

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4494061号
(P4494061)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int.Cl.		F I
G O 3 F	7/039	(2006. 01)
G O 3 F	7/004	(2006. 01)
G O 3 F	7/075	(2006. 01)
H O 1 L	21/027	(2006. 01)

G O 3 F	7/039	6 O 1
G O 3 F	7/004	5 O 1
G O 3 F	7/075	5 1 1
H O 1 L	21/30	5 O 2 R

請求項の数 13 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-98184 (P2004-98184)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成16年3月30日 (2004. 3. 30)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-283991 (P2005-283991A)		神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
(43) 公開日	平成17年10月13日 (2005. 10. 13)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成19年1月31日 (2007. 1. 31)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

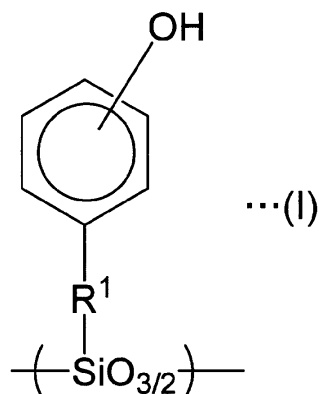
ベース樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを、有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物において、

前記ベース樹脂成分 (A) がシリコーン樹脂であって、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該溶解抑制基が解離してアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A 1) であり

、

前記樹脂成分 (A 1) が、下記一般式 (I)

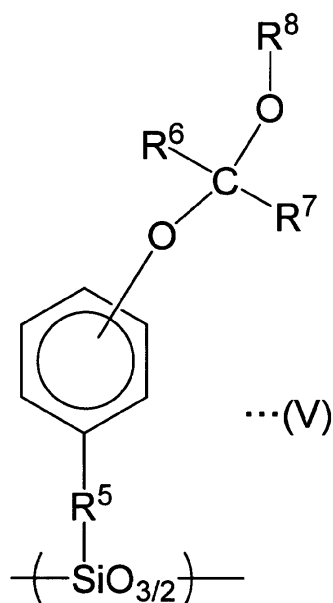
【化 1】



10

(式中、R¹ は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)
 で表される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (V)

【化 2】



20

30

(式中、R⁵ は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R⁶ は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R⁷ は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、R⁸ は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基を表す。)

で表される構成単位 (a 5) とを有するシルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) を含有し、

前記有機溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルと、該プロピレングリコールモノメチルエーテルよりも高沸点の溶剤 (S 2) とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 2】

前記有機溶剤中、前記プロピレングリコールモノメチルエーテルの含有割合が 10～60 質量%である請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

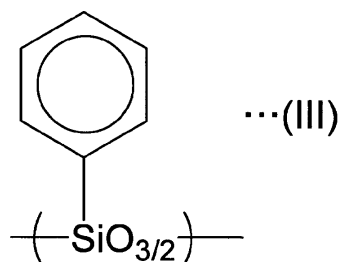
【請求項 3】

前記溶剤 (S 2) が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルおよび γ-ブチロラクトンからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

50

前記シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) が、さらに下記一般式 (I I I)
【化 3】



10

で表される構成単位 (a 3) を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

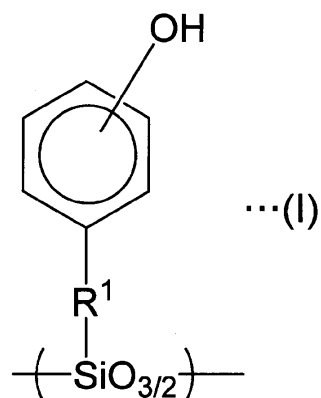
前記シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) の全構成単位の合計に対する、前記構成単位 (a 1) および (a 5) の合計の含有割合が 50 モル% 以上であり、該構成単位 (a 1) および (a 5) の合計に対する前記構成単位 (a 5) の含有割合が 5 モル% 以上 50 モル% 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

前記樹脂成分 (A 1) が、さらに、下記一般式 (I)

20

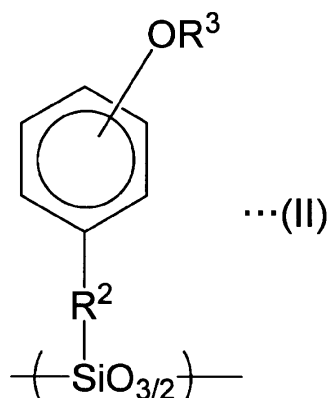
【化 4】



30

(式中、R¹ は炭素数 1 ～ 5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)
で表される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (I I)

【化 5】



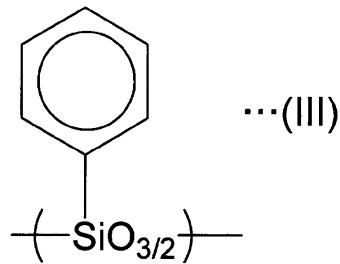
40

50

(式中、 R^2 は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^3 は酸解離性溶解抑制基を表す。)

で表される構成単位 (a 2) と、下記一般式 (I I I)

【化 6】



10

で表される構成単位 (a 3) とを有するシルセスキオキサン樹脂 (A 1 1) を含有する請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

前記シルセスキオキサン樹脂 (A 1 1) の全構成単位の合計に対する、前記構成単位 (a 1) および (a 2) の合計の含有割合が 50 モル% 以上であり、該構成単位 (a 1) および (a 2) の合計に対する前記構成単位 (a 2) の含有割合が 10 モル% 以上である請求項 6 記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項 8】

前記酸解離性溶解抑制基がアルコキシアルキル基である請求項 6 または 7 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

前記アルコキシアルキル基が 1-エトキシエチル基である請求項 8 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

さらに、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該酸解離性溶解抑制基が解離する低分子量溶解抑制剤 (C) を含む請求項 1～9 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

【請求項 11】

前記低分子量溶解抑制剤 (C) が、フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール化合物、または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化合物である請求項 10 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 12】

前記酸発生剤成分 (B) が、オニウム塩系酸発生剤および／またはジアゾメタン系酸発生剤である請求項 1～11 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 13】

さらに、含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 1～12 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g 線、i 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrF エキシマレーザー (248 nm)、ArF エキシマレーザー (193 nm) が

50

導入されている。

【0003】

また、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを、有機溶剤に溶解してなり、該酸発生剤から生じた酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する化学増幅型レジスト組成物が知られている。

このような化学増幅型レジストのベース樹脂成分としては、例えば、KrFエキシマレーザ（248nm）等に対する透明性が高いポリヒドロキシシスチレン（PHS）やその水酸基の一部を酸解離性の溶解抑制基で保護したPHS系樹脂や、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される共重合体等が用いられている。また、酸発生剤としては、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩等のオニウム塩系酸発生剤が最も一般的に用いられている。

10

有機溶剤としては、通常、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAという）、乳酸エチル（以下、ELという）、メチルアミルケトン（以下、MAKという）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、PGMEという）等がそれぞれ単独で、または混合溶剤として用いられている。しかし、これらの溶剤を単独で用いた場合、レジスト組成物中でベース樹脂の凝集が生じやすいという問題がある。

混合溶剤としては、上述したようなベース樹脂の凝集の抑制効果に優れることから、PGMEAとELとの混合溶剤（以下、EMという）が最も一般的に用いられている（例えば、特許文献1参照）。なお、このEM等の混合溶剤におけるベース樹脂の凝集抑制効果は、主に、極性の異なる2つの溶剤を混合することにより、有機溶剤全体の極性が変化する

20

【0004】

また、高解像度で高アスペクト比のレジストパターンを形成可能な方法の1つとして、化学増幅型レジストを用いた二層レジスト法が提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。この方法では、まず、基板上に、下部レジスト層として有機膜を形成したのち、その上に、ベース樹脂としてシリコン樹脂を含有する化学増幅型レジストを用いて上部レジスト層を形成する。次いで、該上部レジスト層に、ホトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成した後、これをマスクとしてエッチングを行い、下部レジスト層にそのレジストパターンを転写することにより、高アスペクト比のレジストパターンを形成する。

30

【特許文献1】特開2003-167364号公報

【特許文献2】特開平6-202338号公報

【特許文献3】特開平8-29987号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、シリコン樹脂を含有する化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成した場合に、例えばレジストパターン上部が丸みを帯びたり、ラインパターンの左右のライン幅が不均一になるラインワイズラフネス（LWR）や、ラインパターン側壁表面が不均一なものとなるラインエッジラフネス（LER）が生じるなど、得られるパターンの形状がよくないという問題がある。そして、近年、高解像性の要望がますます高まるにつれ、LWRやLERなどの形状の問題の解決が重要な問題となっている。

40

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、形状に優れたレジストパターンを形成できるポジ型レジスト組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

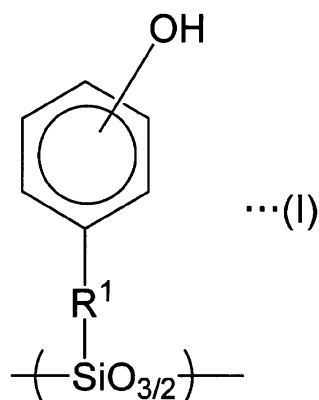
本発明者らは、鋭意検討の結果、ベース樹脂としてシリコン樹脂を用い、有機溶剤として特定の2種以上の溶剤を用いたポジ型レジスト組成物により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

50

すなわち、本発明は、ベース樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを、有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物において、

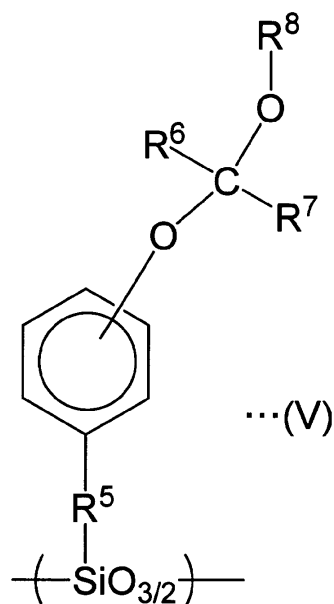
前記ベース樹脂成分（A）がシリコン樹脂であって、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該溶解抑制基が解離してアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A 1）であり

、
前記樹脂成分（A 1）が、下記一般式（I）
【化 1】



（式中、R¹ は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。）
で表される構成単位（a 1）と、下記一般式（V）

【化 2】



（式中、R⁵ は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R⁶ は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R⁷ は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、R⁸ は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基を表す。）

で表される構成単位（a 5）とを有するシルセスキオキサン樹脂（A 1 2）を含有し、

前記有機溶剤が、PGMEと、該PGMEよりも高沸点の溶剤（S 2）とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0008】

なお、本発明において、露光には電子線の照射も含まれる。また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、形状に優れたレジストパターンを形成できるポジ型レジスト組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、ベース樹脂成分（A）（以下、（A）成分ということがある）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、（B）成分ということがある）とを、有機溶剤に溶解してなる。

かかるポジ型レジスト組成物にあっては、前記（B）成分から発生した酸が作用すると、ポジ型レジスト組成物全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

【0011】

<有機溶剤>

本発明は、有機溶剤として、PGMEと、該PGMEよりも高沸点の溶剤（S2）（以下、溶剤（S2）ということがある。）とを含有することを特徴の1つとする。

【0012】

PGMEの沸点は120℃である。

有機溶剤中のPGMEの含有割合は、10～60質量％が好ましく、20～40質量％がより好ましい。10質量％以上であると、本発明の効果が充分なものとなる。一方、60質量％を越えると、有機溶剤全体の揮発性が高くなりすぎてパターン形状が悪化するおそれがある。

【0013】

溶剤（S2）としては、沸点が、PGMEの沸点である120℃を超えるものであればよく、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるもの、例えば以下に示すような、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知の溶剤のうち、沸点が120℃超のものが挙げられる。

なかでも、沸点が、PGMEよりも20℃以上高いものが好ましく、25℃以上高いものがより好ましい。また、該沸点の上限値としては、特に制限はないが、およそ250℃以下が好ましく、210℃以下がより好ましい。

公知の溶剤としては、例えば、GBL、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、MAK、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類や、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モノアセテート、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モノアセテート等のグリコールエステル類、これらのグリコール類またはグリコールエステル類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またはモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類などの多価アルコール類およびその誘導体類；

ジオキサンなどの環式エーテル類；

乳酸メチル、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、エトキシプロピオン酸エチルなどの1価アルコールのエステル類などを挙げるることができる。

【0014】

これらの中でも、溶剤（S2）が、PGMEA（沸点146℃）、EL（沸点155℃）およびGBL（沸点204℃）からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にELが、高い効果が得られるため好ましい。

【0015】

これらの溶剤（S2）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。

有機溶剤中、溶剤（S2）の含有割合は、40～90質量％が好ましく、50～80質量％がより好ましい。上記範囲内であると、本発明の効果が充分なものとなる。

また、有機溶剤中、PGMEと溶剤（S2）との比率は、10：90～50：50が好ましく、40：60～20：80がより好ましい。

【0016】

なお、本発明において、有機溶剤は、PGMEと溶剤（S2）以外の有機溶剤、すなわち、沸点が、プロピレングリコールモノメチルエーテルと同じかあるいはそれよりも低い溶剤（x3）を含んでもよいが、本発明の効果のためには、PGMEと溶剤（S2）とからなる混合溶剤であることが好ましい。

溶剤（x3）としては、上述したような公知の溶剤のうち、沸点が120℃以下のものが挙げられる。

【0017】

ポジ型レジスト組成物中の有機溶剤の配合量は、特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量％、好ましくは5～15質量％の範囲内となる量とされる。

また、本発明においては、PGMEと溶剤（S2）とを含有する有機溶剤を用いることにより、少ないレジスト固形分で強固な膜ができるため、レジスト組成物中の固形分濃度を少なくでき、従来と同じ成膜条件（バーク温度等）で、充分なエッチング耐性を有する膜を形成することができる。

【0018】

<（A）成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、（A）成分がシリコーン樹脂であることを特徴の1つとする。

シリコーン樹脂は、ケイ素原子と酸素原子が結合したシロキサン結合のくり返し構造を有するポリシロキサンのうち、アルキル基やアリアル基などの有機基を有する樹脂である。

シリコーン樹脂としては、一般的にポジ型レジスト組成物のベース樹脂として提案されているシリコーン樹脂が使用でき、例えば、1個のケイ素原子に対して、3／2個の酸素原子と1個の有機基が結合した構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂が挙げられる。

【0019】

本発明において、（A）成分は、（A）成分に由来するケイ素原子の、ポジ型レジスト組成物の総固形分にする含有割合（ケイ素含有率）が、5～30質量％であることが好ましく、8～20質量％であることがより好ましい。下限値以上であると、本発明の効果が優れる。また、基板等のエッチングの際に用いられる、酸素プラズマエッチング等のドライエッチングに対する耐性が向上する。また、上限値以下であると、他の成分とのバランスが良好である。

なお、ケイ素含有率は、（A）成分に用いるシリコーン樹脂のケイ素含有量および／またはポジ型レジスト組成物中の（A）成分の配合量を調節することにより調節できる。

【0020】

本発明において、（A）成分としては、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該溶解抑制基が解離してアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A1）と、アルカリ可溶性の樹脂成分（A2）とが挙げられる。

（A）成分が樹脂成分（A1）である場合には、前記（B）成分から発生した酸により、樹脂成分（A1）に含まれている酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって露光部のアルカリ可溶性が増大する。

（A）成分が樹脂成分（A2）である場合には、後述する、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該酸解離性溶解抑制基が解離する低分子量溶解抑制剤（C）を含む。すなわち、前記（B）成分から発生した酸により、低分子量溶解抑制剤（C）に含まれてい

10

20

30

40

50

る酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって露光部のアルカリ可溶性が増大する。

【0021】

樹脂成分(A1)として好適なものとしては、下記シルセスキオキサン樹脂(A11)、シルセスキオキサン樹脂(A12)が挙げられる。

また、樹脂成分(A2)として好適なものとしては、下記シルセスキオキサン樹脂(A21)が挙げられる。

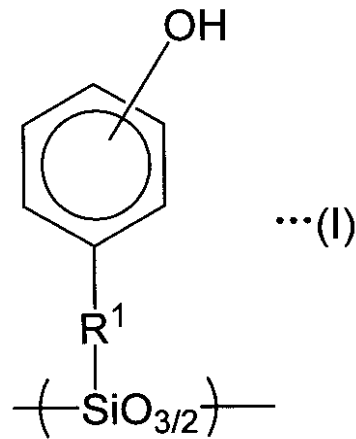
【0022】

(シルセスキオキサン樹脂(A11))

シルセスキオキサン樹脂(A11)は、下記一般式(I)

【0023】

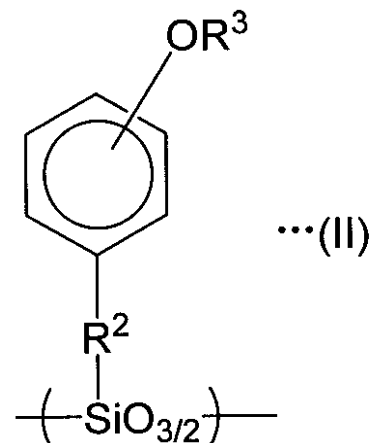
【化1】



(式中、R¹は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)で表される構成単位(a1)と、下記一般式(II)

【0024】

【化2】

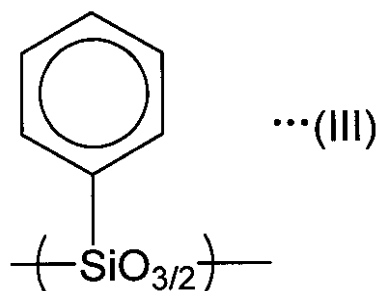


(式中、R²は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R³は酸解離性溶解抑制基を表す。)

で表される構成単位(a2)と、下記一般式(III)

【0025】

【化 3】



10

で表される構成単位 (a 3) とを有する。

【0026】

構成単位 (a 1) において、 R^1 としては樹脂合成上の点から、炭素数 1～5 の低級アルキレン基が好ましく、中でもメチレン基がより好ましい。水酸基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでもよいが、p 位が工業的には好ましい。

【0027】

構成単位 (a 2) において、 R^2 としては同様に樹脂合成上の点から、炭素数 1～5 の低級アルキレン基が好ましく、中でもメチレン基がより好ましい。

【0028】

20

構成単位 (a 2) における R^3 は、酸解離性溶解抑制基である。

なお、本発明において、「酸解離性溶解抑制基」とは、ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成のプロセスにおいて、露光前はポジ型レジスト組成物全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は後述の (B) 成分から発生した酸の作用により解離し、ポジ型レジスト組成物全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

従って、該シルセスキオキサン樹脂 (A 1 1) を含むレジスト組成物を基板上に塗布し、マスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像して、レジストパターンを形成することができる。

【0029】

30

R^3 は、フェノール性 OH 基の水素原子と置換可能な酸解離性溶解抑制基であればよく、使用する光源に応じて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。具体例としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等の第三級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の第三級アルキル基；tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基等の第三級アルキコキシカルボニルアルキル基；1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基などが挙げられる。

これらの中でも、特にアルコキシアルキル基は、脱離エネルギーが低く容易に溶解コントラストが得られる為、リソグラフィー特性が向上可能な点で好ましい。アルコキシアルキル基におけるアルコキシ基の炭素数は 1～3 が好ましく、アルキル基の炭素数は 1～6 が好ましい。アルコキシアルキル基としては、特に 1-エトキシエチル基が好ましい。

40

—OR³ の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでもよいが、p 位が工業的には好ましい。

【0030】

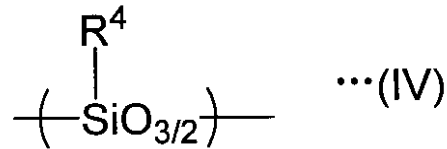
シルセスキオキサン樹脂 (A 1 1) は、前記構成単位 (a 1) ～ (a 3) 以外に、本発明の効果を損なわない構成単位 (a 4) を含有していてもよい。

このような構成単位 (a 4) の具体例としては、下記一般式 (V I) で表される構成単位が挙げられる。

50

【0031】

【化4】



(式中、R⁴は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を示す。)

【0032】

10

各構成単位の樹脂中の割合は、シルセスキオキサン樹脂(A11)の全構成単位の合計に対して、構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計の含有割合が50モル%以上であることが好ましい。構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計が50モル%より少ないとアルカリ現像工程における溶解性が不足するおそれがある。

一方、構成単位(a3)は耐熱性の向上に寄与する構成単位であり、シルセスキオキサン樹脂(A11)における構成単位(a3)の含有割合が10%未満となると、十分な耐熱性向上効果が得られないおそれがあることから、構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計は、90モル%以下であることが好ましい。

したがって、構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計は、好ましくは50～90モル%、より好ましくは60～80モル%である。また、構成単位(a3)は、10～50モル%、好ましくは20～40モル%である。

20

【0033】

そして、構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計に対して、構成単位(a2)の含有割合が8モル%以上であることが好ましい。

構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計に対して、構成単位(a2)の含有割合が少ないほど、酸解離性溶解抑制基(R³)を導入したことによる溶解抑制効果が低減するので、シルセスキオキサン樹脂(A11)の露光前後のアルカリ溶解性の変化差が小さくなる。一方、構成単位(a2)の含有割合が多すぎると、露光およびPEB工程を経た後に、酸解離性溶解抑制基の一部が完全に解離されずに残るおそれがある。完全に解離されずに残った酸解離性溶解抑制基は、リンスで除去されずにディフェクトの原因となることが多い。また、構成単位(a2)が多いと(A)成分の耐熱性が低下する傾向がある。

30

したがって、構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計に対する構成単位(a2)の含有割合は、好ましくは8～25モル%、より好ましくは10～20モル%程度である。

【0034】

得ようとするレジストパターンの形状が、ラインアンドスペースパターンである場合、シルセスキオキサン樹脂(A11)における構成単位(a3)の含有割合は、多いほどラインエッジラフネスが向上し、微細加工に適したものとなる。この場合、前記構成単位(a3)の含有割合は25～50モル%が好ましく、より好ましくは30～40モル%である。なお、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る。ライン

40

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3σは、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3倍値(3σ)である。この3σ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。

また、得ようとするレジストパターンの形状が、ホールパターンである場合、シルセスキオキサン樹脂(A11)における構成単位(a3)の含有割合が多いとホールパターンのエッジラフネスは向上するが、解像性が低下する傾向があるので、前記構成単位(a3)の含有割合は25～35モル%が好ましく、より好ましくは25～30モル%である。

【0035】

50

また、シルセスキオキサン樹脂（A 1 1）に、前記その他の構成単位（a 4）を含有させる場合、その含有割合は25モル％以下とすることが好ましく、より好ましくは15モル％以下である。

【0036】

また、シルセスキオキサン樹脂（A 1 1）中の、構成単位（a 1）および構成単位（a 2）以外の残部すなわち50モル％以下が、構成単位（a 3）、または構成単位（a 3）と構成単位（a 4）との合計であることが好ましい。すなわち、シルセスキオキサン樹脂（A 1 1）が、構成単位（a 1）～（a 3）のみ、または構成単位（a 1）～（a 4）のみからなることが好ましい。

【0037】

シルセスキオキサン樹脂（A 1 1）の質量平均分子量（Mw）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記することもある）によるポリスチレン換算、以下同様。）は、特に限定するものではないが、好ましくは2000～15000、さらに好ましくは5000～10000とされる。この範囲よりも大きいと有機溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、Mw／数平均分子量（Mn）は、特に限定するものではないが、好ましくは1.0～6.0、さらに好ましくは1.0～2.0である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

【0038】

本発明におけるシルセスキオキサン樹脂（A 1 1）は、例えば特許2567984号に記載の方法を利用して、構成単位（a 1）と構成単位（a 3）からなるポリマー、または構成単位（a 1）と構成単位（a 3）と構成単位（a 4）からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位（a 1）の一部の側鎖のフェノール性水酸基の水素原子を酸解離性溶解抑制基と置換して構成単位（a 2）を形成することにより製造することができる。なお、構成単位（a 4）は、アルキルトリアルコキシシランやアルキルトリクロロシランを、そのモノマーとして用いることができる。

【0039】

酸解離性溶解抑制基を導入する工程は、上記ポリマーを有機溶剤に溶解し、これに塩基又は酸性触媒、および導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物を添加し、20～70℃程度の温度で1～10時間程度反応を行った後、反応液に酸又は塩基を添加して反応を中和した後に、水中に攪拌投入してポリマーを析出させることで、構成単位（a 1）と構成単位（a 2）と構成単位（a 3）からなるポリマー、または構成単位（a 1）と構成単位（a 2）と構成単位（a 3）と構成単位（a 4）からなるポリマーが得られる。なお、塩基又は酸性触媒は酸解離性溶解抑制基に対応する化合物によって使い分けられ

ばよい。構成単位（a 1）と構成単位（a 2）の含有割合は、導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物の添加量によって制御することができる。

【0040】

（シルセスキオキサン樹脂（A 1 2））

シルセスキオキサン樹脂（A 1 2）は、前記一般式（I）で表される構成単位（a 1）と、下記一般式（V）

【0041】

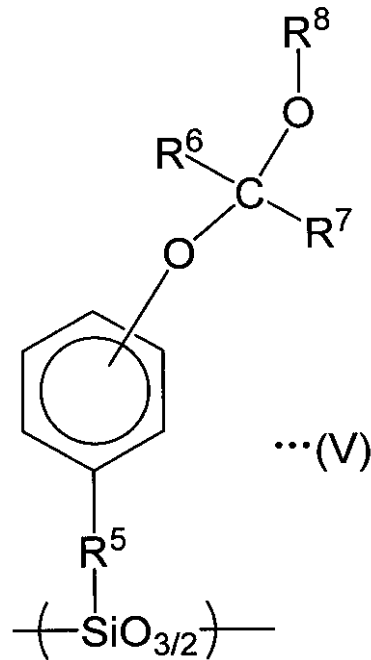
10

20

30

40

【化 5】



(式中、 R^5 は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^6 は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 R^7 は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、 R^8 は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基を表す。)

で表される構成単位 (a 5) とを有する。

【0042】

シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) において、構成単位 (a 1) の R^1 としては樹脂合成上の点から、 R^1 は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1～3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。水酸基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでも良いが、p 位が工業的には好ましい。

【0043】

構成単位 (a 5) において、 R^5 としては、 R^1 と同様に樹脂合成上の点から、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1～3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。

R^6 は、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。

R^7 は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキル基または水素原子であり、好ましくは水素原子である。

R^8 は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基であり、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 5～7 のシクロアルキル基であり、工業的にはシクロヘキシル基が安価で最も好ましい。

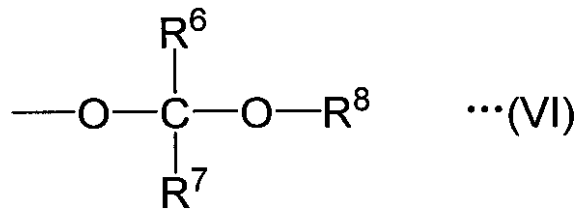
【0044】

構成単位 (a 5) における、下記一般式 (V I) で示される官能基は酸解離性溶解抑制基として作用する。

従って、このシルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) を含むレジスト組成物を基板上に塗布し、マスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像して、レジストパターンを形成することができる。

【0045】

【化 6】



【0046】

10

一般式 (V I) で表される酸解離性溶解抑制基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでも良いが、p 位が工業的には好ましい。

【0047】

各構成単位の樹脂中の割合は、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) の全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) との合計の含有割合が 50 モル%以上であることが好ましく、100 モル%でもよい。構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) との合計が 50 モル%より少ないとアルカリ現像工程における溶解性が不足するおそれがある。構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) の合計は、好ましくは 50～90 モル%、より好ましくは 60～80 モル%である。

【0048】

20

構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) との合計に対して、構成単位 (a 5) の含有割合は、5～50 モル%であることが好ましく、より好ましくは 5～15 モル%の範囲である。構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) との合計に対して、構成単位 (a 5) の含有割合が少ないほど、酸解離性溶解抑制基による溶解抑制効果が低減するので、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) の露光前後のアルカリ溶解性の変化差が小さくなる。一方、構成単位 (a 5) の含有割合が多すぎると、露光および P E B 工程を経た後に、酸解離性溶解抑制基の一部が完全に解離されずに残るおそれがある。完全に解離されずに残った酸解離性溶解抑制基は、リンスで除去されずにディフェクトの原因となることが多い。特にホールパターンの場合にはディフェクトを生じ易い。また、構成単位 (a 5) が多いと (A) 成分の耐熱性が低下する傾向がある。

30

【0049】

シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) は、さらに前記一般式 (I I I) で表される構成単位 (a 3) を含有してもよい。

前記構成単位 (a 3) は必須ではないが、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) に構成単位 (a 3) を含有させるとレジストパターンの耐熱性が向上する。

また、得ようとするレジストパターンの形状がラインアンドスペースパターンである場合、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) に構成単位 (a 3) を含有させることによりラインエッジラフネスが効果的に改善される。この場合、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) における構成単位 (a 3) の含有割合は 20～50 モル%が好ましく、より好ましくは 30～40 モル%である。

40

【0050】

また、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) は、前記構成単位 (a 1)、(a 5)、(a 3) 以外に、上述した、本発明の効果を損なわない構成単位 (a 4) を含有していてもよい。

シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) に、前記その他の構成単位 (a 4) を含有させる場合、その含有割合は 20 モル%以下とすることが好ましく、より好ましくは 15 モル%以下である。

【0051】

また、シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) 中の、構成単位 (a 1) および構成単位 (a 5) 以外の残部すなわち 50 モル%以下が、構成単位 (a 3)、または構成単位 (a 3)

50

と構成単位 (a 4) との合計であることが好ましい。すなわち、シルセスキオキサン樹脂 (A 2) が、構成単位 (a 1)、(a 5) および (a 3) のみ、または構成単位 (a 1)、(a 5)、(a 3) および (a 4) のみからなることが好ましい。

【0052】

シルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) の質量平均分子量 (Mw) は、特に限定するものではないが、好ましくは 2000~15000、さらに好ましくは 5000~10000 とされる。この範囲よりも大きいと有機溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、Mw/Mn は、特に限定するものではないが、好ましくは 1.0~6.0、さらに好ましくは 1.0~2.0 である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

10

【0053】

本発明におけるシルセスキオキサン樹脂 (A 1 2) が、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) とからなる場合、その製造方法は、まず周知の重合法により構成単位 (a 1) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入して構成単位 (a 5) を形成することにより製造することができる。

また構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) と構成単位 (a 3) とからなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば後述の合成例に示すように特許 2567984 号に記載の方法を利用して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) とからなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

20

また構成単位 (a 1) と構成単位 (a 5) と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) とからなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) とからなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。なお、構成単位 (a 4) はアルキルトリアルコキシシランやアルキルトリクロロシランをそのモノマーとして用いることができる。

【0054】

酸解離性溶解抑制基を導入する工程は、構成単位 (a 1) からなるポリマー、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) からなるポリマー、又は構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) からなるポリマーを有機溶剤に溶解し、これに塩基又は酸性触媒、および導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物を添加し、20~70℃程度の温度で1~10時間程度反応を行った後、反応液に酸又は塩基を添加して反応を中和した後に、水中に攪拌投入してポリマーを析出させることで、上記各構成単位を有する重合体に構成単位 (a 5) が加わったポリマーが得られる。なお、塩基又は酸性触媒は酸解離性溶解抑制基に対応する化合物によって使い分けられよい。

30

構成単位 (a 5) の含有割合は、導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物の添加量によって制御することができる。

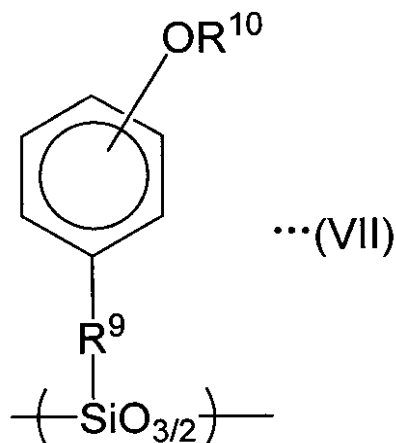
【0055】

40

(シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1))

シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) は、前記下記一般式 (I) で表される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (V I I)

【化 7】



10

(式中、 R^9 は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^{10} は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。)

で表される構成単位 (a 7) と、前記一般式 (I I I) で表される構成単位 (a 3) とを有する。

【0056】

上記一般式 (V I I) 中、 R^9 としては、 R^1 と同様に樹脂合成上の点から、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1～3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。

20

R^{10} としては、メチル基が最も好ましい。

また、上記一般式 (V I I) における $-OR^{10}$ の結合位置は、o 位、m 位及び p 位のいずれでもよいが、工業的には p 位が好ましい。

【0057】

これらの構成単位の含有割合は、構成単位 (a 1) 10～70 モル%、好ましくは 20～55 モル%、構成単位 (a 7) 5～50 モル%、好ましくは 10～40 モル%、構成単位 (a 3) 10～60 モル%、好ましくは 20～40 モル% の範囲内で選ばれることが好ましい。

30

【0058】

この中の構成単位 (a 7) は、アルカリに対する溶解度を調整して膜減りを抑制し、レジストパターン断面に生じる丸味を防止する作用を有する。この構成単位 (a 7) は、構成単位 (a 1) の出発原料と同じであるから、アルコキシ基の解離度を抑制することにより簡単に導入することができるので有利である。

【0059】

また、シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) は、前記構成単位 (a 1)、(a 7)、(a 3) 以外に、上述した、本発明の効果を損なわない構成単位 (a 4) を含有していてもよい。

シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) に、前記その他の構成単位 (a 4) を含有させる場合、その含有割合は 20 モル% 以下とすることが好ましく、より好ましくは 15 モル% 以下である。

40

【0060】

本発明のポジ型レジスト組成物においては、シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) 中の構成単位 (a 7) を増減して、シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) のアルカリに対する溶解速度を 0.05～50 nm/sec、好ましくは 5.0～30 nm/sec に調節するのがよい。

ここで、シルセスキオキサン樹脂 (A 2 1) のアルカリに対する溶解速度とは、2.38 質量% の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液に対する溶解速度である。

50

50 nm/sec以下という溶解速度を有することにより、膜減りが十分に抑制され、レジストパターン断面に生じる丸味を防止できる。また、解像性の向上、ディフェクト低減等の効果が得られる。また、0.05 nm/sec以上とすることにより、有機溶剤に溶解し、レジストとすることができる。

溶解速度は例えば構成単位(a7)の割合を変更することによって調整可能である。例えば構成単位(a7)の割合を多くすることにより、溶解速度を小さくすることができる。

【0061】

アルカリに対する溶解速度の値は、具体的には次のようにして求めた値である。

まず、シリコンウェーハ上にシルセスキオキサン樹脂(A21)を有機溶剤に溶解した溶液を塗布し、加熱処理によって有機溶剤を加熱により揮散[プリベーク(PAB)]させることにより、樹脂被膜(厚さ500~1300 nm、例えば厚さ1000 nm)を形成する。有機溶剤は後述する様な化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物に用いられる公知のものの中から適宜選択する。また、シルセスキオキサン樹脂(A21)の濃度もレジスト組成物中の濃度と同様とすることができるが、例えば10~25質量%、例えば20質量%とされる。次に、該樹脂被膜の膜厚を測定した後、このウェーハを、23℃、2.38質量%のTMAH水溶液に浸す。そして、樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、これより単位時間当りの樹脂被膜の膜減り量(nm/秒)を求める。

このようにして求めた樹脂被膜の膜減り量がシルセスキオキサン樹脂(A21)の溶解速度である。

【0062】

シルセスキオキサン樹脂(A21)の質量平均分子量(Mw)は、特に限定するものではないが、1500~20000の範囲にあるものが好ましい。この範囲よりも大きいと有機溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、Mw/Mnは、特に限定するものではないが、好ましくは1.0~6.0、さらに好ましくは1.0~2.0である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

【0063】

シルセスキオキサン樹脂(A11)と(A12)とを混合して用いると、焦点深度幅や露光マージンが向上するため好ましい。

【0064】

<(B)成分>

本発明において、(B)成分は、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩など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、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類など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など多種のものが知られている。

【0065】

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また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また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また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また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またはそのノナフルオロブタンスルホネート、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またはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノ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またはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらのなかでも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が好ましい。

【0066】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(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、 α -(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、 α -(トリフルオロ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、 α -(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、 α -(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、 α -(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、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブROMOFENYLアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(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が好ましい。

10

【0067】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)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(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

20

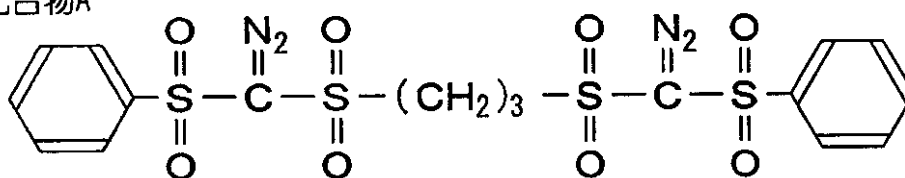
また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1, 3-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135℃)、1, 4-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147℃)、1, 6-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132℃、分解点145℃)、1, 10-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147℃)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149℃)、1, 3-ビス(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(化合物F、分解点153℃)、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(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、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(化合物H、分解点116℃)などを挙げることができる。

30

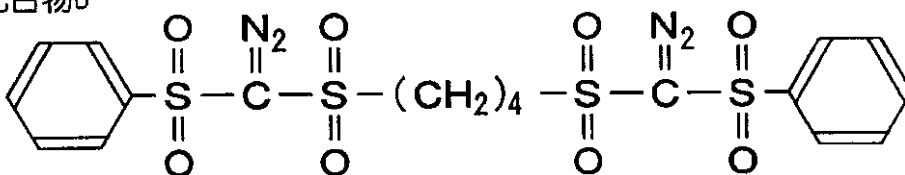
【0068】

【化 8】

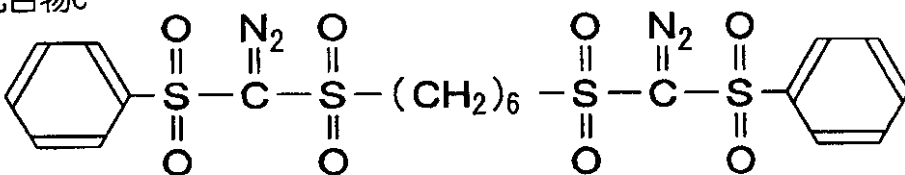
化合物A



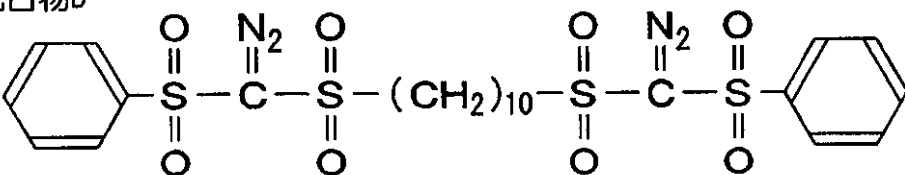
化合物B



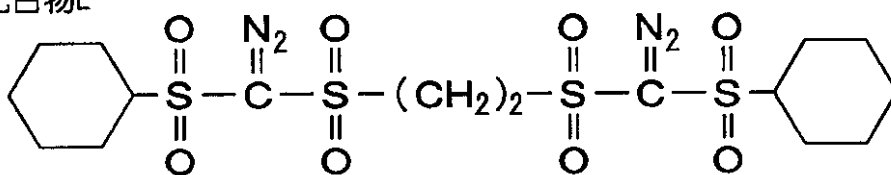
化合物C



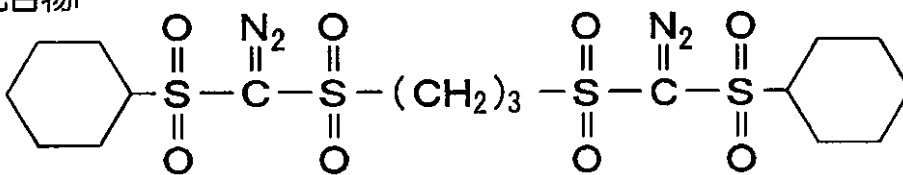
化合物D



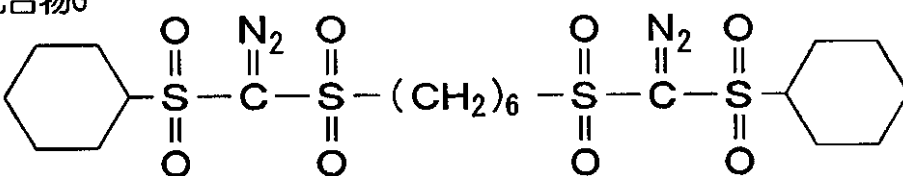
化合物E



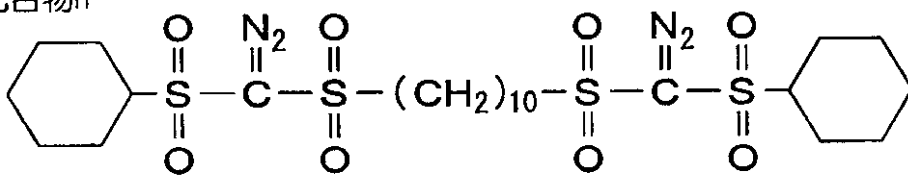
化合物F



化合物G



化合物H



【0069】

(B) 成分としては、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

10

20

30

40

50

て用いてもよい。

【0070】

本発明においては、これらのなかでも、オニウム塩系酸発生剤および／またはジアゾメタン系酸発生剤が好ましい。また、オニウム塩系酸発生剤と、その質量に基づき10～80質量%のジアゾメタン系酸発生剤とを併用すると、コンタクトホールでのラインエッジラフネスが低減するので好ましい。

【0071】

また、本発明においては、(B)成分が、炭素数が3または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、C3～4オニウム塩と略記することがある）を含有すると、マスキリニアリティがよくなり、様々なサイズのあるパターンを、マスクに忠実に再現できるので好ましい。また、近接効果、DOF、露光マージン等にも優れたものとなる。パーフ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。

10

(B)成分としてC3～4オニウム塩を配合する場合、(B)成分中のC3～4オニウム塩の配合量は、50～100質量%が好ましい。

また、(B)成分としてC3～4オニウム塩を配合する場合、さらに、炭素数が1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、C1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。

【0072】

(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないおそれがあり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

20

【0073】

<(C)成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、上記の必須成分(A)及び(B)成分に加えて、必要に応じ、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により該酸解離性溶解抑制基が解離する低分子量溶解抑制剤(C)（以下、(C)成分という）を配合することができる。特に、(A)成分として、シルセスキオキサン樹脂(A21)等のアルカリ可溶性の樹脂成分(A2)を含む場合には、(C)成分を配合する必要がある。(C)成分を含有することにより、レジストパターンの矩形性や解像性、ライエッジラフネス等を向上させることができる。

30

(C)成分の分子量としては、3000以下が好ましく、500～2000がより好ましい。

【0074】

この(C)成分としては、すでに化学増幅型ポジ型レジスト組成物において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、例えばフェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール化合物、または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化合物が挙げられる。ここで、「保護された」とは、フェノール性水酸基またはカルボキシ基の水酸基の少なくとも1つが酸解離性溶解抑制基で置換されていることを意味する。

40

【0075】

酸解離性溶解抑制基で保護されることにより(C)成分を構成し得る、フェノール性水酸基を有するフェノール化合物としては、フェノール基を3～5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、1,1-ジフェニル-2-ビフェニルエタン系化合物などが挙げられる。また、フェノール、m-クレゾール、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。

【0076】

50

また、酸解離性溶解抑制基で保護されることにより（Ｃ）成分を構成し得る、カルボキシ基を有するカルボキシ化合物としては、例えば、ピ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、アントラセンカルボン酸などが挙げられる。

また、これらのフェノール化合物又はカルボキシル化合物中の水酸基又はカルボキシル基を保護するための酸解離性溶解抑制基としては、例えば第三ブチルオキシカルボニル基、第三アミルオキシカルボニル基のような第三ブチルオキシカルボニル基や、第三ブチル基、第三アミル基のような第三アルキル基や、第三ブチルオキシカルボニルメチル基、第三アミルオキシカルボニルメチル基のような第三アルコキシカルボニルアルキル基やテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状エーテル基などを挙げることができる。

10

そして、これらの（Ｃ）成分として好適な化合物は、２，５－キシレノールとホルマリン縮合物とを縮合して得られる４核体を第三アルコキシカルボニルアルキル基で保護したものである。

【００７７】

これらの（Ｃ）成分は、単独で用いてもよいし、また２種以上混合して用いてもよい。

本発明のポジ型レジスト組成物における（Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分に対し、０．５～４０質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましい。含有量が０．５質量％未満では、十分な溶解阻止効果が得られず、また４０質量％を超えるとパターン形状が劣化したり、リソグラフィー特性が悪化するおそれがあるので、好ましくない。

【００７８】

20

<（Ｄ）成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物（Ｄ）（以下、（Ｄ）成分という）を配合させることができる。

この（Ｄ）成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第２級低級脂肪族アミンや第３級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数５以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第２級や第３級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ－*n*－プロピルアミン、トリ－*n*－プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような第３級アルカノールアミンが好ましい。

30

これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

（Ｄ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．０１～５．０質量部の範囲で用いられる。

【００７９】

<（Ｅ）成分>

また、前記（Ｄ）成分と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、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、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（Ｅ）（以下、（Ｅ）成分という）を含有させることができる。なお、（Ｄ）成分と（Ｅ）成分は併用することもできるし、いずれか１種を用いることもできる。

40

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、サリチル酸などが好適である。

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、リン酸ジフェニルエステルなど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、ホスホン酸ジベンジルエステルなど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、フェニルホスフィン酸などの

50

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、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0080】

<その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば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、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

10

【0081】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した(A)成分、(B)成分、および任意の各成分を、有機溶剤に溶解させて製造することができる。

【0082】

本発明のポジ型レジスト組成物においては、上述のように、シリコーン樹脂と、PGMEと溶剤(S2)とを含有する有機溶剤とを併用することにより、例えばパターンの矩形性が向上したり、LWRやLERが低減されるなど、得られるレジストパターンの形状が向上する。

形状が向上する理由としては、PGMEと溶剤(S2)とを含有することにより、有機溶剤が、共沸等により飛びやすくなるため、成膜の際のプレベークや、露光後加熱(PEB)等のベーク時に用いられるベーク温度が同等であっても、より強固な膜ができることが考えられる。

20

すなわち、レジストの改良手法の1つとして、膜密度をコントロールして形状を改善する方法があるが、その膜密度のコントロールは、主に、ベーク温度をコントロールすることにより行われている。この方法では、通常、ベース樹脂のTgを超える温度でベークすることはなく、また、ベーク温度が低すぎると、強固な膜ができないことから、Tg未満であり、かつ膜を十分に強固にできる最低限の温度以上の最適温度範囲でベークしている。例えばベース樹脂として上述のPHS系樹脂を用いる場合、そのTgは約130～140℃程度であり、ベーク温度は通常、90～105℃ぐらいである。

しかし、二層レジスト法等において用いられているシリコーン樹脂は、一般的にTgが低く、約105℃程度であり、ベーク温度の上限を低くする必要がある。そのため、最適温度範囲が狭く、わずかなベーク温度のずれによっても強固な膜ができなくなり、パターンの形状が悪くなると考えられる。

30

ここで、本発明者らの検討によれば、ベーク温度が同一温度である場合、レジスト膜の膜密度は、使用される有機溶剤の沸点と相関性がある。例えば、ベーク温度が低すぎると、パターンの形状が裾引き状となり、適切な形状を得ることが困難となるが、これは、ベーク後に、レジスト膜中に多量の有機溶剤が残存しているために、(B)成分から生じた酸が拡散しすぎるためではないかと推測される。

そこで、本発明においては、PGMEと溶剤(S2)とを併用することにより、有機溶剤が残存しにくくなり、従来と同様のPEB温度でも、膜密度があがり、より強固な膜ができると考えられる。そのため、シリコーン樹脂を用いた場合であっても、酸の拡散をより制御できるようになり、レジストパターンのLER、LWR等を改善できると考えられる。

40

また、上記効果により、本発明のポジ型レジスト組成物を適用してレジストパターン、特にコンタクトホール(CH)を形成した場合、従来よりも広いDOFを得る事が可能となる。また、理由は定かではないが、感度が向上する、露光量マージンが広がるといった効果も有している。

さらに、本発明においては、PGMEの揮発性の高さから、レジスト塗布時のスピンドライに対しても速乾性がある。そのため、従来のポジ型レジスト組成物と比較して、同じ固形分濃度であっても厚い膜厚を得ることができ、レジスト組成物中の固形分濃度を少な

50

くすることができるといったメリットも有している。

【0083】

本発明のポジ型レジスト組成物は、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。

以下、二層レジストとして用いられるレジスト積層体について説明する。

【0084】

[レジスト積層体]

レジスト積層体は、支持体上に、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部有機層と、前記本発明のポジ型レジスト組成物からなる上部レジスト層とが積層されているものである。

10

【0085】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。

基板としては、例えばシリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板や、ガラス基板などが挙げられる。

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、金などが使用可能である。

【0086】

下部有機層は、露光後の現像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チング法で可能な有機膜である。

20

このような下部有機層を用いることにより、まず、通常のリソグラフィーにより上部レジスト層のみ露光・アルカリ現像して、レジストパターンを形成した後、該レジストパターンをマスクとして下部有機層をドライエッチングすることによって、下部有機層に上部レジスト層のレジストパターンが転写される。その結果、レジストパターンのパターン倒れを生じることなく、高アスペクト比のレジストパターンを形成することができる。

下部有機層を形成するための有機膜材料は、上層レジストのような感光性を必ずしも必要とするものではない。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、レジストや樹脂を用いればよい。

【0087】

30

また、上層レジストパターンを下層レジストへ転写する必要があるので、下部有機層は、酸素プラズマによるエッチングが可能な材料であることが好ましい。

このような材料としては、酸素プラズマによるエッチングを行いやすいと同時に、後工程でシリコン基板等のエッチングに用いられているフッ化炭素系ガスに対する耐性強いことなどから、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。

これらの中でも、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、後工程のドライエッチング耐性に優れるので、好ましく用いられる。

【0088】

40

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るし、ノボラック樹脂を主成分として含む i 線や g 線用のポジレジストも使用可能である。

ノボラック樹脂は、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。

【0089】

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

50

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、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

【0090】

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、アセトアルデヒド等が挙げられる。

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、蔞酸、酢酸等が使用される。

10

上記ノボラック樹脂は、質量平均分子量が3000~10000、好ましくは6000~9000、さらに好ましくは7000~8000の範囲内のものが好ましい。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、また、質量平均分子量が10000を超えると、ドライエッチングしにくくなる傾向があり、好ましくない。

【0091】

本発明において使用可能なノボラック樹脂は、市販されているものを使用することもできるが、特に質量平均分子量(Mw)が5000~50000、好ましくは8000~30000であり、かつ分子量500以下、好ましくは200以下の低核体の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法において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。

20

【0092】

「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2~5分子がアルデヒド類と縮合したものなどが含まれる。

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(%)を求めることにより測定される。

30

【0093】

ノボラック樹脂のMwを50000以下とすることにより、微細な凹凸を有する基板に対する良好な埋め込み特性が優れ、。また、Mw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チング耐性が得られるので好ましい。

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基板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てい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。

40

【0094】

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、カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含有するアクリル樹脂を挙げることができる。

【0095】

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

50

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、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もしくは2種以上組み合わせ使用できる。

【0096】

カルボキシル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、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸；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、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル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、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせ使用できる。

10

【0097】

可溶性ポリイミドとは、上述のような有機溶剤により液状にできるポリイミドである。

【0098】

上記レジスト積層体において、上部レジスト層及び下部有機層の厚さは、目的とするアスペクト比と下部有機層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、トータルとして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下である。トータルの下限値は特に限定されないが、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.35 μm 以上である。

20

上部レジスト層の厚さは、好ましくは50～1000 nm、より好ましくは50～800 nm、さらに好ましくは100～500 nmである。上部レジスト層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る、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がある。

下部有機層の厚さは、好ましくは300～20000 nm、より好ましくは300 nm～8000 nm、さらに好ましくは400～5000 nmである。下部有機層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る、基板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がある。

【0099】

なお、本発明において、レジスト積層体としては、上部レジスト層や下部有機層にレジストパターンが形成されている積層体も、形成されていない積層体も含まれる。

30

【0100】

[レジストパターン形成方法]

このようなレジスト積層体を用いてレジストパターンを形成する方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

まず、シリコンウェーハのような基板上に、下部有機層を形成するためのレジスト組成物や樹脂溶液を、スピンナーなどで塗布し、好ましくは200～300℃、30～300秒間、好ましくは60～180秒間の加熱条件でベーク処理し、下部有機層を形成する。

なお、下部有機層と上部レジスト層の間には、有機系または無機系の反射防止膜が設けられていてもよい。

40

【0101】

次に、下部有機層上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、70～150℃の温度条件下、プレベークを40～180秒間、好ましくは60～90秒間施し、上部レジスト層を形成してレジスト積層体を得る。なお、ホワイトエッジの発生を防止するには、プレベークにおける加熱温度を70～90℃程度とすることが効果的である。

このレジスト積層体に対し、例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を、70～150℃の温度条件下、40～180秒間、好ましくは60～90秒間施す。

次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.05～10質量%、好ましくは0.05～

50

3質量%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て現像処理する。このようにして、上部レジスト層に、マスクパターンに忠実なレジストパターン（I）を形成することができる。

【0102】

露光に使用する光源としては、特にKrFエキシマレーザー、電子線が有用であるが、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線（EB）、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。電子線（EB）を用いる場合は、マスクを介しての選択的電子線照射であっても、描画であってもよい。

【0103】

次に、得られたレジストパターン（I）をマスクパターンとして、下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン（II）を形成する。

ドライエッチングの方法としては、ダウンフローエッチングやケミカルドライエッチング等の化学的エッチング；スパッタエッチングやイオンビームエッチング等の物理的エッチング；RIE（反応性イオンエッチング）等の化学的・物理的エッチングなどの公知の方法を用いることができる。

【0104】

最も一般的なドライエッチングは、平行平板型RIEである。この方法では、まず、RIE装置のチャンバーにレジスト積層体を入れ、必要なエッチングガスを導入する。チャンバー内の、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。プラズマ中では正・負のイオンや電子などの電荷粒子、中性活性種などが存在している。これらのエッチ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、エッチングが進行する。

【0105】

エッチングガスとしては、酸素、二酸化硫黄等があるが、酸素プラズマによるエッチングは解像度が高いこと、シルセスキオキサン樹脂（A11）、（A12）、（A21）等のシリコン樹脂が酸素プラズマに対する耐エッチング性が高いこと、汎用的に用いられている等の理由で、好ましくは酸素が用いられる。

【0106】

このようにしてレジストパターン（I）とレジストパターン（II）が積層されたレジストパターンが得られるので、これをマスクとしてエッチングを行うことによって支持体に微細パターンを形成することができる。

このときのエッチング法としてはハロゲン系ガスをを用いたエッチング法を好ましく用いることができる。

【0107】

上述のようなレジストパターン形成方法によれば、上部レジスト層に本発明のポジ型レジスト組成物を用いているので、形状に優れたレジストパターンを形成できる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例1（シルセスキオキサン樹脂（A12）の合成例）

かきまぜ機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g（1.0mol）と水400mlを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g（0.20mol）、ベンジルトリクロロシラン21.1g（0.10mol）及びジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサンとベンジルシルセスキオキサンからなる共重合体A₁を得た。

10

20

30

40

50

【0109】

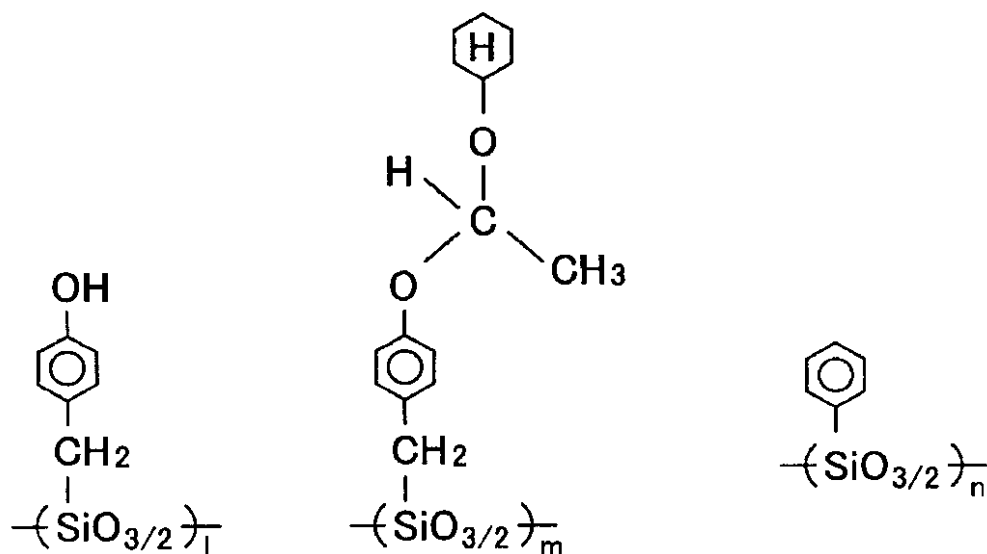
次に、得られた共重合体A₁ 50 gを150 mlのアセトニトリルに溶解し、ここへトリメチルシリルヨード80 g (0.40 mol)を加え、還流下に24時間かきまぜたのち、水50 mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、次いで得られたポリマーをアセトンとn-ヘキサンで再沈し減圧加熱乾燥することで、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン70モル%と、ベンジルシルセスキオキサン30モル%とからなる共重合体A₂を得た。

【0110】

次いで、得られた共重合体A₂ 40 gをテトラヒドロフラン (THF) 200 mlに溶解し、これに酸性触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物を1.0 gと、シクロヘキシルビニルエーテルを6.5 g添加し、23℃の条件で3時間程度反応させた。この後、反応液を水中に攪拌しながら注ぎ、ポリマーを析出させ、下記〔化9〕で表されるシルセスキオキサン樹脂 (X1) を40 g得た。式中のl : m : n = 55モル% : 15モル% : 30モル%であり、質量平均分子量は7600である。

【0111】

〔化9〕



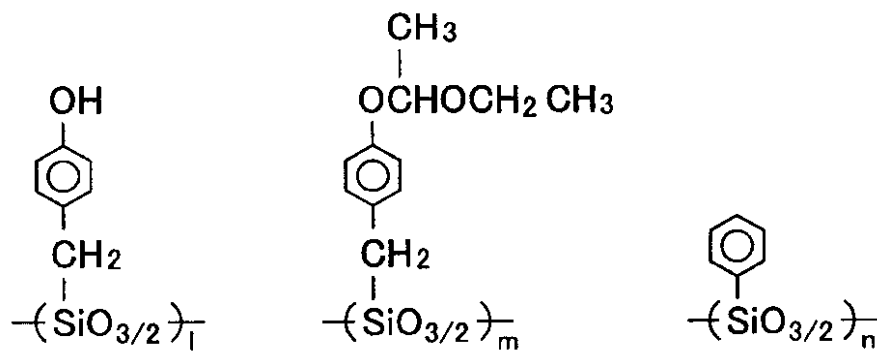
【0112】

合成例2

前記、合成例1において、シクロヘキシルビニルエーテル6.5 gをエチルビニルエーテル5.0 gに変更したこと以外は同様にして反応を行った。その結果、下記〔化10〕で表されるシルセスキオキサン樹脂 (X2) を40 g得た。式中のl : m : n = 54モル% : 16モル% : 30モル%であり、質量平均分子量は8500であった。

【0113】

【化 1 0】



10

【0 1 1 4】

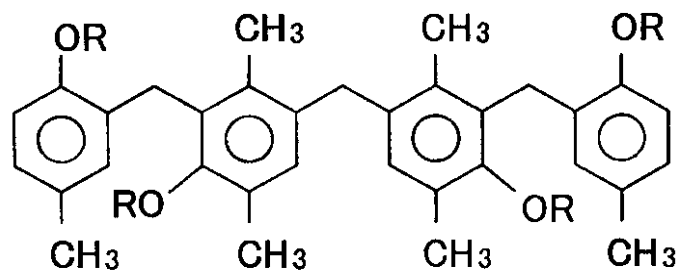
実施例 1

前記合成例 1 で得たシルセスキオキサン樹脂 (X 1) 1 0 0 質量部を、9 3 0 質量部の混合溶剤 (乳酸エチル／プロピレングリコールモノエチルエーテル＝8 0 ／2 0 (質量比)) に溶解し、(B) 成分として 3 . 0 質量部のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(D) 成分として 0 . 3 2 8 質量部のトリエタノールアミン、(E) 成分として 0 . 0 8 1 質量部のマロン酸、および (C) 成分として下記式 [化 1 1] で表される低分子量溶解抑制剤 (D I 2 2) 2 0 質量部を加えて、ポジ型レジスト組成物を調製した (S i 含有率約 1 3 %)。

20

【0 1 1 5】

【化 1 1】



30

(R は $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{tert}-\text{ブチル}$ 基である)

【0 1 1 6】

次いで、シリコン基板上に、下地膜材料として、T B L C - 1 0 0 (東京応化工業社製) をスピナーを用いて塗布し、2 3 0 °C で 9 0 秒間ベーク処理して膜厚 4 2 5 n m の下地膜を形成した。

下地膜上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、8 5 °C で 9 0 秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 1 5 0 n m のレジスト膜を形成した。

40

次いで、該レジスト膜に対し、K r F 露光装置 N S R - S 2 0 5 C (ニコン社製；N A (開口数) = 0 . 7 5 , 2 / 3 輪帯照明) により、K r F エキシマレーザー (2 4 8 n m) を、ハーフトーン型 (透過率 6 %) のマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、9 5 °C、9 0 秒間の条件で P E B 処理し、さらに 2 3 °C にて 2 . 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で 6 0 秒間現像処理することにより、ライン幅 1 1 0 n m、ピッチ 2 2 0 n m のラインアンドスペースパターン (1 1 0 n m L S) およびライン幅 9 0 n m、ピッチ 2 2 0 n m のラインアンドスペースパターン (9 0 n m L S) を得た。

【0 1 1 7】

50

このようにして得られた110nmLSおよび90nmLSの断面形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、また、それぞれの最適露光量（Eop）を求めた。

その結果、110nmLSおよび90nmLSともに、矩形性の高い良好なものであった。また、110nmLSのEopは51.0mJ/cm²、90nmLSのEopは57.0mJ/cm²であった。

【0118】

また、さらに、この110nmのラインアンドスペースパターン（1：1）が±10%の誤差範囲内で形成可能な露光量マージンを求めたところ、露光量マージンは11.54%であった。

【0119】

また、上記と同様にしてライン幅120nm、ピッチ240nmのラインアンドスペースパターンを形成し、LWRを示す尺度である3σを求めたところ、13.90nmであった。

なお、本実施例において、3σは、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ライン幅を、ライン方向に100μm間隔で41箇所測定し、その結果から算出した標準偏差（σ）の3倍値（3σ）である。この3σ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。

【0120】

さらに、上記において求めた露光量（Eop）において、焦点深度を上下にずらし、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、110nmLSが設定寸法の±10%の範囲内で得られる焦点深度幅（DOF）を求めたところ、+0.3μm～-0.3μmの範囲内において、形状の良好なレジストパターンが形成できた（DOF=0.6μm）。

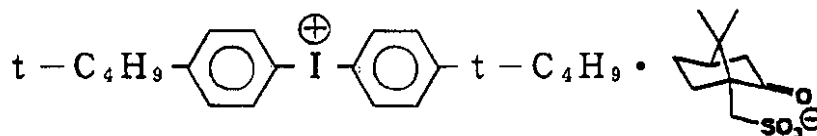
【0121】

実施例2

前記合成例1で得たシルセスキオキサン樹脂（X1）85質量部と、前記合成例2で得たシルセスキオキサン樹脂（X2）15質量部との混合物100質量部を、930質量部の混合溶剤（乳酸エチル／プロピレングリコールモノエチルエーテル＝70／30（質量比））に溶解し、（B）成分として下記〔化12〕で示される化合物1.6質量部、ビス（tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート3.4質量部、及びビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンを2.0質量部、（D）成分として0.4質量部のトリイソプロパノールアミンおよび（C）成分として前記〔化11〕で表される低分子量溶解抑制剤（DI22）20質量部を加えて、ポジ型レジスト組成物を調製した（Si含有率約16%）。

【0122】

【化12】



【0123】

次いで、シリコン基板上に、下地膜材料として、TBLC-100（東京応化工業社製）をスピンナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚425nmの下地膜を形成した。

下地膜上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピンナーを用いて塗布し、90℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した

。次いで、該レジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S203B（ニコン社製；NA（開口数）＝0.68， σ ＝0.60）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を、ハーフトーン型（透過率6%）のマスキパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で60秒間現像処理することにより、口径160nmのホールパターンを形成したのち、実施例1と同様に評価した。

【0124】

その結果、160nmのコンタクトホールの断面形状は、矩形性の高いものであった。また、その際ののEopは42.0mJ/cm²であった。また、露光量マージンは12.73%であった。また、DOFは0.4μmであった。

10

【0125】

比較例1

有機溶剤として、乳酸エチル930質量部を単独で用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、レジストパターンを形成し、同様の評価を行った。

その結果、110nmLSおよび90nmLSの断面形状は、ともに、パターン上部が丸みを帯びた、矩形性の低いものであった。また、110nmLSのEopは57.0mJ/cm²、90nmLSのEopは61.0mJ/cm²であった。

また、露光量マージンは9.92%であった。

また、3σは15.12nmであった。

また、DOFは0.6μmであった。

20

【0126】

比較例2

比較例1で調製したポジ型レジスト組成物を用いて、ホールパターンの形成を行った。

すなわち、シリコン基板上に、下地膜材料として、TBLC-100（東京応化工業社製）をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚425nmの下地膜を形成した。

下地膜上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、85℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。次いで、該レジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S203B（ニコン社製；NA（開口数）＝0.68， σ ＝0.60）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を、ハーフトーン型（透過率6%）のマスキパターンを介して選択的に照射した。

30

そして、95℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で60秒間現像処理することにより、口径160nmのホールパターンを形成したのち、実施例1と同様に評価した。

【0127】

その結果、160nmのコンタクトホールの断面形状は、実施例2に比べて矩形性に劣っていた。また、その際ののEopは52.0mJ/cm²であった。また、露光量マージンは11.32%であった。また、DOFは0.3μmであった。

【0128】

このように、実施例1のポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジストパターンは、矩形性が高く、LWRが改善されるなど、形状に優れたものであった。また、レジストパターンを形成する際のDOFも広く、さらに、感度も高く、露光量マージンも大きかった。また、実施例2のポジ型レジスト組成物を用いて得られるコンタクトホールパターンは、垂直な形状を維持しつつ従来品よりも広いDOFを得られることがわかった。

40

フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 山田 知孝
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 細野 隆之
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 田村 弘毅
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 大瀧 真理

- (56)参考文献 特開2001-215707 (JP, A)
特開2001-051422 (JP, A)
特開平09-274319 (JP, A)
特開2002-131915 (JP, A)
特開2001-330957 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| G03F | 7/004 |
| G03F | 7/039 |
| G03F | 7/075 |