

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5794243号  
(P5794243)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月21日(2015.8.21)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/40	511
<b>G03F</b>	<b>7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/32	
<b>G03F</b>	<b>7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/038	601
<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/039	601
<b>C08F</b>	<b>20/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F	20/00	510

請求項の数 7 (全 75 頁)

(21) 出願番号 特願2013-28627 (P2013-28627)  
 (22) 出願日 平成25年2月18日(2013.2.18)  
 (65) 公開番号 特開2014-157301 (P2014-157301A)  
 (43) 公開日 平成26年8月28日(2014.8.28)  
 審査請求日 平成27年1月27日(2015.1.27)

(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 100114513  
 弁理士 重松 沙織  
 (74) 代理人 100120721  
 弁理士 小林 克成  
 (74) 代理人 100124590  
 弁理士 石川 武史  
 (74) 代理人 100157831  
 弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被加工基板上に、7 - オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位と酸によって脱離する酸不安定基を持つ構造を有する繰り返し単位とを有し、上記酸不安定基の脱離によって有機溶剤に不溶性になる樹脂、高エネルギー線の露光により酸を発生する光酸発生剤及び有機溶剤を含有する化学増幅型レジスト材料を塗布し、プリベークにより不要な溶剤を除去し、該レジスト膜に高エネルギー線をパターン照射し、露光後加熱(PEB)し、有機溶剤で現像してネガ型パターンを得、該工程で得られたネガ型パターンを加熱してネガ型パターン中の樹脂の架橋を行い、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液に使用される有機溶剤に対する耐性を与え、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液を塗布、プリベーク、ドライエッチングによってネガパターンをポジパターンに変換する画像反転を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】

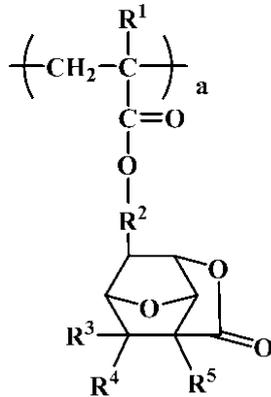
珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液に用いる溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ヘプタノン、 - ブチロラクトンから選ばれる1種以上を含む単独又は混合溶剤であり、ネガパターンの加熱後の膜に30秒間、該溶剤に触れた時の膜減りが10nm以

下であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

7 - オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位が、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位 a であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【化 1】



(1)

10

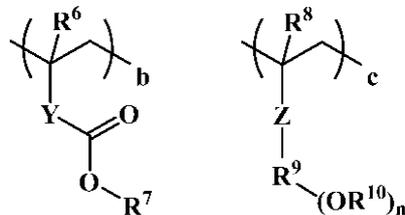
(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^2$ は単結合、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は 1 級又は 2 級である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はシアノ基である。 $a$ は  $0 < a < 1.0$  の範囲である。)

20

【請求項 4】

酸によって脱離する酸不安定基を持つ繰り返し単位が、下記一般式 (2) 中 b 及び / 又は c で示される酸不安定基で置換されたカルボキシ基及び / 又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【化 2】



(2)

30

(式中、 $R^6$ 、 $R^8$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^7$ 、 $R^{10}$ は酸不安定基である。 $Y$ は単結合又は  $-C(=O)-O-R^{11}-$  であり、 $R^{11}$ は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基である。 $Z$ は単結合又は  $-C(=O)-O-$  であり、 $R^9$ は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基もしくは該アルキレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基もしくはナフチレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基である。 $n$ は 1 又は 2、 $b$ は  $0 < b < 1.0$ 、 $c$ は  $0 < c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$  の範囲である。)

40

【請求項 5】

レジスト材料のネガパターンを得るための有機溶剤の現像液が、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベ

50

ンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチルから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項6】

上記ネガ型パターンによって形成されたホールパターンを反転することによってドットパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項7】

上記ネガ型パターンによって形成されたトレンチパターンを反転することによってラインパターンを形成することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に露光と有機溶剤現像によってネガ型パターンを形成し、熱によって該パターンを有機溶剤に不溶にし、その上に珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液を塗布し、ドライエッチングによって画像反転を行うことを特徴とするパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

最近、1回目の露光と現像でパターンを形成し、2回目の露光で1回目のパターンの1度間にパターンを形成するダブルパターンングプロセスが注目されている。ダブルパターンングの方法としては多くのプロセスが提案されている。例えば、1回目の露光と現像でラインとスペースが1:3の間隔のフォトリソパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にハードマスクをもう1層敷いて1回目の露光のスペース部分にフォトリソ膜の露光と現像でラインパターンを形成してハードマスクをドライエッチングで加工し、初めのパターンのピッチの半分のラインアンドスペースパターンを形成する方法である。また、1回目の露光と現像でスペースとラインが1:3の間隔のフォトリソパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にフォトリソ膜を塗布してハードマスクが残っている部分に2回目のスペースパターンを露光し、ハードマスクをドライエッチングで加工する。いずれも2回のドライエッチングでハードマスクを加工する。

30

【0003】

ドットパターンや細かいラインパターンを高アスペクト比で形成するため、ポジレジスト膜を使った通常のアルカリ現像ではパターンが倒れてしまう。そこで、レジスト膜を薄膜化して、レジスト膜の下にハードマスクを形成して薄膜レジストパターンを加工する方法が検討されている。ハードマスクプロセスは、カーボン膜とSOG膜を組み合わせたトライレイヤープロセスが一般的に挙げることができる。しかしながら、微細化の進展に伴って薄膜化したレジスト膜でもパターン倒れが深刻になってきた。

【0004】

40

ホールパターンを反転させてドットパターンを形成する方法が検討されている。レジスト膜現像後のホールパターンをドライエッチングによって下地膜に転写し、その上にSOGを塗布し、ホールに埋め込まれたSOGによってドライエッチングでドットパターンを形成する方法である。この場合、レジストパターンの下地膜への転写とホールに埋め込まれたSOG膜による画像反転のために、2回のドライエッチングが必要である。レジストパターンの上に直接SOGを埋め込むことができれば1回のドライエッチングで画像反転が可能となり、プロセスがシンプルになりコストメリットが高まる。

【0005】

近年、有機溶剤現像が再び脚光を浴びている。ポジティブトーンでは達成できない非常に微細なホールパターンをネガティブトーンの露光で解像するために、解像性の高いポジ

50

型レジスト組成物を用いた有機溶剤現像でネガ型パターンを形成するのである。更に、アルカリ現像と有機溶剤現像の2回の現像を組み合わせることにより、2倍の解像力を得る検討も進められている。

有機溶剤によるネガティブトーン現像用のArFレジスト組成物としては、従来型のポジ型ArFレジスト組成物を用いることができ、特許第4554665号公報（特許文献1）にパターン形成方法が示されている。

【0006】

特開2010-152299号公報（特許文献2）には、アルカリ現像後のポジ型レジスト材料を加熱によってアルカリ現像性を維持したまま有機溶剤に対して不溶化させ、その上にアルカリ微溶の膜を塗布して現像を行うことによってアルカリ微溶の膜表面だけを溶解させてこれを残し、ポジレジストパターンをアルカリ現像液に溶解させるイメージ反転技術が提案されている。この中で、有機溶剤に不溶化するための技術として、ベースポリマーに7-オキサノルボルナンを有するメタクリレートを用いることが示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第4554665号公報

【特許文献2】特開2010-152299号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

微細なドットパターンやラインパターンを形成する場合、ポジ型レジスト材料のアルカリ現像ではパターン倒れが生じる。パターンが倒れることがないホールパターンやトレンチパターンをレジスト膜現像後に形成し、これをドライエッチングにより画像反転してドットパターンを形成することができればパターン倒れの問題は解消される。ポジレジストパターンをドライエッチングによって下地に転写してSOGを塗布し、ホールをSOGで埋めてドライエッチングによってドットパターンを形成する画像反転では2回のドライエッチングが必要であり、煩雑なプロセスとなる。レジスト膜の現像によって形成した微細なホールを1回のドライエッチングでドットパターンに反転できるパターンの形成方法とこれに用いる材料の開発が求められていた。

30

【0009】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、レジスト膜の現像によって形成した微細なホールを1回のドライエッチングでドットパターンに反転することができ、高アスペクト比なドットパターン等のポジパターンを形成することができるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明者らは種々の検討を行った結果、有機溶剤現像によるネガパターン中の化学増幅型レジスト材料用樹脂の部分架橋化処理を行うことによって、加熱処理によるパターンの変形を最小限にして珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液に不溶化させ、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液を塗布し、ドライエッチングによって画像反転を行うパターン形成方法を見出し、本発明をなすに至った。

40

【0011】

従って、本発明は、下記のパターン形成方法を提供する。

〔1〕

被加工基板上に、7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位と酸によって脱離する酸不安定基を持つ構造を有する繰り返し単位とを有し、上記酸不安定基の脱離によって有機溶剤に不溶性になる樹脂、高エネルギー線の露光により酸を発生する光酸発生剤及び

50

有機溶剤を含有する化学増幅型レジスト材料を塗布し、プリベークにより不要な溶剤を除去し、該レジスト膜に高エネルギー線をパターン照射し、露光後加熱（PEB）し、有機溶剤で現像してネガ型パターンを得、該工程で得られたネガ型パターンを加熱してネガ型パターン中の樹脂の架橋を行い、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液に使用される有機溶剤に対する耐性を与え、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液を塗布、プリベーク、ドライエッチングによってネガパターンをポジパターンに変換する画像反転を行うことを特徴とするパターン形成方法。

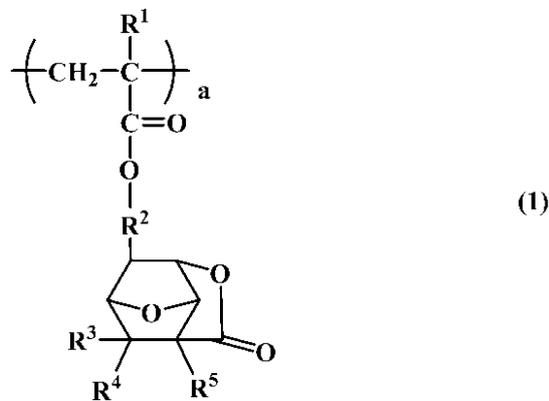
〔2〕

珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液に用いる溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトンから選ばれる1種以上を含む単独又は混合溶剤であり、ネガパターンの加熱後の膜に30秒間、該溶剤に触れた時の膜減りが10nm以下であることを特徴とする〔1〕に記載のパターン形成方法。

〔3〕

7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位aであることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載のパターン形成方法。

【化1】

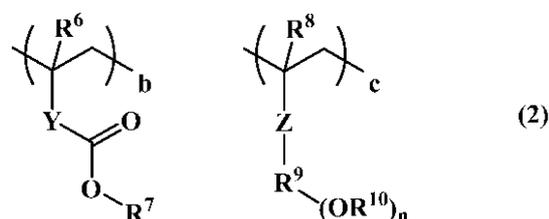


(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^2$ は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は1級又は2級である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はシアノ基である。 $a$ は $0 < a < 1.0$ の範囲である。)

〔4〕

酸によって脱離する酸不安定基を持つ繰り返し単位が、下記一般式(2)中b及び/又はcで示される酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び/又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位であることを特徴とする〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

【化2】



(式中、 $R^6$ 、 $R^8$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^7$ 、 $R^{10}$ は酸不安定基である。Yは

10

20

30

40

50

単結合又は  $-C(=O)-O-R^{11}-$  であり、 $R^{11}$  は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基である。 $Z$  は単結合又は  $-C(=O)-O-$  であり、 $R^9$  は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基もしくは該アルキレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基もしくはナフチレン基から水素原子が 1 個脱離した 3 価の基である。 $n$  は 1 又は 2、 $b$  は  $0 < b < 1.0$ 、 $c$  は  $0 < c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$  の範囲である。) )

## 〔 5 〕

レジスト材料のネガパターンを得るための有機溶剤の現像液が、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3 - フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸 2 - フェニルエチルから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 〔 6 〕

上記ネガ型パターンによって形成されたホールパターンを反転することによってドットパターンを形成することを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 5 〕 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 〔 7 〕

上記ネガ型パターンによって形成されたトレンチパターンを反転することによってラインパターンを形成することを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 5 〕 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 〕

本発明は、有機溶剤によって現像されて得られたネガパターンを、現像後のベークによって有機溶剤に不溶にし、その上に珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる 1 以上の元素を含有する反転膜溶液を塗布してドライエッチングによって画像反転を起こし、ポジパターンを得ることを特徴とする。これによってパターンの倒れなく、高アスペクト比なドットパターンなどのポジパターンを得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 〕

【図 1】本発明のパターン形成方法を説明する断面図であり、(A) は、基板上に被加工基板、レジスト膜を形成した状態、(B) は、レジスト膜を露光した状態、(C) は、レジスト膜を有機溶剤現像した状態、(D) は、レジストパターンを酸と熱によって脱保護し、架橋した状態を示す。

【図 2】図 1 に続いて、本発明のパターン形成方法を説明する断面図であり、(E) は、反転膜を塗布した状態、(F) は、レジストパターンが表面に現れるまでエッチングバックした状態、(G) は、ドライエッチングによって反転を行った状態、(H) は 反転膜をマスクにしてドライエッチングによって被加工基板を加工した状態 を示す。

【図 3】ネガ現像によって形成されたホールパターンの一例を示す平面図である。

【図 4】画像反転によって形成されたドットパターンの一例を示す平面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 4 〕

本発明のパターン形成方法は、上述したように、被加工基板上に、酸によって脱離する酸不安定基を持つ構造を有する繰り返し単位を有し、上記酸不安定基の脱離によって有機溶剤に不溶性になる樹脂、高エネルギー線の露光により酸を発生する光酸発生剤及び有機

10

20

30

40

50

溶剤を含有する化学増幅型レジスト材料を塗布し、プリベークにより不要な溶剤を除去し、該レジスト膜に高エネルギー線をパターン照射し、露光後加熱（PEB）し、有機溶剤で現像してネガ型パターンを得、該工程で得られたネガ型パターンを加熱して珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液（反転膜用溶液）に使用される有機溶剤に対する耐性を与え、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液（反転膜用溶液）を塗布、プリベーク、ドライエッチングによってネガパターンをポジパターンに変換する画像反転を行うものである。

【0015】

ここで、レジスト膜の現像後のベークによって珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する反転膜用溶液の有機溶剤に不溶な状態にするためには、レジスト膜が架橋反応を起こすことが必要である。

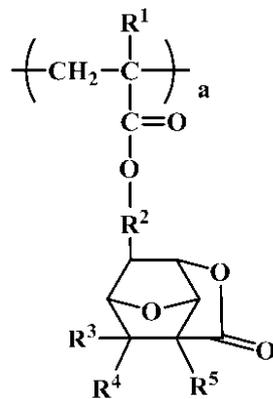
上記架橋形成は該樹脂中のエステル基、環状エーテル等の求電子性部分構造による。酸と加熱により、エステル交換、ラクトン環の開環とエステル化及びエーテル化、環状エーテルの開環とエーテル化及びエステル化等の反応により架橋反応が進行する。

【0016】

本発明に係るパターン形成方法に用いられるレジスト材料のベース樹脂に使用される高分子化合物としては、ラクトン環を有する繰り返し単位、特に7-オキサノルポルナン環を有する繰り返し単位、好ましくは下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを有するものが有利に使用できる。このものはエステル基と環状エーテルの両方を単一繰り返し単位内に有するために、架橋反応の反応性が高い。更に、この単位は密着性単位として使用されるものであり、ベース樹脂に更に追加の構成を加えなくても本発明の方法が好ましく適用可能である。

【0017】

【化3】



(1)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^2$ は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよいが、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基の場合、式中のエステル基に連結した炭素原子は1級又は2級である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はシアノ基である。 $a$ は $0 < a < 1.0$ の範囲である。)

【0018】

ここで、炭素数1~6のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、イソブチレン基、 $sec$ -ブチレン基、 $n$ -ペンチレン基、イソペンチレン基、シクロペンチレン基、 $n$ -ヘキシレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。

【0019】

また、炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソ

10

20

30

40

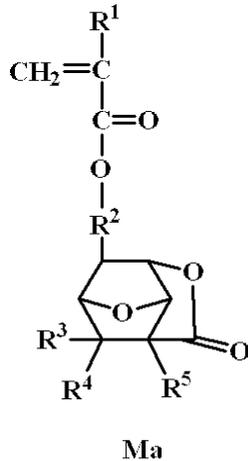
50

ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0020】

一般式(1)で示される繰り返し単位aを得るためのモノマーとしては、下記式Maで示される。

【化4】



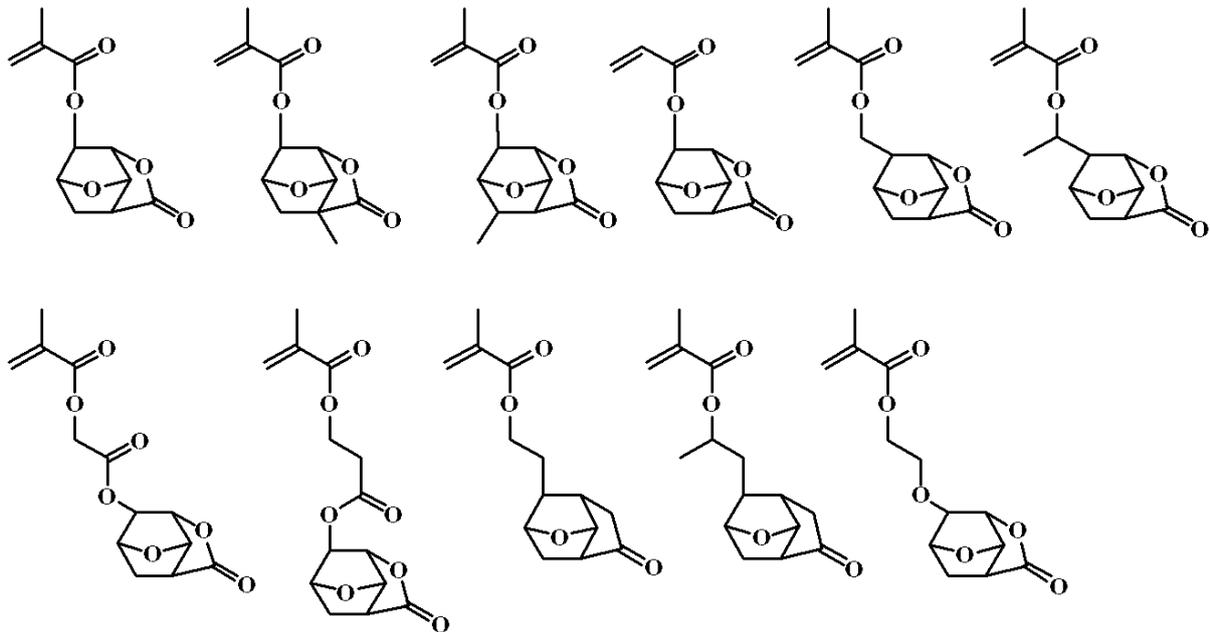
10

(式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup>は上記の通りである。)

【0021】

上記繰り返し単位aを得るためのモノマーMaとしては、具体的には下記に例示することができる。

【化5】



30

40

【0022】

本態様の工程では、露光と有機溶剤現像によってネガパターン形成後、酸と加熱によって酸不安定基を脱保護すると共に架橋し、その上に反転膜用溶液を塗布する。

ネガパターンは、酸不安定基を有する繰り返し単位の該酸不安定基の脱保護によって該有機溶剤の現像液に不溶化し、パターン形成後の高温バーク中の7 - オキサノルボルナン環の架橋によって反転膜溶液に不溶化する膜になる。

【0023】

オキシランやオキセタンを有する繰り返し単位を有する高分子化合物をレジスト用ベースポリマーとして用いた場合、オキシラン環やオキセタン環は、酸による開裂反応の速度が非常に速いために、90 ~ 130 程度のポストエクスポージャーバーク (PEB) 等

50

のレジストプロセスの温度でカルボキシル基との架橋が進行し、脱保護によって発生したカルボキシル基を置換してしまうために有機溶剤によるネガパターンが形成されない。一方、7-オキサノルボルナン環の1,4-エポキシ結合は、オキシラン環やオキセタン環に比べて酸による開裂反応の反応性が低いために、PEBによる加熱温度領域では架橋が進行しない。7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位は、現像までのプロセスでは酸に対して安定で、親水性基として密着性やアルカリ溶解性向上のための機能を発揮する。しかしながら、現像後の加熱により7-オキサノルボルナン環の1,4-エポキシ結合が開環して架橋反応が進行する。

【0024】

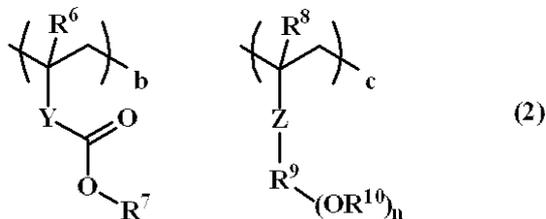
本発明のパターン形成方法に用いる有機溶剤現像によるネガパターン形成用レジスト材料に用いるベース樹脂としては、上記一般式(a)で示される架橋性の繰り返し単位と、下記一般式(b)、(c)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物を使用することが好ましい。

10

【0025】

本発明のパターン形成方法に用いる有機溶剤現像によるネガパターン形成用レジスト材料に用いるベース樹脂としては、上記一般式(1)で示される架橋性の繰り返し単位aと、下記一般式(2)中b及び/又はcで示される酸不安定基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物を使用することが好ましい。

【化6】



20

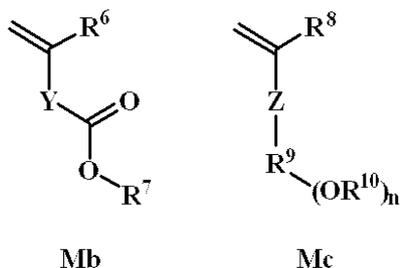
(式中、 $R^6$ 、 $R^8$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^7$ 、 $R^{10}$ は酸不安定基である。Yは単結合又は $-C(=O)-O-R^{11}-$ であり、 $R^{11}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基である。Zは単結合又は $-C(=O)-O-$ であり、 $R^9$ は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基もしくは該アルキレン基から水素原子が1個脱離した3価の基で、エーテル基又はエステル基を有していてもよく、又はナフチレン基もしくはナフチレン基から水素原子が1個脱離した3価の基である。nは1又は2、bは0  $b < 1.0$ 、cは0  $c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ の範囲である。)

30

【0026】

ここで、一般式(2)で示される繰り返し単位b、cを得るためのモノマーは、下記式Mb、Mcで示される。

【化7】



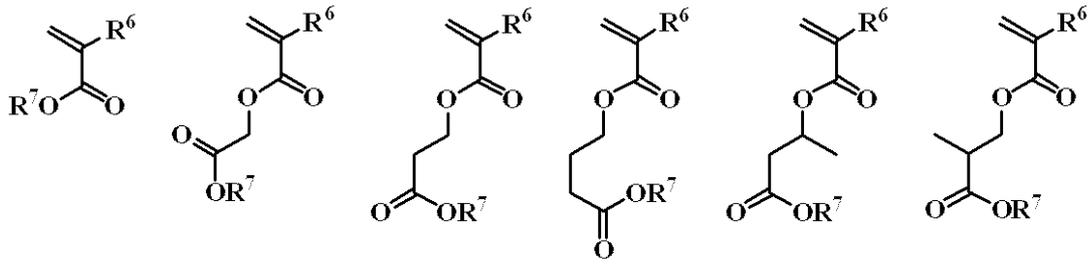
40

(式中、 $R^6 \sim R^{10}$ 、Y、Z、nは上記の通りである。)

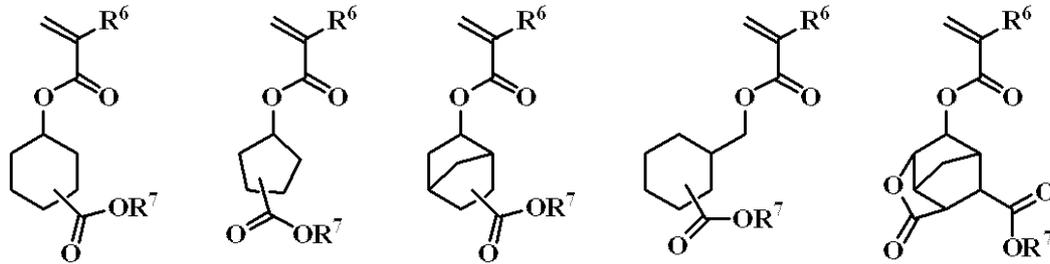
【0027】

繰り返しモノマーMbのYを変えた構造は、具体的には下記に例示することができる。ここで $R^6$ 、 $R^7$ は前述の通りである。

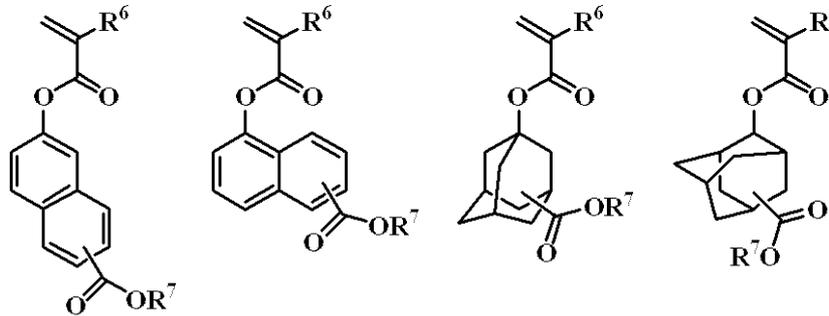
【化 8】



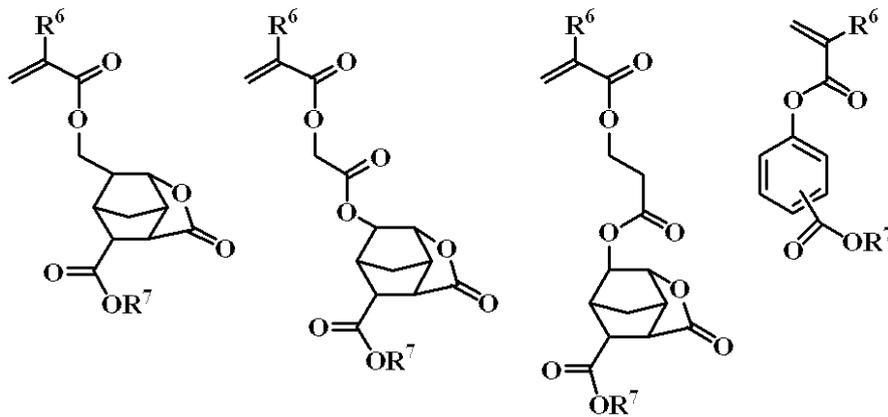
10



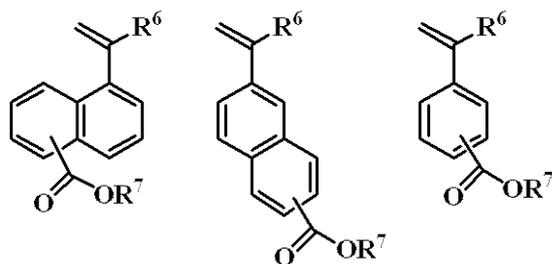
20



30



40

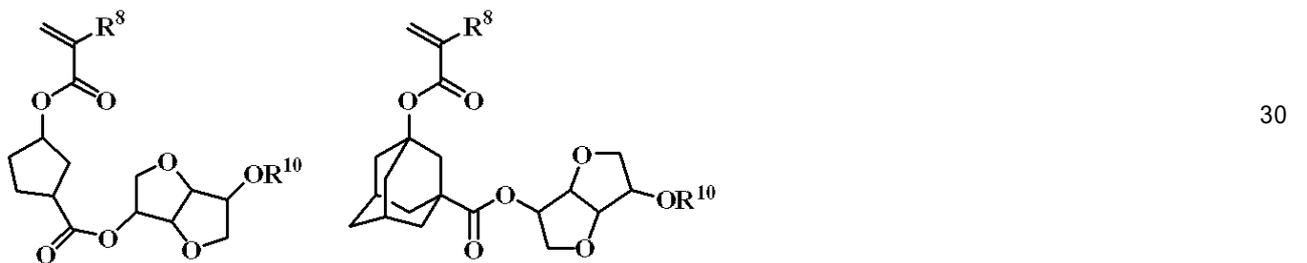
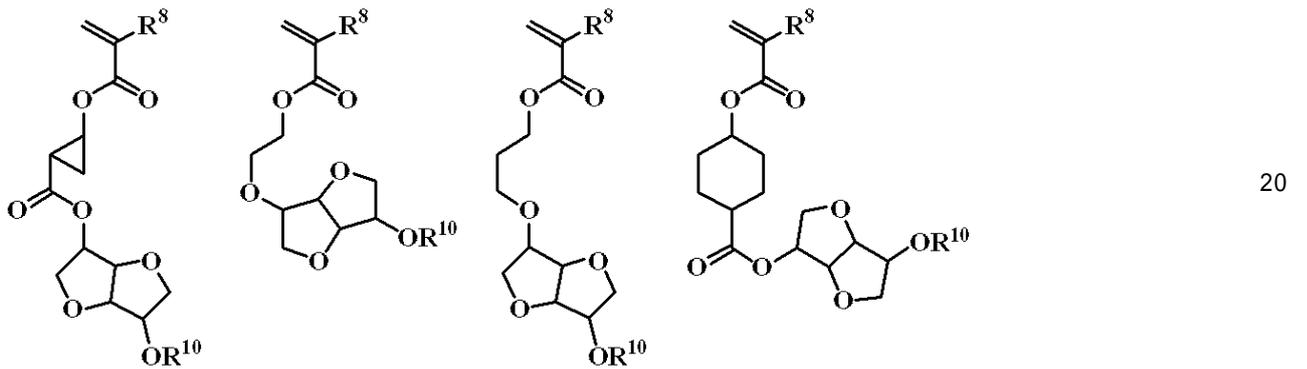
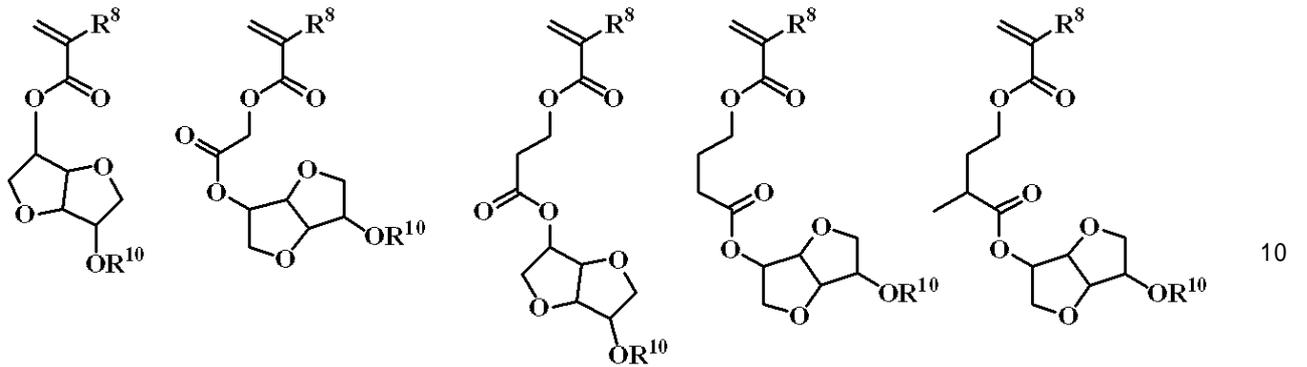


【 0 0 2 8 】

50

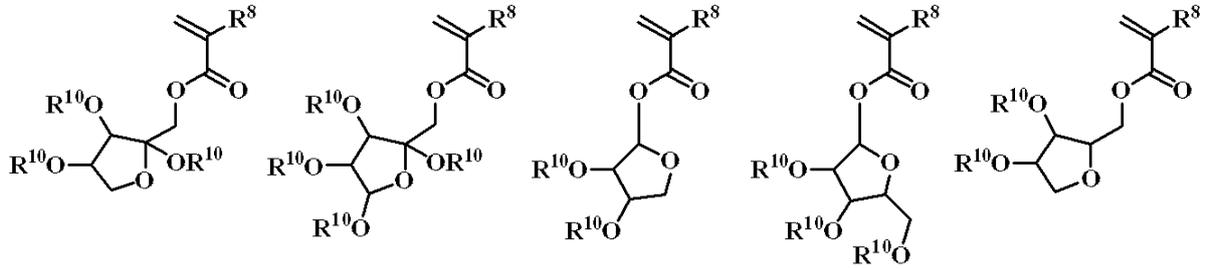
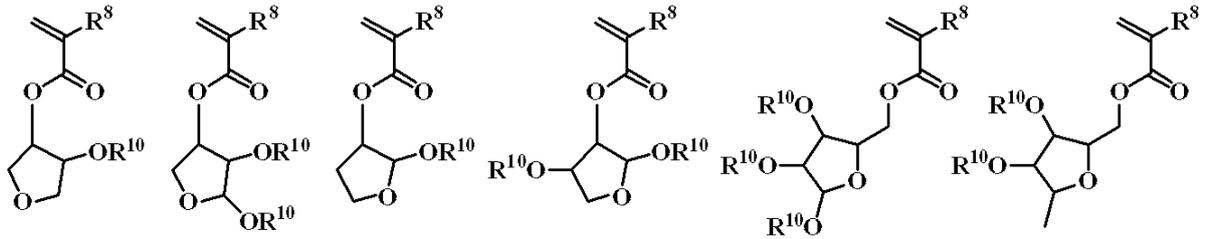
繰り返しモノマー M c は、具体的には下記に例示することができる。ここで R<sup>8</sup>、R<sup>10</sup> は前述の通りである。

【化 9】

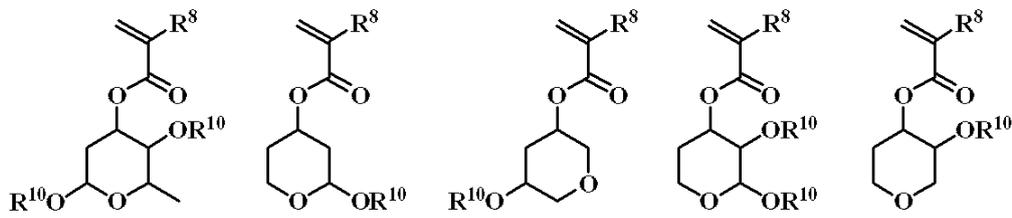


【 0 0 2 9 】

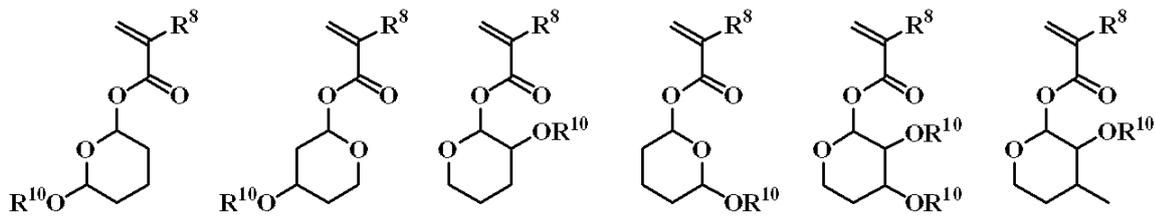
【化 1 0】



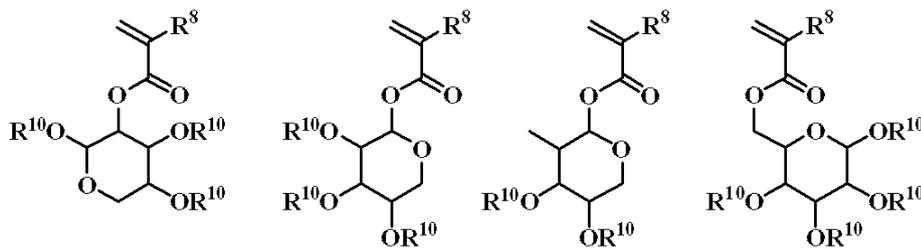
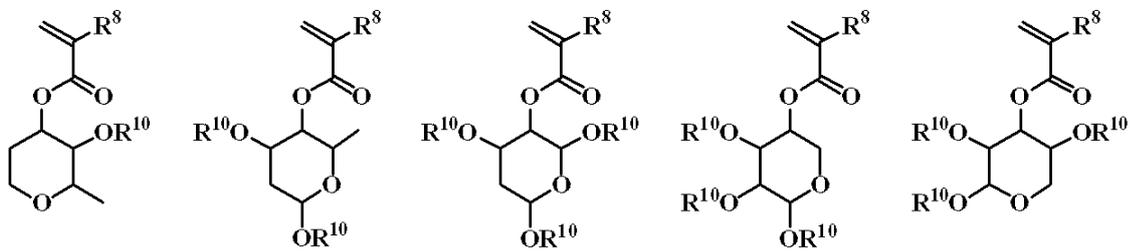
10



20



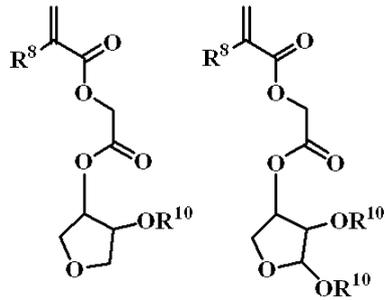
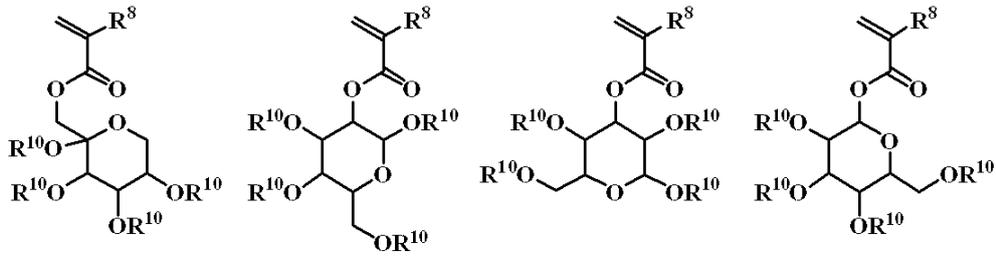
30



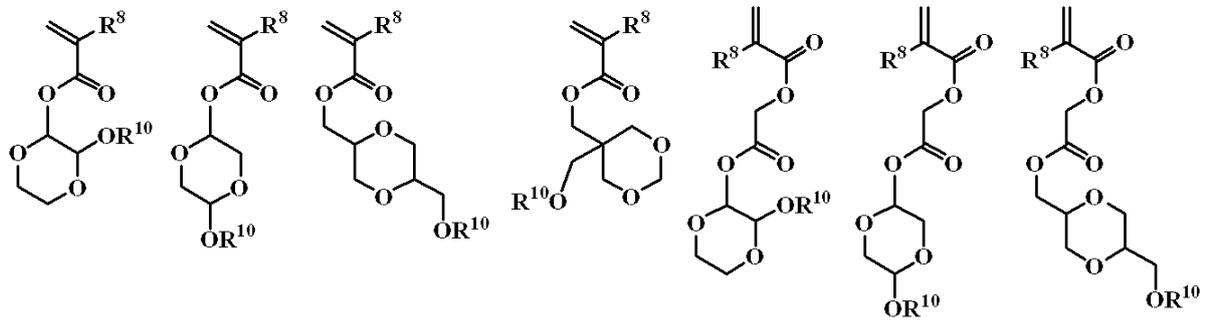
40

【 0 0 3 0】

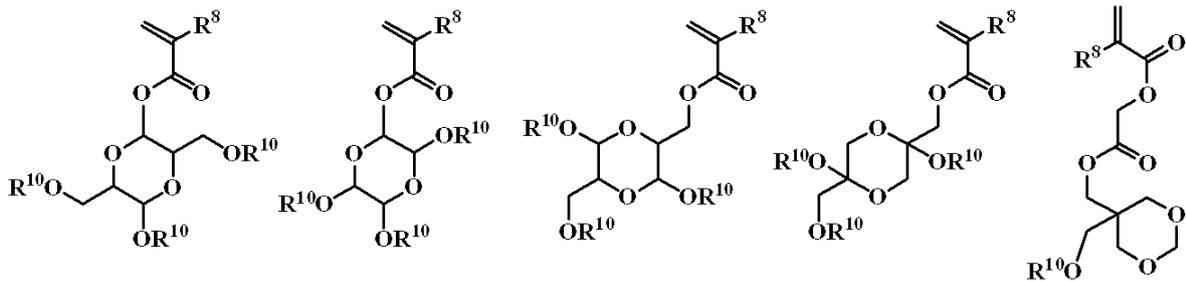
【化 1 1】



10



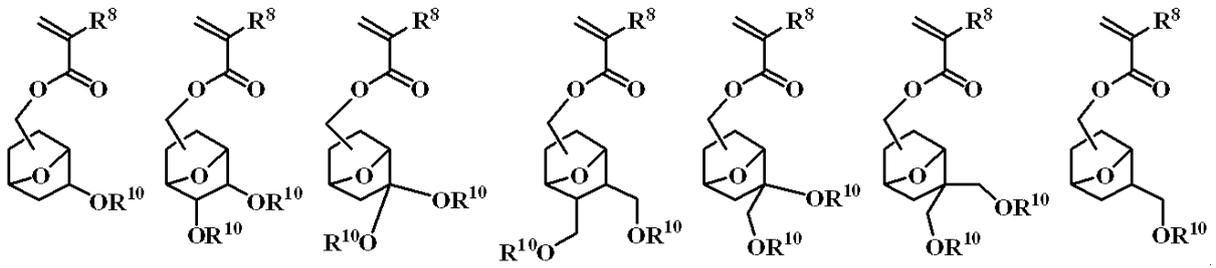
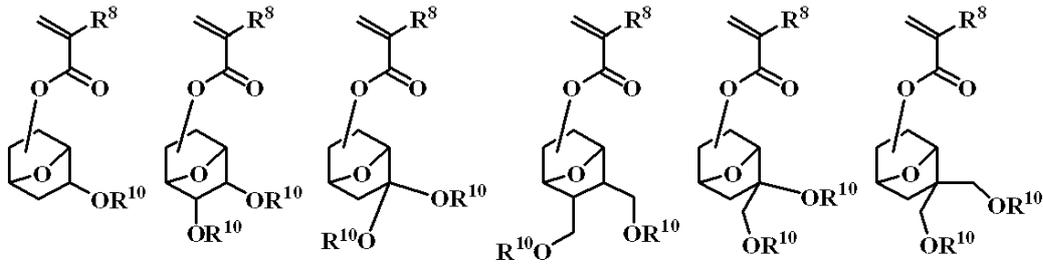
20



30

【 0 0 3 1】

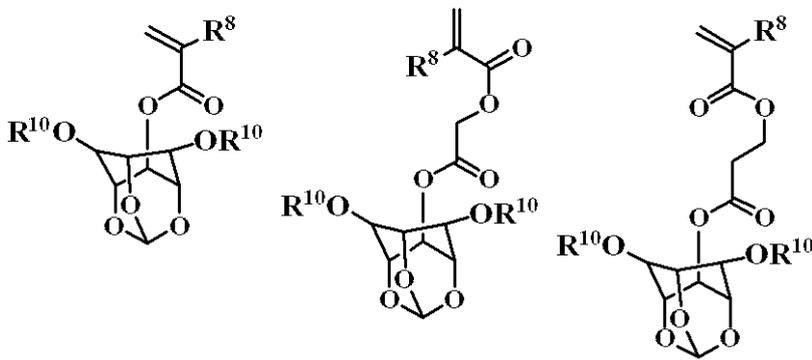
【化 1 2】



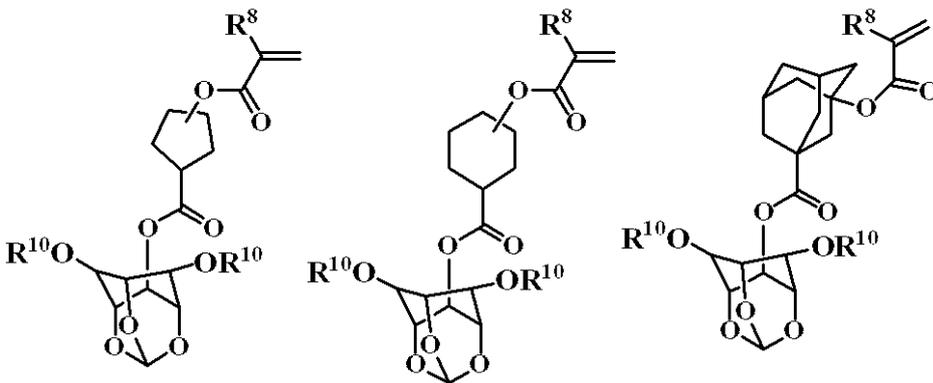
10

【 0 0 3 2】

【化 1 3】



20

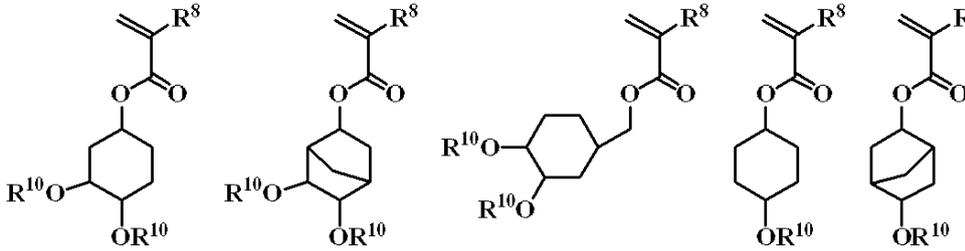
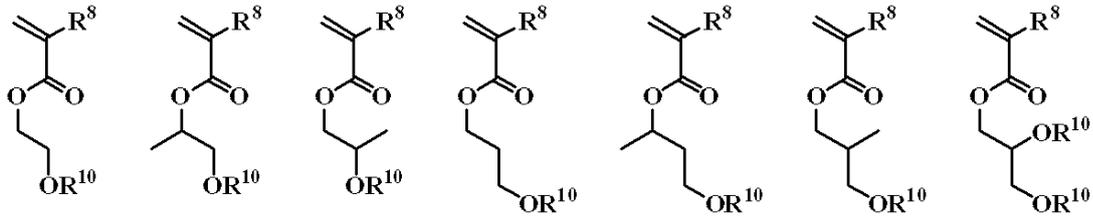


30

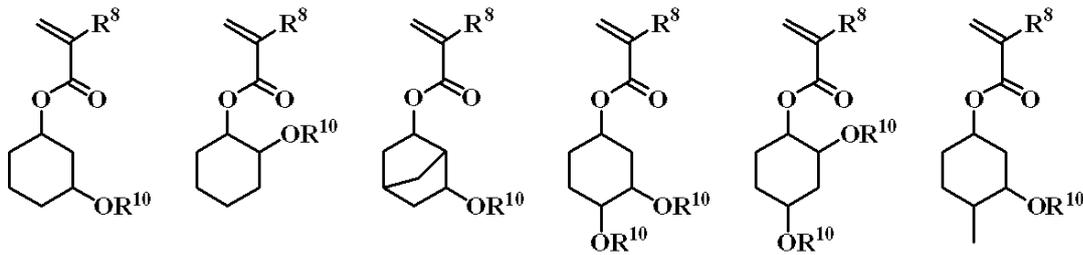
【 0 0 3 3】

40

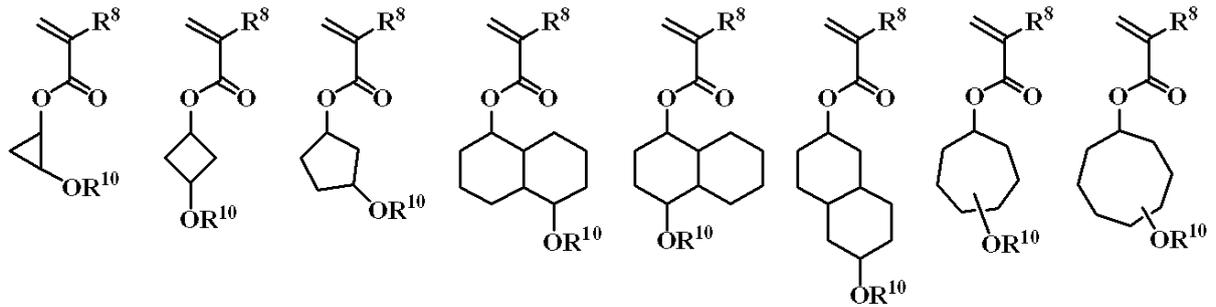
【化 1 4】



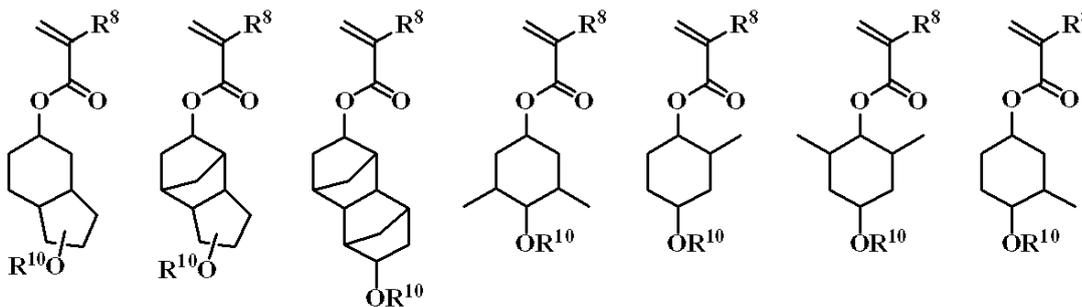
10



20



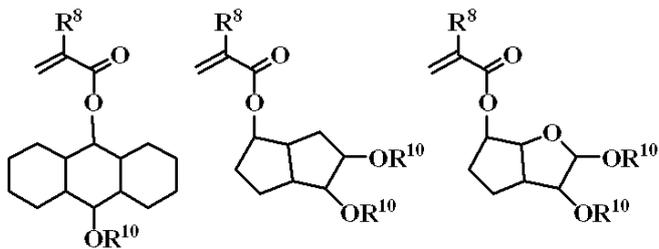
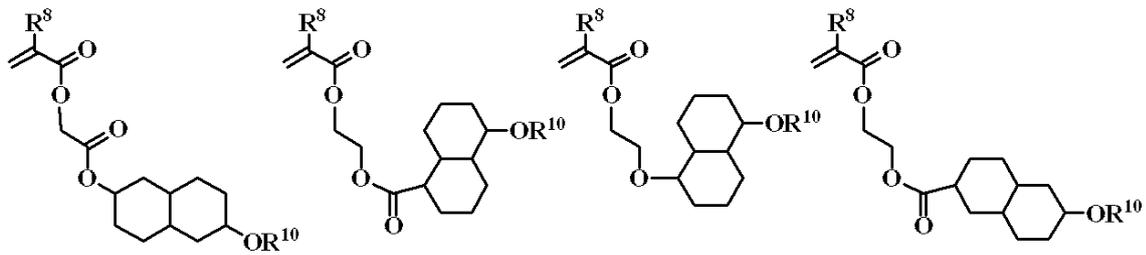
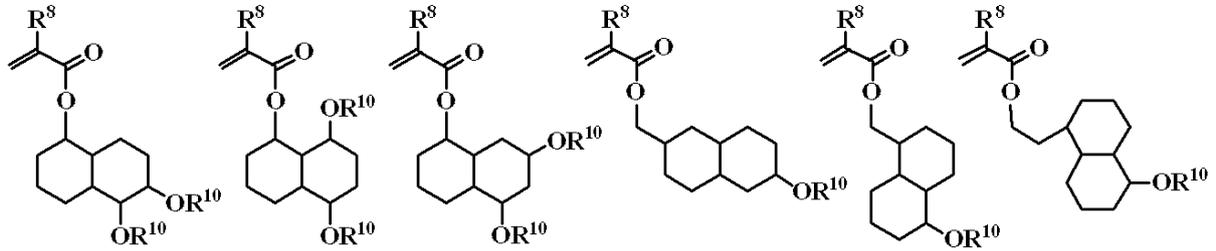
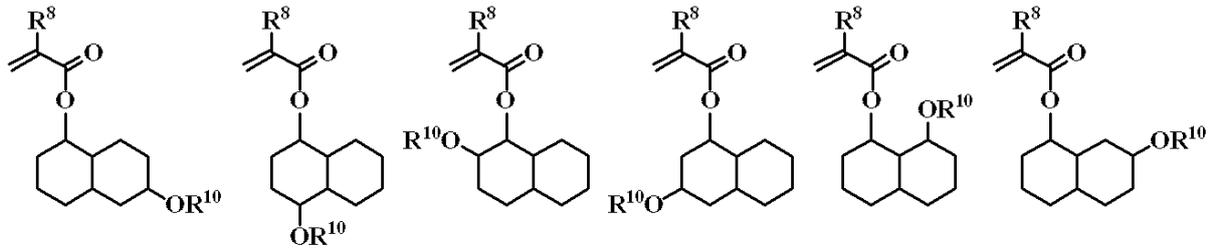
30



40

【 0 0 3 4】

【化 1 5】



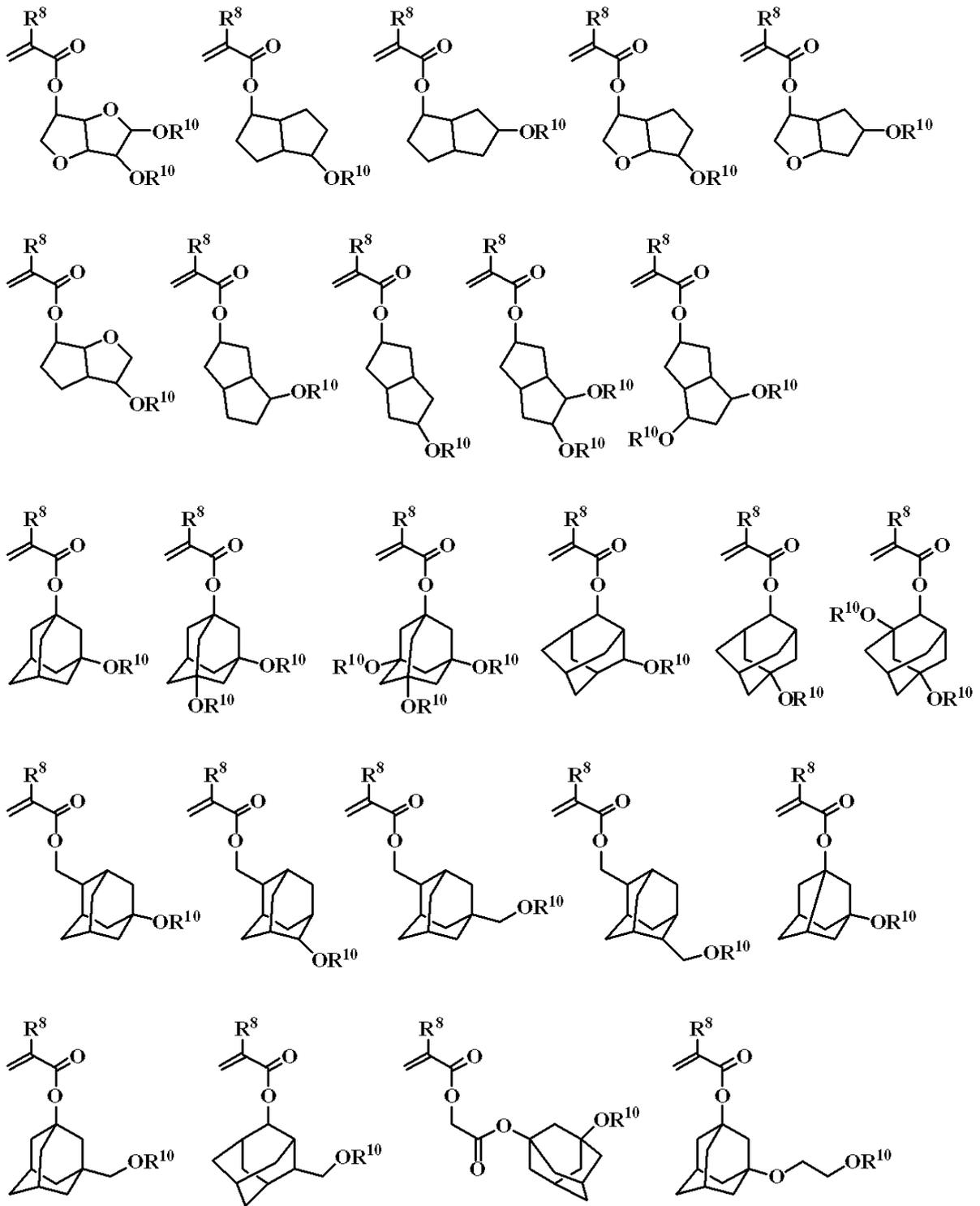
【 0 0 3 5 】

10

20

30

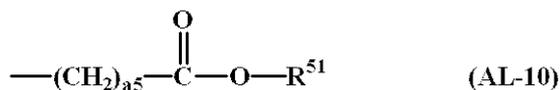
## 【化 16】



## 【0036】

一般式(2)中、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>で示される酸不安定基は種々選定されるが、特に下記式(AL-10)、(AL-11)で示される基、下記式(AL-12)で示される3級アルキル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【化 17】



10

【0037】

式 (AL-10)、(AL-11) において、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{54}$  は炭素数 1 ~ 40、特に 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$  は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよく、 $a_5$  は 0 ~ 10、特に 1 ~ 5 の整数である。 $\text{R}^{52}$  と  $\text{R}^{53}$ 、 $\text{R}^{52}$  と  $\text{R}^{54}$ 、又は  $\text{R}^{53}$  と  $\text{R}^{54}$  はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 16 の環、特に脂環を形成してもよい。

20

式 (AL-12) において、 $\text{R}^{55}$ 、 $\text{R}^{56}$ 、 $\text{R}^{57}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。あるいは  $\text{R}^{55}$  と  $\text{R}^{56}$ 、 $\text{R}^{55}$  と  $\text{R}^{57}$ 、又は  $\text{R}^{56}$  と  $\text{R}^{57}$  はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 16 の環、特に脂環を形成してもよい。

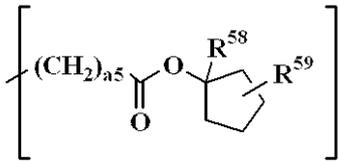
【0038】

式 (AL-10) で示される基を具体的に例示すると、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、また下記式 (AL-10) - 1 ~ (AL-10) - 10 で示される置換基が挙げられる。

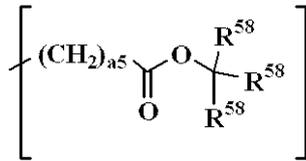
30

【0039】

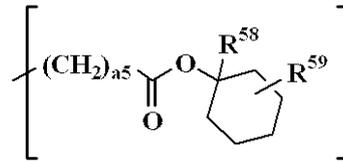
## 【化18】



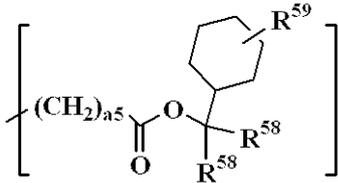
(AL-10)-1



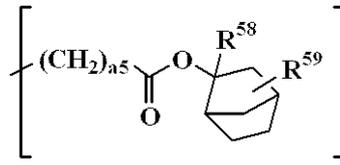
(AL-10)-2



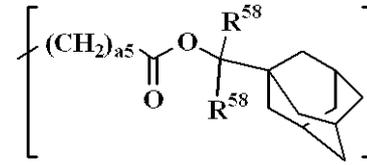
(AL-10)-3



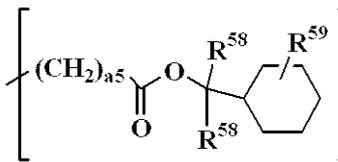
(AL-10)-4



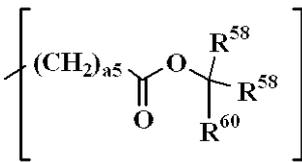
(AL-10)-5



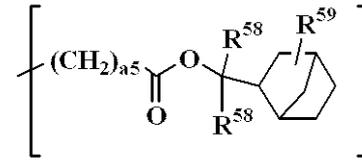
(AL-10)-6



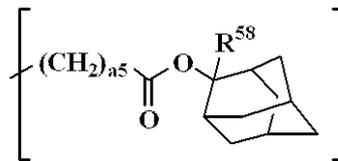
(AL-10)-7



(AL-10)-8



(AL-10)-9



(AL-10)-10

10

20

30

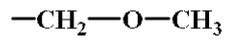
## 【0040】

式 (AL-10)-1 ~ (AL-10)-10 中、 $\text{R}^{58}$  は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。 $\text{R}^{59}$  は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{60}$  は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。 $a_5$  は上記の通りである。

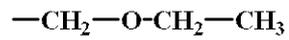
## 【0041】

前記式 (AL-11) で示されるアセタール基を下記式 (AL-11)-1 ~ (AL-11)-112 に例示する。

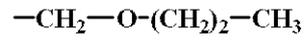
【化 1 9】



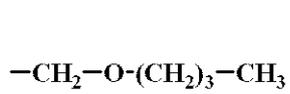
(AL-11)-1



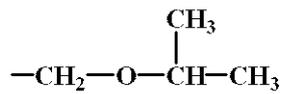
(AL-11)-2



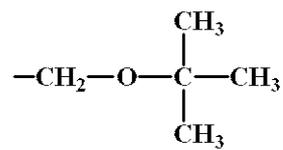
(AL-11)-3



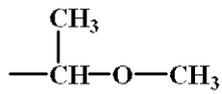
(AL-11)-4



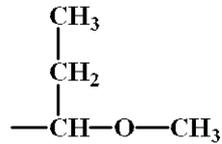
(AL-11)-5



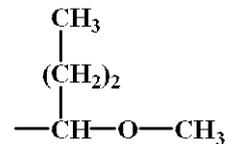
(AL-11)-6



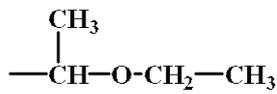
(AL-11)-7



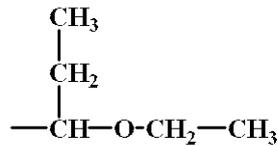
(AL-11)-8



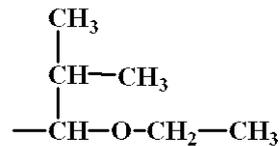
(AL-11)-9



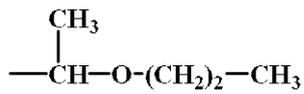
(AL-11)-10



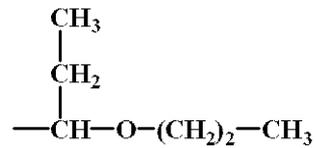
(AL-11)-11



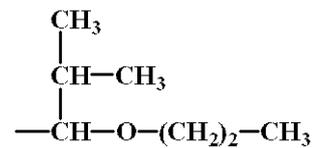
(AL-11)-12



(AL-11)-13



(AL-11)-14



(AL-11)-15

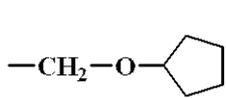
【 0 0 4 2 】

10

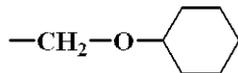
20

30

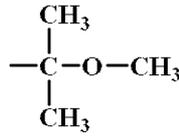
【化 2 0】



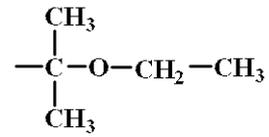
(AL-11)-16



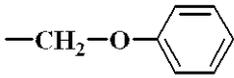
(AL-11)-17



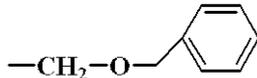
(AL-11)-18



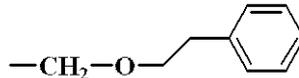
(AL-11)-19



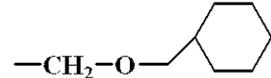
(AL-11)-20



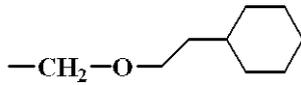
(AL-11)-21



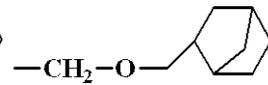
(AL-11)-22



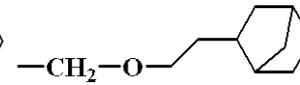
(AL-11)-23



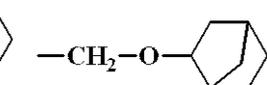
(AL-11)-24



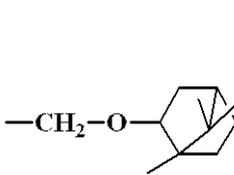
(AL-11)-25



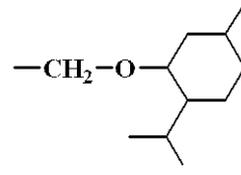
(AL-11)-26



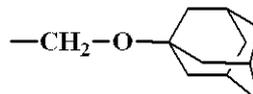
(AL-11)-27



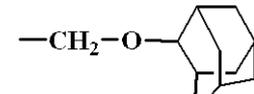
(AL-11)-28



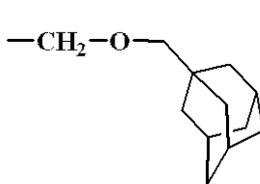
(AL-11)-29



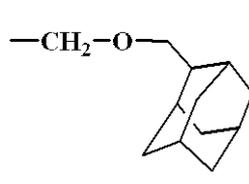
(AL-11)-30



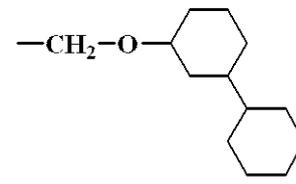
(AL-11)-31



(AL-11)-32



(AL-11)-33



(AL-11)-34

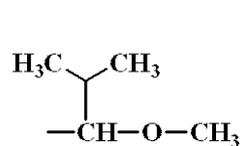
【 0 0 4 3 】

10

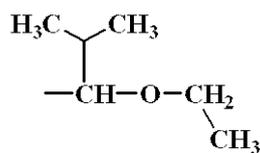
20

30

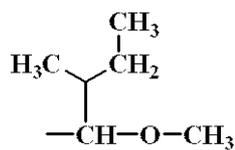
## 【化 2 1】



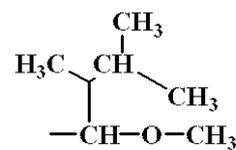
(AL-11)-35



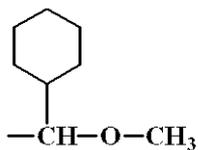
(AL-11)-36



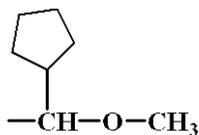
(AL-11)-37



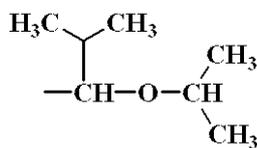
(AL-11)-38



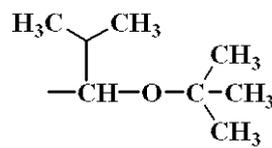
(AL-11)-39



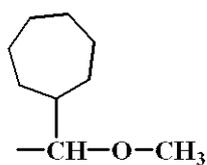
(AL-11)-40



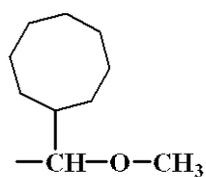
(AL-11)-41



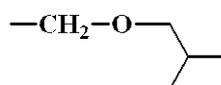
(AL-11)-42



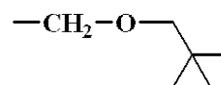
(AL-11)-43



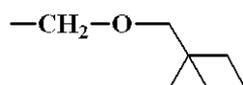
(AL-11)-44



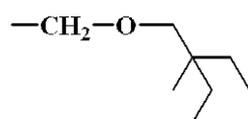
(AL-11)-45



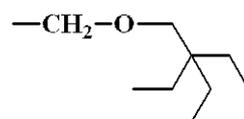
(AL-11)-46



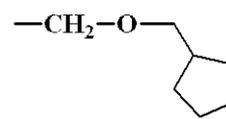
(AL-11)-47



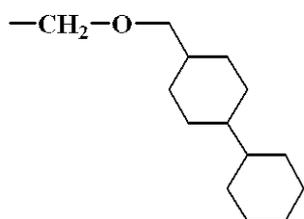
(AL-11)-48



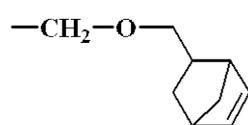
(AL-11)-49



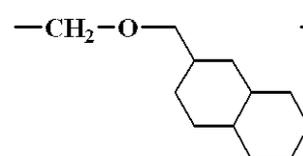
(AL-11)-50



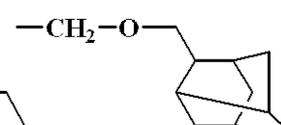
(AL-11)-51



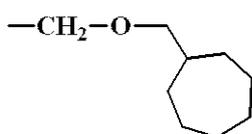
(AL-11)-52



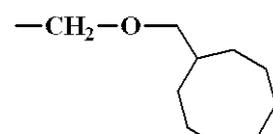
(AL-11)-53



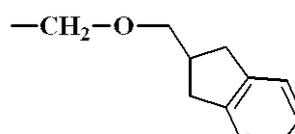
(AL-11)-54



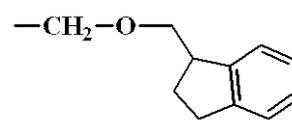
(AL-11)-55



(AL-11)-56



(AL-11)-57



(AL-11)-58

【 0 0 4 4 】

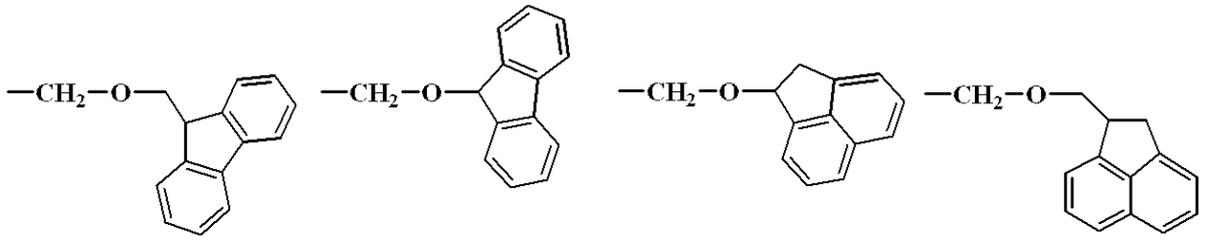
10

20

30

40

【化 2 2】



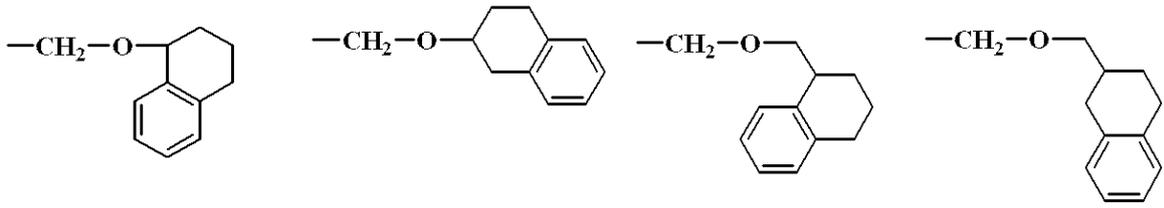
(AL-11)-59

(AL-11)-60

(AL-11)-61

(AL-11)-62

10

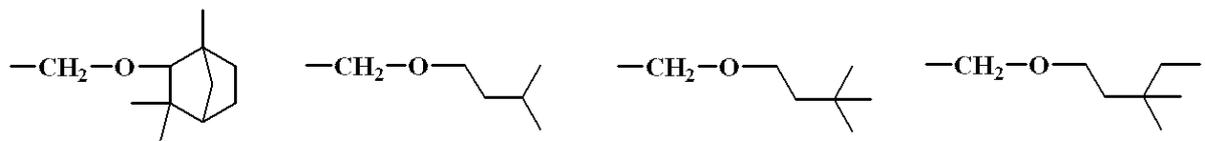


(AL-11)-63

(AL-11)-64

(AL-11)-65

(AL-11)-66



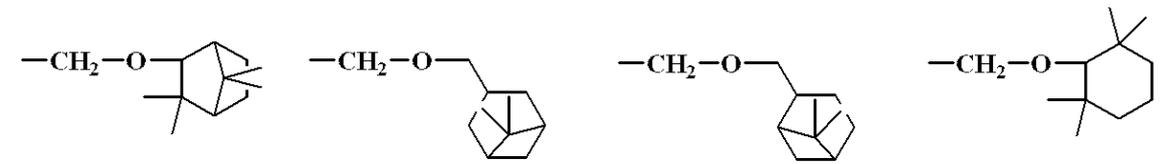
(AL-11)-67

(AL-11)-68

(AL-11)-69

(AL-11)-70

20



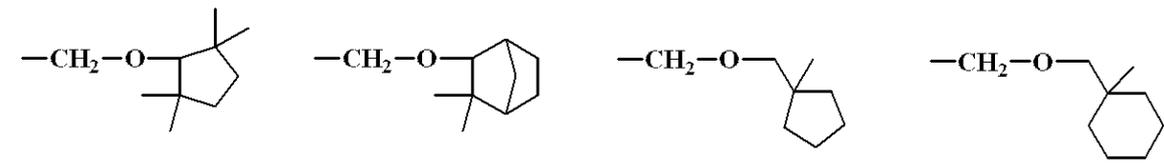
(AL-11)-71

(AL-11)-72

(AL-11)-73

(AL-11)-74

30



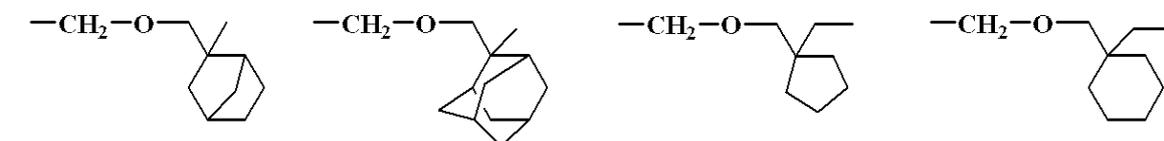
(AL-11)-75

(AL-11)-76

(AL-11)-77

(AL-11)-78

40



(AL-11)-79

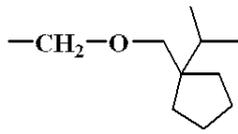
(AL-11)-80

(AL-11)-81

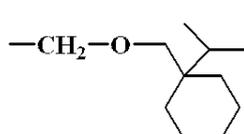
(AL-11)-82

【 0 0 4 5 】

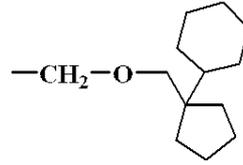
## 【化 2 3】



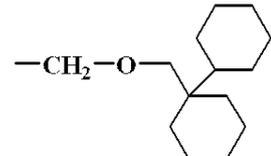
(AL-11)-83



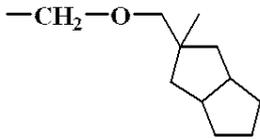
(AL-11)-84



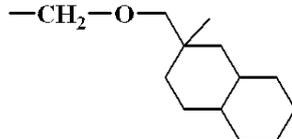
(AL-11)-85



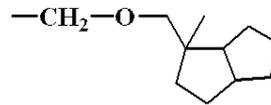
(AL-11)-86



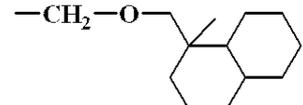
(AL-11)-87



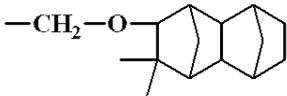
(AL-11)-88



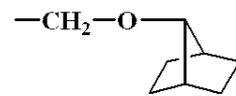
(AL-11)-89



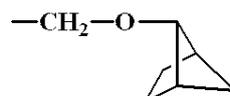
(AL-11)-90



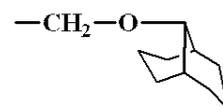
(AL-11)-91



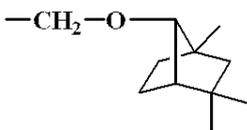
(AL-11)-92



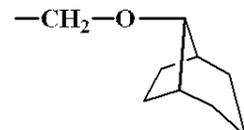
(AL-11)-93



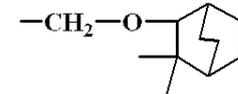
(AL-11)-94



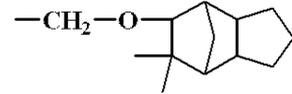
(AL-11)-95



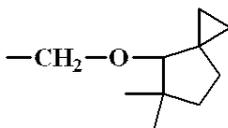
(AL-11)-96



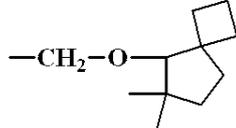
(AL-11)-97



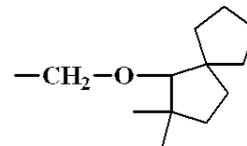
(AL-11)-98



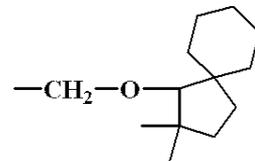
(AL-11)-99



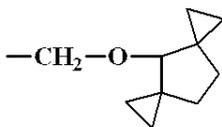
(AL-11)-100



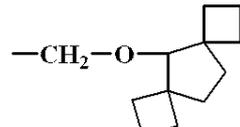
(AL-11)-101



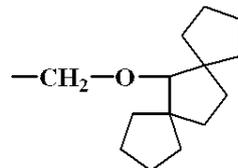
(AL-11)-102



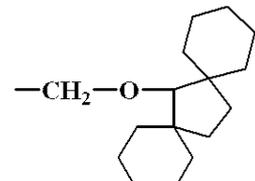
(AL-11)-103



(AL-11)-104



(AL-11)-105



(AL-11)-106

## 【 0 0 4 6 】

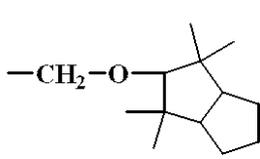
10

20

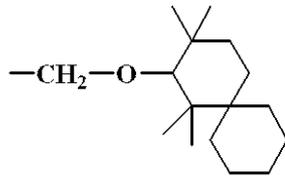
30

40

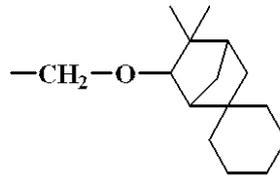
## 【化24】



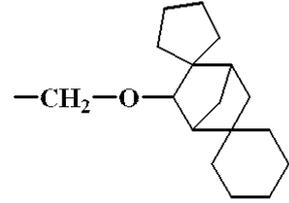
(AL-11)-107



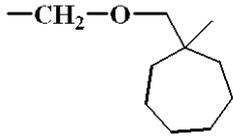
(AL-11)-108



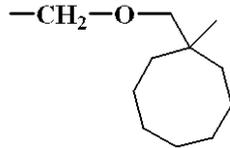
(AL-11)-109



(AL-11)-110



(AL-11)-111

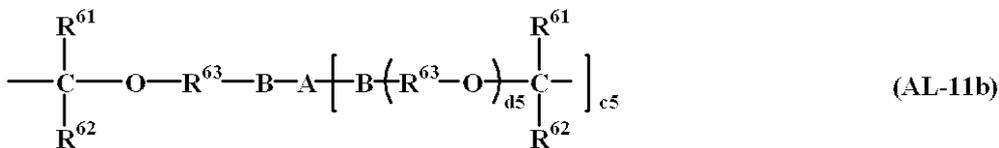
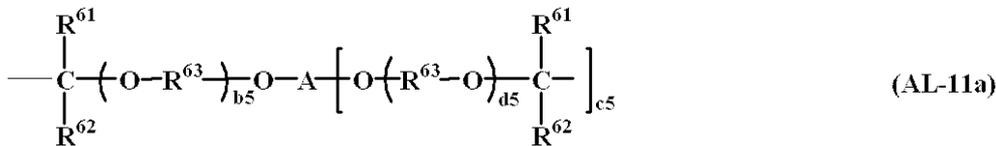


(AL-11)-112

## 【0047】

また、酸不安定基として、下記一般式 (AL-11a) あるいは (AL-11b) で示される基が挙げられ、該酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

## 【化25】



## 【0048】

上記式中、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 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、 $R^{61}$ と $R^{62}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 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。 $R^{63}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b_5$ 、 $d_5$ は0又は1～10の整数、好ましくは0又は1～5の整数、 $c_5$ は1～7の整数である。Aは、 $(c_5 + 1)$ 個の炭素数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、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは -CO-O-、-NHCO-O- 又は -NHCONH- を示す。

この場合、好ましくはAは2～4個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基、又は炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c_5$ は好ましくは1～3の整数である。

## 【0049】

一般式 (AL-11a)、(AL-11b) で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式 (AL-11)-113～(AL-11)-120のものが挙げられる。

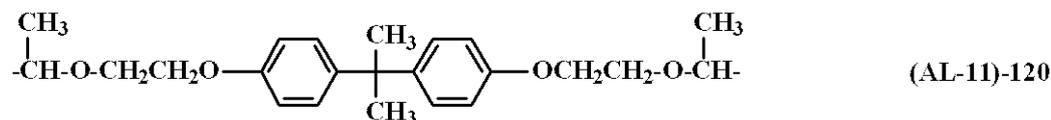
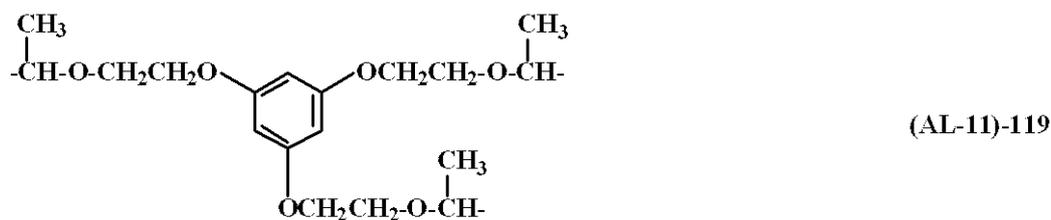
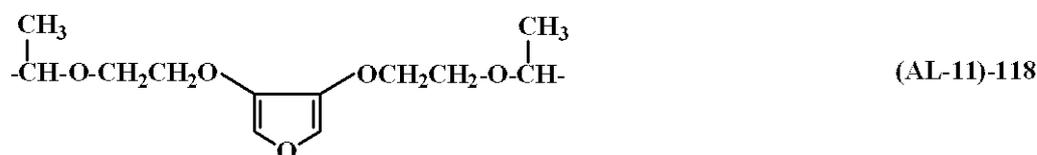
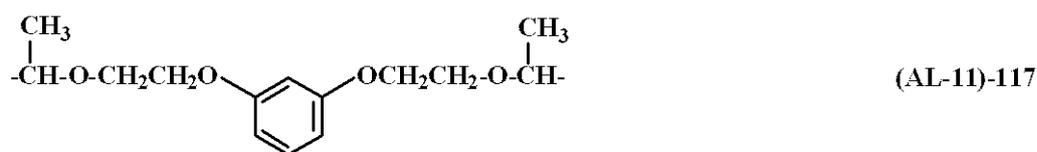
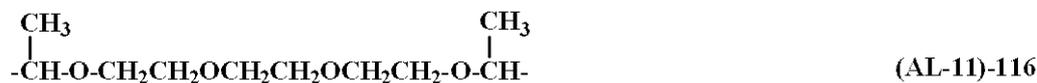
10

20

30

40

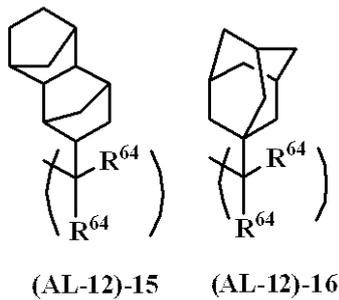
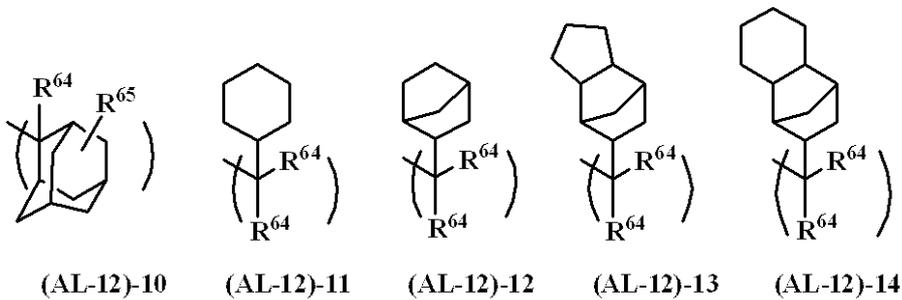
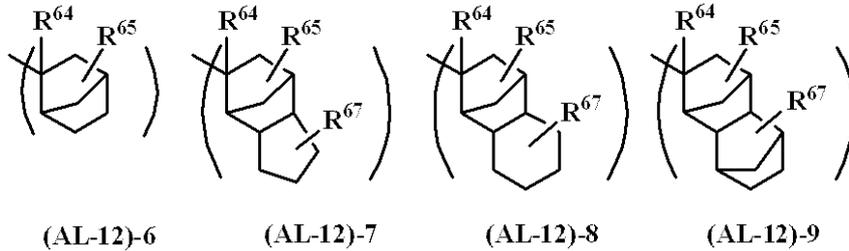
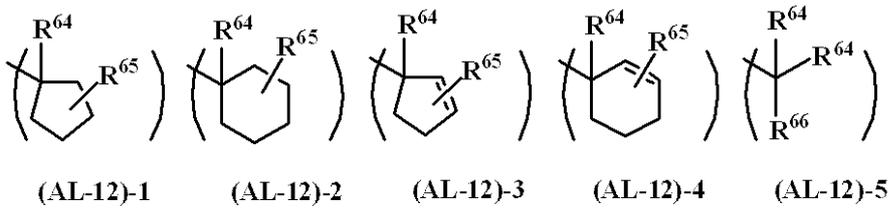
## 【化 2 6】



## 【 0 0 5 0】

次に、前記式 (AL-12) で示される 3 級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、tert-アミル基等、あるいは下記一般式 (AL-12) - 1 ~ (AL-12) - 16 で示される基を挙げることができる。

## 【化 27】



## 【0051】

上記式中、 $R^{64}$ は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示し、 $R^{64}$ 同士が結合して環を形成してもよい。 $R^{65}$ 、 $R^{67}$ は水素原子、又はメチル基、エチル基を示す。 $R^{66}$ は炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。

## 【0052】

更に、酸不安定基として、下記式(AL-12)-17に示す基が挙げられ、2価以上のアルキレン基、又はアリーレン基である $R^{68}$ を含む該酸不安定基によってベース樹脂が分子内あるいは分子間架橋されていてもよい。式(AL-12)-17の $R^{64}$ は前述と同様、 $R^{68}$ は単結合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。 $b$ は0～3の整数である。

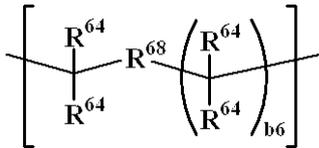
10

20

30

40

## 【化28】



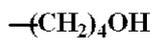
(AL-12)-17

## 【0053】

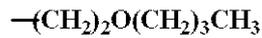
なお、上述した $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ は酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(AL-13)-1~(AL-13)-7に示すことができる。

10

## 【化29】



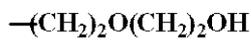
(AL-13)-1



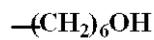
(AL-13)-2



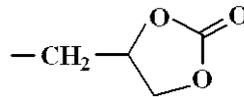
(AL-13)-3



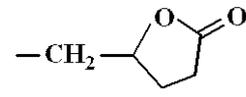
(AL-13)-4



(AL-13)-5



(AL-13)-6

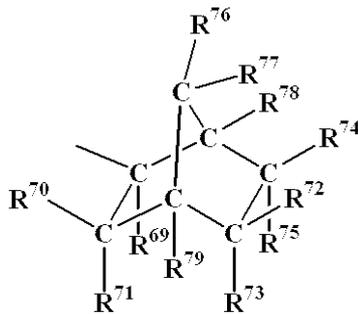


(AL-13)-7

20

特に、上記式(AL-12)の酸不安定基としては、下記式(AL-12)-19に示されるエキソ体構造を有するものが好ましい。

## 【化30】



(AL-12)-19

30

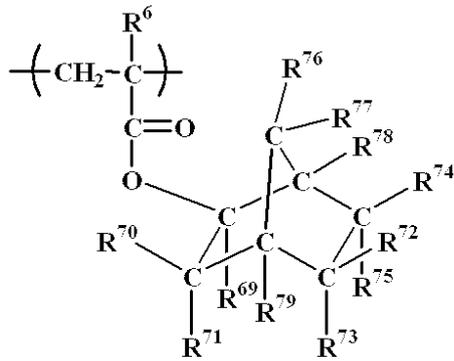
(式中、 $R^{69}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{70}$ ~ $R^{75}$ 及び $R^{78}$ 、 $R^{79}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示し、 $R^{76}$ 、 $R^{77}$ は水素原子を示す。あるいは、 $R^{70}$ と $R^{71}$ 、 $R^{72}$ と $R^{74}$ 、 $R^{72}$ と $R^{75}$ 、 $R^{73}$ と $R^{75}$ 、 $R^{73}$ と $R^{79}$ 、 $R^{74}$ と $R^{78}$ 、 $R^{76}$ と $R^{77}$ 、又は $R^{77}$ と $R^{78}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環(特に脂環)を形成していてもよく、その場合には環の形成に参与するものは炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基等の2価炭化水素基を示す。また $R^{70}$ と $R^{79}$ 、 $R^{76}$ と $R^{79}$ 、又は $R^{72}$ と $R^{74}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。)

40

## 【0054】

ここで、式(AL-12)-19に示すエキソ体構造を有する下記繰り返し単位

## 【化 3 1】

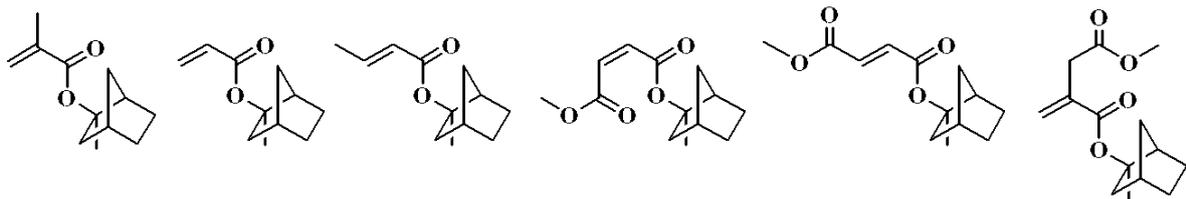


10

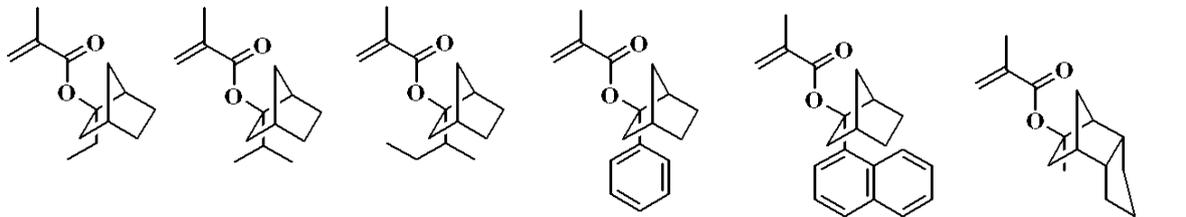
を得るためのエステル体のモノマーとしては、特開 2 0 0 0 - 3 2 7 6 3 3 号公報に示されている。R<sup>6</sup>は上記の通りである。具体的には下記に示すものを挙げる事ができるが、これらに限定されることはない。

## 【 0 0 5 5】

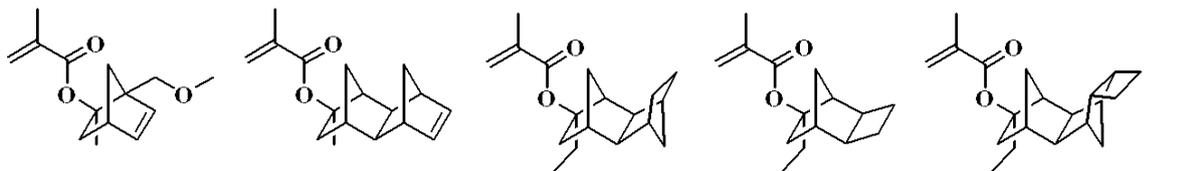
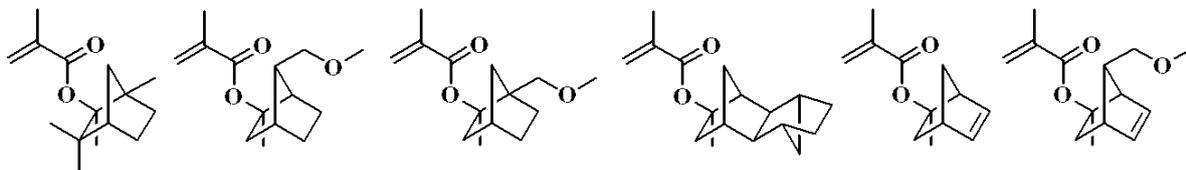
## 【化 3 2】



20



30

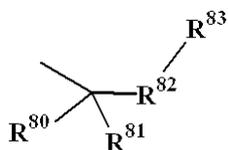


40

## 【 0 0 5 6】

更に、上記式 (AL - 1 2) の酸不安定基としては、下記式 (AL - 1 2) - 2 0 に示されるフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基を挙げる事ができる。

## 【化 3 3】



(AL-12)-20

(式中、R<sup>80</sup>、R<sup>81</sup>はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキ

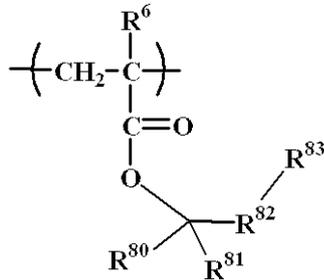
50

ル基等の1価炭化水素基を示す。又は、R<sup>80</sup>、R<sup>81</sup>は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3~20の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R<sup>82</sup>はフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基から選ばれる2価の基を示す。R<sup>83</sup>は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。)

【0057】

フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基で置換された繰り返し単位

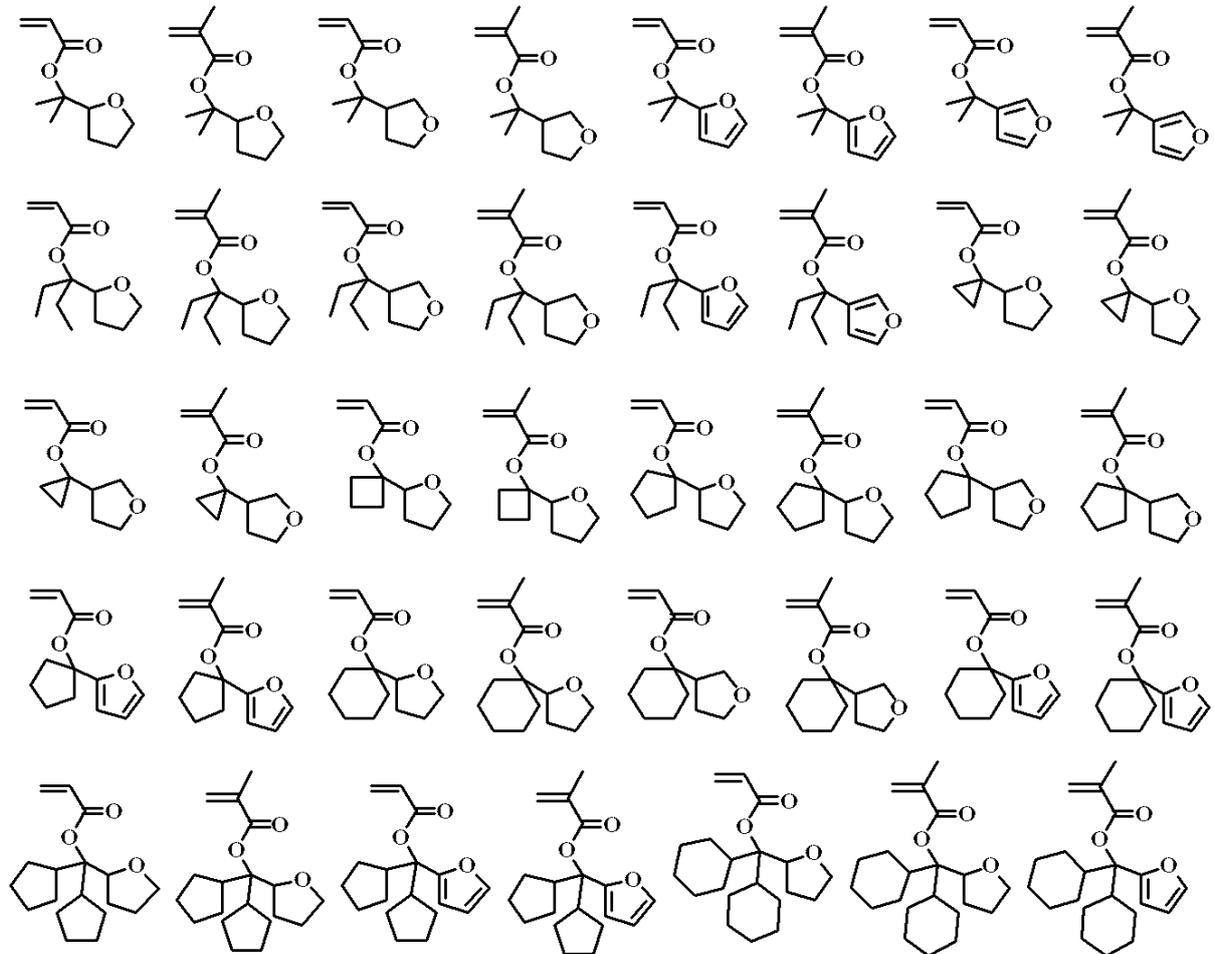
【化34】



10

を得るためのモノマーとしては、下記に例示される。なお、R<sup>6</sup>は上記の通りである。また、下記式中Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【化35】



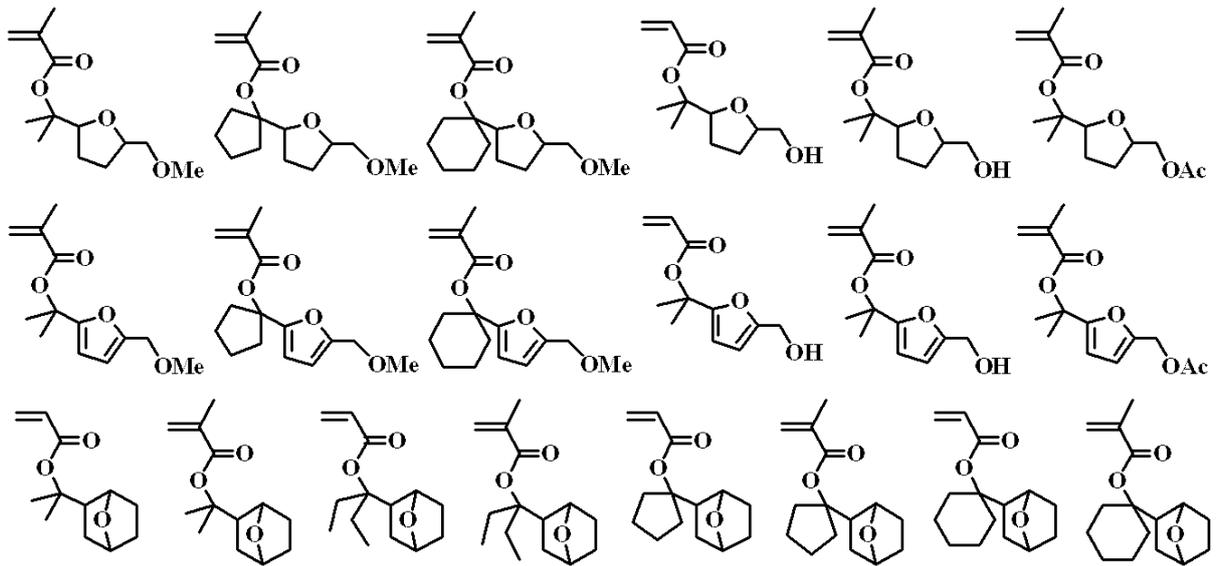
20

30

40

【0058】

## 【化36】



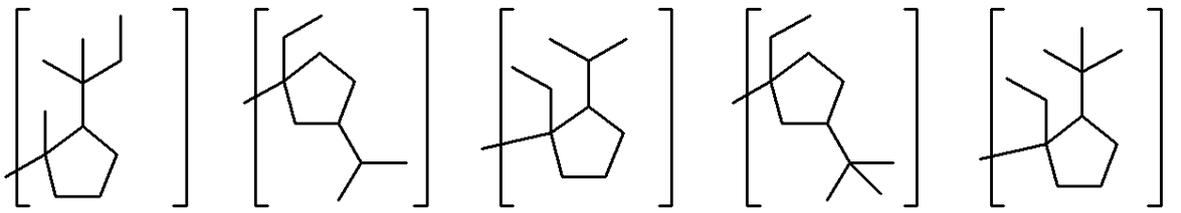
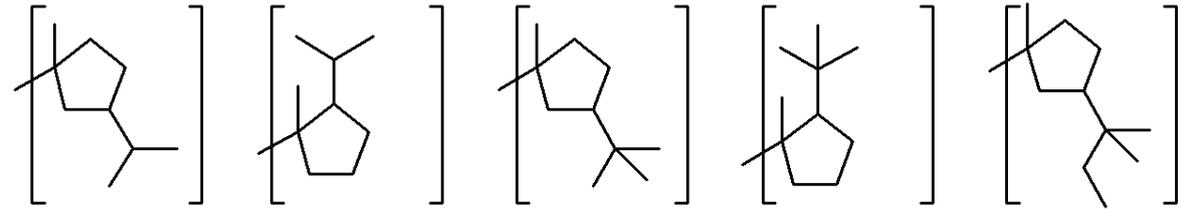
10

## 【0059】

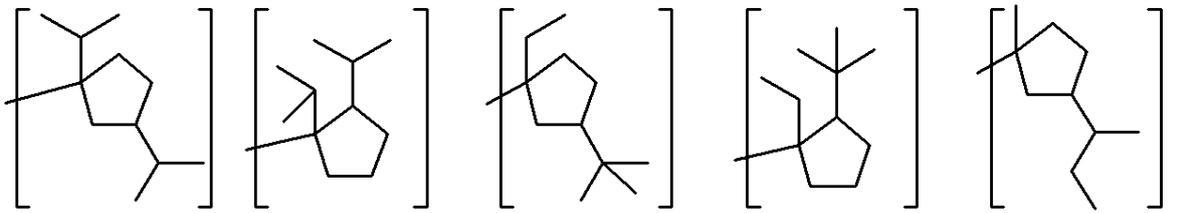
式(AL-12)で示される3級アルキル基の酸不安定基として、環に直結した分岐アルキル基を有する場合、有機溶剤への溶解性が高い。このような酸不安定基は下記に例示することができる。

20

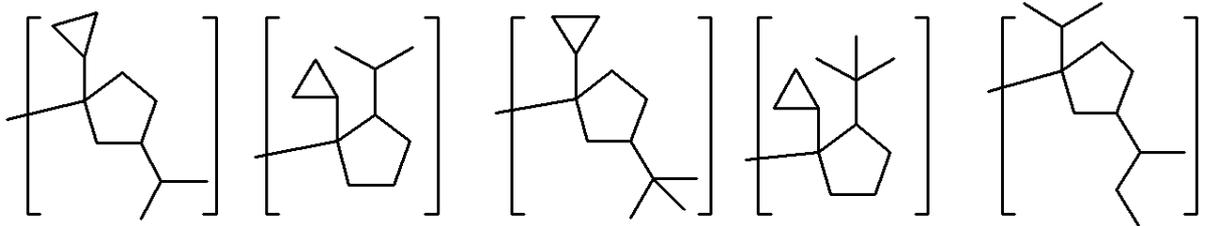
【化 3 7】



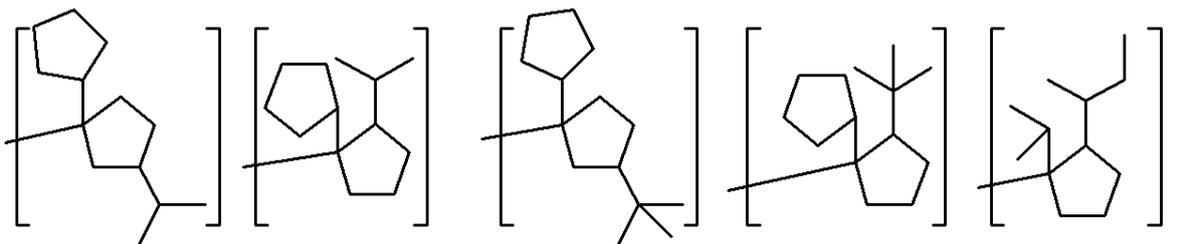
10



20



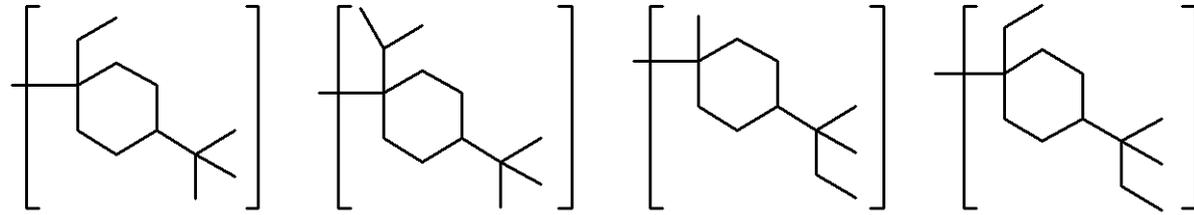
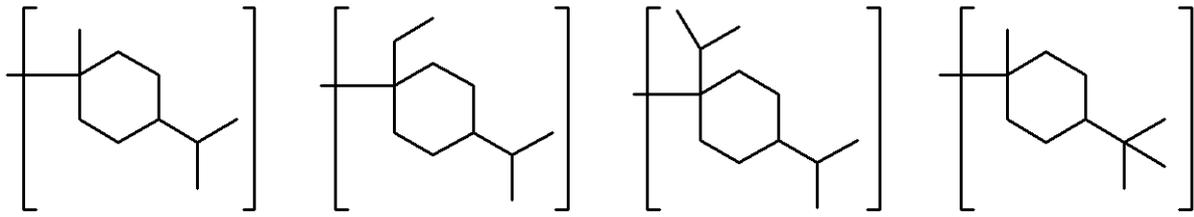
30



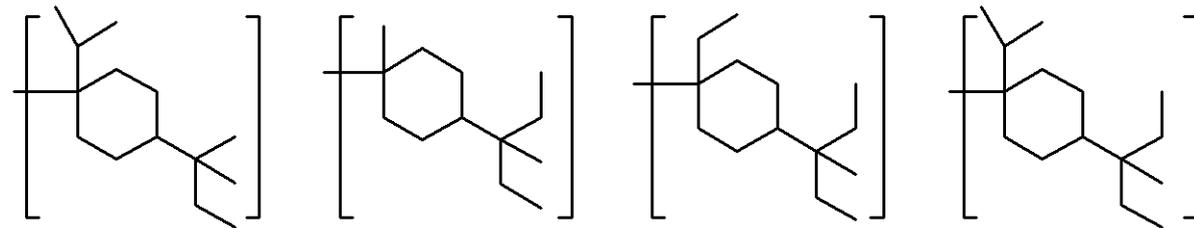
40

【 0 0 6 0 】

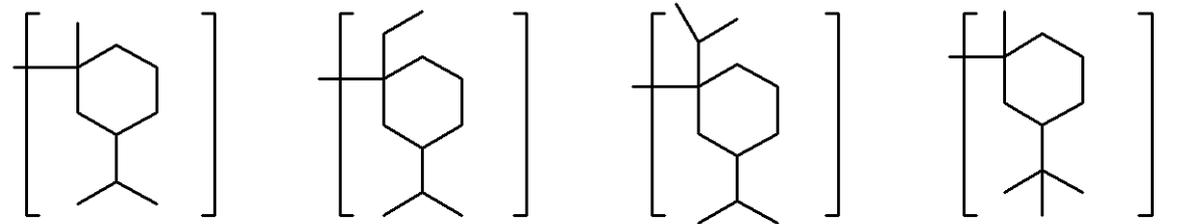
【化38】



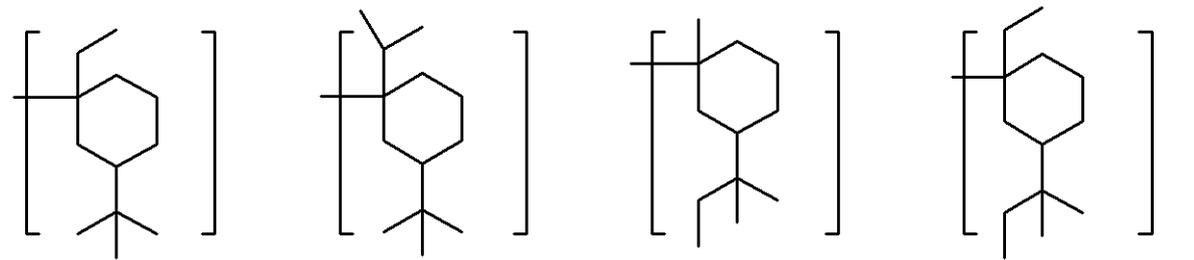
10



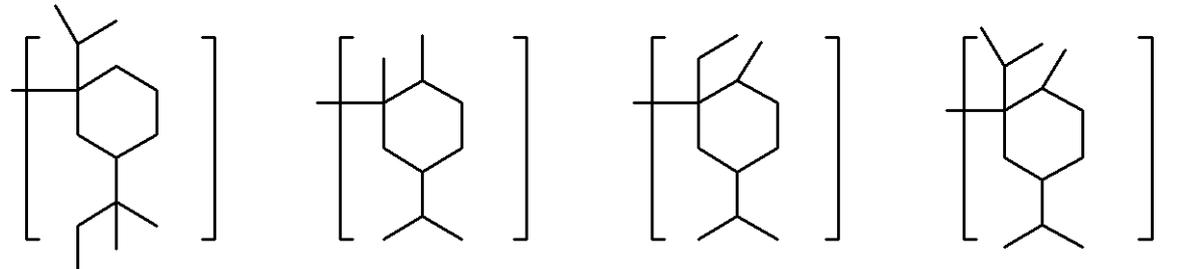
20



30



40



【0061】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料のベース樹脂となる高分子化合物

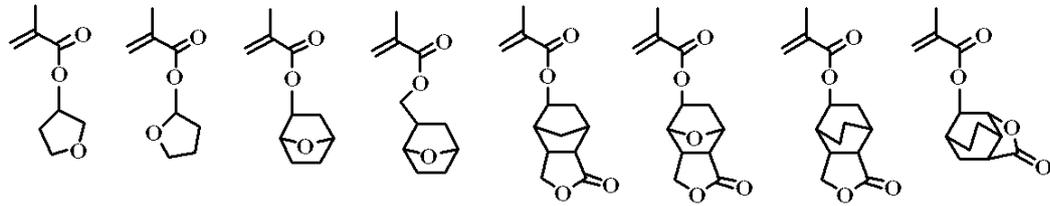
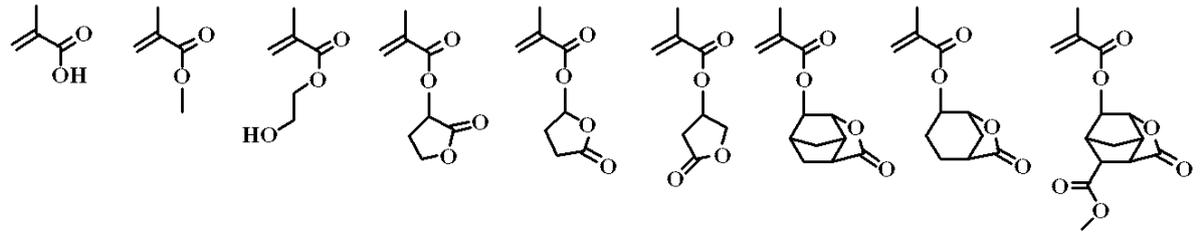
50

は、一般式(2)の繰り返し単位b及び/又はcの酸不安定基を有する繰り返し単位を有することが好ましいが、更にはヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基等の密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位dを共重合させてもよい。これらの中で、ラクトン環を密着性基として有するものが最も好ましく用いられる。

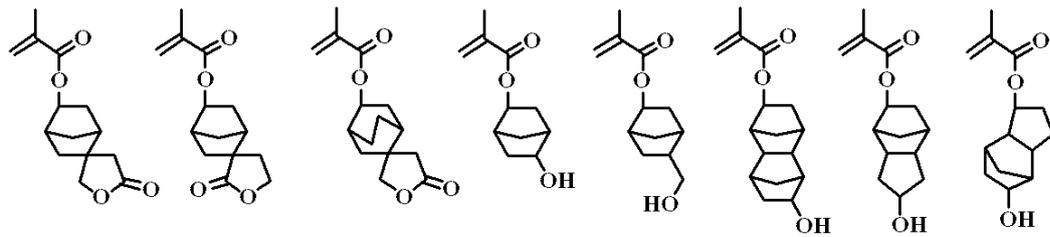
繰り返し単位dを得るためのモノマーとしては、具体的に下記に挙げることができる。

【0062】

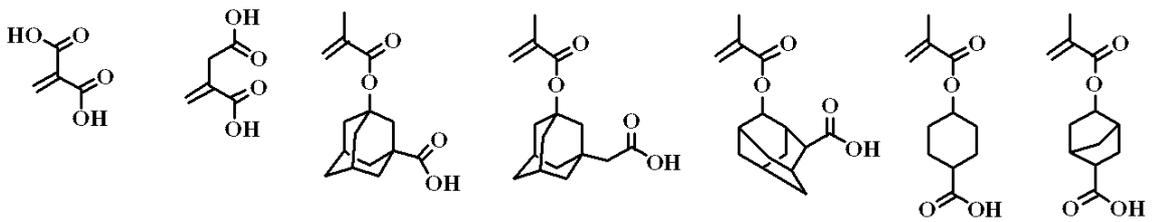
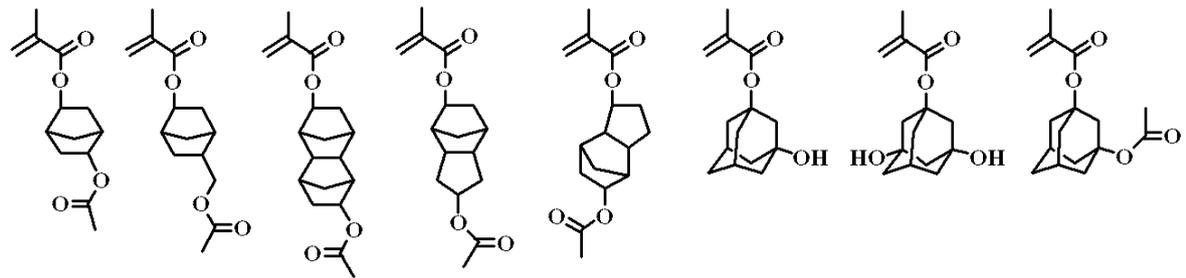
【化 3 9】



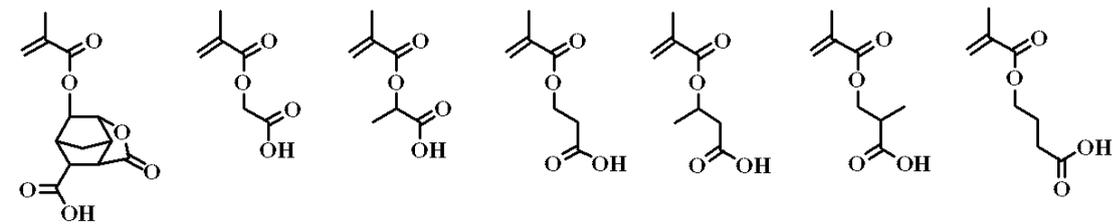
10



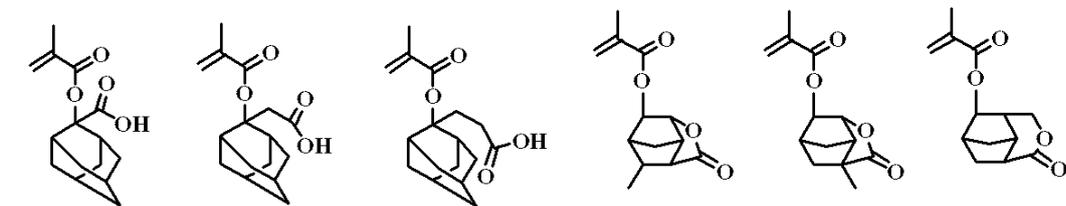
20



30

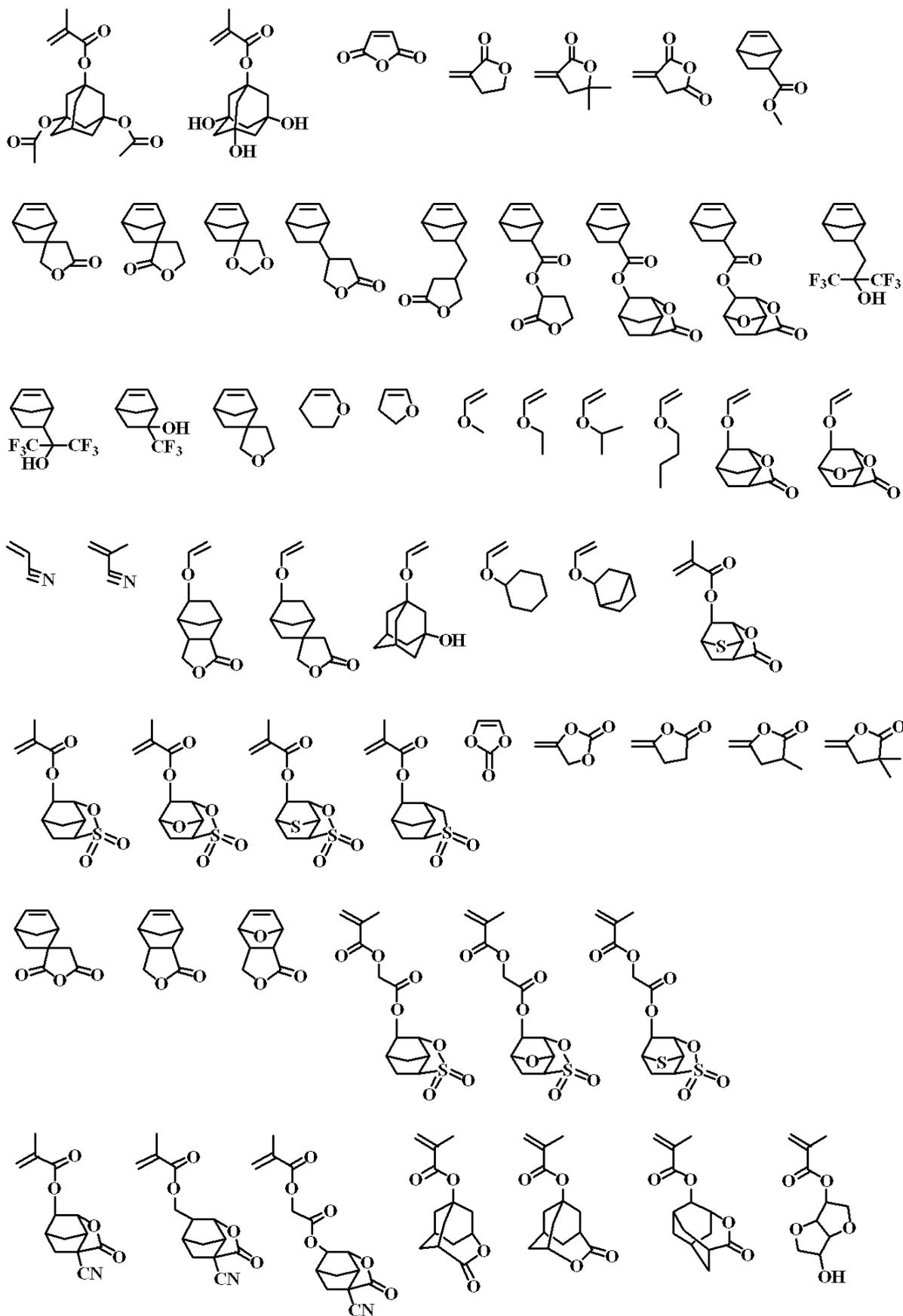


40



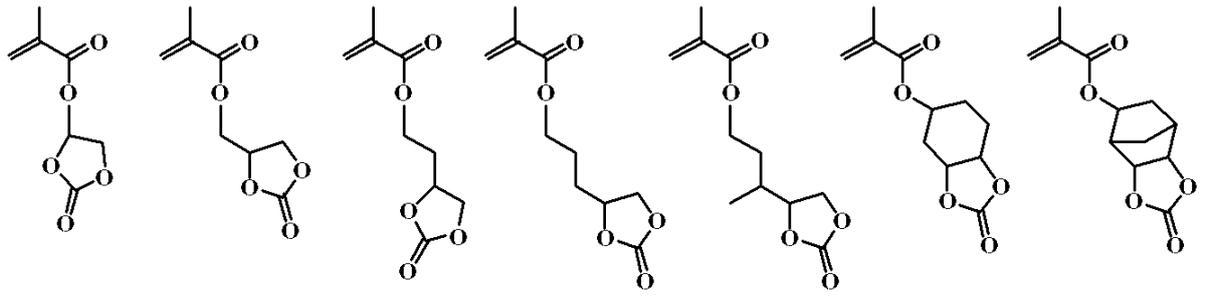
【 0 0 6 3】

【化 4 0】

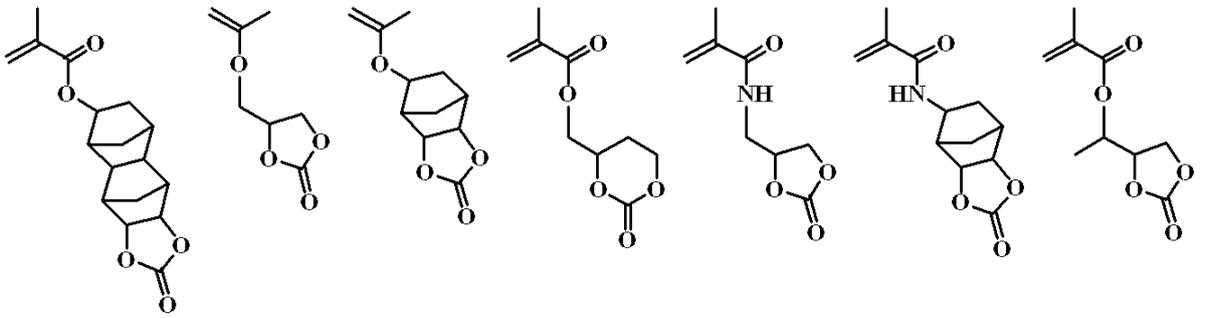


【 0 0 6 4 】

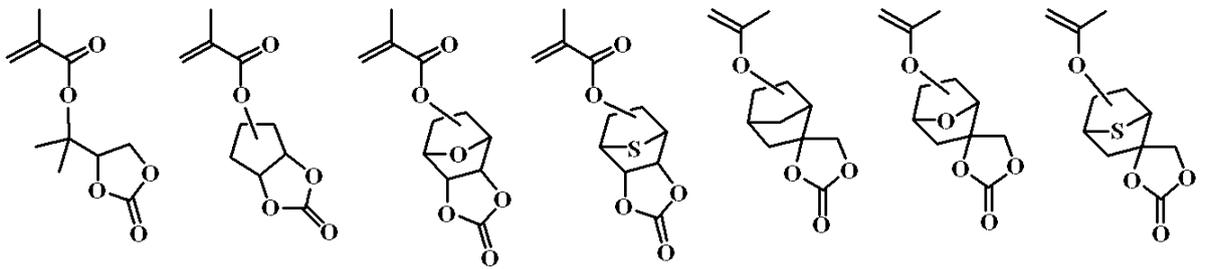
【化 4 1】



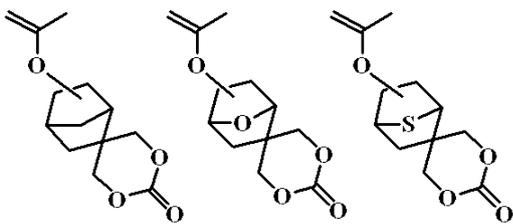
10



20

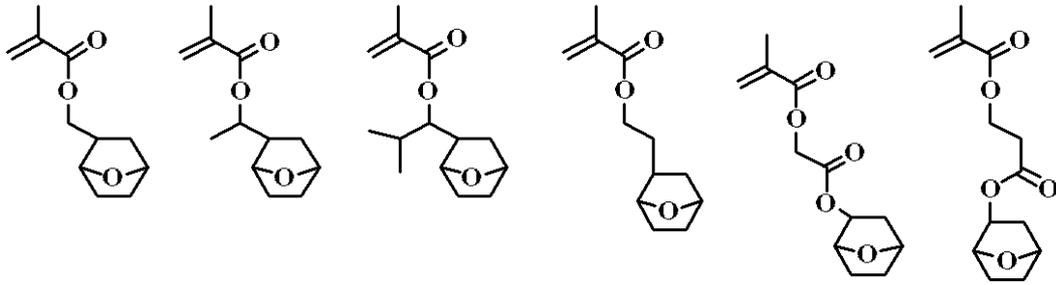
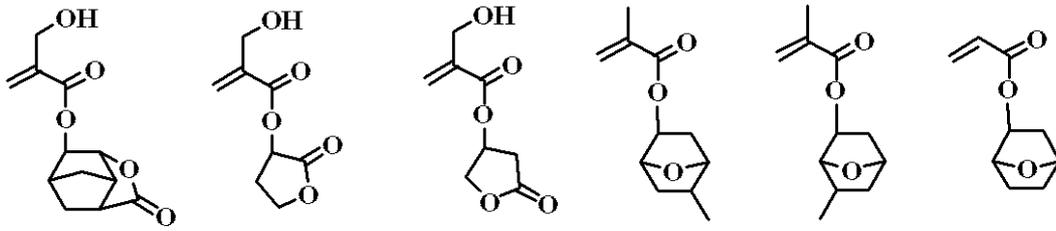


30

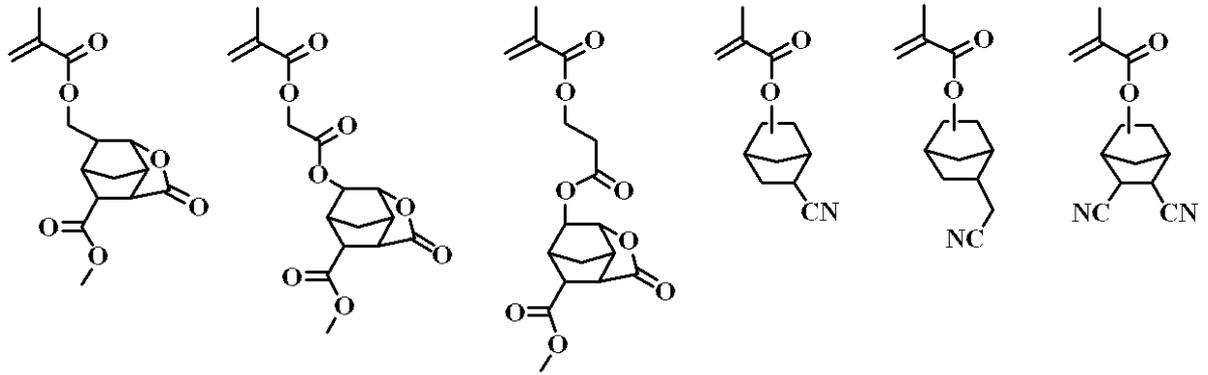


【 0 0 6 5 】

【化 4 2】



10

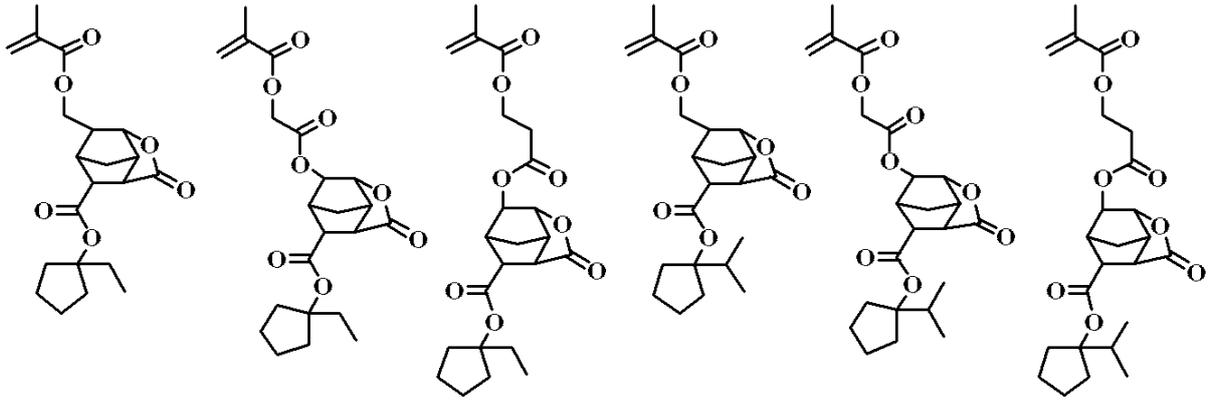


20

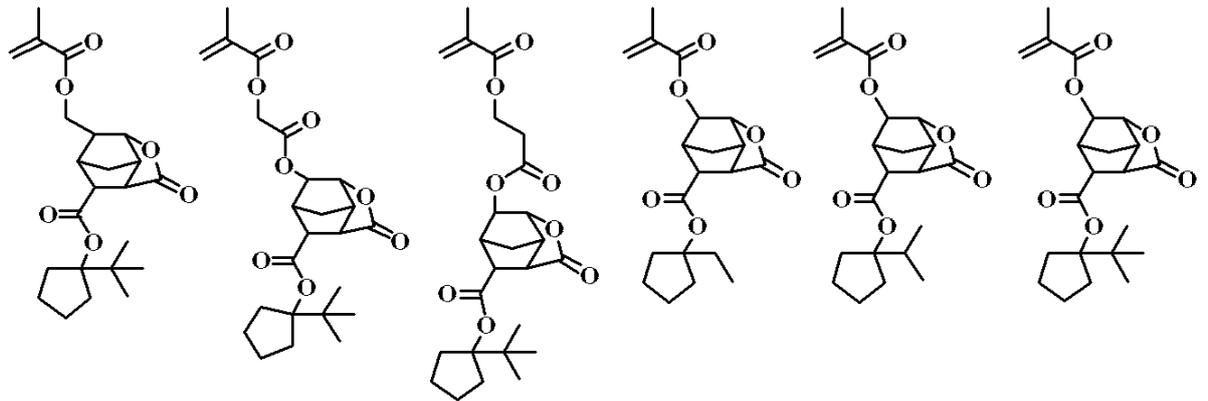
【 0 0 6 6 】

30

【化 4 3】



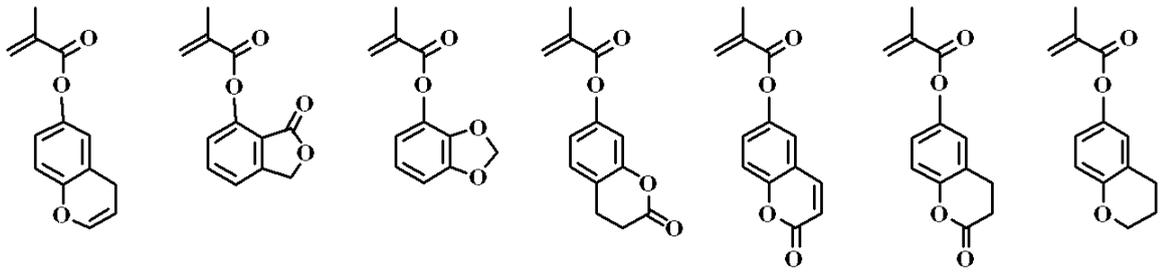
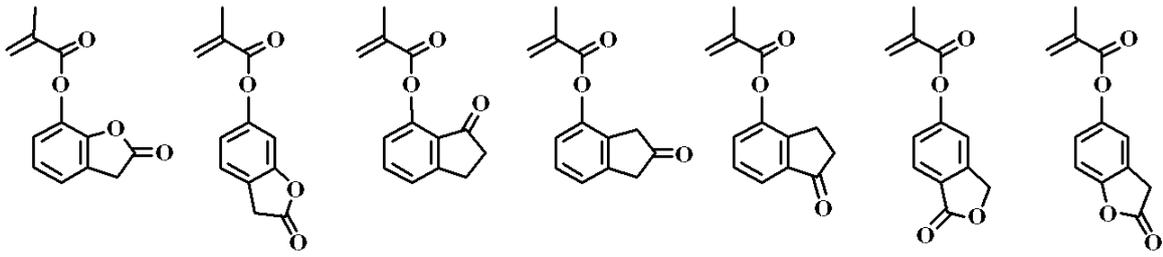
10



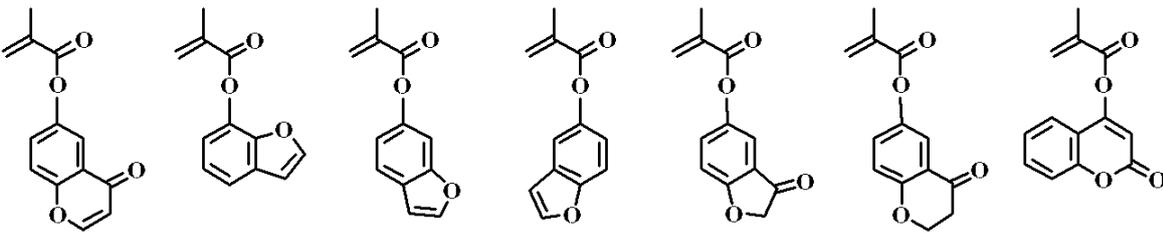
20

【 0 0 6 7 】

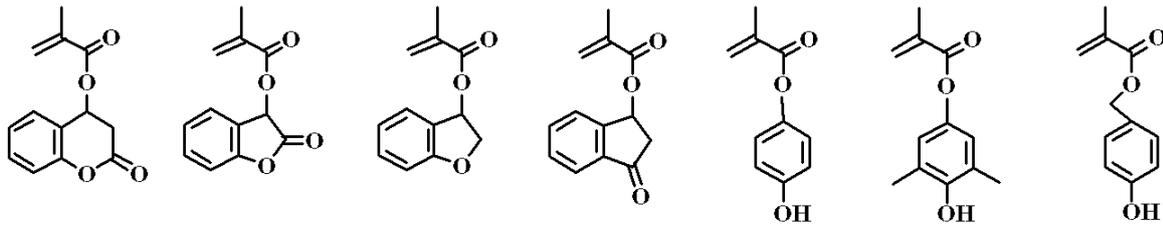
【化 4 4】



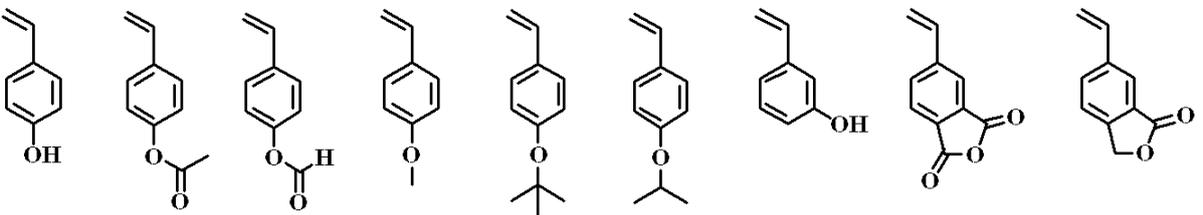
10



20



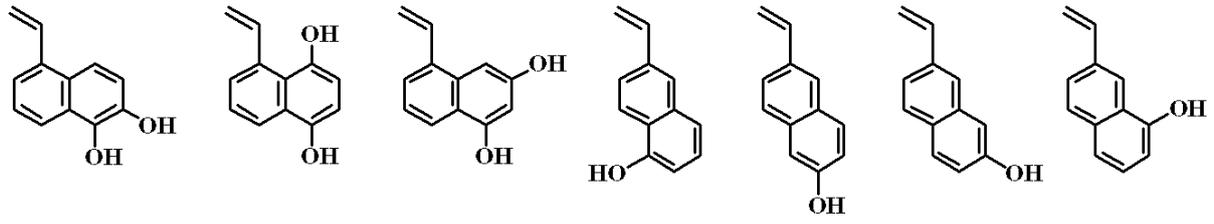
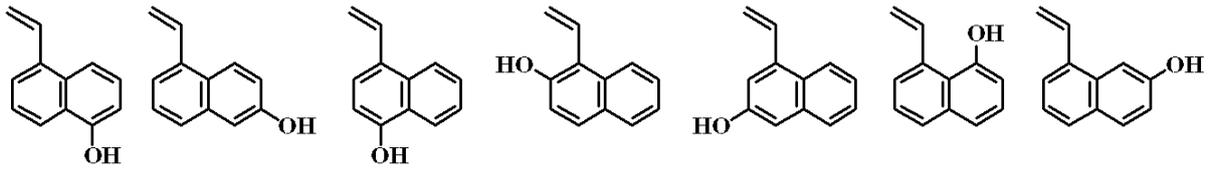
30



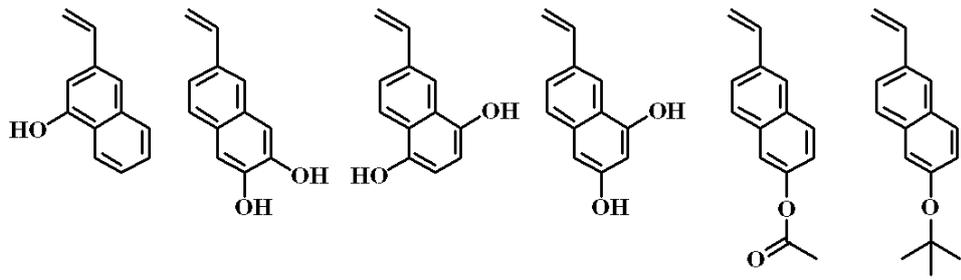
【 0 0 6 8 】

40

【化 4 5】



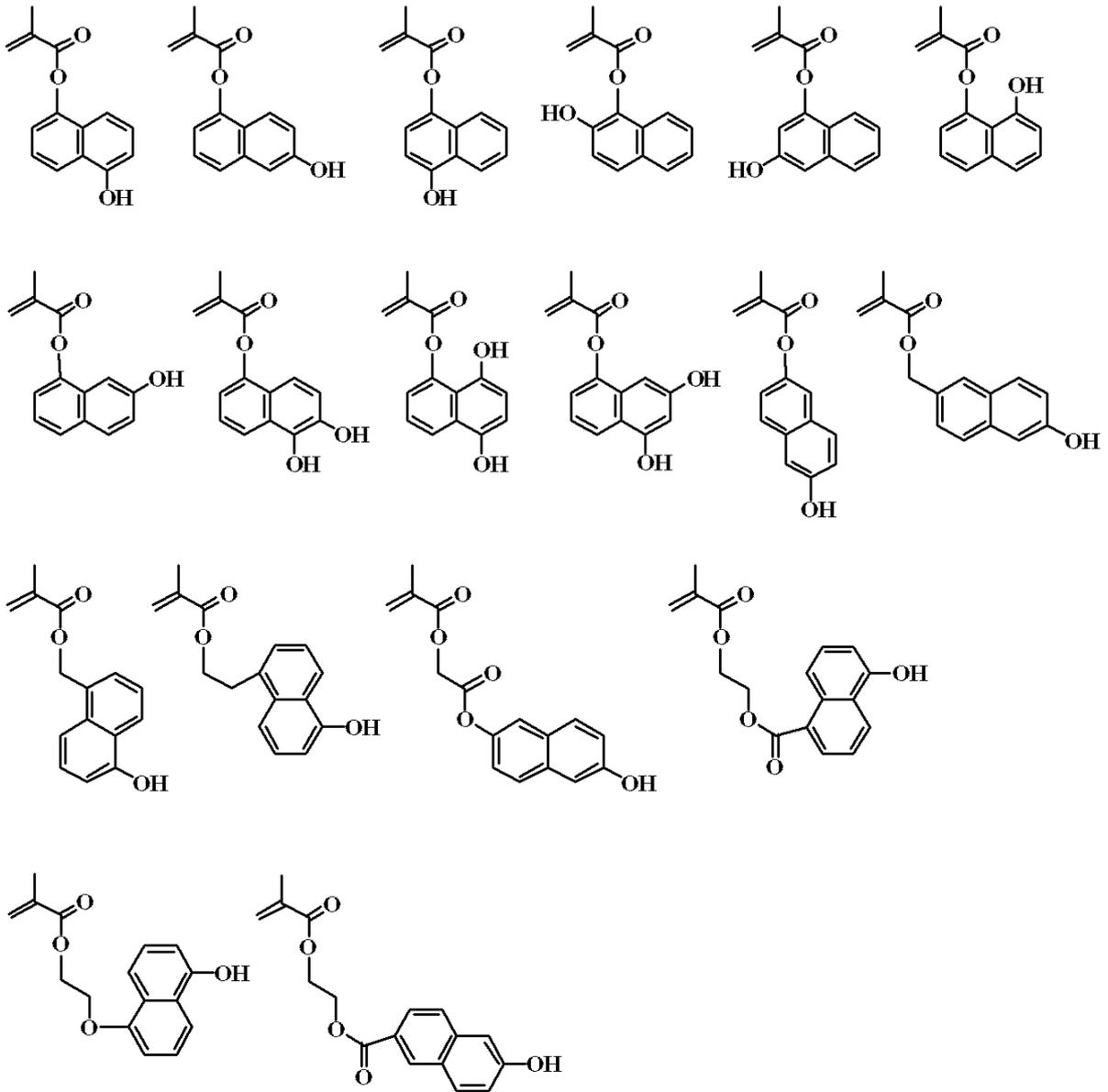
10



20

【 0 0 6 9 】

【化 4 6】



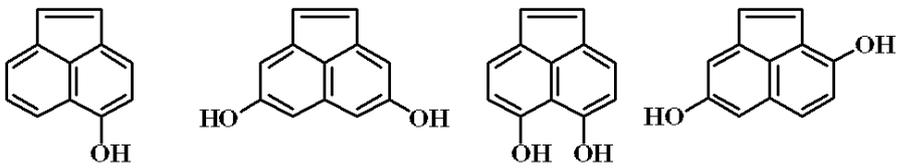
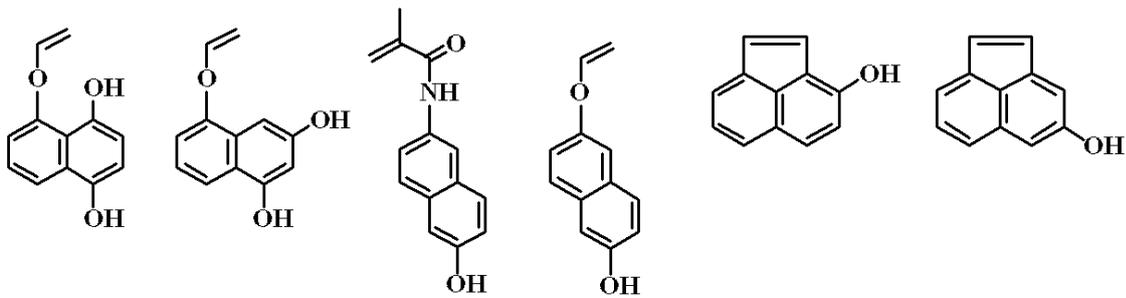
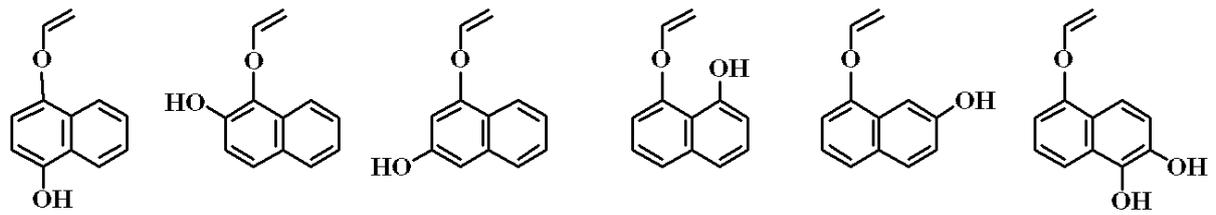
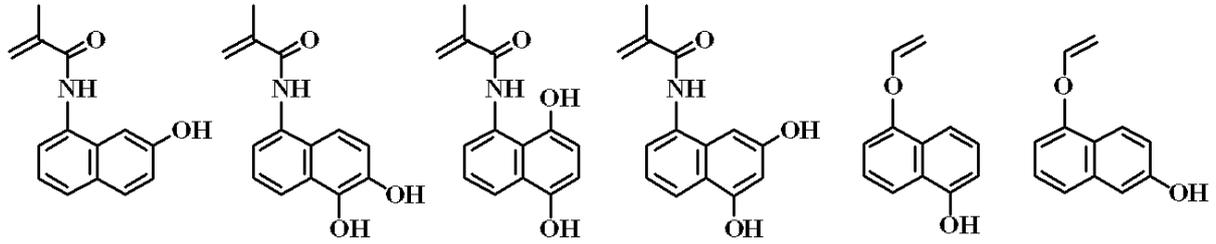
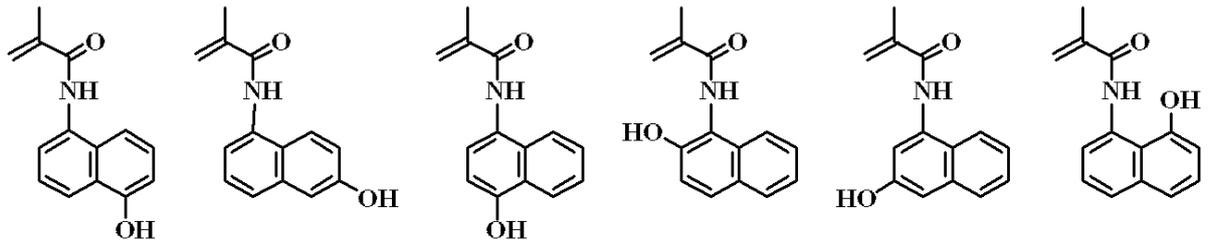
【 0 0 7 0 】

10

20

30

【化 4 7】



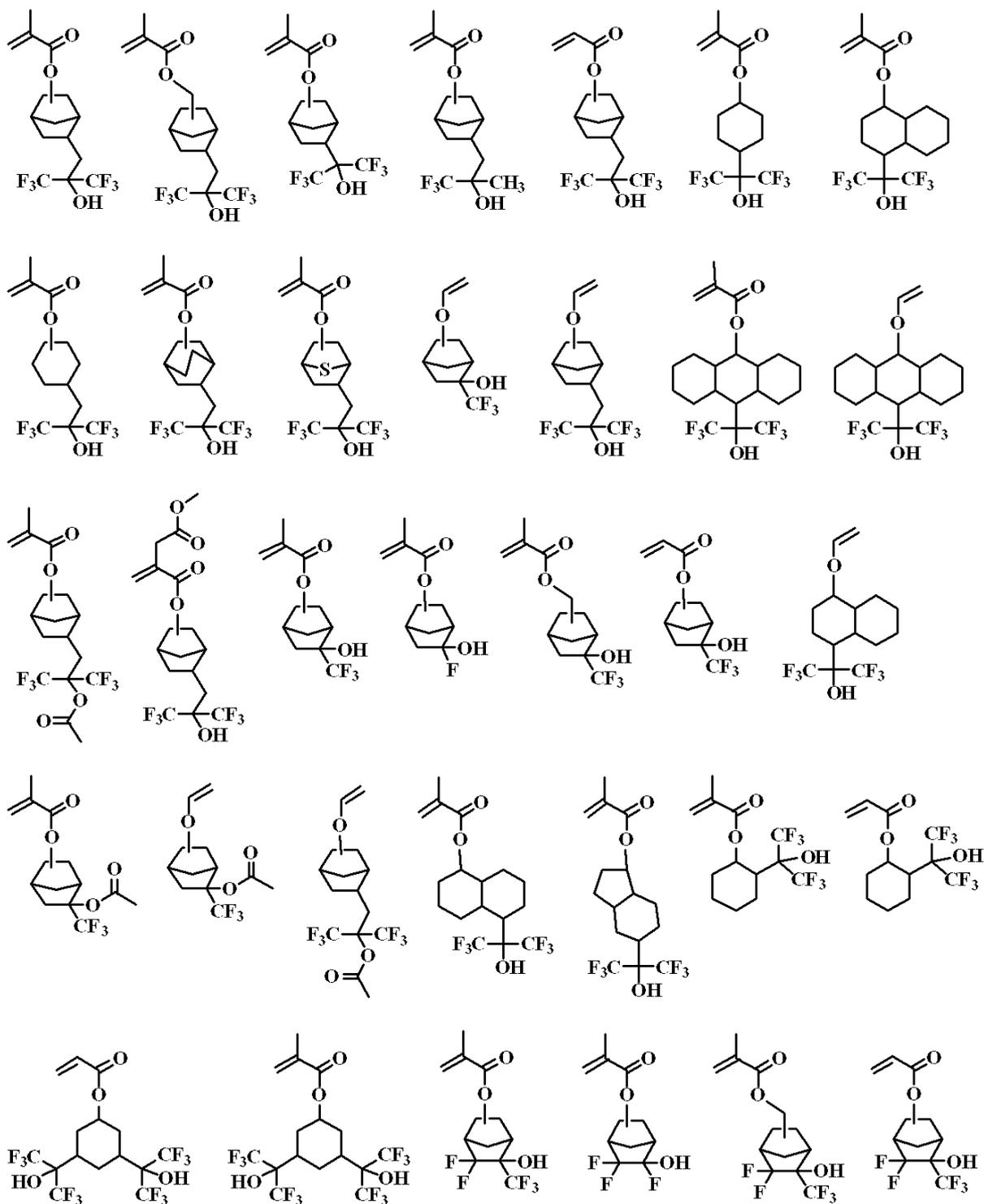
【 0 0 7 1 】

10

20

30

【化 4 8】



【 0 0 7 2】

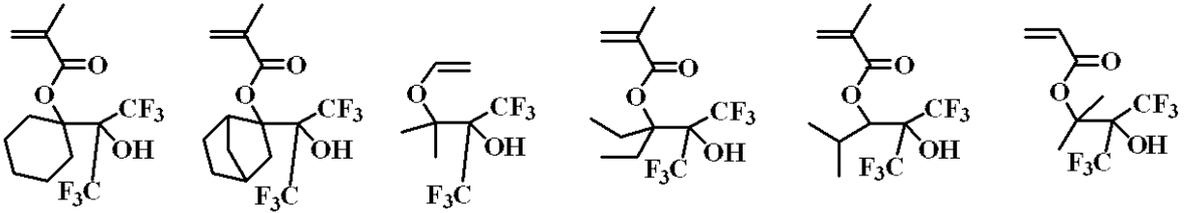
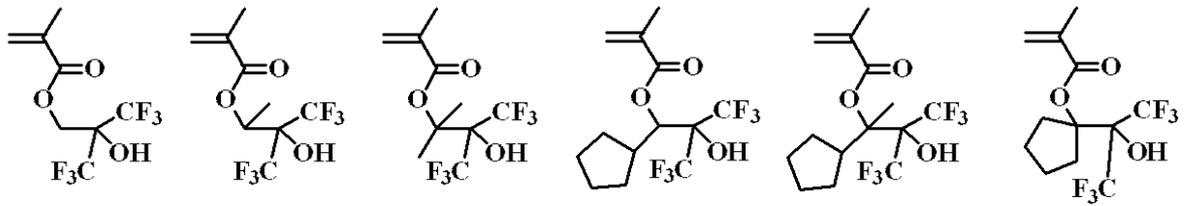
10

20

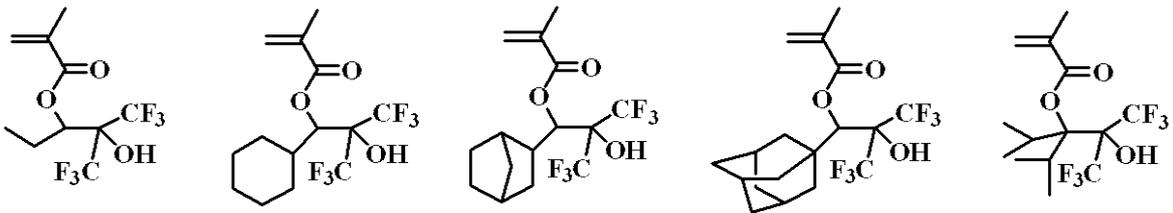
30

40

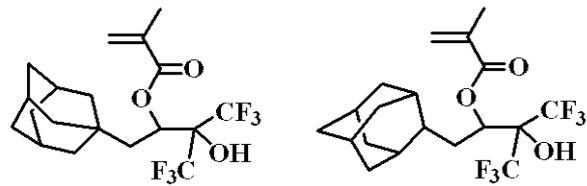
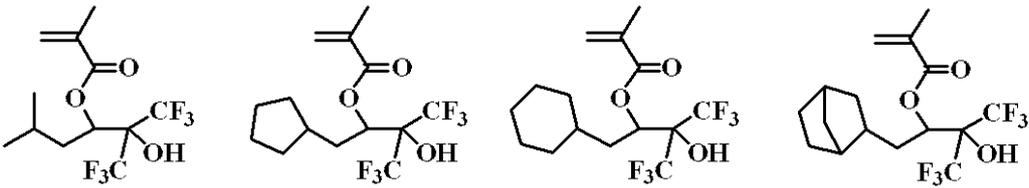
## 【化 4 9】



10



20

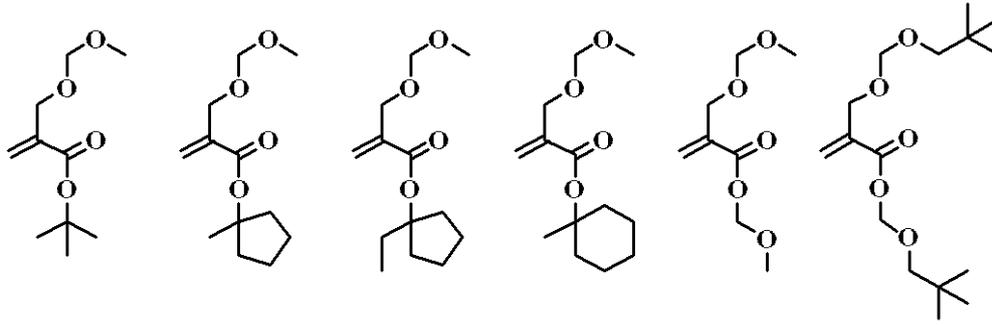


30

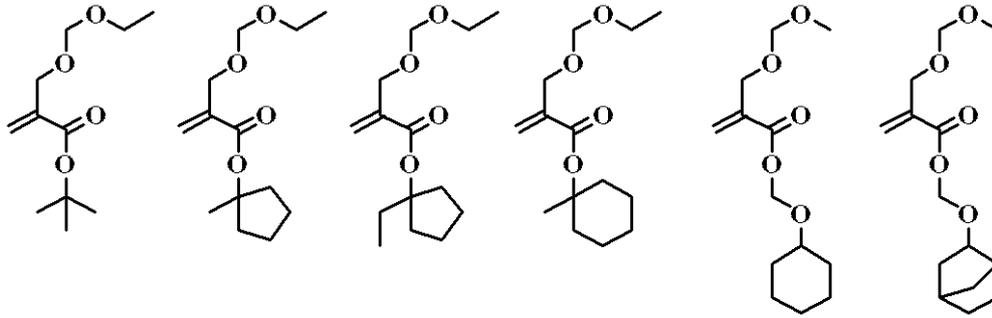
## 【 0 0 7 3 】



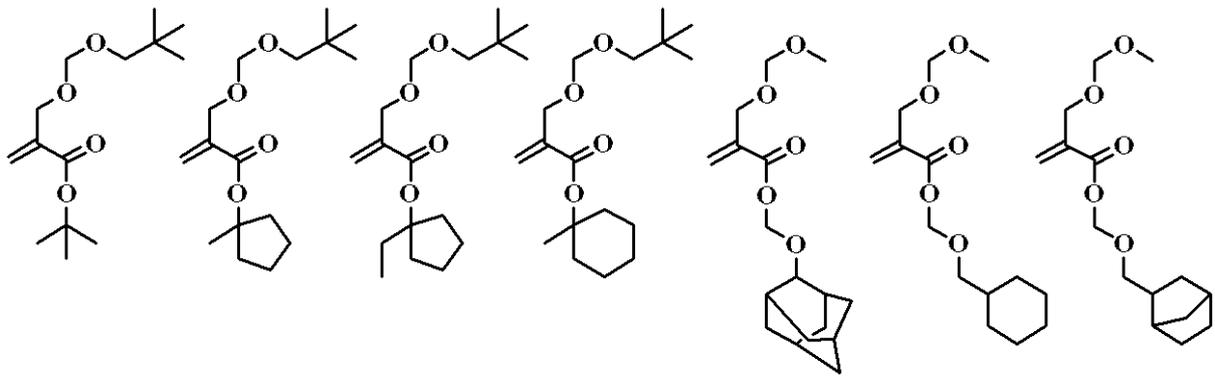
【化 5 1】



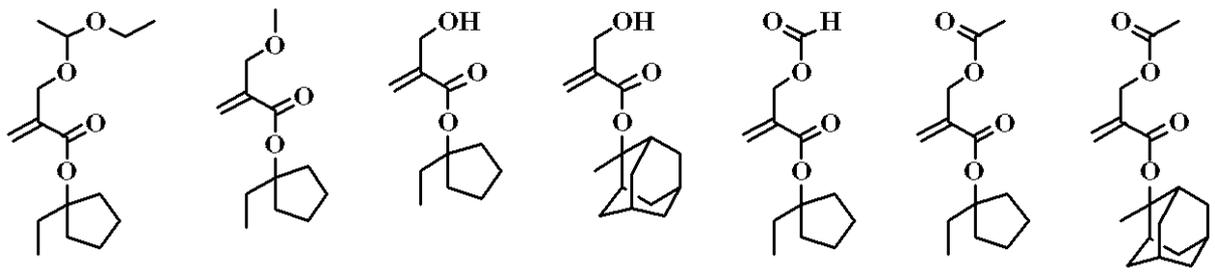
10



20



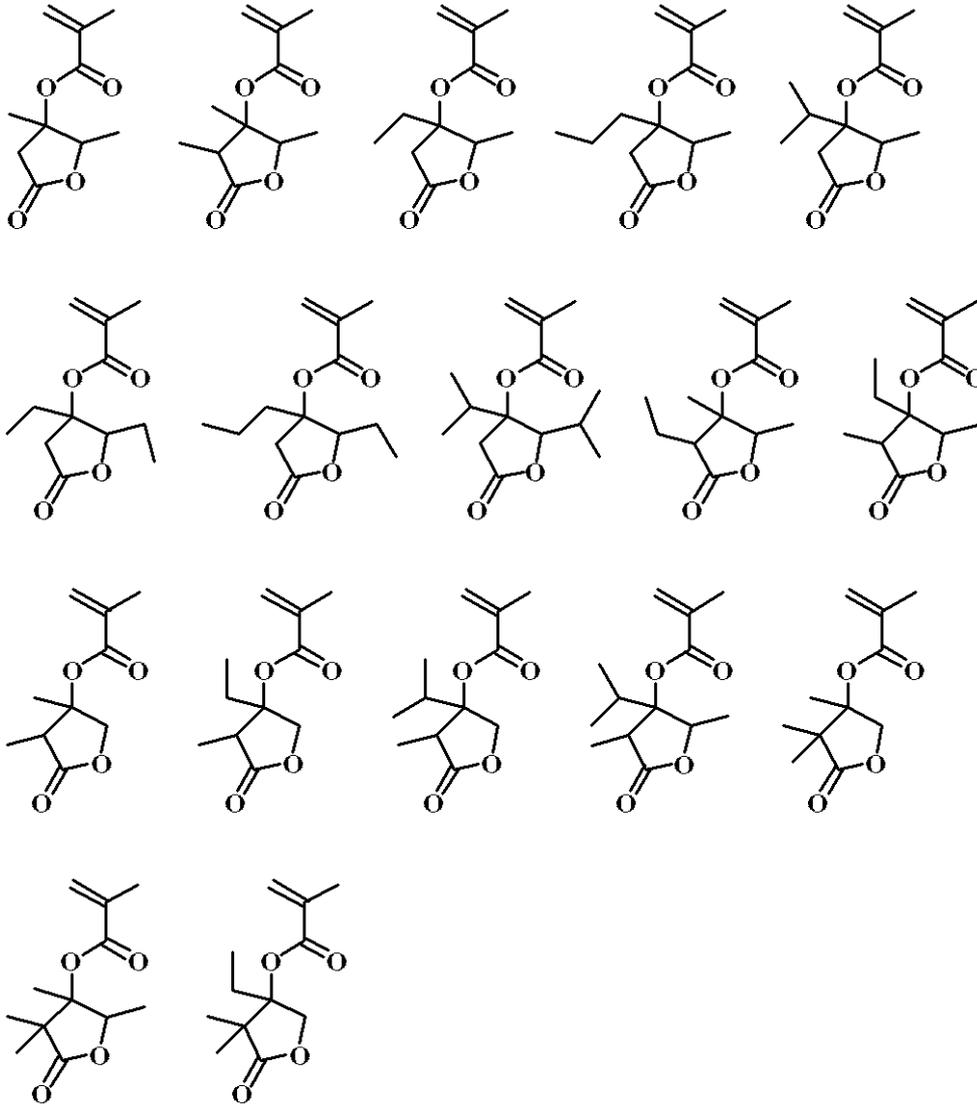
30



40

【 0 0 7 5 】

## 【化52】



10

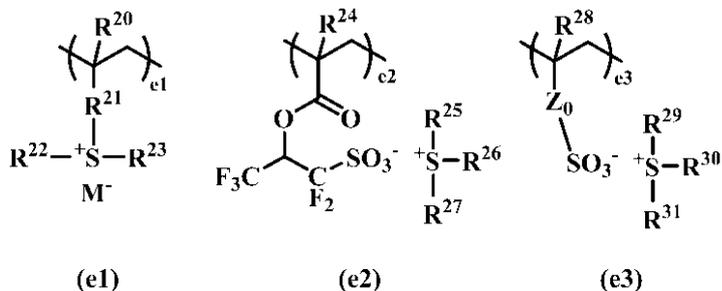
20

30

## 【0076】

更に、下記一般式で示されるスルホニウム塩 (e1) ~ (e3) のいずれかを共重合することもできる。

## 【化53】



40

(式中、 $R^{20}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{28}$ は水素原子又はメチル基、 $R^{21}$ は単結合、フェニレン基、 $-O-R^{33}-$ 、又は $-C(=O)-Y-R^{33}-$ である。Yは酸素原子又はNH、 $R^{33}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基( $-CO-$ )、エステル基( $-COO-$ )、エーテル基( $-O-$ )又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。 $Z_0$ は単結合、メチレン基、エチレン基、フ

50

エニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{32}-$ 、又は $-C(=O)-Z_1-R^{32}$ である。 $Z_1$ は酸素原子又はNH、 $R^{32}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 $M^+$ は非求核性対向イオンを表す。)

## 【0077】

上記繰り返し単位以外には、特開2008-281980号公報に記載の非脱離性炭化水素基を有する繰り返し単位fを挙げることができる。特開2008-281980号公報に記載されていない非脱離性炭化水素基としてはインデン類、アセナフチレン類、ノルボルナジエン類を重合体として挙げることができる。非脱離性炭化水素を有する繰り返し単位を共重合することによって、有機溶剤現像液への溶解性を向上させることができる。

10

## 【0078】

レジスト材料の上記繰り返し単位a、b、c、d、e1、e2、e3、fにおいて、繰り返し単位の比率は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ 、 $0 < d < 0.9$ 、 $0 < e1 < 0.4$ 、 $0 < e2 < 0.4$ 、 $0 < e3 < 0.4$ 、 $0 < e1 + e2 + e3 < 0.4$ 、 $0 < f < 0.6$ 、好ましくは $0.1 < a < 0.9$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < b + c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.9$ 、 $0 < e1 < 0.3$ 、 $0 < e2 < 0.3$ 、 $0 < e3 < 0.3$ 、 $0 < e1 + e2 + e3 < 0.3$ 、 $0 < f < 0.5$ の範囲である。

なお、 $a + b + c + d + e1 + e2 + e3 + f = 1$ である。

## 【0079】

20

ここで、例えば $a + b = 1$ とは、繰り返し単位a、bを含む高分子化合物において、繰り返し単位a、bの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a + b < 1$ とは、繰り返し単位a、bの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満でa、b以外に他の繰り返し単位c等を有していることを示す。

## 【0080】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジストのベース樹脂となる高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000、特に2,000~30,000であることが好ましい。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料現像後の熱架橋における架橋効率が低下するものとなり、大きすぎると有機溶剤現像液への溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなる可能性がある。

30

## 【0081】

更に、本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料のベース樹脂となる高分子化合物においては、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やすいことから、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。

## 【0082】

40

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる2つ以上のポリマーをブレンドすることも可能である。

## 【0083】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては繰り返し単位a~fを得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え加熱重合を行う方法があり、これにより高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、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

50

示でき、好ましくは50～80 に加熱して重合できる。反応時間としては2～100時間、好ましくは5～20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、酸不安定基を酸触媒によって一旦脱離し、その後、保護化あるいは部分保護化してもよい。

**【0084】**

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、有機溶剤、高エネルギー線に感応して酸を発生する化合物（酸発生剤）、必要に応じて溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤、その他の成分を含有することができる。繰り返し単位e1～e3で示される酸発生剤の繰り返し単位として有しているポリマーをベースとしている場合は、必ずしも酸発生剤を添加する必要はない。

10

**【0085】**

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料に使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤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メチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、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、ピルピン酸エチル、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

20

**【0086】**

なお、有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100質量部に対し、200～3,000質量部、特に400～2,000質量部とすることが好ましい。

30

**【0087】**

本発明のパターン形成方法に用いるレジスト材料には、本発明のパターン形成方法に用いる化学増幅型レジスト材料を機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

40

酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]～[0142]に記載されている。

**【0088】**

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは0.5～40質量部である。0.1質量部より少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質量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。なお、上記式(e1)～(e3)に示されるように酸発生剤の繰り返し単位を有するベースポリマーを用いた場合は添加型の酸発生剤は必ずしも必須の成分ではない。

**【0089】**

50

本発明のパターン形成方法に用いるレジスト材料には、クエンチャーとしてアミン類などの塩基性化合物を添加することもできる。

塩基性化合物としては、酸発生剤から発生した酸をトラップし、酸の拡散を制御してコントラストを向上させる効果があり、特開2008-111103号公報の段落[0146]~[0164]に記載の1級、2級、3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカルバメート基を有する化合物を挙げることができる。

また、特開2008-158339号公報に記載されている位がフッ素化されていないスルホン酸、及び特許第3991462号公報に記載のカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩をクエンチャーとして併用することもできる。位がフッ素化されていないスルホン酸及びカルボン酸のオニウム塩系のクエンチャーは塩基性がないが、位がフッ素化された超強酸と塩交換することによって位がフッ素化されたスルホン酸を中和することによってクエンチャーとして働く。

【0090】

なお、クエンチャーの配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0.001~15質量部、特に0.01~10質量部が好適である。配合量が0.001質量部より少ないと配合効果が少なく、15質量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0091】

特開2008-239918号公報に記載のポリマー型のクエンチャーを添加することもできる。このものは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型のクエンチャーは、ネガレジストの場合の頭張りやブリッジを低減させる効果がある。

【0092】

スピコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるための高分子化合物を添加することもできる。この添加剤はトップコートを用いない液浸リソグラフィーに用いることができる。このような添加剤は特定構造の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有し、特開2007-297590号公報、特開2008-111103号公報に例示されている。レジスト材料に添加される撥水性向上剤は、現像液の有機溶剤に溶解する必要がある。前述の特定の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性の添加剤として、アミノ基やアミン塩を繰り返し単位として共重合した高分子化合物は、PEB中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。撥水性向上剤の添加量は、レジスト材料のベース樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.5~10質量部である。

【0093】

本発明のパターン形成に用いられるレジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料には、更に、塗布性を向上させる等のための界面活性剤を加えることができる。

界面活性剤は特開2008-111103号公報の段落[0165]~[0166]、溶解制御剤は特開2008-122932号公報の段落[0155]~[0178]、アセチレンアルコール類は特開2008-122932号公報の段落[0179]~[0182]に記載のものを用いることができる。

【0094】

本発明のパターン形成方法に用いられる化学増幅型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100質量部に対して2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

【0095】

本発明においては、上記レジスト材料を用いて形成されたネガパターン上に、反転膜溶液として珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる1以上の元素を含有する溶液を塗布し、プリベーク、ドライエッチングを行う。この場合、画像反

10

20

30

40

50

転に用いる珪素を含有する溶液としては、特開2007-65161号公報中の段落[0052]～[0062]、特開2007-163846号公報中の段落[0059]～[0079]に記載の珪素含有モノマーの加水分解縮合で得たポリマーを含有するものが好ましい。3官能のシラン化合物の縮合形態としてはラダー状のシルセスキオキサン、籠型のPOSSを挙げることができる。シルセスキオキサンの方が溶剤溶解性に優れるが埋め込み特性がやや劣り、POSSの方が埋め込み特性に優れるが溶剤溶解性が低い。2官能のシランを共縮合させることは埋め込み特性の向上に効果的である。しかしながら、全てが2官能のシラン縮合物の直鎖状のシロキサンはオイルであり、イメージ反転時のドライエッチング中にパターンが変形してしまうという問題がある。2官能と3官能のシラン化合物を組み合わせることで埋め込み特性とエッチング耐性を両立させることができる。

10

**【0096】**

チタン含有の溶液としては、特開2007-163846号公報中の段落[0080]に記載のチタンアルコキシド、チタンのハロゲン化物、チタンアミンート等の加水分解縮合、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムとしては、前記チタン含有モノマーをジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムに置き換えたモノマーの加水分解縮合体を含有するものが好ましい。特開平11-258813号公報にもチタンの縮合方法が記載されており、同様の方法を用いることができる。

**【0097】**

更には特表2006-508377号公報に記載の珪素、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム含有ポリマーのジケトン類の錯体を挙げることでもでき、ジケトン錯体は特開平11-258813号公報に記載されるようにチタンの縮合物に適用させることもできる。

20

**【0098】**

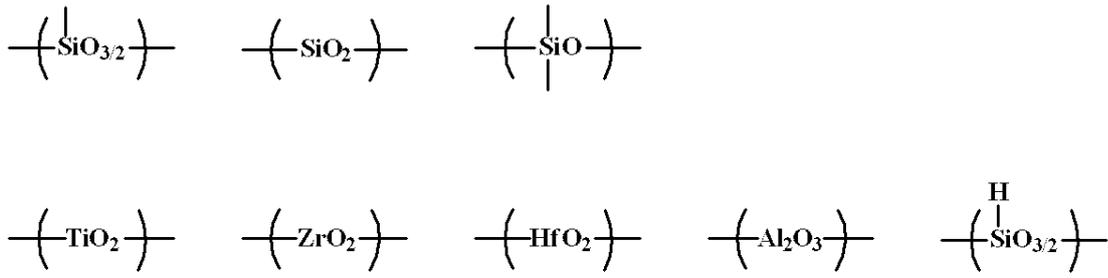
また、画像反転に用いる珪素を含有する溶液としては、特開2002-348332号、同2004-352743号公報に記載のビニルシラン化合物の共重合品、特開2005-221714号公報中の段落[0066]～[0086]に記載の珪素含有基ペンダントの(メタ)アクリレートを含有することもできる。

より具体的には、下記繰り返し単位を有する反転用ポリマーを含む溶液が好ましい。

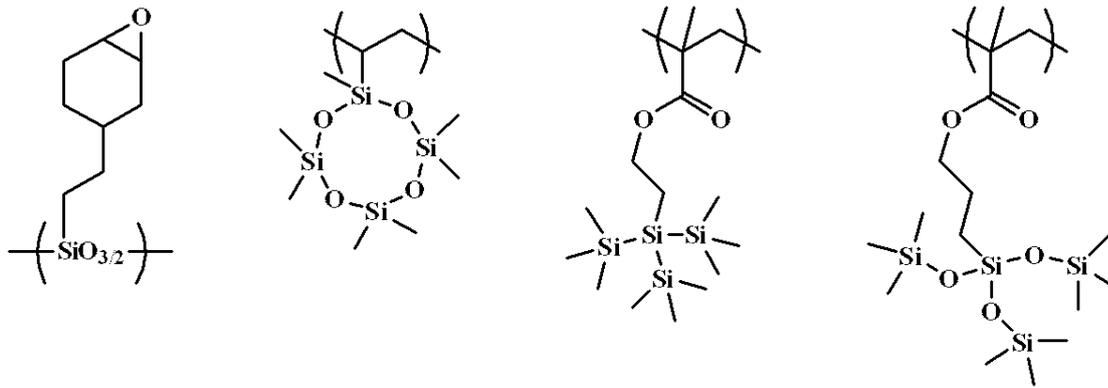
**【0099】**

30

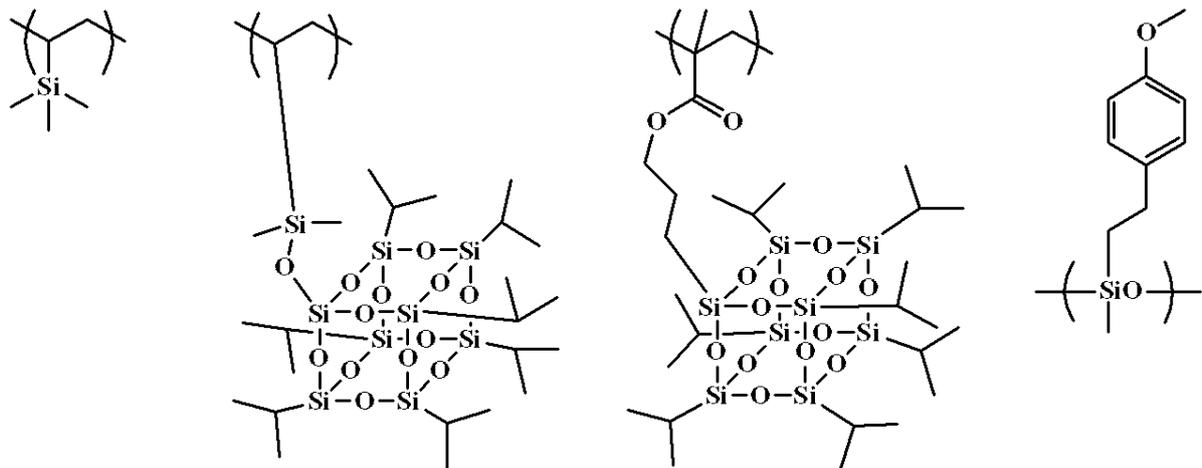
【化54】



10



20



30

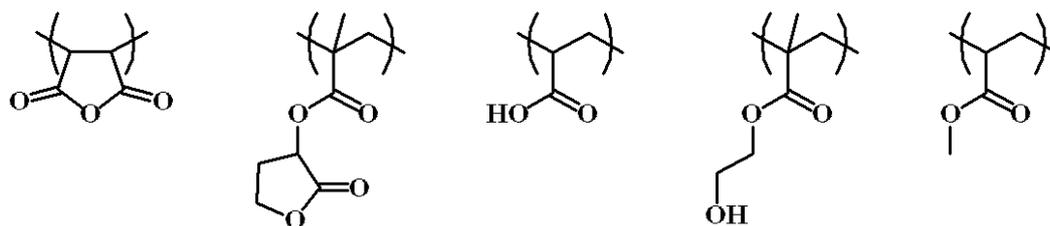
【0100】

この場合、上記繰り返し単位は、ポリマー中、10～100モル%、特に50～100モル%の含有割合とすることが好ましい。また、反転用ポリマーには、下記繰り返し単位を含有してもよい。

40

【0101】

【化55】



【0102】

50

また、上記反転用ポリマーのGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、1,000~2,000,000、特に1,500~100,000であることが好ましく、分散度(Mw/Mn)は1.0~6.0、特に1.2~5.0であることが好ましい。

【0103】

画像反転に用いる珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムを合計した膜内の含有率としては、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムを合計した膜内の含有率が低いとドライエッチング耐性不足で画像反転ができない場合がある。

【0104】

また、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム含有の反転膜溶液に含有される溶剤としては、高温ベーク後のフォトレジストパターン(架橋ネガレジストパターン30b)を溶解しないものが好ましい。フォトレジストパターンを溶解させない溶剤とは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ヘプタノン、  
-ブチロラクトンが好ましい。

【0105】

この場合、上記第1ネガパターンの加熱後の膜に30秒間、上記溶剤に触れた時の膜減りが10nm以下、より好ましくは5nm以下、更には2nm以下であることが好ましい。ここで、上記第1ネガパターンの加熱は後述する通りである。第1レジスト材料のベース樹脂として、上記7-オキサノルボルナン環を有する繰り返し単位を含むことで、かかる膜減りを達成し得る。

なお、上記の溶剤に加えて20質量%以下の割合で水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のプロトン性溶剤を添加することもできる。

【0106】

反転膜材料として、特開2007-199653号公報中の段落[0060]~[0085]、特開2007-304490号、同2008-39811号、同2008-39815号公報に記載の熱酸発生剤を加えることができる。また、特開2007-199653号公報中の段落[0056]~[0060]に記載の架橋剤を加えることもできる。酸発生剤と架橋剤の組み合わせによって反転膜形成後に架橋を行い、ドライエッチング耐性を高めることができる。

【0107】

また、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム含有の反転膜溶液に含有される溶液としては、特開2008-19423号公報中の段落[0115]に記載の酸類、特開平11-258813号公報中の段落[0021]に記載のジケトン類、ケトエステル類を添加することもできる。これによって溶液の安定性が向上する。レジスト材料に添加されるような界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加によって塗布均一性が向上し、マイクロバブルの発生を抑制し、埋め込み性能が向上する。

【0108】

低分子の珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムを含有する化合物を添加することもできる。

かかるものとしては、下記のもので挙げられ、その含有量は反射用ポリマー100質量部に対し0~50質量部が好ましい。

【0109】

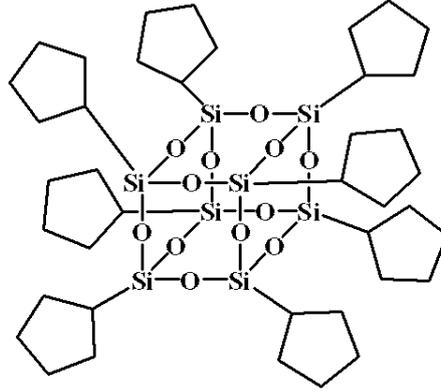
10

20

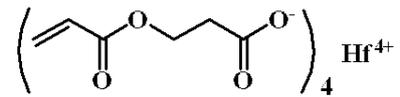
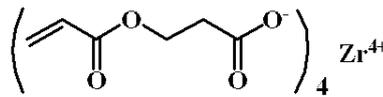
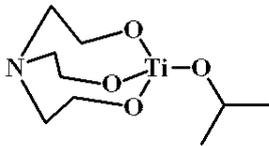
30

40

## 【化56】



10



## 【0110】

これによって埋め込み特性が向上し、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムの含有率を高めてエッチング耐性を高めることができる。低分子の珪素化合物としては、環状、鎖状のシロキサン化合物、POSS化合物、シルフェニレン化合物を挙げることができる。チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムを含有する化合物としては、前記金属とのカルボン酸塩化合物、スルホン酸塩化合物、アミン錯体、ジケトン錯体、アルコキシ化合物を挙げることができる。

20

## 【0111】

本発明に係るパターンニング方法は、上記レジスト材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する。この場合、図1(A)に示したように、本発明においては基板10上に形成した被加工基板20に直接又は中間介在層を介してレジスト材料によるレジスト膜30を形成するが、レジスト膜の厚さとしては、10~1,000nm、特に20~500nmであることが好ましい。このレジスト膜は、露光前に加熱(プリバーク)を行うが、この条件としては60~180℃、特に70~150℃で10~300秒間、特に15~200秒間行うことが好ましい。

30

なお、基板10としては、シリコン基板が一般的に用いられる。被加工基板20としては、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、SiOC、p-Si、*n*-Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が挙げられる。中間介在層としては、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、p-Si等のハードマスク、カーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜、有機反射防止膜等が挙げられる。この中でも、被加工基板のSiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、SiOC、p-Si、*n*-Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜の上にカーボン膜、その上に有機反射防止膜の膜構成が好ましい。カーボン膜としては、CVDで作製するアモルファスカーボン膜や、スピコートで作製するカーボン膜を挙げることができる。アモルファスカーボン膜の方がエッチング耐性に優れるが、スピオンカーボン膜の方がコート後の平坦性に優れ、スピコートで塗布可能なので高価なCVD装置が不必要で、プロセスコストが安いメリットがある。

40

## 【0112】

次いで、図1(B)に示すように露光を行う。ここで、露光は波長140~250nmの高エネルギー線、その中でもArFエキシマレーザーによる193nmの露光が最も好ましく用いられる。露光は大気中や窒素気流中のドライ雰囲気でもよいし、水中の液浸露

50

光であってもよい。A r F 液浸リソグラフィーにおいては液浸溶媒として純水、又はアルカン等の屈折率が1以上で露光波長に高透明の液体が用いられる。液浸リソグラフィーでは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に、純水やその他の液体を挿入する。これによってNAが1.0以上のレンズ設計が可能となり、より微細なパターン形成が可能になる。液浸リソグラフィーはA r F リソグラフィーを45nmノードまで延命させるための重要な技術である。液浸露光の場合は、レジスト膜上に残った水滴残りを除去するための露光後の純水リンス(ポストソーク)を行ってもよいし、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために、プリベーク後のレジスト膜上に保護膜を形成させてもよい。

#### 【0113】

なお、保護膜形成用材料にアミン化合物を配合することが好ましい。アミン化合物としては、上記塩基性化合物として詳述したものの中から選定することができる。アミン化合物の配合量は、保護膜用のベース樹脂100質量部に対して0.01~10質量部、特に0.02~8質量部が好ましい。フォトレジスト膜形成後に、純水リンス(ポストソーク)を行うことによって膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス(ポストソーク)を行ってもよい。アミン含有の保護膜を適用させることによって、ネガレジスト膜の頭張りを防止することができる。

#### 【0114】

露光における露光量は1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60~150、1~5分間、好ましくは80~120、1~3分間ポストエクスポージャーアベーク(PEB)する。

#### 【0115】

更に、有機溶剤の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより、基板上に目的のネガレジストパターン30aが形成される(図1(C)参照)。

#### 【0116】

現像液に用いる有機溶剤としては、2-オクタノン、2-ノナン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチルから選ばれる1種以上である。現像の終了時にはリンスを行うことができる。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3~10のアルコール、炭素数8~12のエーテル化合物、炭素数6~12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

#### 【0117】

具体的に、炭素数6~12のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどが挙げられる。炭素数6~12のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられ、炭素数6~12のアルキンとしては、ヘキシソ、ヘプチン、オクチンなどが挙げられ、炭素数3~10のアルコール

10

20

30

40

50

としては、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、tert - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロヘキサノール、1 - オクタノールなどが挙げられる。

10

炭素数 8 ~ 12 のエーテル化合物としては、ジ - n - ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテルから選ばれる 1 種以上の溶剤が挙げられる。

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。リンス液をかけた後はスピンドライとベークによって乾燥を行う。リンスは必ずしも必要ではなく、現像液のスピンドライによって乾燥を行い、リンスを省略することもできる。

#### 【0118】

20

次いで、上記パターン中の高分子化合物（ベース樹脂）の該高分子化合物を架橋し、架橋ネガレジストパターン 30b を形成する（図 1（D）参照）。この場合、加熱による架橋が必要である。ベーク温度としては 130 ~ 300、好ましくは 140 ~ 250、時間は 3 ~ 500 秒、好ましくは 5 ~ 300 秒である。

#### 【0119】

次に、図 2（E）に示したように、架橋ネガレジストパターン 30b を覆って珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる 1 以上の元素を含有する溶液を塗布する。この場合、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる 1 以上の元素を含有した反転膜 40 の厚さは任意に選択することができるが、レジスト膜よりも薄い膜厚の方がエッチングバック量が少なく済む。珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる 1 以上の元素を含有する溶液塗布後に溶剤を乾燥させるためのベークを行う。ベーク温度は 50 ~ 250 の温度範囲で、3 ~ 300 秒の範囲の時間で行う。溶剤を蒸発させるだけならば 150 以下のベーク温度で十分であるが、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムから選ばれる 1 以上の元素を含有する膜を架橋させて緻密にさせ、ドライエッチング耐性を高めることができる。

30

#### 【0120】

次いで、図 2（F）に示したように、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム膜の表面をエッチバックによって削り、ネガパターンをポジパターンに変換する画像反転を行う（図 2（G））。エッチバックは、フルオロカーボン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスによるドライエッチングによって架橋ネガレジストパターン 30b が表面に現れるまで行う。エッチングバックをドライエッチングで行うこともできるが CMP で機械的に削ることも可能である。

40

#### 【0121】

次に、酸素ガス、水素ガス、アンモニアガス等のエッチングで下層のカーボン膜のエッチングを行い、カーボン膜をマスクにして被加工基板のエッチングを行うことによってイメージ反転する（図 2（H）参照）。

#### 【0122】

ネガ現像によって図 3 に示すようなホールパターンを形成し、本発明の画像反転によって図 4 に示すようなドットパターンを形成することができる。オーバー露光でサイズの小

50

さいホールパターンを形成し、これを反転させるとサイズの小さい高アスペクト比なドットパターンを形成することができる。ポジレジストのアルカリ現像によってドットパターンを形成することによってもオーバー露光でサイズの小さいドットパターンを形成することが考えられるが、現像中のリンスのスピンドライの応力によってドットパターンが倒れてしまう。パターン倒れが生じないホールパターンを現像によって形成し、これをドライエッチングによって反転させてドットパターンに反転させるとパターン倒れが生じないというのが本発明の骨子である。ネガ現像でトレンチパターンを形成する場合は、画像反転によってラインパターンを形成することができる。

ホールパターン形成のための露光機の照明としては、特開 2 0 1 0 - 1 8 6 0 6 0 号公報に記載されている方法を用いることができる。

10

【実施例】

【0123】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例等に制限されるものではない。なお、重量平均分子量 (Mw) はGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量を示す。

【0124】

レジスト材料の調製

下記高分子化合物 (レジストポリマー) を用いて、下記表 1 に示す組成で溶解させた溶液を 0.2 μm サイズのフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

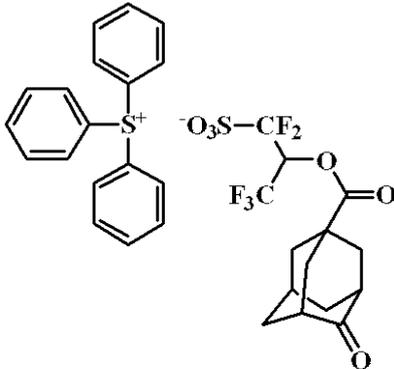
表中の各組成は次の通りである。

20

【0125】

酸発生剤: PAG 1 (下記構造式参照)

【化57】



PAG 1

30

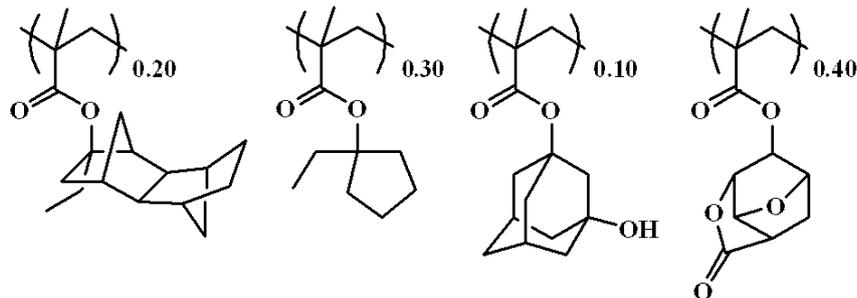
【0126】

レジストポリマー 1

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.76

【化58】



レジストポリマー 1

40

【0127】

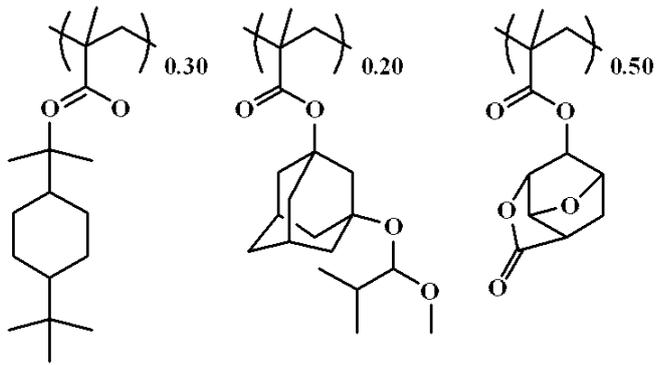
レジストポリマー 2

分子量 (Mw) = 7,300

50

分散度 (Mw / Mn) = 1.67

【化59】



レジストポリマー2

10

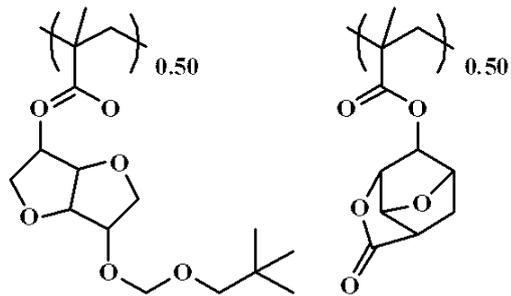
【0128】

レジストポリマー3

分子量 (Mw) = 7,800

分散度 (Mw / Mn) = 1.88

【化60】



レジストポリマー3

20

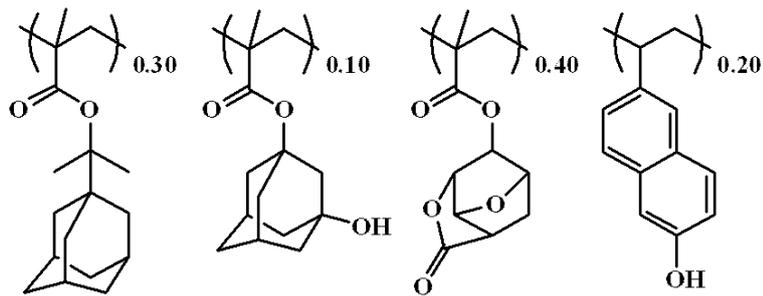
【0129】

レジストポリマー4

分子量 (Mw) = 7,200

分散度 (Mw / Mn) = 1.82

【化61】



レジストポリマー4

30

【0130】

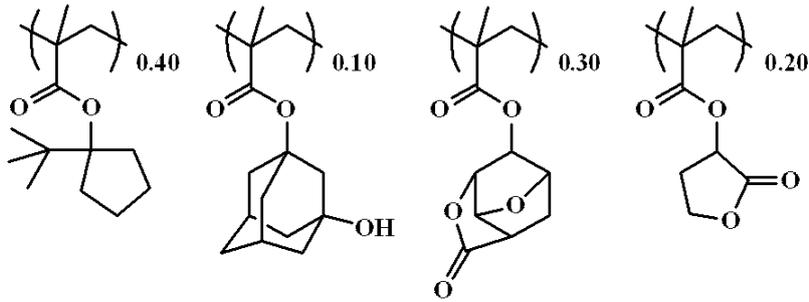
レジストポリマー5

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.78

40

【化62】



レジストポリマー5

【0131】

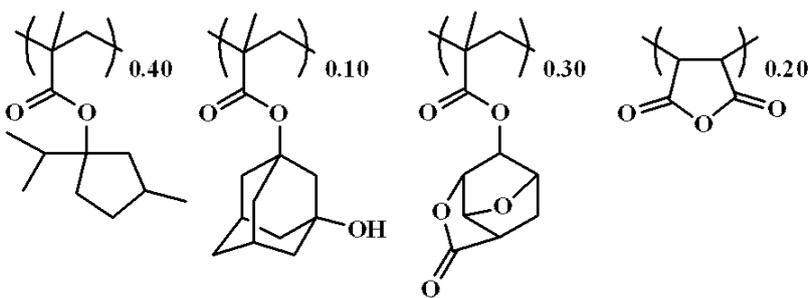
レジストポリマー6

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.88

10

【化63】



レジストポリマー6

20

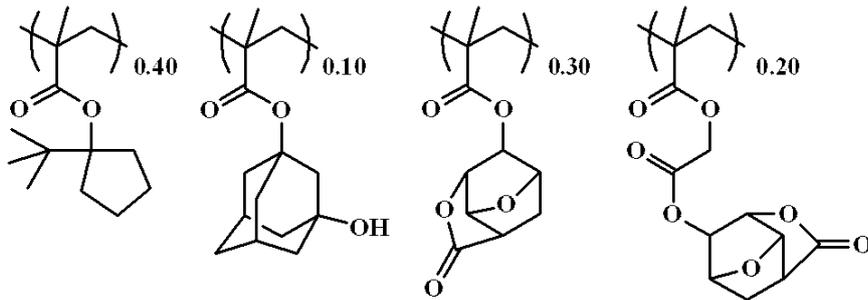
【0132】

レジストポリマー7

分子量 (Mw) = 9,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.83

【化64】



レジストポリマー7

30

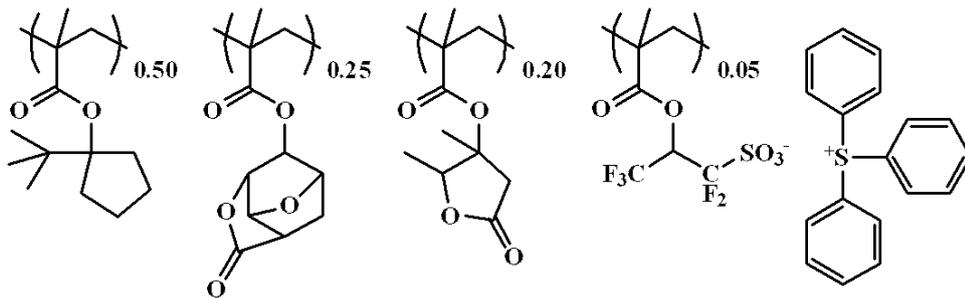
【0133】

レジストポリマー8

分子量 (Mw) = 8,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.69

【化65】



レジストポリマー8

40

【0134】

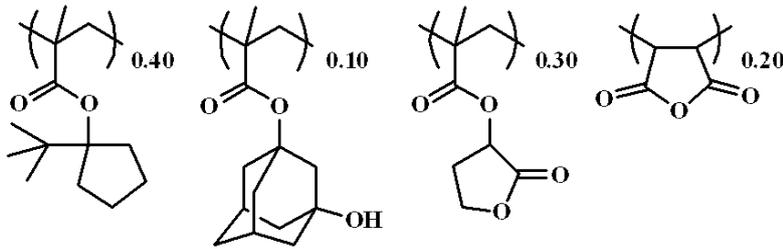
50

比較レジストポリマー 1

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.76

【化66】



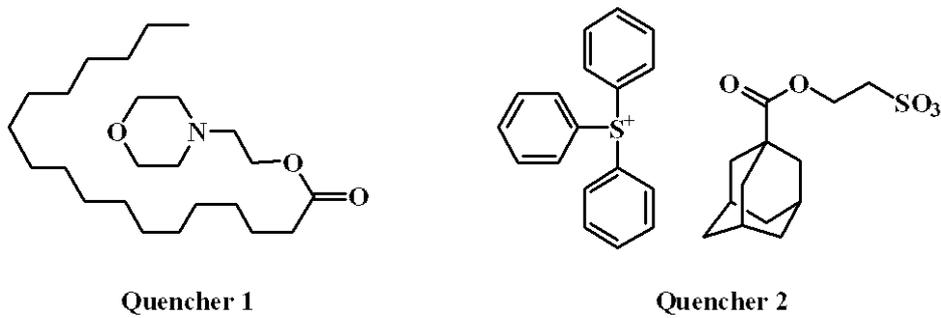
比較レジストポリマー 1

10

【0135】

塩基性化合物：Quencher 1, 2、Quencher 3 (ポリマー型クエンチャー) (下記構造式参照)

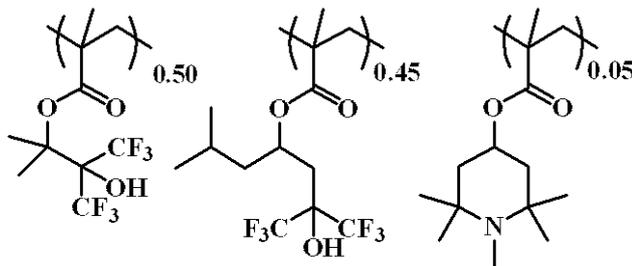
【化67】



Quencher 1

Quencher 2

20



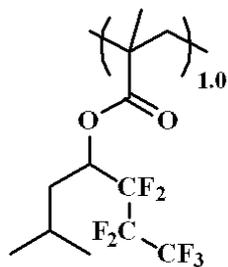
Quencher 3

30

【0136】

撥水性ポリマー 1 (下記構造式参照)

【化68】



撥水性ポリマー 1

【0137】

有機溶剤：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)

CyH (シクロヘキサノン)

50

G B L ( - ブチロラクトン )

P G E E ( プロピレングリコールモノエチルエーテル )

P G P E ( プロピレングリコールモノプロピルエーテル )

【 0 1 3 8 】

反転膜材料の調製

下記反転用ポリマーを用いて、下記表 2 に示す組成で溶解させた溶液を 0 . 2 μ m サイズのフィルターで濾過して反転膜用材料を調製した。

表中の各組成は次の通りである。

【 0 1 3 9 】

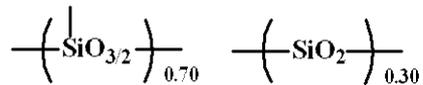
反転用ポリマー 1

分子量 ( M w ) = 3 , 3 0 0

分散度 ( M w / M n ) = 1 . 5 9

10

【 化 6 9 】



反転用ポリマー 1

【 0 1 4 0 】

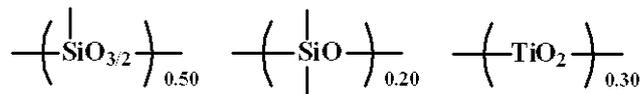
反転用ポリマー 2

分子量 ( M w ) = 4 , 3 0 0

分散度 ( M w / M n ) = 1 . 6 6

20

【 化 7 0 】



反転用ポリマー 2

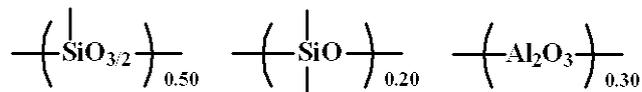
【 0 1 4 1 】

反転用ポリマー 3

分子量 ( M w ) = 4 , 9 0 0

分散度 ( M w / M n ) = 1 . 8 1

【 化 7 1 】



反転用ポリマー 3

30

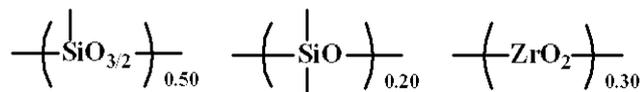
【 0 1 4 2 】

反転用ポリマー 4

分子量 ( M w ) = 5 , 1 0 0

分散度 ( M w / M n ) = 1 . 5 9

【 化 7 2 】



反転用ポリマー 4

40

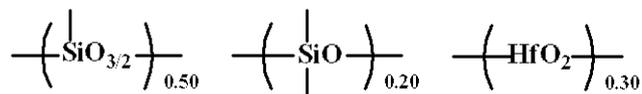
【 0 1 4 3 】

反転用ポリマー 5

分子量 ( M w ) = 4 , 1 0 0

分散度 ( M w / M n ) = 1 . 5 9

【 化 7 3 】



反転用ポリマー 5

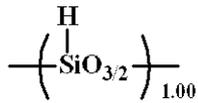
【 0 1 4 4 】

反転用ポリマー 6

50

分子量 ( Mw ) = 7 , 1 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 5 1

【化 7 4】



反転用ポリマー6

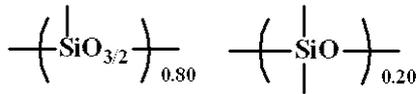
【 0 1 4 5】

反転用ポリマー7

分子量 ( Mw ) = 6 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 9 1

10

【化 7 5】



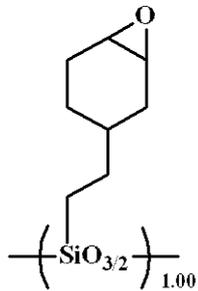
反転用ポリマー7

【 0 1 4 6】

反転用ポリマー8

分子量 ( Mw ) = 6 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 5 4

【化 7 6】



20

反転用ポリマー8

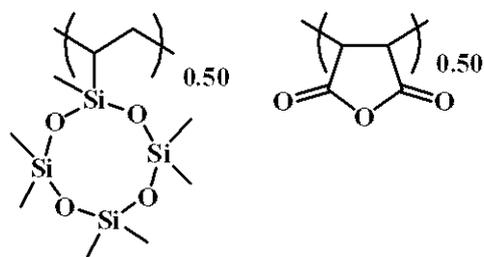
【 0 1 4 7】

反転用ポリマー9

分子量 ( Mw ) = 5 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 5 1

30

【化 7 7】



反転用ポリマー9

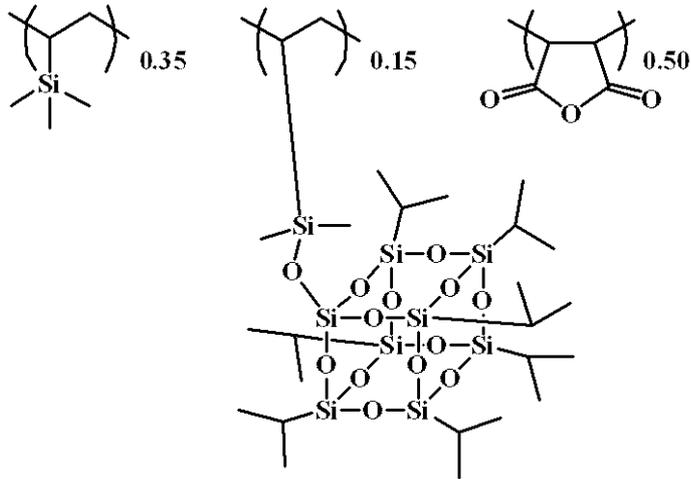
【 0 1 4 8】

反転用ポリマー10

分子量 ( Mw ) = 5 , 3 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 1 . 5 9

40

【化78】



反転用ポリマー10

10

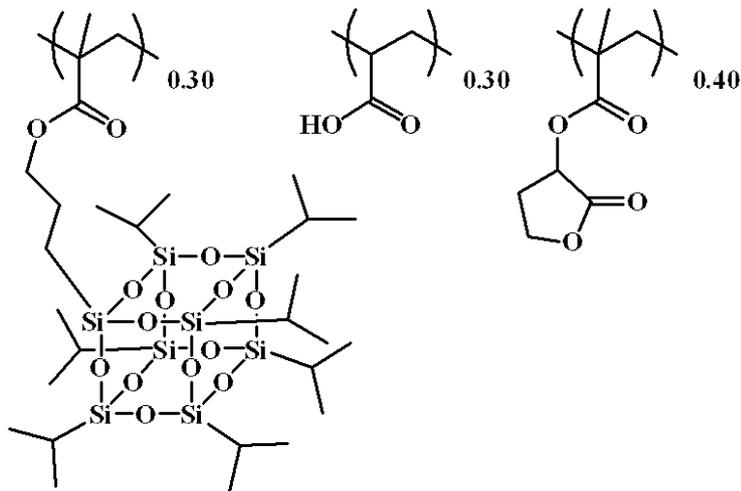
【0149】

反転用ポリマー11

分子量 (Mw) = 6,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.83

【化79】



反転用ポリマー11

20

30

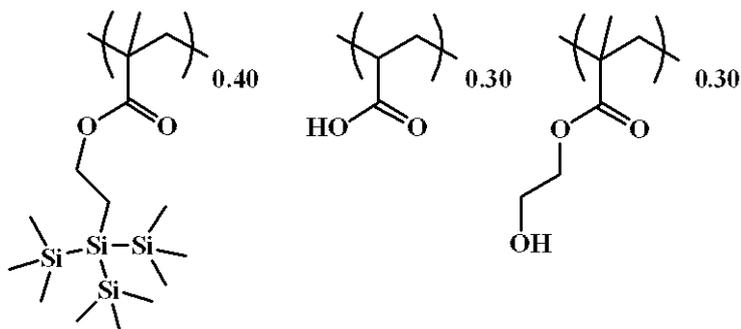
【0150】

反転用ポリマー12

分子量 (Mw) = 6,500

分散度 (Mw / Mn) = 1.88

【化80】



反転用ポリマー12

40

【0151】

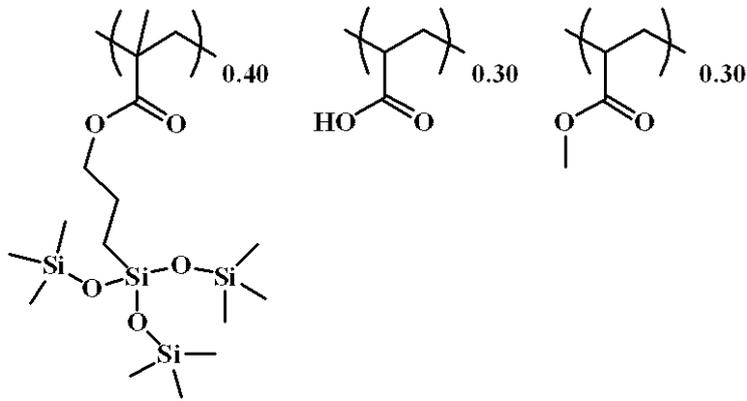
反転用ポリマー13

分子量 (Mw) = 7,500

分散度 (Mw / Mn) = 1.92

50

【化 8 1】



反転用ポリマー13

10

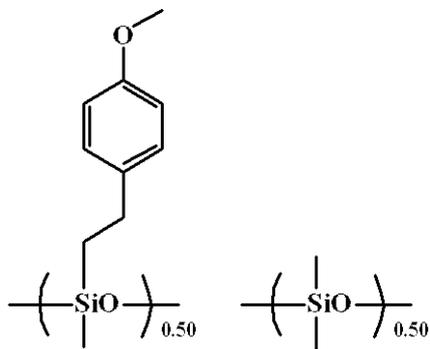
【 0 1 5 2】

反転用ポリマー14

分子量 (Mw) = 10,500

分散度 (Mw / Mn) = 2.32

【化 8 2】

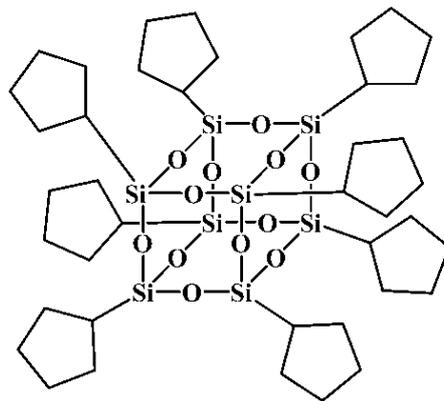


反転用ポリマー14

20

【 0 1 5 3】

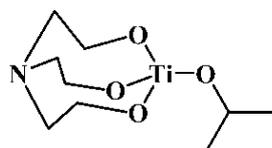
【化 8 3】



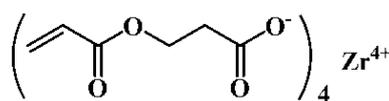
POSS 1

30

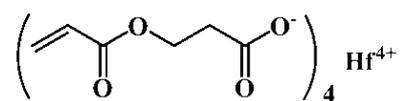
40



Titanium monomer 1



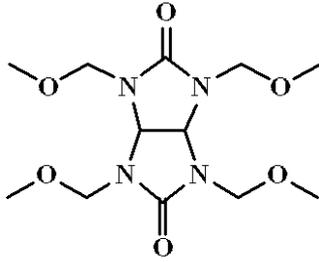
Zirconium monomer 1



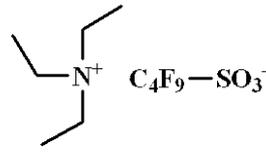
Hafnium monomer 1

【 0 1 5 4】

## 【化 8 4】



CR1



TAG1

10

## 【 0 1 5 5】

[ 実施例、比較例 ]

高温ベークによる溶剤溶解性測定

下記表 1 に示す組成で調製したレジスト材料を、シリコンウエハーに ARC - 29 A (日産化学工業 (株) 製) を 90 nm の膜厚で成膜した基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100 °C で 60 秒間ベークし、レジスト膜の厚みを 100 nm にした。ArF エキシマレーザー スキャナー ( (株) ニコン製、NSR - 305 B、NA0.68、0.85、通常照明) でウエハー全面を 30 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量で露光を行い、100 °C で 60 秒間ベークにより脱保護反応させた。その後、場合によっては表 3 記載の温度で溶剤不溶のためのベークを 60 秒間行い、表 3 記載の有機溶剤を 30 秒間ディスペンスし、スピンドライと 100 °C で 60 秒間ベークすることによって有機溶剤を乾燥させ、膜厚計で有機溶剤ディスペンス前後の膜厚を測定し、有機溶剤ディスペンスによる膜厚減少量を求めた。

20

## 【 0 1 5 6】

ArF 露光パターンニング評価

下記表 1 に示す組成で調製したレジスト材料を、シリコンウエハーに信越化学工業 (株) 製スピンオンカーボン膜 ODL - 101 (カーボンの含有量が 80 質量%) を 100 nm、その上に ARC - 29 A (日産化学工業 (株) 製) を 40 nm の膜厚で成膜した基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100 °C で 60 秒間ベークし、レジスト膜の厚みを 100 nm にした。

30

これを ArF エキシマレーザー液浸スキャナー ( (株) ニコン製、NSR - 610 C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール 35 度、Azimuthally 偏光照明、6% ハーフトーン位相シフトマスク、Y 方向のラインアンドスペースパターンのマスクと X 方向のラインアンドスペースのマスク) を用いてそれぞれが重なる場所に二重露光を行い、露光後表 4 に示される温度で 60 秒間ベーク (PEB) し、表 4 記載の現像液で 30 秒間現像し、有機溶剤現像の場合はジイソアミルエーテルでリンスし、アルカリ現像の場合は水でリンスを行い、有機溶剤現像の場合はピッチ 90 nm のネガパターンのホールパターン、アルカリ現像の場合はピッチ 90 nm のポジパターンのドットパターンを形成した。表 4 中、実施例 2 - 1 ~ 2 - 27、比較例 2 - 2、2 - 3 では、露光量を変化させた時に、開口している最小のホールパターンの寸法、比較例 2 - 1 では最小のドット

40

## 【 0 1 5 7】

ドライエッチングによる画像反転評価

有機溶剤現像によるホールパターンを作製後、実施例 2 - 1 ~ 2 - 27、比較例 2 - 2、2 - 3 では、有機溶剤に不溶化させるための 185 °C の 60 秒間ベークを行った。その上に表 2 記載の反転膜を塗布し、実施例 2 - 27 では 180 °C で 60 秒間ベークして有機溶剤を蒸発させると共に架橋を行い、それ以外は 100 °C で 60 秒間ベークして有機溶剤を蒸発させた。反転膜の平坦基板上的膜厚は、平坦膜 1 ~ 7 と 17 が 40 nm、平坦膜 8 ~ 16、18 が 60 nm である。有機溶剤現像によるホールパターンの残膜が 70 nm であり、反転膜塗布によってホールがほぼ完全に埋め込まれていることを割断したウエハー

50

のSEM観察によって確認した。平坦化膜が埋め込まれた基板を東京エレクトロン(株)製エッチング装置Teliusを用いてドライエッチングによる反転膜のエッチバック、反転膜をマスクにしてカーボン下層膜の加工を行った。結果を表4に示す。

## 【0158】

エッチング条件は下記に示す通りである。

エッチバック条件：

チャンパー圧力	10.0 Pa
RFパワー	1,500 W
CF <sub>4</sub> ガス流量	15 ml/min
O <sub>2</sub> ガス流量	75 ml/min
時間	5 sec

10

反転膜の下層膜への転写条件：

チャンパー圧力	2.0 Pa
RFパワー	500 W
Arガス流量	75 ml/min
O <sub>2</sub> ガス流量	45 ml/min
時間	60 sec

## 【0159】

## 【表1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	撥水性ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト1	レジストポリマー1 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (2.20)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,500)
レジスト2	レジストポリマー2 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (2.20)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,500)
レジスト3	レジストポリマー3 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (2.20)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) GBL(500)
レジスト4	レジストポリマー4 (100)	PAG1 (8.0)	Quencher1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト5	レジストポリマー5 (100)	PAG1 (8.0)	Quencher1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト6	レジストポリマー6 (100)	PAG1 (8.0)	Quencher1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト7	レジストポリマー7 (100)	PAG1 (8.0)	Quencher1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト8	レジストポリマー8 (100)	—	Quencher2 (5.00)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,000) GBL(500)
レジスト9	レジストポリマー1 (100)	PAG1 (5.0)	Quencher2 (6.00) Quencher3 (3.0)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,500)
比較 レジスト1	比較 レジストポリマー1 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (2.20)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA(2,500)

20

30

40

## 【0160】

【表 2】

	ポリマー (質量部)	添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
反転膜1	反転用ポリマー1 (100)	マレイン酸 (5)	PGEE(3, 800) 水(200)
反転膜2	反転用ポリマー2 (100)	アセチルアセトン (5)	PGMEA(4, 000)
反転膜3	反転用ポリマー3 (100)	アセチルアセトン (5)	PGMEA(3, 500) GBL(500)
反転膜4	反転用ポリマー4 (100)	アセチルアセトン (5)	PGMEA(3, 000) CyH(500)
反転膜5	反転用ポリマー5 (100)	アセチルアセトン (5)	PGMEA(4, 000)
反転膜6	反転用ポリマー6 (100)	—	PGMEA(2, 000) PGEE(2, 000)
反転膜7	反転用ポリマー7 (100)	—	PGMEA(2, 000) PGPE(2, 000)
反転膜8	反転用ポリマー8 (100)	—	PGMEA(3, 000)
反転膜9	反転用ポリマー9 (100)	—	PGMEA(3, 000)
反転膜10	反転用ポリマー10 (100)	POSS1 (5)	PGMEA(3, 000)
反転膜11	反転用ポリマー11 (100)	—	PGMEA(3, 000)
反転膜12	反転用ポリマー12 (100)	—	PGMEA(3, 000)
反転膜13	反転用ポリマー13 (100)	—	PGMEA(3, 000)
反転膜14	反転用ポリマー10 (100)	<u>Titanium</u> monomer 1 (5)	PGMEA(2, 500) PGPE(500)
反転膜15	反転用ポリマー10 (100)	Zirconium monomer 1 (5)	PGMEA(2, 500) PGPE(500)
反転膜16	反転用ポリマー10 (100)	Hafnium monomer 1 (5)	PGMEA(2, 500) PGPE(500)
反転膜17	反転用ポリマー1 (100)	—	2-ヘプタン(4, 000)
反転膜18	反転用ポリマー14 (100)	TAG1(2. 0) CR1(10)	PGMEA(3, 000)

10

20

30

【 0 1 6 1 】

【表 3】

	レジスト	ベーク温度 (°C)	溶剤	溶剤による膜減り (nm)
実施例1-1	レジスト1	180	PGMEA	0.5
実施例1-2	レジスト2	185	PGMEA	1.5
実施例1-3	レジスト3	180	PGMEA	0.6
実施例1-4	レジスト3	180	PGEE	1.0
実施例1-5	レジスト3	180	PGEE/水 (90/10)	0.7
実施例1-6	レジスト3	180	PGMEA/GBL (90/10)	1.1
実施例1-7	レジスト3	180	PGMEA/CyH (85/15)	0.4
実施例1-8	レジスト3	180	2-ヘプタノン	0.8
実施例1-9	レジスト4	180	PGMEA	1.1
実施例1-10	レジスト5	185	PGMEA	0.3
実施例1-11	レジスト6	190	PGMEA	0.3
実施例1-12	レジスト7	180	PGMEA	0.6
実施例1-13	レジスト8	180	PGMEA	0.3
実施例1-14	レジスト9	180	PGMEA	0.8
実施例1-15	レジスト1	170	PGMEA	0.9
実施例1-16	レジスト1	190	PGMEA	0.3
実施例1-17	レジスト1	200	PGMEA	0.1
比較例1-1	比較レジスト1	180	PGMEA	<u>膜が全溶</u>
比較例1-2	レジスト1	なし	PGMEA	<u>膜が全溶</u>

10

20

30

【 0 1 6 2 】

【表 4】

	レジスト	PEB温度 (°C)	現像液	最小ホール寸法 (nm)	反転膜材料	最小ドット寸法 (nm)
実施例2-1	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	32
実施例2-2	レジスト2	90	酢酸n-ブチル	37	反転膜1	35
実施例2-3	レジスト3	90	酢酸n-ブチル	34	反転膜1	33
実施例2-4	レジスト4	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	35
実施例2-5	レジスト5	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	33
実施例2-6	レジスト6	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜1	35
実施例2-7	レジスト7	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	34
実施例2-8	レジスト8	95	2-ヘプタン	33	反転膜1	31
実施例2-9	レジスト9	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	30
実施例2-10	レジスト1	90	安息香酸メチル	34	反転膜1	31
実施例2-11	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜2	33
実施例2-12	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜3	34
実施例2-13	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜4	32
実施例2-14	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜5	31
実施例2-15	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	37	反転膜6	34
実施例2-16	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜7	33
実施例2-17	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜8	39
実施例2-18	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜9	37
実施例2-19	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜10	38
実施例2-20	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜11	36
実施例2-21	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜12	39
実施例2-22	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜13	39
実施例2-23	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜14	32
実施例2-24	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜15	34
実施例2-25	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	36	反転膜16	35
実施例2-26	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜17	39
実施例2-27	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜18	31
比較例2-1	レジスト1	90	2.38質量% TMAH水溶液	—	—	43
比較例2-2	比較レジスト1	90	酢酸n-ブチル	38	反転膜1	パターン無し
比較例2-3	レジスト1	90	酢酸n-ブチル	35	反転膜1	パターン無し

## 【0163】

表3の結果から、繰り返し単位aを有するポリマーを含有するレジスト材料は、脱保護反応後の高温ベークによって有機溶剤に不溶の膜が形成される。X方向のラインとY方向のラインの2回のダブルパターンニングを行った表4における実施例2-1~2-27、比較例2-2、2-3では、40nm以下の微細なホールパターンが形成された。比較例2-1のアルカリ現像によるドットパターンでは、パターン倒れのために40nm以下のド

10

20

30

40

50

ットパターンが形成されなかった。ドライエッチングの画像反転によって実施例 2 - 1 ~ 2 - 27 では 40 nm 以下の微細なホールパターンがドットパターン反転された。比較例 2 - 2、2 - 3 では、有機溶剤現像後のパターンが有機溶剤に溶解したために、反転膜溶液を塗布した時にホールパターンが溶解してしまい、ドライエッチング後にパターンが形成されなかった。

【0164】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

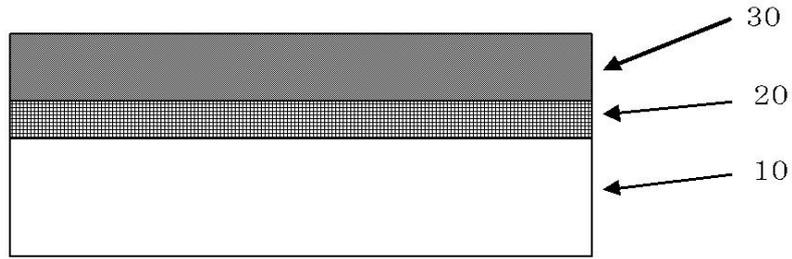
【符号の説明】

【0165】

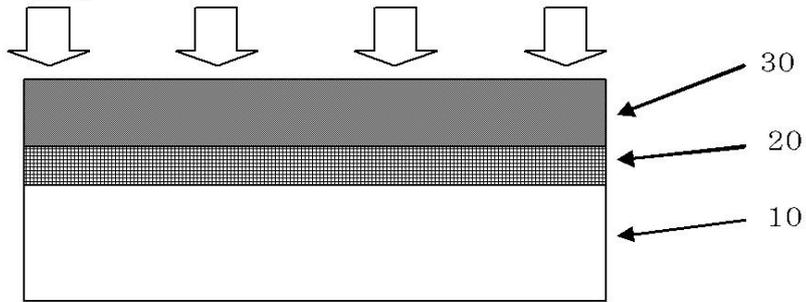
- 10 基板
- 20 被加工基板
- 30 レジスト膜
- 30 a ネガレジストパターン
- 30 b 架橋ネガレジストパターン
- 40 反転膜

【図1】

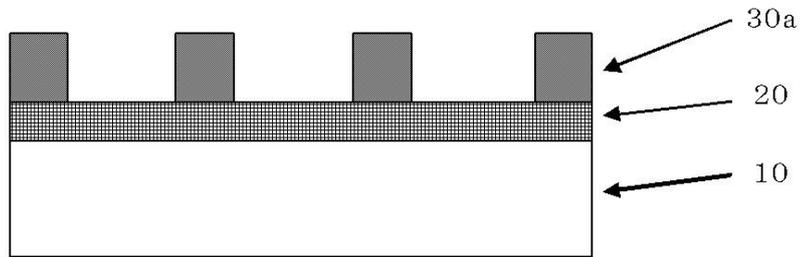
(A)レジスト塗布



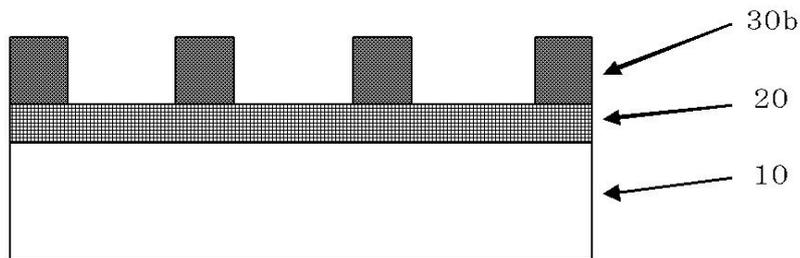
(B)レジスト露光



(C)レジストPEB、有機溶剤現像によるネガパターン形成

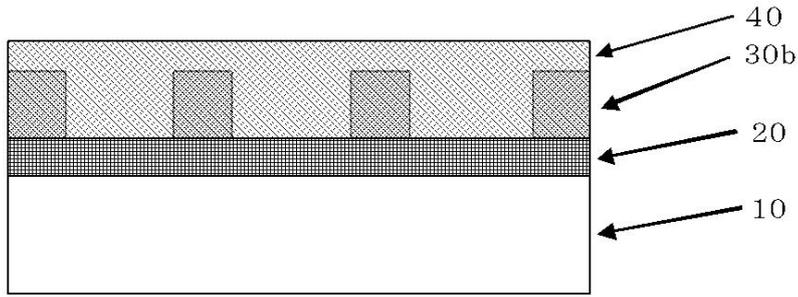


(D)レジストパターンバークによる架橋

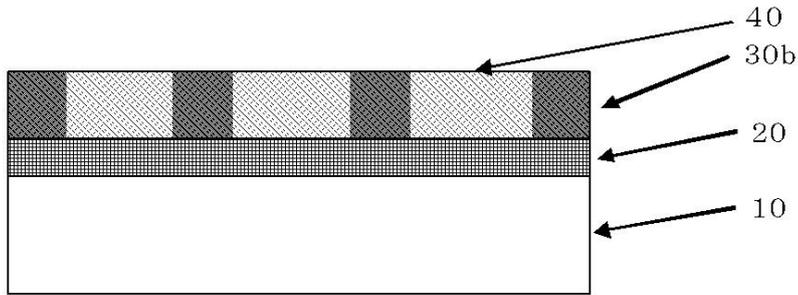


【図2】

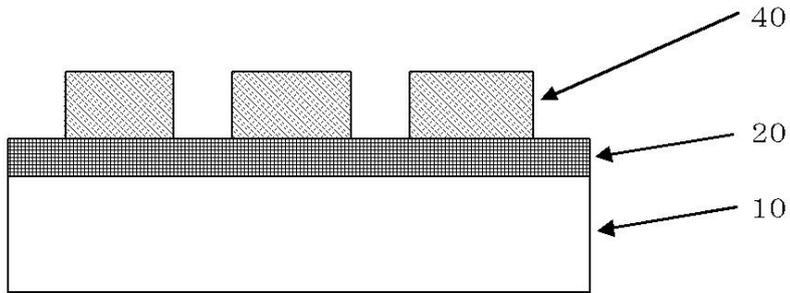
(E) 反転膜溶液塗布



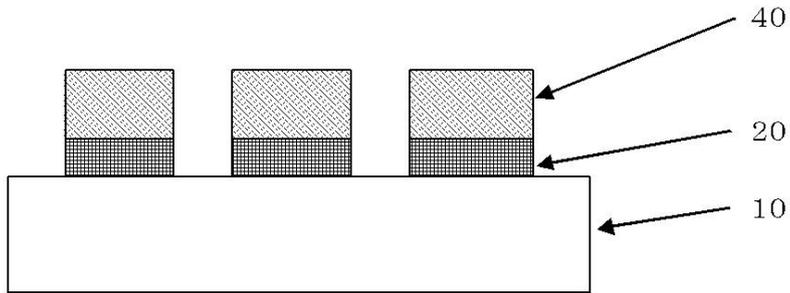
(F) 反転膜バックエッチング



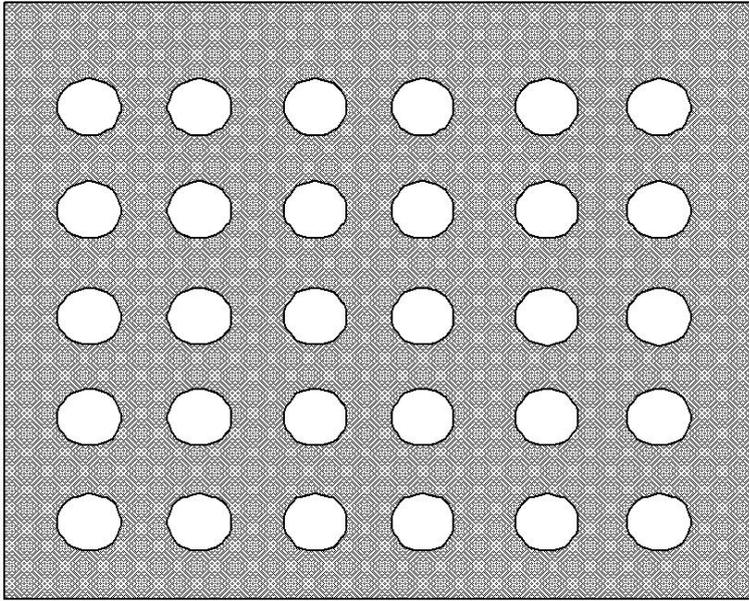
(G) ドライエッチングによるイメージ反転



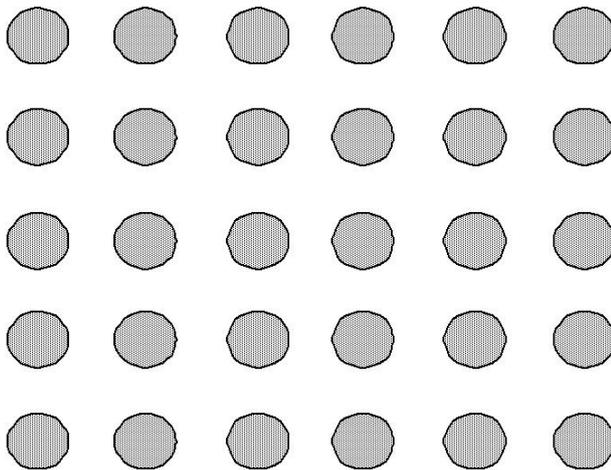
(H) 反転膜をマスクにして基板をドライエッチング



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 荻原 勤

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 清水 裕勝

(56)参考文献 国際公開第2014/080835(WO, A1)

特開2011-248242(JP, A)

特開2010-151924(JP, A)

特開2010-286618(JP, A)

特表2012-517612(JP, A)

特開2012-032780(JP, A)

特許第4554665(JP, B2)

米国特許第06221562(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/18

G03F 7/26 - 7/42