

(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2004-354554
(P2004-354554A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11	G03F 7/11 503	2H025
G03F 7/26	G03F 7/26 511	2H096
G03F 7/40	G03F 7/40 521	5F046
H01L 21/027	H01L 21/30 573	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2003-150350 (P2003-150350)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年5月28日 (2003.5.28)	(74) 代理人	100102532 弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	島山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術 研究所内
		(72) 発明者	加藤 英人 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術 研究所内

最終頁に続く

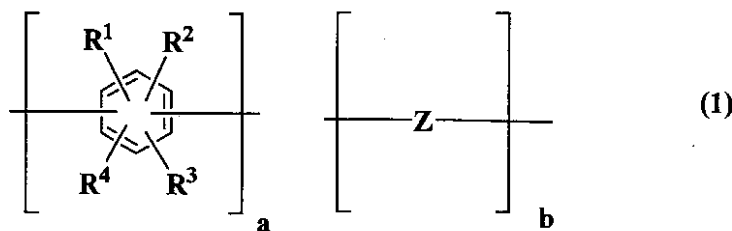
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料ならびにパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわち透明性が高く、最適なn値、k値を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料、及びこれを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化24】



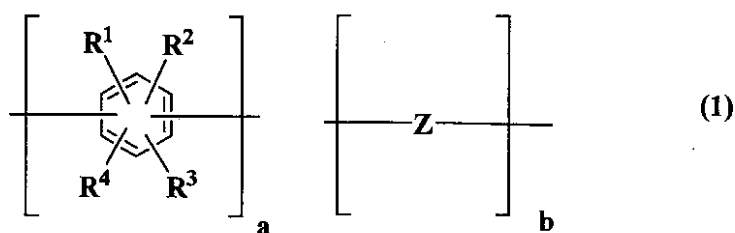
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化 1】

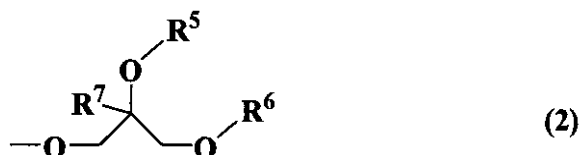


10

(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のカルボキシル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下記一般式(2)で示される1価の有機基である。上記一般式(1)中、Zは脂環式炭化水素基であり、a、bは正数である。)

20

【化 2】



30

(上記一般式(2)中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアリール基、炭素数3~6のヘテロ環のいずれかであり、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項 2】

前記レジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか一つ以上のものを含有するものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項 3】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に少なくとも1層のフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

40

【請求項 4】

前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものをを用い、前記レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記パターンが形成された多層レジスト膜をマスクにした基板のエッチングを、フロン系

50

ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングで行うことを特徴とする請求項3又は請求項4に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料に関し、特に、遠紫外線、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂レーザー光(157nm)、Kr₂レーザー光(146nm)、Ar₂レーザー光(126nm)等での露光に好適な多層レジスト膜のレジスト下層膜材料に関する。さらに、本発明は、これを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法にも関する。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

【0003】

レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられているが、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、例えば64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されている。しかし、更に微細な加工技術(例えば、加工寸法が0.13μm以下)を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

20

【0004】

一方、従来、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、例えば2層レジストプロセスのような多層レジストプロセスが優れていることが知られており、特に、2層レジストプロセスにおいて2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、レジスト上層膜としてヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物を用いるのが好適であるとされている。

30

【0005】

このような高分子シリコン化合物としては、KrFエキシマレーザー用として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている(例えば、特許文献1、非特許文献1参照。)。また、ArFエキシマレーザー用として、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(例えば、特許文献2、特許文献3、非特許文献1参照。)。更に、F₂レーザー用として、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(例えば、特許文献4参照。)。これらの高分子シリコン化合物は、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

40

【0006】

珪素が側鎖にペンダントされた高分子シリコン化合物としては、珪素含有(メタ)アクリルエステル系ポリマーが提案されている(例えば、特許文献5、非特許文献3参照。)

【0007】

2層レジストプロセスといった多層レジストプロセスに用いるレジスト下層膜としては、例えば酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物等を挙げることができ、更にそ

50

の下基板をエッチングする場合におけるマスクになるため、高いエッチング耐性を有することが望ましい。レジスト上層膜をマスクにしたレジスト下層膜のエッチングが、酸素ガスエッチングによる場合は、レジスト下層膜は珪素原子を含まない炭化水素のみで構成されるのが望ましい。また、珪素原子を含有したレジスト上層膜の線幅制御性を向上させ、定在波によるパターン側壁の凹凸とパターンの崩壊を低減させるためには、レジスト下層膜は、反射防止膜としての機能も有し、具体的には、該下層膜からレジスト上層膜内への反射率を1%以下に抑えることができるのが望ましい。

【0008】

ところで、単層レジストプロセス用の下地反射防止膜は、その下の基板がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合でも、最適な屈折率(n 値)、消光係数(k 値)の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな反射防止効果を発揮することができる。

10

【0009】

図1は、波長193nmにおける単層レジストプロセス用の下地反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。図1から、例えば、波長193nmにおいて、レジスト膜の屈折率が1.7として、その下の反射防止膜の屈折率(屈折率の実数部) n が1.5、消光係数(屈折率の虚数部) k が0.5、膜厚が42nmであれば、反射率が0.5%以下になることが判る。

【0010】

しかし、下地基板に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。図1を見て判るように、下地反射防止膜の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、最適な膜厚を設定することによる干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い40~45nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。

20

【0011】

そこで、反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されている(例えば、特許文献6参照)。しかし、この場合、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピコート後にピンホールが発生し易くなるといった問題や、濾過できなくなるといった問題、更には経時的に粘度変動が生じて膜厚が変化するという問題や、ノズルの先端に結晶物が析出するという問題が生じる。しかも、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定される。

30

【0012】

そこで次に、図1から膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第3底辺以上の膜厚(170nm以上)を採用する方法が考えられる。この場合、反射防止膜の k 値が0.2~0.3の間で、膜厚が170nm以上であれば、膜厚の変化に対する反射率の変動が小さく、しかも反射率を1.5%以下に抑えることができるというデータになっている。しかしながら、その上のレジスト膜のエッチング負荷を考えると、反射防止膜の厚膜化は限界があり、せいぜい100nm程度以下の第2底辺程度の厚膜化が限界である。

【0013】

また、反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、更にはその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMP(化学的機械研磨; Chemical Mechanical Polishing)などで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。この場合、その上の反射防止膜の膜厚は一定にすることは可能であるが、反射防止膜の下透明膜の膜厚が変動すると最低反射率となる膜の厚みが透明膜の膜厚分だけずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射率となる膜厚に設定しても、透明膜の膜厚変動によって反射率が高くなる場合がある。

40

【0014】

このような反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。

無機系はSiON膜が挙げられる。これは、シランとアンモニアの混合ガスによるCVD(化学気相成長; Chemical Vapor Deposition)などで形成さ

50

れ、レジスト膜に対するエッチング選択比が大きいため、レジストへのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、窒素原子を含む塩基性基板であるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになり易いという欠点もある。

【0015】

有機系は、スピンコート可能でCVDやスパッタリングなどの特別な装置を必要としない点、レジスト膜と同時に剥離可能な点、裾引き等の発生がなく、形状が素直で、レジスト膜との接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるもの（例えば、特許文献7参照。）や、無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物（例えば、特許文献8参照。）、樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの（例えば、特許文献9参照。）、カルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型（例えば、特許文献10参照。）、メチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの（例えば、特許文献11参照。）、ポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの（例えば、特許文献12参照。）等が挙げられる。これらのすべての有機材料をベースとした反射防止膜は、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として導入する方法をとっている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは2重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、レジスト膜とのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジスト膜の薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のArF露光においては、レジスト膜材料にアクリル又は脂環族のポリマーを使うことになるため、レジスト膜のエッチング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚を厚くしなければならないという問題もある。このため、エッチングは深刻な問題であり、レジスト膜に対してエッチング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。

10

20

【0016】

一方、2層レジストプロセスといった多層レジストプロセス用のレジスト下層膜における反射防止膜として要求される機能は、単層レジストプロセス用の反射防止膜のものとは異なっている。2層レジストプロセス用のレジスト下層膜は、基板をエッチングするときのマスクとなるため、基板エッチングの条件で高いエッチング耐性を有しなければならない。このように、単層レジストプロセスにおける反射防止膜には、単層レジスト膜のエッチング負荷を軽くするために早いエッチング速度が要求されるのに対して、逆の特性が要求される。また、基板エッチング時に十分なエッチング耐性を確保するため、レジスト下層膜の膜厚は単層レジスト膜と同等程度又はそれ以上の300nm以上にまで厚くしなければならない。ただ、300nm以上の膜厚では、膜厚の変化による反射率の変動はほぼ収束し、位相差制御による反射防止効果は期待できない。

30

【0017】

ここで、レジスト下層膜の膜厚を0~500nmの範囲で変動させた時の基板反射率を計算した結果を図2、3に示す。露光波長を193nm、レジスト上層膜のn値を1.74、k値を0.02と仮定している。

40

図2にはレジスト下層膜のk値を0.3に固定し、縦軸をn値、横軸を膜厚として、n値を1.0~2.0の範囲、膜厚を0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率を示す。図2を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジストプロセス用のレジスト下層膜を想定した場合、屈折率(n値)が、レジスト上層膜と同程度かあるいはそれよりも少し高い1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在することが判る。

【0018】

図3にはレジスト下層膜のn値を1.5に固定し、縦軸をk値、横軸を膜厚として、k値を0~0.8の範囲、膜厚を0~500nmの範囲で変動させたときの反射率を示す。図3を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジストプロセス用のレジスト下層膜を想定した場合、k値が0.24~0.15の範囲で反射率をほぼ1%以下にすることが可能であ

50

ることが判る。一方、40 nm程度の薄膜で用いられる単層レジストプロセス用の反射防止膜の最適k値は0.4~0.5であり、300 nm以上の2層レジストプロセス用レジスト下層膜の最適k値とは異なる。このように、2層レジストプロセス用レジスト下層膜では、より低いk値、即ちより高透明である必要があることが示されている。

【0019】

そこで、波長193 nm用のレジスト下層膜材料として、ポリヒドロキシスチレンとアクリルの共重合体が検討されている(例えば、非特許文献4参照。)。ポリヒドロキシスチレンは波長193 nmに非常に強い吸収を持ち、そのもの単独ではk値が0.6前後と高い値である。そこで、k値が殆ど0であるアクリルと共重合させることによって、k値を0.25前後に調整しているのである。

10

【0020】

しかしながら、ポリヒドロキシスチレンに対して、アクリルの基板エッチングにおけるエッチング耐性は弱く、しかもk値を下げるためにかなりの割合のアクリルを共重合せざるを得ず、結果的に基板エッチング時のエッチング耐性はかなり低下する。エッチング耐性は、エッチング速度だけでなく、エッチング後の表面ラフネスの発生にも現れてくる。アクリルの共重合によってエッチング後の表面ラフネスの増大が深刻なほど顕著になっている。

【0021】

そこで、ベンゼン環よりも波長193 nmにおける透明性が高く、エッチング耐性が高いものの一つにナフタレン環があり、これを用いることが提案されている。例えば、ナフタレン環、アントラセン環を有するレジスト下層膜が提案されている(例えば、特許文献13参照。)。しかしながら、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂のk値は0.3~0.4の間であり、目標の0.1~0.3の透明性には未達であり、所望の反射防止効果を得るには更に透明性を上げなくてはならない。また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の波長193 nmにおけるn値は低く、本発明者らの測定した結果では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニルナフタレン樹脂に至っては1.2であり、目標とする範囲には未達である。さらに、アセナフチレン重合体が提案されているが(例えば、特許文献14、特許文献15参照)、これは波長248 nmに比べて波長193 nmにおけるn値が低く、k値は高く、共に目標値には達していない。

20

30

このように、n値が高く、k値が低く透明でかつエッチング耐性が高いレジスト下層膜が求められている。

【0022】

【特許文献1】

特開平6-118651号公報

【特許文献2】

特開平10-324748号公報

【特許文献3】

特開平11-302382号公報

【特許文献4】

特開2002-55456号公報

【特許文献5】

特開平9-110938号公報

【特許文献6】

特開平10-69072号公報

【特許文献7】

特公平7-69611号公報

【特許文献8】

米国特許第5294680号明細書

【特許文献9】

40

50

特開平 6 - 1 1 8 6 3 1 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 6 - 1 1 8 6 5 6 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 8 - 8 7 1 1 5 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 1 7 9 5 0 9 号公報

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 2 - 1 4 4 7 4 号公報

【特許文献 1 4】

特開 2 0 0 1 - 4 0 2 9 3 号公報

【特許文献 1 5】

特開 2 0 0 2 - 2 1 4 7 7 7 号公報

【非特許文献 1】

S P I E v o l . 1 9 2 5 (1 9 9 3) p 3 7 7

【非特許文献 2】

S P I E v o l . 3 3 3 3 (1 9 9 8) p 6 2

【非特許文献 3】

J . P h o t o p o l y m e r S c i . a n d T e c h n o l . V o l . 9
N o . 3 (1 9 9 6) p 4 3 5

【非特許文献 4】

S P I E V o l . 4 3 4 5 p 5 0 (2 0 0 1)

【0 0 2 3】

【発明が解決しようとする課題】

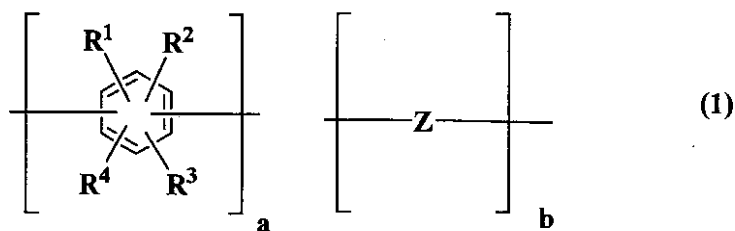
本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、例えばレジスト上層膜が珪素を含有するものといった多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわちポリヒドロキシシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値、k値を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料、及びこれを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法を提供することを目的とする。

【0 0 2 4】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料が提供される(請求項1)。

【化 3】



(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のカルボキシル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下

10

20

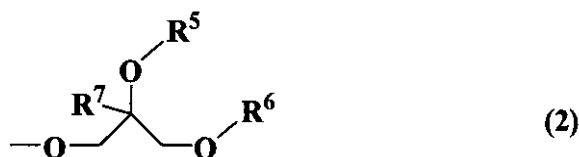
30

40

50

記一般式(2)で示される1価の有機基である。上記一般式(1)中、Zは脂環式炭化水素基であり、a、bは正数である。)

【化4】



10

(上記一般式(2)中、R⁵、R⁶は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアリール基、炭素数3~6のヘテロ環のいずれかであり、R⁷は水素原子又はメチル基である。)

【0025】

このように、少なくとも、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料を用いたレジスト下層膜は、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわち透明性が高く、最適なn値、k値を有し、しかも基板加工時におけるエッチング耐性に優れたものである。

【0026】

そして、本発明のレジスト下層膜材料では、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか一つ以上のものを含有するのが好ましい(請求項2)。

20

【0027】

このように、上記本発明のレジスト下層膜材料が、さらに有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のものを含有することで、基板等への塗布後にベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。従って、このようなレジスト下層膜は、レジスト上層膜とのインターミキシングの恐れが少なく、レジスト上層膜への低分子成分の拡散が少ないものとなる。

【0028】

さらに、リソグラフィにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に少なくとも1層のフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法が提供される(請求項3)。

30

【0029】

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いてリソグラフィによりパターンを形成すれば、高精度で基板にパターンを形成することができる。

40

【0030】

この場合、前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものをを用い、前記レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことができる(請求項4)。

【0031】

このように、レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものをを用い、レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことでパターンを形成する場合、本発明のレジスト下層膜は特に適したものとなっている。従って、この多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングし、基板にパターンを形成すれば、高精度のパターンを形成することができる。

50

【0032】

そして、前記パターンが形成された多層レジスト膜をマスクにした基板のエッチングを、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングで行うことができる（請求項5）。

【0033】

本発明のレジスト下層膜は、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングに対して、特にエッチング耐性に優れるものである。従って、この多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングし、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングで基板にパターンを形成すれば、高精度のパターンを形成することができる。

10

【0034】

以下、本発明について説明する。

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、例えばフェノール類といった芳香族化合物と、例えばジシクロペンタジエンといった脂環式炭化水素との共縮合体が、例えば波長193nmといった短波長の露光において、最適なn値、k値を有し、かつ基板エッチング時におけるエッチング耐性にも優れる材料であることを見出した。

【0035】

ここで、ルイス酸触媒を使ったクレゾールとジシクロペンタジエンの共縮合反応は米国特許第3536734号明細書に記載され、古くから良く知られた反応である。特開平6-202317号、同8-179502号、同8-220750号、同8-292565号、同9-15855号公報にクレゾールとジシクロペンタジエンとの共縮合ポリマーをベースとするi線レジストが示され、より高透明なノボラック樹脂としてジシクロペンタジエンとの共重合が検討された。特開平6-329754号、特開平8-113628号、特開平10-282666号公報には、クレゾール又はレゾールとジシクロペンタジエンとの共縮合ポリマーにグリシジル基をペンダントした硬化性樹脂が提案されている。

20

【0036】

即ち、本発明では、これを応用し、例えば珪素含有2層レジストプロセスといった多層レジストプロセスに適用可能な新規なレジスト下層膜材料として、特に波長193nmにおける膜厚200nm以上の反射防止効果に優れ、かつエッチング耐性に優れる、例えばフェノール類とジシクロペンタジエンとの共縮合ノボラック樹脂といった芳香族化合物-脂環式炭化水素縮合体をベースにする材料を用いることで、最適なn値、k値を有し、特に膜厚200nm以上における基板反射を効果的に抑えることが可能であり、基板エッチングの条件におけるエッチング耐性に優れるレジスト下層膜としたものである。

30

【0037】

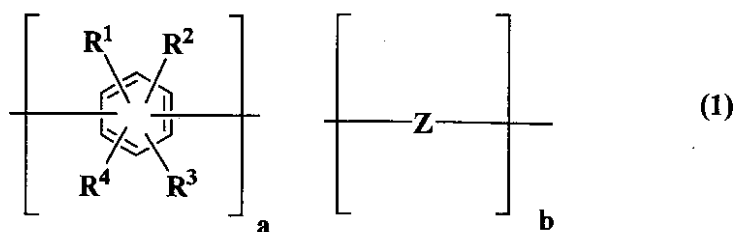
【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明は、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料である。

40

【化5】

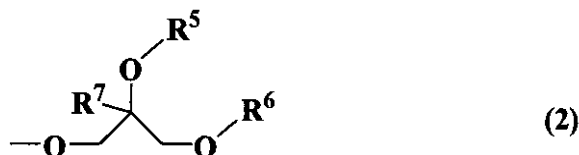


(上記一般式(1)中、R¹ ~ R⁴は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1 ~ 1

50

0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 10 のカルボキシル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下記一般式 (2) で示される 1 価の有機基である。上記一般式 (1) 中、Z は脂環式炭化水素基であり、a、b は正数である。)

【化 6】



10

(上記一般式 (2) 中、R⁵、R⁶ は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、アシル基、炭素数 2 ~ 20 のアリール基、炭素数 3 ~ 6 のヘテロ環のいずれかであり、R⁷ は水素原子又はメチル基である。)

【0038】

特に、レジスト下層膜材料に、さらに有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のものを含有させることで、該材料の基板等への塗布性を向上させたり、塗布後にベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。従って、このようなレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、またレジスト上層膜とのインターミキシングの恐れが少なく、レジスト上層膜への低分子成分の拡散が少ないものとなる。

20

【0039】

ここで、一般式 (1) に挙げられる繰り返し単位 a を得るためのフェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、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、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-t-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール等を挙げることができる。

30

【0040】

一般式 (1) における繰り返し単位 b における脂環式炭化水素基を得るためのモノマーとしては、不飽和脂環式化合物が挙げられ、具体的にはジシクロペンタジエン、ビシクロ(4,3,0)ノナ-3,7-ジエン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、-ピネン、-ピネン、リモネン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの中では特にジシクロペンタジエンが好ましく用いられる。ジシクロペンタジエンは、シクロペンタジエンの 2 量体であり、エンド体とエキソ体の二つの異性体が存在するが、本発明に用いられる樹脂の原料となるジシクロペンタジエンはいずれの異性体であってもよく、また二つの異性体の混合物であってもよい。異性体の混合物を用いる場合、異性体の比率は特に制限されない。

40

【0041】

その他、共重合可能なモノマーを共重合させることができ、具体的には 1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び 1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナ

50

フタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノールなどが挙げられ、これらのものを加えた3元以上の共重合体であってもかまわない。

【0042】

一般式(1)で示される重合体の生成方法について、ジシクロペンタジエンとフェノール類の付加反応を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

一般式(1)で示される重合体は、酸触媒存在下、例えばジシクロペンタジエンとフェノール類を付加反応させることにより得ることができる。

反応に用いる酸触媒は、三フッ化ホウ素のエタノール錯体や塩化アルミニウムなどのルイス酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、メタンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-キシレンスルホン酸、メジチレンスルホン酸などのスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸などの超強酸、ナフィオンなどの末端スルホン酸基を持つパーフルオロアルキルポリマー、スルホン酸残基を持つポリスチレンなどのアニオン交換樹脂などが挙げられる。特にメタンスルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好ましく、その使用量は、メタンスルホン酸の場合原料に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲であり、トシル酸の場合で0.001~10重量%、好ましくは0.005~5重量%の範囲であり、トリフルオロメタンスルホン酸の場合で0.0001~5重量%、好ましくは0.0005~1重量%の範囲である。

【0043】

フェノール類とジシクロペンタジエンの比率は、フェノール類1モルに対してジシクロペンタジエンが0.1~2.0モル、好ましくは0.2~1.8モルである。

【0044】

反応は、ジシクロペンタジエンがフェノール類の水酸基と付加反応し、エーテル化する第一段階と、そのエーテル体が転移反応によりフェノール樹脂が形成される第二段階とに分類される。反応温度は、20~200、好ましくは40~160の範囲である。反応終了後、未反応フェノール化合物を、任意の方法により留去して、フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂を得ることができるが、本発明の目的に用いるに際しては、洗浄工程を導入することが望ましい。その洗浄方法は任意の方法でよいが、例示すれば、アルカリ金属の水酸化物を用い、アルカリ金属塩として水に不溶となる成分を除去する方法、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、オクタノール、イソオクタノール等の高級アルコール類等の有機溶剤を用いて水洗する方法、上記有機溶剤を用いて希塩酸洗浄する方法、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の溶媒を用いてシリカゲル、アルミナ、活性炭等の吸着剤を用いて処理する方法等がある。これらのいずれかの方法、あるいはこれらの方法の組み合わせ等により、ゲル成分や酸性成分、金属イオン等の不純物を極力低減することが望ましい。

【0045】

重量平均分子量は1,500~200,000の範囲が好ましく、より好ましくは2,000~10,000の範囲である。分子量分布は特に制限がなく、分画によって低分子体及び高分子体を除去し、分散度を小さくすることも可能であり、分子量、分散度が異なる2つ以上のフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂の混合、あるいは組成比の異なる2種以上のフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂を混合してもかまわない。

【0046】

グリシジルエーテル置換のフェノールを得るためには、ヒドロキシ基とエピハロヒドリンとの反応によって得ることが出来る。エピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリンが最も一般的であるが、他にはエピヨードヒドリン、エピブロムヒドリン、-メチルエピ

クロルヒドリン等も用いることができる。

【0047】

一般式(2)で示される1価の有機基はグリシジルエーテル基の開環反応によって得ることが出来る。例えばグリシジルエーテル基と水との反応では R^5 と R^6 は水素原子となり、アルコールとの反応では R^5 と R^6 のどちらか一方あるいは両方がアルキル基で、残りの一方が水素原子となる。カルボン酸との反応では R^5 と R^6 のどちらか一方がアシル基となり、残りの一方が水素原子となる。反応は無触媒か、酢酸、シュウ酸、塩酸、硝酸、硫酸、トシル酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸触媒、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラベンジルアンモニウムクロリド、コリンクロリド等の4級アンモニウム塩を触媒に用いることができる。

10

【0048】

R^5 、 R^6 のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、シクロプロピル、シプロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロペンチニル、シクロヘキセニル、ビスシクロヘキシル、デカヒドロナフチル、ノルボルニル、ノルボルナンメチル、2-ノルボルネン-5-イル、メンチル、イソボロニル、トリシクロデカンイル、テトラシクロドデカンイル、アダマンチル、アダマンタンメチル、ノルアダマンチル、フルオレン-イル、9-フルオレノン-イル、ステロイド骨格類体等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基が挙げられるが、エッチング耐性を向上できる環状のアルキル基が好ましい。アリール基としてはビニル、アリル

20

【0049】

フェノールのベンゼン環の波長193nmにおける吸収は極めて大きい。吸収がほとんどないジシクロペンタジエンの共重合体によってもまだ吸収が大きく、*k*値が0.3以上となり、基板からの反射が1%以上になってしまうこともある。基板からの反射を抑えるために、更に吸収を下げて*k*値を小さくする必要があり、 R^5 又は R^6 に環状のアルキル基あるいは波長193nmに比較的吸収の小さいアリール基を導入することは透明性向上の効果がある。

30

【0050】

本発明のフェノール-ジシクロペンタジエン共重合樹脂の透明性を更に向上させるために、水素添加を行うことができる。好ましい水素添加の割合は、フェノールなどの芳香族基の80モル%以下である。

【0051】

本発明のレジスト下層膜材料用のベース樹脂は、例えばフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂といった芳香族化合物-脂環式炭化水素重合体を含むことを特徴とするが、前述の反射防止膜材料として挙げられている従来ポリマーとブレンドすることもできる。

40

【0052】

フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂のガラス転移点は150以上であり、このもの単独ではピアホールなどの深いホールの埋め込み特性が劣る場合がある。ホールをボイドの発生なく埋め込むためには、ガラス転移点の低いポリマーを用い、架橋温度よりも低い温度で熱フローさせながらホールの底にまで樹脂を埋め込む手法がとられる(例えば、特開2000-294504号公報参照)。ガラス転移点の低いポリマー、特にガラス転移点が180以下、とりわけ100~170のポリマー、例えばアクリル誘導體、ビニルアルコール、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、スチレン誘導體、アリルベンゼン誘導體、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類、メタセシス開環重合などによるポリマーとブレンドすることによってガラス転移点を低下させ、ピアホールの

50

埋め込み特性を向上させることができる。

【0053】

この場合、フェノール類とジシクロペンタジエンとの共縮合物と、上記低ガラス転移点のポリマーとのブレンド割合は、重量比として、1 : 0.1 ~ 1 : 10、特に1 : 0.2 ~ 1 : 5が好ましい。

【0054】

もう一つのガラス転移点を下げるための方法としては、例えばフェノール - ジシクロペンタジエン樹脂といった芳香族化合物 - 脂環式炭化水素重合体のヒドロキシ基の水素を炭素数1 ~ 20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、アセタールなどの酸不安定基、アセチル基、ピバロイル基などで置換する方法を挙げることができる。

10

この時の置換率は、フェノール - ジシクロペンタジエンノボラック樹脂の水酸基の10 ~ 60モル%、好ましくは15 ~ 50モル%の範囲である。

【0055】

レジスト下層膜に要求される性能の一つとして、レジスト上層膜とのインターミキシングがないこと、レジスト上層膜への低分子成分の拡散がないことが挙げられる(Proc. SPIE Vol. 2195, p 225 - 229 (1994))。これらを防止するために、一般的にレジスト下層膜をスピコート法などで基板上に形成後、ベークで熱架橋するという方法がとられている。そのため、本発明では、レジスト下層膜材料の成分として架橋剤を添加するようにしてもよいし、ポリマーに架橋性の置換基を導入するようにしてもよい。

20

【0056】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列举すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物等を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【0057】

前記架橋剤の具体例のうち、さらにエポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1 ~ 6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1 ~ 6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1 ~ 4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1 ~ 4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1 ~ 4個がメトキシメチル基化した化合物、又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1 ~ 4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。ウレア化合物としては、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1 ~ 4個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

30

40

50

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられ、アジド化合物としては、1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ビスアジド、4, 4' - メチリデンビスアジド、4, 4' - オキシビスアジドが挙げられる。

【0058】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2 - プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0059】

さらに、一般式(1)で示される重合体、例えばフェノール - ジシクロペンタジエン樹脂、のヒドロキシ基がグリシジル基で置換されている場合は、ヒドロキシ基を含む化合物の添加が有効である。特に分子内に2個以上のヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。ヒドロキシ基を含む化合物としては、例えば、ナフトールノボラック、m - 及び p - クレゾールノボラック、ナフトール - ジシクロペンタジエンノボラック、m - 及び p - クレゾール - ジシクロペンタジエンノボラック、4, 8 - ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}] - デカン、ペンタエリトリトール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、4, 4', 4'' - メチリデントリスシクロヘキサノール、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1, 1' - ビシクロヘキシル] - 4, 4' - ジオール、メチレンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジオール、[1, 1' - ビシクロヘキシル] - 3, 3', 4, 4' - テトラヒドロキシなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2, 2' - メチレンビス[4 - メチルフェノール]、4, 4' - メチリデン - ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - (1 - メチル - エチリデン)ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4' - (1, 3 - ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4, 4' - (1 - メチルエチリデン)ビス[2, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' - オキシビスフェノール、4, 4' - メチレンビスフェノール、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタノン、4, 4' - メチレンビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4' - (1, 2 - エタンジイル)ビスフェノール、4, 4' - (ジエチルシリレン)ビスフェノール、4, 4' - [2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4'' - メチリデントリスフェノール、4, 4' - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 6 - ビス[(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)メチル] - 4 - メチルフェノール、4, 4', 4'' - エチリジントリス[2 - メチルフェノール]、4, 4', 4'' - エチリジントリスフェノール、4, 6 - ビス[(4 - ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3 - ベンゼンジオール、4, 4' - [(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4''' - (1, 2 - エタンジイリデン)テトラキスフェノール、4, 4', 4'', 4''' - エタンジイリデン)テトラキス[2 - メチルフェノール]、2, 2' - メチレンビス[6 - [(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)メチル] - 4 - メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4''' - (1, 4 - フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール、2, 4, 6 - トリス(4 - ヒドロキシフェニルメチル)1, 3 - ベンゼンジオール、2, 4', 4'' - メチリデントリスフェノール、4, 4', 4'' - (3 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン)トリスフェノール、2, 6 - ビス[(4 - ヒドロキシ - 3 - フロロフェニル)メチル] - 4 - フ

10

20

30

40

50

ルオロフェノール、2, 6 - ビス [4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル] メチル] - 4 - フルオロフェノール、3, 6 - ビス「 (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル」1, 2 - ベンゼンジオール、4, 6 - ビス「 (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル」1, 3 - ベンゼンジオール、p - メチルカリックス [4] アレン、2, 2' - メチレンビス [6 - [(2, 5 / 3, 6 - ジメチル - 4 / 2 - ヒドロキシフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール、2, 2' - メチレンビス [6 - [(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール、4, 4', 4', 4'' - テトラキス [(1 - メチルエチリデン) ビス (1, 4 - シクロヘキシリデン)] フェノール、6, 6' - メチレンビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルメチル) - 1, 2, 3 - ベンゼントリオール、3, 3', 5, 5' - テトラキス [(5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) メチル] - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] などのフェノール低核体が挙げられる。

10

【0060】

本発明のレジスト下層膜材料における架橋剤の配合量は、ベースポリマー（全樹脂分）100部（重量部、以下同じ）に対して5～50部が好ましく、特に10～40部が好ましい。5部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【0061】

本発明のレジスト下層膜材料においては、熱などによる架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

20

【0062】

本発明のレジスト下層膜材料で使用される酸発生剤としては、

i) 下記一般式 (P 1 a - 1)、(P 1 a - 2)、(P 1 a - 3) 又は (P 1 b) のオニウム塩、

ii) 下記一般式 (P 2) のジアゾメタン誘導体、

iii) 下記一般式 (P 3) のグリオキシム誘導体、

iv) 下記一般式 (P 4) のビスルホン誘導体、

v) 下記一般式 (P 5) の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi) - ケツスルホン酸誘導体、

30

vii) ジスルホン誘導体、

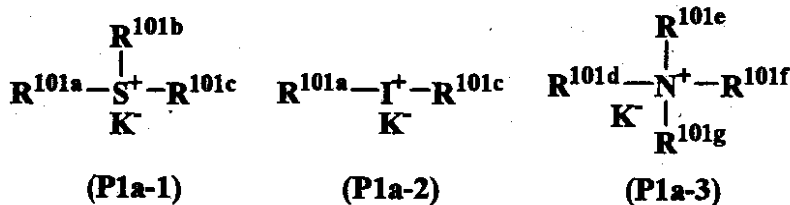
viii) ニトロベンジルスルホネート誘導体、

ix) スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0063】

【化7】



40

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。 K^- は

50

非求核性対向イオンを表す。R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}は、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}に水素原子を加えて示される。R^{101d}とR^{101e}、R^{101d}とR^{101e}とR^{101f}とはそれぞれ結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101d}とR^{101e}及びR^{101d}とR^{101e}とR^{101f}は炭素数3～10のアルキレン基を示す。)

【0064】

上記R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

10

20

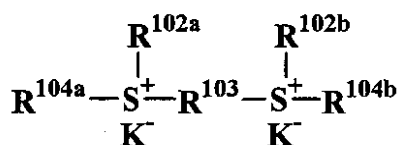
30

【0065】

(P1a-1)と(P1a-2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、(P1a-3)は熱酸発生剤として作用する。

【0066】

【化8】



(P1b)

40

(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のア

50

ルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

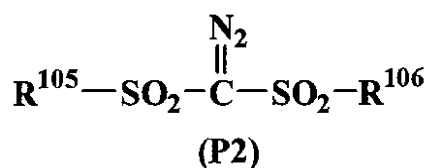
【0067】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)、(P1a-2)及び(P1a-3)で説明したものと同様のものを挙げるができる。

10

【0068】

【化9】



20

(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0069】

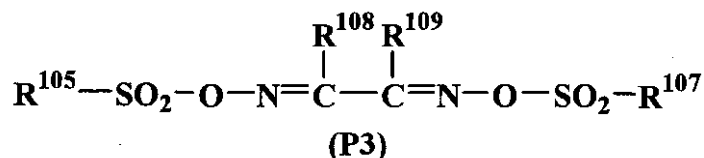
R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

30

40

【0070】

【化10】



(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{105} は P 2 式のものと同様である。)

10

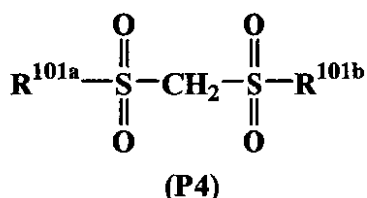
【0071】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】

20

【化11】

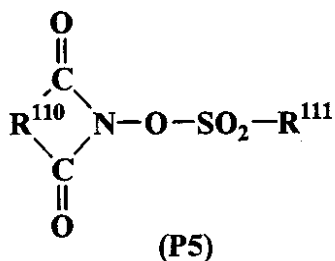


(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は前記と同様である。)

【0073】

30

【化12】



40

(式中、 R^{110} は炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基又は炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数 3 ~ 5 のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

50

【0074】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

10

【0075】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

20

【0076】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフ

30

40

50

ルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げることができる。

【0077】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げることができる。

10

【0078】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。

20

30

【0079】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げることができる。

40

【0080】

-ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の-ケトスルホン誘導体を挙げることができる。

ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン

50

誘導体等のジスルホン誘導体を挙げる事ができる。

【0081】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p - トルエンスルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、p - トルエンスルホン酸 2 , 4 - ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げる事ができる。

【0082】

スルホン酸エステル誘導体としては、1 , 2 , 3 - トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体を挙げる事ができる。

10

【0083】

N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - オクタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - クロロエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ナフタレンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - ナフタレンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシフタルイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド p - トルエンスルホン酸エステル等の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

20

30

特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2 - ノルボニル) メチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1 , 2 ' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、

40

ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - プチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピ

50

ルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブチルスルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、

ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

10

【0084】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0085】

酸発生剤の添加量は、ベースポリマー100部に対して好ましくは0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと酸発生量が少なく、架橋反応が不十分な場合があり、50部を超えると上層レジスト膜へ酸が移動することによるミキシング現象が起こる場合がある。

【0086】

更に、本発明のレジスト下層膜材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。

20

塩基性化合物としては、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす化合物が適している。

【0087】

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

30

【0088】

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

40

50

【0089】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0090】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0091】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシ

エチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル) フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。

【 0 0 9 2 】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

10

【 0 0 9 3 】

塩基性化合物の配合量は、全ベースポリマー 1 0 0 部に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 部、特に 0 . 0 1 ~ 1 部が好適である。配合量が 0 . 0 0 1 部より少ないと配合効果が少なく、2 部を超えると熱で発生した酸を全てトラップして架橋しなくなる場合がある。

【 0 0 9 4 】

本発明のレジスト下層膜材料において使用可能な有機溶剤としては、前記の一般式 (1) で示される重合体、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列挙すると、シクロヘキサノン、メチル - 2 - アミルケトン等のケトン類 ; 3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類 ; プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類 ; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 t e r t - ブチル、プロピオン酸 t e r t - ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ t e r t - ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を混合使用できるが、これらに限定されるものではない。

20

本発明のレジスト下層膜材料においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや 1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

30

【 0 0 9 5 】

有機溶剤の配合量は、全ベースポリマー 1 0 0 部に対して 2 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 部が好ましく、特に 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 部とすることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

さらに、本発明の方法は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に少なくとも 1 層のフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法である。

40

【 0 0 9 7 】

以下、図 4 を参照して、本発明のパターン形成方法について説明する。

先ず、レジスト下層膜 1 2 は、通常フォトレジスト膜の形成法と同様にスピンコート法などで基板 1 1 上に形成することが可能である。スピンコート法などでレジスト下層膜 1 2 を形成した後、有機溶剤を蒸発させ、レジスト上層膜 1 3 とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにバークをすることが望ましい。バーク温度は 8 0 ~ 3 0 0

50

の範囲内で、10～300秒の範囲内が好ましく用いられる。なお、このレジスト下層膜12の厚さは適宜選定されるが、100～20,000nm、特に150～15,000nmとすることが好ましい。レジスト下層膜12を形成した後、その上にレジスト上層膜13を形成する(図4(a)参照)。

【0098】

この場合、このレジスト上層膜13を形成するためのフォトレジスト組成物としては公知のものを使用することができる。酸素ガスエッチング耐性等の点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、更に有機溶剤、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型等のフォトレジスト組成物が使用される。

【0099】

なお、レジスト上層膜13として珪素原子を含有したものをを用いるのが好ましく、この珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト組成物に用いられる公知のポリマーを使用することができる。

【0100】

上記フォトレジスト組成物によりレジスト上層膜13を形成する場合、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法などが好ましく用いられる。レジスト上層膜13をスピコート法などで形成後、プリベークを行うが、80～180で、10～300秒の範囲で行うのが好ましい。

その後、常法に従い、多層レジスト膜のパターン回路領域の露光を行い、ポストエクスポジューベーク(PEB)、現像を行い、レジストパターンを得る(図4(b)参照)。なお、レジスト上層膜13の厚さは特に制限されないが、30～500nm、特に50～400nmが好ましい。

現像は、アルカリ水溶液を用いたパドル法、ディップ法などが用いられ、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いたパドル法が好ましく用いられ、室温で10秒～300秒の範囲で行われ、その後純水でリンスし、スピンドライあるいは窒素ブロー等によって乾燥される。

【0101】

次に、レジストパターンが形成されたレジスト上層膜13をマスクにして酸素ガスを主体とするドライエッチングなどで、レジスト下層膜12のエッチングを行う(図4(c)参照)。このエッチングは常法によって行うことができる。酸素ガスを主体とするドライエッチングの場合、酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂ガスを加えることも可能である。特に後者のガスはパターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために用いられる。

【0102】

次の基板11のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO₂、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、ポリシリコン(p-Si)やAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う(図4(d)参照)。本発明のレジスト下層膜は、これら基板のエッチング時のエッチング耐性に優れる特徴がある。この時、レジスト上層膜は必要に応じ、除去した後に基板のエッチングをしても良いし、レジスト上層膜をそのまま残して基板のエッチングを行うこともできる。

【0103】

なお、図4に示すように、基板11は、被加工層11aとベース層11bとで構成されても良い。基板11のベース層11bとしては、特に限定されるものではなく、Si、アモルファスシリコン(-Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層11aと異なる材質のものが用いられても良い。被加工層11aとしては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等および種々の低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が用いられ、通常50～10,000nm、特に100～5,000nm厚さに形成し得る。

【0104】

10

20

30

40

50

【実施例】

以下、合成例、比較合成例、実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

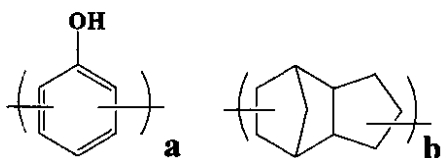
【0105】

(合成例1)

300 mLのフラスコにフェノール94 g (1モル)、トリフルオロメタンスルホン酸0.01 gを加え、50 で攪拌しながらジシクロペンタジエン40 g (0.3モル)を1時間滴下した。同温度で1時間攪拌後、150 にまで昇温、2時間攪拌し、反応を終了させた。未反応物を減圧蒸留で除去し、200 gの1,2-ジクロロエタンに溶解させ、水洗により触媒と金属不純物を除去し、1,2-ジクロロエタンを減圧除去することによって、125 gの下記ポリマー1を得た。

10

【化13】



ポリマー1

20

【0106】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりポリマー1中のフェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 $a : b = 0.68 : 0.32$

分子量 (M_w) 3,400

分散度 (M_w / M_n) = 3.8

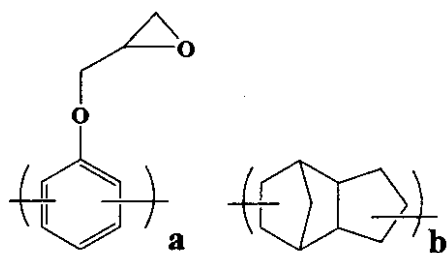
【0107】

(合成例2)

1 Lのフラスコに上記合成例1で得られたポリマー1 (フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂) 125 g、エピクロルヒドリン300 gを入れ溶解させ、80 に加熱し、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム220 gを3時間かけて滴下し、1時間の熟成攪拌の後、下層の食塩水を分離、未反応のエピクロルヒドリンを150 加熱で蒸留除去した後MIBK (メチルイソブチルケトン) を300 g加えて溶解させた後、水洗分離を3回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過、150 加熱によりMIBKを脱溶媒し、140 gの下記ポリマー2を得た。

30

【化14】



ポリマー-2

10

【0108】

GPCにより分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりポリマー-2中のグリシジル置換フェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 $a : b = 0.68 : 0.32$

分子量 (M_w) = 5,200

分散度 (M_w/M_n) = 3.8

20

【0109】

(合成例3)

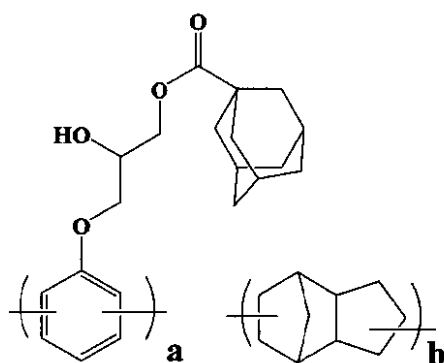
1 Lのフラスコに上記合成例2で得られたポリマー-2 (グリシジルエーテル置換フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂) 140 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル400 mLに溶解させ、1-アダマンタンカルボン酸90 gとベンジルトリメチルアンモニウムクロリド2.8 gを添加し、100 で24時間反応させた。水洗分離を3回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過し、減圧蒸留によりプロピレングリコールモノメチルエーテルを脱溶媒し、190 gのポリマー-3を得た。

【0110】

GPCにより分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、ポリマー-3中のグリシジル基が開環し、1-アダマンタンカルボン酸によるアシル化が行われて下記構造の重合体であることを確認した。

30

【化15】



40

ポリマー-3

モル比 $a : b = 0.68 : 0.32$

分子量 (M_w) = 7,600

50

分散度 (M_w / M_n) = 3 . 8

【 0 1 1 1 】

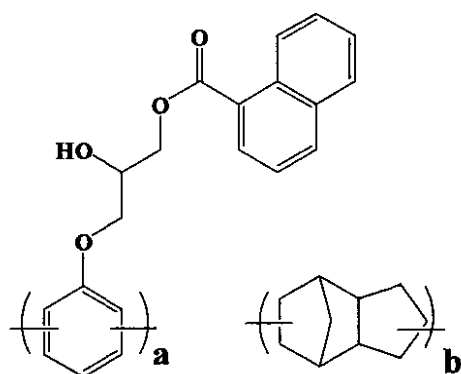
(合成例 4)

1 L のフラスコに上記合成例 2 で得られたポリマー 2 (グリシジルエーテル置換フェノール - ジシクロペンタジエン樹脂) 1 4 0 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 0 0 m L に溶解させ、1 - ナフタレンカルボン酸 8 6 g とベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 2 . 8 g を添加し、1 0 0 で 2 4 時間反応させた。水洗分離を 3 回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過し、減圧蒸留によりプロピレングリコールモノメチルエーテルを脱溶媒し、1 8 2 g のポリマー 4 を得た。

【 0 1 1 2 】

G P C により分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求め、 ^1H - N M R 分析により、ポリマー 4 中のグリシジル基が開環し、1 - ナフタレンカルボン酸によるアシル化が行われて下記構造の重合体であることを確認した。

【 化 1 6 】



ポリマー 4

モル比 $a : b = 0 . 6 8 : 0 . 3 2$

分子量 (M_w) = 7 , 3 0 0

分散度 (M_w / M_n) = 3 . 5

【 0 1 1 3 】

(合成例 5)

1 L のフラスコに上記合成例 2 で得られたポリマー 2 (グリシジルエーテル置換フェノール - ジシクロペンタジエン樹脂) 1 4 0 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 0 0 m L に溶解させ、1 2 - ケトコラン酸 1 8 7 g とベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 2 . 8 g を添加し、1 0 0 で 2 4 時間反応させた。水洗分離を 3 回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過し、減圧蒸留によりプロピレングリコールモノメチルエーテルを脱溶媒し、2 9 0 g のポリマー 5 を得た。

【 0 1 1 4 】

G P C により分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求め、 ^1H - N M R 分析により、ポリマー 5 中のグリシジル基が開環し、1 2 - ケトコラン酸によるアシル化が行われて下記構造の重合体であることを確認した。

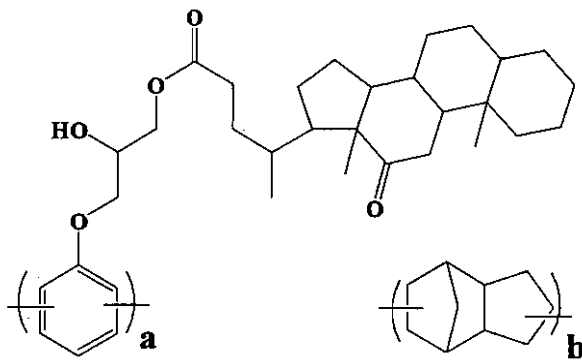
【 化 1 7 】

10

20

30

40



ポリマー5

10

モル比 $a : b = 0.68 : 0.32$

分子量 (Mw) = 9,800

分散度 (Mw / Mn) = 3.2

【0115】

(比較合成例1)

m-クレゾールノボラック樹脂を合成し、比較ポリマー1として用いた。

この重合体の分析結果を以下に示す。

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw / Mn) = 4.8

【0116】

(比較合成例2)

p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸ヒドロキシエチルからなる重合体を合成し、比較ポリマー2として用いた。

モル比 p-ヒドロキシスチレン : アクリル酸ヒドロキシエチル = 0.3 : 0.7

分子量 (Mw) = 33,000

分散度 (Mw / Mn) = 1.9

【0117】

(実施例、比較例)

[レジスト下層膜材料の調整]

上記の合成例1~5及び比較合成例1,2の重合体、AG1,2で示される酸発生剤、CR1,2で示される架橋剤を、FC-430(住友スリーエム社製)0.1重量%を含む有機溶剤中に表1に示す割合で溶解させ、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜材料(実施例1~8、比較例1,2)の溶液をそれぞれ調製した。

表1中の各組成は次の通りである。

【0118】

ポリマー1~ポリマー5 : 合成例1~合成例5より、

比較ポリマー1, 比較ポリマー2 : 比較合成例1, 比較合成例2より、

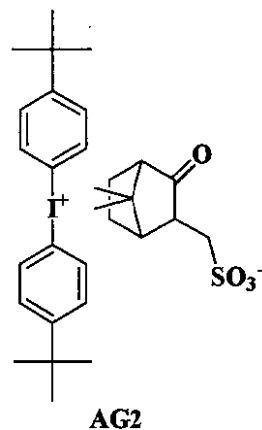
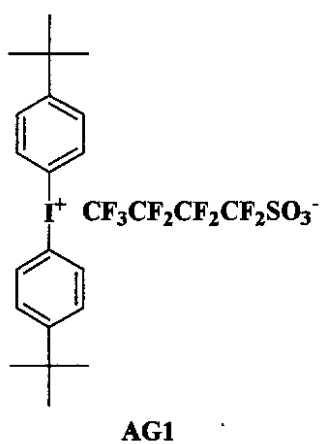
酸発生剤 : AG1, AG2(下記構造式参照)

【化18】

20

30

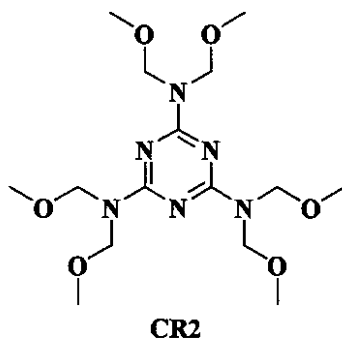
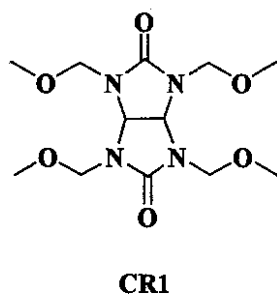
40



10

架橋剤： CR 1、CR 2（下記構造式参照）

【化 1 9】



20

有機溶剤： PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

【0119】

このようにして調製したレジスト下層膜材料（実施例 1～8、比較例 1, 2）の溶液をシリコン基板上に塗布して、200 で 60 秒間バークして膜厚 400 nm のレジスト下層膜を形成した。

レジスト下層膜の形成後、J. A. ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター（VASE）で波長 193 nm におけるレジスト下層膜の屈折率 n、消光係数 k を求め、その結果を表 1 に示した。

【0120】

【表 1】

30

40

	重合体 (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	有機溶剤 (重量部)	波長193nmにおける 屈折率	
					n値	k値
実施例1	ポリマー1 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.52	0.38
実施例2	ポリマー2 (28.0)	—	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.58	0.32
実施例3	ポリマー3 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.62	0.22
実施例4	ポリマー4 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.55	0.28
実施例5	ポリマー5 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.67	0.17
実施例6	ポリマー1 (18.0) 比較ポリマー2 (10.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.69	0.22
実施例7	ポリマー3 (28.0)	CR2 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.63	0.21
実施例8	ポリマー3 (28.0)	CR1 (10)	AG2 (5)	PGMEA (100)	1.62	0.19
比較例1	比較ポリマー1 (25.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.32	0.62
比較例2	比較ポリマー2 (22.0)	CR1 (10)	AG1 (5)	PGMEA (100)	1.70	0.25

10

20

【0121】

表1に示されるように、実施例1～8では、レジスト下層膜の屈折率のn値が1.5～1.9、k値が0.15～0.4の範囲であり、特に200nm以上の膜厚で十分な反射防止効果を発揮できるだけの最適な屈折率(n)と消光係数(k)を有することが判る。

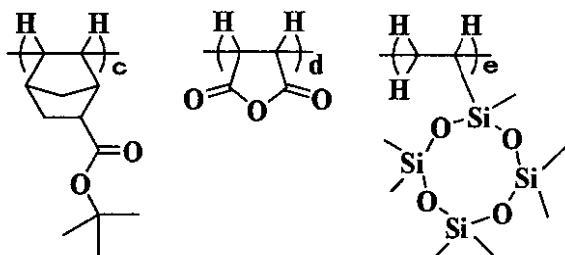
30

【0122】

[レジスト上層膜材料の調製]

レジスト上層膜のベース樹脂として下記重合体(ArF珪素含有ポリマー1, 2)を準備した。

【化20】



40

ArF珪素含有ポリマー1

ArF珪素含有ポリマー1は、上に示される繰り返し単位c、d、eからなる重合体である。この重合体の共重合組成比及び重量平均分子量(Mw)を以下に示す。

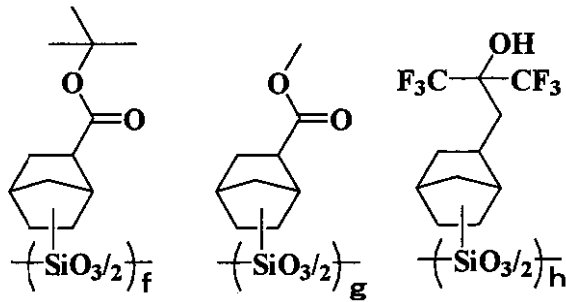
共重合組成比 c : d : e = 0.4 : 0.5 : 0.1

重量平均分子量(Mw) = 8,800

50

【 0 1 2 3 】

【 化 2 1 】



10

ArF珪素含有ポリマー2

ArF珪素含有ポリマー2は、上に示される繰り返し単位 f、g、h からなる重合体である。この重合体の共重合組成比及び重量平均分子量 (Mw) を以下に示す。

共重合組成比 $f : g : h = 0.3 : 0.5 : 0.2$

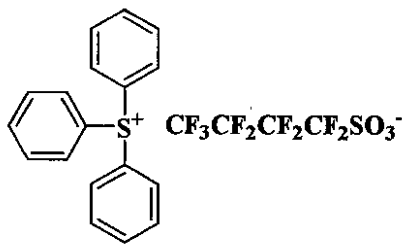
重量平均分子量 (Mw) = 3,500

【 0 1 2 4 】

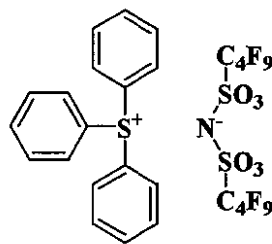
上記準備した重合体 (ArF珪素含有ポリマー1, 2)、酸発生剤 PAG1, 2、塩基添加剤 AACN、有機溶剤からなるレジスト上層膜材料1, 2の溶液をそれぞれ調製した。表2中の各組成は次の通りである。

酸発生剤: PAG1、PAG2 (下記構造式参照)

【 化 2 2 】



PAG1

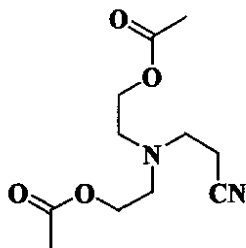


PAG2

30

塩基添加剤: AACN (下記構造式参照)

【 化 2 3 】



AACN

40

有機溶剤: PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

50

【 0 1 2 5 】

【 表 2 】

	重合体 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基添加剤 (重量部)	有機溶剤 (重量部)
レジスト 上層膜材料1	ArF珪素含有 ポリマー1 (100)	PAG1 (2.2)	AACN (0.3)	PGMEA (1,200)
レジスト 上層膜材料2	ArF珪素含有 ポリマー2 (100)	PAG2 (3.2)	AACN (0.5)	PGMEA (800)

10

【 0 1 2 6 】

[パターン形状の観察、エッチング耐性試験]

(1) パターン形状の観察

1 レジストパターン形状の観察

上記調製したレジスト下層膜材料（実施例 1 ~ 8、比較例 1, 2）の溶液を膜厚 300 nm の SiO_2 を有する基板上に塗布して、200 で 60 秒間ベークして膜厚 400 nm のレジスト下層膜を形成した。

【 0 1 2 7 】

次に、上記調製したレジスト上層膜材料 1, 2 の溶液を、表 3 に示される組合せで、レジスト下層膜上に塗布して、110 で 60 秒間ベークし、膜厚 200 nm の珪素含有レジスト上層膜を形成した。

20

【 0 1 2 8 】

次いで、ArF露光装置（ニコン社製；S305B、NA0.68、0.85、2/3 輪体照明、Crマスク）で露光し、110 で 90 秒間ベーク（PEB）し、2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で現像し、0.10 μm L/S（ラインアンドスペース）のポジ型のレジストパターンを得た。この得られたレジストパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察した結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 2 9 】

その結果、実施例 1 ~ 8、比較例 2 のレジスト下層膜材料を用いた場合には、レジスト下層膜付近で裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。しかし、比較例 1 のレジスト下層膜材料を用いた場合、パターン倒れとなった。

【 0 1 3 0 】

2 酸素ガスを主体とするドライエッチング後のレジスト下層膜の断面形状の観察

次に、上記レジストパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いてレジストパターンを形成後、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、酸素ガスを主体とするドライエッチングでレジスト下層膜をエッチングした。

40

酸素ガスを主体とするドライエッチングのエッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 450 mTorr
RF パワー 600 W
Ar ガス流量 40 sccm
O₂ ガス流量 60 sccm
ギャップ 9 mm
時間 20 sec

【 0 1 3 1 】

エッチングしたレジスト下層膜の断面形状を、日立製作所製電子顕微鏡（SEM；S-4700）にて観察した結果を表 3 に示す。その結果、実施例 1 ~ 8、比較例 2 のレジスト

50

下層膜材料を用いた場合には、レジスト下層膜の断面形状は垂直形状であることが確認された。

【0132】

3 $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ 系ガスでのエッチング後のレジスト下層膜の断面形状の観察次に、上記酸素ガスを主体とするドライエッチング後のレジスト下層膜の断面形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いてレジスト下層膜をエッチング後、 $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ 系ガスでのエッチングを行い、 SiO_2 基板にパターンを形成した。

$\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ 系ガスでのエッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力 40.0 Pa

RFパワー 1,300 W

ギャップ 9 mm

CHF_3 ガス流量 30 ml/min

CF_4 ガス流量 30 ml/min

Arガス流量 100 ml/min

時間 60 sec

【0133】

パターンの形成後、レジスト下層膜の断面形状を日立製作所製電子顕微鏡 (SEM; S-4700) にて観察して形状を比較し、その結果を表3にまとめた。その結果、実施例1~8のレジスト下層膜材料を用いた場合には、レジスト下層膜の断面形状が垂直形状であり良好であることが確認された。しかし、比較例2のレジスト下層膜材料を用いた場合には、テーパ形状となり、また膜減りが観察された。

【0134】

【表3】

レジスト下層膜材料	レジスト上層膜材料	現像後レジストパターン形状	酸素ガスエッチング後レジスト下層膜断面形状	$\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ ガスエッチング後レジスト下層膜断面形状
実施例1	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例3	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5	レジスト上層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例6	レジスト上層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例7	レジスト上層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例8	レジスト上層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1	レジスト上層膜材料1	パターン倒れ	—	—
比較例2	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	テーパ形状と膜減り

【0135】

表3に示されているように、実施例1~8では、現像後のレジストパターン形状、および酸素ガスを主体とするドライエッチング後、ならびに基板加工のための $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ 系ガスでのエッチング後のレジスト下層膜の断面形状が良好であり、アスペクト比の高い

パターンが形成可能であることが判った。

【0136】

(2) ドライエッチング耐性評価

ドライエッチング耐性の試験では、上記のように調製したレジスト下層膜材料(実施例1~8、比較例1,2)の溶液を膜厚300nmのSiO₂を有するSi基板上に塗布して、200℃で60秒間バークして300nmのレジスト下層膜を形成した。これを以下のような2系統の条件で評価した。

【0137】

1 CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジスト下層膜の膜厚差を測定した。

エッチング条件は上記と同様である。

この結果を表4に示した。

【0138】

【表4】

レジスト下層膜材料	CHF ₃ /CF ₄ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	90
実施例2	100
実施例3	95
実施例4	92
実施例5	88
実施例6	115
実施例7	93
実施例8	98
比較例1	98
比較例2	144

20

30

【0139】

2 Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のレジスト下層膜の膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力 40.0Pa

RFパワー 300W

ギャップ 9mm

Cl₂ガス流量 30ml/min

BCl₃ガス流量 30ml/min

CHF₃ガス流量 100ml/min

O₂ガス流量 2ml/min

時間 60sec

この結果を表5に示した。

40

50

【0140】

【表5】

レジスト下層膜材料.	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	113
実施例2	122
実施例3	124
実施例4	125
実施例5	118
実施例6	133
実施例7	127
実施例8	129
比較例1	125
比較例2	166

10

20

【0141】

表4、5に示すように、実施例1～8では、CHF₃/CF₄系ガスエッチングおよびCl₂/BCl₃系ガスエッチングの速度は比較例1のノボラック樹脂と同程度か、それ以下であり、比較例2のヒドロキシスチレン/アクリル酸ヒドロキシエチル共重合に比べるとエッチング速度が低い。したがって、実施例1～8のレジスト下層膜は、十分に高いエッチング耐性を有することが判る。

【0142】

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

30

【0143】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、例えばレジスト上層膜が珪素を含有するものといった多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわちポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値(屈折率)、k値(消光係数)を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図2】レジスト下層膜の消光係数kを0.3で固定し、屈折率nを1.0～2.0の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである(露光波長を193nm、レジスト上層膜のn値は1.74、k値は0.02としている。)

【図3】レジスト下層膜の屈折率nを1.5で固定し、消光係数kを0～0.8の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである(露光波長を193nm、レジスト上層膜のn値は1.74、k値は0.02としている。)

【図4】本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図である。

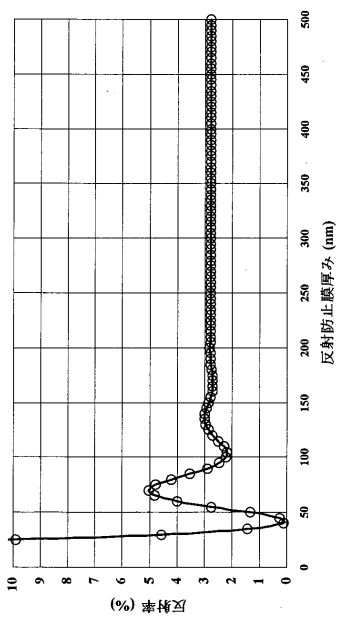
50

- (a) パターン形成前、
- (b) レジスト上層膜にレジストパターン形成、
- (c) レジスト下層膜にパターン転写、
- (d) 基板にパターン形成。

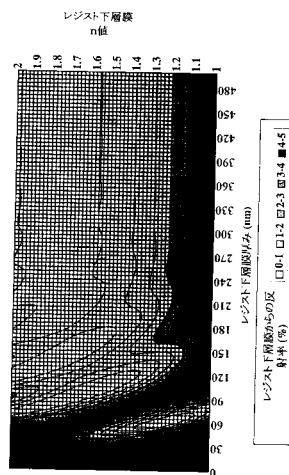
【符号の説明】

- 1 1 ... 基板、 1 1 a ... 被加工層、 1 1 b ... ベース層、
- 1 2 ... レジスト下層膜、 1 3 ... レジスト上層膜。

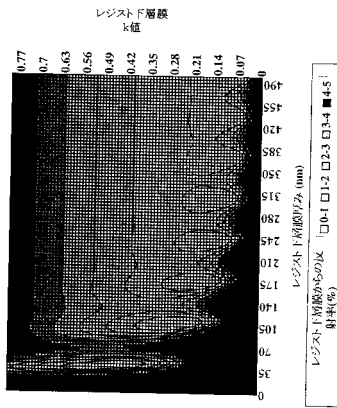
【図 1】



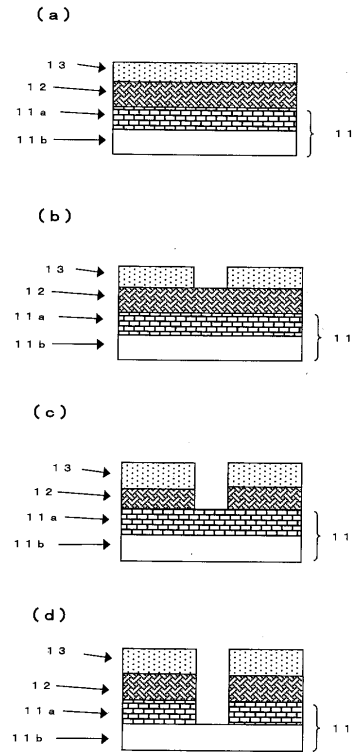
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BG00 DA34 DA40 FA03
FA17 FA41
2H096 AA25 BA09 CA05 CA06 EA04 GA08 HA23 JA04 KA06 KA19
5F046 NA01 NA17