＭＣｌ）等が挙げられ、これらクロロメチルエーテル類としては、対応するアルコールをホルムアルデヒド、塩化水素で縮合する方法、対応するアルコールをメチルチオメチル化した後、Ｃｌ／ＣＣｌ$_{4}$でＣ－Ｓ結合を加塩素分解する方法、対応するメチルエーテルを塩化スルフリル（ＳＯ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$）でクロル化する方法など、公知の方法で得ることができる。

【００４１】

本発明のレジスト材料は、上記塩基性化合物の１種又は２種以上を含有するものである。この場合、レジスト材料としてはポジ型であってもネガ型であってもよいが、特に化学増幅型であることが好ましい。

【００４２】

このようなレジスト材料としては、

（Ａ）上記式の塩基性化合物の１種又は２種以上、

（Ｂ）有機溶剤、

（Ｃ）ベース樹脂、

（Ｄ）酸発生剤

を含み、更に必要に応じ

（Ｅ）上記（Ｃ）成分とは異なる高分子化合物であって、（Ｃ）成分と共に、ベース樹脂を構成する高分子化合物、

（Ｆ）酸不安定基を有する溶解阻止剤

を含む化学増幅ポジ型レジスト材料、或いは、

（Ａ）上記式の塩基性化合物の１種又は２種以上、

（Ｂ）有機溶剤、

（Ｇ）アルカリ可溶性樹脂（ベース樹脂）、

（Ｄ）酸発生剤、

（Ｈ）酸の作用によって架橋する化合物

を含む化学増幅ネガ型レジスト材料を挙げることができる。

【００４３】

ここで、（Ａ）成分としてレジスト材料に配合する上記塩基性化合物の配合量は、全ベース樹脂１００重量部に対して０．００１～１０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１重量部であり、０．００１重量部より少ない場合は、膜減り防止効果及びフォーカスマージン拡大効果が得られず、１０重量部より多い場合は感度が低下する場合がある。

【００４４】

また、レジスト材料に用いられる（Ｂ）成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでもよい。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。

【００４５】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂（上記（Ｃ）成分と（Ｅ）成分との合計量、以下同様）１００部（重量部、以下同様）に対して１００～５，０００部、特に３００～２，０００部が好適である。

【００４６】

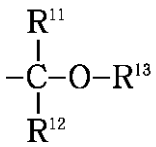
本発明において、上記（Ｃ）成分のベース樹脂としては、酸不安定で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を好適に用いることができる。このような樹脂としては、ポリヒドロキシスチレン又はその誘導体のフェノール性水酸基の一部が酸不安定基によって保護されたものが好ましい。この場合、このベース樹脂の重量平均分子量は、５，０００～１００，０００とすることが好ましく、５，０００に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、１００，０００を超えると解像性に劣る場合がある。

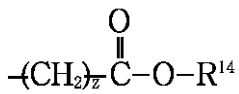
【００４７】

上記ベース樹脂の酸不安定基は、下記一般式（３）で示される基、下記一般式（４）で示される基、炭素数４～２０の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基から選ばれる１種又は２種以上であることが好ましく、ベース樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の０モル％以上、より好ましくは１２モル％以上、更に好ましくは１５モル％以上が式（３）等の酸不安定基によって置換されていることが好ましい。なお、ベース樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の式（３）等の酸不安定基による置換割合の上限は８０モル％、特に７０モル％であることが好ましい。

【００４８】

【化１７】

 　　（３）

 　　（４）

（式中、R^{11}、R^{12}は水素原子又は炭素数１～１８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R^{13}は炭素数１～１８のヘテロ原子を有していてもよい１価の炭化水素

基を示し、R^{11}とR^{12}、R^{11}とR^{13}、R^{12}とR^{13}とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{11}、R^{12}、R^{13}はそれぞれ炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R^{14}は炭素数４～１２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、及び炭素数４～２０のオキソアルキル基又は上記一般式（３）で示される基を示す。また、ｚは０～６の整数である。）

【００４９】

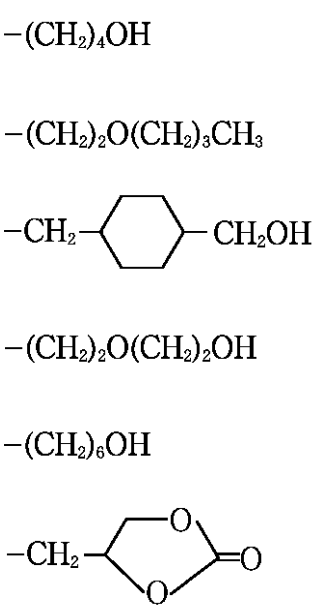
ここで、R^{11}、R^{12}の炭素数１～１８のアルキル基の例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ノニル、デシル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。

【００５０】

R^{13}としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ｐ－エチルフェニル基、ｐ－メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、２個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【００５１】

【化１８】



【００５２】

また、R^{14}の炭素数４～２０の三級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、１－メチルシクロヘキシル基、２－（２－メチル）アダマンチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等を挙げることができる。

【００５３】

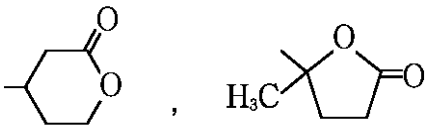
R^{14}の各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル－ｔｅｒｔ－ブチルシリル基等が挙げられる。

【００５４】

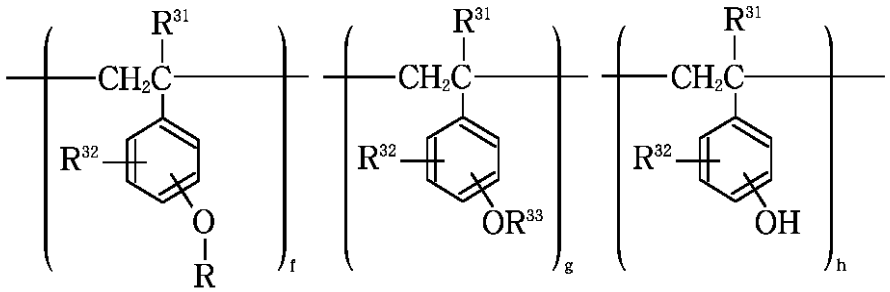
R^{14}の炭素数４～２０のオキソアルキル基としては、３－オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

【００５５】

【化１９】



【００５６】
また、Ｒ^{11}とＲ^{12}、Ｒ^{11}とＲ^{13}、Ｒ^{12}とＲ^{13}が環を形成する場合、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}はそれぞれ炭素数１～１８、より好ましくは１～１２、更に好ましくは１～８のアルキレン基であることが好ましく、更に環には炭素数１～８、特に１～４のアルキル基が分岐していてもよい。
【００５７】
具体的に式（３）の酸不安定基としては、１－メトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－ｎ－プロポキシエチル基、１－イソプロポキシエチル基、１－ｎ－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－ｓｅｃ－ブトキシエチル基、１－ｔｅｒｔ－ブトキシエチル基、１－ｔｅｒｔ－アミロキシエチル基、１－エトキシ－ｎ－プロピル基、１－シクロヘキシロキシエチル基、１－メトキシプロピル基、１－エトキシプロピル基、１－メトキシ－１－メチル－エチル基、１－エトキシ－１－メチル－エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、２－テトラヒドロフラニル基、２－テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基などが挙げられ、好ましくは１－エトキシエチル基、１－ｎ－ブトキシエチル基、１－エトキシプロピル基が挙げられる。
【００５８】
一方、上記式（４）の酸不安定基として、例えばｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、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－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挙げられる。また、酸不安定基としての炭素数４～２０の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数１～６のトリアルキルシリル基、炭素数４～２０のオキソアルキル基としては、Ｒ^{14}で説明したのと同様の基が挙げられる。
【００５９】
上記ベース樹脂としては、特に下記式（６Ａ）で示されるものが好ましい。
【００６０】
【化２０】



（６Ａ）

【００６１】
式中、Ｒは上記式（３）及び／又は（４）で示される酸不安定基、Ｒ^{31}は水素原子又はメチル基を示し、Ｒ^{32}は水素原子、炭素数１～８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Ｒ^{33}は上記式（３）又は（４）とは異なる酸不安定基であり、例えばｔｅｒｔ－ブトキシ基のようなアルコキシ基、トリメチルシリル基のようなアルキルシロキシ基、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等のｔｅｒ

ｔ－ブチル誘導体である。

【００６２】

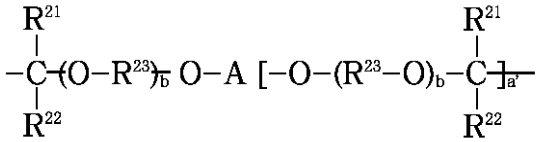
ｆは正数、ｇは０又は正数、ｈは正数であり、ｆ＋ｇ＋ｈ＝１である。なお、ｆ、ｇ、ｈ全体に対するｆの値（式（３）又は（４）で示される酸不安定基の割合）は上述した通りであり、ｇ、ｈは、好適には０≦ｇ／（ｆ＋ｇ＋ｈ）≦０．５、更に好ましくは０≦ｇ／（ｆ＋ｇ＋ｈ）≦０．４、０．４≦ｈ／（ｆ＋ｇ＋ｈ）≦０．９、更に好ましくは０．６≦ｈ／（ｆ＋ｇ＋ｈ）≦０．８である。ｇの全体に対する割合が０．５を超え、ｈの全体に対する割合が０．９を超えるか、或いはｈの全体に対する割合が０．４に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。ｆ、ｇ、ｈはその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【００６３】

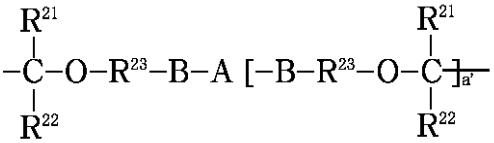
更に、ベース樹脂（Ｃ）としては、上述した式（３）の酸不安定基によって部分的に保護され、かつ残りフェノール性水酸基の水素原子の０モル％を超え、好ましくは０．２～３０モル％、より好ましくは１～３０モル％、更に好ましくは３～２０モル％が下記一般式（５ａ）、（５ｂ）で示されるＣ－Ｏ－Ｃ基を有する架橋基によって分子間又は分子内で架橋されたものを使用することができる。

【００６４】

【化２１】



（５ａ）



（５ｂ）

（式中、R^{21}、R^{22}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^{21}とR^{22}とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{21}、R^{22}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^{23}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は０又は１～１０の整数である。Ａは、ａ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、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。ａは２～８、ａ’は１～７の整数である。）

【００６５】

この場合、炭素数１～８のアルキル基としては、上記アルキル基と同様のものが挙げられる。また、R^{21}とR^{22}とが環を形成する場合、環の炭素数は３～２０、特に４～８であり、またその環の一部に炭素数１～８、特に１～４のアルキル基が分岐していてもよい。

【００６６】

Ａのａ価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数１～５０、特に１～４０のＯ、ＮＨ、Ｎ（CH_3）、Ｓ、SO_2等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましく

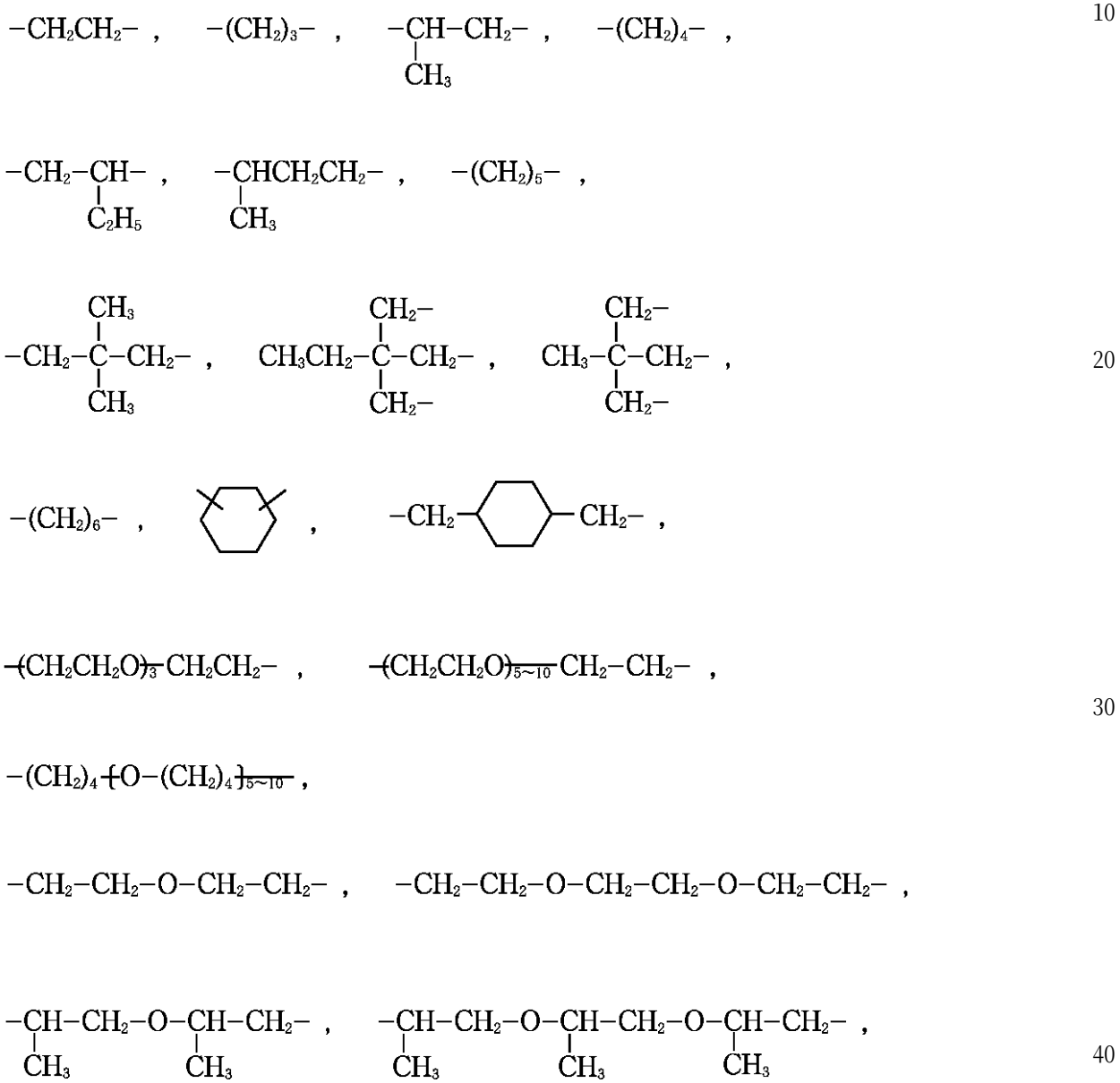
は炭素数６～５０、特に６～４０のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したａ”価（ａ”は３～８の整数）の基が挙げられ、更にａ価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【００６７】

具体的に例示すると、Ａとして下記のものが挙げられる。

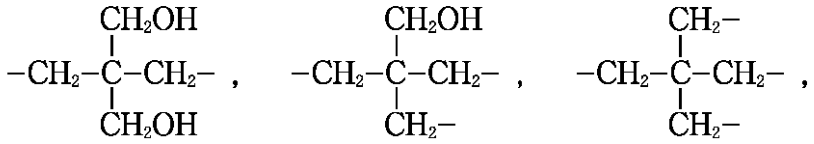
【００６８】

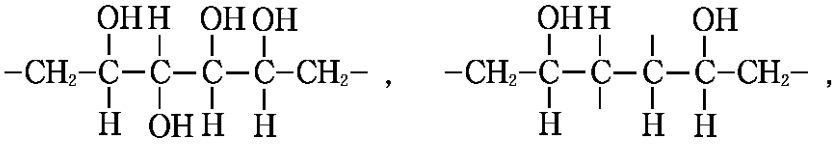
【化２２】

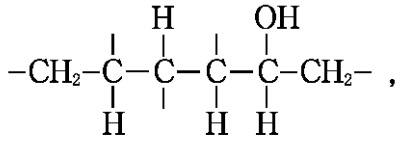


【００６９】

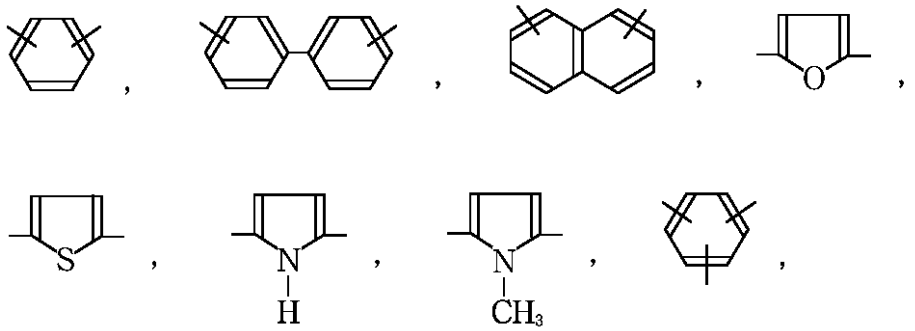
【化２３】

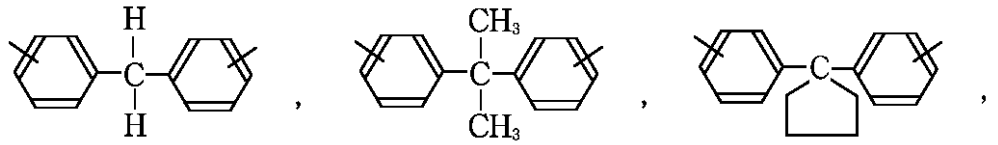


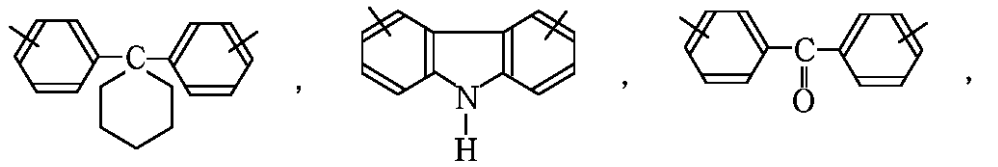


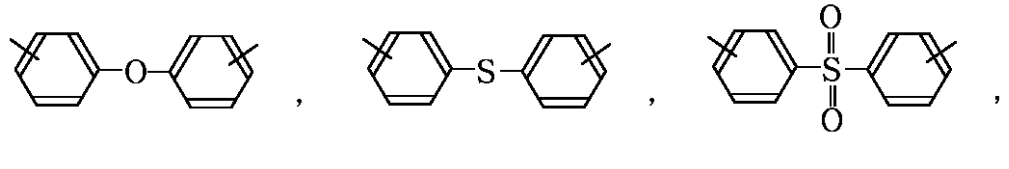


【００７０】
【化２４】





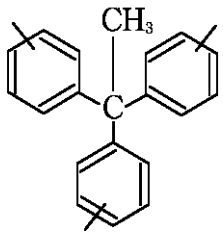
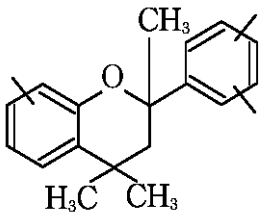


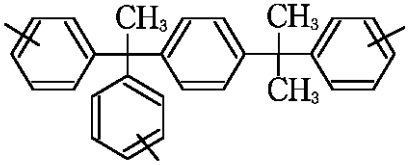
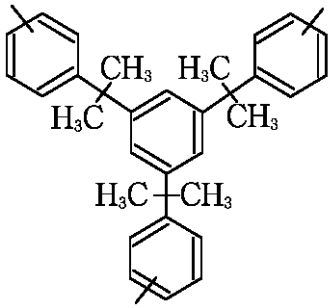


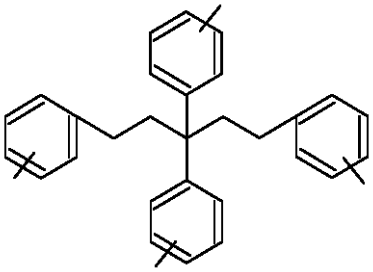
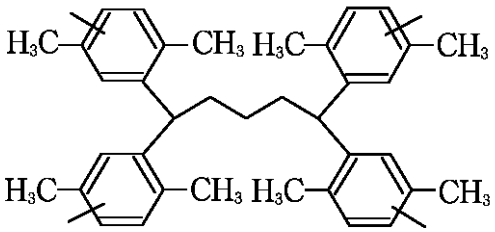


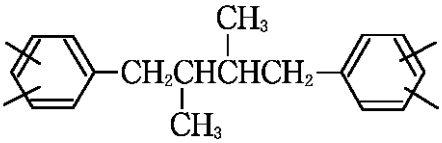
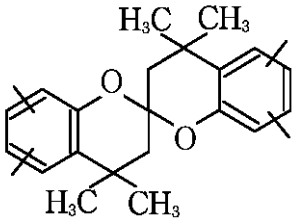


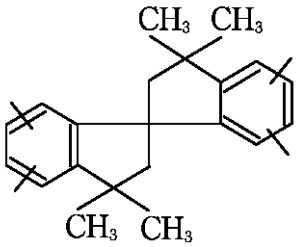
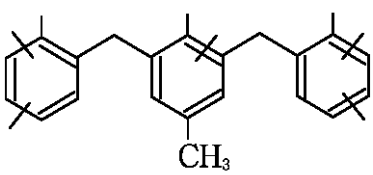
【００７１】
【化２５】


,

,

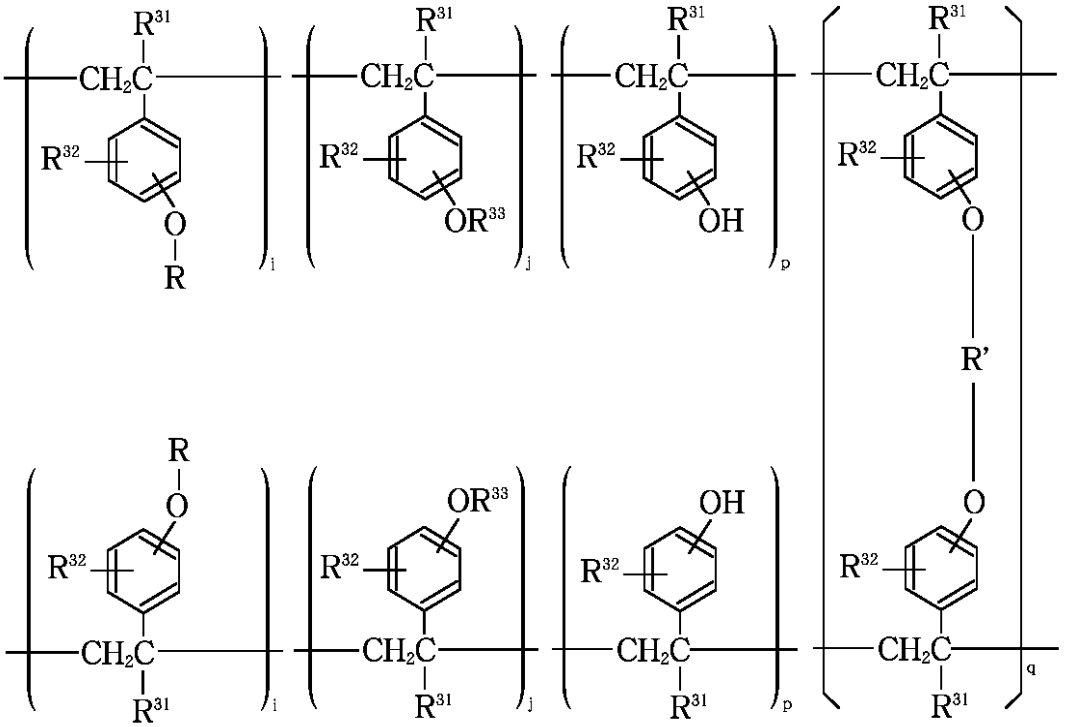

,

,


,

,


,

,

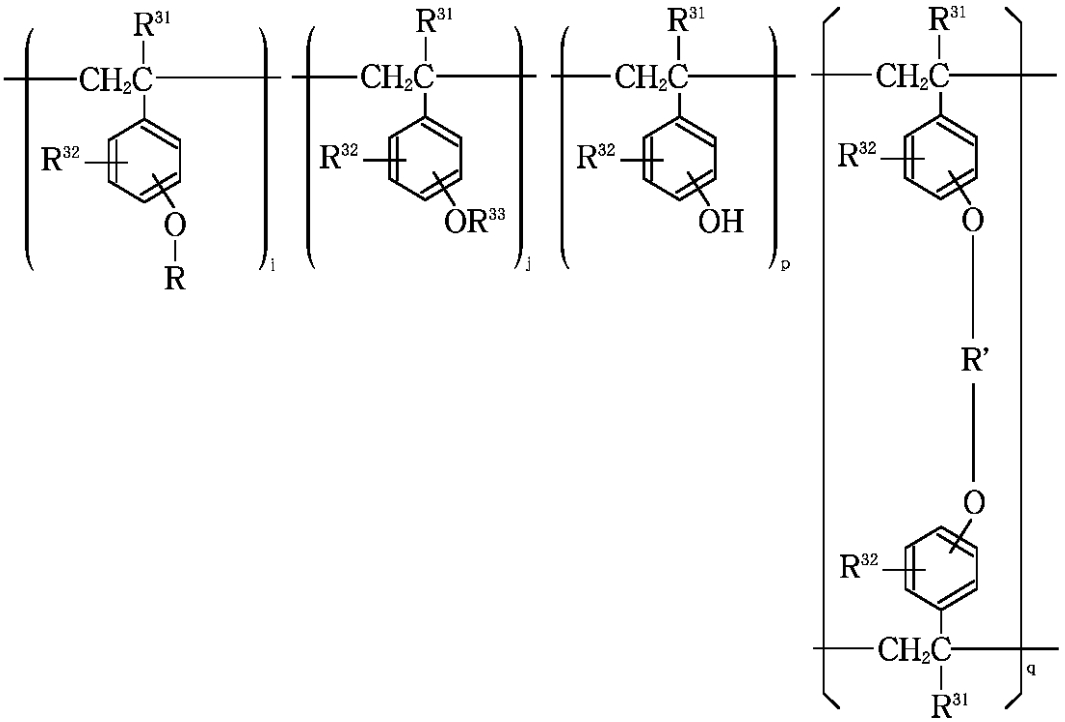

,


【００７２】
上記ベース樹脂としては、下記式（６Ｂ）、（６Ｃ）で示されるものが好ましい。
【００７３】
【化２６】



（６Ｂ）

【００７４】
【化２７】



（６Ｃ）

【００７５】
式中、Ｒ、Ｒ^{31}、Ｒ^{32}、Ｒ^{33}は上記と同様の意味を示し、Ｒ’は式（５ａ）又は（

５ｂ）の架橋基である。ｉは正数、ｊは０又は正数、ｐ、ｑは正数であり、ｉ＋ｊ＋ｐ＋ｑ＝１である。なお、ｉ、ｊ、ｐ、ｑの全体に対するｉ、ｑの割合（式（３）又は（４）で示される酸不安定基の割合、式（５ａ）又は（５ｂ）の架橋基の割合）は上述した通りであり、ｊ、ｐは、好適には０≦ｊ／（ｉ＋ｊ＋ｐ＋ｑ）≦０．５、更に好ましくは０≦ｊ／（ｉ＋ｊ＋ｐ＋ｑ）≦０．４、０．４≦ｐ／（ｉ＋ｊ＋ｐ＋ｑ）≦０．９、更に好ましくは０．６≦ｐ／（ｉ＋ｊ＋ｐ＋ｑ）≦０．８である。ｊの全体に対する割合が０．５を超え、ｐの全体に対する割合が０．９を超えるか、或いはｐの全体に対する割合が０．４に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。ｉ、ｊ、ｐ、ｑはその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【００７６】

（Ｄ）成分の酸発生剤としては、下記一般式（７）のオニウム塩、式（８）のジアゾメタン誘導体、式（９）のグリオキシム誘導体、β－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。

【００７７】

$(R^{40})_r M^+ K^-$ （７）

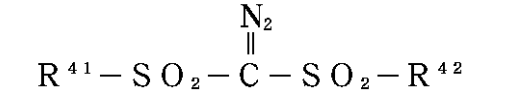
（但し、R^{40}は炭素数１～１２の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基又は炭素数７～１２のアラルキル基を表し、M^+はヨードニウム、スルホニウムを表し、K^-は非求核性対向イオンを表し、ｒは２又は３である。）

【００７８】

R^{40}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－ブチルフェニル基、４－ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K^-の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、１，１，１－トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、４－フルオロベンゼンスルホネート、１，２，３，４，５－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。

【００７９】

【化２８】



（８）

（但し、R^{41}、R^{42}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。）

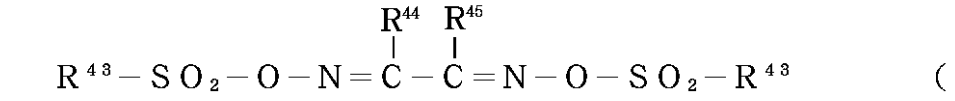
【００８０】

R^{41}、R^{42}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、１，１，１－トリフルオロエチル基、１，１，１－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ベンゼン基、クロロベンゼン基、１，２，３，４，５－ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。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。

【００８１】

【化２９】



（９）

（但し、R^{43}、R^{44}、R^{45}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、R^{44}、R^{45}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、R^{44}、R^{45}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。）

【００８２】

R^{43}、R^{44}、R^{45}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、R^{41}、R^{42}で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R^{44}、R^{45}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。

【００８３】

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）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｐ－トルエンスルホニル）－α－ジフェニルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｐ－トルエンスルホニル）－α－ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｐ－トルエンスルホニル）－２，３－ペンタンジオングリオキシム、ビス－ｏ－（ｐ－トルエンスルホニル）－２－メチル－３，４－ペンタンジオングリオキシム、ビス－ｏ－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジフェニルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－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）－α－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）－α－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）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｔｅｒｔ－ブタンスルホニル）－α－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）－α－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）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（ベンゼンスルホニル）－α－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）－α－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）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（キシレンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（カンファースルホニル）－α－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β－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（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）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－ｏ－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム等のグリオキシム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て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。

【００８４】

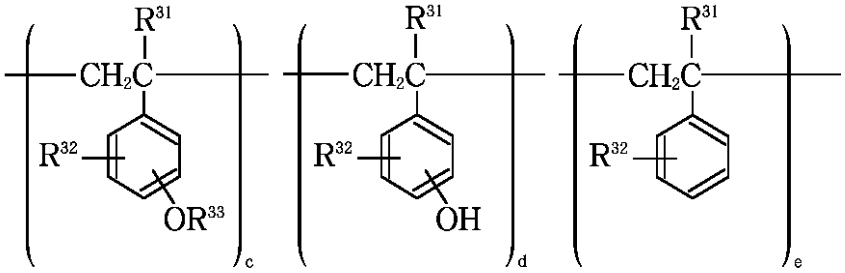
酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂１００部に対して０．２～２０部、特に０．５～１０部とすることが好ましく、０．２部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、２０部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【００８５】

なお、上記高分子化合物とは別のベース樹脂（Ｅ）として、特に下記一般式（６）で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が３，０００～３００，０００の高分子化合物を配合することができる。これにより、パターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができ、有利である。

【００８６】

【化３０】



（６）

【００８７】

式中、R^{31}、R^{32}、R^{33}は上記と同様の意味を示し、ｃ及びｅは０又は正数、ｄは正数であり、ｃ＋ｄ＋ｅ＝１である。これらの組成比は０≦ｃ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦０．６、好ましくは０．１≦ｃ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦０．５、０．５≦ｄ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦１．０、好ましくは０．６≦ｄ／（ｃ＋ｄ＋ｅ）≦０．９である。

【００８８】

このような高分子化合物は、重量平均分子量が３，０００～３００，０００、好ましくは５，０００～３０，０００である必要がある。重量平均分子量が３，０００に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、３００，０００を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【００８９】

更に、このベース樹脂おいて、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きや残渣（スカム）或いはパターン間が系を引くようにつながるブリッヂの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は１．０～２．５、特に１．０～１．５の狭分散であることが好ましい。

【００９０】

なお、このベース樹脂（Ｅ）の配合量と（Ｃ）成分のベース樹脂との配合割合は、０：１００～９０：１０の重量比が好ましく、特に０：１００～５０：５０が好適である。上記ベース樹脂（Ｅ）の配合量が上記重量比より多いと、（Ｃ）成分のベース樹脂による所望の効果が得られない場合がある。

【００９１】

更に、溶解阻止剤（Ｆ）としては、公知のものを使用することができるが、分子内に一つ

以上酸によって分解する基（酸不安定基）を有する低分子量の化合物やポリマーが好ましい。低分子量の化合物としては、具体的にビスフェノールＡ誘導体が挙げられるが、特にビスフェノールＡの水酸基をｔｅｒｔ－ブトキシ基やｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシ基、エトキシエチル基で置換した化合物が好ましい。溶解阻止剤の添加量は、全ベース樹脂１００部に対し０～５０部、好ましくは１０～３０部である。

【００９２】

また、本発明においては、上記（Ａ）～（Ｆ）成分を含むレジスト材料とは異なるレジスト材料として、

（Ａ）上記した式（１）及び／又は式（２）の塩基性化合物、

（Ｂ）上記した有機溶剤、

（Ｄ）上記した酸発生剤

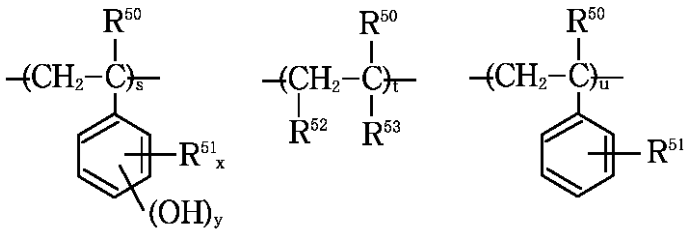
に加え、下記アルカリ可溶性樹脂（Ｇ）及び酸の作用によって架橋する化合物（Ｈ）を含むレジスト材料を提供する。

【００９３】

ここで、アルカリ可溶性樹脂（Ｇ）としては、下記一般式（１０）、（１１）、（１２）で示される繰り返し単位を有する１種又は２種以上の高分子化合物の水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子が酸不安定基により全体として平均０モル％を超え８０モル％以上の割合で部分置換されている重量平均分子量３，０００～３００，０００の高分子化合物が好ましい。

【００９４】

【化３１】

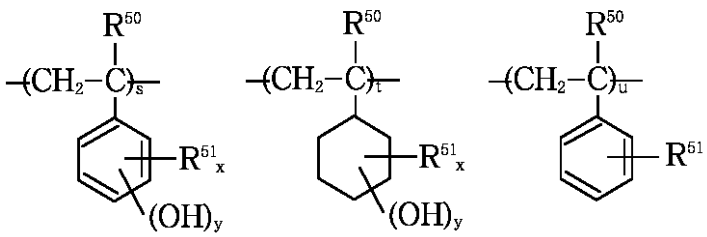


（１０）

（上式中、R^{50}は水素原子又はメチル基を示す。R^{51}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。R^{52}は水素原子又はシアノ基を示す。R^{53}は水素原子、シアノ基、又はＣＯＯＹ（Ｙは水素原子又は炭素数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す）を示し、R^{52}とR^{53}は、互いに結合して－ＣＯ－Ｏ－ＣＯ－又は－ＣＯ－ＮＲ^{0}－ＣＯ－（R^{0}は炭素数１～８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示す）となっていてもよい。ｘは０又は正の整数、ｙは正の整数であり、ｘ＋ｙ≦５を満足する数である。ｓ、ｔ、ｕはモル比率を表わし、ｓ＋ｔ＋ｕ＝１を満足する。ｓ、ｔ、ｕは０又は正数であるが、ｓとｔが同時に０となることはない。）

【００９５】

【化３２】

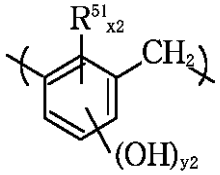


（１１）

（上式中、R^{50}、R^{51}、ｘ、ｙは上記と同様の意味を示す。ｓ、ｔ、ｕはモル比率を表わし、ｓ＋ｔ＋ｕ＝１を満足する。ｓ、ｔは正数であり、ｕは０又は正数である。）

【００９６】

【化３３】



（１２）

（上式中、R^{51}は上記と同様の意味を示す。x_2は０又は正の整数、y_2は正の整数であり、$x_2+y_2 \leqq 4$を満足する数である。）

【００９７】

一方、酸の作用によって架橋する化合物（Ｈ）としては、例えば－Ｃ（R^{60} R^{61}）－ＯR^{62}基を有する芳香族化合物［（但し、R^{60}及びR^{61}は同一或いは異なっていてもよく、水素原子或いは炭素数１～４のアルキル基を表わし、R^{62}は水素原子或いは炭素数１～５のアルキル基、アラルキル基、－ＮR^{63} R^{64}基（但し、R^{63}及びR^{64}は同一或いは異なっていてもよく、炭素数１～４のアルキル基、ヘテロ原子を含有或いは非含有の原子数３～８のシクロ環を表わす）、－ＣＯR^{65}基（但し、R^{65}は炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基を表わす）］、－ＣＯ－R^{66}を有する芳香族化合物（但し、R^{66}は水素原子或いは炭素数１～４のアルキル基を表わす）、－ＣR^{67}＝ＣR^{68} R^{69}基を有する芳香族化合物（但し、R^{67}、R^{68}及びR^{69}は同一或いは異なっていてもよく、水素原子或いは炭素数１～４のアルキル基を表わす）などを挙げることができる。

【００９８】

これらの架橋反応可能な置換基としては、例えばグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエトキシメチルアミノ基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

【００９９】

上記置換基を有する芳香族化合物としては、例えばビスフェノールＡ系エポキシ化合物、ビスフェノールＦ系エポキシ化合物、ビスフェノールＳ系エポキシ化合物、ノボラック系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリヒドロキシスチレン系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン樹脂、メチロール基含有ベンゾグアナミン樹脂、メチロール基含有ユリア樹脂、メチロール基含有フェノール樹脂、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルエーテル基含有メラミン樹脂、アルキルエーテル基含有ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル基含有ユリア樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール樹脂、アルキルエーテル基含有メラミン化合物、アルキルエーテル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有ユリア樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物などが挙げられる。

【０１００】

このうち、メチロール基含有フェノール樹脂、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物及びアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましい。

【０１０１】

酸の作用によって架橋する化合物としては、更に、アルカリ可溶性樹脂（Ｇ）を上記に示す架橋反応可能な置換基で修飾して、酸の作用によって架橋する化合物としての性質を付与したものを有利に使用できる。その場合の導入率は、アルカリ可溶性樹脂（Ｇ）の酸性官能基の総量に対し、通常、５～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％、更に好ましくは１５～４０重量％になるように調整される。５重量％未満では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを招きやすく好ましくない。また、６０重量％を超えるとアルカリ可溶性樹脂（Ｇ）のアルカリ可溶性の低下を招き現像性が悪化する傾向にある。

【０１０２】

酸の作用によって架橋する化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂（Ｇ）１００部に対して、好ましくは５～９５部、特に好ましくは１５～８５部、更に好ましくは２０～７５部である。５部未満では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを招きやすい。また、９５部を超えるとスカムが多く現像性が悪化する傾向にある。

【０１０３】

本発明のレジスト材料において、成膜性を向上させるために、界面活性剤を添加することは任意である。具体的には、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、パーフルオロアルキルＥＯ付加物等が挙げられ、吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、９，１０－ジメチルアントラセン、９－フルオレノン等が挙げられる。

【０１０４】

本発明のレジスト材料を使用してパターン形成を行うためには、公知のポジ型又はネガ型リソグラフィー技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー上へスピンコーティング法によりレジスト材料を塗布し、８０～１５０℃で３０～２００秒間ベーク（プリベーク）した後、０．５～２．０μｍ厚みのレジスト膜を形成する。

【０１０５】

その後、遠紫外線、電子線、Ｘ線等の高エネルギー線を照射して、７０～１４０℃で３０～２００秒間ベーク（ポストエクスポジュアーベーク：ＰＥＢ）し、次いでアルカリ水溶液で現像することにより行うことができる。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも波長２５４～１９３ｎｍの遠紫外線光及び電子線及びＸ線による微細パターン形成に最適である。

【０１０６】

【実施例】

以下、合成例、及び実施例と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限定されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【０１０７】

［合成例１］トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミンの合成

カリウムｔ－ブトキシド（２７０．６ｇ）のテトラヒドロフラン（１８００ｍｌ）懸濁液に、トリエタノールアミン（１００．０ｇ）のテトラヒドロフラン（２００ｍｌ）溶液を、氷冷下撹拌しながら１０分間かけて滴下した。４０分間撹拌を続けた後、クロロメチルメチルエーテル（１９４．５ｇ）を氷冷下撹拌しながら３０分間かけて滴下した。３０分間撹拌を続けた後、カリウムｔ－ブトキシド（７５．２ｇ）を氷冷下撹拌しながら加え、更に２０分間撹拌を続けた後、クロロメチルメチルエーテル（５４．０ｇ）を氷冷下撹拌しながら１０分間かけて滴下した。４０分間撹拌を続けた後、メタノール（５００ｍｌ）を加え、更に３０分間撹拌を続けた後、十分量のセライトで濾過し、残渣はエーテルで洗った。濾液を減圧下濃縮し、得られた油状物質を減圧下蒸留した。得られた油状物質を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミン（Ａｍｉｎｅ　１）であることが確認された。収量１３９．９ｇ、収率７４．２％であった。

沸点：１２４～１３０℃／１～３ｍｍＨｇ

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）：ｄ２．７９８５、６Ｈ、ｔ、６．０７５Ｈ

ｚ；ｄ３．３２２、９Ｈ、ｓ；ｄ３．５８６５、６Ｈ、ｔ、６．０７５Ｈｚ；ｄ４．５８５、６Ｈ、ｓ

【０１０８】

［合成例２］トリス［２－（２－メトキシエトキシ）メトキシエチル］アミンの合成

カリウムｔ－ブトキシド（１３５．３ｇ）のテトラヒドロフラン（９００ｍｌ）懸濁液に、トリエタノールアミン（５０．０ｇ）のテトラヒドロフラン（１００ｍｌ）溶液を、氷冷下撹拌しながら１０分間かけて滴下した。４０分間撹拌を続けた後、クロロメチル（２－メトキシエトキシ）メチルエーテル（１５０．４ｇ）を氷冷下撹拌しながら３０分間かけて滴下した。３０分間撹拌を続けた後、カリウムｔ－ブトキシド（３７．６ｇ）を氷冷下撹拌しながら加え、更に２０分間撹拌を続けた後、クロロメチル－２－メトキシエトキシエーテル（４１．８ｇ）を氷冷下撹拌しながら１０分間かけて滴下した。４０分間撹拌を続けた後、メタノール（２５０ｍｌ）を加え、更に３０分間撹拌を続けた後、十分量のセライトで濾過し、残渣はエーテルで洗った。濾液を減圧下濃縮し、得られた油状物質を塩化メチレン（２０００ｍｌ）に溶解し、分液操作にて水（２００ｍｌ）で３回洗った。有機相を減圧下濃縮し、得られた油状物質を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、トリス［２－（２－メトキシエトキシ）メトキシエチル］アミン（Ａｍｉｎｅ　２）であることが確認された。収量１０３．９ｇ、収率７０．０％であった。

【０１０９】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）：ｄ２．７７１５、６Ｈ、ｔ、６．０７５Ｈｚ；ｄ３．３４５、９Ｈ、ｓ；ｄ３．５０９、６Ｈ、ｔ、４．９５Ｈｚ；ｄ３．５９０５、６Ｈ、ｔ、６．０７５Ｈｚ；ｄ３．６４１、６Ｈ、ｔ、４．９５Ｈｚ；ｄ４．６６３、６Ｈ、ｓ

なお、上記Ａｍｉｎｅ　１、２は新規化合物である。

【０１１０】

［実施例、比較例］

Ａｍｉｎｅ　１～１４で示されるアミンと、Ｐｏｌｙｍ．１～５で示されベース樹脂と、ＰＡＧ．１～４で示される酸発生剤と、Ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｅｒ　１で示される化合物と、ＤＲＩ．１、２で示される溶解阻止剤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（ＰＧＭＥＡ）に溶解し、レジスト組成物を調合し、更に各組成物を０．２μｍのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調製した。

【０１１１】

シリコンウェハーにブリュワーサイエンス社製ＤＵＶ－１８Ｌをスピンコーティングし、２００℃で１２０秒間ベークして５５０Åに調整した反射防止膜を作製し、その上にレジスト液をスピンコーティングし、ホットプレートを用いて１００℃で９０秒間ベークし、レジスト膜の厚みを０．７μｍの厚さにした。

【０１１２】

これをエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、ＮＳＲ－２００５ＥＸ８Ａ，ＮＡ－０．５）を用いて露光量とフォーカス位置を変えて露光し、露光後１１０℃で９０秒間ベークし、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６０秒間現像を行うことにより、ポジ型のパターンを得た。

【０１１３】

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１～４に示す。

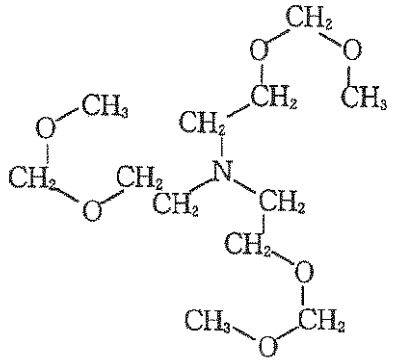
評価方法：

０．１８μｍライン０．９０μｍスペースの孤立ラインパターンを０．１６～０．２０μｍの範囲線幅を測長ＳＥＭ日立製作所製Ｓ－７２８０で求め、かつ断面プロファイルをＳＥＭ日立製作所製Ｓ－４１００で観察し、レジストの膜減りが１０％以下になっている条件を満たすフォーカスマージンを求めた。

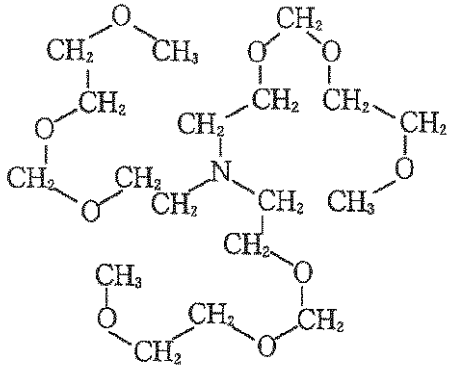
【０１１４】

本発明の塩基性化合物を添加することによってレジストの膜減りが抑えられ、フォーカスマージンを拡大することができた。

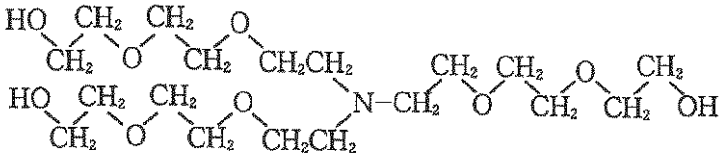
【０１１５】
【化３４】



Amine 1

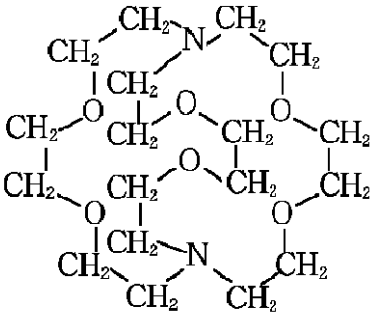


Amine 2

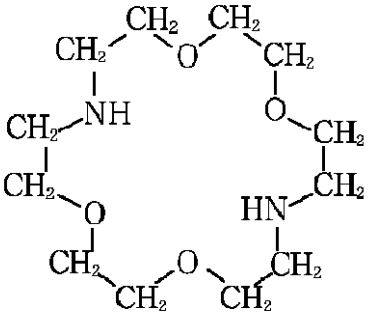


Amine 3

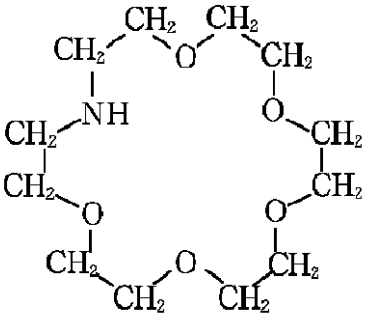
【０１１６】
【化３５】



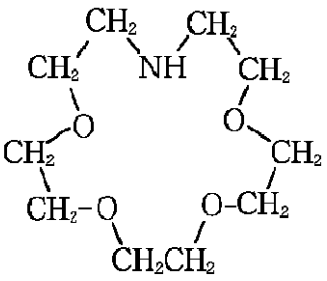
Amine 4



Amine 5

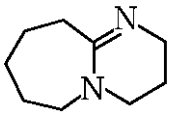


Amine 6

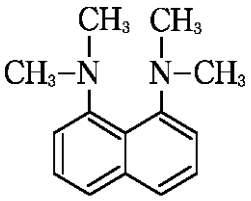


Amine 7

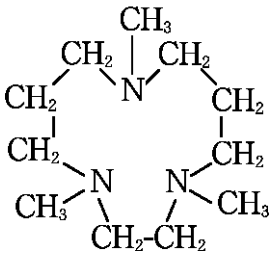
【０１１７】
【化３６】



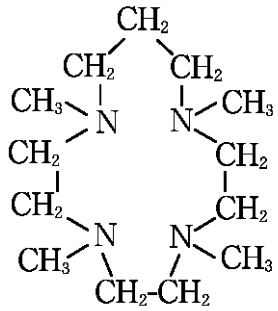
Amine 9



Amine 10



Amine 11

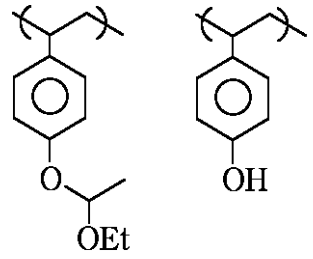


Amine 12

テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド Amine 13

Ｎ－メチル－２－ピロリドン Amine 14

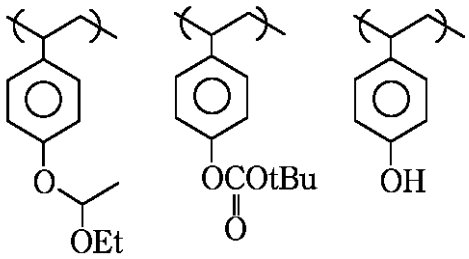
【０１１８】
【化３７】



Polym.1

EOE : OH = 0.38 : 0.62

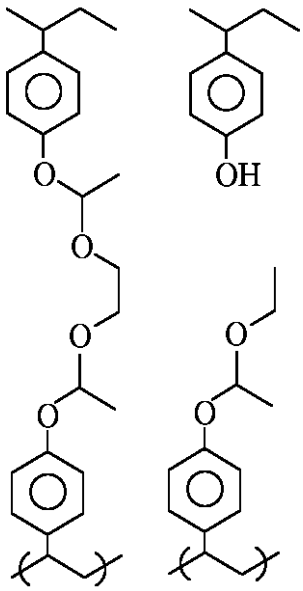
Mw10500 Mw／Mn1.10



Polym.2

EOE : t－Boc : OH = 0.27 : 0.08 : 0.65

Mw10500 Mw／Mn1.10



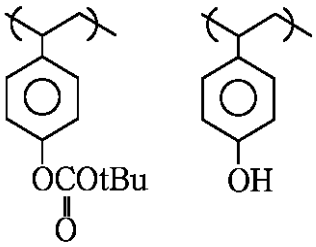
Polym.3

Crosslink : EOE : OH = 0.03 : 0.30 : 0.67

Mw25000 Mw／Mn3.20

【０１１９】

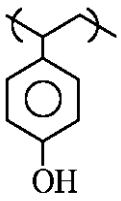
【化３８】



Polym.4

t－Boc：OH＝0.25：0.75

Mw10500 Mw／Mn1.10

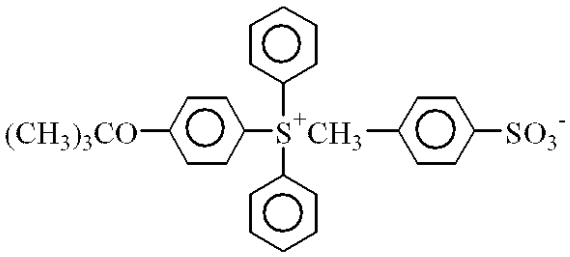


Polym.5

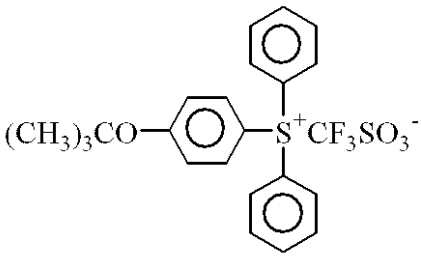
Mw10500 Mw／Mn1.10

【０１２０】

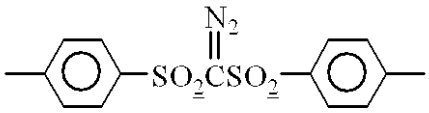
【化３９】



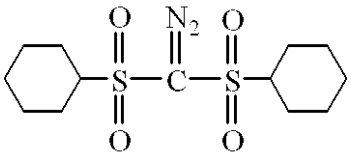
PAG.1



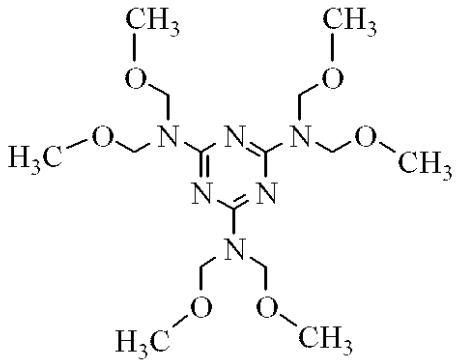
PAG.2



PAG.3



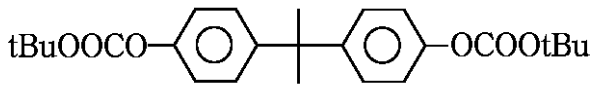
PAG.4



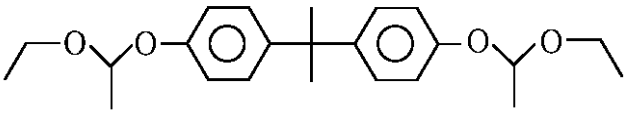
Crosslinker 1

【０１２１】

【化４０】



DRI.1



DRI.2

【０１２２】
【表１】

実施例	レジスト組成〔括弧内:組成比(単位:重量部)〕						フォーカスマージン(μm)
	ベース樹脂		酸発主剤	溶解阻止剤	塩基性化合物	溶媒	0.18μm孤立ライン
	構造	構造					
1	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
2	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 2 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
3	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 3 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
4	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 4 (0.2)	PGMEA (300)	1.0
5	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 5 (0.2)	PGMEA (300)	1.0
6	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 6 (0.4)	PGMEA (300)	1.0
7	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 7 (0.4)	PGMEA (300)	0.9
8	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	–	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
9	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.3 (2)	–	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
10	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.1 (16)	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
11	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
ＥＬ：乳酸エチル
ＭＭＰ：３－メトキシプロピオン酸メチル
【０１２４】
【表２】

比較例	レジスト組成〔括弧内:組成比(単位:重量部)〕						フォーカスマージン(μm)
	ベース樹脂		酸発主剤	溶解阻止剤	塩基性化合物	溶媒	0.18μm孤立ライン
	構造	構造					
1	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 9 (0.2)	PGMEA (300)	0.6
2	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 10 (0.15)	PGMEA (300)	0.6
3	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
4	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 12 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
5	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 13 (0.2)	PGMEA (300)	0.4
6	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 14 (0.3)	PGMEA (300)	0
7	Polym.2 (80)	–	PAG.1 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
8	Polym.3 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.5
9	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
10	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.3 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
11	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.1 (16)	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3
12	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3

【０１２５】

【表３】

比較例	レジスト組成〔括弧内:組成比(単位:重量部)〕						フォーカスマージン(μm)
	ベース樹脂		酸発主剤	溶解阻止剤又は架橋剤	塩基性化合物	溶媒	0.18μm孤立ライン
	構造	構造					
13	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 12 (0.15)	MMP (300)	0.4
14	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 12 (0.15)	PGMEA (210)／EL(90)	0.4
15	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 12 (0.15)	EL (300)	0.4
16	Polym.3 (80)	–	PAG.1 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3
17	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.4 (2)	–	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
18	Polym.5 (80)	–	PAG.1 (2)	Crossinker 1 (15)	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	0.4

【０１２６】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料によれば、レジストの膜減り防止効果が高く、孤立パターンのフォーカスマージン拡大効果が高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者　永田　岳志
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内
(72)発明者　名倉　茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内

審査官　星野　浩一

(56)参考文献　特開平１１－００７１３２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３２６０１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６６８７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７９５０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０２２１２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G03F　7/004　501
G03F　7/004　503
G03F　7/039　601
H01L 21/027