

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-221714  
(P2005-221714A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/075</b>	G03F 7/075 511	2H025
<b>C08F 30/08</b>	C08F 30/08	4J100
<b>G03F 7/039</b>	G03F 7/039 601	4J246
<b>H01L 21/027</b>	H01L 21/30 502R	
<b>// C08G 77/14</b>	C08G 77/14	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 102 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-28994 (P2004-28994)  
(22) 出願日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 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

(72) 発明者 島山 潤  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研  
究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1')



(R<sup>1</sup>は酸分解基を有する有機基、Xはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルコキシ基、又は炭素数1~10のアシル基である。)

で示されるシランモノマー又は式(1')のシランモノマーと式(1'')



(R<sup>0</sup>は密着性基を有する有機基、Xは上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、式(2)で示される繰り返し単位bからなる高分子化合物とを添加してなるレジスト材料。

【化1】



(R<sup>2</sup>はH等、R<sup>5</sup>は下記式から選ばれる珪素含有基である。)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (1')



(式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $X$ はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 10 のアシル基である。)

で示されるシランモノマー又は上記一般式 (1') のシランモノマーと下記一般式 (1'')

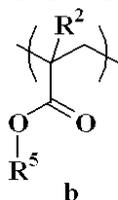


(式中、 $R^0$ は密着性基を有する有機基、 $X$ は上記と同じ意味を示す。)

10

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式 (2) で示される繰り返し単位  $b$  からなる高分子化合物とを添加してなるレジスト材料。

## 【化 1】

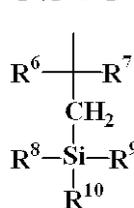


(2)

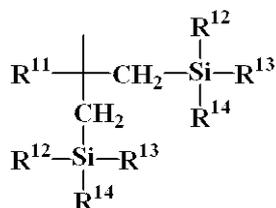
20

[ 式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^5$ は下記一般式 (3)、(4)、(5)、(6)、(7) の中から選ばれる珪素含有基である。

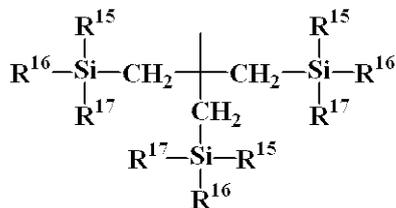
## 【化 2】



(3)



(4)



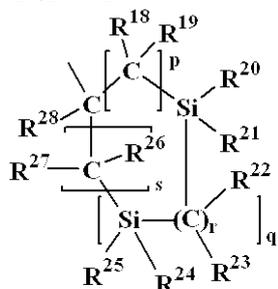
(5)

30

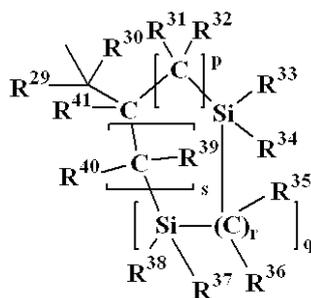
(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ は水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、トリアルキルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、 $R^6$ と $R^7$ とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数 3 ~ 10 の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数 3 ~ 10 のポリシロキサン環を形成してもよい。)

40

## 【化 3】



(6)



(7)

10

(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 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、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は0～10の整数であるが、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。)

## 【請求項 2】

下記一般式(1')



20

(式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $X$ はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は炭素数1～10のアシル基である。)

で示されるシランモノマー又は上記一般式(1')のシランモノマーと下記一般式(1'')

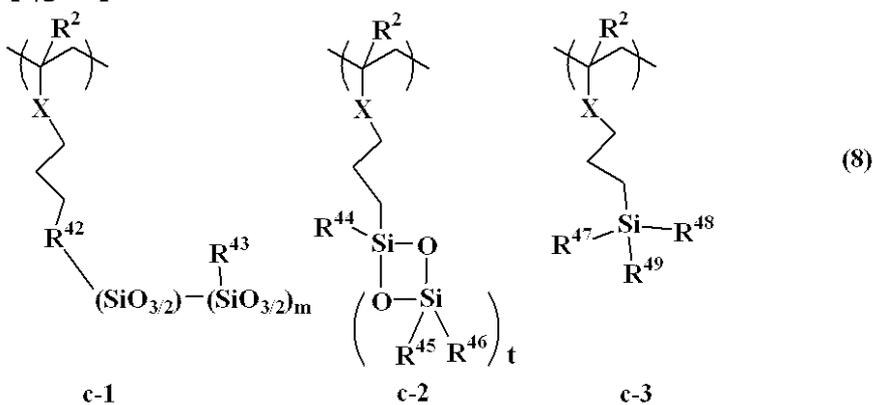


(式中、 $R^0$ は密着性基を有する有機基、 $X$ は上記と同じ意味を示す。)

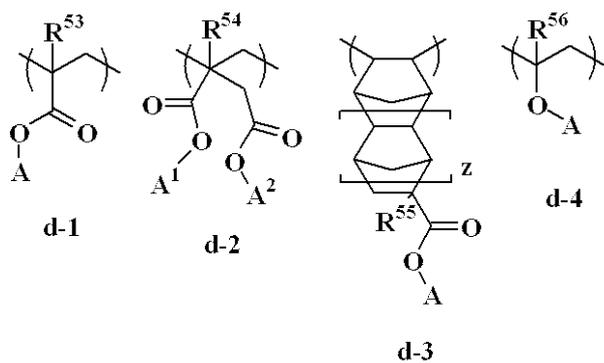
で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式(8)のc-1～c-3から選ばれる1種以上の繰り返し単位と下記一般式(10)中のd1～d7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

30

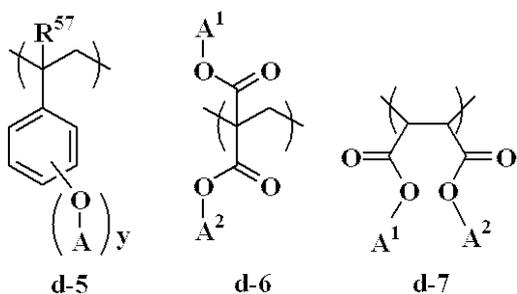
## 【化 4】



10



20



30

[ 式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}-R^3$ 、又は $-\text{CH}_2-\text{O}-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^{43}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、これらの基はエーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を含んでいてもよい。 $R^{42}$ は単結合、又は下記一般式(9)

40

## 【化 5】



で示される連結基である。一般式(9)中、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^{52}$ は単結合、酸素原子、又は炭素数1～4のアルキレン基である。 $X$ はエステル基又はエーテル基である。 $R^{44} \sim R^{46}$ は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基、 $R^{47} \sim R^{49}$ は炭素数

50

1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシラルキレン結合している珪素含有基であり、 $R^{47}$ と $R^{48}$ 、 $R^{47}$ と $R^{49}$ 、 $R^{48}$ と $R^{49}$ が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。m は 4 ~ 40 の整数であり、t は 2 ~ 30 の整数であり、n は 1 ~ 20 の整数である。一般式 (10) の繰り返し単位 d<sub>1</sub> ~ d<sub>7</sub> 中、 $R^{53}$  ~  $R^{57}$  は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、又はシアノ基であり、A は酸不安定基を示し、z は 0 又は 1 であり、y は 1 又は 2 である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は密着性基である。]

10

## 【請求項 3】

下記一般式 (1')



(式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、Xはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 10 のアシル基である。)

で示されるシランモノマー又は上記一般式 (1') のシランモノマーと下記一般式 (1'' )

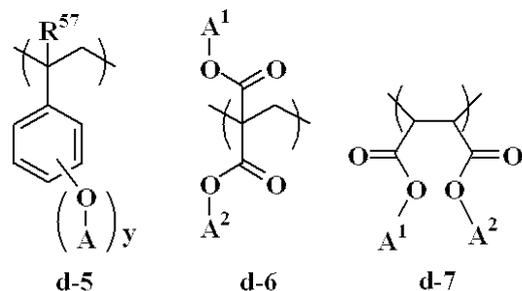
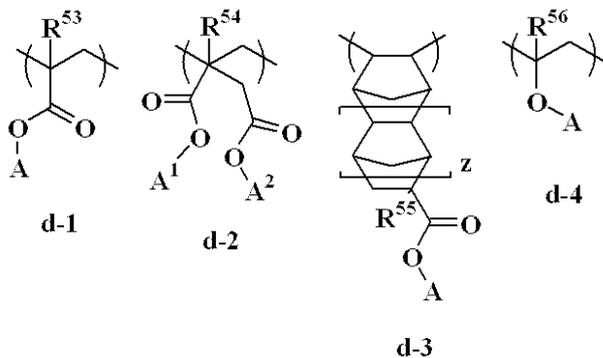
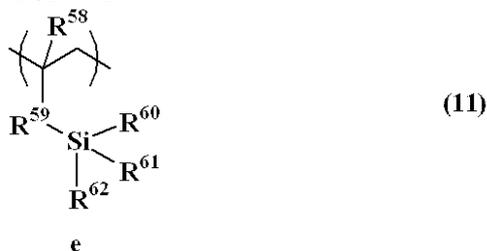


(式中、 $R^0$ は密着性基を有する有機基、Xは上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式 (11) で示される繰り返し単位 e と下記一般式 (10) 中の d<sub>1</sub> ~ d<sub>7</sub> から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

20

## 【化 6】



[ 式中、式(11)中の $R^{58}$ は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{59}$ は単結合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は上記一般式(9)で示される連結基、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又はハロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、あるいは $R^{60}$ と $R^{61}$ 、 $R^{60}$ と $R^{62}$ 又は $R^{61}$ と $R^{62}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3~20のポリシロキサン環を形成してもよい。一般式(10)の繰り返し単位d1~d7中、 $R^{53}$ ~ $R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、Aは酸不安定基を示し、zは0又は1であり、yは1又は2である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は密着性基である。]

## 【請求項 4】

下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを有する高分子化合物と、下記一般式(2)で示される繰り返し単位bからなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

## 【化 7】

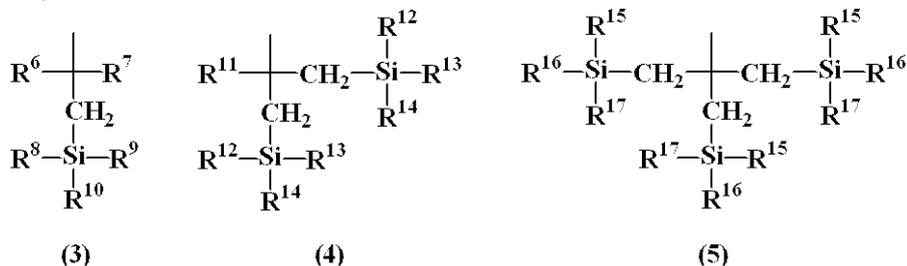


10

[ 式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0～1.5の範囲であり、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3$ 、又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^4$ である。 $R^3$ は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^5$ は下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の中から選ばれる珪素含有基である。

## 【化 8】

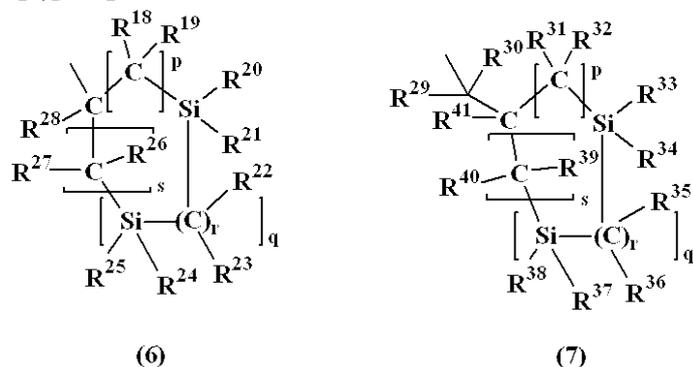
20



( 式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、トリアルキルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、 $R^6$ と $R^7$ とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3～10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

30

## 【化 9】



40

50

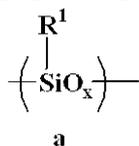
(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は0～10の整数であるが、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。) ]

## 【請求項5】

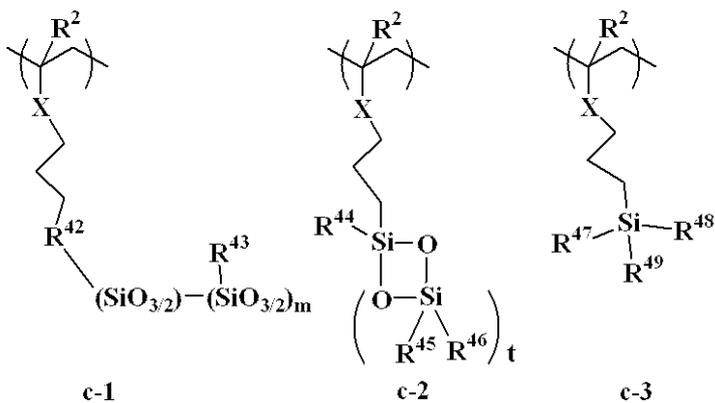
下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを有する高分子化合物と、下記一般式(8)のc-1～c-3から選ばれる1種以上の繰り返し単位と下記一般式(10)中のd-1～d-7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

10

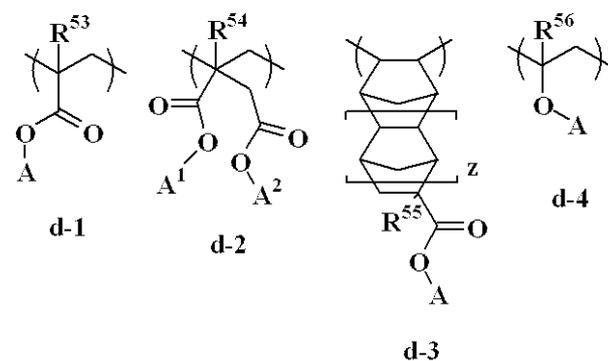
## 【化10】



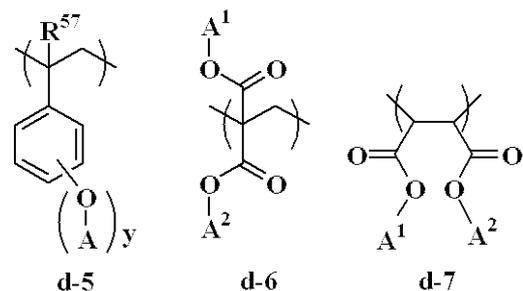
(1)



20



30



40

[ 式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0～1.5の範囲であり、 $R^2$ は水素原

50

子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^{43}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であり、これらの基はエーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を含んでいてもよい。 $R^{42}$ は単結合、又は下記一般式(9)

【化11】



10

で示される連結基である。一般式(9)中、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^{52}$ は単結合、酸素原子、又は炭素数1~4のアルキレン基である。 $X$ はエステル基又はエーテル基である。 $R^{44} \sim R^{46}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基、 $R^{47} \sim R^{49}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、 $R^{47}$ と $R^{48}$ 、 $R^{47}$ と $R^{49}$ 、 $R^{48}$ と $R^{49}$ が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。 $m$ は4~40の整数であり、 $t$ は2~30の整数であり、 $n$ は1~20の整数である。一般式(10)の繰り返し単位 $d_1 \sim d_7$ 中、 $R^{53} \sim R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、 $A$ は酸不安定基を示し、 $z$ は0又は1であり、 $y$ は1又は2である。 $A^1$ と $A^2$ の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は密着性基である。]

20

【請求項6】

下記一般式(1)で示される繰り返し単位 $a$ を有する高分子化合物と、下記一般式(11)で示される繰り返し単位 $e$ と下記一般式(10)中の $d_1 \sim d_7$ から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

30



を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 8】

- (1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の高分子化合物混合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤、
- (4) 溶解阻止剤

を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 9】

更に、塩基性化合物を添加してなる請求項 7 又は 8 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

10

【請求項 10】

- (1) 請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
  - (2) 次に、加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
  - (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
- を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 11】

請求項 10 において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項 12】

請求項 10 において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料、特に遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248 nm)、ArFエキシマレーザー光(193 nm)、F<sub>2</sub>レーザー光(157 nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適な化学増幅ポジ型レジスト材料等のレジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365 nm)からKrFエキシマレーザー(248 nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.25ミクロンルール以降のデバイス量産に大きく寄与した。この時、レジスト材料の高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特許文献1:特公平2-27660号公報、特許文献2:特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有し、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

40

【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり、0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザー(193 nm)への波長の短波長化は、0.13 μm以下のデザインルールの微細化が期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193 nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特許文献3:特開平9-73173

50

号公報、特許文献4：特開平10-10739号公報、特許文献5：特開平9-230595号公報、特許文献6：国際公開第97/33198号パンフレット)。更に、0.10 $\mu$ m以下の微細化が期待できるF<sub>2</sub>レーザー(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の吸収が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素間2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(非特許文献1：International Work Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され(非特許文献2：J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用のベースポリマーとして多くのフッ素含有ポリマーが提案された(非特許文献3：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4(2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4(2000) p451-458)が、KrFエキシマレーザー露光におけるポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、ArF露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

#### 【0004】

一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

#### 【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrFエキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特許文献7：特開平6-118651号公報、非特許文献4：SPIE Vol. 1925(1993) p377等)。また、ArFエキシマレーザー用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている(特許文献8：特開平10-324748号公報、特許文献9：特開平11-302382号公報、非特許文献5：SPIE Vol. 3333(1998) p62)。更に、F<sub>2</sub>レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている(特許文献10：特開2002-55456号公報)。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

#### 【0006】

珪素が側鎖にペンダントされたレジスト用ベースポリマーとしては、珪素含有(メタ)アクリルエステルが提案されている(特許文献11：特開平9-110938号公報、非特許文献6：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3(1996) p435-446)。

#### 【0007】

(メタ)アクリルエステル型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として挙げられる。また、(メタ)アクリルエステルのシロキサンペンダント型は、現像液をはじきやすく、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせてアルカリ溶解性

を向上させた(メタ)アクリルエステルを含むポリマーの提案がなされている(非特許文献7: SPIE Vol. 3678 (1999) p 214、p 241、p 562)。このものは珪素-珪素結合があるため、200nm以下の波長では吸収があるが、248nmのKrFエキシマレーザー用としては十分高透明で、エッチング耐性に優れる珪素含有酸脱離基として用いられている。上記以外の珪素含有酸不安定基の検討も行われている(SPIE Vol. 3678 (1999) p 420)。

【0008】

本発明者らも、珪素を導入した新規な酸不安定基を提案した(特許文献12: 特開2001-278918号公報、特許文献13: 特開2001-158808号公報)。このものは、酸脱離性に優れ、T-トッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもっており、更に珪素原子間に炭素原子を存在させ、珪素-珪素結合がないため、ArFエキシマレーザーの波長においても十分高透明である特徴も併せ持つ。

10

【0009】

ここで、ポリヘドラル オリゴシルセスキオキサン(POSS)をペンダントとするメタクリレートをペンダントとするバイレイヤーレジストが報告されている。POSSは籠型構造を持ち、非特許文献8: Macromolecules, Vol. 31, No. 15, p 4970 (1998)にその合成方法と、エポキシをペンダントさせたときの硬化特性が報告されている。非特許文献9: Mater. Res. Soc. Symp. Vol. 636 D6.5.1 (2001)にはPOSSペンダントメタクリルポリマーをEB描画したときの特性が報告されている。本発明者らも特許文献15: 特開2002-256033号公報においてアリルPOSS重合体を提案している。

20

【0010】

特許文献14: 特開2001-305737号公報には酸不安定基で置換されたヘキサフルオロペンチルアルコールペンダントPOSSを157nmで露光した例が紹介され、非特許文献10: Proc. SPIE Vol. 5039 (2003)講演番号49にはPOSSペンダントCF<sub>3</sub>アクリルポリマーの157nmの露光特性が示されている。これまで、珪素含有基メタクリルエステルポリマーベースレジストは、157nm露光において珪素を含んだアウトガスの発生があり、投影レンズ表面に珪素含有物が付着して透過率を低下させ、O<sub>2</sub>クリーニングでも除去できないことが問題になっていて、主鎖にシルセスキオキサン骨格を持つラダーポリマーのみが珪素を含んだアウトガスの発生がないとされてきたが、シルセスキオキサンをペンダントとするメタクリルエステルベースレジストにおいてもアウトガスの発生がないことが判明した。

30

【0011】

リソグラフィーにおける解像力において、主鎖珪素のシルセスキオキサン型バイレイヤーレジストよりもPOSSペンダント(メタ)アクリル共重合やシリコンペンダントポリオレフィンなどの珪素ペンダント型バイレイヤーレジストの方が優れる特徴がある。一方酸素ガスによる下地有機膜を加工するドライ現像におけるエッチング耐性はシルセスキオキサン型バイレイヤーレジストの方が有利である。

【0012】

本発明ではポリシルセスキオキサンと、シリコンペンダント(メタ)アクリル共重合との混合、又はポリシルセスキオキサンとシリコンペンダントポリオレフィンとの混合体をベースとすることによって、解像力とエッチング耐性の両方を兼ね揃えたバイレイヤーレジストを提案する。

40

【0013】

【特許文献1】特公平2-27660号公報

【特許文献2】特開昭63-27829号公報

【特許文献3】特開平9-73173号公報

【特許文献4】特開平10-10739号公報

【特許文献5】特開平9-230595号公報

【特許文献6】国際公開第97/33198号パンフレット

50

- 【特許文献7】特開平6-118651号公報
- 【特許文献8】特開平10-324748号公報
- 【特許文献9】特開平11-302382号公報
- 【特許文献10】特開2002-55456号公報
- 【特許文献11】特開平9-110938号公報
- 【特許文献12】特開2001-278918号公報
- 【特許文献13】特開2001-158808号公報
- 【特許文献14】特開2001-305737号公報
- 【特許文献15】特開2002-256033号公報
- 【非特許文献1】International Work Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999 10
- 【非特許文献2】J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999
- 【非特許文献3】J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4 (2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4 (2000) p451-458
- 【非特許文献4】SPIE Vol. 1925 (1993) p377
- 【非特許文献5】SPIE Vol. 3333 (1998) p62
- 【非特許文献6】J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446 20
- 【非特許文献7】SPIE Vol. 3678 (1999) p214、p241、p420、p562
- 【非特許文献8】Macromolecules, Vol. 31, No. 15, p4970 (1998)
- 【非特許文献9】Mater. Res. Soc. Symp. Vol. 636 D 6.5.1 (2001)
- 【非特許文献10】Proc. SPIE Vol. 5039 (2003) 講演番号49

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、高い珪素含有率においてもラインエッジラフネスが小さく、残渣等の発生がない、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できる化学増幅ボジ型レジスト材料等のレジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ポリシルセスキオキサンと、シリコンペンダント(メタ)アクリル共重合との混合、又はポリシルセスキオキサンとシリコンペンダントポリオレフィンとの混合体をベースとして用いることが、解像力とエッチング耐性の両方を兼ね揃えたバイレイヤーレジストとして有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0016】

即ち、本発明は、下記レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1:

下記一般式(1')



(式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $X$ はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルコキシ基、又は炭素数1~10のアシル基である。)

で示されるシランモノマー又は上記一般式(1')のシランモノマーと下記一般式(1' 50

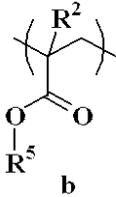
')



(式中、 $R^0$ は密着性基を有する有機基、 $X$ は上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式(2)で示される繰り返し単位bからなる高分子化合物とを添加してなるレジスト材料。

【化1】

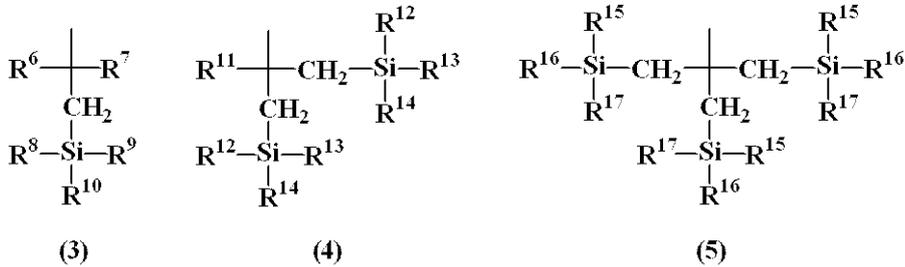


(2)

10

[式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^5$ は下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の中から選ばれる珪素含有基である。

【化2】



(3)

(4)

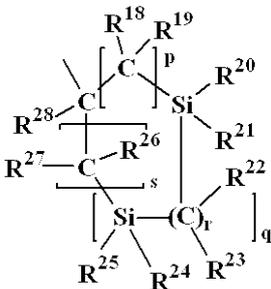
(5)

20

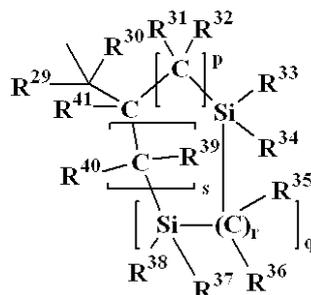
(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、トリアルキルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、 $R^6$ と $R^7$ とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3~10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3~10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

30

【化3】



(6)



(7)

40

50

(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 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、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1~20のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は0~10の整数であるが、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。) ]

請求項2:

下記一般式(1')



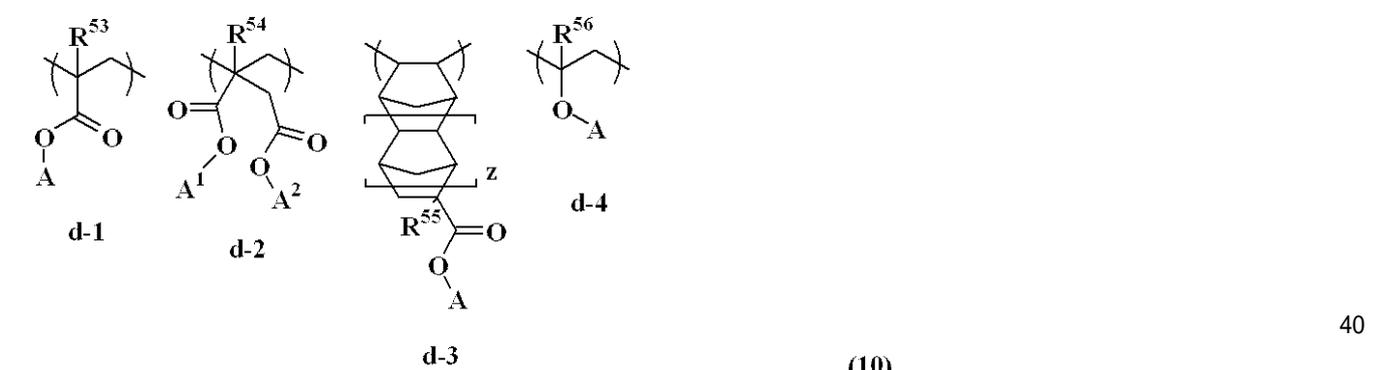
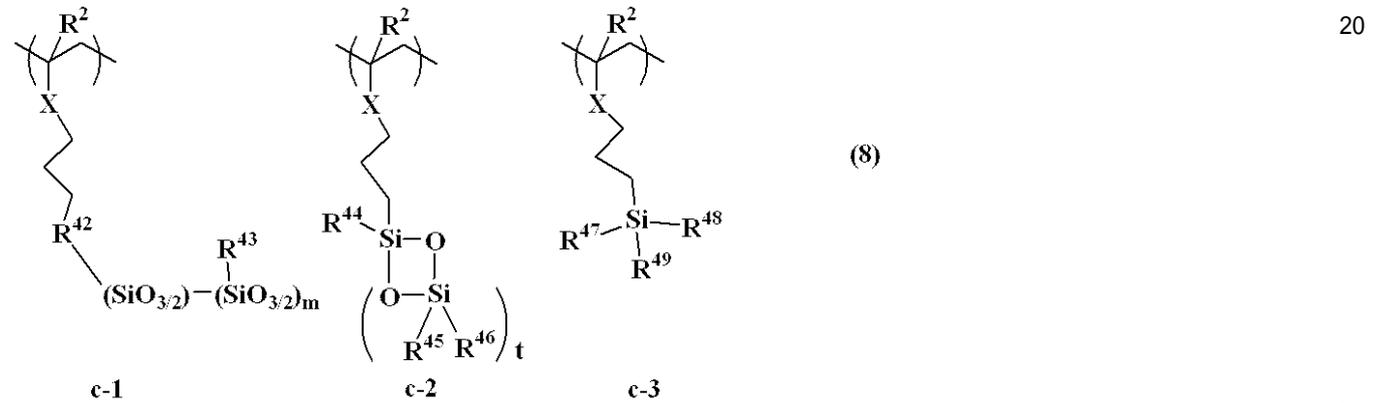
で示されるシランモノマー又は上記一般式(1')のシランモノマーと下記一般式(1'')



(式中、 $R^1$ 、 $X$ 、 $R^0$ は上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式(8)のc-1~c-3から選ばれる1種以上の繰り返し単位と下記一般式(10)中のd-1~d-7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

【化4】



[ 式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^{43}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であり、これらの基はエーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を含んでいてもよい。 $R^{42}$ は単結合、又は下記一般式(9)

【化5】



10

で示される連結基である。一般式(9)中、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^{52}$ は単結合、酸素原子、又は炭素数1~4のアルキレン基である。 $X$ はエステル基又はエーテル基である。 $R^{44}$ ~ $R^{46}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基、 $R^{47}$ ~ $R^{49}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、 $R^{47}$ と $R^{48}$ 、 $R^{47}$ と $R^{49}$ 、 $R^{48}$ と $R^{49}$ が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。 $m$ は4~40の整数であり、 $t$ は2~30の整数であり、 $n$ は1~20の整数である。一般式(10)の繰り返し単位d1~d7中、 $R^{53}$ ~ $R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、 $A$ は酸不安定基を示し、 $z$ は0又は1であり、 $y$ は1又は2である。 $A^1$ と $A^2$ の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は密着性基である。]

20

請求項3:

下記一般式(1')



30

で示されるシランモノマー又は上記一般式(1')のシランモノマーと下記一般式(1'')

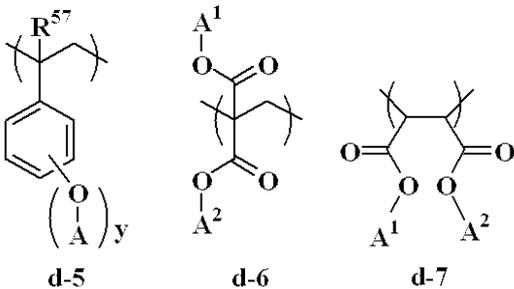
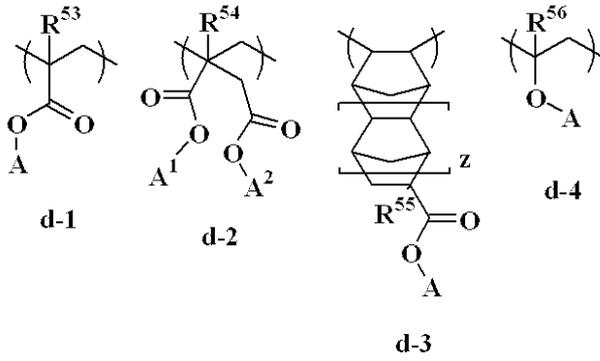
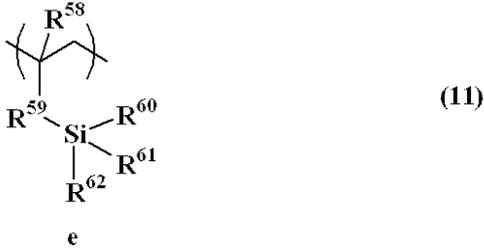


(式中、 $R^1$ 、 $X$ 、 $R^0$ は上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンと、下記一般式(11)で示される繰り返し単位eと下記一般式(10)中のd1~d7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

40

## 【化 6】



[ 式中、式(11)中の $R^{58}$ は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{59}$ は単結合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は上記一般式(9)で示される連結基、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又はハロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、あるいは $R^{60}$ と $R^{61}$ 、 $R^{60}$ と $R^{62}$ 又は $R^{61}$ と $R^{62}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3~20のポリシロキサン環を形成してもよい。一般式(10)の繰り返し単位d1~d7中、 $R^{53}$ ~ $R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、Aは酸不安定基を示し、zは0又は1であり、yは1又は2である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は密着性基である。]

請求項4:

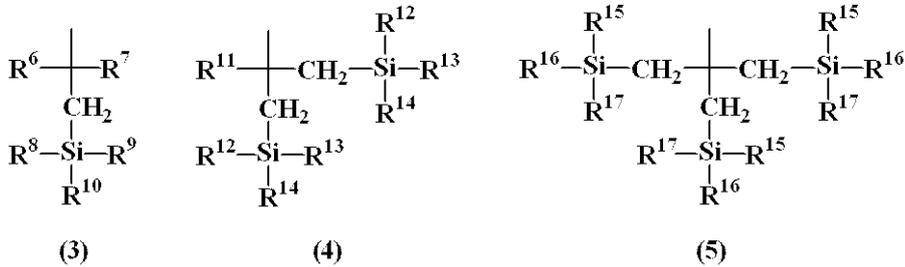
下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを有する高分子化合物と、下記一般式(2)で示される繰り返し単位bからなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

## 【化 7】



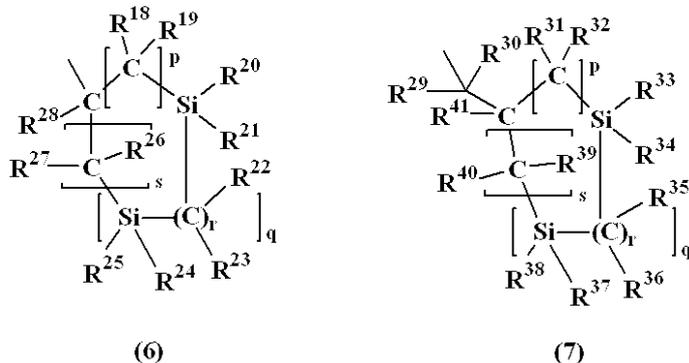
[ 式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0～1.5の範囲であり、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3$ 、又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^4$ である。 $R^3$ は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^5$ は下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の中から選ばれる珪素含有基である。

## 【化 8】



( 式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、トリアルキルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、 $R^6$ と $R^7$ とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3～10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

## 【化 9】



10

20

30

40

50

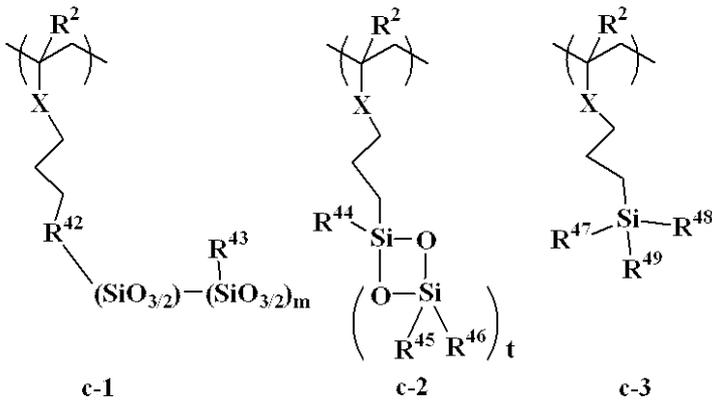
(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1~20のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は0~10の整数であるが、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。) ]

請求項5：

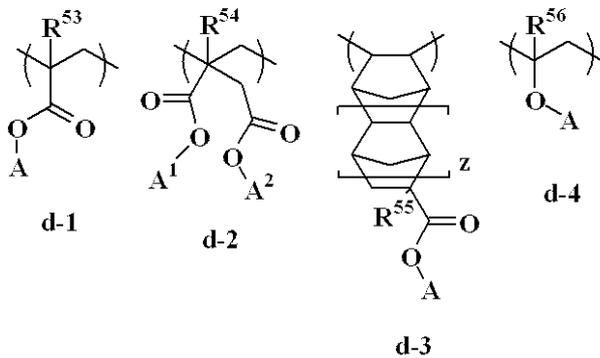
下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを有する高分子化合物と、下記一般式(8)のc-1~c-3から選ばれる1種以上の繰り返し単位と下記一般式(10)中のd1~d7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

10

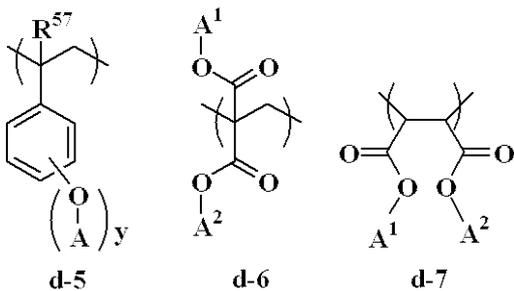
【化10】



20



30



40

[ 式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0~1.5の範囲であり、 $R^2$ は水素原

50

子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^{43}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であり、これらの基はエーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を含んでいてもよい。 $R^{42}$ は単結合、又は下記一般式(9)

【化11】



10

で示される連結基である。一般式(9)中、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^{52}$ は単結合、酸素原子、又は炭素数1~4のアルキレン基である。 $X$ はエステル基又はエーテル基である。 $R^{44} \sim R^{46}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基、 $R^{47} \sim R^{49}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、 $R^{47}$ と $R^{48}$ 、 $R^{47}$ と $R^{49}$ 、 $R^{48}$ と $R^{49}$ が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。 $m$ は4~40の整数であり、 $t$ は2~30の整数であり、 $n$ は1~20の整数である。一般式(10)の繰り返し単位 $d_1 \sim d_7$ 中、 $R^{53} \sim R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、 $A$ は酸不安定基を示し、 $z$ は0又は1であり、 $y$ は1又は2である。 $A^1$ と $A^2$ の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は密着性基である。]

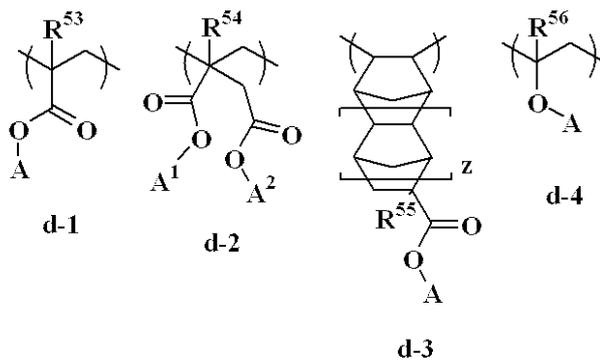
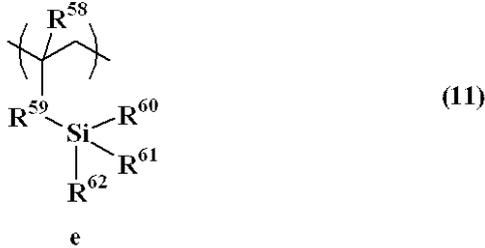
20

請求項6:

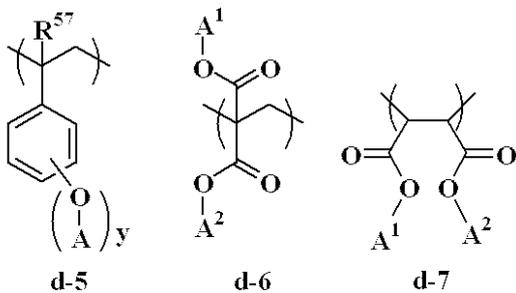
下記一般式(1)で示される繰り返し単位 $a$ を有する高分子化合物と、下記一般式(11)で示される繰り返し単位 $e$ と下記一般式(10)中の $d_1 \sim d_7$ から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を添加することを特徴とするレジスト材料。

30

## 【化 1 2】



(10)



[ 式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0～1.5の範囲であり、式(11)中の $R^{58}$ は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{59}$ は単結合、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は上記一般式(9)で示される連結基、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又はハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、あるいは $R^{60}$ と $R^{61}$ 、 $R^{60}$ と $R^{62}$ 又は $R^{61}$ と $R^{62}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～20のポリシロキサン環を形成してもよい。一般式(10)の繰り返し単位d1～d7中、 $R^{53}$ ～ $R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のハロアルキル基、又はシアノ基であり、 $A$ は酸不安定基を示し、 $z$ は0又は1であり、 $y$ は1又は2である。 $A^1$ と $A^2$ の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は密着性基である。]

請求項7：

- (1) 請求項1乃至6のいずれか1項記載の高分子化合物混合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤

10

20

30

40

50

を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 8 :

- ( 1 ) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の高分子化合物混合物、
- ( 2 ) 酸発生剤、
- ( 3 ) 有機溶剤、
- ( 4 ) 溶解阻止剤

を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 9 :

更に、塩基性化合物を添加してなる請求項 7 又は 8 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

10

請求項 10 :

- ( 1 ) 請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
  - ( 2 ) 次に、加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
  - ( 3 ) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
- を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項 11 :

請求項 10 において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項 12 :

請求項 10 において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

20

【発明の効果】

【0017】

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

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0018】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料において、ベース樹脂として用いる高分子化合物は、下記 ( I ) 、 ( I I ) 又は ( I I I ) の高分子化合物混合物である。

( I ) 下記高分子化合物 A と、下記一般式 ( 2 ) で示される繰り返し単位 b からなる高分子化合物 B との混合物。

( I I ) 下記高分子化合物 A と、下記一般式 ( 8 ) の c - 1 ~ c - 3 から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位と下記一般式 ( 10 ) 中の d 1 ~ d 7 から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物 C との混合物。

40

( I I I ) 下記高分子化合物 A と、下記一般式 ( 11 ) で示される繰り返し単位 e と下記一般式 ( 10 ) 中の d 1 ~ d 7 から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物 D との混合物。

【0019】

[ 高分子化合物 A ]

下記一般式 ( 1' )



( 式中、 $R^1$  は酸分解基を有する有機基、 $X$  はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 10 のアシル基である。 )

で示されるシランモノマー又は上記一般式 ( 1' ) のシランモノマーと下記一般式 ( 1' )

50

')



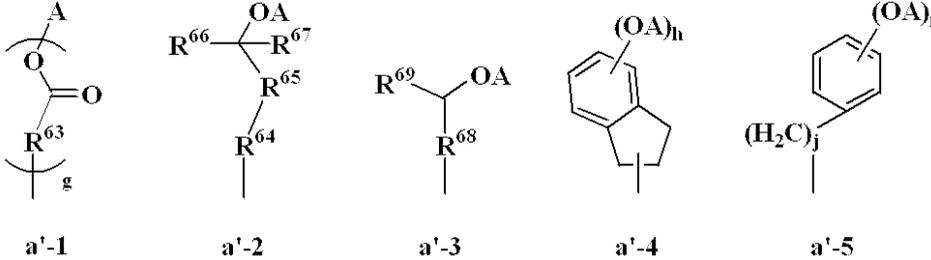
(式中、 $R^0$ は密着性基を有する有機基、 $X$ は上記と同じ意味を示す。)

で示されるシランモノマーとを加水分解・縮合することによって得られるオルガノポリシロキサンである。

## 【0020】

この場合、 $R^1$ の酸分解基を有する有機基としては、特に下記 a'-1 ~ a'-5 から選ばれるものが挙げられる。

## 【化13】



10

## 【0021】

ここで、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ は炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、ビニレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されていてもよい。また、酸素原子又は硫黄原子が介在されていてもよい。 $R^{65}$ は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基である。 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基であり、 $R^{66}$ と $R^{67}$ の少なくともどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。 $R^{68}$ はメチレン基、エチレン基、炭素数3~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されていてもよい。また、酸素原子又は硫黄原子が介在されていてもよい。 $R^{69}$ はフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。 $A$ は酸不安定基であり、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ は1又は2であり、 $j$ は0~4の整数である。

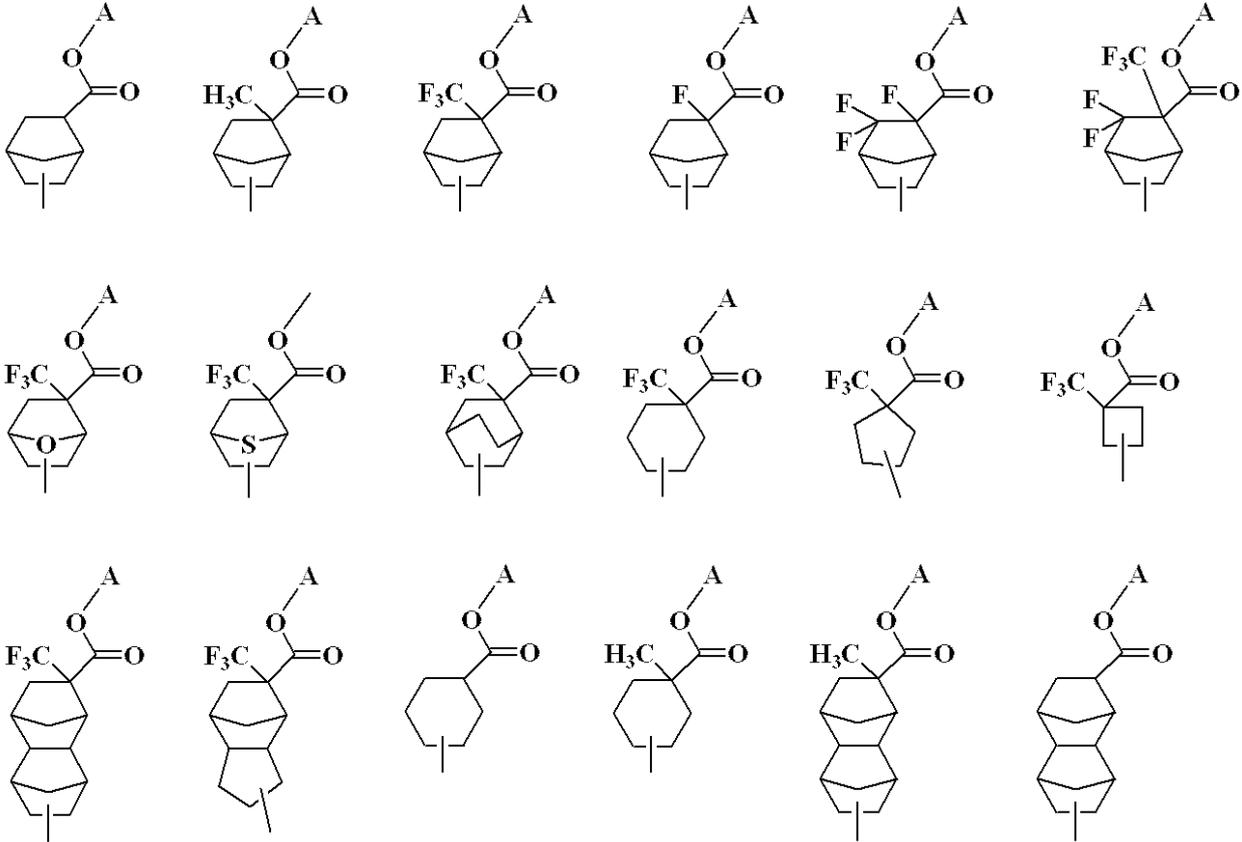
20

## 【0022】

上記 a'-1 基は下記に例示することができる。

30

## 【化 1 4】



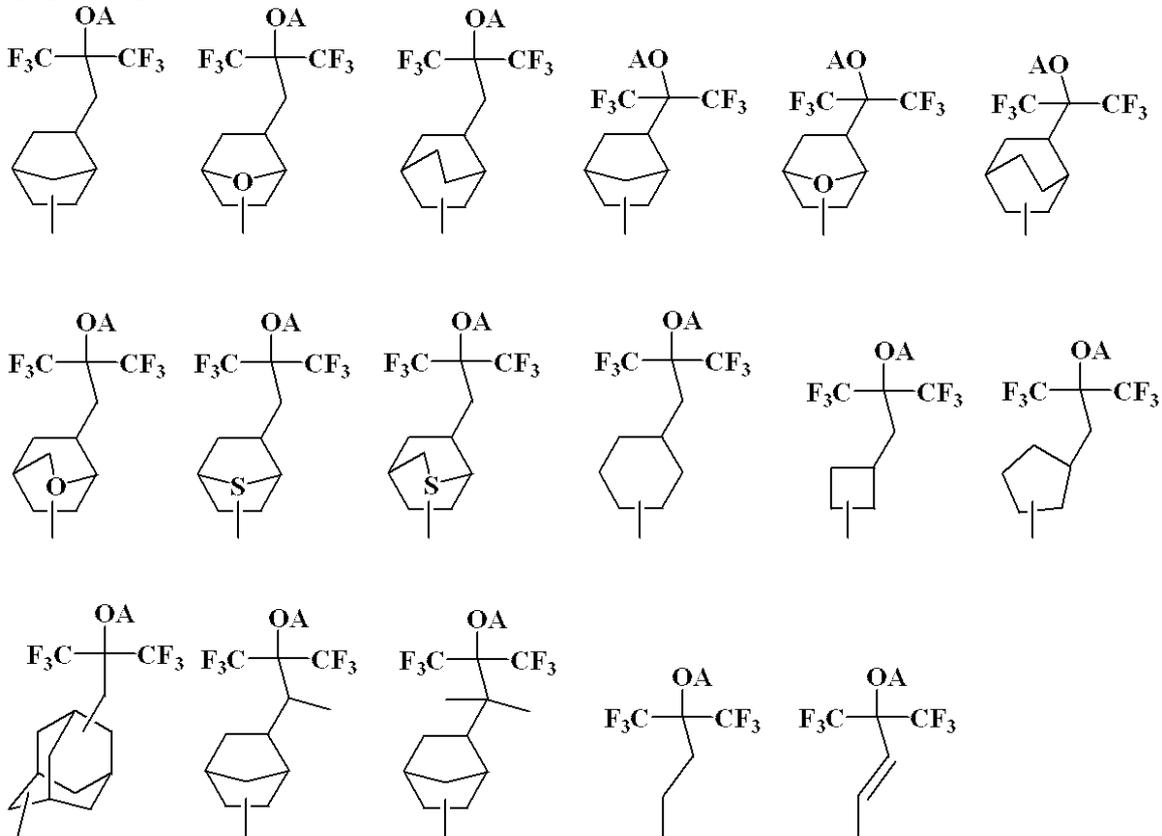
10

20

## 【0023】

次に、a' - 2 基は下記に例示することができる。

## 【化 1 5】



30

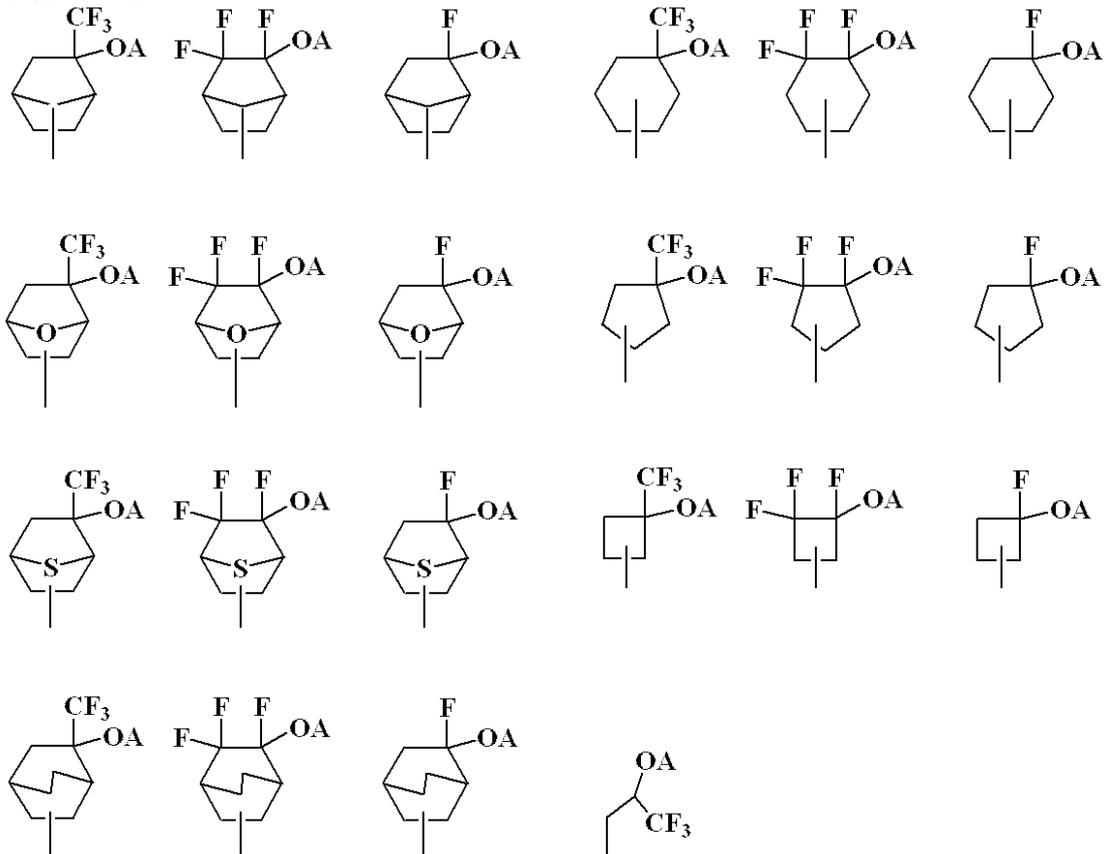
40

## 【0024】

次に、a' - 3 基は下記に例示することができる。

50

## 【化16】



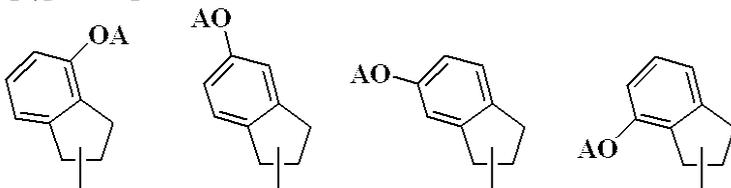
10

20

## 【0025】

次に、a' - 4基は次に例示することができる。

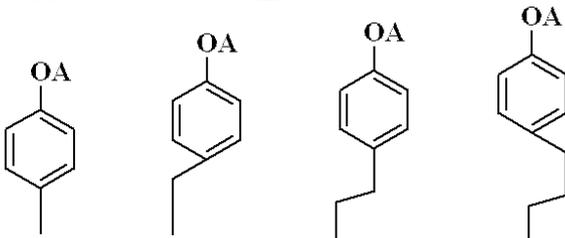
## 【化17】



30

## 【0026】

更に、a' - 5基は次に例示することができる。



40

なお、上記式において、Aは酸不安定基を示すが、酸不安定基の具体例は後述する。

## 【0027】

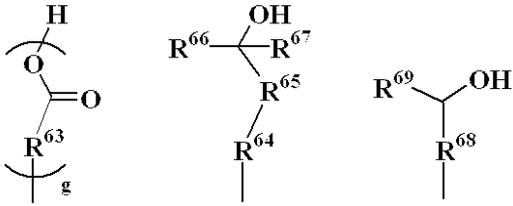
本発明の高分子化合物においては、上記酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有するモノマーの他に、親水性を有する密着性基を有する有機基R<sup>0</sup>を持った上記式(1')のモノマーを共重合することができる。密着性基としては、アルコール基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、アセチル基、ホルミル基、カーボネート基、ラクトン環、スルホンアミド基、シアノ基、カルボン酸無水物などの酸素原子を主成分とする。具体

50

的には有機基  $R^0$  として上記 a' - 1、a' - 2、a' - 3 の酸不安定基 A が水素原子である下記基が挙げられる。

【0028】

【化18】



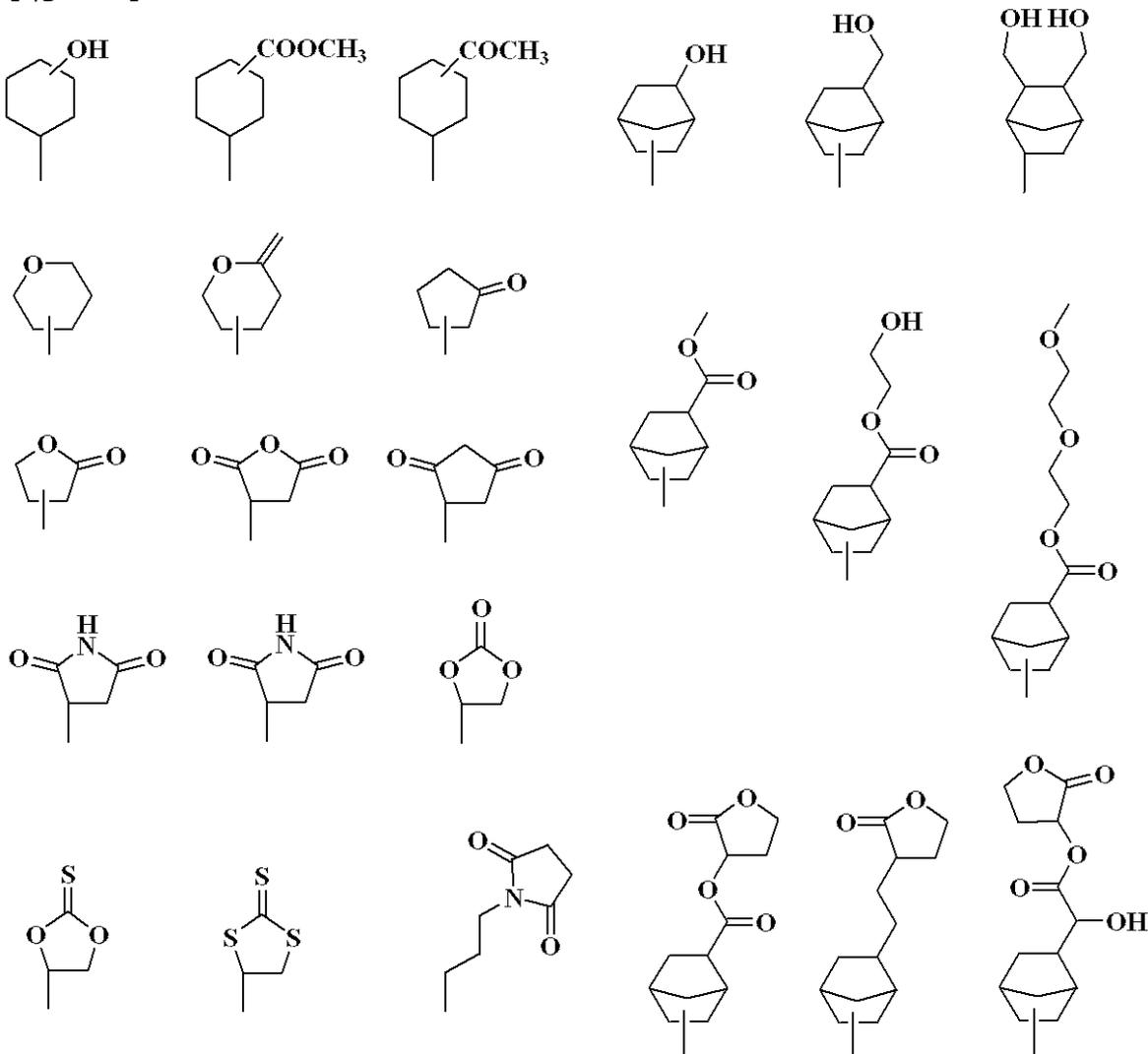
10

( $R^{63} \sim R^{69}$ 、g は上記の通り。)

【0029】

それ以外の密着性基を有する有機基  $R^0$  は下記に例示することができる。

【化19】



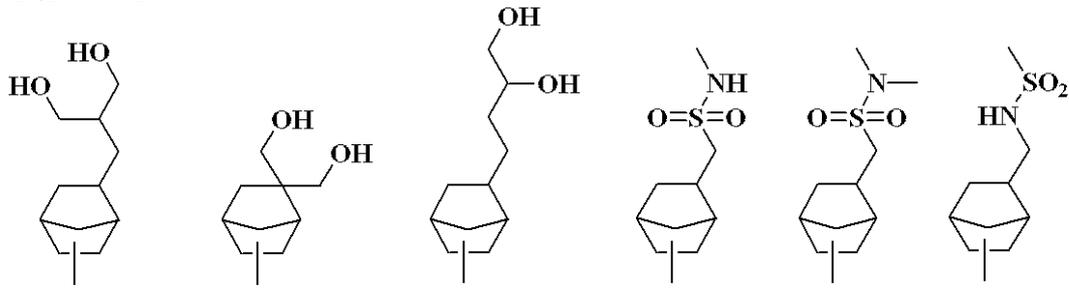
20

30

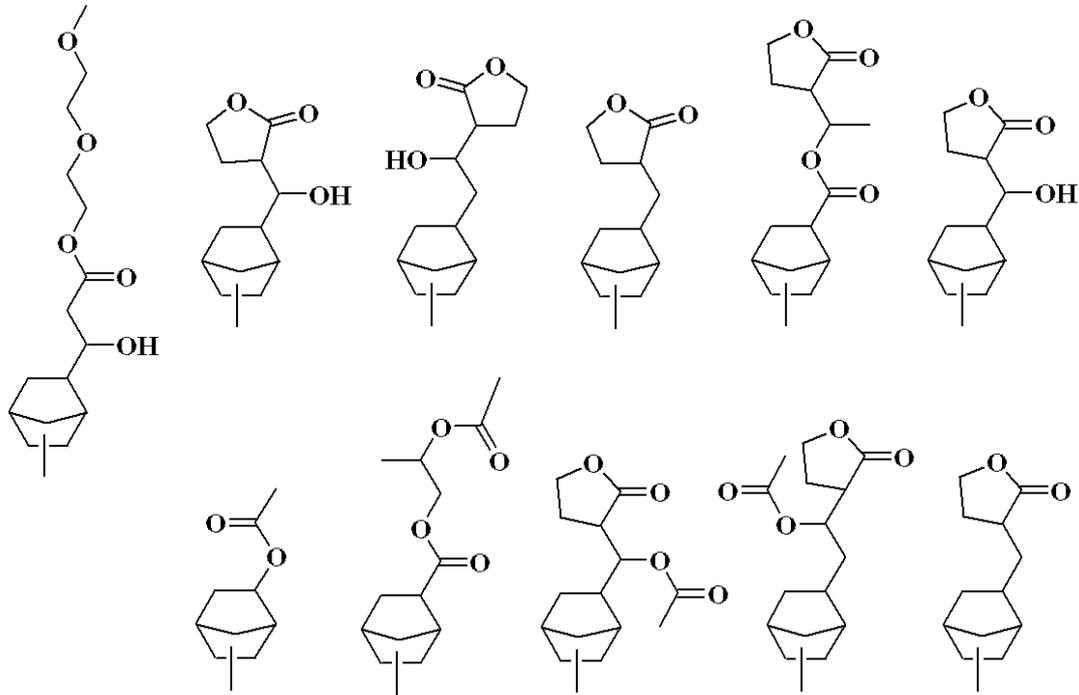
40

【0030】

【化 2 0】



10

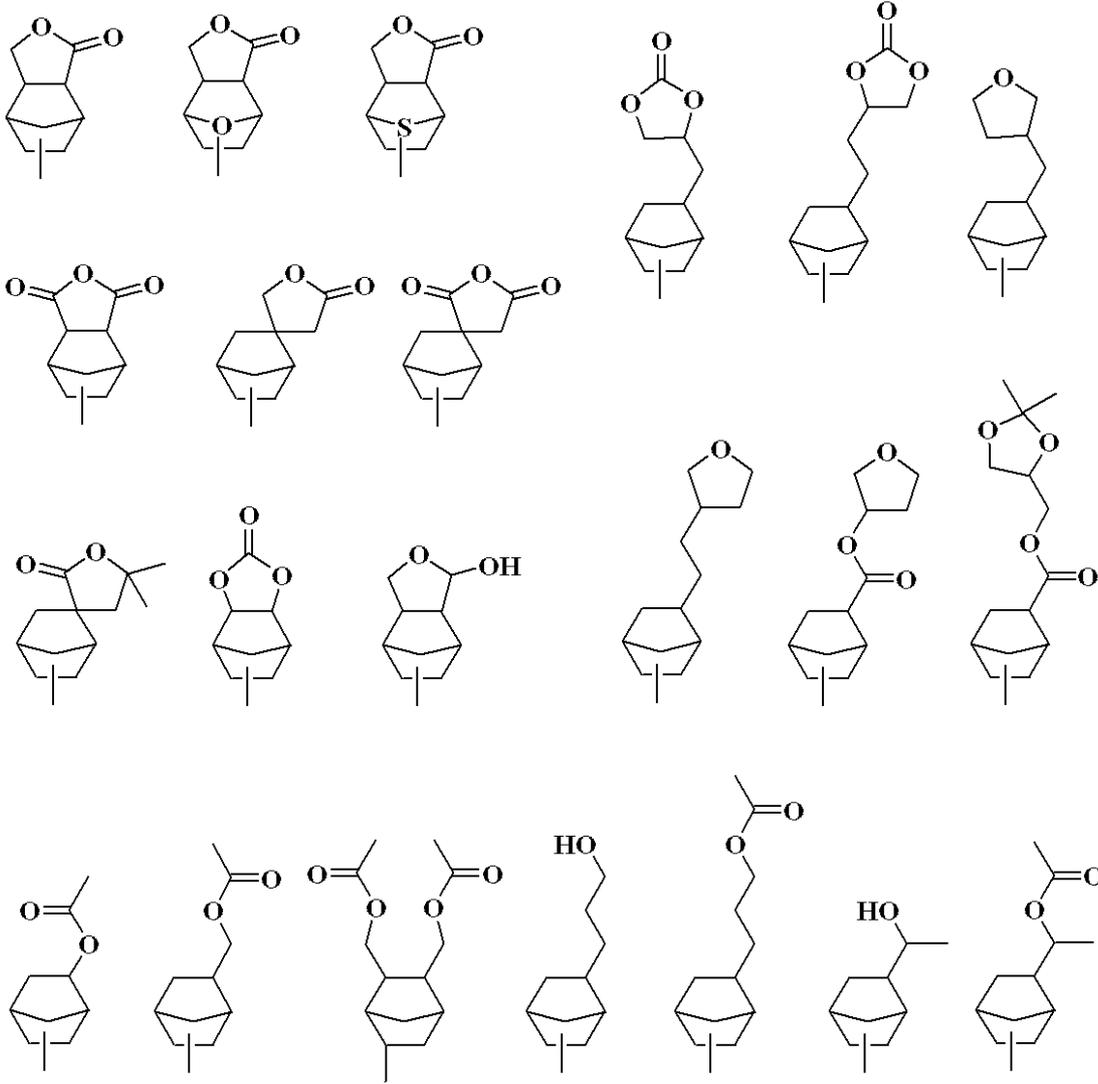


20

【 0 0 3 1】

30

【化 2 1】



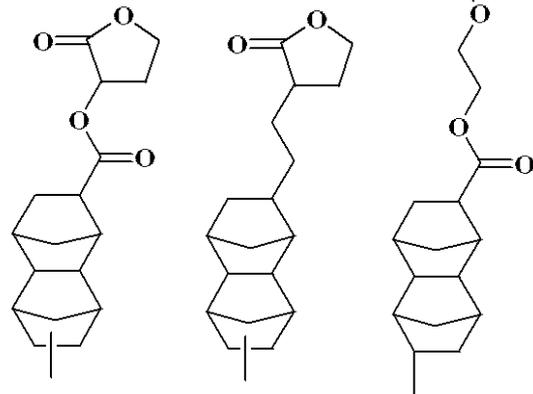
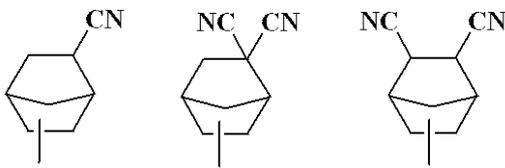
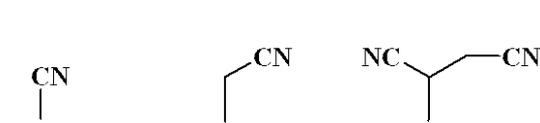
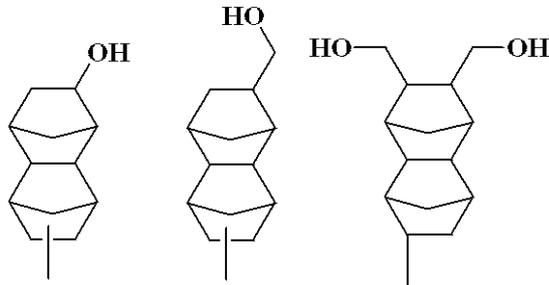
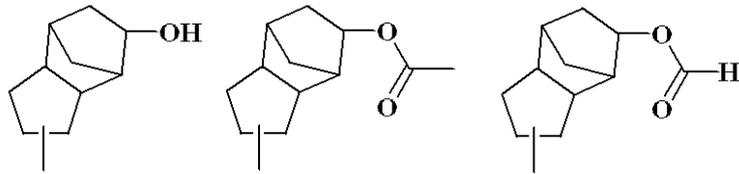
10

20

30

【 0 0 3 2 】

## 【化 2 2】



10

20

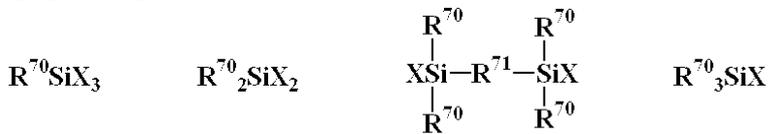
## 【 0 0 3 3】

更に、透明性向上、あるいは分子量の最適化のために下記式(12')-1~(12')-4に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキル基がペンダントされたモノマー-q'を共重合させることもできる。

30

## 【 0 0 3 4】

## 【化 2 3】



(12')-1

(12')-2

(12')-3

(12')-4

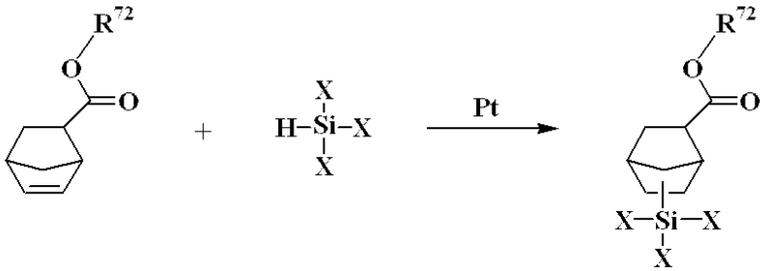
(式中、 $\text{R}^{70}$ は同一又は異種の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換又は置換の炭素数1~10のアルキル基であり、フッ素化されたアルキル基であってもよく、 $\text{R}^{71}$ は酸素原子、炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数6~10のアリーレン基である。Xは上記の通りである。)

40

## 【 0 0 3 5】

一般式(1)の繰り返し単位aに用いられるシランモノマーの合成例を下記に示す。

【化 2 4】



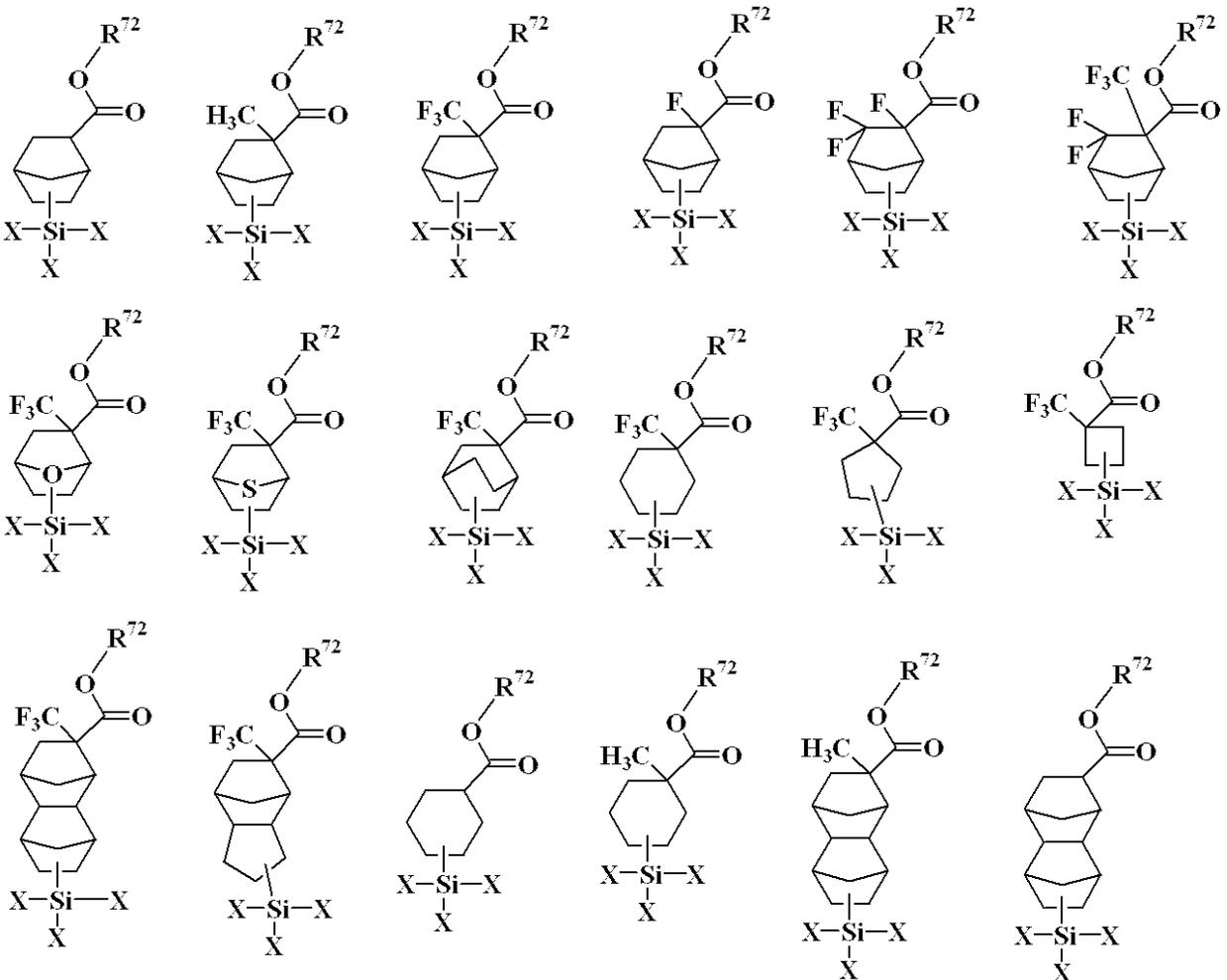
【0036】

ここでは、カルボキシレートを持つノルボルネンとヒドロシランとに対し白金触媒下ヒドロシリレーション反応を行う。なお、 $R^{72}$ は酸不安定基であっても水素原子であっても、アルカリ加水分解可能な基でもよい。上記反応式において、 $X$ はそれぞれ同一又は異種のハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルコキシ基、又は炭素数1~10のアシル基である。反応温度は室温、場合によっては最大150程度まで加熱し、常圧、場合によってはオートクレーブ中10気圧程度にまで加圧して行う。触媒は塩化白金酸が好ましく用いられる。

【0037】

一般式(1')に示されるシランモノマーを下記に例示する。

【化 2 5】



【0038】

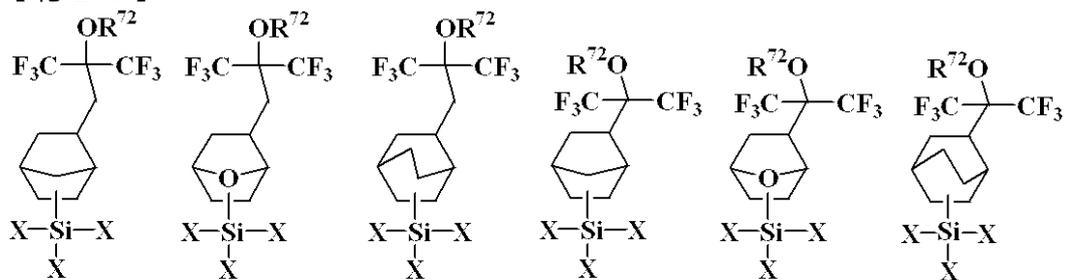
10

20

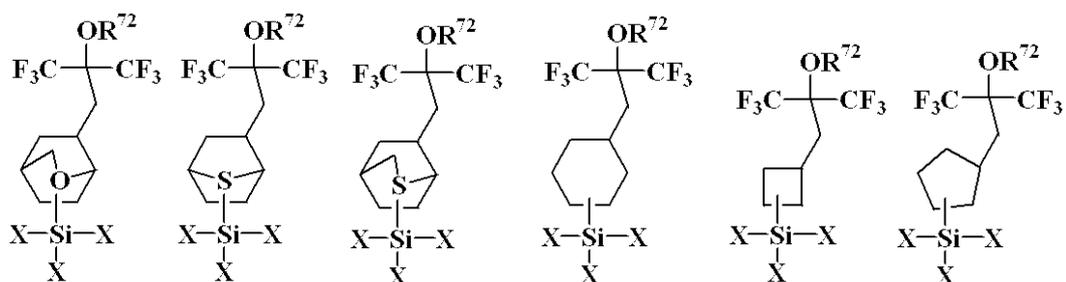
30

40

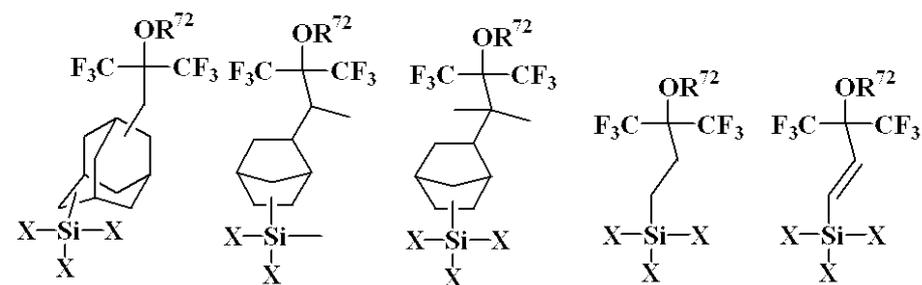
【化 2 6】



10

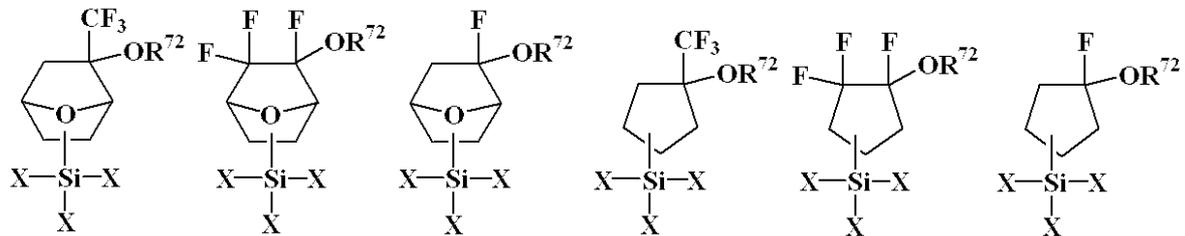
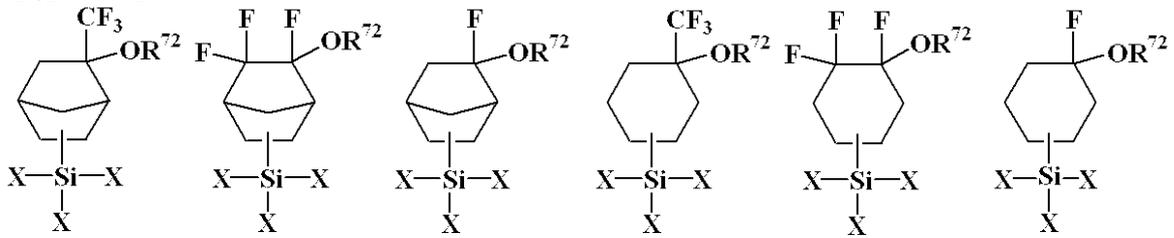


20

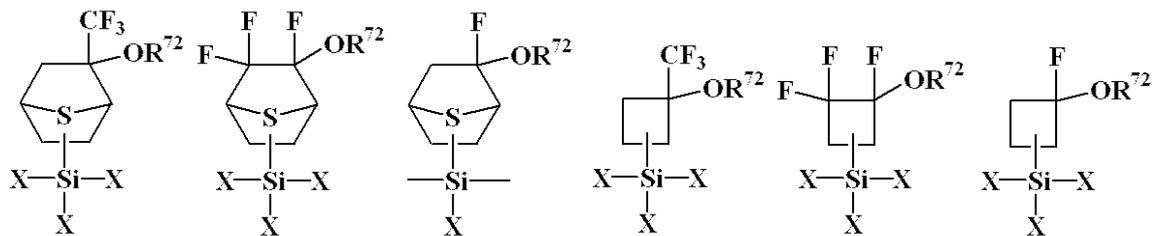


【 0 0 3 9 】

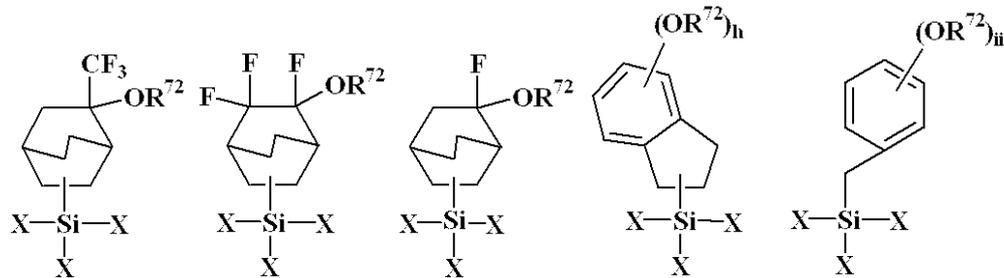
## 【化 2 7】



10



20



30

(式中、 $R^{72}$ 、 $X$ は上記の通り。 $h$ は1又は2、 $i$ は1~3の整数である。)

## 【0040】

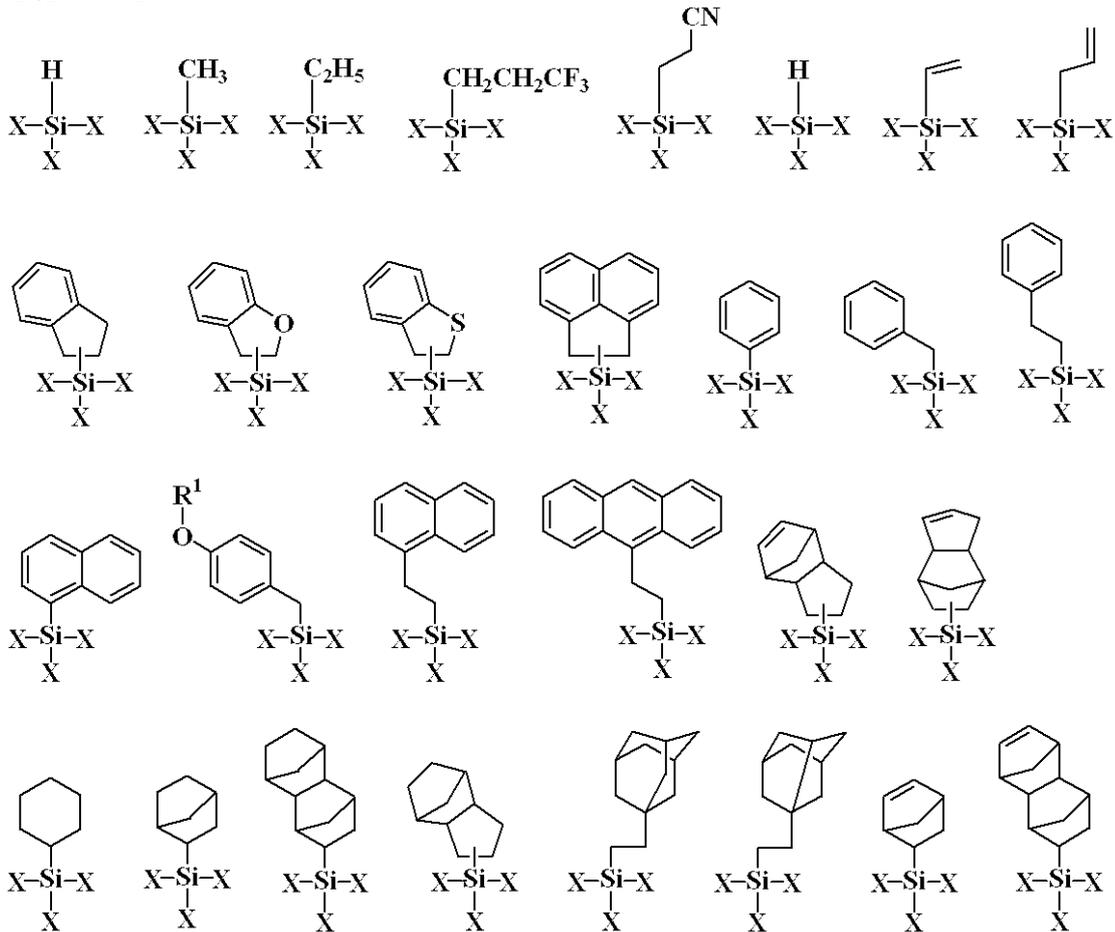
ここで、 $R^{72}$ はAで示される酸不安定基であってもよいし、水素原子あるいは炭素数1~6のアシル基でもよく、アシル基の場合は重合後アルカリ加水分解によって $-OR^{72}$ をヒドロキシ基にして、ヒドロキシ基の水素原子を酸不安定基で置換することもできる。

更に、上記式(1')に示されるシランモノマー、式(1'')に示される密着性基を有するシランモノマーに加えて、下記シラン化合物rを共縮合させることもできる。

## 【0041】

40

## 【化 2 8】



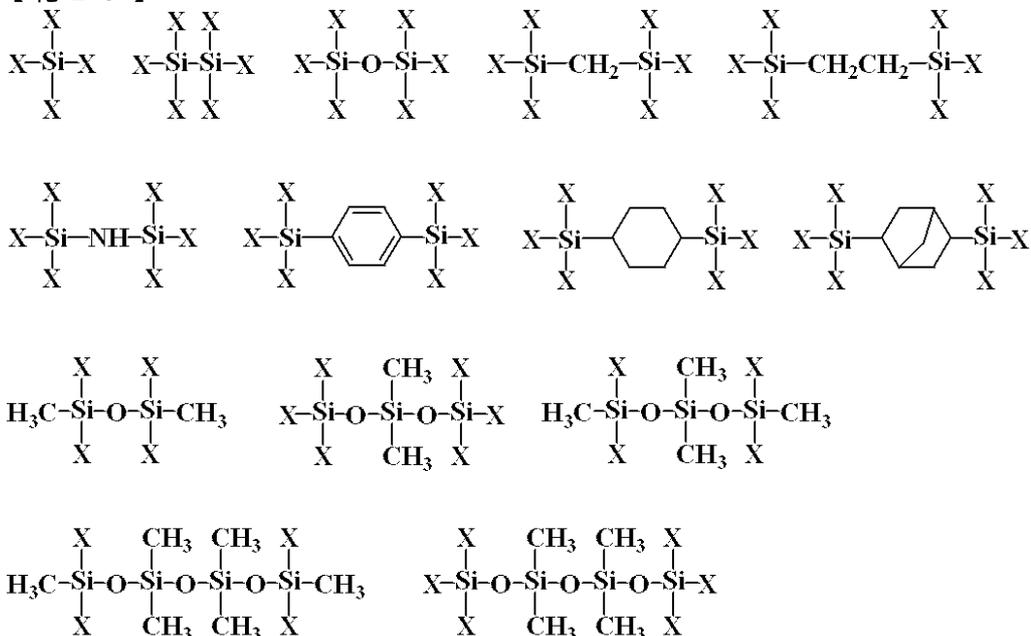
10

20

## 【0042】

なお更に、下記に示す4官能以上の縮合基を持つシラン化合物sを共重合することもできる。

## 【化 2 9】



30

40

## 【0043】

高分子化合物Aの合成方法としては、上記シランモノマーを用いて加水分解による共縮合を行う。加水分解反応における水の量は、モノマー1モル当たり0.2~10モルを添

50

加することが好ましい。この時に、触媒を用いることもでき、酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、サリチル酸、安息香酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸、メチルスルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸、アンモニアトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネノン(DBN)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどの塩基、テトラアルコキシチタン、トリアルコキシモノ(アセチルアセトナート)チタン、テトラアルコキシジルコニウム、トリアルコキシモノ(アセチルアセトナート)ジルコニウムなどの金属キレート化合物を挙げることができる。

## 【0044】

反応操作としては、モノマーを有機溶媒に溶解させ、水を添加し加水分解反応を開始させる。触媒は水に添加していてもよいし、有機溶媒中に添加しておいてもよい。反応温度は0~100、好ましくは10~80である。水の滴下時に10~50に加熱し、その後40~80に昇温させて熟成させる方法が好ましい。有機溶媒としては、水に難溶あるいは不溶のものが好ましく、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート、-ブチラクトンなどが好ましい。

## 【0045】

その後、触媒の中和反応を行い、有機溶媒層を分別し脱水する。水分の残存は、残存したシラノールの縮合反応を進行させるため、十分に行う必要がある。硫酸マグネシウムなどの塩やモレキュラーシーブによる吸着法や、溶媒を除去しながらの共沸脱水法が好ましく挙げられる。

## 【0046】

この場合、上記モノマーの使用量の比率は、式(1')のモノマーa'、式(1'')のモノマーp'、モノマーq'、シラン化合物r、sの合計量をTa'とした場合(Ta' = a' + p' + q' + r + s)、モル比として

$$0.05 < a' / Ta' < 1.0、特に 0.1 < a' / Ta' < 0.8$$

$$0.05 < p' / Ta' < 0.9、特に 0.1 < p' / Ta' < 0.8$$

$$0 < q' / Ta' < 0.8、特に 0 < q' / Ta' < 0.5$$

$$0 < r / Ta' < 0.8、特に 0 < r / Ta' < 0.6$$

$$0 < s / Ta' < 0.8、特に 0 < s / Ta' < 0.7$$

であることが好ましい。

## 【0047】

上記高分子化合物Aは、上記式(1')のモノマーを必須のモノマーとしてこれを加水分解・縮合することによって得られるもので、この場合、高分子化合物Aは、通常、下記繰り返し単位aを有するものである。

## 【0048】

## 【化30】



10

20

30

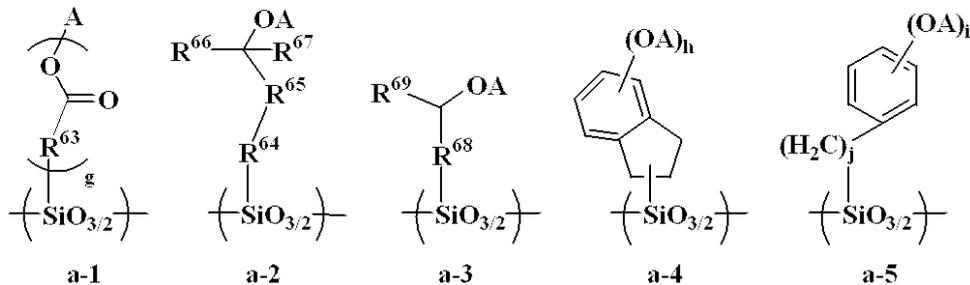
40

50

上記式中、 $R^1$ は酸分解基を有する有機基、 $x$ は1.0~1.5、好ましくは1.2~1.5、更に好ましくは1.3~1.5の範囲であり、特に下記a-1~a-5から選ばれる1種又は2種以上のシルセスキオキサンの繰り返し単位であることが好ましい。

【0049】

【化31】



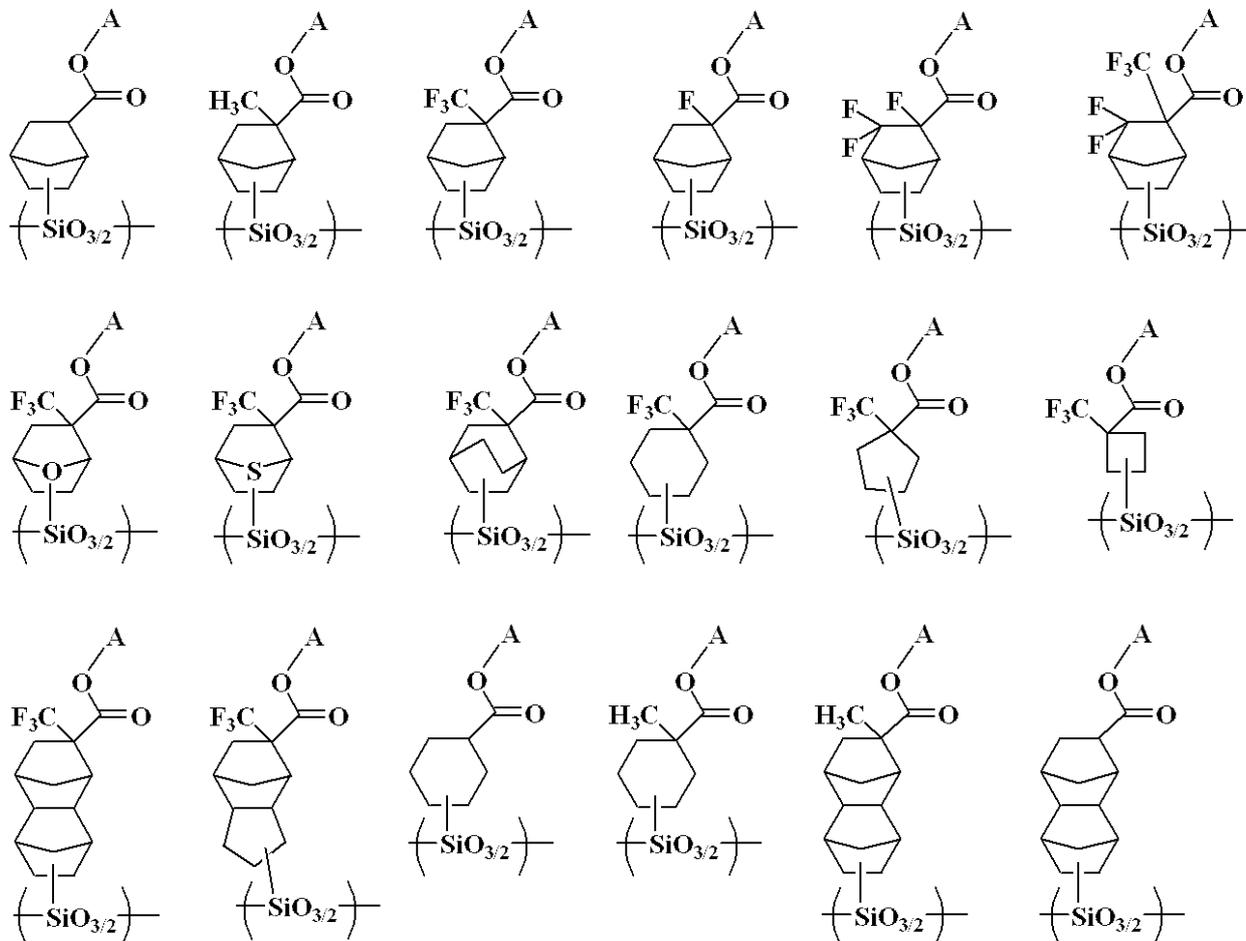
10

ここで、 $R^{63} \sim R^{69}$ 、 $A$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ は上記の通りである。

【0050】

上記繰り返し単位a-1は下記に例示することができる。

【化32】



20

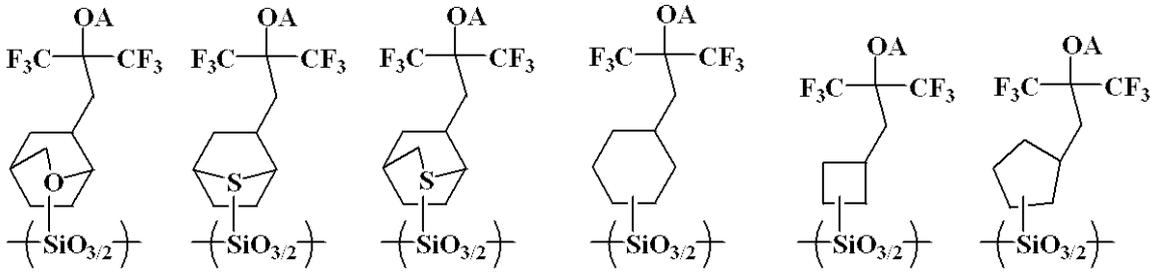
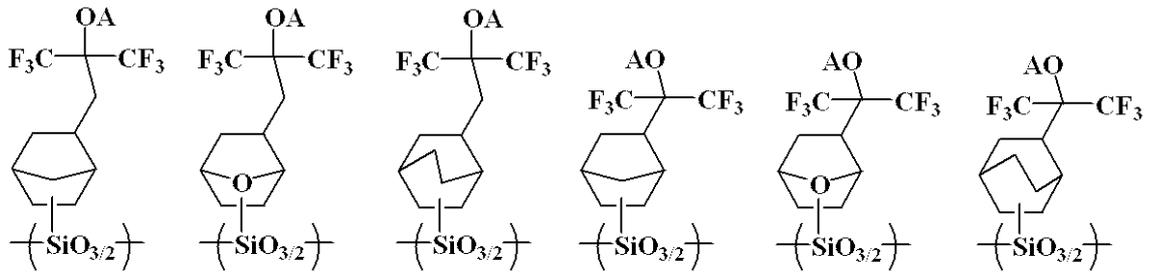
30

40

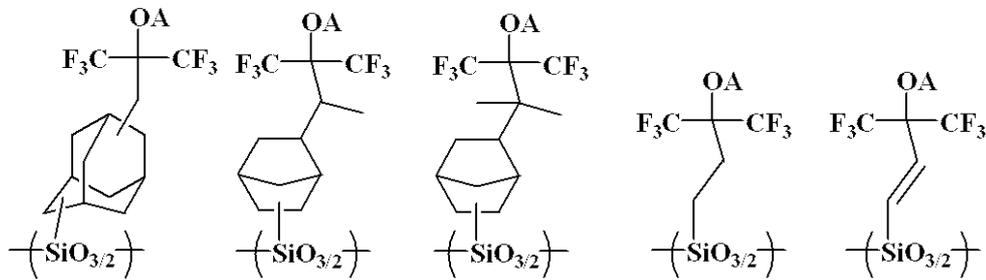
【0051】

次に、繰り返し単位a-2は下記に例示することができる。

## 【化 3 3】



10

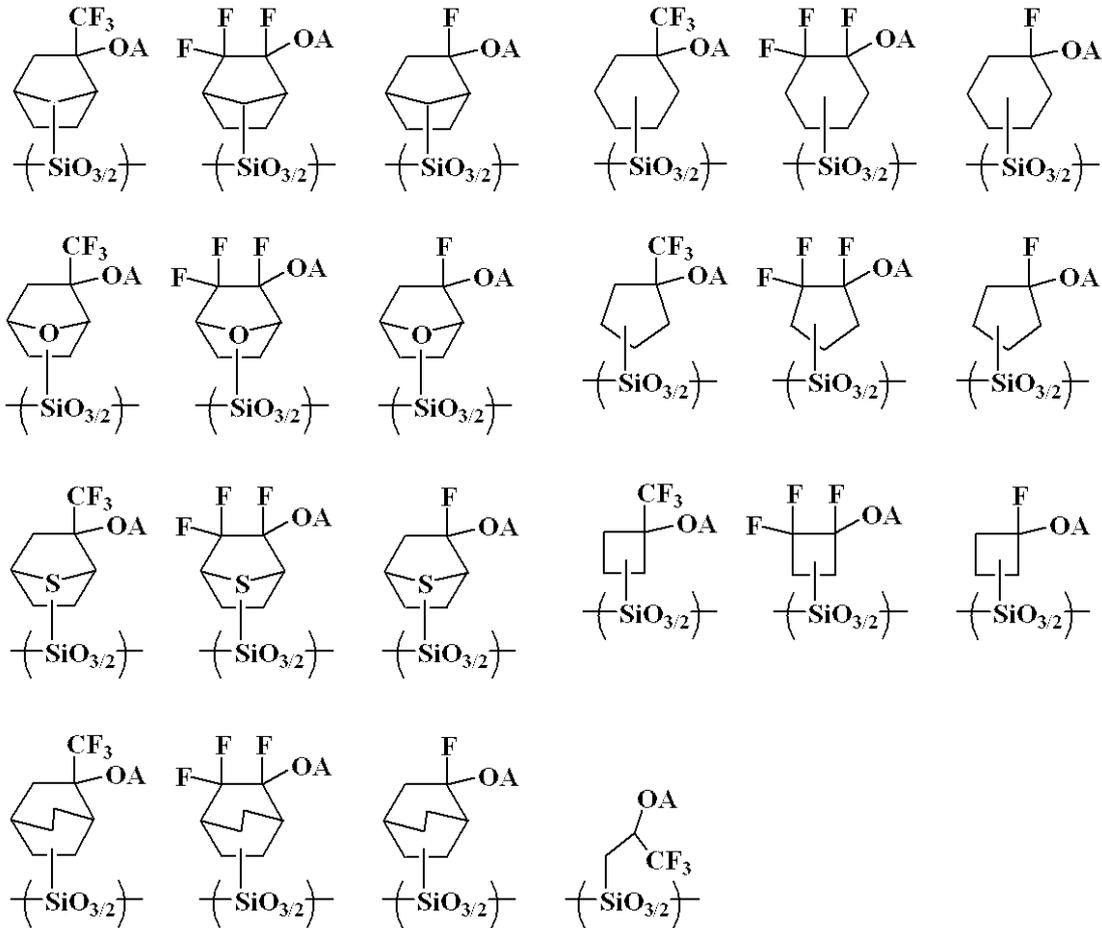


20

## 【0052】

次に、繰り返し単位 a - 3 は下記に例示することができる。

## 【化 3 4】



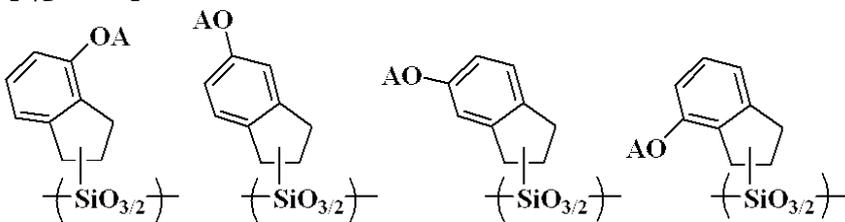
10

20

## 【0053】

次に、繰り返し単位 a - 4 は次に例示することができる。

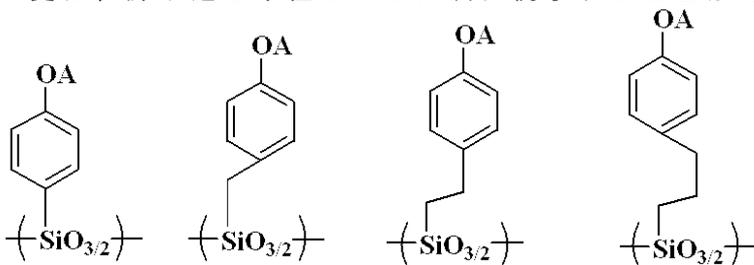
## 【化 3 5】



30

## 【0054】

更に、繰り返し単位 a - 5 は次に例示することができる。



40

## 【0055】

また、高分子化合物 A は、上記式 (1) の繰り返し単位に加えて、上記式 (1'') のモノマーを加水分解・縮合することにより得られ得る下記一般式 (1''')

【化 3 6】

(但し、 $\text{R}^0$ は上記の通り。)

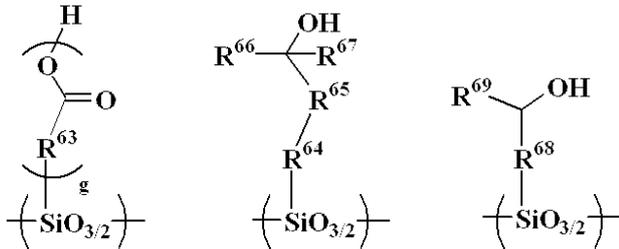
で示される繰り返し単位 p を有することが好ましい。

【0056】

具体的には上記 a - 1、a - 2、a - 3 の酸不安定基 A が水素原子である下記繰り返し 10  
単位が挙げられる。

【0057】

【化 3 7】



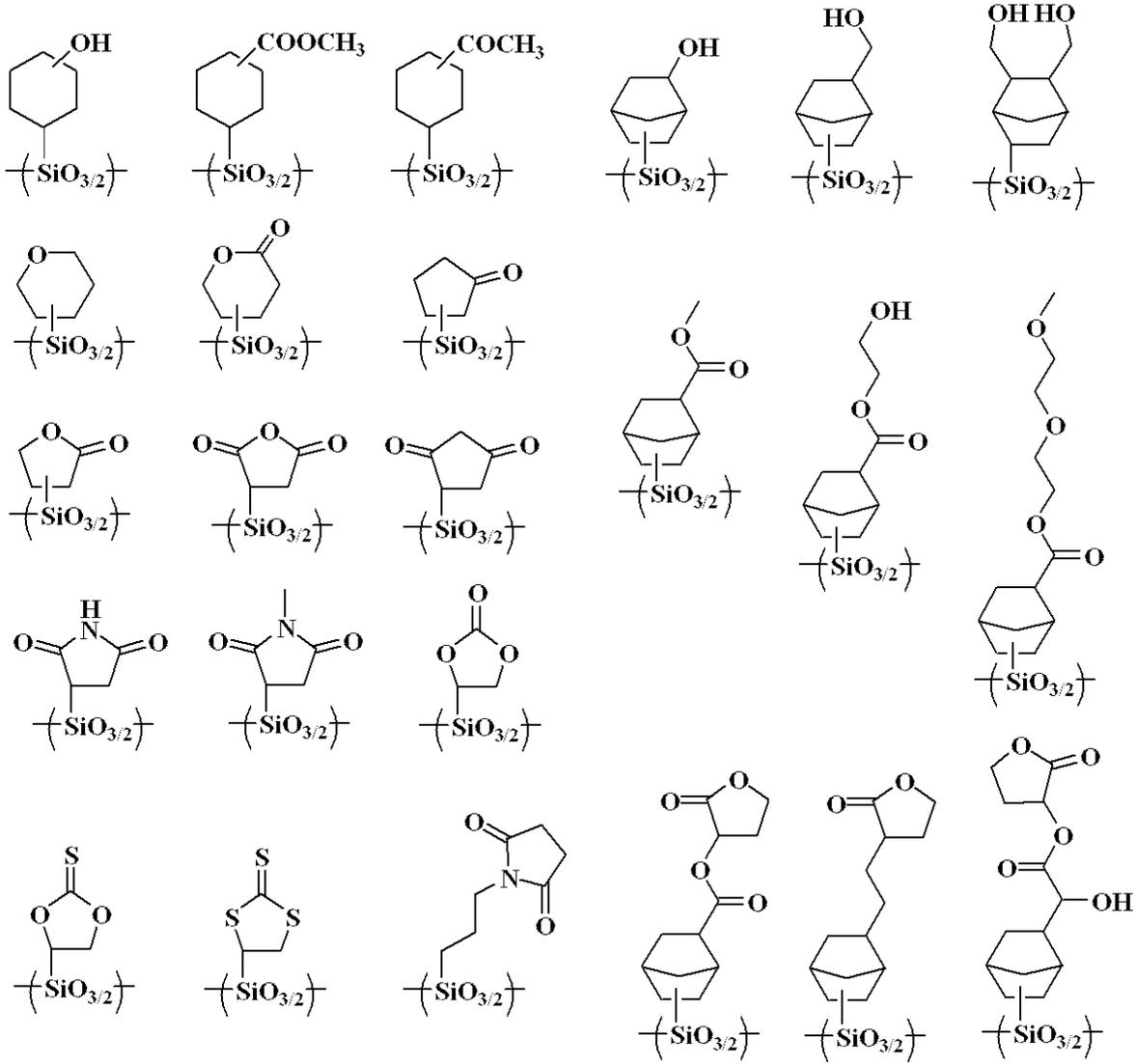
20

(  $\text{R}^{63} \sim \text{R}^{69}$ 、g は上記の通り。 )

【0058】

それ以外の密着性基を有する繰り返し単位は下記に例示することができる。

【化 3 8】



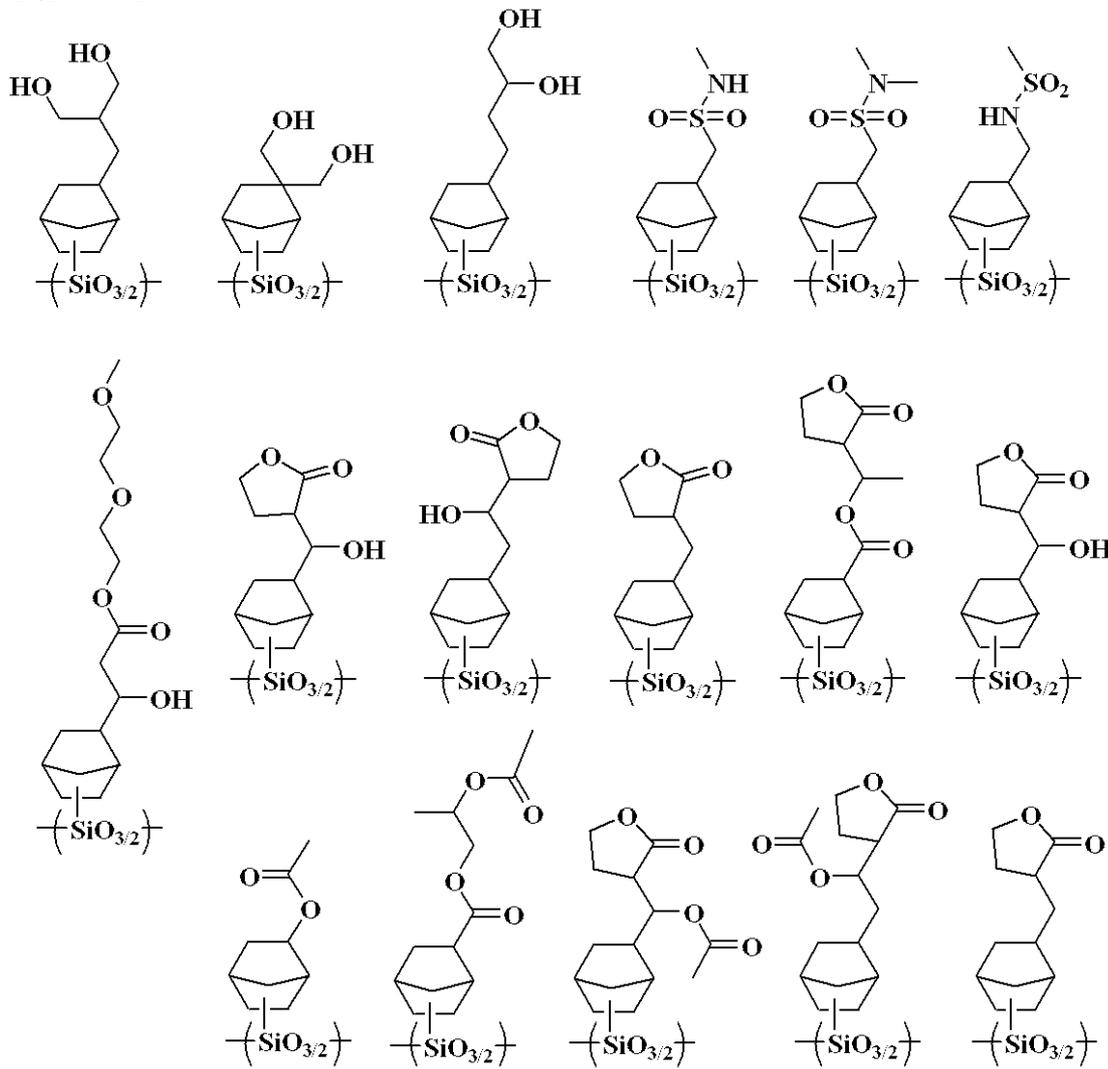
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【化 3 9】



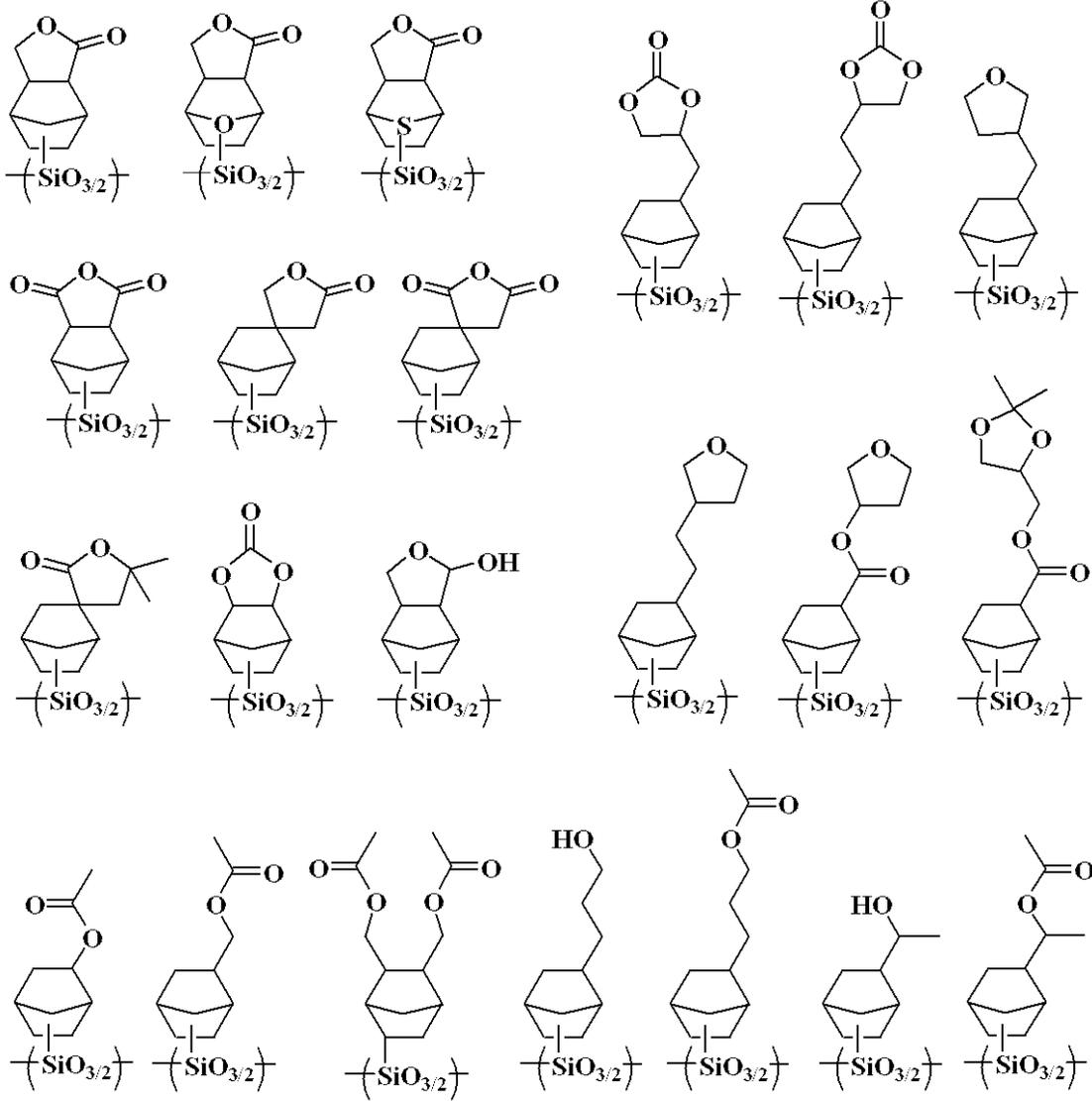
10

20

【 0 0 6 0 】

30

【化 4 0】



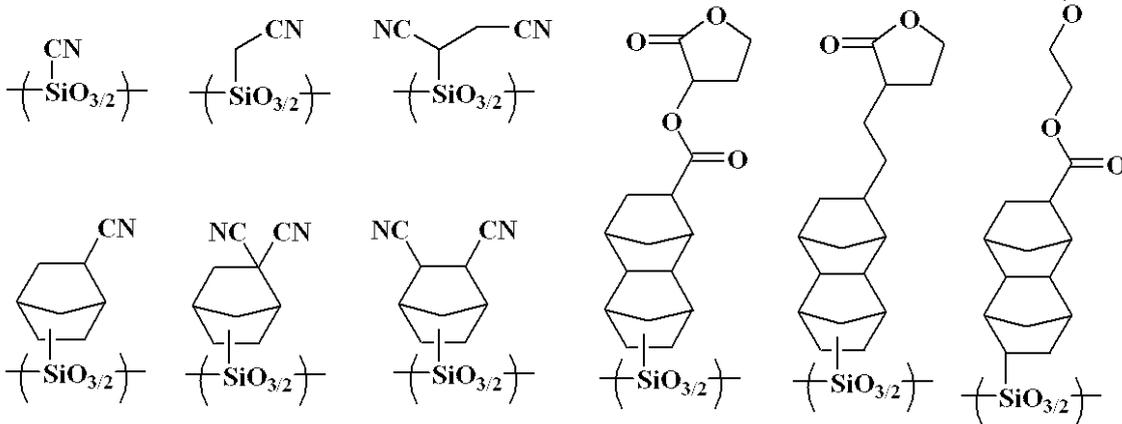
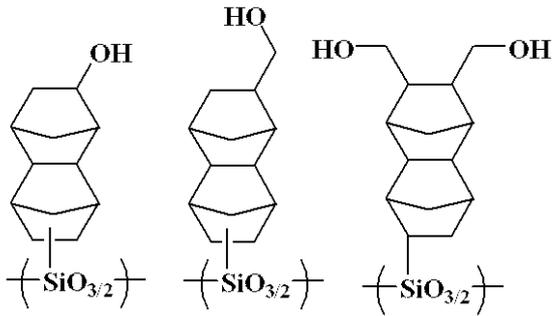
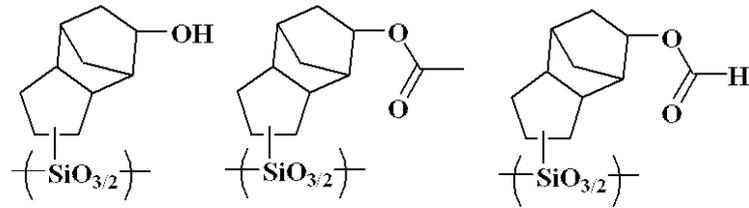
10

20

30

【 0 0 6 1】

## 【化 4 1】

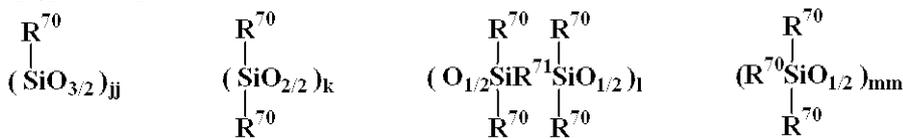


## 【0062】

更に、上記一般式(1)の繰り返し単位に、上記モノマーgに由来する下記式(12)-1~(12)-4に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキル基がペンダントされた繰り返し単位qを共重合させることもできる。

## 【0063】

## 【化 4 2】



(12)-1

(12)-2

(12)-3

(12)-4

(式中、 $R^{70}$ 、 $R^{71}$ は上記の通りであり、 $0 < j < 1$ 、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ 、 $0 < m < 1$ の範囲である。)

## 【0064】

なお、高分子化合物Aの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定法でポリスチレン換算1,000~100,000であることが好ましい。分子量分布は1.0~5.0が好ましい。

## 【0065】

10

20

30

40

50

また、この高分子化合物 A において、上記繰り返し単位 a、p、q 及びシラン化合物 r、s に由来する繰り返し単位を r、s とすると、 $a + p + q + r + s = T a$  とした場合、モル比として

$$0.05 < a / T a \leq 1.0、特に 0.1 < a / T a \leq 0.8$$

$$0.05 \leq p / T a \leq 0.9、特に 0.1 \leq p / T a \leq 0.8$$

$$0 \leq q / T a \leq 0.8、特に 0 \leq q / T a \leq 0.5$$

$$0 \leq r / T a \leq 0.8、特に 0 \leq r / T a \leq 0.6$$

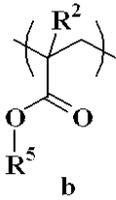
$$0 \leq s / T a \leq 0.8、特に 0 \leq s / T a \leq 0.7$$

であることが好ましい。

【0066】

[一般式(2)の繰り返し単位 b からなる高分子化合物 B ]

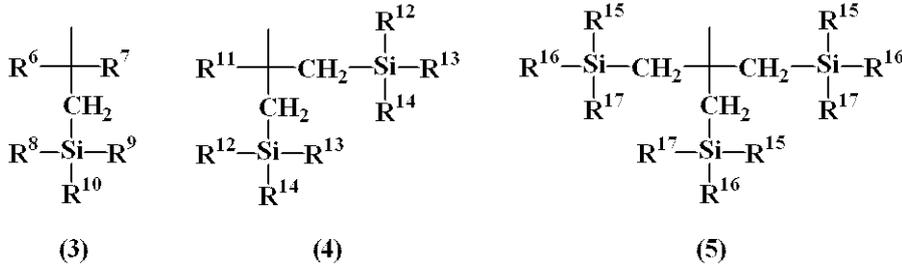
【化43】



(2)

[式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^5$ は一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の中から選ばれる珪素含有基である。

【化44】



(3)

(4)

(5)

(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ は水素原子、又は炭素数1~10、特に1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は炭素数1~10、特に1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~14、特に6~10のアリール基、好ましくは各アルキル基が炭素数1~6、特に1~4であるトリアルキルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、 $R^6$ と $R^7$ とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3~10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{17}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3~10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

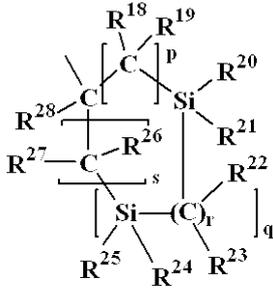
10

20

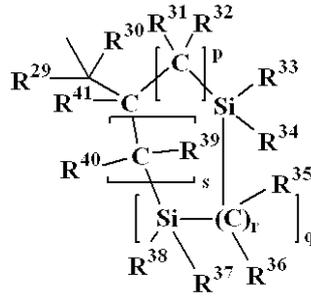
30

40

## 【化 4 5】



(6)



(7)

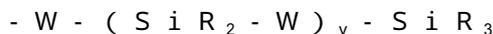
(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1~20、特に1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ は水素原子、又は炭素数1~20、特に1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1~20、特に1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1~20、特に1~12のアルキル基、又は炭素数6~20、特に6~10のアリール基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は0~10、特に0~8の整数であるが、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ 、特に $1 \leq p + q + s \leq 10$ である。)

## 【0067】

この場合、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアリル基等が挙げられ、フッ素化したアルキル基としては、これらのアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

## 【0068】

また、珪素原子とシロキサン結合もしくはシラルキレン結合している珪素含有基としては、下記式



(但し、 $W$ はO又は $CH_2$ を示し、 $R$ は炭素数1~10、特に1~6のアルキル基又はアリール基を示し、 $v$ は0~10、特に0~6の整数である。)

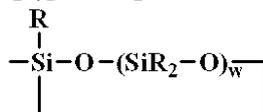
で示される基が挙げられる。

なお、 $SiR_3$ で示されるトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。

## 【0069】

更に、ポリシロキサン環としては、下記のもものが挙げられる。

## 【化 4 6】



(但し、 $R$ は上記と同様であり、 $w$ は2~10、特に3~6の整数である。)

## 【0070】

ここで、上記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)で示される珪素含有基は酸不安定基として作用するものである。

## 【0071】

上記一般式(3)、(4)、(5)に示される珪素含有基は下記に挙げる事ができる。

。

10

20

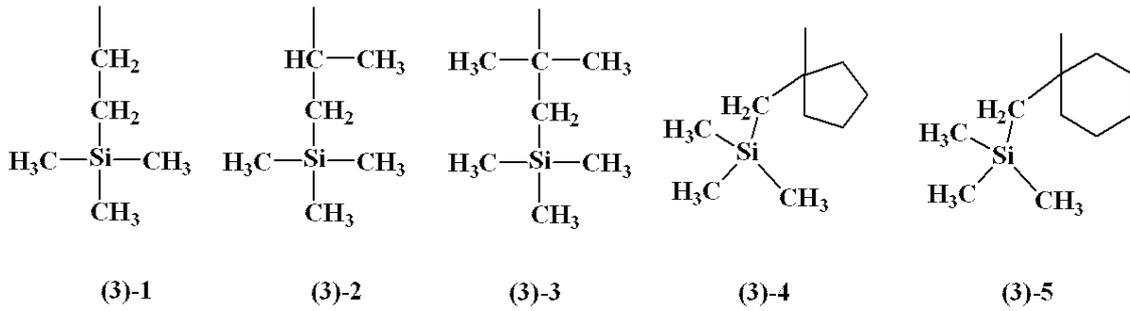
30

40

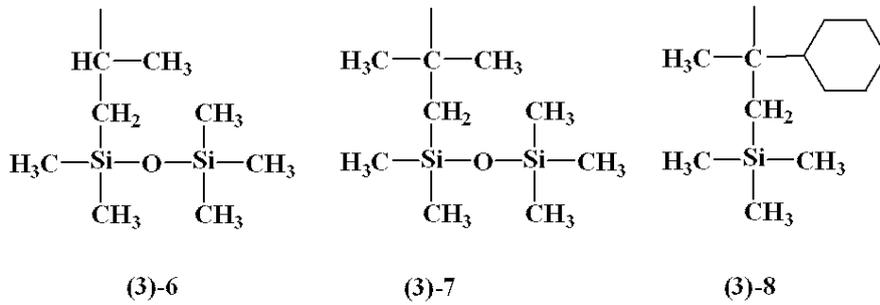
50

【 0 0 7 2 】

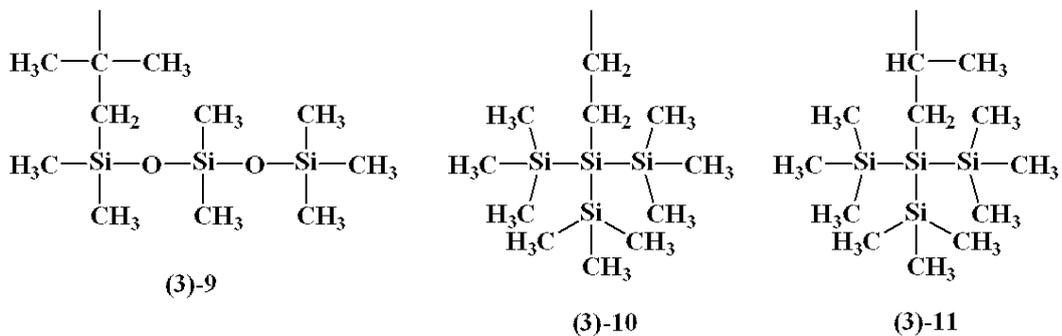
【 化 4 7 】



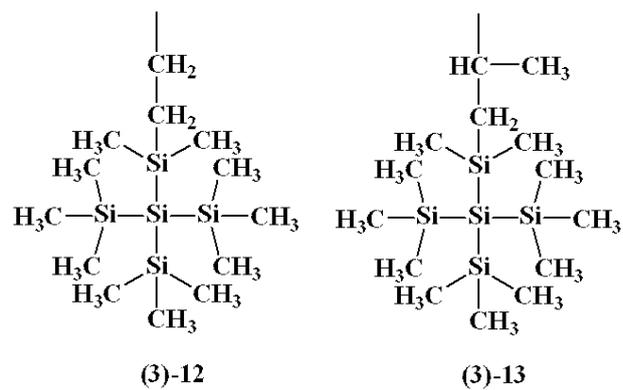
10



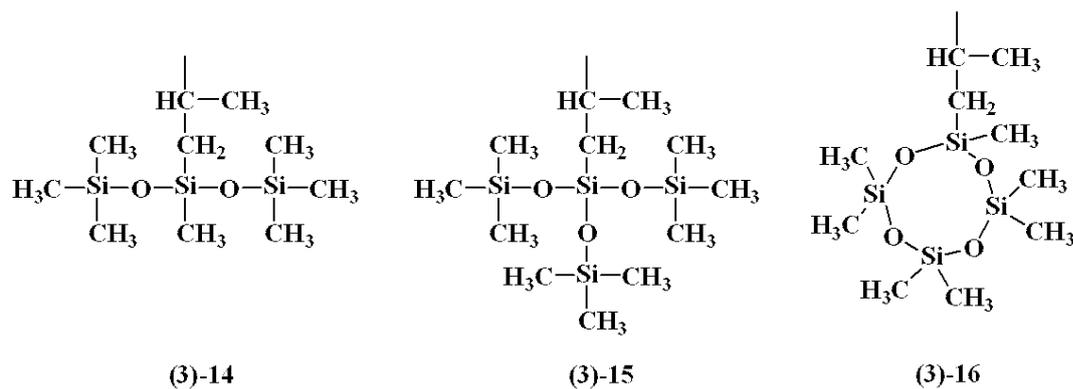
20



30



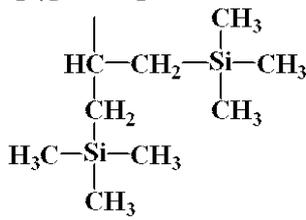
40



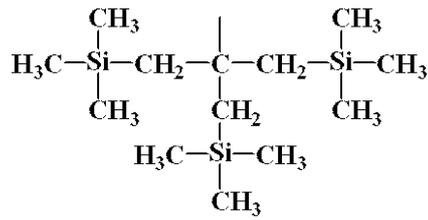
50

【 0 0 7 3 】

【 化 4 8 】



(4)-1



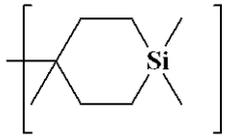
(5)-1

10

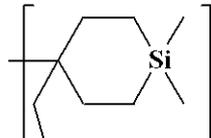
【 0 0 7 4 】

一般式(6)、(7)に示される珪素含有基は下記に挙げる事ができる。

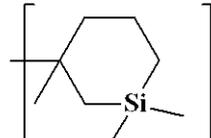
【 化 4 9 】



(6)-1

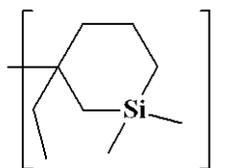


(6)-2

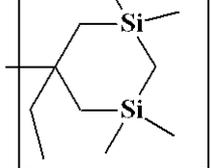


(6)-3

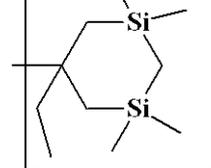
20



(6)-4

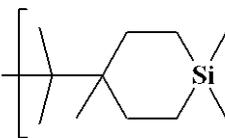


(6)-5

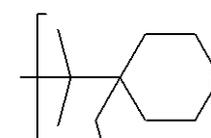


(6)-6

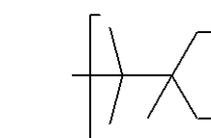
30



(7)-1

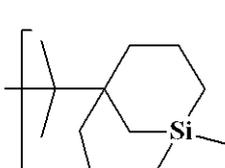


(7)-2

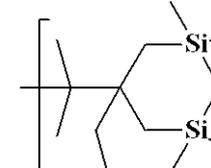


(7)-3

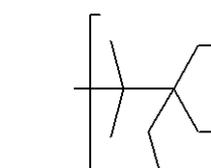
40



(7)-4



(7)-5



(7)-6

【 0 0 7 5 】

一般式(2)に示される繰り返し単位を有する高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)などのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム

50

などの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0076】

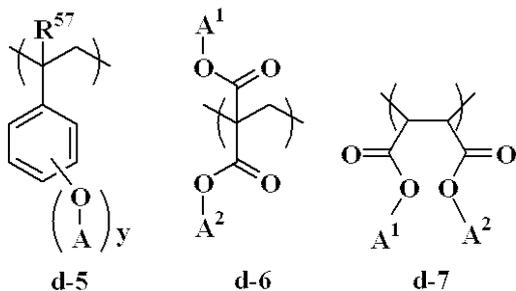
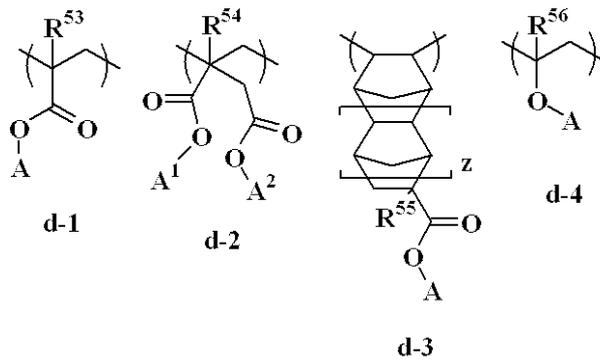
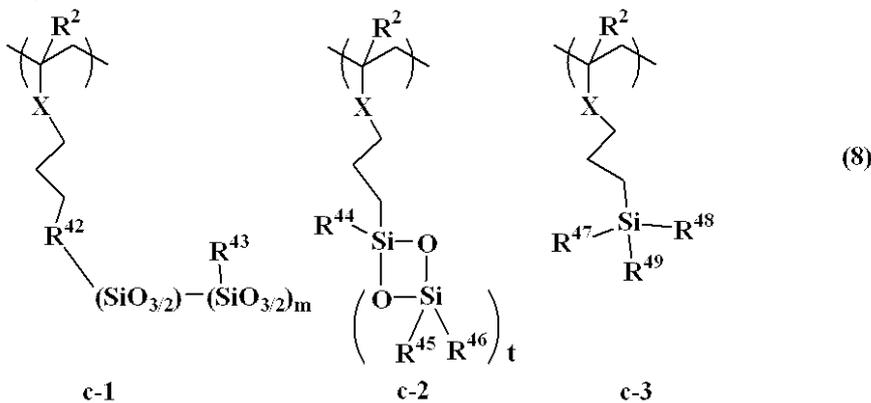
一般式(2)に示される繰り返し単位を有する高分子化合物の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定法でポリスチレン換算1,000~100,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは2,000~50,000の範囲である。分子量分布は1.0~3.0が好ましく、2.0以下がより好ましく、重合後のポリマーの高分子量成分あるいは低分子成分をカットして1.5以下の狭分散ポリマーにすることはレジスト解像性向上のためにより好ましい方法である。

【0077】

[一般式(8)のc-1~c-3から選ばれる1種以上の繰り返し単位と一般式(10)中のd-1~d-7から選ばれる少なくとも1種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物C]

【0078】

【化50】



[式中、 $R^2$ は水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、 $-CH_2C(=O)-O-R^3$ 、又は $-CH_2-O-R^4$ である。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアシル基であり、 $R^{43}$ は同一又は異種の水素

10

20

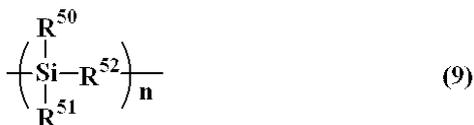
30

40

50

原子、炭素数 1 ~ 10、特に 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基、又は炭素数 6 ~ 14、特に 6 ~ 10 のアリール基であり、これらの基はエーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>42</sup> は単結合、又は下記一般式 (9)

【化 5 1】



で示される連結基である。一般式 (9) 中、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup> は炭素数 1 ~ 10、特に 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R<sup>52</sup> は単結合、酸素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基である。X はエステル基又はエーテル基である。R<sup>44</sup> ~ R<sup>46</sup> は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 14、特に 6 ~ 10 のアリール基、R<sup>47</sup> ~ R<sup>49</sup> は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 14、特に 6 ~ 10 のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、R<sup>47</sup> と R<sup>48</sup>、R<sup>47</sup> と R<sup>49</sup>、R<sup>48</sup> と R<sup>49</sup> が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。m は 4 ~ 40、特に 4 ~ 20 の整数であり、t は 2 ~ 30、特に 3 ~ 10 の整数であり、n は 1 ~ 20、特に 1 ~ 10 の整数である。一般式 (10) の繰り返し単位 d 1 ~ d 7 中、R<sup>53</sup> ~ R<sup>57</sup> は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20、特に 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20、特に 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 20、特に 1 ~ 10 のハロアルキル基、又はシアノ基であり、A は酸不安定基を示し、z は 0 又は 1 であり、y は 1 又は 2 である。A<sup>1</sup> と A<sup>2</sup> の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は密着性基である。]

【0079】

ここで、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリール基、シロキサン結合又はシルアルキレン結合している珪素含有基、ポリシロキサン環としては、先に例示したものを挙げるることができる。また、ハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部を塩素原子やフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基を挙げるることができる。エステル基は -COO- 基、エーテル基は -O- 基である。酸不安定基については、後述する。また、密着性基は下記の通りである。

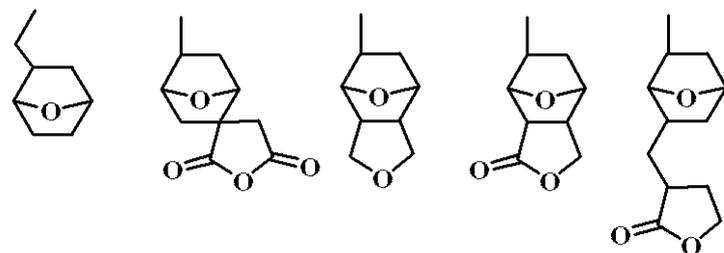
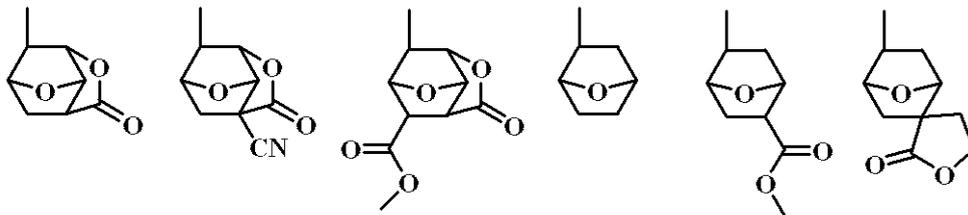
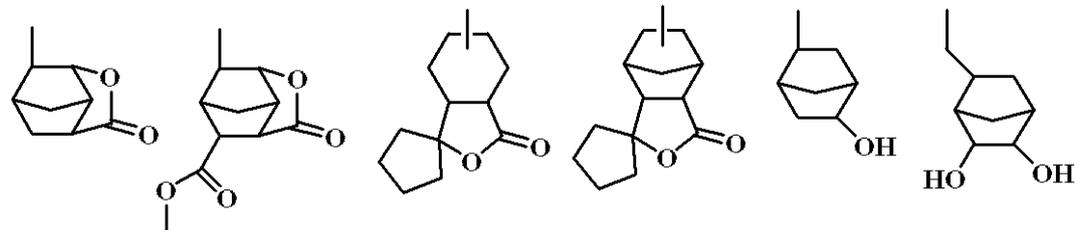
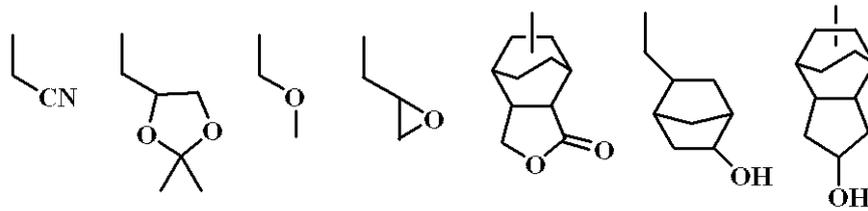
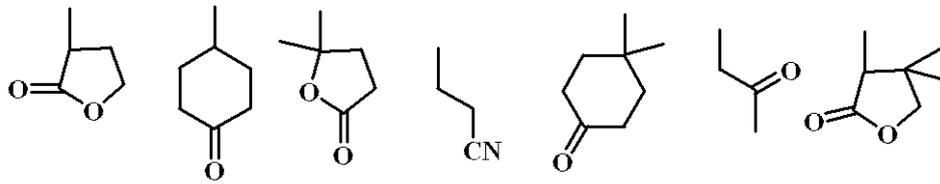
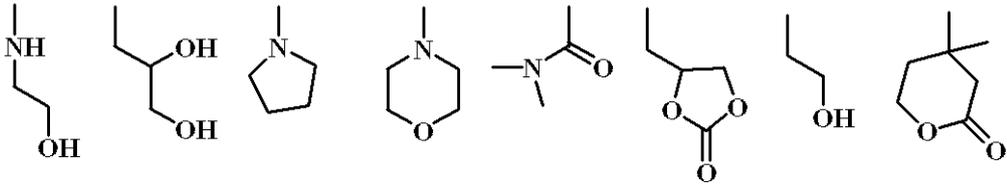
【0080】

10

20

30

## 【化 5 2】



## 【0081】

一般式(8)中の繰り返し単位 c - 1 に示される繰り返し単位は下記に挙げるができる。ここで、 $R^2$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $X$ は前述の通りである。

## 【0082】

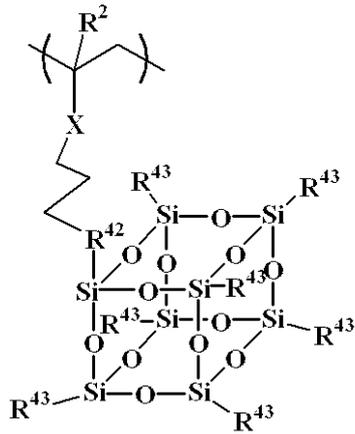
10

20

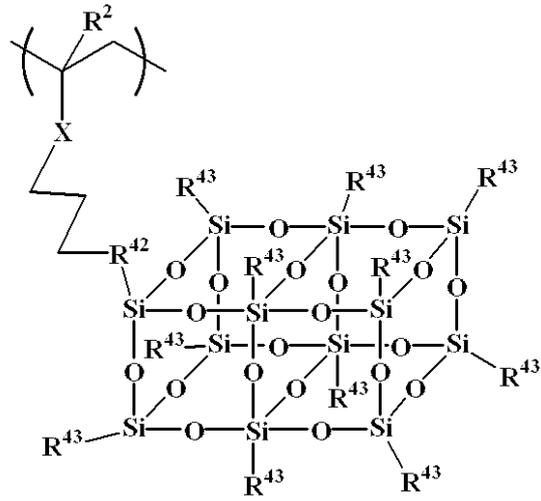
30

40

【化 5 3】

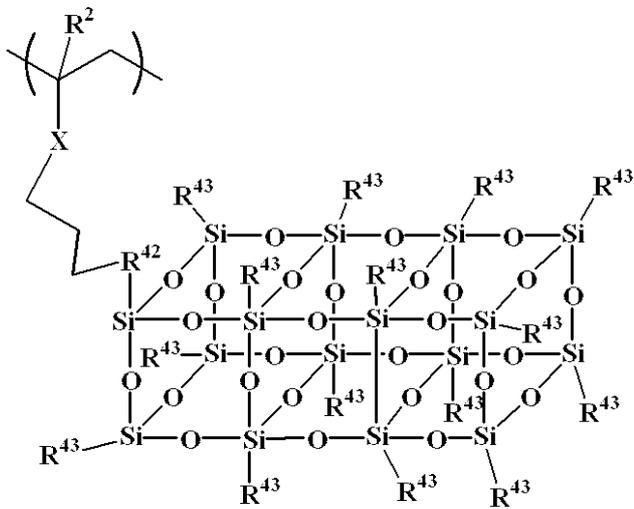


(c-1)-1

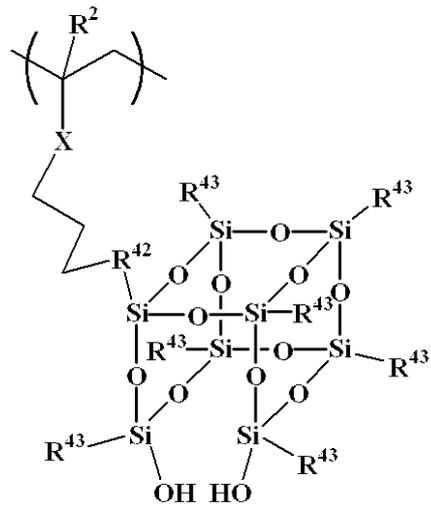


(c-1)-2

10



(c-1)-3



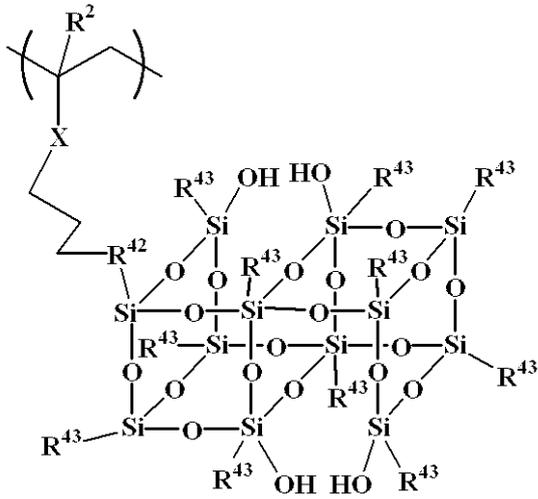
(c-1)-4

20

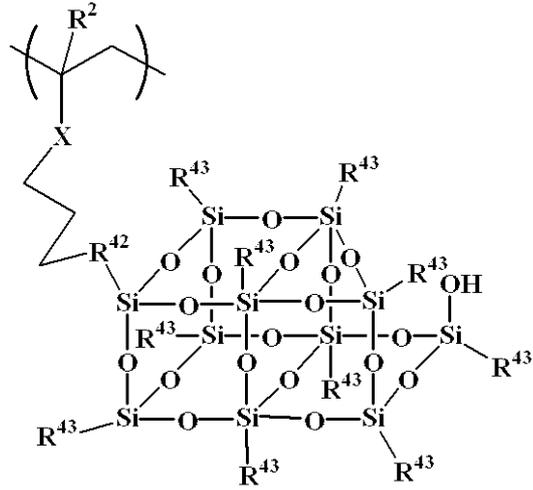
30

【 0 0 8 3 】

【化 5 4】

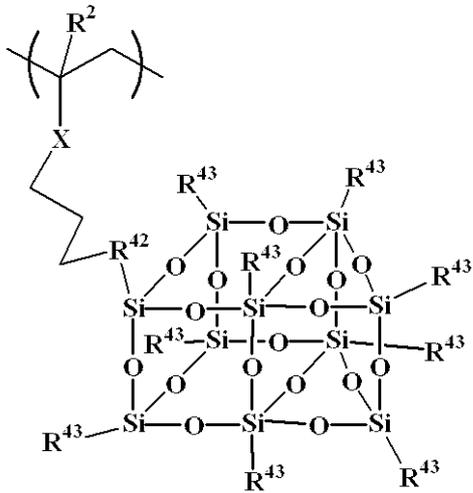


(c-1)-5



(c-1)-6

10



(c-1)-7

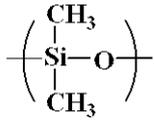
20

30

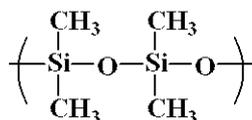
【 0 0 8 4】

一般式(9)に示される連結基は下記に挙げる事ができる。

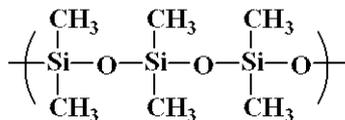
【化 5 5】



(9)-1

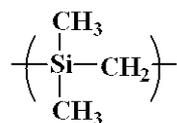


(9)-2

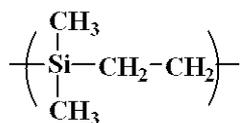


(9)-3

40



(9)-4

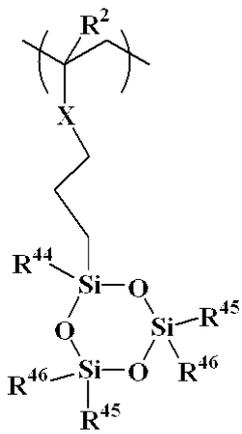


(9)-5

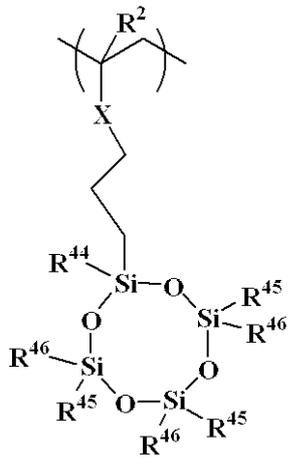
【 0 0 8 5】

一般式(8)中の繰り返し単位c-2に示される繰り返し単位は下記に挙げる事ができる。

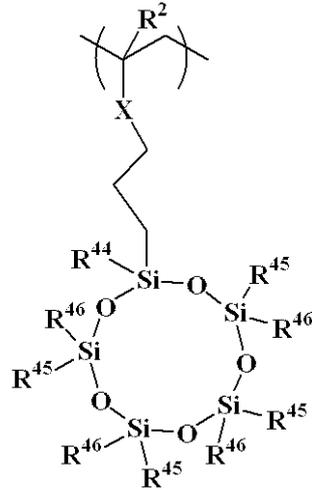
## 【化56】



(c-2)-1

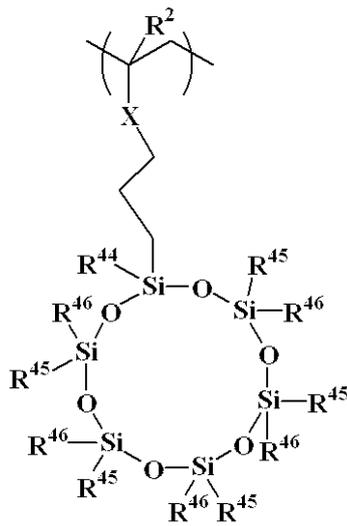


(c-2)-2

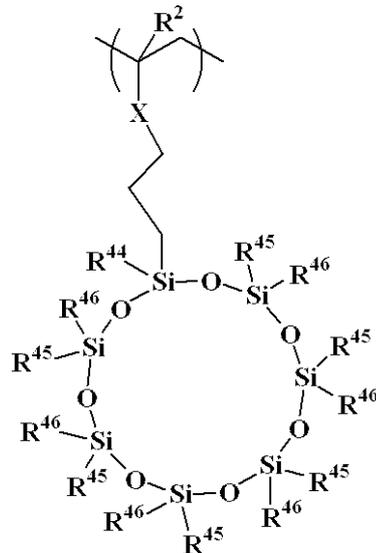


(c-2)-3

10



(c-2)-4



(c-2)-5

20

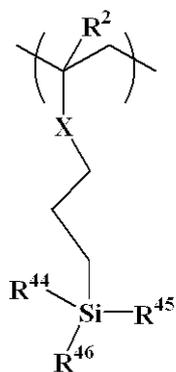
30

ここで、 $R^2$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $X$ は前述の通りである。

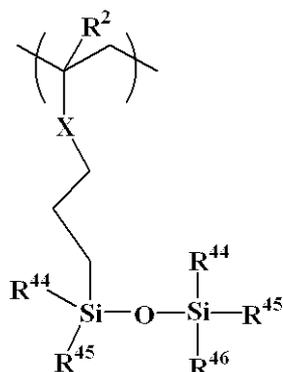
## 【0086】

一般式(8)中の繰り返し単位c-3に示される繰り返し単位は下記に挙げるができる。

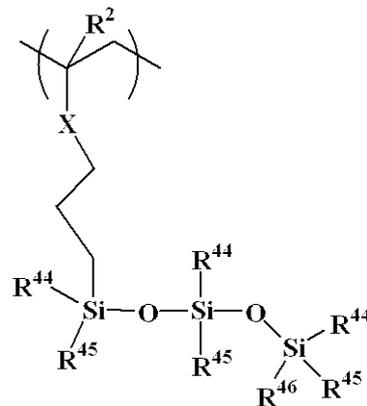
## 【化57】



(c-3)-1

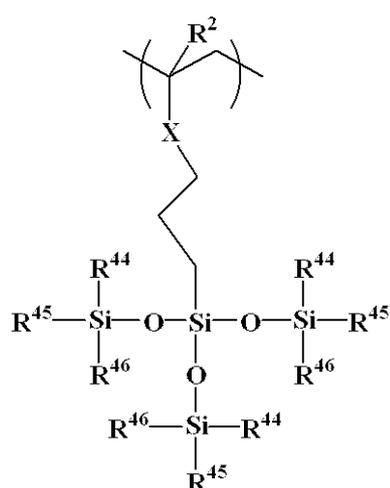


(c-3)-2

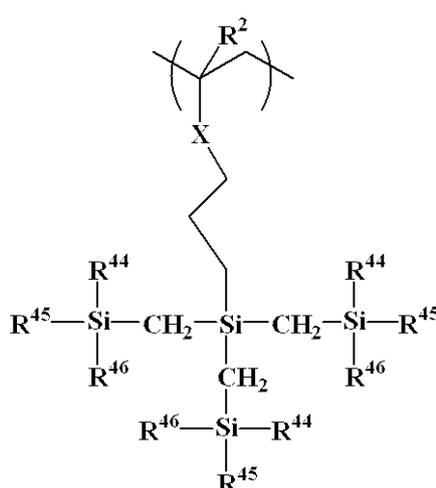


(c-3)-3

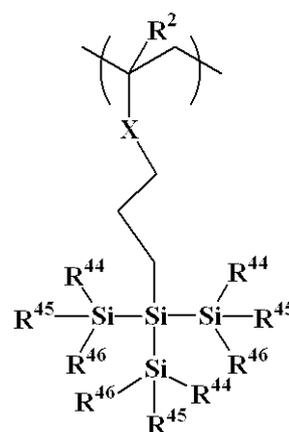
10



(c-3)-4



(c-3)-5



(c-3)-6

20

ここで、 $R^2$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $X$ は前述の通りである。

30

## 【0087】

上記一般式(8)中の繰り返し単位c-1に示される繰り返し単位を得るための3次元籠状構造のシルセスキオキサンペンダント(メタ)アクリレート(POSSMA)の合成方法は様々挙げられるが、代表的な合成方法としてはMacromolecules 1995, 28, p8435に示されるように、POSSトリシラノールとメタクリルペンダントトリクロロシランのカップリング反応が挙げられる。POSSシラノールは、J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, p1741に示されるように、シクロヘキシルトリクロロシランのアセトン水溶液中の縮合反応による合成法が報告されている。シラノールが少ない不純物を濾過で取り除きながらほぼ100%の純度のPOSSトリシラノールを得ることができる。しかしながら、濾過を繰り返しながら純度を高めるのに数年の時間を要し、非常に量産性に乏しい欠点がある。ここで縮合速度を上げるために、触媒を添加することができる。具体的には酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、サリチル酸、安息香酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸、メチルスルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基、テトラアルコキシチタン、トリアルコキシモノ(アセチルアセトナート)チタン、テトラアルコキシジルコニウム、ト

40

50

リアルコキシモノ（アセチルアセトナート）ジルコニウムなどの金属キレート化合物を挙げることができる。また、室温から100の範囲で温度を上げて縮合速度を上げること  
もできる。

【0088】

縮合を行う原料は下記一般式(12)に示すことができる。ここで、 $R^{43}$ は前述の通り、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ はそれぞれ独立でハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又はアシル基である。J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, p 1741によると、シクロヘキサトリクロロシランの縮合では(13)-a、(13)-b、(13)-cが生成し、濾過によって(13)-bと(13)-cを取り除きながら(13)-aの純度を高めている。

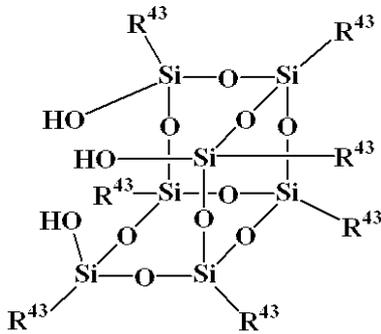
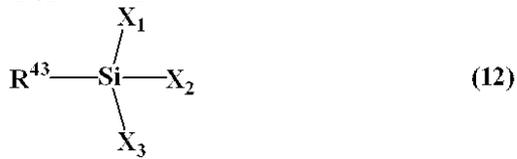
10

次に、(13)-aと式(14)とのカップリングによってモノマー(15)-1を得る。

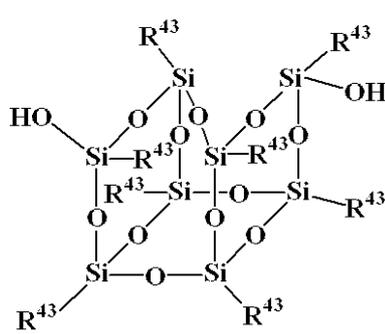
一般式(15)-1に示すモノマーを得るための他の合成方法としては、一般式(14)と(12)のシラン化合物を混合させて共縮合反応を行ってもよい。

【0089】

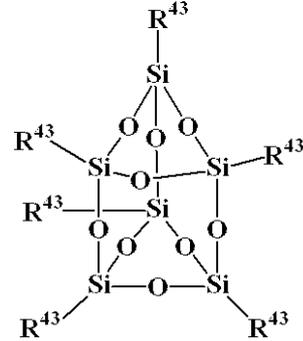
【化 5 8】



(13)-a



(13)-b



(13)-c

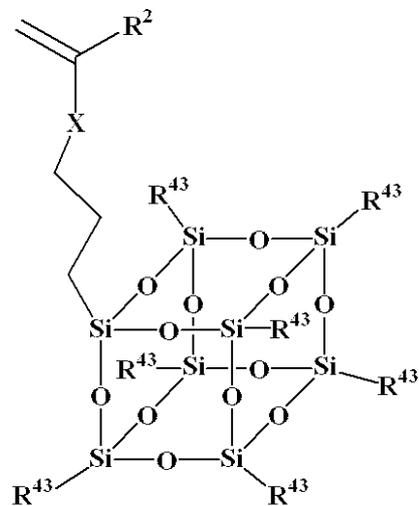
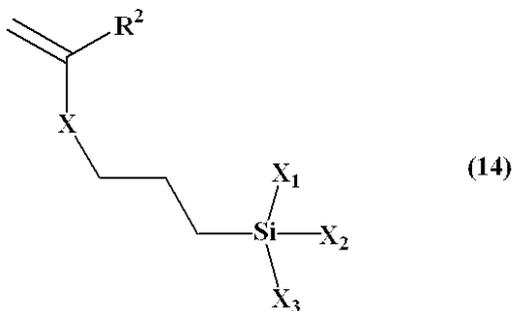
10

20

30

40

50



(15)-1

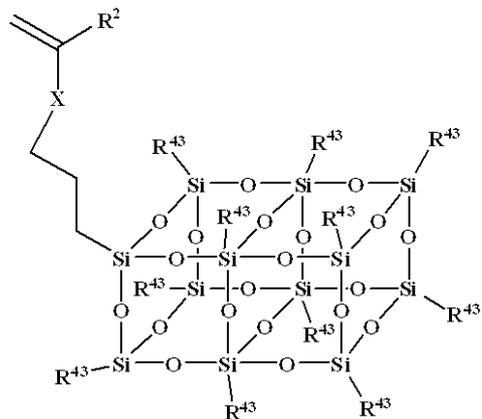
【0090】

なお、一般式(15)-1に示されるモノマー以外のモノマーとして、下記(15)-2~(15)-8に挙げるができる。この場合、籠型シロキサンは必ずしも完全な立方体構造でなくてもよく、シロキサン結合が切断されてシラノールを形成してい

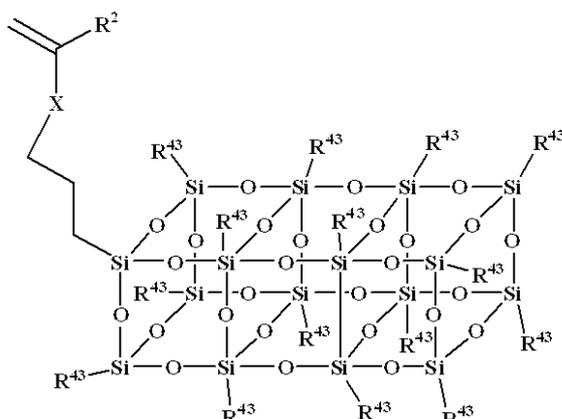
てもよい。また、複数の8面体が連結した籠型構造を取っていてもよい。また、(15) - 1 ~ (15) - 8 に挙げられるもの以外でもよく、またこれらのものの混合体であっても構わない。

【0091】

【化59】

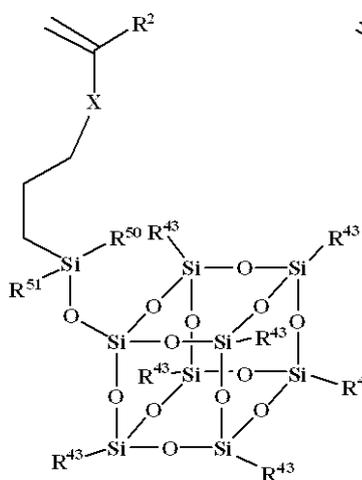


(15-2)

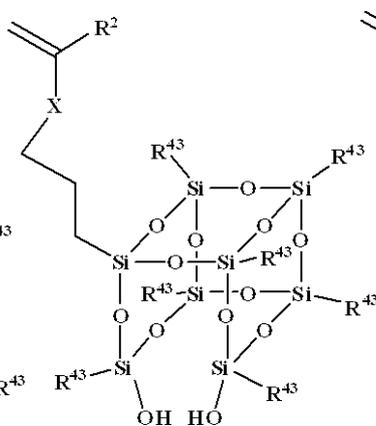


(15-3)

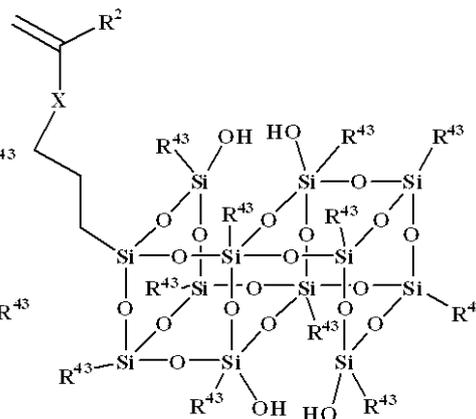
10



(15-4)



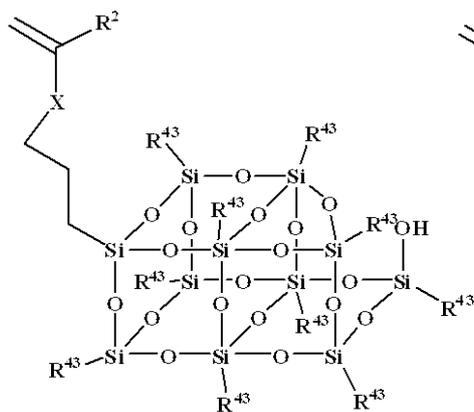
(15-5)



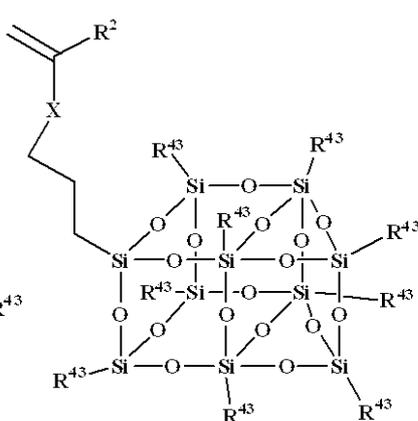
(15-6)

20

30



(15-7)



(15-8)

40

(R<sup>2</sup>、X、R<sup>43</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>は上記の通り。)

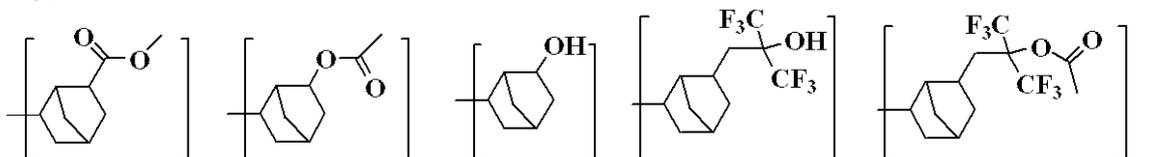
50

## 【0092】

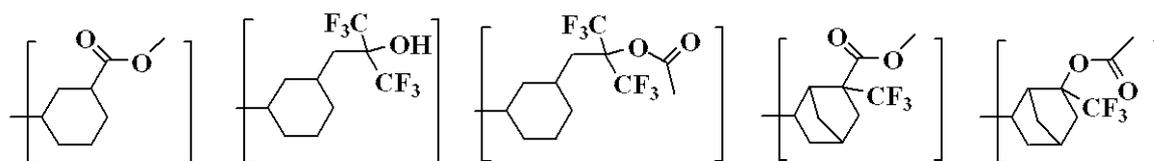
なお、 $R^{43}$ としては、同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基であり、エーテル基、ラクトン環、エステル基、ヒドロキシ基、シアノ基を含んでもよいが、具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基、シアノプロピル基又は下記に示す基を挙げることができる。

## 【0093】

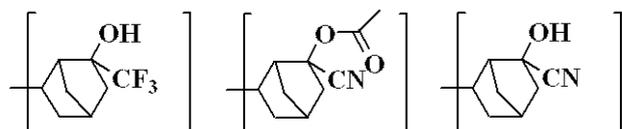
## 【化60】



10



20

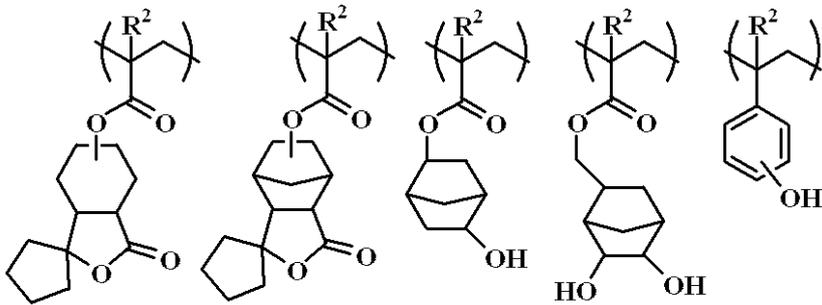
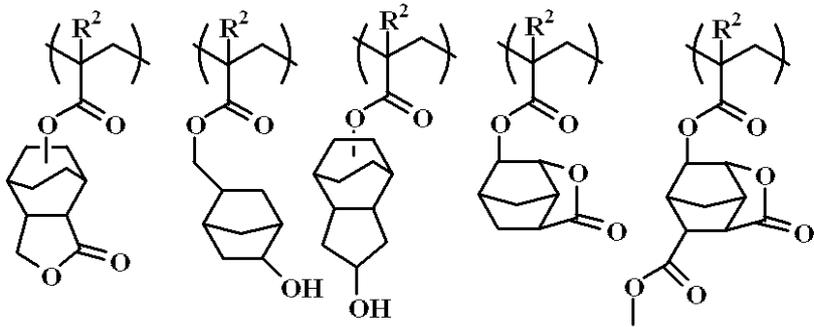
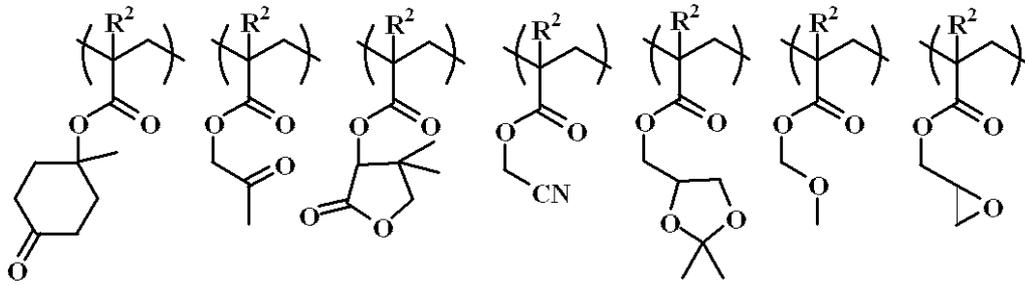
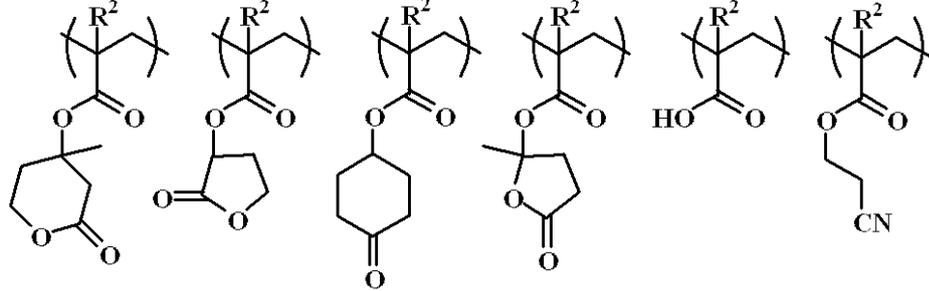
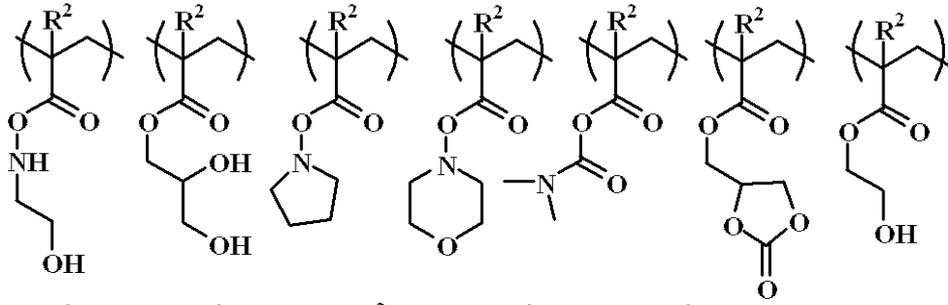


## 【0094】

ここで、繰返し単位 c - 1、c - 2 又は c - 3 は、更に下記密着性を向上させる極性モノマーと共重合することができる。

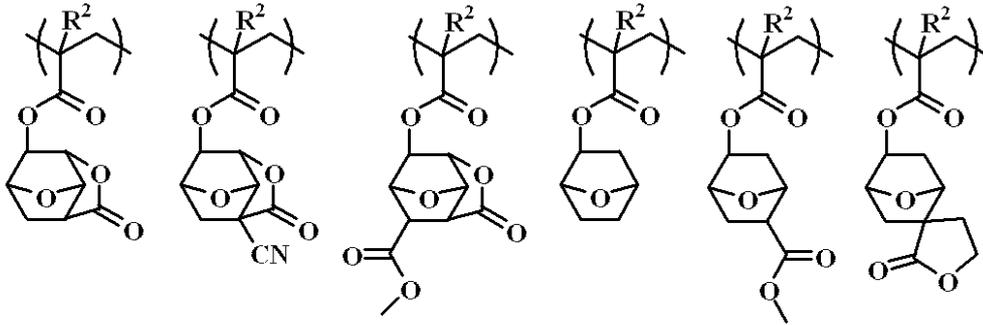
30

【化 6 1】

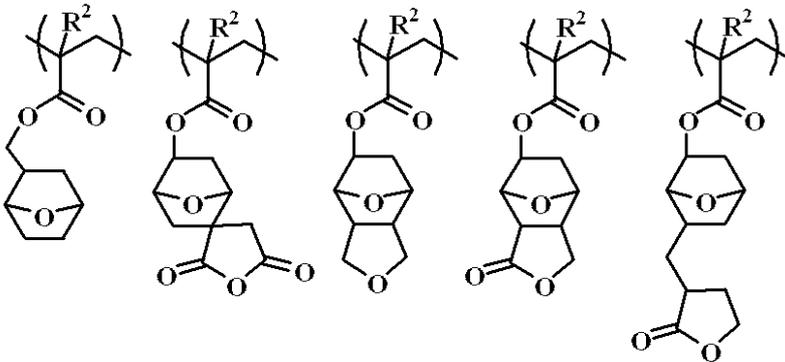


【 0 0 9 5 】

## 【化 6 2】



10



20

( R<sup>2</sup> は上記の通り。 )

## 【 0 0 9 6 】

上記高分子化合物 C の製造法は、上述した方法と同様の方法を採用すればよいが、c - 1 ~ c - 3 から選ばれる繰返し単位 c と d - 1 ~ d - 7 から選ばれる繰返し単位 d と、上記極性モノマーに由来する繰返し単位 t との割合が、 $c + d + t = Tc$  とした場合

$$0.01 \leq c / Tc \leq 0.8, \text{ 特に } 0.05 \leq c / Tc \leq 0.7$$

$$0.1 \leq d / Tc \leq 0.8, \text{ 特に } 0.15 \leq d / Tc \leq 0.7$$

$$0.1 \leq t / Tc \leq 0.8, \text{ 特に } 0.2 \leq t / Tc \leq 0.7$$

30

であることが好ましい。

## 【 0 0 9 7 】

なお、高分子化合物 C の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定法でポリスチレン換算 2,000 ~ 100,000 であることが好ましい。また、分子量分布は 1.0 ~ 3.0 が好ましい。

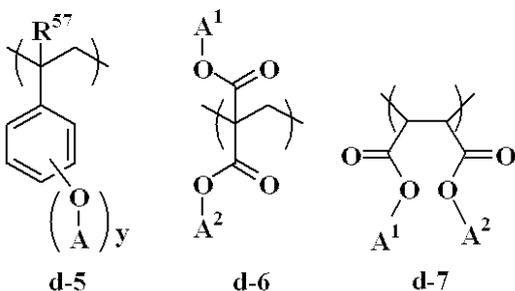
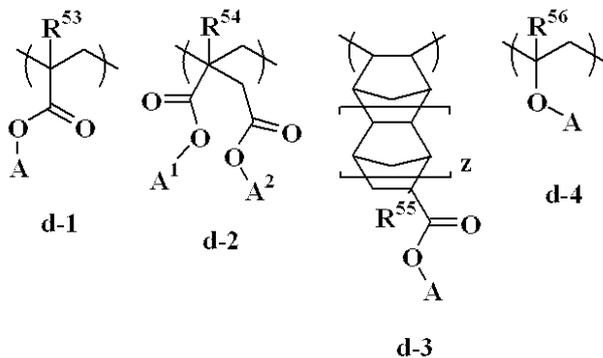
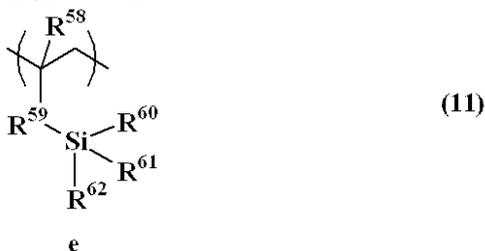
## 【 0 0 9 8 】

[ 一般式 ( 1 1 ) で示される繰返し単位 e と一般式 ( 1 0 ) 中の d<sub>1</sub> ~ d<sub>7</sub> から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰返し単位とを共重合してなる高分子化合物 D ]

40

## 【 0 0 9 9 】

## 【化 6 3】



[ 式中、式(11)の $R^{58}$ は水素原子、又は炭素数1~10、特に1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{59}$ は単結合、炭素数1~10、特に1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は上記一般式(9)で示される連結基、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~20、特に1~10のアルキル基、又はハロアルキル基、炭素数6~20、特に6~10のアリール基、トリメチルシリル基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、あるいは $R^{60}$ と $R^{61}$ 、 $R^{60}$ と $R^{62}$ 又は $R^{61}$ と $R^{62}$ は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3~10のポリシロキサン環を形成してもよい。一般式(10)の繰り返し単位d1~d7中、 $R^{53}$ ~ $R^{57}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20、特に1~4のアルキル基、炭素数6~20、特に6~10のアリール基、炭素数1~20、特に1~4ハロアルキル基、又はシアノ基であり、Aは酸不安定基を示し、zは0又は1であり、yは1又は2である。 $A^1$ と $A^2$ の両方又はどちらか一方が酸不安定基であり、酸不安定基でない場合は、水素原子、炭素数1~20、特に1~4のアルキル基、又は密着性基である。]

## 【0100】

ここで、式(10)の各基の例示は上述した通りである。また、式(11)において、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、シロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基、ポリシロキサン環としては、先に例示したものを挙げるができる。アルキレン基としては、上記アルキル基から水素原子が1個脱離したものを挙げることができる。

## 【0101】

一般式(11)のeで示される繰り返し単位は下記に挙げるができる。

10

20

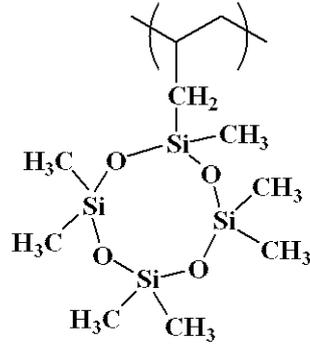
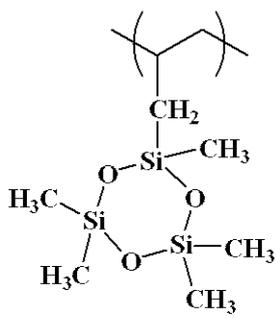
30

40

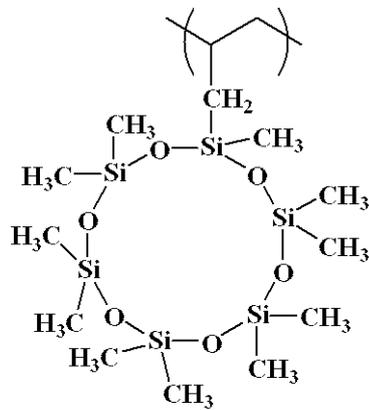
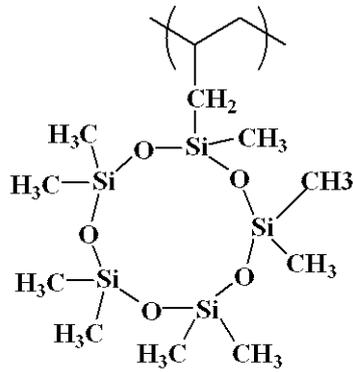
50



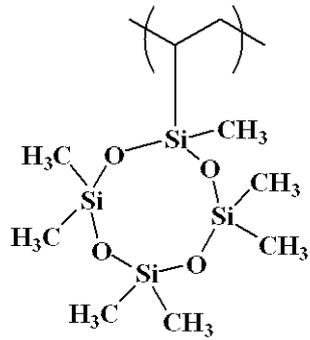
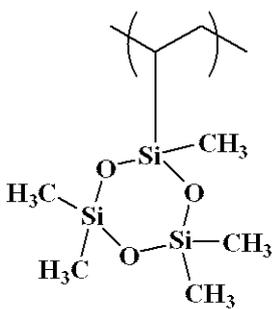
【化 6 5】



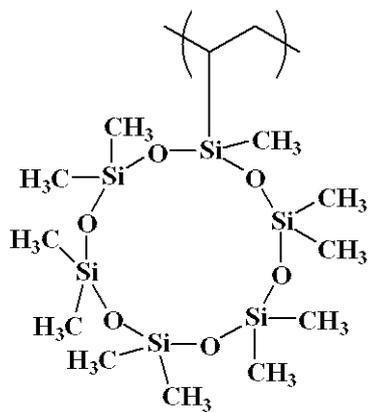
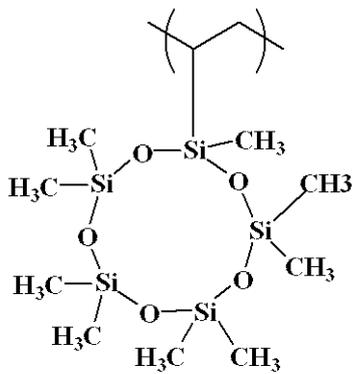
10



20



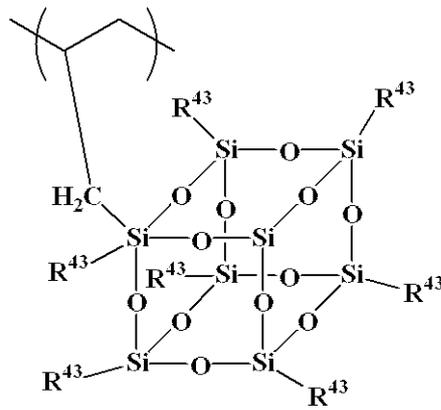
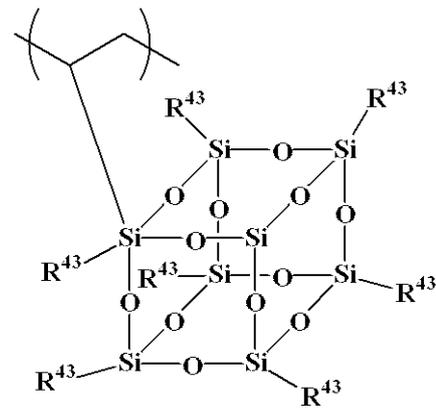
30



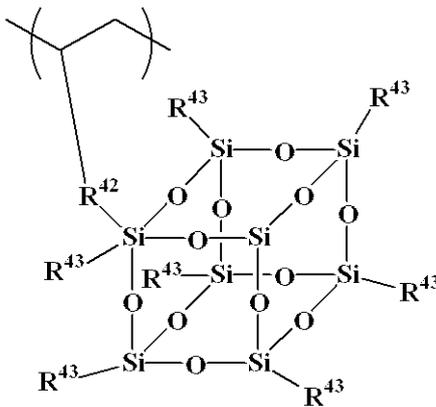
40

【 0 1 0 3】

## 【化 6 6】



10



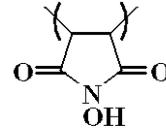
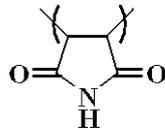
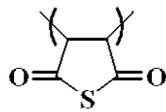
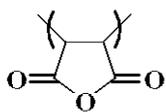
20

ここで、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ は前述の通りである。

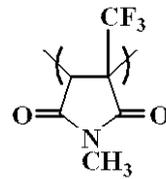
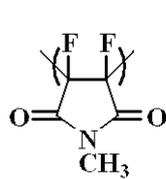
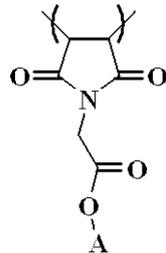
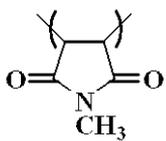
## 【0104】

上記高分子化合物Dは、更に下記繰り返し単位fを共重合することができる。

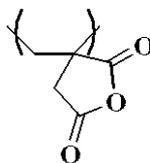
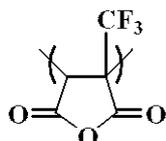
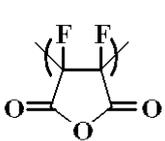
## 【化 6 7】



30

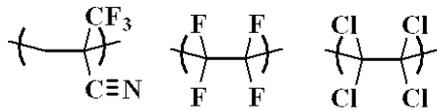
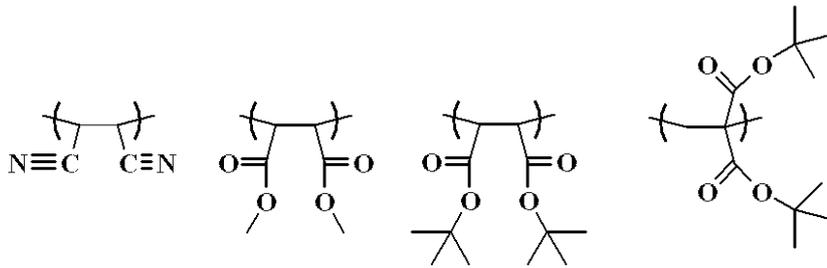


40

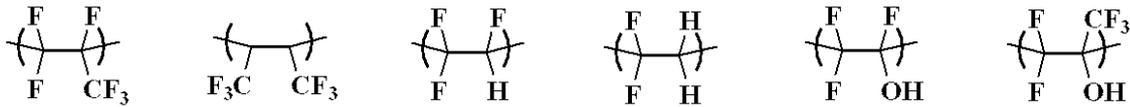


## 【0105】

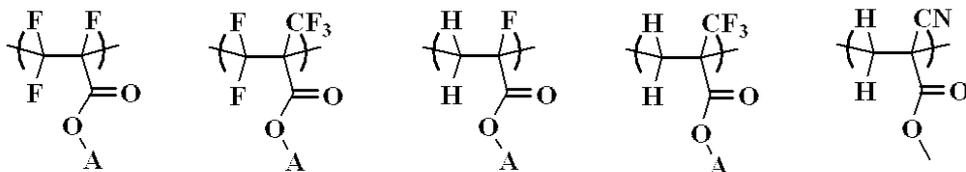
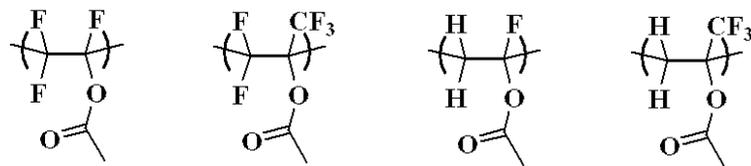
## 【化 6 8】



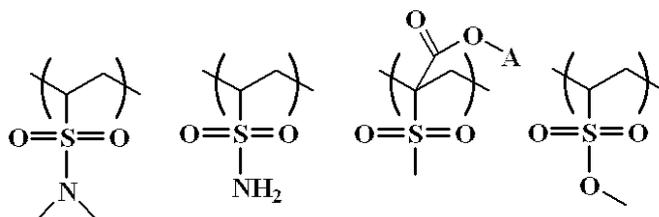
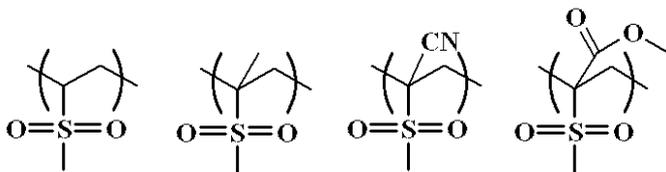
10



20



30



40

## 【0106】

上記高分子化合物Dの製造法は、上述した方法と同様の方法を採用すればよいが、繰り返し単位eとd - 1 ~ d - 7から選ばれる繰り返し単位dと、上記繰り返し単位uとの割合が、 $e + d + u = Td$ とした場合、

$$0.1 \quad e / Td \quad 0.8、特に0.2 \quad c / Td \quad 0.7$$

$$0.1 \quad d / Td \quad 0.8、特に0.15 \quad d / Td \quad 0.7$$

50

0.1 u/Td 0.8、特に0.2 u/Td 0.7  
であることが好ましい。

【0107】

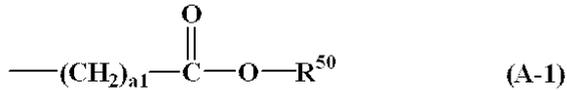
なお、高分子化合物Dの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定法でポリスチレン換算2,000~100,000であることが好ましい。また、分子量分布は1.0~3.0が好ましい。

【0108】

ここで、上記酸不安定基としては種々選定されるが、下記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)で示すものが好ましい。

【0109】

【化69】



【0110】

式(A-1)において、R<sup>50</sup>は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。a1は0~6の整数である。

【0111】

式(A-2)において、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R<sup>53</sup>は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0112】

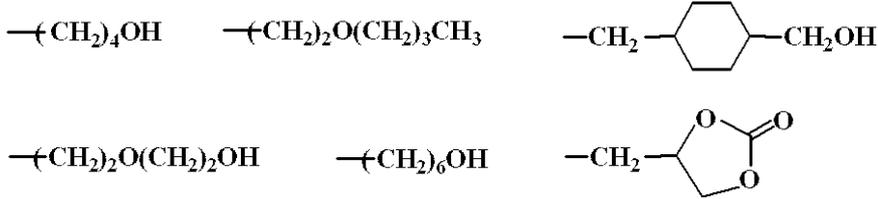
10

20

30

40

## 【化70】



## 【0113】

R<sup>51</sup>とR<sup>52</sup>、R<sup>51</sup>とR<sup>53</sup>、R<sup>52</sup>とR<sup>53</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 10

## 【0114】

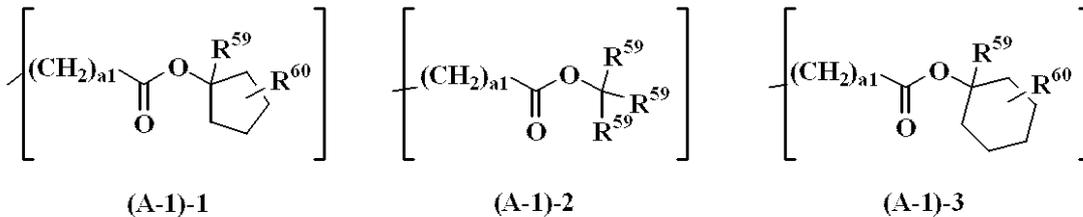
上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。 20

## 【0115】

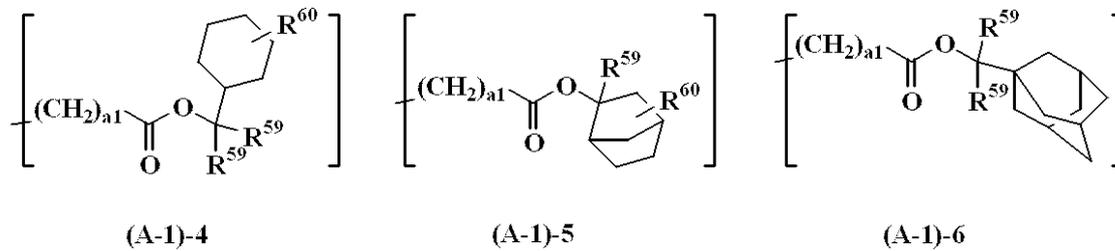
更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-8で示される置換基を挙げることもできる。

## 【0116】

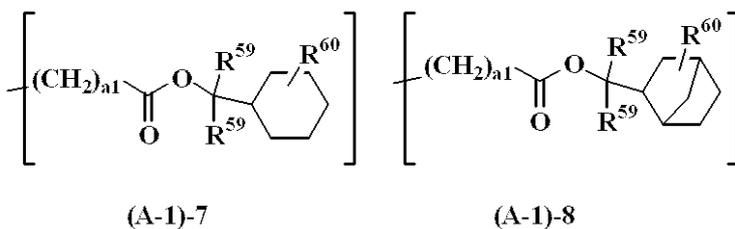
## 【化71】



30



40



## 【0117】

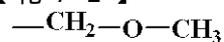
R<sup>59</sup>は互いに同一又は異種の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル 50

基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、R<sup>60</sup> は水素原子、互いに同一又は異種の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

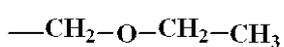
【 0 1 1 8 】

上記式 (A - 2) で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式 (A - 2) - 1 ~ (A - 2) - 23 のものを例示することができる。

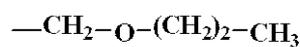
【 化 7 2 】



(A-2)-1

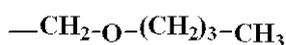


(A-2)-2

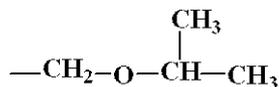


(A-2)-3

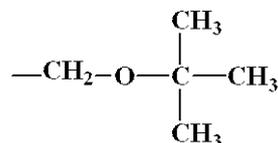
10



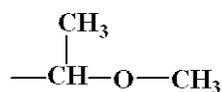
(A-2)-4



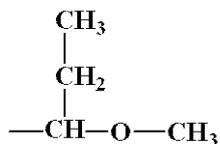
(A-2)-5



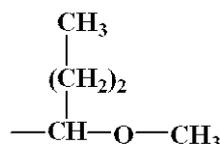
(A-2)-6



(A-2)-7

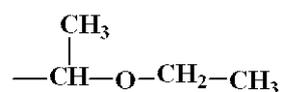


(A-2)-8

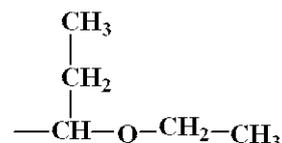


(A-2)-9

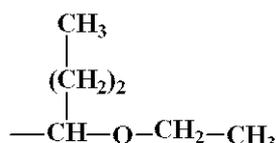
20



(A-2)-10

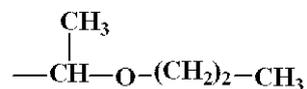


(A-2)-11

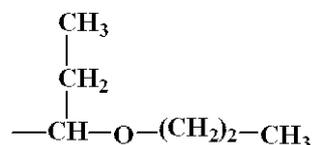


(A-2)-12

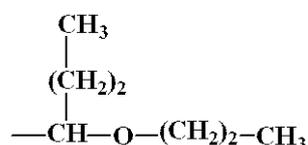
30



(A-2)-13



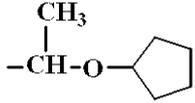
(A-2)-14



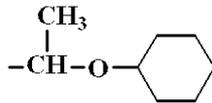
(A-2)-15

【 0 1 2 0 】

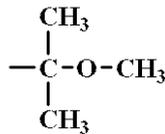
## 【化73】



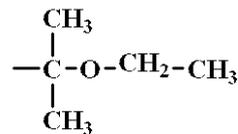
(A-2)-16



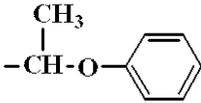
(A-2)-17



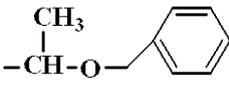
(A-2)-18



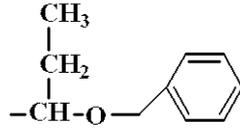
(A-2)-19



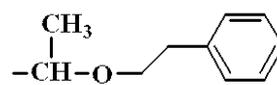
(A-2)-20



(A-2)-21



(A-2)-22



(A-2)-23

10

## 【0121】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

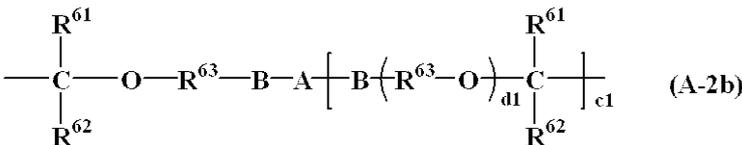
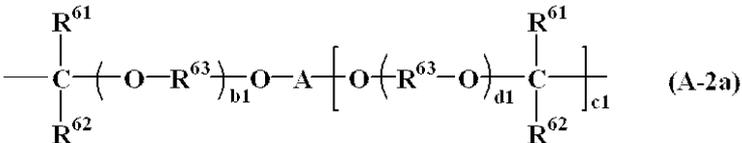
## 【0122】

また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される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。

20

## 【0123】

## 【化74】



30

## 【0124】

式中、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ 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、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ 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。 $\text{R}^{63}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b1$ 、 $d1$ は0又は1~10、好ましくは0又は1~5の整数、 $c1$ は1~7の整数である。Aは、 $(c1+1)$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

40

## 【0125】

この場合、好ましくは、Aは2~4価の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6~30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c1$ は好ましくは1~3の整数である。

## 【0126】

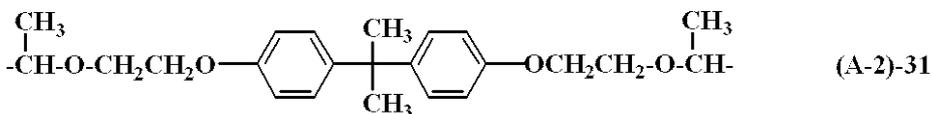
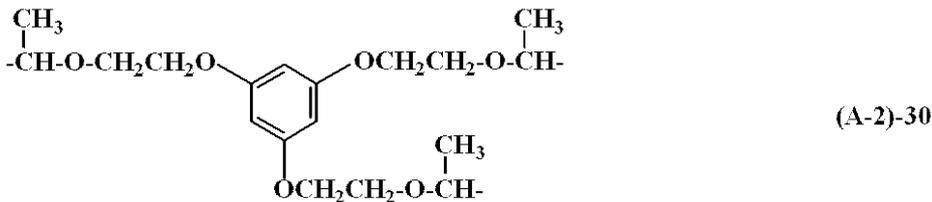
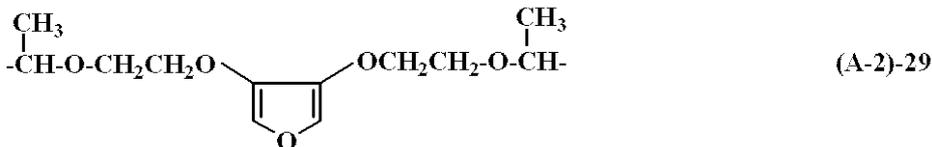
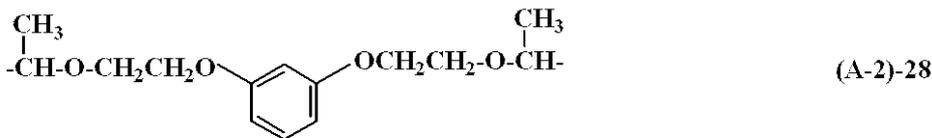
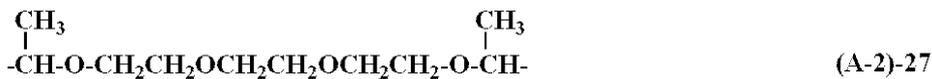
一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記

50

式 (A-2) - 24 ~ (A-2) - 31 のものが挙げられる。

【0127】

【化75】



【0128】

次に、式 (A-3) において  $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$  は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $R^{54}$  と  $R^{55}$ 、 $R^{54}$  と  $R^{56}$ 、 $R^{55}$  と  $R^{56}$  とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

【0129】

式 (A-3) に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0130】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式 (A-3) - 1 ~ (A-3) - 18 を具体的に挙げることもできる。

【0131】

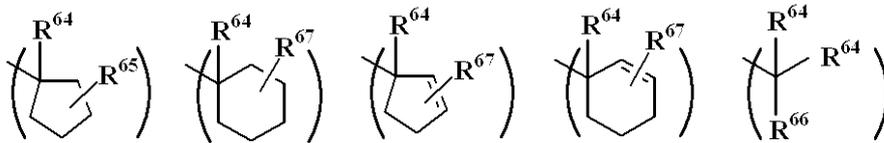
10

20

30

40

## 【化 7 6】



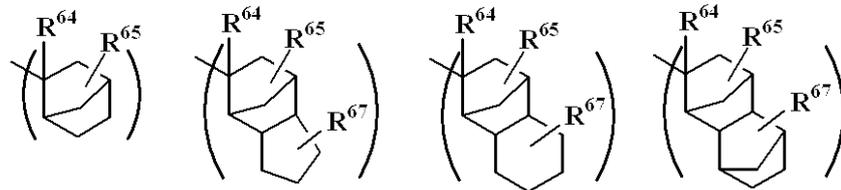
(A-3)-1

(A-3)-2

(A-3)-3

(A-3)-4

(A-3)-5

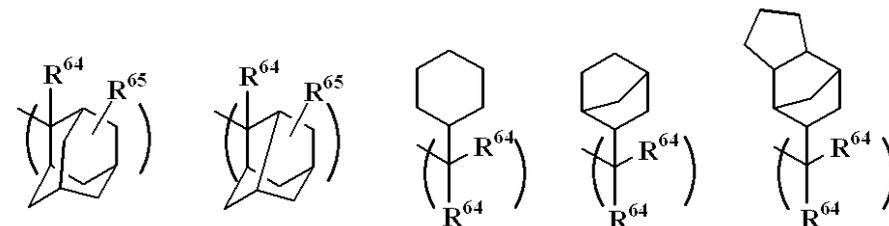


(A-3)-6

(A-3)-7

(A-3)-8

(A-3)-9



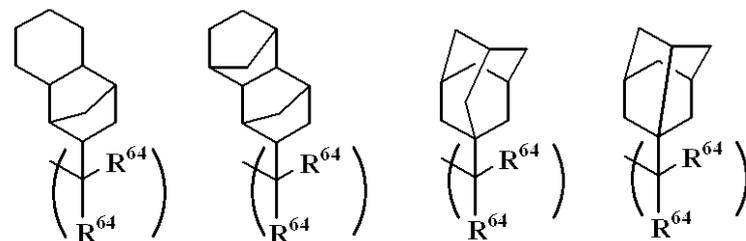
(A-3)-10

(A-3)-11

(A-3)-12

(A-3)-13

(A-3)-14



(A-3)-15

(A-3)-16

(A-3)-17

(A-3)-18

## 【0132】

式(A-3)-1~(A-3)-18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、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。 $R^{65}$ 、 $R^{67}$ は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{66}$ は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。

## 【0133】

更に下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である $R^{67}$ を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)-19、(A-3)-20中、 $R^{64}$ は前述と同様、 $R^{68}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。b2は1~3の整数である。

## 【0134】

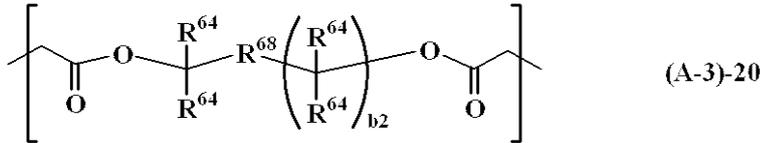
10

20

30

40

【化 7 7】



10

【0 1 3 5】

更に、式(A-3)中の $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(A)-1~(A)-7に示すものを挙げるができる。

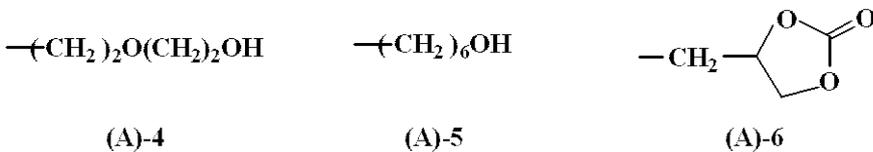
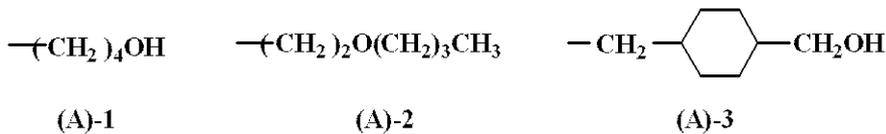
【0 1 3 6】

更に、式(A-1)、(A-2)、(A-3)中の $R^{50}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{56}$ は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(A)-1~(A)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(A)-8、(A)-9で示されるオキソアルキル基を挙げるができる。

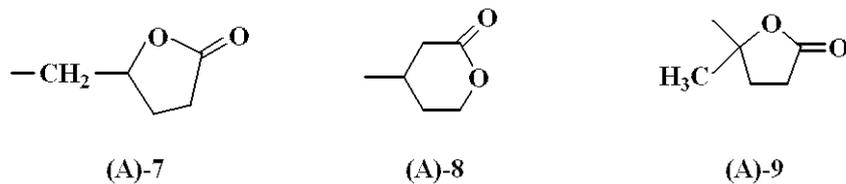
20

【0 1 3 7】

【化 7 8】



30

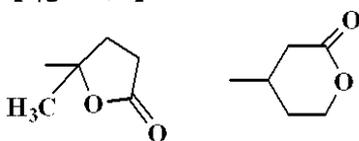


【0 1 3 8】

炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0 1 3 9】

【化 7 9】



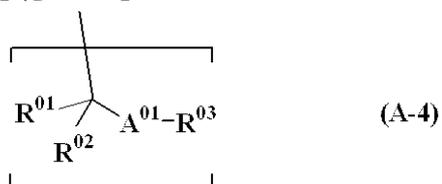
【0 1 4 0】

式(A-3)で示される酸不安定基が、下記一般式(A-4)に示される酸不安定基で

50

あってもよい。

【化 8 0】



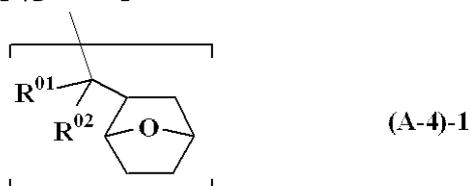
(式中、 $A^{01}$ はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 $R^{03}$ は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

10

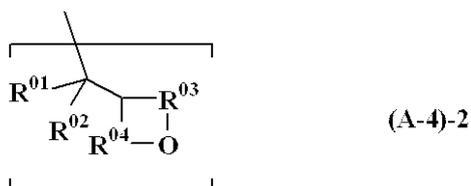
【0141】

酸素含有酸不安定基(A-4)は、式(A-4)-1、(A-4)-2で表される。

【化 8 1】



20



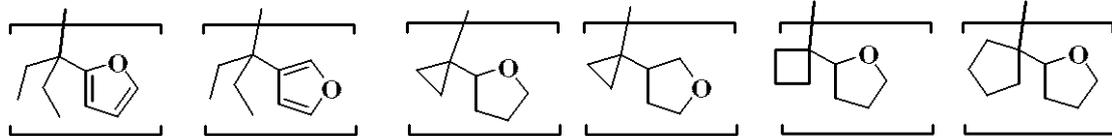
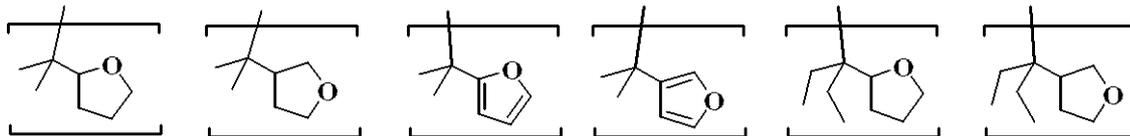
30

(式中、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ は上記と同様である。 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ は単結合、又は炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^{03} + R^{04}$ が炭素数3～6のアルキレン基であり、2重結合を含んでもよい。)

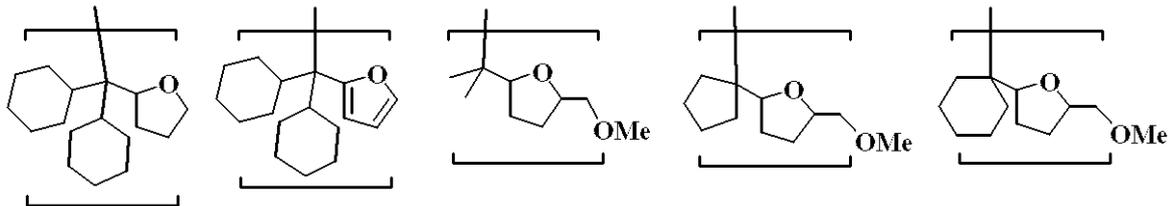
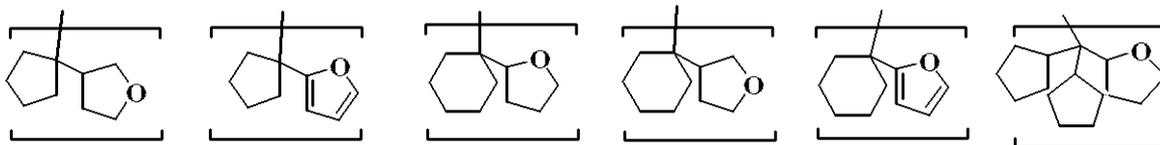
【0142】

式(A-4)-1、(A-4)-2は、具体的には下記に例示することができる。下記式においてMeはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【化 8 2】



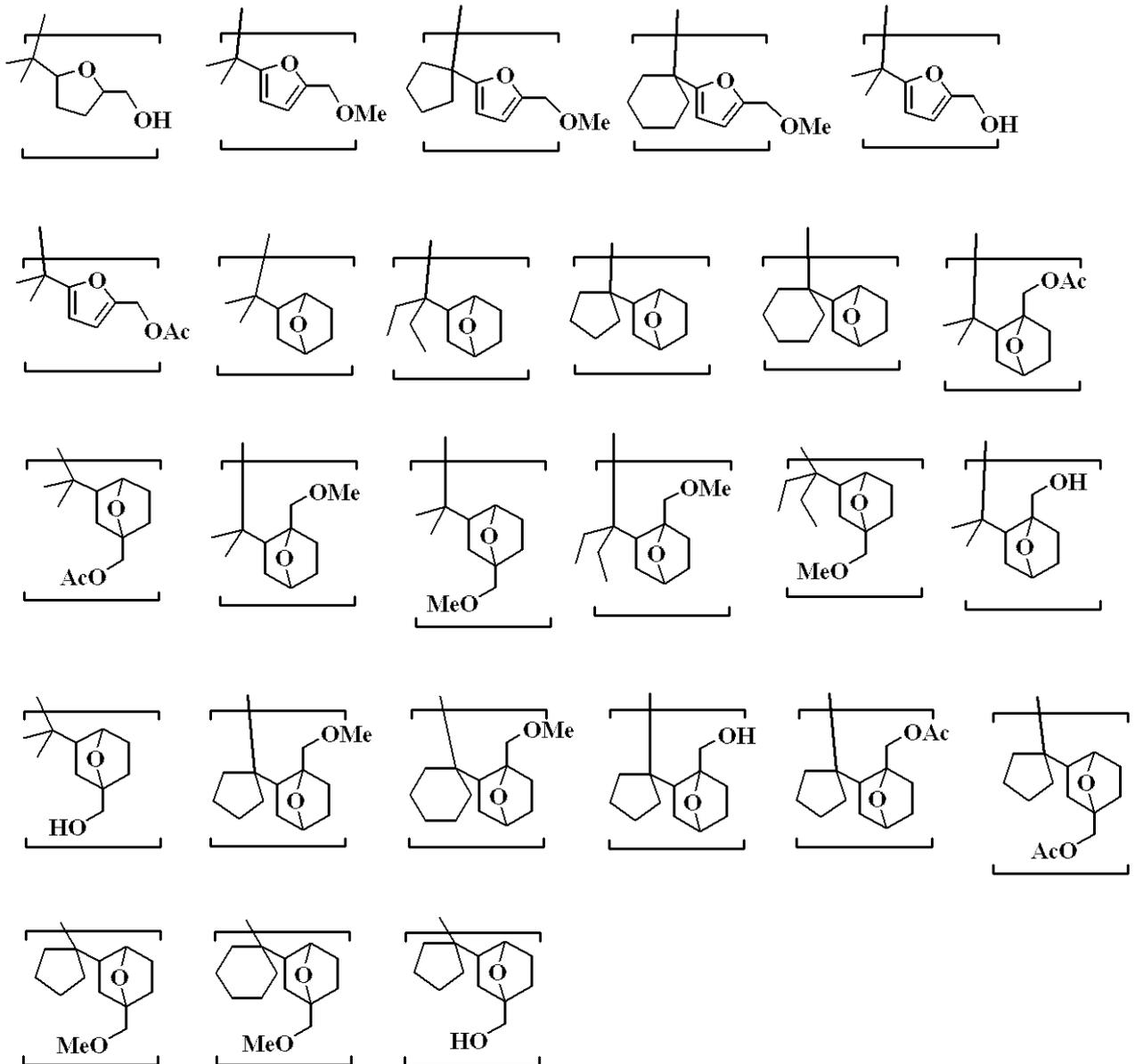
10



20

【 0 1 4 3 】

## 【化 8 3】



10

20

30

## 【0144】

本発明においては、上述したように、レジスト材料のベース樹脂として、

(I) 一般式(1)で示される繰り返し単位 a を有する高分子化合物 A と、一般式(2)で示される繰り返し単位 b からなる高分子化合物 B との混合物

(II) 一般式(1)で示される繰り返し単位 a を有する高分子化合物 A と、一般式(8)の c-1 ~ c-3 から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位と一般式(10)中の d1 ~ d7 から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物 C との混合物

(III) 一般式(1)で示される繰り返し単位 a を有する高分子化合物 A と、一般式(11)で示される繰り返し単位 e と一般式(10)中の d1 ~ d7 から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸によってアルカリ溶解性が向上する基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物 D との混合物

を使用するものであるが、この場合、高分子化合物 A と高分子化合物 B、C 又は D との混合割合は、好ましくは下記の通りである。

0.1 A / (A + B + C + D) 0.9、特に 0.2 A / (A + B + C + D) 0.8

0 B / (A + B + C + D) 0.9、特に 0 B / (A + B + C + D) 0.8

40

50

$0 < C / (A + B + C + D) < 0.9$ 、特に  $0 < C / (A + B + C + D) < 0.8$   
 $0 < D / (A + B + C + D) < 0.9$ 、特に  $0 < D / (A + B + C + D) < 0.8$   
 $0.1 < (B + C + D) / (A + B + C + D) < 0.9$ 、特に  $0.2 < (B + C + D) / (A + B + C + D) < 0.8$

## 【0145】

本発明のレジスト材料は、化学増幅型、特に化学増幅ポジ型レジスト材料として好適に用いられるもので、

- (1) 上記ベース樹脂、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤

を含有し、必要により

- (4) 溶解阻止剤、
- (5) 塩基性化合物

を含有する組成とすることができる。

## 【0146】

(2) 成分の酸発生剤としては、下記一般式(i)のオニウム塩、式(ii)のジアゾメタン誘導体、式(iii)のグリオキシム誘導体、 $\alpha$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

## 【0147】



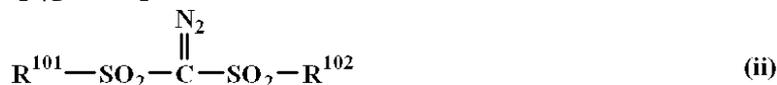
(但し、 $R^{100}$ は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $w$ は2又は3である。)

## 【0148】

$R^{100}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

## 【0149】

## 【化84】



(但し、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

## 【0150】

10

20

30

40

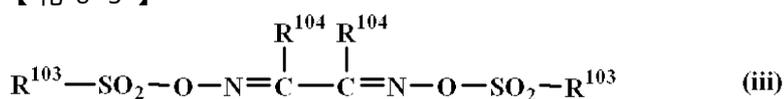
50

R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

10

【0151】

【化85】



(但し、R<sup>103</sup>、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

20

【0152】

R<sup>103</sup>、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0153】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペン

30

40

50

チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、  
 ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンス

10

20

30

40

50

ルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - ( n - ブタンシルホニル ) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

## 【0154】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部(質量部、以下同じ)に対して0.2~50部、特に0.5~40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

## 【0155】

本発明で使用される(3)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル - 2 - n - アミルケトン等のケトン類、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert - ブチル、プロピオン酸tert - ブチル、プロピレングリコール - モノ - tert - ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

## 【0156】

その配合量は、全ベース樹脂100部に対して100~5,000部、特に200~3,000部とすることが好ましい。

## 【0157】

(4)成分の溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する重量平均分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は上記式(A-1)~(A-3)と同様のものを用いることができる。

## 【0158】

重量平均分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4' - (1 - メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1' - ビフェニル - 4,4' - ジオール]2,2' - メチレンビス[4 - メチルフェノール]、4,4 - ビス(4' - ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1 - トリス(4' - ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2 - トリス(4' - ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'ジフルオロ[(1,1' - ビフェニル)4,4' - ジオール]、3,3'5,5' - テトラフルオロ[(1,1' - ビフェニル) - 4,4' - ジオール]、4,4' - [2,2,2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4' - メチレンビス[2 - フルオロフェノール]、2,2' - メチレンビス[4 - フルオロフェノール]、4,4' - イソプロピリデンビス[2 - フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2 - フ

10

20

30

40

50

ルオロフェノール]、4, 4' - [(4 - フルオロフェニル)メチレン]ビス[2 - フルオロフェノール]、4, 4' - メチレンビス[2, 6 - ジフルオロフェノール]、4, 4' - (4 - フルオロフェニル)メチレンビス[2, 6 - ジフルオロフェノール]、2, 6 - ビス[(2 - ヒドロキシ - 5 - フルオロフェニル)メチル] - 4 - フルオロフェノール、2, 6 - ビス[(4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル)メチル] - 4 - フルオロフェノール、2, 4 - ビス[(3 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)メチル] - 6 - メチルフェノール等が挙げられる。

## 【0159】

好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ[(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジ - t - ブトキシカルボニル]、4, 4' - [2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール - 4, 4' - ジ - t - ブトキシカルボニル、ビス(4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシフェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4 - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4 - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2, 2 - ビス(4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)プロパン)、2, 2 - ビス(4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - tert - ブトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4 - ビス(4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - tert - ブトキシフェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス(4' - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸 tert - ブチル、トリス(4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - tert - ブトキシフェニル)メタン、トリス(4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4 - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4 - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - tert - ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (1' - エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2 - トリス(4' - (1' - エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2 - トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1, 1 - t - ブチルエステル、2 - トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸 - t - ブチルエステル、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸 - t - ブチルエステル、コール酸 - t - ブチルエステル、デオキシコール酸 - t - ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸 - t - ブチルエステル、アダマンタン酢酸 - t - ブチルエステル、[1, 1' - ビシクロヘキシル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸テトラ - t - ブチルエステル]等が挙げられる。

## 【0160】

10

20

30

40

50

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、全ベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0161】

塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載）。

【0162】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0163】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0164】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロー

ル等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

10

20

## 【0165】

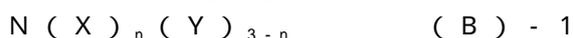
更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルエタノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

30

40

## 【0166】

更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。



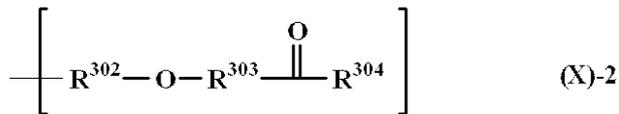
(式中、nは1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(

50

X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。)

【0167】

【化86】



【0168】

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

【0169】

上記一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチ

10

20

30

40

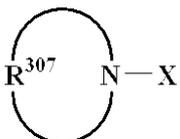
50

ル) 2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - [(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキシプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキシプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - オキシプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - オキシプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - (2 - テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - (2 - テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - [(2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) 2 - [(2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル)オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒドロキシプトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (4 - ホルミルオキシプトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス[2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス[2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス[2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス[2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N - メチルビス(2 - アセトキシエチル) アミン、N - エチルビス(2 - アセトキシエチル) アミン、N - メチルビス(2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N - エチルビス[2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N - エチルビス[2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、 - (ジエチルアミノ) - - バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0170】

更に、下記一般式(B) - 2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【化87】



(式中、Xは前述の通り、R<sup>307</sup>は炭素数2~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0171】

上記式(B) - 2としては具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、

10

20

30

40

50

4 - [ 2 - [ ( 2 - メトキシエトキシ ) メトキシ ] エチル ] モルホリン、酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - ( 1 - ピロリジニル ) エチル、4 - [ 2 - ( メトキシカルボニルオキシ ) エチル ] モルホリン、1 - [ 2 - ( t - ブトキシカルボニルオキシ ) エチル ] ピペリジン、4 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ ) エチル ] モルホリン、3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - ( チオモルホリノ ) プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチル、3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 - ( 1 - ピロリジニル ) メチル - - ブチロラクトン、 - ピペリジノ - - ブチロラクトン、 - モルホリノ - - バレロラクトン、1 - ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1 - ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2 - メトキシエチルで挙げることができる。

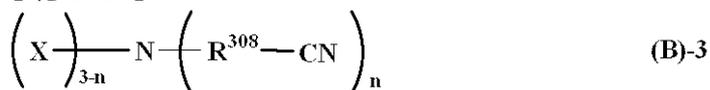
10

20

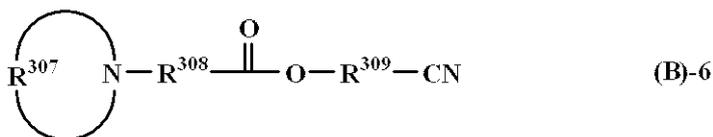
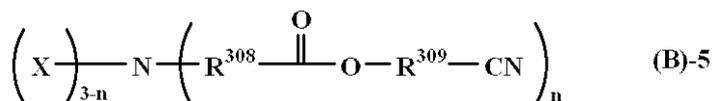
## 【 0 1 7 2 】

更に、下記一般式 ( B ) - 3 ~ ( B ) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

## 【 化 8 8 】



30



40

( 式中、X、R<sup>307</sup>、n は式 ( B ) - 1 で例示した通り、R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup> は同一又は異種の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 )

## 【 0 1 7 3 】

シアノ基を含む塩基は、具体的には 3 - ( ジエチルアミノ ) プロピオニトリル、N、N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス ( 2 - アセトキシエチル ) - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス ( 2 - ホルミルオ

50

キシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) -  
 3 - アミノプロピオノニトリル、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3  
 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル)  
 - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエ  
 チル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シ  
 アノエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - エチル  
 - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエ  
 チル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シ  
 アノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 -  
 ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - 10  
 N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル  
 ) - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2  
 - シアノエチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオノニ  
 トリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミ  
 ノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プ  
 ロピル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テトラヒド  
 ロフルフリル - 3 - アミノプロピオノニトリル、N, N - ビス(2 - シアノエチル) - 3  
 - アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ヒド  
 ロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル)アミノア  
 セトニトリル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,  
 N - ビス(2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス[2 - (メトキシ  
 メトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチ  
 ル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル  
 ) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - シアノメチル  
 - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)ア  
 ミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメチル)アミノアセ  
 トニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリ  
 ル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N - シアノ  
 メチル - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - (シアノ  
 メチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル、N - (3 - ア  
 セトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル)アミノアセトニトリル、N - シアノメ  
 チル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス  
 (シアノメチル)アミノアセトニトリル、1 - ピロリジンプロピオノニトリル、1 - ピペ  
 リジンプロピオノニトリル、4 - モルホリンプロピオノニトリル、1 - ピロリジンアセト  
 ニトリル、1 - ピペリジンアセトニトリル、4 - モルホリンアセトニトリル、3 - ジエチ  
 ルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミ  
 ノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロ  
 ピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピ  
 オン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シ  
 アノメチル、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオン  
 酸シアノメチル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N, N - ビス  
 (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N, N - ビ  
 ス(2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N, N -  
 ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N  
 , N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N  
 , N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノ  
 エチル)、1 - ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピペリジンプロピオン酸シ  
 アノメチル、4 - モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピロリジンプロピオン酸(2  
 - シアノエチル)、1 - ピペリジンプロピオン酸(2 - シアノエチル)、4 - モルホリン  
 プロピオン酸(2 - シアノエチル)が例示される。

## 【0174】

なお、塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

## 【0175】

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

## 【0176】

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

## 【0177】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で60~200、10秒~10分間、好ましくは80~150、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは10~100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150、10秒~5分間、好ましくは80~130、30秒~3分間ポストエクスポージャーベーク（PEB）する。更に、0.1~5質量%、好ましくは2~3質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に248nmのKrF、193nmのArF、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrArなどのエキシマレーザー、157nmのF<sub>2</sub>、126nmのAr<sub>2</sub>などのレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

## 【0178】

本発明のパターン形成方法を図示する。

図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1（A）において、1は下地基板、2は被加工基板（SiO<sub>2</sub>、SiN等）、3は有機膜（ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等）、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1（B）に示したように、このレジスト層の所用部分を露光5し、更に図1（C）に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1（D）に示したように酸素プラズマエッチング、図1（E）に示したように被加工基板エッチング（CF系ガス）を行って、パターン形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【0179】

ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とする $SO_2$ 、 $N_2$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜が $SiO_2$ や $Si_3N_4$ であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスは $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$ などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タンゲストンシリサイド、 $TiN/Al$ などの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

10

## 【0180】

本発明の珪素含有レジスト材料は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。

図2は、これを示すもので、図2(A)において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2(B)、(C)に示したように、露光5及びPEB、現像を行った後、図2(D)に示したように被加工基板エッチング(C1系ガス)を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

20

## 【実施例】

## 【0181】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で重量平均分子量 $M_w$ 及び数平均分子量 $M_n$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量である。

## 【0182】

## [ポリマー合成例1]

テトラヒドロフラン200g、純水100gに2-tert-ブトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(下記モノマー1)16.6g、4-ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン(下記モノマー2)15gを溶解させ、液温を35にし、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド9.1gを1時間かけて滴下し、その後80に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

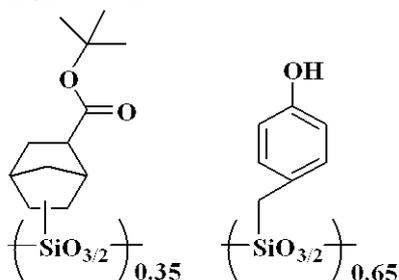
30

前記反応液にジエチルエーテル200gを加え、水層を分別し、有機液層を1%の酢酸水溶液で2回、超純水で2回洗浄し、減圧乾燥によって2-tert-ブトキシカルボニル-ノルボルナン-co-4-ヒドロキシベンジルポリシルセスキオキサンを得た。得られたポリマーをGPCと $^1H-NMR$ 解析の結果、得られたポリマーが下記構造であることが確認された(ポリマー1)。

## 【0183】

40

## 【化89】



ポリマー1  
 Mw 3,800

10

## 【0184】

## [ポリマー合成例2]

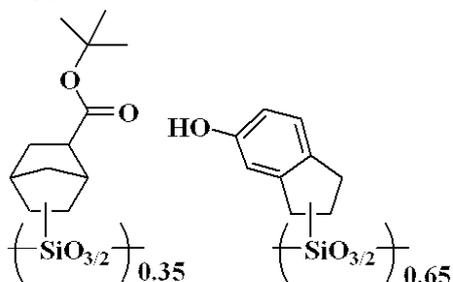
テトラヒドロフラン200g、純水100gに2-tert-ブトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(モノマー1)16.6g、5-ヒドロキシ-2(3)-トリメトキシシリルインダン(下記モノマー3)15gを溶解させ、液温を35にし、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド9.1gを1時間かけて滴下し、その後80に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

前記反応液にジエチルエーテル200gを加え、水層を分別し、有機液層を1%の酢酸水溶液で2回、超純水で2回洗浄し、減圧乾燥によって2-tert-ブトキシカルボニル-ノルボルナン-co-5-ヒドロキシインダンポリシルセスキオキサンを得た。得られたポリマーをGPCと<sup>1</sup>H-NMR解析の結果、得られたポリマーが下記構造であることが確認された(ポリマー2)。

20

## 【0185】

## 【化90】



ポリマー2  
 Mw 3,200

30

## 【0186】

## [ポリマー合成例3]

テトラヒドロフラン200g、純水100gに2-tert-ブトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(モノマー1)16.6g、2-メトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(下記モノマー4)38.8g、2-カルボキシル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(下記モノマー5)3.8gを溶解させ、液温を35にし、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド9.1gを1時間かけて滴下し、その後80に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

40

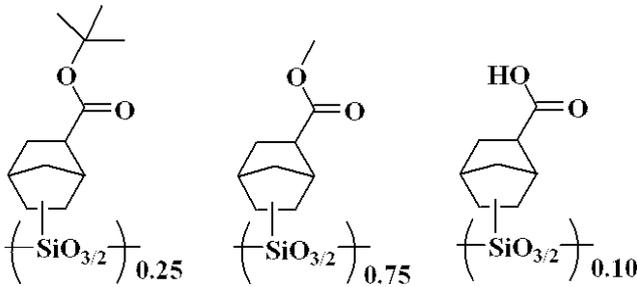
前記反応液にジエチルエーテル200gを加え、水層を分別し、有機液層を1%の酢酸水溶液で2回、超純水で2回洗浄し、減圧乾燥によって2-tert-ブトキシカルボニル-ノルボルナン-co-2-メトキシカルボニル-5(6)-ノルボルナン-co-2-カルボキシル-5(6)-ノルボルナンポリシルセスキオキサンを得た。得られたポリマーをGPCと<sup>1</sup>H-NMR解析の結果、得られたポリマーが下記構造であることが確

50

認められた（ポリマー 3）。

【0187】

【化91】



ポリマー 3  
Mw 2,800

10

【0188】

[ポリマー合成例 4]

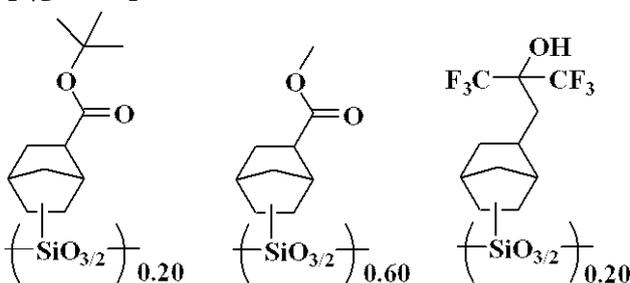
テトラヒドロフラン 200 g、純水 100 g に 2-tert-ブトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(モノマー 1) 16.6 g、2-メトキシカルボニル-5(6)-トリメトキシシリルノルボルナン(モノマー 4) 33.4 g、(2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-トリメトキシシリルノルボルナン(下記モノマー 6) 18.2 g を溶解させ、液温を 35 にし、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 9.1 g を 1 時間かけて滴下し、その後 80 に昇温し、シラノールの縮合反応を行った。

20

前記反応液にジエチルエーテル 200 g を加え、水層を分別し、有機液層を 1% の酢酸水溶液で 2 回、超純水で 2 回洗浄し、減圧乾燥によって 2-tert-ブトキシカルボニル-ノルボルナン-co-2-メトキシカルボニル-5(6)-ノルボルナン-co-(2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-ノルボルナン ポリシルセスキオキサンを得た。得られたポリマーを GPC と <sup>1</sup>H-NMR 解析の結果、得られたポリマーが下記構造であることが確認された（ポリマー 4）。

【0189】

【化92】



ポリマー 4  
Mw 2,900

30

40

【0190】

[ポリマー合成例 5]

メタクリル酸-2-エチル-2-アダマンチルとメタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]-9-ノナン(下記モノマー 12)とメタクリル酸-3-(3,5,7,9,11,13,15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]オクタシクロキサン-1-イル)プロピル(下記モノマー 7)と(30:55:15)の合成

1 L のフラスコ中でメタクリル酸-2-エチルアダマンチル 74 g とメタクリル酸 5-オキソ-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル(モノマー 12) 1

50

20 g とメタクリル酸 3 - ( 3 , 5 , 7 , 9 , 11 , 13 , 15 - ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [ 9 . 5 . 1 . 1<sup>3,9</sup> . 1<sup>5,15</sup> . 1<sup>7,13</sup> ] オクタシロキサン - 1 - イル ) プロピル ( モノマー 7 ) 120 g をテトラヒドロフラン ( 以下、THF と略記 ) 380 mL に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN 8.2 g を仕込んだ後、60 °C まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

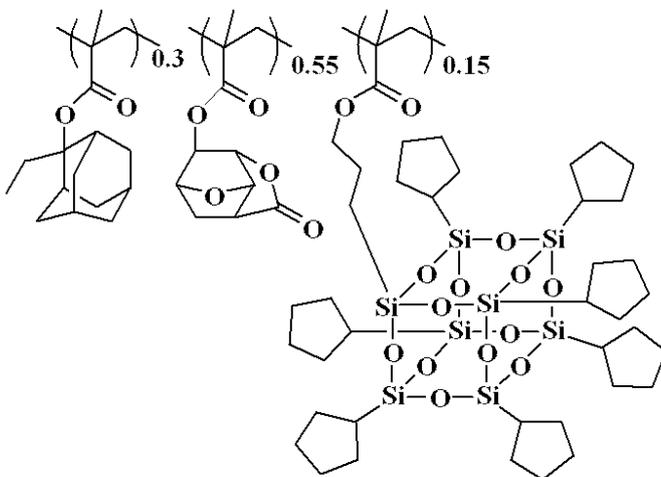
得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル ( 3 : 2 ) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、266 g の白色重合体を得られた。

このようにして得られた白色重合体は、メタクリル酸 - 2 - エチルアダマンチル - メタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4,8</sup> ] - 9 - ノナン ( モノマー 1 ) - メタクリル酸 3 - ( 3 , 5 , 7 , 9 , 11 , 13 , 15 - ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [ 9 . 5 . 1 . 1<sup>3,9</sup> . 1<sup>5,15</sup> . 1<sup>7,13</sup> ] オクタシロキサン - 1 - イル ) プロピル ( モノマー 3 ) 共重合体 ( 30 : 55 : 15 ) で、光散乱法により重量平均分子量が 16 , 100 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ( = Mw / Mn ) が 1 . 98 の重合体であることが確認できた。更に、<sup>1</sup>H - NMR を測定することにより、ポリマー中に上記の通りほぼ 30 : 55 : 15 の割合で含まれていることが確認できた ( ポリマー 5 ) 。

10

【 0 1 9 1 】

【 化 9 3 】



20

ポリマー 5  
Mw16,100

30

【 0 1 9 2 】

[ ポリマー合成例 6 ]

メタクリル酸 - 2 - エチルアダマンチルとメタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4,8</sup> ] - 9 - ノナン ( モノマー 12 ) とメタクリル酸 3 - [ トリス ( トリメチルシロキシ ) シリル ] プロピル ( 下記モノマー 8 ) と ( 30 : 55 : 15 ) の合成

40

1 L のフラスコ中でメタクリル酸 - 2 - エチルアダマンチル 74 g とメタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4,8</sup> ] - 9 - ノナン ( モノマー 12 ) 120 g とメタクリル酸 3 - [ トリス ( トリメチルシロキシ ) シリル ] プロピル ( モノマー 8 ) 64 g を THF 380 mL に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN 8.2 g を仕込んだ後、60 °C まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル ( 3 : 2 ) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、210 g の白色重合体を得られた。

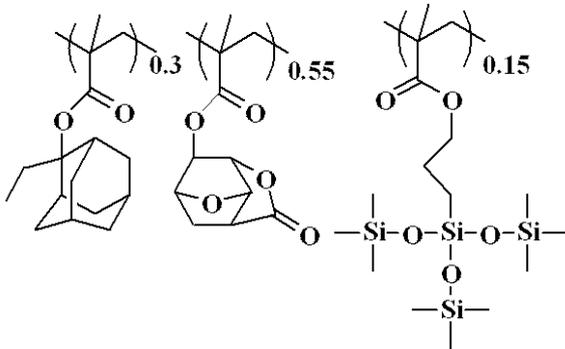
このようにして得られた白色重合体は、メタクリル酸 - 2 - エチルアダマンチル - メタ

50

クリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4.8</sup> ] - 9 - ノナン (モノマー 12) - メタクリル酸 3 - [ トリス (トリメチルシロキシ) シリル ] プロピル (モノマー 8) 共重合体 (30 : 55 : 15) で、光散乱法により重量平均分子量が 12,100 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.88 の重合体であることが確認できた。更に、<sup>1</sup>H - NMR を測定することにより、ポリマー中に上記の通りほぼ 30 : 55 : 15 の割合で含まれていることが確認できた (ポリマー 6)。

【 0 1 9 3 】

【 化 9 4 】



ポリマー 6  
Mw12,100

【 0 1 9 4 】

[ ポリマー合成例 7 ]

メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチル (下記モノマー 9) とメタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4.8</sup> ] - 9 - ノナン (モノマー 12) と p - ヒドロキシスチレン共重合体 (15 : 25 : 60) の合成

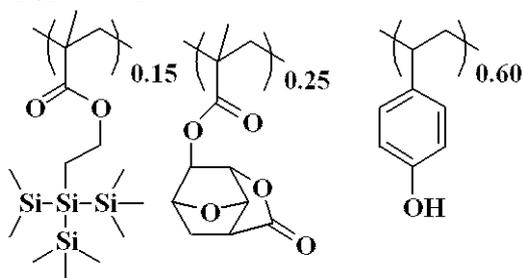
1 L のフラスコ中でメタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチル (モノマー 9) 60 g とメタクリル酸 5 - オキソ - オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>3.7</sup> ] ノナン - 2 - イル (モノマー 12) 80 g と p - ヒドロキシスチレン 100 g を THF 560 mL に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN 5.5 g を仕込んだ後、60 まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル (3 : 2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、168 g の白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチル (モノマー 9) とメタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4.8</sup> ] - 9 - ノナン (モノマー 12) と p - ヒドロキシスチレン共重合体 (共重合比 15 : 25 : 60) 得られた。

このようにして得られた白色重合体メタクリル酸 トリス (トリメチルシリル) シリルエチルとメタクリル酸 - 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>4.8</sup> ] - 9 - ノナンと p - ヒドロキシスチレン共重合体 (共重合比 15 : 25 : 60) は光散乱法により重量平均分子量が 16,000 であり、GPC 溶出曲線より分散度 (= Mw / Mn) が 1.65 の重合体であることが確認できた。更に、<sup>1</sup>H - NMR を測定することにより、ポリマー中にほぼ 15 : 25 : 60 の割合で含まれていることが確認できた (ポリマー 7)。

【 0 1 9 5 】

## 【化 9 5】



ポリマー7  
Mw16,000

10

## 【0196】

## [ポリマー合成例8]

5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - ( 7 - オキサノルボルナン - 2 - イル ) シクロペンチル ( 下記モノマー 13 )、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン ( 下記モノマー 10 )、無水マレイン酸共重合体 ( 38 : 12 : 50 ) の合成

200 mL のフラスコに 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - ( 7 - オキサノルボルナン - 2 - イル ) シクロペンチル ( モノマー 13 ) を 30.2 g、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン ( モノマー 10 ) を 10 g、無水マレイン酸 20 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 mL に添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 4.0 g 加え、55 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40 °C で減圧乾燥し、白色重合体 36 g を得た。

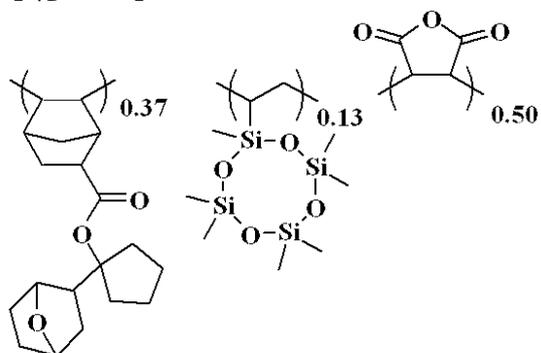
20

光散乱法により重量平均分子量が 7,300 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) が 1.68 の重合体であることが確認できた。更に、 $^1\text{H-NMR}$  を測定することにより、ポリマー中にほぼ 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - ( 7 - オキサノルボルナン - 2 - イル ) シクロペンチル ( モノマー 13 )、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン ( モノマー 10 )、無水マレイン酸による繰り返し単位が 37 : 13 : 50 の割合で含まれていることが確認できた ( ポリマー 8 )。

30

## 【0197】

## 【化 9 6】



ポリマー8  
Mw7,300

40

## 【0198】

## [ポリマー合成例9]

300 mL のフラスコに無水マレイン酸 19.6 g、1 - (ジメチルビニルシリロキシ) - 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 - ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [ 9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup> ] オクタシロキサン ( 下記モノマー 11 ) 42 g、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - ( 7 - オキサノルボルナン - 2 - イル ) シクロペンチル (

50

モノマー 13) 60 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 100 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 6.0 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 15 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 86 g を得た。

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

共重合組成比 (モル比)

無水マレイン酸 : モノマー 11 : モノマー 13 = 51 : 9 : 40

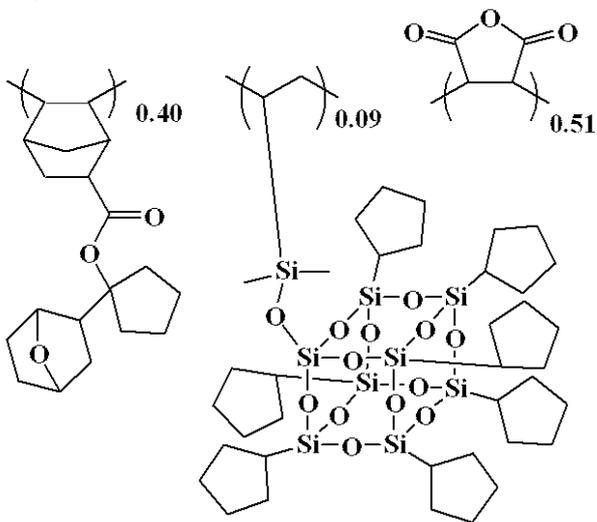
重量平均分子量 (Mw) = 13,100

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.81

これを (ポリマー 9) とする。

【0199】

【化97】



ポリマー 9  
Mw13,100

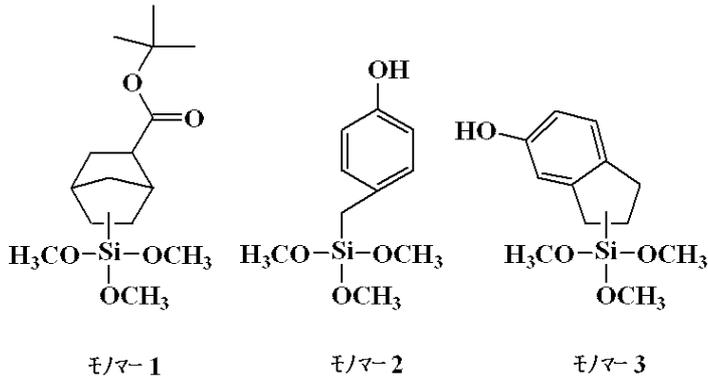
【0200】

10

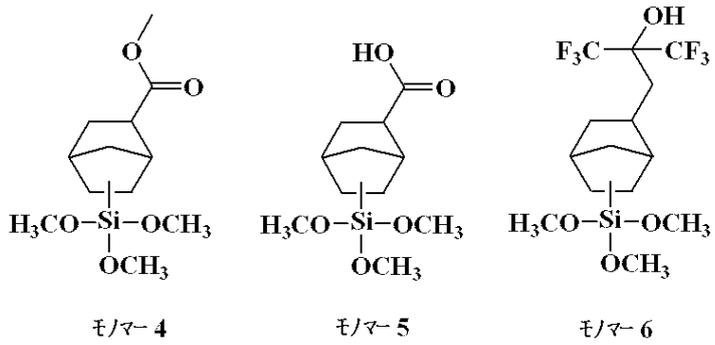
20

30

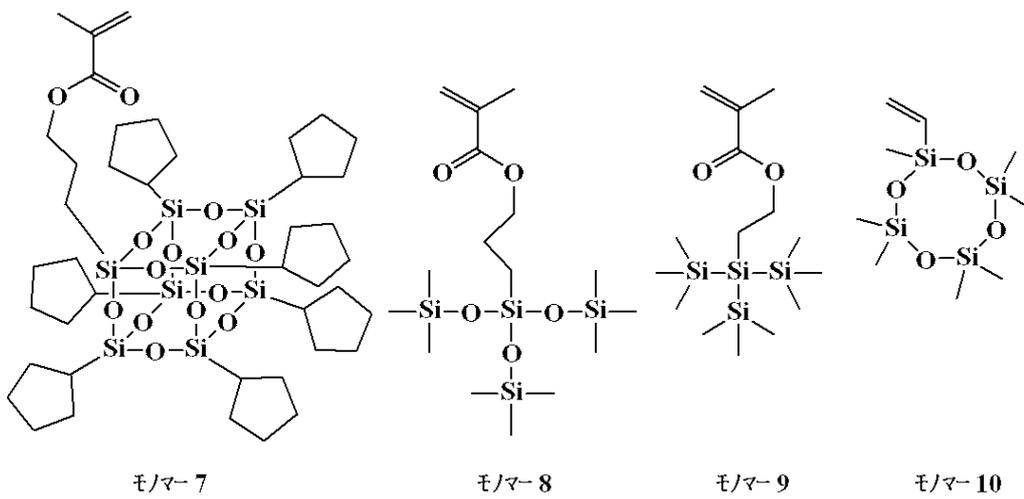
【化 9 8】



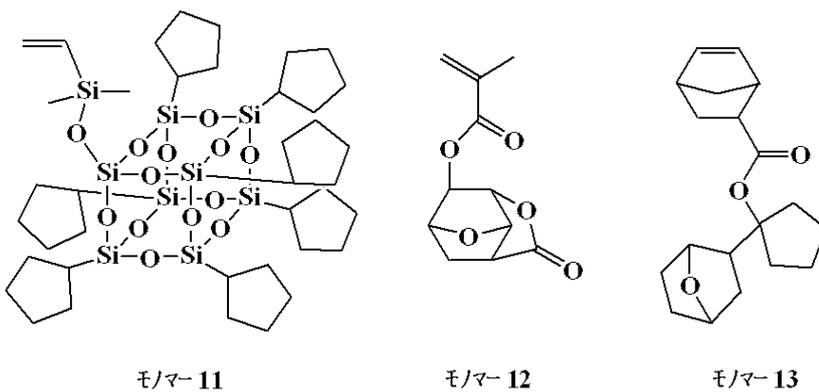
10



20



30



40

【 0 2 0 1 】

50

ドライエッチング試験

合成例 1 ~ 9 で得られたポリマー 2 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20 g に十分に溶解させ、 $0.1 \mu\text{m}$  のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を作製した。ポリマー溶液をスピンコーティングでシリコンウエハーに塗布して、110 で 90 秒間ベークして 200 nm 厚みのポリマー膜を作製した。次に、ポリマー膜を作製したウエハーについて下記 2 つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

## 【0202】

(1)  $\text{O}_2$  ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置 TE - 8500P を用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。 10

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	450 mTorr
RF パワー	600 W
Ar ガス流量	40 sccm
$\text{O}_2$ ガス流量	60 sccm
ギャップ	9 mm
時間	60 sec

## 【0203】

(2)  $\text{Cl}_2 / \text{BCl}_3$  系ガスでのエッチング試験 20

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置 L - 507D - L を用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	300 mTorr
RF パワー	300 W
ギャップ	9 mm
$\text{Cl}_2$ ガス流量	30 sccm
$\text{BCl}_3$ ガス流量	30 sccm
$\text{CHF}_3$ ガス流量	100 sccm
$\text{O}_2$ ガス流量	2 sccm
時間	60 sec

30

上記エッチング試験結果を表 1 に示す。

## 【0204】

【表 1】

ポリマー [質量比]	O <sub>2</sub> ガスエッチング速度 (nm/min.)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min.)
ポリマー1	155	233
ポリマー2	150	222
ポリマー3	180	267
ポリマー4	220	277
ポリマー5	299	333
ポリマー6	388	455
ポリマー7	343	388
ポリマー8	320	355
ポリマー9	288	325
ポリマー1+ポリマー5 [50:50]	220	275
ポリマー1+ポリマー6 [50:50]	260	332
ポリマー1+ポリマー7 [50:50]	233	298
ポリマー1+ポリマー8 [50:50]	225	280
ポリマー1+ポリマー9 [50:50]	277	266
ポリマー4+ポリマー5 [50:50]	245	290
ポリマー4+ポリマー8 [50:50]	261	294

10

20

30

## 【0205】

## レジスト評価例

上記ポリマー、PAG1, 2で示される酸発生剤、DRI1, 2で示される溶解阻止剤を用い、FC-430(住友スリーエム製)0.01質量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶媒1,000質量部に表2に示す組成で十分に溶解させ、0.1μmのテフロン製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFR-800(東京応化工業(株)製)を塗布し、300で5分間加熱し、硬化させて0.5μmの厚みにした。

その上にビューワーサイエンス社製反射防止膜(DUV-30)をスピコートして110で30秒、200で60秒ベークして37nmの厚みにした。

レジスト液を硬化させたDUV-30/ノボラックレジスト上へ珪素含有レジストをスピコートし、ホットプレートを用いて120で60秒間ベークして200nmの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステップパー; S203(ニコン社製, NA0.68 0.75 2/3輪帯照明)を用いて露光し、110で60秒間ベーク(PEB)後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で60秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

40

## 【0206】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2, 3に示す。

評価方法:

50

ラインアンドスペースが1：2の比率のマスクパターンを用い、130nmラインが寸法通りに解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0207】

【表2】

ポリマー [質量比](質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	溶解 阻止剤 (質量部)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (nm)
ポリマー1+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	26	105
ポリマー1+ポリマー6 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	28	105
ポリマー1+ポリマー7 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	24	105
ポリマー1+ポリマー8 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	25	110
ポリマー1+ポリマー9 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	25	105
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	25	105
ポリマー4+ポリマー8 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	25	105
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG2 (4)	TMMEA (0.3)	—	18	100
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	AAA (0.3)	—	22	100
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	AACN (0.3)	—	20	100
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	DR11 (10)	27	110
ポリマー4+ポリマー5 [50:50](100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	DR12 (10)	29	110

10

20

30

【0208】

【表 3】

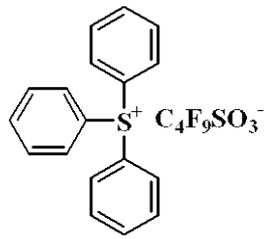
ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	溶解 阻止剤 (質量部)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (nm)
ポリマー1 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	14	130
ポリマー2 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	18	130
ポリマー3 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	18	130
ポリマー4 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	20	130
ポリマー5 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	32	100
ポリマー6 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	29	100
ポリマー7 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	35	100
ポリマー8 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	28	110
ポリマー9 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.3)	—	33	100

10

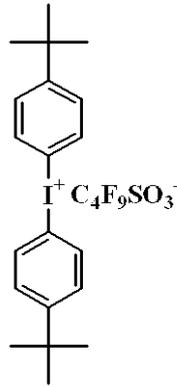
20

【 0 2 0 9 】

【化 9 9】

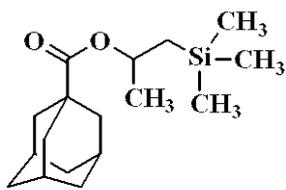


PAG1

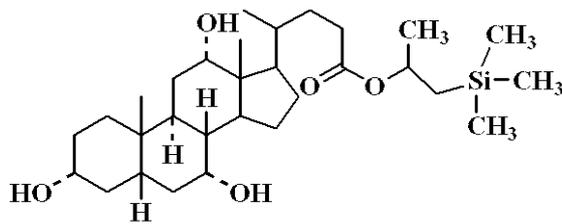


PAG2

10

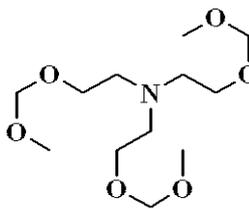


DRI1

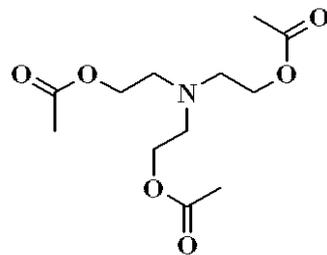


DRI2

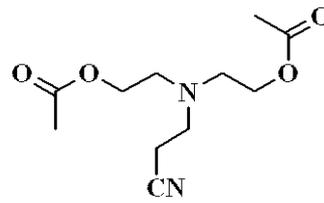
20



TMMEA



AAA



AACN

30

【図面の簡単な説明】

【0210】

【図1】酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

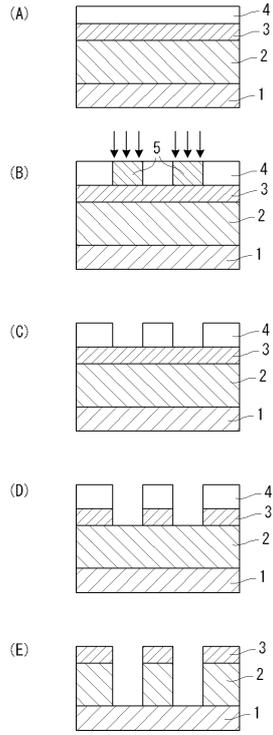
【符号の説明】

【0211】

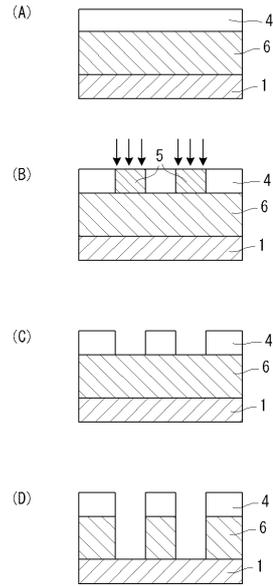
- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光
- 6 被加工基板

40

【 図 1 】



【 図 2 】

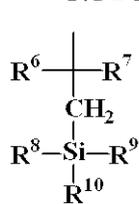


## フロントページの続き

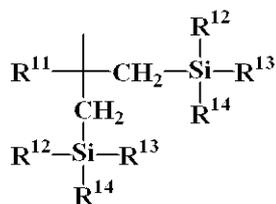
F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
 CB08 CB10 CB14 CB16 CB33 CB34 CB41 FA17  
 4J100 AB07P AK32P AL08P AL08Q AL08R AP21R AR11Q BA03P BA11P BA11Q  
 BA15Q BA81R BA82R BC03Q BC09Q BC53P BC53Q CA05 DA61 JA38  
 4J246 AA03 AB11 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CA42X CA420 CA460  
 CA47X CA470 CA53X CA530 CA55X CA550 CA560 CA570 CA58X CA580  
 CA63X CA630 CA640 CA660 CA770 CA780 CA800 CA820 CB08 GB33  
 GC26 HA15

## 【要約の続き】

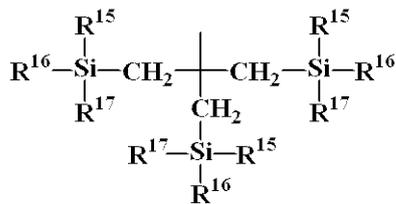
## 【化2】



(3)



(4)



(5)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。

【選択図】 なし