

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4943428号
(P4943428)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/004	(2006.01) G03F 7/004 501
G03F 7/039	(2006.01) G03F 7/039 601
G03F 7/075	(2006.01) G03F 7/075 521
G03F 7/26	(2006.01) G03F 7/26 511

請求項の数 15 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-522594 (P2008-522594)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(86) (22) 出願日	平成19年6月26日 (2007.6.26)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/062822	(72) 発明者	原田 尚宣 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(87) 国際公開番号	W02008/001782	(72) 発明者	胡 三林 アメリカ合衆国 ミシガン州ミッドランド バーニング ブッシュ レーン 339
(87) 国際公開日	平成20年1月3日 (2008.1.3)	(72) 発明者	川名 大助 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
審査請求日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		
(31) 優先権主張番号	60/806,090		
(32) 優先日	平成18年6月28日 (2006.6.28)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性樹脂組成物及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

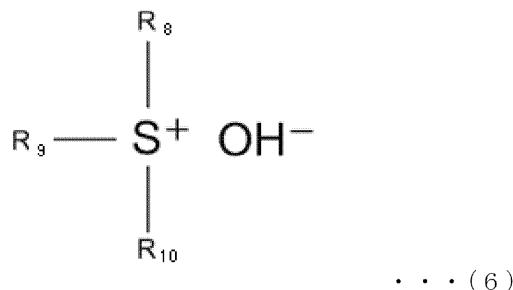
【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する基材樹脂(A)と、電磁波に感應して酸を発生する酸発生剤(B)と、前記酸を捕捉するクエンチャー(C)と、を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記基材樹脂(A)は、ケイ素含有高分子化合物としてシルセスキオキサン樹脂を含み、

前記クエンチャー(C)は、クマリン骨格を有する塩基性化合物と、下記一般式(6)で示される化合物とを含むものである感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、

R₈、R₉、及び、R₁₀は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいシ

10

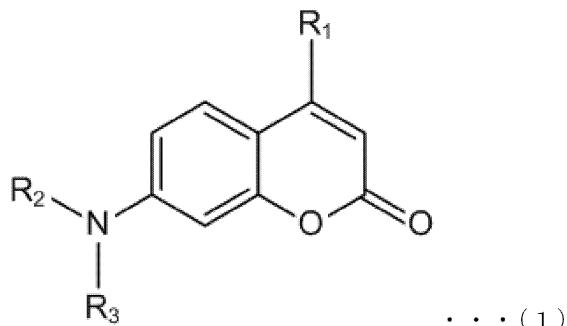
20

クロアルキル基、又は、置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【請求項 2】

前記クマリン骨格を有する塩基性化合物は、下記一般式(1)で示される請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



(式中、

R₁、R₂、及び、R₃は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基を示す。)

【請求項 3】

前記クマリン骨格を有する塩基性化合物は、R₁、R₂、及び、R₃がいずれもメチル基である請求項2記載の感光性樹脂組成物。

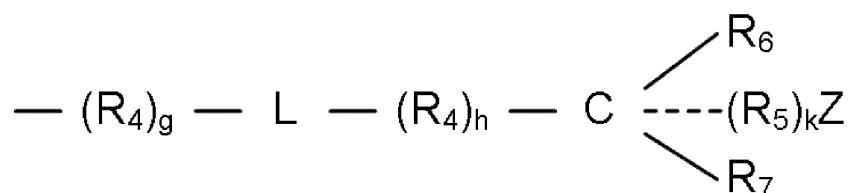
【請求項 4】

前記クマリン骨格を有する塩基性化合物は、R₁がメチル基、R₂及びR₃がエチル基である請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記基材樹脂(A)は、HSiO_{3/2}単位と、RSiO_{3/2}単位とを含むシリセスキオキサン樹脂を含むものであり、Rは下記一般式(2)で示される酸解離性を有する基である請求項1から4いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【化3】



(式中、

R₄は、それぞれ独立に、連結基であり、

R₅は、第二の連結基であり、

Lは、炭素数1から10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、炭素数2から20のフルオロアルキレン基、置換又は無置換アリーレン基、置換又は無置換シクロアルキレン基、及び、置換又は無置換アルカリーレン基からなる群より選ばれるものであり、

R₆は、水素原子、又は、直鎖状又は分岐状のアルキル基又はフルオロアルキル基であり、

R₇は、アルキル基又はフルオロアルキル基であり、

Zは、酸により解離する基であり、

gは、0又は1の整数を示し、

hは、0又は1の整数を示し、

kは、0又は1の整数を示す。)

【請求項 6】

前記酸発生剤(B)の含有量は、前記基材樹脂(A)100質量部に対して0.5質量

50

部以上 30 質量部以下である請求項 1 から 5 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記クエンチャ (C) の含有量は、前記基材樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 5 質量部以下である請求項 1 から 6 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

更に有機酸 (D) を、前記基材樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 5 質量部以下含む請求項 1 から 7 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記感光性樹脂組成物は、レジスト用組成物である請求項 1 から 8 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項 10】

前記感光性樹脂組成物は、二層レジストシステムの上層レジスト用組成物である請求項 1 から 9 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

前記感光性樹脂組成物は、下層を有機系高分子膜とする二層レジストシステムの上層レジスト用組成物である請求項 1 から 10 いずれか記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 12】

リソグラフィーにより被加工膜上にパターンを形成する方法であって、
被加工膜上に下層膜を形成する下層膜形成工程と、
請求項 1 から 8 いずれか記載の感光性樹脂組成物を前記下層膜上に塗布して上層膜を得る上層膜形成工程と、

前記上層膜に露光を行い、少なくとも一部を露光域とする露光膜を得る露光工程と、

前記露光膜を現像液によって処理し、前記上層膜の露光域を選択的に溶解させて、前記感光性樹脂組成物からなるパターンが形成されたレジスト膜を得る現像工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項 13】

前記下層膜は、有機系高分子膜である請求項 12 記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

前記現像工程の後に、前記レジスト膜をマスクとして、プラズマ及び / 又は反応性イオンにより前記下層膜をエッティングするエッティング工程を含む請求項 12 又は 13 記載のパターン形成方法。

30

【請求項 15】

前記プラズマ及び / 又は反応性イオンは、酸素を含むものである請求項 14 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クマリン骨格を有する塩基性化合物をクエンチャとして含む感光性樹脂組成物及び当該樹脂組成物を用いたパターン形成方法に関する。より詳しくは、レジスト経時特性が良好であり、長期の保存が可能な感光性樹脂組成物及び当該組成物を用いたパターン形成方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年の半導体素子への高集積化及び微細化の要求に伴い、微細パターンを形成する目的で、寸法精度が高く、高アスペクト比を得やすい多層レジスト法が検討されている。この多層レジスト法に用いるレジスト材料には、上層をポジ型レジスト層とし、下層を有機樹脂層とした二層構造のものが検討されており、この上層のポジ型レジスト層には、酸素プラズマ耐性の高いケイ素含有高分子化合物を用いることが検討されている。

【0003】

このようなポジ型レジスト用の組成物としては、例えば、酸の作用によりアルカリ水溶

50

液に対する溶解性が増加する基材樹脂と、電磁波等に感応して酸を発生する酸発生剤と、酸発生剤からの酸の拡散を制御することができる有機塩基性化合物（クエンチャー）と、を含む化学增幅型の組成物が用いられる（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2004-334107号公報（対応US出願 2004/0229161 A1）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、シロキサン系又はシルセスキオキサン系等のケイ素含有高分子化合物を主成分とする基材樹脂を用いたレジスト組成物は、樹脂が変質しやすく、場合によっては10ゲル化してしまう問題や、保存により感度が変化してしまうという問題（感度経時が悪い）等が生じていた。

【0005】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、クエンチング機能を有しつつ、組成物の経時安定性が良好であり、とりわけ、保管中の経時変化による分子量の向上が原因となるゲル化を防止することができるとともに、感度経時を改善できる感光性樹脂組成物及び当該組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題を解決するため、クエンチング機能を発揮するとともに、基材樹脂の分子量変化を生じさせず、感度経時のよいクエンチャーについて、鋭意研究を重ねた。その結果、クマリン骨格を有する塩基性化合物を感光性樹脂組成物に配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

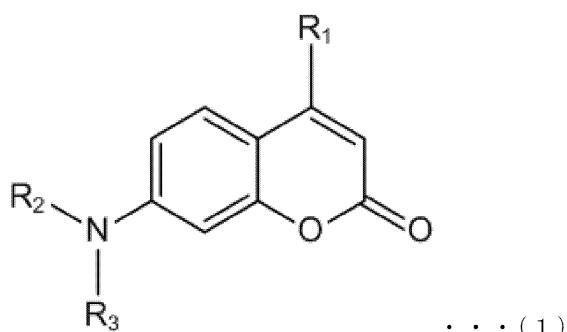
より具体的には、本発明は、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する基材樹脂（A）と、電磁波に感応して酸を発生する酸発生剤（B）と、前記酸を捕捉するクエンチャー（C）と、を含有する感光性樹脂組成物であって、前記基材樹脂（A）は、ケイ素含有高分子化合物であり、前記クエンチャー（C）は、クマリン骨格を有する塩基性化合物である感光性樹脂組成物である。

【0008】

更に詳しくは、前記クマリン骨格を有する塩基性化合物は、下記一般式（1）で示される化合物である感光性樹脂組成物である。

【0009】

【化1】



（式中、

R₁、R₂、及び、R₃は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基を示す。）

【発明の効果】

【0010】

本発明の感光性樹脂組成物によれば、従来のアミン系化合物であるクエンチャーを用いる場合と比較して、保管時における組成物の経時安定性を向上することができ、とりわけ、保管中の経時変化による分子量の向上が原因となるゲル化を防止することができる。ま

10

20

30

40

50

た、同時に、保管中における感度の変化、異物増加を防止することができる。このため、本発明の感光性樹脂組成物によれば、従来はトレードオフの関係となっていた、クエンチング機能を発揮させつつ、経時安定性を向上させることができる。

【0011】

また、本発明の感光性樹脂組成物からなる上層膜は、薄膜化した場合であっても好適なアルカリ溶解性を発揮するため、高い解像度が得られるとともに、エッジラフネスの発生を低減することができる。

【0012】

更に、本発明の感光性樹脂組成物から得られるレジストパターンの形状は、高アスペクト比であり、パターン倒れもなく、垂直性の高い良好なものとなる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【図1B】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【図1C】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【図1D】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【図1E】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【図1F】リソグラフィーによるパターン形成方法の工程を示す図である。

【符号の説明】

【0014】

20

- 1 被加工膜
- 2 下層膜
- 3 上層膜
- 4 フォトマスク

【発明を実施するための形態】

【0015】

<感光性樹脂組成物（レジスト組成物）>

以下、本発明の感光性樹脂組成物について説明する。本発明の感光性樹脂組成物（以下、「ポジ型レジスト組成物」あるいは「レジスト組成物」という場合がある）は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材樹脂（A）と、電磁波に感応して酸を発生する酸発生剤（B）と、発生した酸を捕捉するクエンチャー（C）と、を含む。

30

【0016】

[基材樹脂（A）]

本発明の基材樹脂（A）は、ケイ素含有高分子化合物を含む樹脂である。ケイ素含有高分子化合物としては、特に限定されるものではないが、本発明においては、例えば、主鎖にSi-O結合を有するシロキサン系高分子化合物、主鎖にSi-C結合を有するシリコンカーバイド系高分子化合物、主鎖にSi-Si結合を有するポリシラン系高分子化合物、及び主鎖にSi-N結合を有するシラザン系高分子化合物等を挙げることができる。また、これらの任意の混合物を用いることもできる。ケイ素含有高分子化合物としては、用いられる基板との選択比が大きくなるよう、適宜、化合物を選択することが可能である。

40

【0017】

また、本発明においては、基材樹脂（A）としては、ケイ素含有高分子化合物以外に、公知の各種樹脂を更に含んでいてもよい。

【0018】

本発明における基材樹脂（A）としては、シロキサン系高分子化合物が好ましく、特にシルセスキオキサン樹脂（A1）を主成分とする樹脂が好ましい。基材樹脂（A）の主成分をシルセスキオキサン樹脂とすることにより、保管時の感度の低下を代表とする経時特性の低下を回避しつつ、酸素プラズマに対する耐性、及び耐熱性を高く維持できることから、加熱工程を経ても断面形状に優れたパターンを得ることができる。なお、基材樹脂（A）中のシルセスキオキサン樹脂（A1）の割合は、好ましくは70質量%以上、より好

50

ましくは 80 質量 % 以上であり、 100 質量 % が最も好ましい。

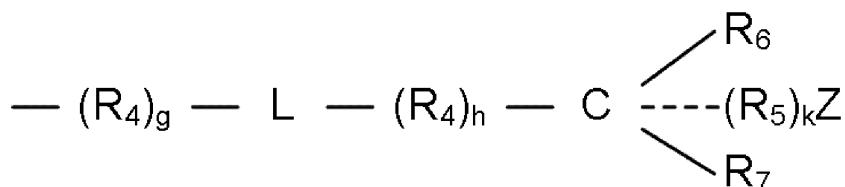
【0019】

好ましいシリセスキオキサン樹脂 (A1) としては、 $\text{HSiO}_{3/2}$ 単位と、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位とを含み、 R は酸解離性を有する基であるシリセスキオキサン樹脂である。「酸解離性を有する基」とは、酸、特に光酸発生剤 (PAG) により切断されうる基として知られている。酸解離性を有する基は、当業者に知られているものを用いることができ、欧州特許出願第 1142928 号明細書や米国出願公開 2002/0090572 号公報に記載されているものを用いることができる (当該明細書に記載の内容は、引用により本願明細書の一部をなす)。特に、酸解離性を有する基としては、以下の一般式 (2) で表される基を採用することができる。

10

【0020】

【化2】



・・・ (2)

20

(式中、

R_4 は、それぞれ独立に、連結基であり、

R_5 は、第二の連結基であり、

L は、炭素数 1 から 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、炭素数 2 から 20 のフルオロアルキレン基、置換又は無置換アリーレン基、置換又は無置換シクロアルキレン基、及び、置換又は無置換アルカリーレン基からなる群より選ばれるものであり、

R_6 は、水素原子、又は、直鎖状又は分岐状のアルキル基又はフルオロアルキル基であり、

R_7 は、アルキル基又はフルオロアルキル基であり、

Z は、酸により解離する基であり、

30

g は、0 又は 1 の整数を示し、

h は、0 又は 1 の整数を示し、

k は、0 又は 1 の整数を示す。)

【0021】

R_4 としては、それぞれ独立に、メチレン鎖及びエチレン鎖等のアルキレン鎖を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

R_5 としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、ノルボニル基又はシクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フルオロアルキレン基、及びアリール基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0023】

L としては、フッ素置換等の置換及び非置換のメチレン鎖、エチレン鎖、ノルボルネン鎖、シクロアルキレン鎖、及びアルカリーレン鎖を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

R_6 としては、水素原子；メチル基及びエチル基等の炭素数 1 から 6 のアルキル基；並びにトリフルオロメチル基、2,2,2-トルフルオロエチル基、及び 3,3,3-トリフルオロプロピル基等の炭素数 1 から 6 のフルオロアルキル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

50

R_7 としては、メチル基及びエチル基等の炭素数 1 から 6 のアルキル基；並びにトリフルオロメチル基、2,2,2-トルフルオロエチル基、及び3,3,3-トリフルオロプロピル基等の炭素数 1 から 6 のフルオロアルキル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

Z として、-OH、-COOH、一般式-COOR_{1,6} で表されるエステル基、一般式-OOCOR_{1,7} で表されるカーボネート基、一般式-OR_{1,8} で表されるエーテル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。ここで、R_{1,6}、R_{1,7}、及びR_{1,8} は、酸解離性を付与できるように選択される基である。

【0027】

酸解離基-COOR_{1,6} において、R_{1,6} としては、t-ブチル基；アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-イソボルニル基、2-ブチル-2-アダマンチル基、2-プロピル-2-イソボルニル基、2-メチル-2-テトラシクロドセニル基、2-メチル-2-ジヒドロジシクロペニタジエニル-シクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、若しくは1-メチルシクロヘキシル基等の第三級結合点を有する環状若しくは非環状の置換基（一般に炭素数 7 から 12）；又は2-トリメチルシリルエチル基若しくは2-トリエチルシリルエチル等の2-トリアルキルシリルエチル基を挙げることができる。

【0028】

一般式-OOCOR_{1,7} で表されるカーボネート酸解離性基としては、具体的には、-O-t-ブトキシカルボニル基（R_{1,7} が t-ブチル基）を挙げることができる。一般式-OR_{1,8} で表されるエーテル酸解離基としては、具体的には、テトラヒドロピラニルエーテル（R_{1,8} がテトラヒドロピラニル基）及びトリアルキルシリルエーテル（R_{1,8} がトリメチリシリル基等のトリアルキルシリル）を挙げることができる。

【0029】

Z で表される基としては、好ましくは、光酸発生剤により生じる酸の存在下で開裂反応を起し、カルボン酸基を生成する有機エステル基を挙げることができる。

【0030】

酸解離基 R としては、1,1-ジメチルエチル基、イソプロピル基、2-メチルカダマンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルナンの2-ヒドロキシ-3-ピナニルエステル又は t-ブチルエステル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

本発明において、シルセスキオキサン樹脂は、シルセスキオキサン樹脂の性能を増強するため、HSiO_{3/2} 単位及びRSiO_{3/2} 単位に加えて、更に、HSi(OR_{1,4})O_{2/2} 単位、Si(OR_{1,4})_xO_{(4-x)/2} 単位、R_{1,5}SiO_{3/2} 単位、又はこれらの単位の任意の組み合わせを含有していても良い。これらの単位において、R_{1,4} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 から 6 のアルキル基から選択することができる。R_{1,4} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及び 1-ブチル基を挙げができるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、R_{1,4} は水素原子又はメチル基である。R_{1,5} は、一般式-R_{2,1}R_{2,2} で表される基から選択される。ここで、R_{2,2} としては、好ましくは-OH 若しくは-COOH、又は塩基可溶性基であり、R_{2,1} は、置換及び/又は非置換であり、直鎖状、分岐鎖状、又は環状炭素数 1 から 12 のアルキル基である。R_{1,5} としては、ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-トリフルオロメチルプロパン-2-オール；2-トリフルオロメチルビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-オール、3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール；及び 2-トリフルオロメチル-3,3-ジフルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-オールを挙げができるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

10

20

30

40

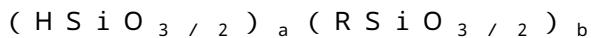
50

シルセスキオキサン樹脂は、シルセスキオキサン樹脂に含まれる単位の総量に対して、好ましくは5モル%以上60モル%以下、より好ましくは5モル%以上45モル%以下のHSi(OR₁₄)O₂/2単位を含有することができる。加えて、シルセスキオキサン樹脂は、シルセスキオキサン樹脂に含まれる単位の総量に対して、好ましくは5モル%以上45モル%以下、より好ましくは10モル%以上25モル%以下のSi(OR₁₄)_xO_{(4-x)/2}単位を含有することができる。更に、シルセスキオキサン樹脂は、シルセスキオキサン樹脂に含まれる単位の総量に対して、0モル%以上25モル%以下、好ましくは10モル%以上15モル%以下の(R₁₅SiO₃/2)単位を含有することができる。

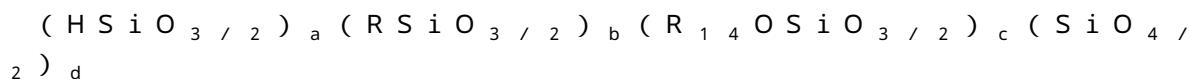
【0033】

10

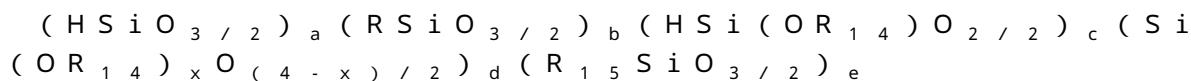
シルセスキオキサン樹脂としては、以下の一般式で表される化合物を挙げができるが、これらに限定されるものではない。



[ここで、Rは、イソプロピル基、2-メチルカダマンチル基、シクロヘキシリ基、又はノルボルナンの2-ヒドロキシ-3-ピナニルエステル若しくは2-ブチルエステルであり、aは0.4以上0.9以下であり、bは0.1以上0.6以下である。]



[ここで、Rは、イソプロピル基、2-メチルカダマンチル基、シクロヘキシリ基、2-ヒドロキシ-3-ピナニル基、又はt-ブチルビシクロ[2,2,1]ヘプタン-2-カルボキシレートであり、R₁₄は水素原子であり、aは0.5以上0.7以下であり、bは0.2以上0.45以下であり、cは0.05以上0.2以下であり、dは0.01以上0.1以下である。]



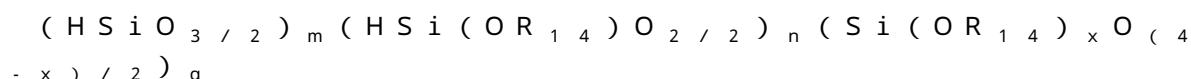
[ここで、Rは、イソプロピル基、2-メチルカダマンチル基、シクロヘキシリ基、2-ヒドロキシ-3-ピナニル基、又はt-ブチルビシクロ[2,2,1]ヘプタン-2-カルボキシレートであり、R¹⁴は水素原子であり、R¹⁵は、ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-トリフルオロメチルプロパン-2-オール、2-トリフルオロメチルビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-オール、3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール、2-トリフルオロメチル-3,3-ジフルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-オールであり、aは0.4以上0.6以下であり、bは0.2以上0.45以下であり、cは0.05以上0.20以下であり、dは0.01以上0.15以下であり、eは0.01以上0.25以下であり、xは0以上3以下である。]

]

【0034】

本発明のシルセスキオキサン樹脂は

(A)以下の一般式を有する水素シルセスキオキサン樹脂を、

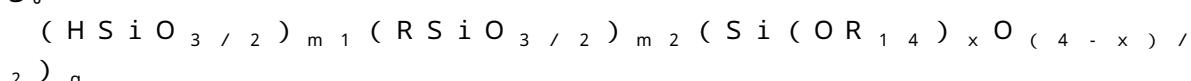


40

[ここで、R₁₄は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1から6のアルキル基であり、xは0以上3以下であり、mは0.7以上1.0以下であり、好ましくは0.8以上0.9以下であり、nは、0以上0.4以下であり、好ましくは0.05以上0.3以下であり、qは0以上0.45以下であり、0.9 m + n + q 1.0であり、好ましくはm + n + qが約1.0である]

(B)酸解離性を有する基の前駆体と反応させて、

(C)以下の一般式を有するシルセスキオキサン樹脂を精製することにより、調整できる。



50

[ここで、 R_{1-4} 、n、q、及びxは、上述の通りであり、Rは酸解離性を有する基であり、m2は、0.1以上0.6以下、好ましくは0.2以上0.4以下であり、m1+m2は概ねmと同値である。]

【0035】

水素シルセスキオキサン樹脂(A)の調製方法は当業者に知られているものを用いることができる。そのような方法としては、トリクロロシラン等のトリハロシラン類、又はトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類の加水分解を挙げることができる。水素シルセスキオキサン樹脂を調製する方法は、米国特許第3,615,272号(Co 11 ins et al.)、米国特許第5,010,159号(Bank et al.)、米国特許第4,999,497号(Frye et al.)、米国特許第6,353,074号(Carpenter et al.)、米国特許出願第10/060558号(2002年1月30日出願)、並びに日本国特許出願 特開昭59-178749号、特開昭60-86017号、及び特開昭63-107122号に記載されている方法を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

次いで、水素シルセスキオキサン樹脂を(B)酸解離性を有する基の前駆体と反応させる。水素シルセスキオキサン樹脂を、酸解離性を有する基の前駆体と反応させる一つの方法は、酸解離性を有する基の前駆体と水素シルセスキオキサン樹脂とを触媒ヒドロシリル化する方法が挙げられる。

【0037】

酸解離性を有する基の前駆体としては、ノルボルネンのt-ブチルエステル、t-ブチル-2-トリフルオロメチルアクリレート、ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-t-ブチルカルボキシレート、及びシス-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。酸解離性を有する基の前駆体は、シルセスキオキサン樹脂に含まれる単位の総量に対して、5モル%以上60モル%以下、好ましくは15モル%以上35モル%以下のRSiO_{3/2}単位を生成するような添加量で、シルセスキオキサン樹脂に添加される。

【0038】

ヒドロシリル化触媒としては、当業者に周知の化合物として、白金含有化合物、ニッケル含有化合物、又はロジウム含有化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。白金含有化合物としては、H₂PtCl₆、ジ-μ-カルボニルジ-シクロペンタジエニルジニッケル、白金-カルボニル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体、及び白金アセチルアセトネート(acac)₂(CO)₂を挙げることができ、ニッケル含有化合物としては、Ni(acac)₂を挙げができる。使用されるヒドロシリル化触媒の量は、反応体(すなわち、水素シルセスキオキサン樹脂及び酸解離性基を有する前駆体)の量に対して、10ppm以上10,000ppm以下であることが好ましく、100ppm以上1,000ppm以下であることがより好ましい。

【0039】

水素シルセスキオキサン樹脂と酸解離性を有する基の前駆体との反応は、好ましくは、室温及び常圧で実施されるが、熱及び圧力を加えて反応を促進してもよい。

【0040】

水素シルセスキオキサンと酸解離性を有する基の前駆体との反応は、溶媒の存在下で実施されることが好ましい。溶媒としては、エチルアルコール又はイソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン又はトルエン等の芳香族炭化水素類；n-ヘプタン、ドデカン、又はノナン等のアルカン類；メチルイソブチルケトン等のケトン類；エステル類；グリコールエーテル類；環状ジメチルポリシロキサン類及び直鎖状ジメチルポリシロキサン類(例えば、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、及びこれらの混合物)等のシロキサン類；2-エトキシエタノール；プロピレングリコールメチルエー

10

20

30

40

50

テルアセテート (PGMEA) ; シクロヘキサン ; 並びに 1, 2-ジエトキシエタン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒の中でも、メチルイソブチルケトンを用いることが好ましい。溶媒は、水素シルセスキオキサン樹脂を生成するのに使用される溶媒と同一のものであってもよい。

【0041】

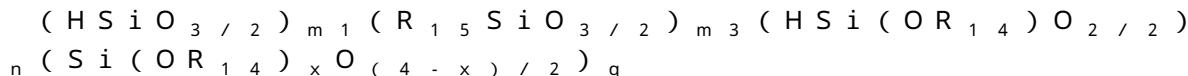
水素シルセスキオキサン樹脂と酸解離基前駆体との反応時間は、好ましくは、酸解離を有する基の前駆体の実質的に全てが水素シルセスキオキサン樹脂と反応する上で十分な時間、実施される。しかし、シルセスキオキサン樹脂の分子量を増加するため、及び / 又はシルセスキオキサン樹脂の保存安定性を改善するために、40 以上溶媒の環流温度以下の温度に加熱しながら、長時間反応を実施してもよい（「増粘工程」）。増粘工程は、反応工程に続く工程として実施しても良いし、反応工程の一部として実施してもよい。増粘工程は、好ましくは 30 分以上 6 時間以下、より好ましくは 1 時間以上 3 時間以下の間、実施される。

【0042】

$R^{1-5}SiO_{3/2}$ 単位を含有するシルセスキオキサン樹脂は、水素シルセスキオキサン樹脂 (A) 又はシルセスキオキサン樹脂 (C) を官能基前駆体と反応させることによって調製される。官能基前駆体と、水素シルセスキオキサン樹脂又はシルセスキオキサン樹脂との触媒ヒドロシリル化によって、水素シルセスキオキサン樹脂又はシルセスキオキサン樹脂を官能基前駆体とを反応させることができ。触媒ヒドロシリル化反応は、水素シルセスキオキサン樹脂と酸解離性を有する基の前駆体との触媒ヒドロシリル化反応について上述した条件と同一又は同様の処理条件で実施される。

【0043】

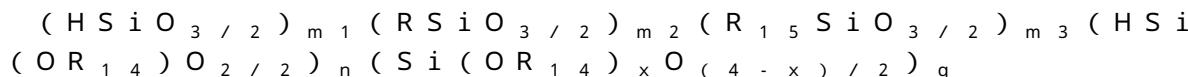
一つの方法としては、水素シルセスキオキサン樹脂 (A) を官能基前駆体と反応させて、下記一般式で表される樹脂を生成することができる。



[ここで、 R_{1-4} 、 n 、 q 、及び x は、上述の通りであり、 R_{1-5} は変性官能基であり、 m_3 は 0.01 以上 0.25 以下、好ましくは 0.05 以上 0.15 以下であり、 $m_1 + m_2$ は概ね m と同値である。]

【0044】

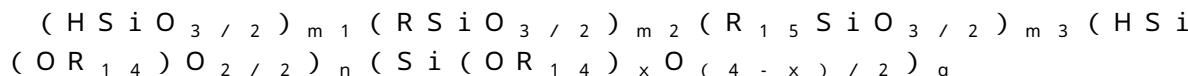
次に上記樹脂を、酸解離性を有する基の前駆体と反応させて、下記一般式で表される樹脂を生成する。



[式中、 R 、 R_{1-4} 、 R_{1-5} 、 n 、 q 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、及び x は、上述の通りであり、 $m_1 + m_2 + m_3$ は概ね m と同値である。]

【0045】

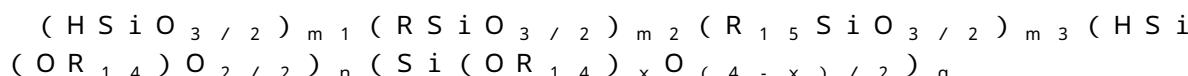
或いは、シルセスキオキサン樹脂 (C) を官能基前駆体と反応させて、下記一般式で表される樹脂を生成させることができる。



[式中、 R 、 R_{1-4} 、 R_{1-5} 、 n 、 q 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、及び x は、上述の通りであり、 $m_1 + m_2 + m_3$ は概ね m と同値である。]

【0046】

或いは、水素シルセスキオキサン樹脂 (A) を、官能基前駆体と酸解離性を有する基の前駆体との両方を含む混合物と反応させて、下記一般式で表される樹脂を生成させることができる。



[式中、 R 、 R_{1-4} 、 R_{1-5} 、 n 、 q 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、及び x は、上述の通りであり]

10

20

30

40

50

、 $m_1 + m_2 + m_3$ は概ね m と同値である。】

【0047】

好ましくは、水素シルセスキオキサン樹脂を、酸解離性を有する基の前駆体と反応させ、シルセスキオキサン樹脂を、官能基前駆体と反応させる方法を挙げることができる。

【0048】

本発明において用いられる新規な官能化水素シルセスキオキサン系樹脂は、約 500 以上 1000, 000 以下、好ましくは約 1, 500 以上 50, 000 以下、より好ましくは約 2, 000 以上 30, 000 以下の重量平均分子量を有する。

【0049】

本発明の新規の官能化水素シルセスキオキサン系樹脂は、適切な熱安定性を有し、とりわけ、プリベーク (PAB) 及び露光後加熱 (PEB) のようなフォトレジストの処理に適した、適度なガラス移転温度 (Tg) を有する。本発明の官能化水素シルセスキオキサン樹脂の Tg は、好ましくは 50 以上 250 以下であり、より好ましくは 70 以上 180 以下であり、最も好ましくは 80 以上 150 以下である。

【0050】

【酸発生剤 (B)】

酸発生剤 (B) としては、従来化学增幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。酸発生剤 (B) としては、例えば、ヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキル又はビスマリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ (ビススルホニル) ディアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類等のジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤等を挙げることができる。また、本発明においては、酸発生剤 (B) は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0051】

酸発生剤 (B) の配合量は、基材樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上 30 質量部以下、より好ましくは 1 質量部以上 10 質量部以下である。0.5 質量部以上とすることによりパターン形成が十分に行われ、30 質量部以下とすることにより、均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する。

【0052】

オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート；ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート；トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート；(4-メチルフェニル) ディフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート；(4-メトキシフェニル) ディフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート；ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート；及びモノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネート又はそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。これらの中では、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を好ましく用いることができる。

【0053】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、- (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェ

10

20

30

40

50

ニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - プロモフェニルアセトニトリル、及びビス - O - (n - ブチルスルホニル) - - ジメチルグリオキシム等が挙げられる。これらの中では、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル及びビス - O - (n - ブチルスルホニル) - - ジメチルグリオキシムを好ましく用いることができる。

【0054】

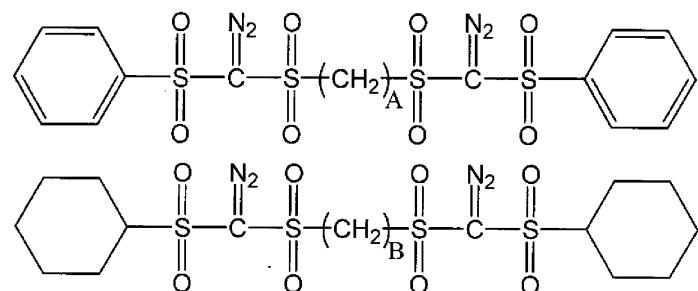
ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、及びビス (tert - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン；ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン及びビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン等の炭素数 5 ~ 6 の環状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン；ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン及びビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン等のアリール基を有するビスアリールスルホニルジアゾメタン等を挙げることができる。

【0055】

また、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類として、例えば、下記一般式 (3) で示される構造を持つ、1, 3 - ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパン (A = 3 の場合)、1, 4 - ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ブタン (A = 4 の場合)、1, 6 - ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ヘキサン (A = 6 の場合)、1, 10 - ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) デカン (A = 10 の場合)、1, 2 - ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) エタン (B = 2 の場合)、1, 3 - ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパン (B = 3 の場合)、1, 6 - ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ヘキサン (B = 6 の場合)、及び 1, 10 - ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) デカン (B = 10 の場合) 等を挙げることができる。

【0056】

【化3】



... (3)

【0057】

本発明において、酸発生剤 (B) としてオニウム塩を用いる場合には、焦点深度幅や露光マージンに優れる点で好ましい。また、ジアゾメタンを用いる場合には、レジストホールパターンのサキュラリティ (circularity) を向上したり、断面パターンの定在波を抑制できる点で好ましい。

【0058】

また、本発明において、酸発生剤 (B) として、炭素数が 3 又は 4 のパーフルオロアルキルスルホネートをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤 (以下、C3 ~ C4 オニウム塩と略記することがある) を含有させると、マスクリニアリティが良くなり、様々なサイズ

10

20

30

40

50

が混在するパターンであっても、マスクに忠実に再現することができるため好ましい。また、近接効果、D O F、及び露光マージン等にも優れたものを得ることができるため好ましい。パーカルオロアルキルスルホネートのアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状が好ましい。

【0059】

酸発生剤 (B) として C 3 ~ C 4 オニウム塩を配合する場合には、酸発生剤 (B) 全体に対する C 3 ~ C 4 オニウム塩の配合量は、50 質量% ~ 100 質量% とすることが好ましい。

【0060】

また、酸発生剤 (B) として C 3 ~ C 4 オニウム塩を配合する場合には、更に、炭素数が 1 のパーカルオロアルキルスルホネートをアニオンとする、オニウム塩系酸発生剤 (以下、C 1 オニウム塩と略記することがある) を併用することが好ましい。

【0061】

また、本発明の効果の点からは、オニウム塩の中でも、スルホニウム塩を用いることが望ましい。

【0062】

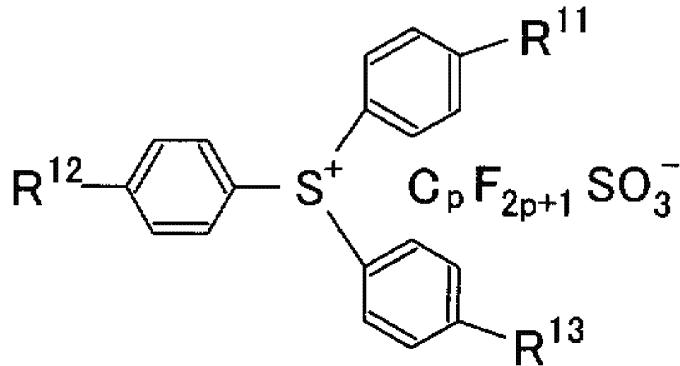
更に、スルホニウム塩の中では、トリフェニルスルホニウム塩が好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩を配合する場合の配合量は、酸発生剤 (B) 全体に対して、好ましくは 30 モル% ~ 100 モル%、より好ましくは 50 モル% ~ 100 モル% とする。とりわけ、オニウム塩とジアゾメタンを混合した場合には、焦点深度幅や露光マージンを損なうことなく、レジストホールパターンのサキュラリティ (circularity) を向上でき、また、断面パターンの定在波を抑制することができるため好ましい。この混合物を用いる場合には、混合物におけるオニウム塩含有量が、好ましくは 20 モル% ~ 90 モル%、より好ましくは 30 モル% ~ 70 モル% である。

【0063】

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式 (4) で示される、パーカルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できることから、好ましく用いられる。

【0064】

【化 4】



... (4)

(式中、

R¹¹、R¹²、R¹³ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の低級アルキル基、又は塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり、p は 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 8、より好ましくは 1 ~ 4 の整数を示す。)

【0065】

【クエンチャー (C)】

本発明のポジ型の感光性樹脂組成物は、経時安定性を向上させるために、感光性樹脂組成物において酸発生剤 (B) から発生した酸を捕捉するクエンチャー (C) を含み、本発

10

20

30

40

50

明においては、クエンチャー (C) として、クマリン骨格を有する塩基性化合物を含むものが用いられる。クエンチャー (C) としてクマリン骨格を有する塩基性化合物を添加することにより、経時安定性、とりわけ、感度、分子量変化、及び異物経時を安定化させるとともに、レジストパターン形状を向上させることができる。

(0 0 6 6)

本発明におけるクエンチャー(C)としては、クマリン骨格を有する塩基性化合物の単独使用であってもよいし、クマリン骨格を有する塩基性化合物以外の化合物を1種以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

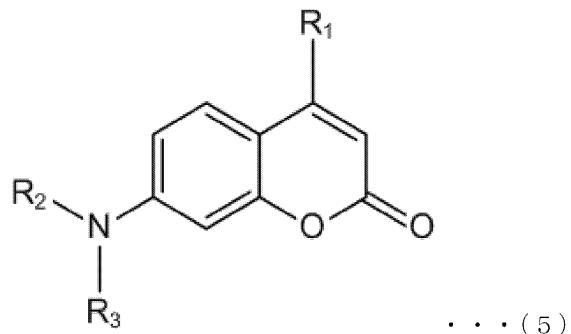
また、クエンチャーカー(C)の含有量は、基材樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上5.0質量部以下、更に好ましくは0.05質量部以上4.0質量部以下、特に好ましくは0.1質量部以上3.0質量部以下の範囲である。

〔 0 0 6 8 〕

本発明のクエンチャー(C)として用いられるクマリン骨格を有する塩基性化合物としては、下記一般式(5)で示される化合物が好ましい。

【 0 0 6 9 】

【化 5 】



(式中、 R_1 、 R_2 、及び、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基を示す。)

[0 0 7 0]

上記一般式(5)で示されるクマリン骨格を有する塩基性化合物の中では、 R_1 、 R_2 、及び、 R_3 がいずれもメチル基である化合物、あるいは R_1 がメチル基、 R_2 及び R_3 がエチル基である化合物が、特に好ましい。

〔 0 0 7 1 〕

また、本発明においては、クエンチャー（C）として、クマリン骨格を有する塩基性化合物以外に、含窒素有機化合物を組み合わせてもよい。好ましい含窒素有機化合物としては、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミン等の含窒素有機化合物が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

脂肪族アミンの具体例としては、アンモニア (NH_3) の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミン又はアルキルアルコールアミン）が挙げられる。更に具体的には、n-ヘキシリルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、及びn-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、及びジシクロヘキシリルアミン等のジアルキルアミン；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-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシリルアミン、トリ-n-ベンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、及びトリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；並びにジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、及びトリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン。

10

20

30

10

50

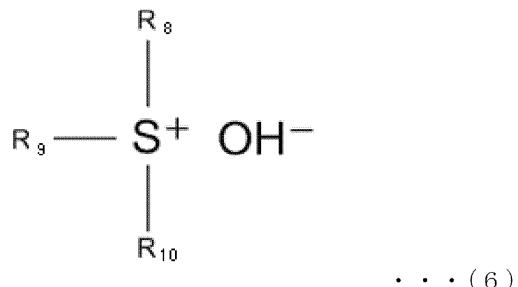
ミン等が挙げられる。これらの中では、アルキルアルコールアミン又はトリアルキルアミンが好ましく、アルキルアルコールアミンが最も好ましい。とりわけ、アルキルアルコールアミンの中でも、トリエタノールアミン又はトリイソプロパノールアミンが最も好ましい。

【0073】

更に、本発明においては、クエンチャー(C)として、クマリン骨格を有する塩基性化合物以外に、下記一般式(6)で示される化合物を組み合わることが好ましい。

【0074】

【化6】



10

(式中、R₈、R₉、及び、R₁₀は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は、置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【0075】

20

上記一般式(6)で示される化合物の中では、R₈～R₁₀は、それぞれ独立して置換基を有してもよいアリール基であることが好ましく、置換基を有してもよいフェニル基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

【0076】

<その他成分>

本発明の感光性樹脂組成物は、基材樹脂(A)、酸発生剤(B)、及び、クエンチャー(C)以外に、任意成分を更に含んでいてもよい。任意成分としては、例えば、有機酸(D)、溶解抑制剤、及びその他添加剤等が挙げられる。

【0077】

【有機酸(D)】

30

本発明の感光性樹脂組成物は、クエンチャー(C)の配合による感度劣化を防ぎ、また、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等を向上させる目的で、任意の成分として、有機酸(D)を含有させることができる。用いられる有機酸(D)としては、特に限定されるものではなく、例えば、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を挙げることができる。なお、有機酸(D)は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0078】

有機酸(D)を配合する場合の含有量は、基材樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上5.0質量部以下、更に好ましくは0.05質量部以上4.0質量部以下、特に好ましくは0.1質量部以上、3.0質量部以下の範囲である。

40

【0079】

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等を好適に用いることができる。

【0080】

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、及びリン酸ジフェニルエステル等のリン酸又はそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、及びホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスフィン酸及びフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中では特に

50

ホスホン酸が好ましい。

【0081】

[その他添加剤]

本発明の感光性樹脂組成物には、更に、所望により、組成物と混和性のある添加剤、例えば得られるレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、及びハレーション防止剤等を含有させることができる。

【0082】

[溶解抑制剤]

本発明の感光性樹脂組成物においては、溶解抑制剤は任意の成分となる。溶解抑制剤を感光性樹脂組成物に含有させた場合には、ラインエッジラフネスを効果的に向上させることができる。

10

【0083】

ここで、ラインエッジラフネスとは、ライン側壁の不均一な凹凸のことであり、通常は、ラインアンドスペースパターンのラインエッジラフネスを示す尺度である3₀を求める。3₀は、例えば、側長SEM(日立製作所社製、商品名: S-9220)により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差(σ)の値を3倍(3₀)することにより求められる。この3₀は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

【0084】

20

溶解抑制剤を配合する場合には、1種単独であっても、2種以上を混合して用いてもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物に溶解抑制剤を含有させる場合には、その含有量は、基材樹脂(A)100質量部に対して、1質量部以上40質量部以下の範囲とすることが好ましく、10質量部以上30質量部以下の範囲とすることがより好ましい。溶解抑制剤の含有量を下限値以上とすることにより、添加効果を十分に得ることができる。一方で、上限値以下とすることにより、パターン形状の劣化や、リソグラフィー特性の悪化を抑制することができる。

【0085】

溶解抑制剤としては、例えば、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも1つが酸解離性溶解抑制基で置換された化合物を挙げることができ、3成分系の化学增幅型ポジ型レジスト組成物において既に用いられている、公知の溶解抑制剤を使用することができる。溶解抑制剤としては、質量平均分子量が1000以下のものが好ましい。

30

【0086】

溶解抑制剤を構成し得るフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基を3個～5個有するポリフェノール化合物、例えば、核置換基としてヒドロキシル基を有するトリフェニルメタン系化合物、ビス(フェニルメチル)ジフェニルメタン系化合物、及び1,1-ジフェニル-2-ビフェニルエタン系化合物を挙げることができる。また、フェノール、m-クレゾール、及び2,5-キシレノールから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルマリン縮合して得られる2～6核体も用いることができる。

40

【0087】

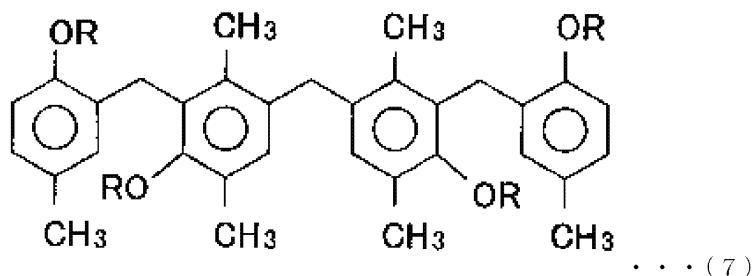
また、カルボキシ基が酸解離性溶解抑制基で保護されたカルボキシル化合物としては、例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン(ジ)カルボン酸、ベンゾイル安息香酸、及びアントラセンカルボン酸等が挙げられる。

【0088】

中でも、下記一般式(7)で示される化合物(以下、「DR1」という)を用いることが望ましい。

【0089】

【化7】



(式中、Rは、CH₂COO-tertブチル基を示す。)

10

【0090】

[有機溶剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、基材樹脂(A)、酸発生剤(B)、クエンチャーカーボン(C)及び、所望に応じて上述の任意成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

【0091】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とできるものであればよい。本発明においては、従来、化学增幅型レジストの溶剤として用いられている、公知の任意の有機溶剤を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

【0092】

20

有機溶剤の使用量は、特に限定されるものではなく、被加工膜等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定することができる。一般的には、感光性樹脂組成物(レジスト組成物)の固体分濃度が2質量%以上20質量%以下、好ましくは5質量%以上15質量%以下の範囲内となるように用いられる。

【0093】

有機溶剤としては、例えば、-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、及び2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテート等の多価アルコール類及びそのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、及びエトキシプロピオン酸エチル等のエステル類等を挙げることができる。

30

【0094】

本発明においては、有機溶剤として、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)と、極性溶剤と、を混合した混合溶剤を用いることが好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは、1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲である。

40

【0095】

また、本発明においては、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)と、PGMEよりも高沸点の溶剤との混合溶剤を好ましく用いることもできる。これにより、ラインエッジラフネス、ラインワイズラフネス(ラインの左右の幅の不均一性)等のレジストパターン形状を向上させることができる。また、同時に、コンタクトホールでの焦点深度幅(DOF)を広げることができる。

【0096】

PGMEよりも高沸点の溶剤としては、例えば、上記に例示した溶剤のうち、その沸点が、PGMEの沸点である120℃を超えるもの、好ましくはその沸点が20℃以上高いもの、より好ましくは25℃以上高いものを用いる。また、該沸点の上限値としては、特

50

に制限はないが、およそ200以下であることが好ましい。このような溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146)、EL(沸点155)、-ブチロラクトン(沸点204)等が挙げられる。これらの中では、ELが最も好ましい。混合溶剤中のPGMEの配合量は、混合溶剤全体に対して、10質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上40質量%以下が更に好ましい。混合溶剤中のPGMEの配合量がこの範囲内にあると、上記した効果に優れる。

【0097】

<二層レジストシステム>

本発明の感光性樹脂組成物は、二層レジストを用いて支持体をパターニングする方法に好適に用いることができる。本発明のレジスト組成物を二層レジストシステムの上層材料として用いた場合には、高感度、高解像度で、良好な断面形状を有し、ラインエッジラフネスやホールパターンのエッジラフネス(まとめてエッジラフネスというときがある)の小さいパターンを与えることが可能となる。

【0098】

[二層レジストシステムのレジスト積層体]

二層レジストシステムのレジスト積層体は、被加工膜(図1Bの1)上に、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能な下層膜(図1Bの2)と、本発明の感光性樹脂組成物からなる上層膜(図1Bの3)とが積層されたものである。

【0099】

二層レジストシステムのレジスト積層体における、上層膜3及び下層膜2の厚さは、目的とするアスペクト比と下層膜2のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから適宜選択することができるが、一般的には、上層膜3及び下層膜2の厚みの合計として、好ましくは15μm以下、より好ましくは5μm以下である。厚みの合計の下限値は特に限定されないが、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.35μm以上である。

【0100】

上層膜3の厚さは、好ましくは50nm以上1000nm以下、より好ましくは50nm以上800nm以下、更に好ましくは100nm以上500nm以下である。上層膜3の厚さをこの範囲内とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成でき、また、ドライエッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果を有する。

【0101】

下層膜2の厚さは、好ましくは200nm以上20000nm以下、より好ましくは300nm以上8000nm以下、更に好ましくは400nm以上5000nm以下である。下層膜2の厚さをこの範囲内とすることにより、高アスペクト比のレジストパターンが形成でき、また、被加工膜のエッチング時に十分なエッチング耐性が確保できる等の効果を有する。

【0102】

本発明の二層レジストシステムによるパターン形成方法においては、例えば、上層膜3の厚みを50nm以上1000nm以下、下層膜2の厚みを200nm以上20000nm以下とすることができる。本発明においては、このような厚膜であっても、パターン幅を小さくすることができ、高アスペクト比のパターン(下層膜2のパターン)を形成することができる。したがって本発明の感光性樹脂組成物を用いて得られるパターンは、電子線用、磁性膜のパターン形成用や、その他マイクロマシニング用途等、特に微細加工が要求される分野に好適に用いることができる。

【0103】

レジストパターンが形成されたレジスト積層体としては、アスペクト比が高いパターンを、パターン倒れ等を起こすことなく形成されることが望まれる。高いアスペクト比を有するパターンであるほど、被加工膜への微細パターン形成を、より精度良く行うことができるためである。

【0104】

10

20

30

40

50

ここでいうアスペクト比とは、レジストパターンのパターン幅 x に対する、下層膜 2 の高さ y の比 (y / x) である。尚、レジストパターンのパターン幅 x は、下層膜 2 に転写した後のパターン幅と同じである。

【0105】

パターン幅とは、レジストパターンがラインアンドスペースパターン、孤立ラインパターン等のライン状パターンである場合には、凸条（ライン）の幅をいう。レジストパターンがホールパターンである場合には、パターン幅は、形成された孔（ホール）の内径をいう。また、レジストパターンが円柱状ドットパターンである場合には、その直径をいう。なお、これらのパターン幅は、いずれもパターン下方の幅である。

【0106】

本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高アスペクト比のパターンを容易に与えることができる。ドットパターン又は孤立ラインパターンの場合には、例えば膜厚 $2.5 \mu m$ の下層膜に対して、従来のレジスト組成物では達成することができないアスペクト比 8 以上 20 以下のドットパターン又は孤立ラインパターンを作成することができる。トレンチパターンの場合には、例えば膜厚 $2.5 \mu m$ の下層膜に対して、通常のレジスト組成物では達成することができないアスペクト比 10 以上 20 以下のトレンチパターンを作成することができる。いずれも、従来のレジスト組成物では、アスペクト比 5 付近が限界である。

【0107】

<二層レジストシステムによるパターン形成>

図 1 A から図 1 F に、本発明のリソグラフィーにより被加工膜上にパターンを形成する方法の工程図を示す。本実施形態においては、下層膜形成工程（図 1 A）、上層膜形成工程（図 1 B）、第一焼成工程（図示せず）、露光工程（図 1 C）、第二焼成工程（図示せず）、及び、現像工程（図 1 D）、エッティング工程（図 1 E 及び図 1 F）が存在する。以下、それぞれの工程を説明する。

【0108】

[下層膜形成工程]

図 1 A は、本実施形態にかかるパターン形成方法の下層膜形成工程を示す図である。下層膜形成工程においては、被加工膜 1 に、下層膜 2 を形成するための材料を塗布し、下層膜 2 を得る。

【0109】

本発明において用いられる被加工膜 1 の材料は、特に限定されるものではなく、従来公知のものを用いることができ、本発明によって得られるパターンのその後の用途にあわせて、適宜選択することができる。本発明においては、例えば、電子部品用の被加工膜や、これに所定の配線パターンが形成された膜等を挙げることができ、更に詳しくは、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、及びアルミニウム等の金属製の被加工膜や、ガラス被加工膜等を挙げることができる。また、配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、及び金等が使用可能である。

【0110】

被加工膜 1 上に下層膜 2 を形成するための材料を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、下層膜 2 を形成する材料に応じて、例えば、スプレー法、ロールコート法、及び回転塗布法等を適宜選択することができる。スピナーラー等を用いて回転塗布する場合には、好ましくは 180 以上 300 以下の温度条件において、30 秒以上 300 秒以下の時間、更に好ましくは 60 秒以上 180 秒以下の時間、焼成処理を行うことが望ましい。

【0111】

尚、本実施形態においては、得られた下層膜 2 と、後述する上層膜 3 との間に、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられていてもよい。

【0112】

下層膜 2 を形成するための材料としては、特に限定されるものではなく、露光後の現像

10

20

30

40

50

の際に用いられるアルカリ現像液に対して不溶性であり、且つ、従来のドライエッティング法でエッティング可能な材料であればよい。また、下層膜2を形成する材料は、上層膜3を形成する材料(本発明の感光性樹脂組成物)のように、感光性を必ずしも必要とするものではない。本発明においては、半導体素子や液晶表示素子の製造において、下地材として一般的に用いられている、レジスト組成物や樹脂溶液を用いることができる。

【0113】

これらの中でも、酸素系のプラズマ及び/又は反応性イオンによりエッティングできる点で、昨今の環境問題に対応できるため、有機系高分子膜を形成する有機系高分子のレジスト組成物や樹脂溶液を用いることが好ましい。

【0114】

このような下層膜2を形成するための材料としては、ノボラック樹脂、アクリル樹脂及び可溶性ポリイミドからなる群から選択される少なくとも一種を主成分とするものが好ましく用いられる。これらの樹脂を主成分とする材料は、酸素プラズマによるエッティングを行いやすいと同時に、後工程におけるシリコン被加工膜等のエッティングの際に一般的に用いられるフッ化炭素系ガスに対する耐性が強い。

【0115】

とりわけ、ノボラック樹脂、及び側鎖に脂環式部位又は芳香族環を有するアクリル樹脂は、安価で汎用的に用いられ、且つ、後工程のフッ化炭素系ガスによるドライエッティング耐性に優れる点で、特に好ましく用いられる。

【0116】

下層膜2を形成するための好ましい材料であるノボラック樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であり、ノボラック樹脂を主成分として含むi線やg線用のポジ型レジストを使用することも可能である。

【0117】

ここで、ノボラック樹脂とは、例えば、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物(以下、単に「フェノール類」という。)と、アルデヒド類と、を酸触媒下で付加縮合させることにより得られる樹脂である。

【0118】

フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル、-ナフトール、及び-ナフトール等が挙げられる。

【0119】

またアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、及びアセトアルデヒド等が挙げられる。

【0120】

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではないが、例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蔴酸、及び酢酸等を使用することができる。

【0121】

このようにして得られたノボラック樹脂の質量平均分子量(M_w)は、通常3000以上10000以下、好ましくは6000以上9000以下、更に好ましくは7000以上8000以下の範囲内であることが望ましい。質量平均分子量が3000未満であると、高温でベークしたときに昇華してしまうことがあり、好ましくない。また、質量平均分子量が10000を超えると、ドライエッティングしにくくなる傾向があり、好ましくない。

【0122】

10

20

30

40

50

ノボラック樹脂は、市販されているものを使用することもでき、市販樹脂としては、例えば、BLC-100（商品名；東京応化工業社製）が挙げられる。とりわけ、質量平均分子量（M_w）が5000以上50000以下、好ましくは8000以上30000以下であるとともに、分子量500以下、好ましくは200以下の低核体の含有量が、ゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）において1質量%以下、好ましくは0.8質量%以下であるノボラック樹脂を用いることが好ましい。低核体の含有量は、少ないほど好ましく、望ましくは0質量%である。

【0123】

ノボラック樹脂のM_wを5000以下とすることにより、微細な凹凸を有する被加工膜に対する良好な埋め込み特性に優れ、一方で、M_wを5000以上とすることにより、フッ化炭素系ガス等に対するエッティング耐性に優れる。

10

【0124】

また、分子量500以下の低核体の含有量が1質量%以下であることにより、微細な凹凸を有する被加工膜に対する埋め込み特性が良好になる。低核体の含有量が低減されることにより埋め込み特性が良好になる理由は明らかではないが、分散度が小さくなるためと推測される。

【0125】

ここで、「分子量500以下の低核体」とは、ポリスチレンを標準としてGPC法により分析した際に、分子量500以下の低分子フラクションとして検出されるものである。「分子量500以下の低核体」には、重合しなかったモノマーや、重合度の低いもの、例えば、分子量によっても異なるが、フェノール類2分子～5分子がアルデヒド類と縮合したもの等が含まれる。

20

【0126】

分子量500以下の低核体の含有量（質量%）は、このGPC法による分析結果を、横軸にフラクション番号、縦軸に濃度をとってグラフとし、全曲線下面積に対する、分子量500以下の低分子フラクションの曲線下面積の割合（%）を求ることにより測定される。

【0127】

下層膜2を形成するための好ましい材料であるアクリル樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であり、例えば、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位と、カルボキシ基を有する重合性化合物から誘導された構成単位と、を含有するアクリル樹脂を挙げることができる。

30

【0128】

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、及びテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する（メタ）アクリル酸誘導体等を例示することができる。これらの化合物は単独若しくは2種以上組み合わせて使用することができる。

40

【0129】

カルボキシ基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸等のジカルボン酸；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、及び2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有する化合物等を例示することができ、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸である。これらの化合物は単独若しくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0130】

また、下層膜2を形成するための好ましい材料である可溶性ポリイミドとは、上述のよ

50

うな有機溶剤により液状にできるポリイミドであればよい。

【0131】

[上層膜形成工程]

図1Bは、本実施形態にかかるパターン形成方法の上層膜形成工程を示す図である。本実施形態にかかる上層膜形成工程においては、上記で得られた下層膜2上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、感光性樹脂組成物の上層膜3を形成し、レジスト膜形成用積層体を得る。

【0132】

下層膜2上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー法、ロールコート法、及び回転塗布法等を挙げができる。

10

【0133】

本実施形態のパターン形成方法においては、下層膜と上層膜が積層された二層レジストシステムによりレジストパターンを形成するため、アスペクト比の高いパターンを形成する場合であっても、上層膜を薄膜化することができる。

【0134】

また、一般的に、上層膜を薄膜化した場合には、解像性が向上する一方で、ラインエッジラフネスやホールパターンのエッジラフネス等のエッジラフネスが顕著となる傾向にある。しかしながら、本発明の感光性樹脂組成物からなる上層膜は、薄膜化した場合であっても好適なアルカリ溶解性を発揮するため、高い解像度が得られるとともに、エッジラフネスの発生を低減することができる。

20

【0135】

[第一焼成工程]

第一焼成工程においては、上層膜形成工程により下層膜2に設けられた感光性樹脂組成物からなる上層膜3を、焼成又は半焼成して、硬化膜又は半硬化膜を形成する。本発明における第一焼成工程は任意の工程であり、感光性樹脂組成物の種類等に応じて、必要であれば設ければよい。

【0136】

焼成又は半焼成の条件は、特に限定されるものではない。例えば、70以上130以下の温度条件下で、40秒以上180秒以下の時間、好ましくは60秒以上90秒以下の時間、加熱することが望ましい。特に、ホワイトエッジの発生を防止するためには、第一焼成工程における加熱温度を、70以上90以下の程度とすることが効果的である。

30

【0137】

[露光工程]

図1Cは、本実施形態にかかるパターン形成方法の露光工程を示す図である。露光工程においては、第一焼成工程により焼成又は半焼成して得られた、感光性樹脂組成物からなる上層膜3に、フォトマスク4を介して露光(矢印で図示)を行い、少なくとも一部を選択的に露光域とする露光膜を得る。

【0138】

40

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる酸発生剤(B)は、露光に感応して酸を発生し、発生した酸の作用を受けた基材樹脂(A)は、アルカリ水溶液に対する溶解性が増加する。このため、露光域と未露光域との間には、現像液への溶解度の差が生じ、次工程の現像工程によって、露光域は溶解除去される。

【0139】

用いられる露光装置は、特に限定されるものではない。露光に使用する光源としては、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、X線、及び軟X線等を挙げができる。

【0140】

50

本発明の感光性樹脂組成物からなる塗布層の露光においては、微細なレジストパターンが形成された場合にも、パターンのラインエッジラフネス及び断面形状の矩形性が良好であり、また、パターン倒れ等の問題を生じない等、高度の微細加工を図ることのできる点から、電子線を好適に用いることができる。

【0141】

本発明の露光工程における露光方法は、光及び／又は熱を、上層膜の必要領域に適用できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、フォトマスクを用いての選択的照射、電子線による描画等を挙げることができる。また、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされている、レンズと被加工膜上の上層膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光（液浸露光）を行う、いわゆる液浸露光（イマージョンリソグラフィー）を採用することもできる。

10

【0142】

本発明の露光工程における露光条件は、特に限定されるものではない。露光に用いる光源及び方法に応じて、露光領域、露光時間、及び露光強度等を適宜選択することが可能である。

【0143】

[第二焼成工程]

第二焼成工程においては、少なくとも一部を露光域とした露光膜を、更に焼成する。本発明のパターン形成方法においては、第二焼成工程は任意の工程である。

【0144】

第二焼成工程の焼成条件は、特に限定されるものではない。例えば、70以上130以下の温度条件下で、40秒から180秒の時間、好ましくは60秒から90秒の時間、加熱することが望ましい。

20

【0145】

[現像工程]

図1Dは、本実施形態にかかるパターン形成方法の現像工程を示す図である。現像工程においては、露光工程及び必要に応じて第二焼成工程を実施した露光膜の露光域を、現像液によって選択的に溶解し、感光性樹脂組成物からなるパターンが形成されたレジスト膜を得る。

【0146】

30

図1Dは、露光工程の露光に感応して、露光膜の露光域が溶解された状態である。上層膜3の露光域が溶解除去され、未露光域がパターンとして残る。

【0147】

現像工程において用いられるアルカリ現像液は、特に限定されるものではない。例えば、0.05質量%以上10質量%以下、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることができる。本実施形態においては、現像工程により、マスクパターンに忠実なレジストパターンを、上層膜に形成することができる。

【0148】

本実施形態により得られるレジストパターンの形状は、高アスペクト比であり、パターン倒れもなく、垂直性の高い良好なものである。

40

【0149】

[エッチング工程]

図1E及び図1Fは、エッチング工程を示す図である。エッチング工程においては、パターンが形成されたレジスト膜を有する積層体に対し、パターンをマスクとして、プラズマ及び／又は反応性イオン（矢印で図示）を照射して、下層膜をエッチングにより除去する。

【0150】

エッチング工程において使用されるプラズマ及び／又は反応性イオンのガスは、ドライエッチング分野で通常用いられているガスであれば、特に限定されるものではない。例え

50

ば、酸素、ハロゲン、及び二酸化硫黄等を挙げることができる。これらの中でも得られるパターンの解像度が高いこと、汎用的に用いられていることから、酸素を含むプラズマ及び／又は反応性イオンを用いることが好ましい。尚、酸素を含むプラズマ及び／又は反応性イオンを用いる場合には、基材樹脂（A）としてシルセスキオキサン樹脂を選択すると、高い耐エッティング性が実現できる。

【0151】

エッティングの方法としては、特に限定されるものではない。例えば、ダウンフローエッティングやケミカルドライエッティング等の化学的エッティング；スパッタエッティングやイオンビームエッティング等の物理的エッティング；RIE（反応性イオンエッティング）等の化学的・物理的エッティング等の公知の方法を用いることができる。

10

【0152】

最も一般的なライエッティングとしては、平行平板型RIEが挙げられる。この方法では、先ず、RIE装置のチャンバーにレジストパターンが形成された積層体を入れ、必要なエッティングガスを導入する。チャンバー内において、上部電極と平行に置かれたレジスト積層体のホルダーに高周波電圧を加えると、ガスがプラズマ化される。プラズマ中には、正・負のイオンや電子等の電荷粒子、中性活性種等がエッティング種として存在している。これらのエッティング種が下部有機層に吸着すると、化学反応が生じ、反応生成物が表面から離脱して外部へ排気され、エッティングが進行する。

【実施例】

【0153】

20

次に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0154】

<合成例1>

HSiO₃/₂ユニット及びRSiO₃/₂ユニットを有するシルセスキオキサン樹脂は、ダウ・コーニング社により、国際公開第05/007747号パンフレットに開示された方法に従って調製された。反応は、PEGMEA溶媒中で行われ、シルセスキオキサン樹脂の含有量が20質量%の溶液を得た（以下、「ZL-1001」とする）。

【0155】

<参考例1>

30

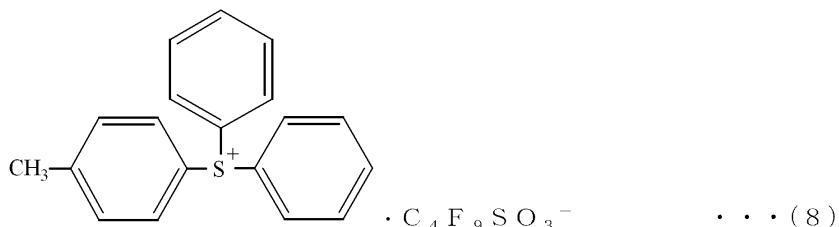
[感光性樹脂組成物の調製]

合成例1で得られた樹脂（ZL-1001）100質量部、酸発生剤として下記一般式（8）で示される化合物（和光純薬工業（株）製、商品名：WPG-469）4.5質量部、クエンチャーレジストとして7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン0.753質量部、有機酸としてマロン酸0.339質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：プロピレングリコールモノメチルエーテル=8:2（質量比）の混合溶剤に溶解し、固体分濃度が5質量%となるように調製することにより、ポジ型の感光性樹脂組成物（レジスト組成物）を得た。感光性樹脂組成物の処方を表1に示す。

【0156】

【化8】

40



【0157】

得られた感光性樹脂組成物につき、（i）0と、（ii）60で6時間と、の2種類の保存を実施した。

50

【0158】

[下層膜の形成]

シリコン被加工膜上に、下層膜材料として、BLC-720（東京応化工業社製）を、スピナーを用いて塗布し、100及び180で各90秒間焼成処理を行うことにより、膜厚210nmの下層膜を形成した。

【0159】

[感光性樹脂組成物の塗布]

得られた下層膜上に、上記で得られた感光性樹脂組成物（i）又は（ii）を、スピナーを用いて塗布し、85で60秒間プレベーク処理を行った後、乾燥することにより、膜厚100nmの塗布膜をそれぞれ形成し、レジストパターン形成用積層体を得た。

10

【0160】

[露光]

次いで、ArF露光装置（Nikon社製、商品名：NSR-S302A、NA（開口数）：0.60、：2/3輪帯）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

【0161】

[現像]

照射後、95で60秒間ポストエキシポジヤーベーク（PEB）処理し、更に、23にてアルカリ現像液（2.38モル%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で30秒間現像処理した。更に、100で60秒間ポストベークすることにより、レジストパターンを得た。得られたレジストパターンは、110nmの垂直なラインアンドスペース（L&S）パターンであった。

20

【0162】

[評価]

[感度経時]

感度経時の評価にあたっては、0で保存した感光性樹脂組成物（i）と、60で6時間保存した感光性樹脂組成物（ii）のそれぞれにつき、露光量毎の線幅をプロットし、設計寸法になる感度（EOP）に相当する露光量の比（（ii）/（i））を求めた。評価結果を表1に示す。

30

【0163】

[分子量変化、異物経時]

分子量変化及び異物経時の評価にあたっては、上記で得られた感光性樹脂組成物を、40で1ヶ月間保存し、保存後の組成物の分子量変化及び異物経時について、それぞれ評価を行った。分子量変化は、-20で保存したレジスト組成物の分子量を基準値（100%）として換算した。また、異物経時は、レジスト組成物1mLにおける0.2μm以上の異物の個数を測定した。評価結果を表1に示す。

【0164】

【表1】

樹脂	参考例1		比較例1		実施例1		実施例2	
	合成例1	100質量部	合成例1	100質量部	合成例1	100質量部	合成例1	100質量部
酸発生剤	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9	W P A G - 4 6 9
ケンチャー	4. 5質量部							
7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン	0. 753質量部	トリイソプロパノールアミン 0. 6225質量部	7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン 0. 2質量部					
有機酸	マロン酸 0. 339質量部	マロン酸 0. 339質量部	マロン酸 0. 339質量部	マロン酸 0. 339質量部	マロン酸 0. 36質量部	マロン酸 0. 36質量部	マロン酸 0. 36質量部	マロン酸 0. 36質量部
溶媒	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メチルエーテル=8:2							
感度経時	101. 46%	81. 35%	100. 13%	100. 13%	—	—	100. 76%	—
分子量変化	100%	140%	—	—	—	—	—	—
異物経時 (個)	2. 3	多数 (測定不能)	—	—	—	—	—	—

【0165】

<比較例1>

[感光性樹脂組成物の調製]

参考例1において、クエンチャーとしての7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンに代えて、トリイソプロパノールアミン0.6225質量部を用いて、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。感光性樹脂組成物の処方を表1に示す。

【0166】

得られた感光性樹脂組成物を用いて、参考例1と同様の操作によってレジストパターン形成用積層体を得た後、露光処理、現像処理を実施して、レジストパターンを得た。また、得られた感光性樹脂組成物を用いて、参考例1と同様に、感度経時、分子量変化、異物経時の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0167】

表1に示されるように、比較例1の感光性樹脂組成物から得られたレジストパターンは、経時により感度が早くなっていた。また、分子量は大幅に増大しており、更に、異物も測定不能なほど多数存在していた。これに対して参考例1の感光性樹脂組成物は、経時によっても安定した感度を示すとともに、分子量の変化もなく、異物もほとんど存在していなかった。

【0168】

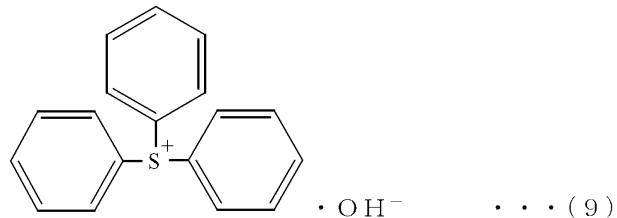
<実施例1>

[感光性樹脂組成物の調製]

合成例1で得られた樹脂(ZL-1001)100質量部、酸発生剤としてW P A G - 469(和光純薬工業(株)製)4.5質量部、クエンチャーとして7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン0.2質量部と下記一般式(9)で示される化合物式(TPS-OH)1.5質量部、有機酸としてサリチル酸0.36質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:プロピレングリコールモノメチルエーテル=8:2(質量比)の混合溶剤に溶解し、固体分濃度が5質量%となるように調製することにより、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。感光性樹脂組成物の処方を表1に示す。

【0169】

【化9】



【0170】

<実施例2>

[感光性樹脂組成物の調製]

合成例1で得られた樹脂(ZL-1001)100質量部、酸発生剤としてW P A G - 469(和光純薬工業(株)製)4.5質量部、クエンチャーとして7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン0.2質量部とTPS-OH 1.5質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:プロピレングリコールモノメチルエーテル=8:2(質量比)の混合溶剤に溶解し、固体分濃度が5質量%となるように調製し、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。感光性樹脂組成物の処方を表1に示す。

【0171】

実施例1及び2で得られた感光性樹脂組成物を用いて、参考例1と同様の操作によってレジストパターン形成用積層体を得た後、露光処理、現像処理を実施して、レジストパターンを得た。また、得られた感光性樹脂組成物を用いて、参考例1と同様に、感度経時の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0172】

<実施例3>

[感光性樹脂組成物の調製]

合成例1で得られた樹脂ZL-1001を100質量部、W P A G - 469(和光純薬

10

20

30

40

50

工業(株)製)3質量部、クエンチャーとして7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン樹脂0.2質量部とTPS-OH 1質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:プロピレングリコールモノメチルエーテル=8:2(質量比)の混合溶剤に溶解し、固体分濃度が5質量%となるように調製することにより、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。

【0173】

【液浸露光評価】

得られた感光性樹脂組成物について、液浸露光の評価を行った。評価にあたっては、先ず、シリコン被加工膜上に、下層膜材料として、BLC-720(東京応化工業社製)を、スピナーを用いて塗布し、250 で90秒間焼成処理を行うことにより、膜厚250nmの下層膜を形成した。

10

【0174】

次いで、得られた下層膜上に、上記で得られた感光性樹脂組成物を、スピナーを用いて塗布し、85 及び95 で各90秒間プレベーク処理を行った後、乾燥することにより、膜厚60nmの塗布膜を形成し、レジストパターン形成用積層体を得た。

【0175】

次に、ダイキン工業社製、商品名:デムナムS-20と、旭硝子社製、商品名:サイトップ(環式パーフルオロアルキルポリエーテル)とを、混合重量比=1:5となるように混合した環式パーフルオロアルキルポリエーテルを含有するフッ素系樹脂を準備し、このフッ素系樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を2.5質量%とした保護膜材料を調製した。

20

【0176】

上記で得られたレジストパターン形成用積層体上に、調製した保護膜材料を回転塗布し、85 にて60秒間加熱して、膜厚32nmの保護膜を形成した。

【0177】

引き続き、浸漬露光として、二光束干渉露光機LEIES193-1(Nikon社製)を用いて、プリズムと水と193nmの2本の光束干渉による液浸二光束干渉露光を行った。

【0178】

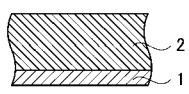
浸漬露光処理後、120 、90秒間の条件でPEB処理し、更に、23 にて2.3 8質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液によって、30秒間パドル現像を行った。その後、30秒間、純水を用いて水リーンし、振り切り乾燥を行うことにより、ラインアンドスペース(1:1)のレジストパターン(以下、L/Sパターンという)を形成した。

30

【0179】

このようにして得られたL/Sパターンを電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、55nmのラインアンドスペースが、1:1となるレジストパターンが確認された。また、レジストパターンの形状は、ラインのうねりがなく、パターン側壁等のラフネスも少ないものであった。

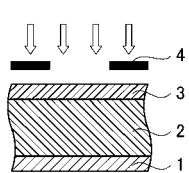
【図1A】



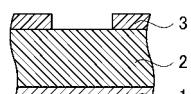
【図1B】



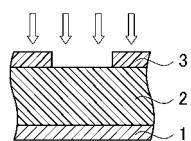
【図1C】



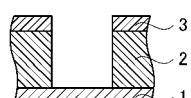
【図1D】



【図1E】



【図1F】



フロントページの続き

(72)発明者 モイヤー エリック スコット
アメリカ合衆国 ミシガン州ミッドランド アンドレ ストリート 4500
(72)発明者 佐藤 和史
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(72)発明者 高木 勇
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(72)発明者 米村 幸治
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2002-311591(JP, A)
特開2001-051422(JP, A)
国際公開第2005/040918(WO, A1)
特開2000-089453(JP, A)
特開平08-029987(JP, A)
特開2006-106311(JP, A)
特開2005-148752(JP, A)
国際公開第2005/007747(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18