(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3915895号
(P3915895)
(45)発行日　平成19年5月16日(2007.5.16)　(24)登録日　平成19年2月16日(2007.2.16)

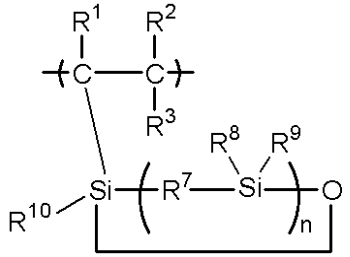
(51)Int.Cl.　F I
C08F 230/08 (2006.01)　C08F 230/08
C08F 220/20 (2006.01)　C08F 220/20
C08F 222/00 (2006.01)　C08F 222/00
C08F 228/06 (2006.01)　C08F 228/06
G03F 7/039 (2006.01)　G03F 7/039 601
請求項の数 13　(全 38 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-47351(P2002-47351)
(22)出願日　平成14年2月25日(2002.2.25)
(65)公開番号　特開2002-348332(P2002-348332A)
(43)公開日　平成14年12月4日(2002.12.4)
審査請求日　平成16年6月28日(2004.6.28)
(31)優先権主張番号　特願2001-56543(P2001-56543)
(32)優先日　平成13年3月1日(2001.3.1)
(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　武田　隆信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１　信越化学工業株式会社　新機能材料技術研究所内
(72)発明者　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　新機能材料技術研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】珪素含有高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

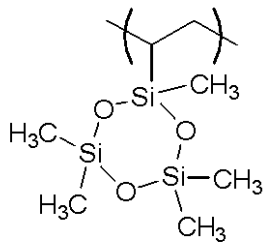
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（２）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。
【化１】



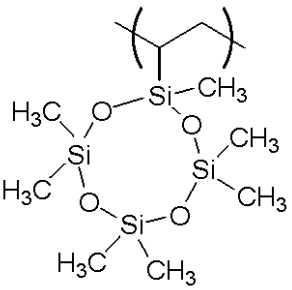
(2)

（式中、R^1、R^2、R^3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、R^7は酸素原子である。R^8～R^{10}は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、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。ｎは２～１０の整数である。R^1～R^3は上記の通りである。）
【請求項２】
一般式（２）で表される繰り返し単位が、下記式（２）－１～（２）－４で表されるいずれかの繰り返し単位である請求項１記載の珪素含有高分子化合物。

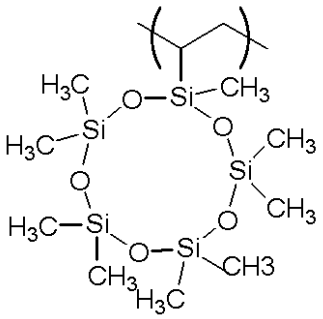
【化２】



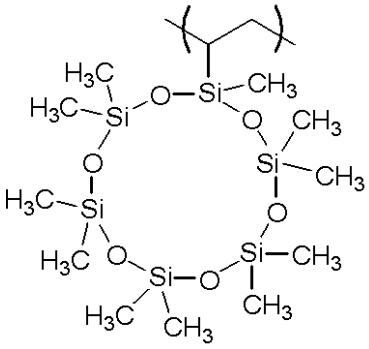
(2)-1



(2)-2



(2)-3

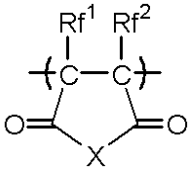


(2)-4

【請求項３】

更に、一般式（３）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１又は２記載の珪素含有高分子化合物。

【化３】



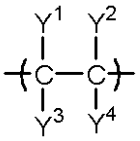
(3)

（式中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、又は－ＮＲ－である。Ｒは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアリール基であり、酸不安定基を含んでいてもよい。Ｒｆ^{1}、Ｒｆ^{2}は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。）

【請求項４】

更に、一般式（４）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１、２又は３記載の珪素含有高分子化合物。

【化４】



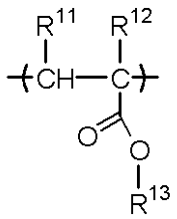
(4)

（式中、Ｙ^{1}、Ｙ^{2}、Ｙ^{3}、Ｙ^{4}はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なっていてもよい。）

【請求項５】

更に、一般式（５）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の珪素含有高分子化合物。

【化５】



(5)

（式中、R^{11}、R^{12}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、R^{13}は酸不安定基又は密着性基である。）

【請求項６】

請求項１乃至５のいずれか１項に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７】

（１）請求項１乃至５のいずれか１項に記載の高分子化合物、
（２）酸発生剤、
（３）有機溶剤
を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項８】

更に溶解阻止剤を含有する請求項７記載のレジスト材料。

【請求項９】

更に塩基性化合物を含有する請求項７又は８記載のレジスト材料。

【請求項１０】

（１）請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を基板上に塗布してレジスト層を形成する工程と、
（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を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１１】

（１）下地基板に積層した被加工基板上に有機膜を介して請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を塗布してレジスト層を形成する工程と、
（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を現像液を用いて現像する工程と、
（４）酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより、上記レジスト層の除去された部分の有機膜及び被加工基板の加工を行う
ことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項１２】

有機膜がノボラック樹脂又はポリスチレンである請求項１１記載のレジストパターン形成方法。

【請求項１３】

（１）下地基板に積層した被加工基板上に請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を塗布してレジスト層を形成する工程と、
（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を現像液を用いて現像する工程と、
（４）塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより、上記レジスト層の除去された部分の被加工基板の加工を行う
ことを特徴とする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、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な珪素含有高分子化合物、及び遠紫外線、ＫｒＦエキシマレーザー光（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー光（１９３ｎｍ）、F_2レーザー光（１５７ｎｍ）、電子線、Ｘ線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術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、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F_2（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．Ｂ １７（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（２０００） ｐ４５１－４５８）が、ＫｒＦ露光におけるポリヒドロキシスチ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ーン化合物が必要である。
【０００５】
シリコー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ーンポリ

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用シリコーン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された（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）。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコー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）。

【０００６】

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、現像液をはじき易く、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繰り返し単位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．３６７８　ｐ４２０）、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。

【０００７】

それに対して、本出願人は、先に環状炭化水素基に珪素を導入した酸不安定基を提案した（特願平１１－３４２３８０号）。このものは、酸脱離性に優れ、Ｔ－トッププロファイルの発生などを防止できるという長所があり、更にひとつの環状炭化水素基内に珪素を２個以上導入してドライエッチング耐性を高めることが可能である。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジシラン結合を発生させずに、ＡｒＦでの透過率を低下させる心配がないという特徴も併せ持つ。

【０００８】

しかしながら、アクリルペンダント型珪素含有ポリマーの最大の欠点として、ガラス転移点（Ｔｇ）が低いということが挙げられる。化学増幅型レジストは露光後の加熱（ＰＥＢ）により、酸不安定基の脱離反応を起こすため、少なくとも加熱温度以上のＴｇが必要である。一般的なＰＥＢ温度は８０～１５０℃であり、１５０℃程度のＴｇが必要とされる。Ｔｇ以上の温度でＰＥＢを行うと、熱フローしたポリマーの中を酸が拡散し、現像後のパターン寸法の制御ができなくなるのである。

【０００９】

更にアクリルペンダント型珪素含有ポリマーの欠点として、測長ＳＥＭで観察したときに、測定中にライン寸法が細くなることが挙げられる。これは、電子ビームの照射によりエステル基が切断され、エステルの先が揮発してしまうためである。また、F_2レーザー照射により、レジスト膜厚が減少するということも挙げられる。これもＶＵＶレーザーの照射によりエステル基の切断が起こり、体積収縮が起こるのである。ＶＵＶレーザーの照射により、エステルにシリコーンをペンダントしたポリマーからは、シリコーン化合物が揮発してくる可能性がある。シリコーン化合物は、投影レンズの表面に堆積され、透過率の低下につながる。特にシリコーン化合物の堆積物は、炭化水素系の堆積物に比べて除去が困難であると報告されている。

【００１０】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した２層レジスト法の材料として好適に使用できるのみな

らず、耐熱性に優れたパターンを形成することができるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規珪素含有高分子化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有するレジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【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、アクリルペンダント型でない珪素含有ポリマーを種々検討した結果、従来ビニルシランのような不飽和結合にシリコーンがペンダントされたモノマーは、単独でラジカル重合できず、ノルボルネンや、アクリルとの共重合も不可能であったが、無水マレイン酸、マレイミド誘導体、テトラフルオロエチレンに代表される電子密度の低い不飽和結合を有する化合物と、ビニルシランとが共重合可能であることを見出した。更にビニルシランを、珪素を２つ以上含む不飽和基含有シリコーンモノマーにすることによって、酸素エッチング耐性を高めることができると考え、シリコーンを環状あるいは箱形にすることによって更に酸素エッチング耐性を高めることができることを知見し、本発明をなすに至った。

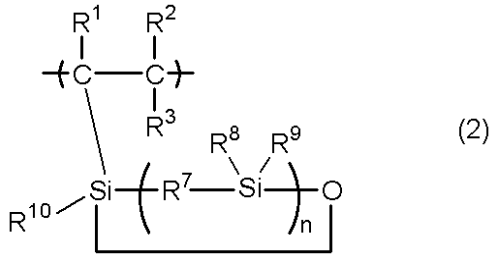
【００１２】

即ち、本発明は、下記の高分子化合物、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：

一般式（２）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

【化６】



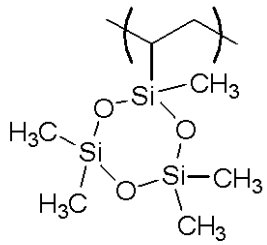
(2)

（式中、R^1、R^2、R^3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、R^7は酸素原子である。R^8～R^{10}は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、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。ｎは２～１０の整数である。R^1～R^3は上記の通りである。）

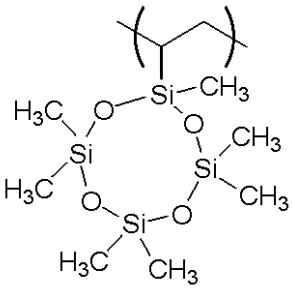
請求項２：

一般式（２）で表される繰り返し単位が、下記式（２）－１～（２）－４で表されるいずれかの繰り返し単位である請求項１記載の珪素含有高分子化合物。

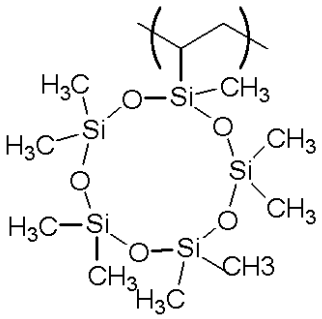
【化７】



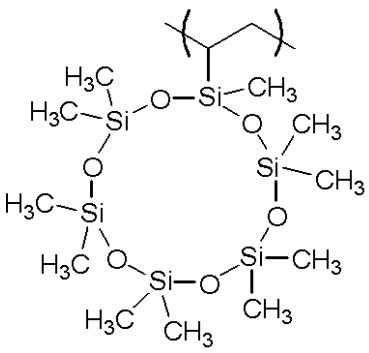
(2)-1



(2)-2



(2)-3

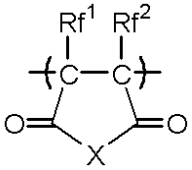


(2)-4

請求項３：

更に、一般式（３）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１又は２記載の珪素含有高分子化合物。

【化８】



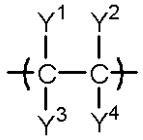
(3)

（式中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、又は－ＮＲ－である。Ｒは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアリール基であり、酸不安定基を含んでいてもよい。Ｒｆ^{1}、Ｒｆ^{2}は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。）

請求項４：

更に、一般式（４）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１、２又は３記載の珪素含有高分子化合物。

【化９】



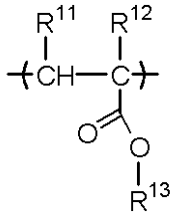
(4)

（式中、Ｙ^{1}、Ｙ^{2}、Ｙ^{3}、Ｙ^{4}はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なっていてもよい。）

請求項５：

更に、一般式（５）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の珪素含有高分子化合物。

【化１０】



(5)

（式中、R^{11}、R^{12}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、R^{13}は酸不安定基又は密着性基である。）

請求項６：

請求項１乃至５のいずれか１項に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７：

（１）請求項１乃至５のいずれか１項に記載の高分子化合物、

（２）酸発生剤、

（３）有機溶剤

を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項８：

更に溶解阻止剤を含有する請求項７記載のレジスト材料。

請求項９：

更に塩基性化合物を含有する請求項７又は８記載のレジスト材料。

請求項１０：

（１）請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を基板上に塗布してレジスト層を形成する工程と、

（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を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１１：

（１）下地基板に積層した被加工基板上に有機膜を介して請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を塗布してレジスト層を形成する工程と、

（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を現像液を用いて現像する工程と、

（４）酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより、上記レジスト層の除去された部分の有機膜及び被加工基板の加工を行う

ことを特徴とするレジストパターン形成方法。

請求項１２：

有機膜がノボラック樹脂又はポリスチレンである請求項１１記載のレジストパターン形成方法。

請求項１３：

（１）下地基板に積層した被加工基板上に請求項６乃至９のいずれか１項に記載のレジスト材料を塗布してレジスト層を形成する工程と、

（２）次いで加熱処理後、レジスト層を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、レジスト層を現像液を用いて現像する工程と、

（４）塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより、上記レジスト層の除去された部分の被加工基板の加工を行う

ことを特徴とするレジストパターン形成方法。

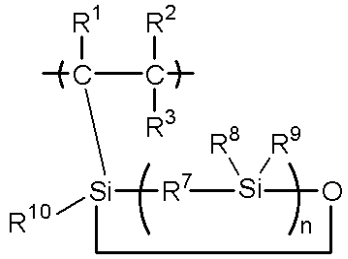
【００１３】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の珪素含有高分子化合物は、下記一般式（２）で表される繰り返し単位を含むものである。

【００１５】

【化１２】



(2)

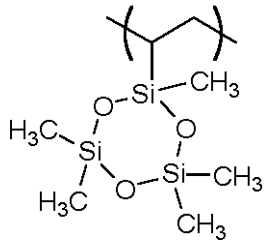
（式中、R^1、R^2、R^3は水素原子、又は炭素数１～１０、特に１～５の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、R^7は酸素原子である。R^8～R^{10}は同一又は異種の炭素数１～１０、特に１～５の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又は炭素数６～２０、特に６～１２のアリール基である。ｎは２～１０、特に２～８の整数である。）

【００１６】

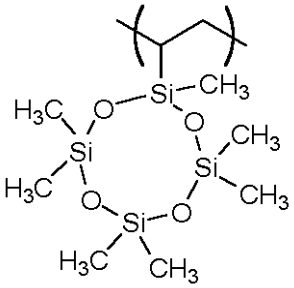
ここで、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル等が挙げられ、フッ素化されたアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたトリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、１，１，２，２，３，３，３－ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【００２２】

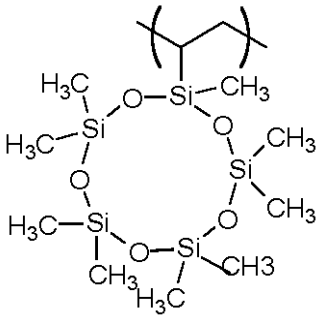
【化１５】



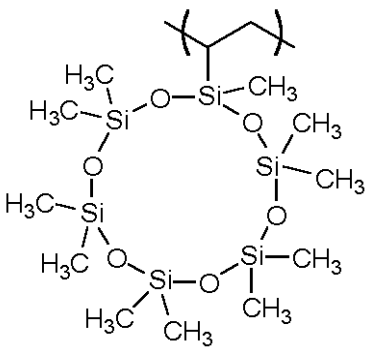
(2)-1



(2)-2



(2)-3



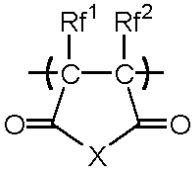
(2)-4

【００２３】

本発明の珪素含有高分子化合物は、上記単位（２）に加えて下記繰り返し単位（３）を含むものとすることができる。

【００２４】

【化１６】



(3)

（式中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、又は－ＮＲ－である。Ｒは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１０、特に１～６の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数６～２０、特に６～１０のアリール基であり、酸不安定基を有する基、例えば炭素数３～１２のアルコキシカルボニルアルキル基であってもよい。Rf^1、Rf^2は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。）

【００２５】

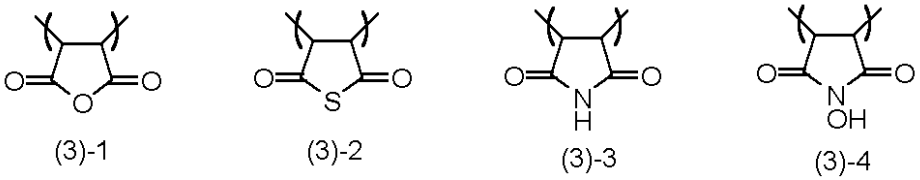
ここで、Ｒのアルキル基としては、上記と同様のものが挙げられ、アルコキシカルボニルアルキル基としては、－Ｒ’－ＣＯＯ－Ｒ’’（Ｒ’は炭素数１～３のアルキレン基、Ｒ’’は炭素数１～１０、特に１～７の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基）で示されるものが挙げられる。

【００２６】

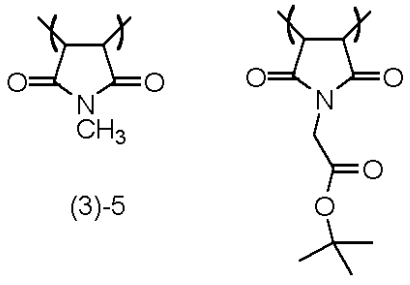
一般式（３）の繰り返し単位を例示すると、（３）－１～（３）－１１で示されるものを挙げることができる。

【００２７】

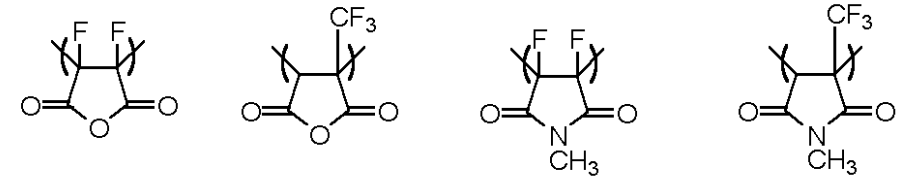
【化１７】



(3)-1　(3)-2　(3)-3　(3)-4



(3)-5　(3)-6　(3)-7

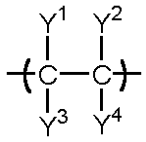


(3)-8　(3)-9　(3)-10　(3)-11

【００２８】

本発明の珪素含有高分子化合物は、更に下記繰り返し単位（４）を含むものとすることができる。

【００２９】
【化１８】



(4)

（式中、Y^1、Y^2、Y^3、Y^4はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なっていてもよい。）

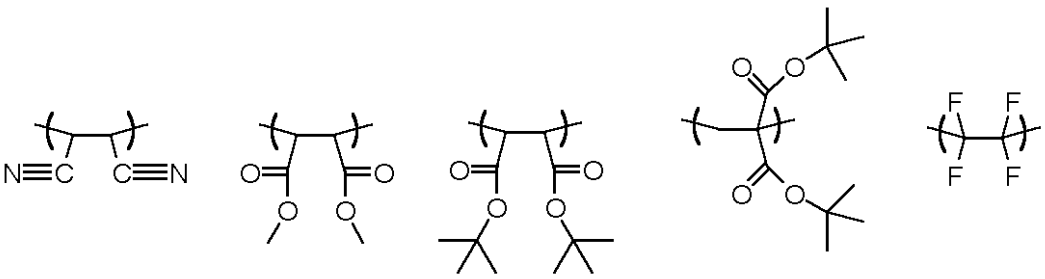
【００３０】

ここで、Y^1～Y^4のアルコキシカルボニル基としては、炭素数２～１２のものが挙げられ、－ＣＯＯ－Ｒ’’（Ｒ’’は上記と同じ）で示されるものが挙げられる。また、フッ素置換アルキル基としては、炭素数１～１０、特に１～７の上述したものが例示され、フッ素置換アルキルエステル基としては、炭素数１～１０、特に１～７のもの、例えばトリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチル基等のフッ素置換アルキルエステル基が挙げられる。

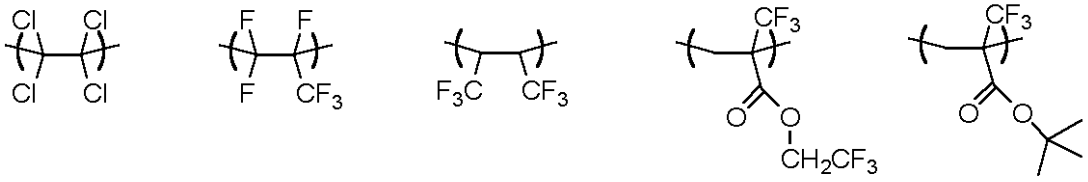
【００３１】

一般式（４）の繰り返し単位を例示すると、（４）－１～（４）－１０で示されるものを挙げることができる。

【００３２】
【化１９】



(4)-1　(4)-2　(4)-3　(4)-4　(4)-5

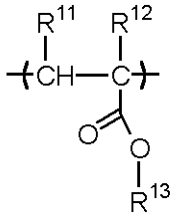


(4)-6　(4)-7　(4)-8　(4)-9　(4)-10

【００３３】

更に、本発明の珪素含有高分子化合物は、上記単位に加えて、下記繰り返し単位（５）を含むものとすることができる。

【００３４】
【化２０】



(5)

（式中、R^{11}、R^{12}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、R^{13}は酸不安定基又は密着性基である。）

【００３５】

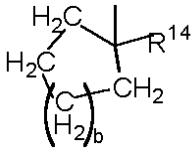
ここで、一般式（５）において、R^{11}、R^{12}としては、R^{1}、R^{2}と同様なものが挙げられる。

【００３６】

また、R^{13}の酸不安定基としては種々選定されるが、三級アルキル基が好ましく、特に下記一般式（６）、（７）で示される基が好ましい。

【００３７】

【化２１】



(6)

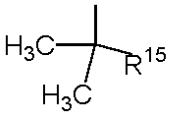
（但し、式中R^{14}は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アセチル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基であり、ｂは０～３の整数である。）

【００３８】

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

【００３９】

【化２２】



(7)

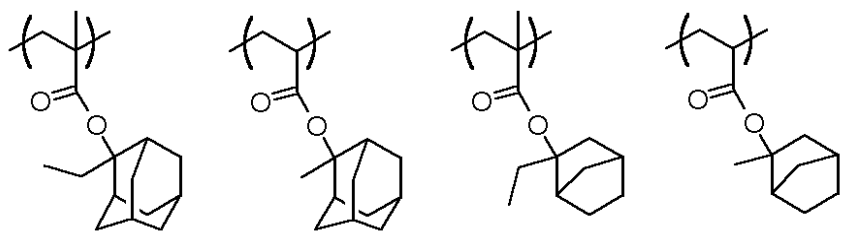
（但し、式中R^{15}は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基である。）

【００４０】

一般式（７）の具体例としては、ｔ－ブチル基、１－ビニルジメチル、１－ベンジルジメチル、１－フェニルジメチル、１－シアノジメチルなどが挙げられる。また、式（５）のR^{13}が酸不安定基である繰り返し単位としては、下記式（５）－１～（５）－４で示される三級エステルも好ましい。

【００４１】

【化２３】



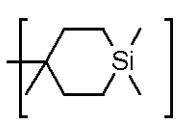
(5)-1　(5)-2　(5)-3　(5)-4

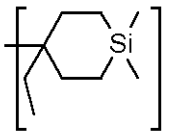
【００４２】

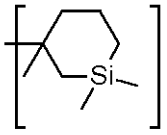
また、R^{13}の酸不安定基として、下記式（Ａ－７）－１～（Ａ－７）－６、（Ａ－８）－１～（Ａ－８）－６に示す珪素含有酸不安定基を用いることができる。

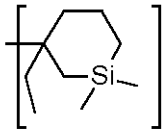
【００４３】

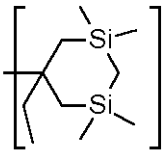
【化２４】

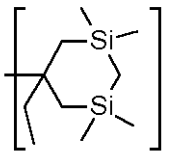

(A-7)-1

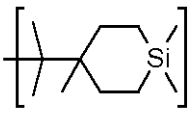

(A-7)-2

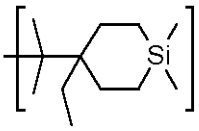

(A-7)-3

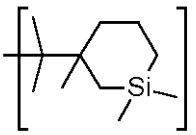

(A-7)-4

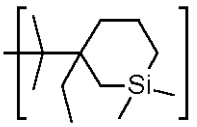

(A-7)-5

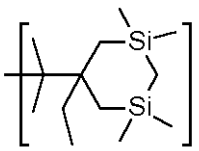

(A-7)-6

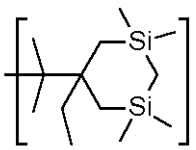

(A-8)-1


(A-8)-2


(A-8)-3


(A-8)-4


(A-8)-5

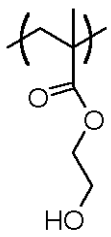

(A-8)-6

【００４４】

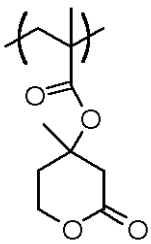
また、式（５）において、R^{13}を密着性基とすることにより、本発明の珪素含有高分子化合物の密着性を向上させることができる。R^{13}が密着性基である場合、式（５）の繰り返し単位を例示すると、下記式（５）－５～（５）－１１で示されるものを挙げることができる。

【００４５】

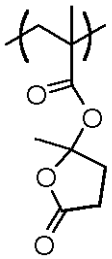
【化２５】



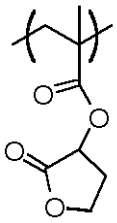
(5)-5



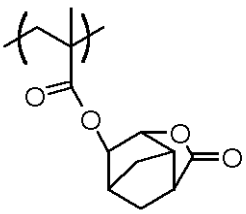
(5)-6



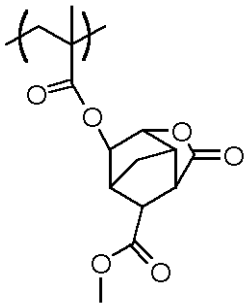
(5)-7



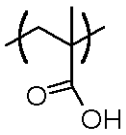
(5)-8



(5)-9



(5)-10

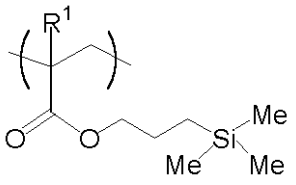


(5)-11

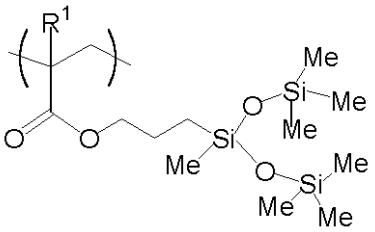
【００４６】
これら（メタ）アクリル酸エステルは１種類でも、２種類以上含まれてもよい。
【００４７】
本発明の高分子化合物は、式（２）の珪素含有単位をU^1、式（３）の単位をU^2、式（４）の単位をU^3、式（５）の単位をU^4とした場合、

$$-U^1{}_a-U^2{}_b-U^3{}_c-U^4{}_d-$$

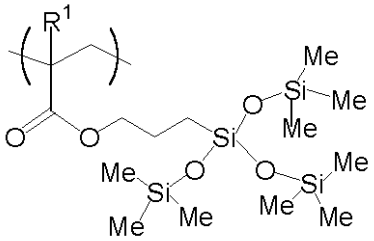
で表すことができる。
【００４８】
この場合、ａ、ｂ、ｃ、ｄは、ａは正数、ｂ、ｃ、ｄは０又は正数で、
０＜ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．９、特に０．０５≦ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．８、
０≦ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．８、０≦ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．８、０．１≦（ｂ＋ｃ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．８、特に０．３≦（ｂ＋ｃ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．７、
０≦ｄ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．９、特に０．２≦ｄ／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）≦０．８
であることが好ましい。ａ、ｂ、ｃ、ｄの値を上記範囲内で適宜選定することにより、パターン寸法、パターン形状、エッチング耐性の制御を任意に行うことができる。
【００４９】
本発明の高分子化合物は、更に珪素含有率を上げて酸素プラズマに対するエッチング耐性を向上させる目的で下記式（Ｓｉ－１）～（Ｓｉ－５）で示される繰り返し単位を導入することもできる。
【００５０】
【化２６】



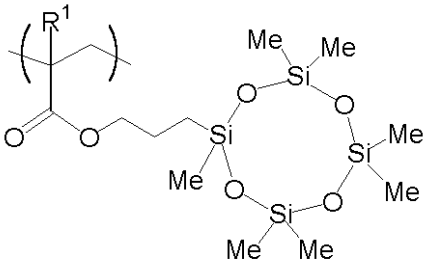
(Si-1)



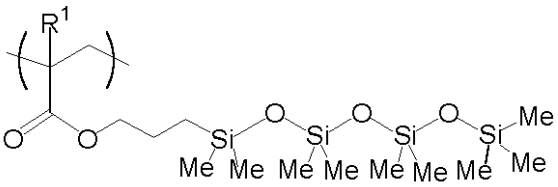
(Si-2)



(Si-3)



(Si-4)



(Si-5)

ここで、R^1は前記定義に同じである。また、Ｍｅはメチル基を示す。

【００５１】

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

【００５２】

更に、本発明の高分子化合物において、上記式（３）～（５）の多成分共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。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、使用する多成分共重合体の分子量分布は１．０～２．０、特に１．０～１．５と狭分散であることが好ましい。

【００５３】

これら本発明の高分子化合物を合成するには、１つの方法としてはビニルシランモノマーと他の（３）～（５）の繰り返し単位を与える共重合モノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え加熱重合する重合法が挙げられる。重合時に使用する有機溶剤としは、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、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）等が例示できる。重合開始剤としては、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル－２，２－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは５０℃から８０℃に加熱して重合できる。反応時間としては２～１００時間、好ましくは５～２０時間である。しかし、これら重合方法に限定されるものではない。

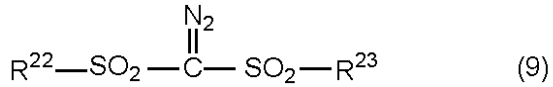
【００５４】
本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、
（Ａ）上記高分子化合物からなるベース樹脂、
（Ｂ）酸発生剤、
（Ｃ）有機溶剤
を含み、更に好ましくは
（Ｄ）溶解阻止剤、
（Ｅ）塩基性化合物
を含むものとすることができる。

【００５５】
ここで、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、下記一般式（８）のオニウム塩、式（９）のジアゾメタン誘導体、式（１０）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。

【００５６】
$(R^{21})_cM^+K^-$ （８）
（但し、R^{21}は同一でも異なっていてもよい炭素数１～１２の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基又は炭素数７～１２のアラルキル基を表し、M^+はヨードニウム、スルホニウムを表し、K^-は非求核性対向イオンを表し、ｃは２又は３である。）

【００５７】
R^{21}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、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。

【００５８】
【化２７】



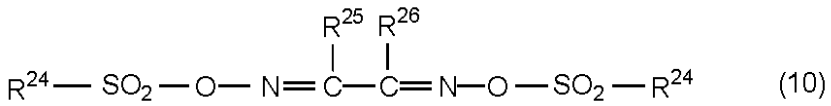
（但し、R^{22}、R^{23}は同一でも異なっていてもよい炭素数１～１２の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数６～１２のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数７～１２のアラルキル基を表す。）

【００５９】
R^{22}、R^{23}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。

【００６０】

【化２８】



(10)

（但し、R^{24}、R^{25}、R^{26}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^{25}、R^{26}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^{25}、R^{26}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。）

【００６１】

R^{24}、R^{25}、R^{26}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^{22}、R^{23}で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R^{25}、R^{26}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。

【００６２】

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、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。

【００６３】
酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂１００部（重量部、以下同じ）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。
【００６４】
本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル－２－ｎ－アミルケトン等のケトン類、３－メトキシブタノール、３－メチル－３－メトキシブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、プロピオン酸ｔｅｒｔ－ブチル、プロピレングリコール－モノ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの１種を単独で又は２種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや１－エトキシ－２－プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。
【００６５】
本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量３，０００以下の化合物、特に２，５００以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は公知のものを用いることができる。
【００６６】
分子量２，５００以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、４，４’－（１－メチルエチリデン）ビスフェノール、［１，１’－ビフェニル－４，４’－ジオール］２，２’－メチレンビス［４－メチルフェノール］、４，４－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）吉草酸、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１，１－トリス（４’－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１，２－トリス（４’－ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、３，３’－ジフルオロ［（１，１’ビフェニル）４，４’－ジオール］、３，３’，５，５’－テトラフルオロ［（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジオール］、４，４’－［２，２，２－トリフルオロ－１－（トリフルオロメチル）エチリデン］ビスフェノール、４，４’－メチレンビス［２－フルオロフェノール］、２，２’－メチレンビス［４－フルオロフェノール］、４，４’－イソプロピリデンビス［２－フルオロフェノール］、シクロヘキシリデンビス［２－フルオロフェノール］、４，４’－［（４－フルオロフェニル）メチレン］ビス［２－フルオロフェノール］、４，４’－メチレンビス［２，６－ジフルオロフェノール］、４，４’－（４－フルオロフェニル）メチレンビス［２，６－ジフルオロフェノール］、２，６－ビス［（２－ヒドロキシ－５－フルオロフェニル）メチル］－４－フルオロフェノール、２，６－ビス［（４－ヒドロキシ－３－フルオロフェニル）メチル］－４－フルオロフェノール、２，４－ビス［（３－ヒドロキシ－４－ヒドロキシフェニル）メチル］－６－メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、公知のものが挙げられる。
【００６７】
好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、３，３’，５，５’－テトラフルオロ［（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル］、４，４’－［２，２

，２－トリフルオロ－１－（トリフルオロメチル）エチリデン］ビスフェノール－４，４’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル、ビス（４－（２’－テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（４－（２’－テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）メタン、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）メタン、ビス（４－（１’－エトキシエトキシ）フェニル）メタン、ビス（４－（１’－エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、２，２－ビス（４’－（２’’－テトラヒドロピラニルオキシ））プロパン、２，２－ビス（４’－（２’’－テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４’－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４’－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４’－（１’’－エトキシエトキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４’－（１’’－エトキシプロピルオキシ）フェニル）プロパン、４，４－ビス（４’－（２’’－テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）吉草酸ｔｅｒｔ－ブチル、４，４－ビス（４’－（２’’－テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）吉草酸ｔｅｒｔ－ブチル、４，４－ビス（４’－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）吉草酸ｔｅｒｔ－ブチル、４，４－ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシフェニル）吉草酸ｔｅｒｔ－ブチル、４，４－ビス（４’－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）吉草酸ｔｅｒｔ－ブチル、４，４－ビス（４’－（１’’－エトキシエトキシ）フェニル）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。

【００６８】

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。

【００６９】

また、本発明のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、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）。
【００７０】
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。
【００７１】
具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ペンチルアミン、ｔｅｒｔ－アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ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。
【００７２】
また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－エチルアニリン、Ｎ－プロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、２－ニトロアニリン、３－ニトロアニリン、４－ニトロアニリン、２，４－ジニトロアニリン、２，６－ジニトロアニリン、３，５－ジニトロアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（ｐ－トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、２Ｈ－ピロール、１－メチルピロール、２，４－ジメチルピロール、２，５－ジメチルピロール、Ｎ－メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（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、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、１－メチル－２－ピリジン、４－ピロリジノピリジ

ン、１－メチル－４－フェニルピリジン、２－（１－エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、１Ｈ－インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、３－キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、１，１０－フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【００７３】

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－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。

【００７４】

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。

$N(X)_n(Y)_{3-n}$　　（Ｂ）－１

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

【００７５】

ここで、R^{300}、R^{302}、R^{305}は炭素数１～４の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R^{301}、R^{304}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いてもよい。

【００７６】

R^{303}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、R^{306}は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、

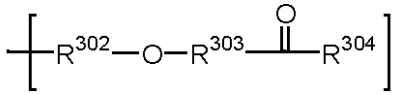
エステル基、ラクトン環を１あるいは複数含んでいてもよい。

【００７７】

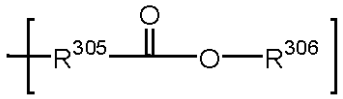
【化２９】



(X)-1



(X)-2



(X)-3

【００７８】

一般式（Ｂ）－１で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシメトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシプロポキシ）エチル｝アミン、トリス［２－｛２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エチル］アミン、４，７，１３，１６，２１，２４－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

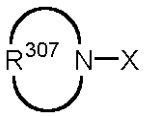
ロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－［（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）オキシカルボニル］エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－アセトキシエチル）２－［（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）オキシカルボニル］エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（４－ヒドロキシブトキシカルボニル）エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ホルミルオキシエチル）２－（４－ホルミルオキシブトキシカルボニル）エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ホルミルオキシエチル）２－（２－ホルミルオキシエトキシカルボニル）エチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－メトキシエチル）２－（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、β－（ジエチルアミノ）－δ－バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【００７９】

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。

【００８０】

【化３０】



(B)-2

（式中、Ｘは前述の通り、R^{307}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。）

【００８１】

式（Ｂ）－２として具体的には、１－［２－（メトキシメトキシ）エチル］ピロリジン、１－［２－（メトキシメトキシ）エチル］ピペリジン、４－［２－（メトキシメトキシ）エチル］モルホリン、１－［２－［（２－メトキシエトキシ）メトキシ］エチル］ピロリジン、１－［２－［（２－メトキシエトキシ）メトキシ］エチル］ピペリジン、４－［２－［（２－メトキシエトキシ）メトキシ］エチル］モルホリン、酢酸２－（１－ピロリジニル）エチル、酢酸２－ピペリジノエチル、酢酸２－モルホリノエチル、ギ酸２－（１－ピロリジニル）エチル、プロピオン酸２－ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸２－モルホリノエチル、メトキシ酢酸２－（１－ピロリジニル）エチル、４－［２－（メトキシカルボニルオキシ）エチル］モルホリン、１－［２－（ｔ－ブトキシカルボニルオキシ）エチル］ピペリジン、４－［２－（２－メトキシエトキシカルボニルオキシ）エチル］モルホリン、３－（１－ピロリジニル）プロピオン酸メチル、３－ピペリジノプロピオン酸メチル、３－モルホリノプロピオン酸メチル、３－（チオモルホリノ）プロピオン酸メチル、２－メチル－３－（１－ピロリジニル）プロピオン酸メチル、３－モルホリノプロピオン

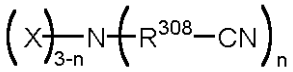
酸エチル、３－ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、３－（１－ピロリジニル）プロピオン酸２－ヒドロキシエチル、３－モルホリノプロピオン酸２－アセトキシエチル、３－（１－ピロリジニル）プロピオン酸２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル、３－モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、３－ピペリジノプロピオン酸グリシジル、３－モルホリノプロピオン酸２－メトキシエチル、３－（１－ピロリジニル）プロピオン酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル、３－モルホリノプロピオン酸ブチル、３－ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、α－（１－ピロリジニル）メチル－γ－ブチロラクトン、β－ピペリジノ－γ－ブチロラクトン、β－モルホリノ－δ－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。

【００８２】

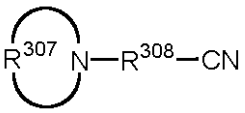
更に、一般式（Ｂ）－３～（Ｂ）－６で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【００８３】

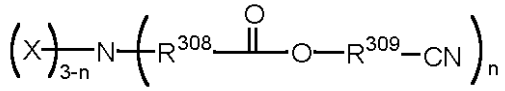
【化３１】



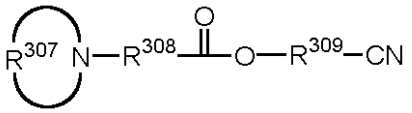
(B)-3



(B)-4



(B)-5



(B)-6

（式中、X、R^{307}、nは前述の通り、R^{308}、R^{309}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。）

【００８４】

シアノ基を含む塩基は、具体的には３－（ジエチルアミノ）プロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス（２－アセトキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ホルミルオキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス（２－メトキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス［２－（メトキシメトキシ）エチル］－３－アミノプロピオノニトリル、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－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－アセトキシエチル）－Ｎ－（２－シアノエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－（２－ホルミルオキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－（２－メトキシエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－［２－（メトキシメトキシ）エチル］－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－（３－ヒドロキシ－１－プロピル）－３－アミノプロピオノニト

リル、Ｎ－（３－アセトキシ－１－プロピル）－Ｎ－（２－シアノエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－（３－ホルミルオキシ－１－プロピル）－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ－（２－シアノエチル）－Ｎ－テトラヒドロフルフリル－３－アミノプロピオノニトリル、Ｎ，Ｎ－ビス（２－シアノエチル）－３－アミノプロピオノニトリル、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ノニトリル、１－ピペリジンプロピオノニトリル、４－モルホリンプロピオノニトリル、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。

【００８５】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂１００部に対して０．００１～２部、特に０．０１～１部が好適である。配合量が０．００１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。

【００８６】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【００８７】

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。

【００８８】

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ー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０．１～１．０μｍ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分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長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１～２００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度、好ましくは１０～１００ｍＪ／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ベーク（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サイド（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、１４６ｎｍのＫｒ$_2$、１３４ｎｍのＫｒＡｒ、１５７ｎｍのＦ$_2$、１２６ｎｍのＡｒ$_2$などのレーザー、Ｘ線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【００８９】

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（ＳｉＯ$_2$、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５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。

【００９０】

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ＳＯ$_2$やＮ$_2$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ＳｉＯ$_2$やＳｉ$_3$Ｎ$_4$であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスはＣＦ$_4$、ＣＨＦ$_3$、ＣＨ$_2$Ｆ$_2$、Ｃ$_2$Ｆ$_6$、Ｃ$_3$Ｆ$_8$、Ｃ$_4$Ｆ$_{10}$、Ｃ$_5$Ｆ$_{12}$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、タングステンシリサイド、ＴｉＮ／Ａｌなどの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

【００９１】

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。

【００９２】

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（Ｃｌ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。

【００９３】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、３００ｎｍ以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた２層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超ＬＳＩ製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【００９４】

【実施例】

以下、合成例及び実施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。

［合成例１］

２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸１９．８ｇ、トリメチルビニルシラン２０．２ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を４．０ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン５ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２９ｇを得た。

【００９５】

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

共重合組成比

無水マレイン酸：トリメチルビニルシラン＝４３．７：５６．３

重量平均分子量（Ｍｗ）＝４，６００

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４８

これを（ｐｏｌｙ－Ａ）とする。

【００９６】

［合成例２］

２００ｍＬのフラスコにＮ－メチルマレイミド２１．１ｇ、トリメチルビニルシラン２０．５ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を４．１ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン５ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体３１ｇを得た。

【００９７】

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

共重合組成比

Ｎ－メチルマレイミド：トリメチルビニルシラン＝４８．２：５１．８

重量平均分子量（Ｍｗ）＝５，２００

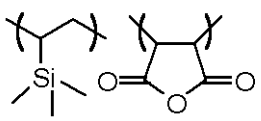
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．５６

これを（ｐｏｌｙ－Ｂ）とする。
【００９８】
［合成例３］
２００ｍＬのフラスコにフマロニトリル１６．１ｇ、トリメチルビニルシラン２１．９ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を３．３ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン５ｍＬを加えて希釈後、メタノール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２２ｇを得た。
【００９９】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
フマロニトリル：トリメチルビニルシラン＝４９．５：５０．５
重量平均分子量（Ｍｗ）＝３，８００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４７
これを（ｐｏｌｙ－Ｃ）とする。
【０１００】
［合成例４］
１００ｍＬのオートクレーブ反応容器にトリメチルビニルシラン２１．１ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、テトラフルオロエチレンガスを３０ｇ注入し、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を３．３ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液を窒素置換後、メタノール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、３０℃で減圧乾燥し、白色重合体１４ｇを得た。
【０１０１】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
テトラフルオロエチレン：トリメチルビニルシラン＝５２．３：４７．７
重量平均分子量（Ｍｗ）＝８，２００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．６８
これを（ｐｏｌｙ－Ｄ）とする。
【０１０２】
［合成例５］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸１０．２ｇ、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン２９．９ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を２．１ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン５ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２８ｇを得た。
【０１０３】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン＝４８．９：５１．１
重量平均分子量（Ｍｗ）＝８，２００

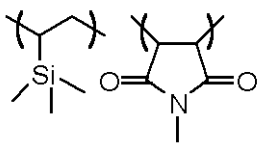
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．３６
これを（ｐｏｌｙ－Ｅ）とする。
【０１０４】
［合成例６］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸９．７ｇ、ビス－（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン２９．２ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを１０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を２．２ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン５ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２１ｇを得た。
【０１０５】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：ビス－（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン＝５１．２：４８．８
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７６００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４１
これを（ｐｏｌｙ－Ｆ）とする。
【０１０６】
［合成例７］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸１３．６ｇ、トリメチルビニルシラン１３．９ｇ、メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル１２．６ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を３．４ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン１０ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体３３ｇを得た。
【０１０７】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：トリメチルビニルシラン：メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル＝４３．６：２４．６：３１．８
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１５，０００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．３
これを（ｐｏｌｙ－Ｇ）とする。
【０１０８】
［合成例８］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸８．１ｇ、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン２４．３ｇ、メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル７．５ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを１０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を２．１ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン１０ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２７ｇを得た。
【０１０９】

得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン：メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル＝３９．７：１９．３：４１．０
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１４，７００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．２
これを（ｐｏｌｙ－Ｈ）とする。
【０１１０】
［合成例９］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸８．７ｇ、ビス－（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン２７．２ｇ、メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル４．１ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを１０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を２．２ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン１０ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体２４ｇを得た。
【０１１１】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：ビス－（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン：メタクリル酸１－エチルシクロペンチルエステル＝３５．４：１５．２：４９．４
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１０，８００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８９
これを（ｐｏｌｙ－Ｉ）とする。
【０１１２】
［合成例１０］
２００ｍＬのフラスコに無水マレイン酸７．５ｇ、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン２２．１ｇ、メタクリル酸１－エチルアダマンチルエステル９．９ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを１０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を２．０ｇ加え、５５℃まで昇温後、２５時間反応させた。この反応溶液にアセトン１０ｍＬを加えて希釈後、イソプロピルアルコール４．５Ｌ溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、４０℃で減圧乾燥し、白色重合体３０ｇを得た。
【０１１３】
得られた重合体を^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ、及び、ＧＰＣ測定したところ、以下の分析結果となった。
共重合組成比
無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン：メタクリル酸１－エチルアダマンチルエステル＝４９．４：１５．４：３５．２
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１６，６００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８９
これを（ｐｏｌｙ－Ｊ）とする。
【０１１４】
［ポリマー合成比較例１］メタクリル酸トリス（トリメチルシリル）シリルエチルとメタクリル酸５－オキソ－４－オキサトリシクロ［４．２．１．０^{3,7}］ノナン－２－イル共重合体（７：３）の合成

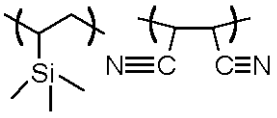
ポリマー合成例１と同様の方法で合成を行った。
【０１１５】
光散乱法により重量平均分子量が１１，０００ｇ／ｍｏｌであり、ＧＰＣ溶出曲線より分散度（＝Ｍｗ／Ｍｎ）が１．６５の重合体であることが確認できた。更に、^{1}ＨＮＭＲを測定することにより、ポリマー中に７：３で含まれていることが確認できた。
【０１１６】
［ポリマー合成比較例２］メタクリル酸３－［トリス（トリメチルシリロキシ）シリル］プロピルとメタクリル酸ｔ－ブチルエステルとメタクリル酸５－オキソ－オキサトリシクロ［４．２．１．０^{3,7}］ノナン－２－イル共重合体（２：５：３）の合成
ポリマー合成例１と同様の方法で合成を行った。
光散乱法により重量平均分子量が１３，０００ｇ／ｍｏｌであり、ＧＰＣ溶出曲線より分散度（＝Ｍｗ／Ｍｎ）が１．７８の重合体であることが確認できた。更に、^{1}ＨＮＭＲを測定することにより、ポリマー中に２：５：３で含まれていることが確認できた。
【０１１７】
以下に合成したポリマーの構造式を示す。
【化３２】



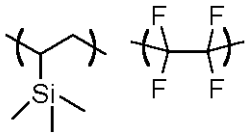
poly-A



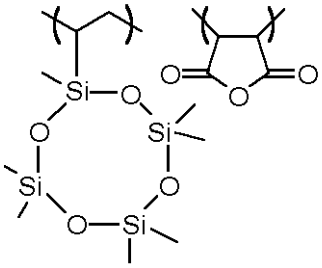
poly-B



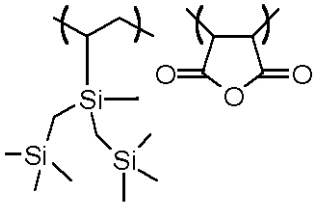
poly-C



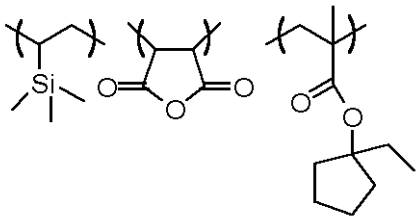
poly-D



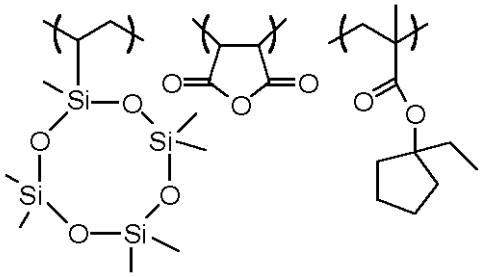
poly-E



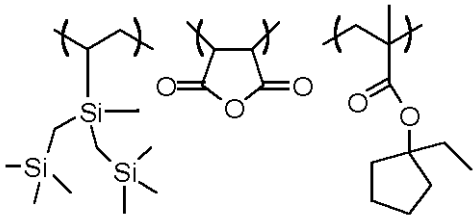
poly-F



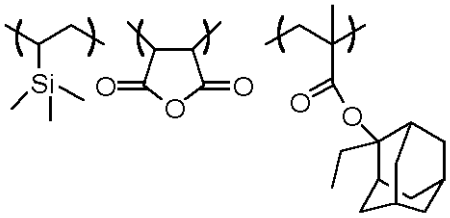
poly-G



poly-H



poly-I



poly-J

【０１１８】

＜ドライエッチング試験＞

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５ｇに十分に溶解させ、０．１μｍのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を作製した。

ポリマー溶液をシリコンウエハーに塗布して、１００℃で９０秒間ベークして５００ｎｍ厚みのポリマー膜を作製した。

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

【０１１９】

（１）O_2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、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【表１】

チャンバー圧力	60Pa
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

【０１２０】

（２）Cl_2／BCl_3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、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【表２】

チャンバー圧力	40Pa
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
CHF_3ガス流量	100ml／min
O_2ガス流量	2ml／min
時間	60sec

【０１２１】

エッチング試験結果を表３に示す。

【表３】

ポリマー名	O_2ガスエッチング速度（nm／min）	Cl_2／BCl_3系ガスエッチング速度（nm／min）
poly－A*	232	218
poly－B*	250	240
poly－C*	180	177
poly－D*	380	250
poly－E	170	190
poly－F*	150	160
poly－G*	520	106
poly－H	480	108
poly－I*	110	210
poly－J*	180	350
比較例ポリマー1	580	380
比較例ポリマー2	620	420

＊参考例

【０１２２】

＜レジスト評価例＞

ポリマーＧ～Ｊで示されるシリコーンポリマー、ＰＡＧ１，２で示される酸発生剤、ＤＲＩ１，２で示される溶解阻止剤を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１，０００重量部に表４に示す組成で十分に溶解させ、０．１μｍのテフロン製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。

【０１２３】

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてＯＦＰＲ－８００（東京応化工業（株）製）を塗布し、３００℃で５分間加熱し、硬化させて０．５μｍの厚みにした。その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜（ＤＵＶ－３０）をスピンコートして１００℃，３０秒、２００℃，６０秒ベークして５５ｎｍの厚みにした。

【０１２４】

次にレジスト液を硬化させたＤＵＶ－３０／ノボラックレジスト上へスピンコーティングし、ホットプレートを用いて１００℃で９０秒間ベークして０．２μｍの厚さにした。これをＫｒＦエキシマレーザーステッパー（ニコン社製，ＮＡ０．６０）を用いて露光し、１００℃で９０秒間ベーク（ＰＥＢ）し、２．３８重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）で３０秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

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４に示す。

評価方法：

０．２０μｍ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（＝感度）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【０１２５】

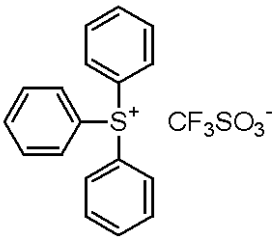
【表４】

ﾎﾟﾘﾏｰ（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）	感度（mJ/cm^2）	解像度（μm）
poly-G* (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	—	PGMEA (1,000)	26	0.16
poly-H (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	—	PGMEA (1,000)	20	0.17
poly-I* (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	—	PGMEA (1,000)	24	0.18
poly-J* (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.15
poly-G* (100)	PAG2 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	0.18
poly-G* (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	28	0.17
poly-G* (100)	PAG1 (2)	AAA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	33	0.16
poly-G* (100)	PAG1 (2)	AACN (0.2)	—	PGMEA (1,000)	35	0.16
poly-H (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	DRI1	PGMEA (1,000)	22	0.17
poly-I* (100)	PAG1 (2)	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ (0.1)	DRI2	PGMEA (1,000)	22	0.17

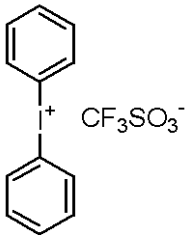
＊参考例

【０１２６】

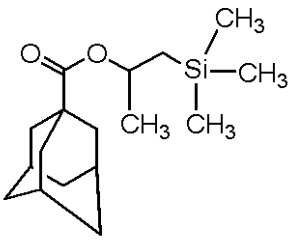
【化３３】



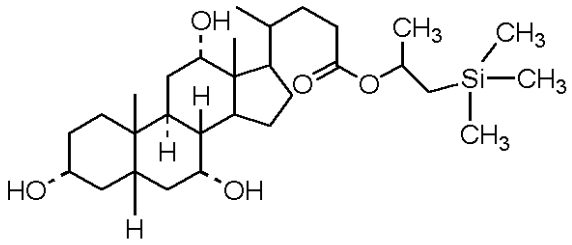
PAG1



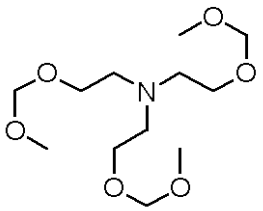
PAG2



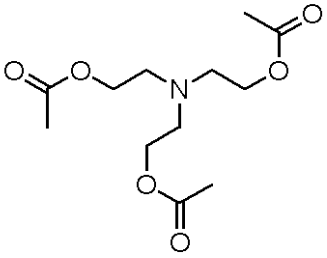
DRI1



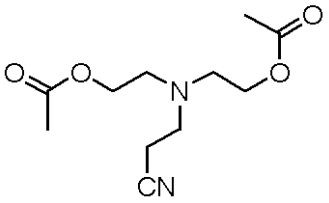
DRI2



TMMEA



AAA



AACN

【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

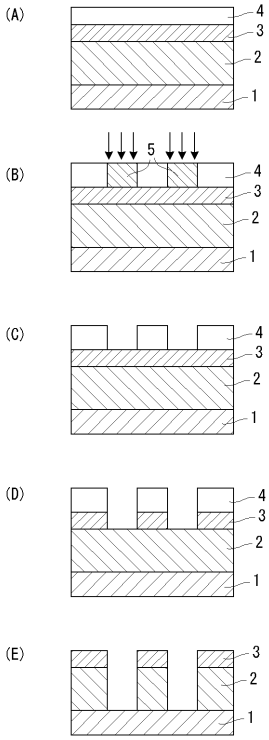
3　有機膜

4　レジスト層

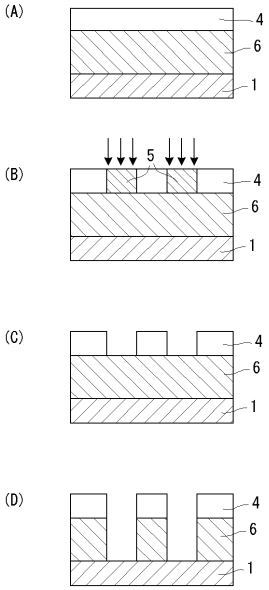
5　露光

6　被加工基板

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/30 502R
H01L 21/30 573

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１ 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
(72)発明者 久保田 透
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１ 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
(72)発明者 久保田 泰文
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島２８－１ 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平０２－２３８０４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１１０５１３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０２６５４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２２１１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３５６４８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 30/08