

(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2008-107635

(P2008-107635A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 511	2H097
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/004 501	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/20 501	
	H01L 21/30 502R	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2006-291368 (P2006-291368)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成18年10月26日 (2006.10.26)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100074099 弁理士 大菅 義之
		(74) 代理人	100133570 弁理士 ▲徳▼永 民雄
		(72) 発明者	三隅 浩一 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	斎藤 宏二 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物及びこれを用いたホトレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 (1) 0 以下の低温下に曝露した場合にもサーマルショックに因るクラックを発生しないこと、(2) 5 μm以上の厚膜の形成が可能であること、(3) 高感度であること、(4) 一般的な溶剤で容易に剥離可能であること、という条件を満たす化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【解決手段】 (A) 光酸発生剤、(B) ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、およびアクリル樹脂の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂成分、(C) アクリル樹脂およびポリビニル樹脂の中から選ばれる少なくとも一種の可塑剤、(D) 架橋剤、(E) 有機溶剤を含むことを特徴とする低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 光酸発生剤、(B) ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、およびアクリル樹脂の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂成分、(C) アクリル樹脂およびポリビニル樹脂の中から選ばれる少なくとも一種の可塑剤、(D) 架橋剤、および(E) 有機溶剤を含むことを特徴とする低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【請求項 2】

0 以下で行われるドライエッチングプロセスに供する化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物であることを特徴とする請求項 1 記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

10

【請求項 3】

膜厚 5 ~ 200 μm のホトレジスト膜を形成するプロセスに供する化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記(B)成分および(C)成分の中から選ばれる少なくとも一種の成分のガラス転移点(T_g)が、0 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

20

【請求項 5】

前記(D)成分が、アルコキシメチル化アミノ樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【請求項 6】

さらに(F)酸拡散制御剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物。

【請求項 7】

基板上に、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物を塗布して膜厚 5 ~ 200 μm のホトレジスト膜を形成し、得られたホトレジスト膜に所定のマスクパターンを介して放射線照射し、現像処理することを特徴とするホトレジストパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、MEMS素子・貫通電極の製造における低温条件下でのドライエッチング加工プロセスに対して好適な化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物及びこれを用いたホトレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

微小電気機械システム(Micro-Electro-Mechanical Systems; MEMS)素子、およびMEMS素子を組み込んだ小型機械(マイクロマシン)、ならびに高密度実装を行うための貫通電極などの形成には、高アスペクト比(孔深さ/開口部直径)の加工が施されたシリコン基板を必要とし、このシリコン基板の加工には、ホトレジスト組成物を用いたリソグラフィー法が使用される。

40

【0003】

従来、リソグラフィー法に用いられてきた通常のホトレジスト組成物は、ホトレジスト組成物のドライエッチング耐性が低いために、リソグラフィー工程を繰り返し行うことによって高アスペクト比のシリコン基板の造形成を行ってきた。しかしながら、この工程を繰り返すという作業は当然ながら歩留まりが悪く、ホトレジストなどの薬液の使用量が多くなり、コストが高むことを避けられなかった。さらには、パターン側壁に凹凸が生じる

50

、または加工した基板の底部に残渣物が溜まるなどの問題があった。

【0004】

また、最近ではシリコン基板の高エッチングレート特性を得るために、0 以下の低温でドライエッチングプロセスを行うという手法が検討されているが、このような低温でのプロセスではホトレジストパターンに対する負荷が大きくなり、ホトレジストパターンの温度変化（サーマルショック）に起因して、ホトレジストパターンの剥離が困難となる、ホトレジストパターンにクラックが入る、ホトレジストパターンの寸法精度が悪化する、といった問題が起こっている。

【0005】

このような低温条件下でシリコン基板の造形成を好適に行うためには、ホトレジスト組成物に以下のような特性が要求される。即ち、(1) 0 以下の低温下に曝露した場合にもサーマルショックに因るクラックを発生しない（クラック耐性を有する）こと、(2) シリコン基板への50 μm以上の深いエッチング処理を施すため、5 μm以上の厚膜形成が可能であること、(3) 厚膜レジストであるがゆえに感度不足が起こらないように高感度であること、(4) 一般的な溶剤で容易に剥離可能であること、などが要求される。

10

【0006】

また、これまでの厚膜形成用のホトレジストについては、パンプ形成用や配線形成用として用いられる種々の厚膜用ネガ型化学増幅型ホトレジスト組成物が開示されている（特許文献1および2）。

【特許文献1】特開2003-043688号

20

【特許文献2】特開2003-114531号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したような問題を解決するために、本発明では、(1) 0 以下の低温下に曝露した場合にもサーマルショックに因るクラックを発生しないこと、(2) 5 μm以上の厚膜の形成が可能であること、(3) 高感度であること、(4) 一般的な溶剤で容易に剥離可能であること、という条件を満たす低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物、ならびにこのホトレジスト組成物を用いたホトレジストパターンの形成方法を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によって提供される低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物は、(A) 光酸発生剤、(B) ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、およびアクリル樹脂の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂成分、(C) アクリル樹脂およびポリビニル樹脂のうちの少なくとも一種の可塑剤、(D) 架橋剤、および(E) 有機溶剤、を含むことを特徴とする低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物である。

【0009】

さらに、本発明は、基板上に上述した低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物を塗布して膜厚5～200 μmのホトレジスト膜を形成し、得られたホトレジスト膜に所定のマスクパターンを介して放射線照射し、現像処理することを特徴とするホトレジストパターン形成方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、(1) 0 以下の低温下に曝露した場合にもサーマルショックに因るクラックを発生しないこと、(2) 5 μm以上の厚膜の形成が可能であること、(3) 高感度であること、(4) 一般的な溶剤で容易に剥離可能であること、という条件を満たす低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物、ならびにこの低温ドライエッチング用化学増幅型ホトレジスト組成物を用いたホトレジストパターンの形成方法が

50

提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

〔(A)光酸発生剤〕

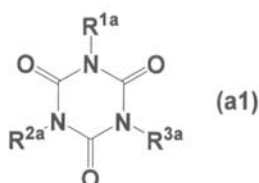
本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物に用いられる(A)光酸発生剤は、光により直接もしくは間接的に酸を発生する物質である。

【0012】

このような光酸発生剤の第一の態様としては、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ピペロニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジエトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジプロポキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、トリス(1,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン等のハロゲン含有トリアジン化合物、ならびにトリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート等の下記的一般式(a1)で表されるハロゲン含有トリアジン化合物が挙げられる。

【0013】

【化1】



【0014】

10

20

30

40

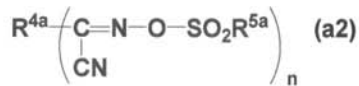
50

上記一般式 (a 1) 中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、および R^{3a} は、それぞれ独立なハロゲン化アルキル基である。

また、光酸発生剤の第二の態様としては、
 - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、
 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、
 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、
 - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - 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) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、
 ならびに、オキシムスルホネ - ト基を含有する下記の一般式 (a 2) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 6 】

上記一般式 (a 2) 中、 R^{4a} は、一価、二価、もしくは三価の有機基であり、また、 R^{5a} は、置換、未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基または芳香族性化合物基であり、 n は繰り返し単位である。

【 0 0 1 7 】

前記一般式 (a 2) 中、芳香族性化合物基とは、芳香族化合物に特有な物理的・化学的性質を示す化合物の基を指し、例えばフェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基や、フリル基、チエニル基などの複素環基が挙げられる。これらは環上に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基などを 1 個以上有していてもよい。また、 R^{5a} は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。特に R^{4a} が芳香族性化合物基、 R^{5a} が低級アルキル基の化合物が好ましい。

20

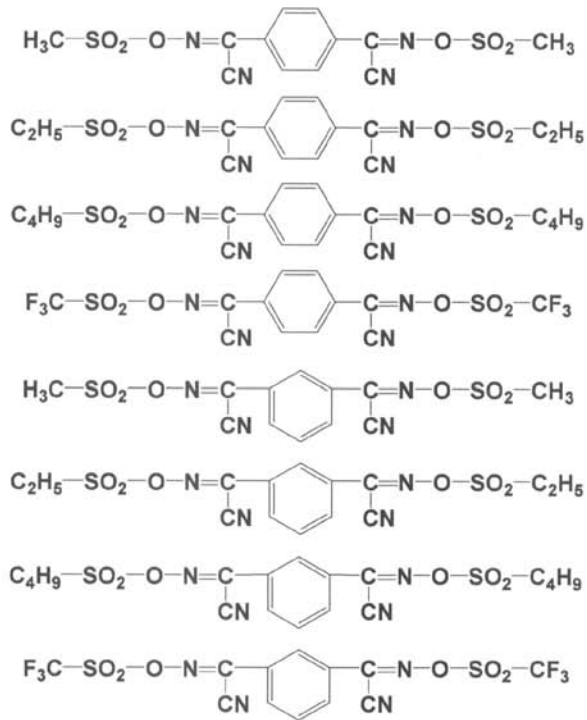
【 0 0 1 8 】

上記一般式 (a 2) で表わされる光酸発生剤としては、 $n = 1$ の時、 R^{4a} がフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基のいずれかであって、 R^{5a} がメチル基の化合物、具体的には
 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - 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) - 1 - (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) - 1 - (p - メトキシフェニル) アセトニトリル、
 [2 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - 2 , 3 - ジヒドロキシチオフェン - 3 - イリデン] (o - トリル) アセトニトリル等が挙げられる。 $n = 2$ の時、上記一般式で表わされる酸発生剤としては、具体的には下記化学式で表される酸発生剤が挙げられる。

30

【 0 0 1 9 】

【化 3】



10

20

【0020】

さらに、光酸発生剤の第三の態様としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩を用いることができる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、水酸基、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。ナフタレン環に由来する構造は、1価基（遊離原子価が1つ）であっても、2価基（遊離原子価が2つ）以上であってもよいが、1価基であることが望ましい（ただし、このとき、上記置換基と結合する部分を除いて遊離原子価を数えるものとする）。ナフタレン環の数は1～3が好ましい。

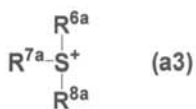
30

【0021】

このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のカチオン部としては、下記一般式(a3)で示される構造が好ましい。

【0022】

【化 4】



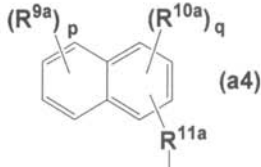
40

【0023】

上記一般式(a3)中、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} のうち少なくとも1つは下記一般式(a4)で示される基であり、残りは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルコキシ基である。あるいは、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} のうちの1つが下記一般式(a4)で示される基であり、残りの2つは、それぞれ独立して、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状アルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。

【0024】

【化5】



【0025】

上記一般式(a4)中、 R^{9a} 、 R^{10a} は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルコキシ基、または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{11a} は単結合または置換基を有していてもよい炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、 p 及び q はそれぞれ独立して0または1～2の整数であり、 $p+q$ は3以下である。ただし、 R^{10a} が複数存在する場合、それらは相互に同じであっても異なってもよい。また、 R^{9a} が複数存在する場合、それらは相互に同じであっても異なってもよい。

10

【0026】

上記 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} のうち、前記一般式(a4)で示される基の数は、化合物の安定性の点から、好ましくは1つであり、残りは、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。この場合、前記2つのアルキレン基は、硫黄原子を含めて3～9員環を構成する。環を構成する原子(硫黄原子を含む)の数は、好ましくは5～6である。

20

【0027】

また、前記アルキレン基が有してもよい置換基としては、酸素原子(この場合、アルキレン基を構成する炭素原子とともにカルボニル基を形成する)、水酸基等が挙げられる。

また、フェニル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルコキシ基、または炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。

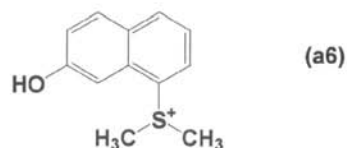
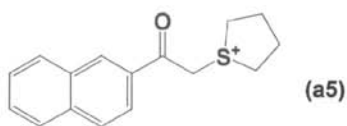
【0028】

これらのカチオン部として好適なものとしては、以下の化学式(a5)、(a6)で示すもの等を挙げることができ、特に化学式(a6)で示す構造が好ましい。

30

【0029】

【化6】



40

【0030】

このようなカチオン部としては、ヨドニウム塩であってもスルホニウム塩であってもよいが、酸発生効率等の点からスルホニウム塩が望ましい。

したがって、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のアニオン部として好適なものとしては、スルホニウム塩を形成可能なアニオンが望ましい。

【0031】

このような光酸発生剤のアニオン部としては、水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンである。

フルオロアルキルスルホン酸イオンにおけるアルキル基は、炭素原子数1～20の直鎖

50

状でも分岐状でも環状でもよく、発生する酸の嵩高さとその拡散距離から、炭素原子数 1 ~ 10 であることが好ましい。特に、分岐状や環状のものは拡散距離が短く、好ましい。具体的には安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等を挙げることができる。

【0032】

アリールスルホン酸イオンにおけるアリール基は、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられ、安価に合成可能なことから、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基が好ましい。具体的には好ましいものとして、フェニル基、トルエンスルホニル基、エチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等を挙げることができる。

10

【0033】

前記フルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンにおいて、水素原子の一部又は全部がフッ素化されている場合のフッ素化率は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、*p*-フルオロブタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネートなどが挙げられる。

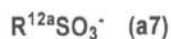
【0034】

中でも、好ましいアニオン部として、以下の一般式 (A7) で示すものが挙げられる。

【0035】

20

【化7】

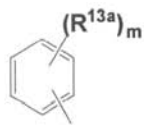


【0036】

上記一般式 (a7) において、 R^{12a} は、下記一般式 (a8)、(a9) で示す構造や、化学式 (a10) で示す構造が挙げられる。

【0037】

【化8】



(a8)

(a9)

(a10)

30

【0038】

上記一般式 (a8) 中、 l は 1 ~ 4 の整数であり、一般式 (a9) 中、 R^{13a} は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐鎖状のアルコキシ基を示し、 m は 1 ~ 3 の整数である。中でも、安全性の観点からトリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネートが好ましい。

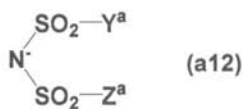
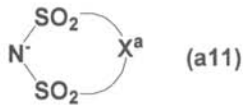
40

【0039】

また、アニオン部としては、以下の化学式 (a11) および (a12) で表わされる窒素を含有するものを用いることもできる。

【0040】

【化 9】



【 0 0 4 1】

上記式 (a 1 1)、(a 1 2) 中、 X^a は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素原子数は 2 ~ 6 であり、好ましくは 3 ~ 5、最も好ましくは炭素原子数 3 である。また、 Y^a 、 Z^a は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 10 であり、好ましくは 1 ~ 7、より好ましくは 1 ~ 3 である。

10

【 0 0 4 2】

X^a のアルキレン基の炭素原子数または Y^a 、 Z^a のアルキル基の炭素原子数が小さいほどレジスト溶媒への溶解性も良好であるため好ましい。

また、 X^a のアルキレン基または Y^a 、 Z^a のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは 70 ~ 100 %、さらに好ましくは 90 ~ 100 % であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

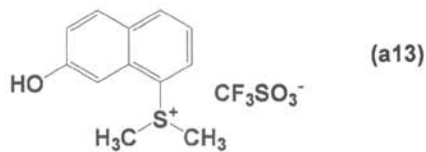
20

【 0 0 4 3】

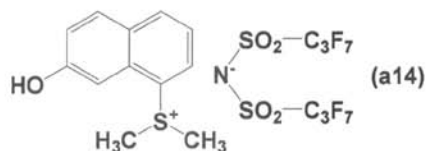
このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩として好ましいものとしては、下記化学式 (a 1 3)、(a 1 4) の化合物である。

【 0 0 4 4】

【化 1 0】



30



【 0 0 4 5】

さらに、光酸発生剤の別の態様としては、ビス (p - トルエンシルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 , 1 - ジメチルエチルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルシルホニル) ジアゾメタン、ビス (2 , 4 - ジメチルフェニルシルホニル) ジアゾメタン等のビスシルホニルジアゾメタン類 ; p - トルエンシルホン酸 2 - ニトロベンジル、p - トルエンシルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラート、ニトロベンジルシルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体 ; ピロガロールトリメシラート、ピロガロールトリトシラート、ベンジルトシラート、ベンジルシルホナート、N - メチルシルホニルオキシスクシンイミド、N - トリクロロメチルシルホニルオキシスクシンイミド、N - フェニルシルホニルオキシマレイミド、N - メチルシルホニルオキシフタルイミド等のスルホン酸エステル ; N - ヒドロキシフタルイミド、N - ヒドロキシナフタルイミド等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル類 ; ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホス

40

50

ファート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のオニウム塩；ベンゾイントシラート、 α -メチルベンゾイントシラート等のベンゾイントシラート類；その他のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルカルボナート等が挙げられる。

【0046】

上記(A)成分の光酸発生剤として、好ましくは一般式(a2)の化合物を用いるものであって、好ましいnの値は2であり、また、好ましいR^{4a}は、二価の炭素数1~8の置換もしくは非置換のアルキレン基、または置換もしくは非置換の芳香族基であり、また、好ましいR^{5a}は、炭素数1~8の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基であるが、これらに限定はされない。

10

【0047】

上述したような(A)成分は、単独で用いることも、2種類以上を組み合わせることもできる。

また、(A)成分の配合量は、後述する(B)成分の合計質量100質量部に対して、0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部とする。(A)成分の配合量を0.1質量部以上とすることによって十分な感度得られるようになり、また、20質量部以下とすることによって溶剤に対する溶解性が向上して均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する傾向がある。

20

[(B)樹脂成分]

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物に用いられる(B)樹脂成分は、少なくともノボラック樹脂(B1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)、およびアクリル樹脂(B3)のうちの少なくとも一種である。

【0048】

[(B1)ノボラック樹脂]

前記ノボラック樹脂(B1)としては、ポリスチレン換算質量平均分子量(以下、質量平均分子量という)は、1,000~50,000であることが好ましい。

30

【0049】

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」と称する)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。この際に使用される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、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

40

【0050】

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、シュウ酸、酢酸等が使用される。

【0051】

本発明においては、o-クレゾールを使用すること、樹脂中の水酸基の水素原子を他の置換基に置換すること、あるいは高高いアルデヒド類を使用することにより樹脂の柔軟性

50

を一層向上させることが可能である。

【0052】

〔(B2)ポリヒドロキシスチレン樹脂〕

前記ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)としては、質量平均分子量が1,000~5,000であることが好ましい。

【0053】

このようなポリヒドロキシスチレン樹脂を構成するヒドロキシスチレン系化合物としては、p-ヒドロキシスチレン、-メチルヒドロキシスチレン、-エチルヒドロキシスチレン等が挙げられる。さらに前記ポリヒドロキシスチレン樹脂は、スチレン樹脂との共重合体とすることが好ましく、このようなスチレン樹脂を構成するスチレン系化合物としては、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等が挙げられる。

10

【0054】

〔(B3)アクリル樹脂〕

前記アクリル樹脂(B3)としては、質量平均分子量が50,000~800,000であることが好ましい。

【0055】

このようなアクリル樹脂としては、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導されたモノマー、およびカルボキシル基を有する重合性化合物から誘導されたモノマーを含有することが好ましい。

20

【0056】

前記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)アクリラート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリラート、3-メトキシブチル(メタ)アクリラート、エチルカルビトール(メタ)アクリラート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリラート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリラート等のエーテル結合およ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、好ましくは、2-メトキシエチルアクリラート、メトキシトリエチレングリコールアクリラートである。これらの化合物は、単独で使用することも、2種類以上を組み合わせることもできる。

【0057】

前記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およ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、単独で使用することも、2種類以上を組み合わせることもできる。

30

【0058】

上記(A)成分は、(A)~(D)成分の総量100質量部に対して50~95質量部、好ましくは65~80質量部の範囲で含有することができ、

40

〔(C)可塑剤〕

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物に用いられる(C)可塑剤を用いることにより、0以下、特に0~-100の極低温下でのドライエッチング処理を行った場合であっても、ドライエッチング処理に対する耐性を確保することができ、さらには常温から極低温に冷却させた場合であってもクラック等を発生することがないという効果が得られる。

【0059】

さらに本発明においては、前述した(B)成分と、(C)成分との質量比は、5:95~95:5の範囲であることが好ましい。

上記(C)可塑剤としては、アクリル樹脂、およびポリビニル樹脂の中から選ばれる少

50

なくとも1種を用いることができる。

【0060】

〔(C1)アクリル樹脂〕

前記アクリル樹脂(C1)としては、質量平均分子量が50,000~800,000であることが好ましい。

【0061】

このようなアクリル樹脂としては、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導されたモノマー、およびカルボキシル基を有する重合性化合物から誘導されたモノマーを含有することが好ましい。

【0062】

前記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)アクリラート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリラート、3-メトキシブチル(メタ)アクリラート、エチルカルビトール(メタ)アクリラート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリラート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリラート等のエーテル結合およびエステル結合を有する(メタ)アクリル酸誘導體等を例示することができ、好ましくは、2-メトキシエチルアクリラート、メトキシトリエチレングリコールアクリラートである。これらの化合物は、単独で使用することも、2種類以上を組み合わせることもできる。

【0063】

前記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およ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、単独で使用することも、2種類以上を組み合わせることもできる。

【0064】

〔(C2)ポリビニル樹脂〕

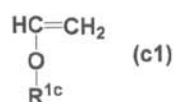
前記ポリビニル樹脂(C2)としては、質量平均分子量が10,000~200,000であることが好ましい。

【0065】

このようなポリビニル樹脂としては、ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)が好ましく、下記一般式(c1)で表されるビニル低級アルキルエーテルの単独または2種以上の混合物を重合することにより得られる(共)重合体からなる。

【0066】

【化11】



【0067】

上記一般式(c1)において、R^{1c}は炭素原子数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。

このようなポリビニル樹脂は、ビニル系化合物から得られる重合体であり、このようなポリビニル樹脂としては、具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル安息香酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルフェノール、およびこれらの共重合体等が挙げられる。中でも、ガラス転移点の低さに鑑みてポリビニルメチルエーテルが好ましい。

【0068】

このような(C)可塑剤を配合することにより、さらに0~-100の極低温条件

10

20

30

40

50

下でドライエッチング処理を行った場合であっても、ドライエッチング処理に対する耐性を付与することができる。

〔(D)架橋剤〕

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物に用いられる(D)架橋剤としては、アミノ化合物、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド-ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が用いられるが、特にアルコキシメチル化メラミン樹脂やアルコキシメチル化尿素樹脂等のアルコキシメチル化アミノ樹脂等が好適に使用できる。上述のアルコキシメチル化アミノ樹脂は、例えば、沸騰水溶液中でメラミンまたは尿素をホルマリンと反応させて得た縮合物を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化させ、次いで反応液を冷却して析出させることで製造できる。

10

【0069】

前述したアルコキシメチル化アミノ樹脂としては、具体的にメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂等が挙げられる。前記アルコキシメチル化アミノ樹脂の単独、もしくは二種以上の組み合わせが用いられる。特にアルコキシメチル化メラミン樹脂は、放射線の照射量の変化に対するレジストパターンの寸法変化量が小さく安定したレジストパターンを形成できて好ましい。中でも、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂およびブトキシメチル化メラミン樹脂が好適である。

20

【0070】

(D)成分の架橋剤は、前述の(A)~(C)成分の総量を100質量部とすると、それに対して1~30質量部の範囲で含有することが好ましい。

〔(E)有機溶剤〕

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物には、(E)成分として有機溶剤が適宜配合される。有機溶剤の例としては、1-(3-メトキシ)-ブチルアセタート、2-エトキシブチルアセタート、2-ヒドロキシ-2-メチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-メチル-3-メトキシブチルアセタート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセタート、2-メトキシブチルアセタート、2-メトキシペンチルアセタート、3-エチル-3-メトキシブチルアセタート、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセタート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセタート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセタート、3-メトキシブチルアセタート、3-メトキシペンチルアセタート、4-エトキシブチルアセタート、4-プロポキシブチルアセタート、4-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-4-メトキシペンチルアセタート、4-メトキシブチルアセタート、4-メトキシペンチルアセタート、アジピン酸ジエチルエステル、アジピン酸ジメチルエステル、アセトアルデヒド、アセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、イソプロピル-3-メトキシプロピオナート、エタノール、エチル-3-エトキシプロピオナート、エチル-3-プロポキシプロピオナート、エチル-3-メトキシプロピオナート、エチルイソブチルケトン、エチルメチルケトン、エチレングリコール、エチレングリコールエーテル、エチレングリコールエステル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセタート、エチ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アセタート、エトキシ酢酸エチル、

30

40

50

オキシ酢酸エチル、オキセタン、オクタノール、オクタン、キシレン、グリセリン、コハク酸ジエチルエステル、コハク酸ジメチルエステル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、シュウ酸ジエチル、ジエチルエーテル、ジエチルケトン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジオキサン、ジヘキシルエーテル、テトラヒドロフラン、デカン、トルエン、ノナン、ピルピン酸エチル、ピルピン酸ブチル、ピルピン酸プロピル、ピルピン酸メチル、ブタノール、プロパノール、プロパンジオール、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピル-3-メトキシプロピオナート、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ヘキサノール、ヘキサン、ヘプタノール、ヘプタン、ベンジルエチルエーテル、ベンジルメチルエーテル、ベンゼン、ペンタノール、ホルムアルデヒド、マレイン酸ジエチル、メタノール、メチル-3-メトキシプロピオナート、メチルエチルケトン、メチルシソブチルケトン、メトキシプロピルアセタート、 γ -ブチロラクトン、安息香酸エチル、蟻酸、蟻酸エチル、蟻酸オクチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、蟻酸ヘキシル、蟻酸ヘブチル、蟻酸ペンチル、酢酸、酢酸イソアミル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸オクチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ヘキシル、酢酸ヘブチル、酢酸ベンジル、酢酸ペンチル、炭酸エチル、炭酸ブチル、炭酸プロピル、炭酸メチル、乳酸エチル、乳酸オクチル、乳酸ブチル、乳酸ヘキシル、乳酸ヘブチル、乳酸ペンチル等がある。これらは単独で用いることもでき、また、二種以上混合して用いてもよい。

10

20

30

40

【0071】

これらの有機溶剤の使用量は、本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物を（例えばスピンコート法で）使用して得られるホトレジスト層の膜厚が5 μm 以上となるように、固形分濃度が30質量%以上となる範囲が好ましい。好ましくは、本発明に係る組成物を使用して得られるホトレジスト層の膜厚は、5 μm ~ 200 μm の範囲である。

【0072】

上述した有機溶剤には、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させる目的に応じて、さらに界面活性剤を任意に配合することも可能である。界面活性剤の例としては、BM-1000、BM-1100（いずれも商品名；BMケミー社製）、メガファックF142D、メガファックF172、メガファックF173、メガファックF183（いずれも商品名；大日本インキ化学工業(株)製）、フロラードFC-135、フロラードFC-170C、フロラードFC-430、フロラードFC-431（いずれも商品名；住友スリーエム(株)製）、サーフロンS-112、サーフロンS-113、サーフロンS-131、サーフロンS-141、サーフロンS-145（いずれも商品名；旭硝子(株)製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（いずれも商品名；東レシリコーン(株)製）といった、市販のフッ素系界面活性剤があるが、これらに限定はされない。

〔(F)酸拡散制御剤〕

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物には、さらに(F)成分として酸拡散制御剤を含むこともできる。

【0073】

50

酸拡散制御剤としては、含窒素化合物が好ましく、さらに必要に応じて、有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体を含有させることができる。

〔(f1)含窒素化合物〕

前記(f1)含窒素化合物としては、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、トリベンジルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、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、ピロリドン、N-メチルピロリドン、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、8-オキシキノリン、アクリジン、プリン、ピロリジン、ペペリジン、2,4,6-トリ(2-ピリジル)-S-トリアジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピシクロ〔2.2.2〕オクタン等を挙げることができる。これらのうち、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。これら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。

10

20

【0074】

このような含窒素化合物は、前述した(B)成分を100質量%とした場合、通常0~5質量%の範囲で用いられ、より好ましくは0~3質量%の範囲で用いられる。

〔(f2)有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体〕

(f2)有機カルボン酸としては、具体的には、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り、特にサリチル酸が好ましい。

【0075】

リンのオキソ酸もしくはその誘導体の例としては、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およ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。これら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。

30

【0076】

これらの有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体は、前述した(B)成分を100質量%とした場合、通常0~5質量%の範囲で用いられ、より好ましくは0~3質量%の範囲で用いられる。

【0077】

また、塩を形成させて安定させるために、有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体は、前述した含窒素化合物と同等量を用いることが好ましい。

また、本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤をさらに用いることもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましい。前述した官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味しており、具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げるこ

40

50

とができる。その配合量は、(B)成分100質量部に対して20質量部以下であることが好ましい。

【0078】

また、本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うために、酸、酸無水物、もしくは高沸点溶媒を添加することもできる。前述した酸および酸無水物の例としては、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、*n*-吉草酸、イソ吉草酸、安息香酸、桂皮酸等のモノカルボン酸、ならびに乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ桂皮酸、3-ヒドロキシ桂皮酸、4-ヒドロキシ桂皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸等のヒドロキシモノカルボン酸、ならびに、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリタート、グリセリントリス無水トリメリタート等の酸無水物、といったものを挙げる事ができる。また、前述した高沸点溶媒の例としては、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアニリド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセタート等を挙げる事ができる。上述したようなアルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うための化合物の使用量は、用途・塗布方法に応じて調整することができ、組成物を均一に混合させることができれば特に限定されるものではないが、得られる組成物に対して60質量%以下、好ましくは40質量%以下とする。

【0079】

また、本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物には、必要に応じて特性を損なわない範囲において、充填剤、着色剤、粘度調整剤等を添加することもできる。

【0080】

充填剤の例としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラス等を挙げる事ができる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料、ならびに、亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料、ならびに、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料、ならびに、マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料、ならびに、ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料、ならびにローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料が挙げられる。また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末等を挙げる事ができる。好ましくは、これらの添加物の添加量は、得られる組成物に対して50質量%以下である。

[調製]

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物の調製は、

10

20

30

40

50

充填剤、顔料を添加しない場合には、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、また、充填剤、顔料を添加しない場合には、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて濾過してもよい。

【0081】

本発明に係る低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物は、支持体上に、5～1000 μm 、より好ましくは5～200 μm の膜厚のホトレジスト層を形成するのに適しており、さらに低温条件下での処理にも適応し得るものである。

[ホトレジストパターン形成]

上述したホトレジスト層は、例えば以下のようにして製造することができる。

10

【0082】

(1)塗膜の形成：上述のように調製した低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物の溶液を支持体上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。被処理支持体上への塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などの方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のプレベーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70～150で、好ましくは80～140で、20～60分間程度である。

【0083】

(2)放射線照射：上述したように得られたホトレジスト層に対して、所定のパターンのマスクを介して、放射線(例えば波長が300～500nmの紫外線もしくは可視光線)を選択的に照射することによって、露光させる。これらの放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線、イオン線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100～10000 mJ/cm^2 であり、より好ましくは100～2000 mJ/cm^2 である。

20

【0084】

(3)現像：放射線照射後の現像方法としては、例えば、所定のアルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去して所定のレジストパターンを得る。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、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、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

30

【0085】

現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常1～30分間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガン、オープン等を用いて乾燥させる。

40

【実施例】

【0086】

以下本発明の実施例を説明するが、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：(B)成分の合成]

m-クレゾールと*p*-クレゾールを質量比60：40の割合で混合し、これにホルマリ

50

ンを加え、シュウ酸触媒を用いて公知の手法により縮合し、ノボラック樹脂を得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして質量平均分子量 10,000 のノボラック樹脂 (z1) を得た。

[合成例 2 : (B) 成分の合成]

m - クレゾールにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて公知の手法により縮合し、ノボラック樹脂を得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして質量平均分子量 6,000 のノボラック樹脂 (z2) を得た。

[合成例 3 : (B) 成分の合成]

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽のついたフラスコを窒素置換した後、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを 200 g 仕込み、攪拌を始めた。その後、溶剤の温度を 80 まで上昇させた。滴下槽に重合溶媒として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g、2-メトキシエチルアクリレート 130 g、ベンジルメタクリレート 50.0 g、アクリル酸 20.0 g を仕込み、重合開始剤 (和光純薬社製、商品名 V-65) が溶解するまで攪拌した後、この溶液をフラスコ内に 3 時間均一滴下し、引き続き 80 で 5 時間重合を行った。その後、室温まで冷却しアクリル樹脂 (z3) を得た。

10

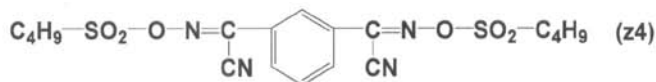
[調製例 1]

(A) 成分として下記の化学式 (z4) の化合物

【 0087 】

【 化 12 】

20



【 0088 】

0.5 質量部、(B) 成分として合成例 1 で得たノボラック樹脂 (z1) 7.5 質量部、(C) 成分として合成例 3 で得たアクリル樹脂 (z3) 1.5 質量部、(D) 成分としてヘキサメトキシメチル化メラミン (三和ケミカル社製、商品名ニカラック Mw-100) 1.0 質量部を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 150 質量部の溶剤に溶解した後、孔径 1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過し、ネガ型ホトレジスト組成物を調製した。この調製した組成物を用いて、後述する特性評価を行った。

30

[調製例 2]

(B) 成分をノボラック樹脂 (z2) に代え、さらに (C) 成分をエチルビニルエーテルを触媒存在下、気相高温高圧重合反応することで得られるアルカリ可溶性ビニルエチルエーテルポリマーとした以外は、調整例 1 と同様の操作によりネガ型ホトレジスト組成物を調製し、後述する特性評価を行った。

[調製例 3]

(A) 成分をトリス (2,3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート 1 質量部に代えた以外は、調整例 1 と同様の操作によりネガ型レジスト組成物を調製し、後述する特性評価を行った。

[調製例 4]

40

(B) 成分を質量平均分子量 2,500 のヒドロキシスチレンポリマーに代え、さらに (C) 成分をエチルビニルエーテルを触媒存在下、気相高温高圧重合反応することで得られるアルカリ可溶性ビニルエチルエーテルポリマーとした以外は、調整例 1 と同様の操作によりネガ型ホトレジスト組成物を調製し、後述する特性評価を行った。

[試験例 1 ~ 4]

上記の調製例 1 ~ 4 で製造した低温ドライエッチング用ネガ型ホトレジスト組成物を用いて、下記に示す特性評価を行った。

【 0089 】

シリコン基板上に、低温ドライエッチング用ネガ型ホトレジスト組成物を 1000 rpm にて 2.5 秒間塗布した後、110 で 6 分間ホットプレート上でプレバークし、膜厚約

50

20 μm の塗膜を形成した。次に、解像度測定用のパターンマスクを介して、超高圧水銀灯（ウシオ製USH-250D）を用いて、露光量1500 mJ/cm^2 で紫外線露光を行った。露光後、塗膜を現像液（商品名P-7G；、東京応化工業社製）で現像した。その後、流水洗浄し、窒素ブローしてパターン状硬化物を得た。

【0090】

シリコン基板を-20℃まで冷却した状態で、 CF_4 、 SF_6 、 O_2 および N_2 から構成される反応性ガスを用いて、前記パターン状硬化物をマスクとして、前述のシリコン基板をエッチング処理して、180 μm の深度までエッチング処理を施した。このとき、レジストパターンはいずれもクラック等を生じない状態であり、シリコン基板に対して180 μm 径のホール状の造形成ができた。

10

【0091】

以上に説明したように、本発明によれば、(1)0℃以下の低温下に曝露した場合にもサーマルショックに因るクラックを発生しないこと、(2)5 μm 以上の厚膜の形成が可能であること、(3)高感度であること、(4)一般的な溶剤で容易に剥離可能であること、という条件を満たす低温ドライエッチング用化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物、およびそのホトレジスト組成物を用いたホトレジストパターン形成方法が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA09 AB16 AB17 AC01 AD01 BE08 CB17 CB29 CC05
CC17 FA17
2H097 FA02 LA15