

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5000250号
(P5000250)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.	F 1
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 5 1 1
G03F 7/26 (2006.01)	G03F 7/26 5 1 1
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 5 1 1
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 6 0 1

請求項の数 3 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2006-267849 (P2006-267849)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成18年9月29日 (2006. 9. 29)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-89711 (P2008-89711A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成20年4月17日 (2008. 4. 17)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成21年7月2日 (2009. 7. 2)		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】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学増幅型レジスト組成物を用いてパターンを形成するパターン形成方法であって、
 支持体上に、下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程と、前記下層膜上にシリコン系ハードマスク形成材料を用いてハードマスクを形成する工程と、前記ハードマスク上に化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布して第一のレジスト膜を形成する工程と、前記第一のレジスト膜を、第一のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンをマスクとして、ハードマスクをエッチングして第一のパターンを形成する工程と、

前記第一のパターン上に化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物を塗布して第二のレジスト膜を形成する工程と、前記第二のレジスト膜を、第二のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第二のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のパターン及び前記第二のレジストパターンをマスクとして、下層膜をエッチングして第二のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

前記化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物は、
 酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂成分 (A) および露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有するレジスト組成物であって、

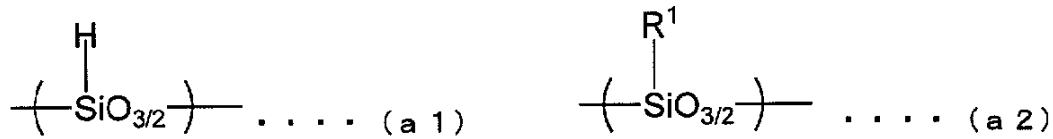
前記樹脂成分 (A) が、下記一般式 (a 1) で表される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 2) で表される構成単位 (a 2) とを有する樹脂 (A 1) を

10

20

含有する請求項 1 に記載のパターン形成方法。

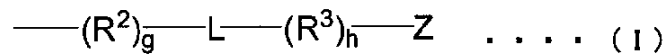
【化 1】



10

[式 (a 2) 中、R¹ は下記一般式 (I) で表される酸分解性基である。]

【化 2】



20

[式 (I) 中、R² ~ R³ はそれぞれ独立に連結基であり；L は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状または分岐鎖状フルオロアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換の環状アルキレン基、および置換または無置換のアルカリーレン基からなる群から選択される基であり；Z は酸解離性基であり；g は 0 または 1 であり；h は 0 または 1 である。]

【請求項 3】

前記第二のマスクパターンとして前記第一のマスクパターンを用い、第一のレジスト膜の選択的露光時とは異なる位置に該第一のマスクパターンを設けて、第二のレジスト膜を選択的に露光する請求項 1 または 2 に記載のパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅型レジスト組成物を用いて、ダブルパターニング法によりパターンを形成するパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基板の上に微細なパターンを形成し、これをマスクとしてエッチングを行うことによって該パターンの下層を加工する技術（パターン形成技術）は、半導体産業の IC 作成等に広く採用され、大きな注目を浴びている。

40

微細パターンは、通常、有機材料からなり、例えばリソグラフィー法やナノインプリント法等の技術によって形成される。たとえばリソグラフィー法においては、基板等の支持体の上に、樹脂等の基材成分を含むレジスト組成物からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト組成物をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト組成物をネガ型という。

そして、上記レジストパターンをマスクとして、基板をエッチングにより加工する工程を経て半導体素子等が製造される。

50

【0003】

近年、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの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エキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されており、たとえばArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィにより、45nmレベルの解像性でのパターン形成が可能となっている。また、解像性の更なる向上のために、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

レジスト組成物には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性が求められる。このような要求を満たすレジスト組成物として、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている（たとえば特許文献1参照）。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、通常、基材成分として、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂を含有しており、レジストパターン形成時に、露光によって酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ可溶性となる。

【0004】

最近、新しく提案されているリソグラフィ技術の1つとして、パターンニングを2回以上行ってパターンを形成するダブルパターンニング法がある（たとえば非特許文献2～3参照）。このダブルパターンニング法によれば、1回のパターンニングで形成されるパターンよりも微細なパターンが形成できるとされている。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイイ（Proceedings of SPIE）第5256巻、第985～994頁（2003年）。

【非特許文献2】プロシーディングスオブエスピーアイイ（Proceedings of SPIE）第6153巻、第61531K1～7頁（2006年）。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、非特許文献1～2で提案されている方法をはじめ従来のダブルパターンニング法で実際に基板上に形成できるパターンは、パターン倒れや垂直性が高くない形状のものが混在するなどし、高精細かつ高アスペクト比のパターン形成には、まだ課題の残るものであった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、支持体上に高精細かつ高アスペクト比のパターンを形成できるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明は、化学増幅型レジスト組成物を用いてパターンを形成するパターン形成方法であって、支持体上に、下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程と、前記下層膜上にシリコン系ハードマスク形成材料を用いてハードマスクを形成する工程と、前記ハードマスク上に化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布して第一のレジスト膜を形成する工程と、前記第一のレジスト膜を、第一のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンをマスクとして、ハードマスクをエッチングして第一のパターンを形成する工程と、前記第一のパターン上に化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物を塗布して第二のレジスト膜を形成する工程と、前記第二のレジスト膜を、第二のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第二のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のパターン及び前記第二のレジストパターンをマスクとして、下層膜をエッチングして第二のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、支持体上に高精細かつ高アスペクト比のパターンを形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、まず本発明において用いる材料について説明する。

《化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物》

本発明において、化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物は、特に限定されるものではないが、通常、酸の作用によりアルカリ溶解性が增大する成分および露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有するものが用いられる。そして、後述する下層膜のパターン形成に汎用される酸素プラズマエッチングに対して耐性を有するものが好ましい。

10

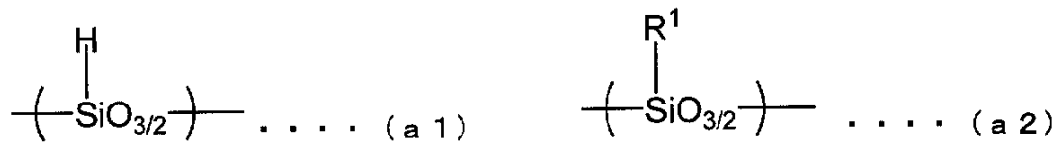
【0009】

なかでも好ましいものとして、酸の作用によりアルカリ溶解性が增大する樹脂成分（A）（以下、（A）成分という。）および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。）を含有するレジスト組成物であって、前記樹脂成分（A）が、下記一般式（a1）で表される構成単位（a1）と、下記一般式（a2）で表される構成単位（a2）とを有する樹脂（A1）を含有するレジスト組成物が挙げられる。

【0010】

【化1】

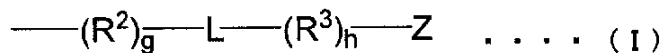
20



【0011】

【化2】

30



【0012】

かかるレジスト組成物は、露光前はアルカリ不溶性であり、露光により（B）成分から酸が発生すると、該酸が（A）成分に作用してそのアルカリ溶解性を増大させる。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないため、アルカリ現像を行うことにより、レジストパターンを形成することができる。

40

【0013】

<（A）成分> [樹脂（A1）]

構成単位（a1）は、樹脂（A1）の透明性、特に200nm以下の波長の光に対する透明性の向上に寄与し、それによってレジスト組成物の感度、解像性等を向上させる。

樹脂（A1）中、構成単位（a1）の割合は、樹脂（A1）を構成する全構成単位の合計に対し、20～90モル%が好ましく、30～80モル%がより好ましく、40～60モル%がさらに好ましい。構成単位（a1）の割合が20モル%以上であると、200nm以下の波長の光に対する透明性が向上する。また、90モル%以下であると、構成単位（a2）等の他の構成単位とのバランスが良好である。

50

【0014】

構成単位 (a2) は、上記一般式で表される酸分解性基 R^1 を有する。 R^1 は、露光により (B) 成分から酸が発生すると、当該基中の Z とそれに結合した原子との間の結合が切断され、Z と、それ以外の部分とに分解する。

式 (I) 中、 $R^2 \sim R^3$ はそれぞれ独立に連結基である。該連結基としては、特に限定されない。好ましくは炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基、エチレン基である。

【0015】

L の炭素数 1～10 の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基としては、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基がより好ましい。

10

L の炭素数 2～20 の直鎖状または分岐鎖状フルオロアルキレン基は、炭素数 2～20 の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基である。

L のアリーレン基は、無置換のアリーレン基であってもよく、当該無置換のアリーレン基の環を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が置換基で置換された置換アリーレン基であってもよい。無置換のアリーレン基としては、たとえばベンゼン、ナフタレン、アントラセン等から 2 個の水素原子を除いた基が挙げられる。置換アリーレン基における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基等が挙げられる。

L の環状アルキレン基は、無置換の環状アルキレン基であってもよく、当該環状アルキレン基の環を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が置換基で置換された置換アルキレン基であってもよい。無置換の環状アルキレン基としては、炭素数 4～12 の環状アルキレン基が好ましく、たとえばシクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。置換環状アルキレン基における置換基としては、上記置換アリーレン基における置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

20

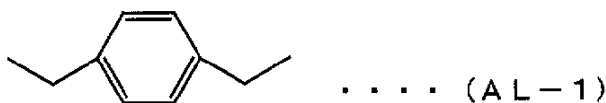
L のアルカリーレン基は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族環に、2 個のアルキレン基が結合してなる基であり、該アルキレン基としては、上記 $R^2 \sim R^3$ のアルキレン基として挙げたものと同様のものが挙げられ、2 個のアルキレン基はそれぞれ同じであっても異なってもよい。無置換のアルカリーレン基としては、たとえば下記式 (AL-1) で表される基が挙げられる。置換のアルカリーレン基は、当該無置換のアルカリーレン基の芳香族環を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が置換基で置換された基が挙げられ、該置換基としては、上記置換アリーレン基における置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

【0016】

【化 3】

40



【0017】

L としては、メチレン基、エチレン基、環状アルキレン基、アルカリーレン基が好ましく、無置換の環状アルキレン基がより好ましく、ノルボルナンから 2 個の水素原子を除いた基 (ノルボルネン基) が特に好ましい。

【0018】

50

Zは酸解離性基である。

ここで、本発明において、「酸解離性基」とは、露光により(B)成分から発生した酸の作用により解離する基を意味する。

かかる酸解離性基を有する構成単位(a2)を含有する樹脂(A1)と(B)成分とを含有するレジスト組成物においては、露光により(B)成分から発生した酸がZを解離させ、その結果、樹脂(A1)のアルカリ可溶性が増大する。

Zの酸解離性基としては、(B)成分から発生した酸の作用により樹脂(A1)のポリマー主鎖から解離し得る基であれば特に制限はなく、たとえば従来、ポジ型レジスト組成物の基材成分の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。

ここで、「酸解離性溶解抑制基」とは、解離前は当該化合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、解離後は当該化合物全体をアルカリ可溶性へ変化させる酸解離性基である。

酸解離性基の具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば一般式 $-COOR^7$ で表される基、一般式 $-OCCOOR^8$ で表される基、一般式 $-OR^9$ で表される基等が挙げられる。

上記式中、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ、 $-COOR^7$ で表される基、 $-OCCOOR^8$ で表される基、 $-OR^9$ で表される基に酸解離性を付与する作用を有する有機基である。ここで、有機基とは、少なくとも炭素原子とそれ以外の1種以上の原子とを有する基を意味する。

【0019】

R^7 としては、たとえば、鎖状の第3級アルキル基；環上に第3級炭素原子を含む脂肪族環式基；2-トリアルキルエチル基等が挙げられる。

鎖状の第3級アルキル基としては、炭素数4~10が好ましく、4~8がより好ましい。鎖状第3級アルキル基として、より具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基等が挙げられる。

本発明において、「脂肪族環式基」とは、芳香族性を持たない単環式基または多環式基を示す。環上に第3級炭素原子を含む脂肪族環式基としては、炭素数4~14が好ましく、5~10がより好ましい。該脂肪族環式基として、より具体的には、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-イソボルニル基、2-ブチル-2-アダマンチル基、2-プロピル-2-イソボルニル基、2-メチル-2-テトラシクロデセニル基、2-メチル-2-ジヒドロジシクロペンタジエニル-シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基等が挙げられる。

2-トリアルキルエチル基としては、2-トリメチルシリルエチル基、2-トリエチルシリルエチル基等が挙げられる。

【0020】

R^8 としては、上記 R^7 と同様のものが挙げられる。

R^9 としては、テトラヒドロピラニル基、1-アダマントキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシメチル基、トリアルキルシリル基等が挙げられ、前記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基等が挙げられる。

【0021】

Zとしては、上記のなかでも、一般式 $-COOR^7$ で表される基が好ましく、 R^7 が鎖状の第3級アルキル基である基がより好ましく、 R^7 がtert-ブチル基である基、すなわちtert-ブトキシカルボニル基が最も好ましい。

【0022】

gは0であってもよく、1であってもよく、0であることが好ましい。

hは0であってもよく、1であってもよく、0であることが好ましい。

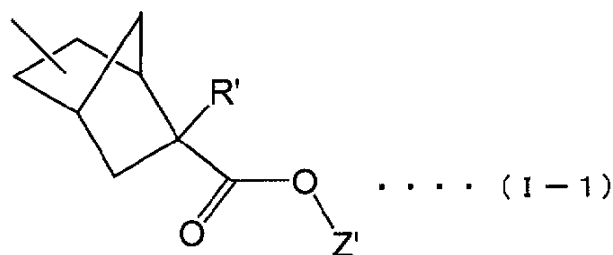
【0023】

本発明において、 R^1 は、特に、下記一般式(I-1)で表される基であることが好ま

しい。

【0024】

【化4】



10

〔式中、R' は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Z' は鎖状の第3級アルキル基である。〕

【0025】

構成単位(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

樹脂(A1)中、構成単位(a2)の割合は、樹脂(A1)を構成する全構成単位の合計に対し、10～80モル%が好ましく、20～60モル%がより好ましく、30～50モル%がさらに好ましい。構成単位(a2)の割合が10モル%以上であると、レジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限以下であると、他の構成単位とのバ

20

【0026】

また、本発明においては、樹脂(A1)中、構成単位(a1)および(a2)の合計の割合が、樹脂(A1)を構成する全構成単位の合計に対し、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上がより好ましく、100モル%であってもよい。

【0027】

樹脂(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)および(a2)以外の他の構成単位を含有してもよい。

構成単位(a1)および(a2)以外の他の構成単位としては、たとえば下記式(a3)で表される構成単位(a3)が挙げられる。

30

【0028】

【化5】



40

【0029】

式(a3)中、R¹³は、炭素数1～20のアルキル基、またはアリール基である。

R¹³のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、または炭素数5～12の環状アルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R¹³のアリール基としては、置換基としてアルキル基等を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

50

【0030】

樹脂(A1)の製造は、公知の水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法を用いて行うことができる。一例を挙げると、まず、トリクロロシラン(HSiCl_3)等のトリハロゲン化シランの加水分解縮合を行うことによって、構成単位(a1)を含有する水素シルセスキオキサン樹脂(以下、前駆体樹脂という。)を合成する。このようにして製造される前駆体樹脂中には、構成単位(a1)が含まれる。また、かかる合成方法においては、通常、反応時に、構成単位(a1)のほかに、($\text{Si}(\text{OH})\text{O}_3/2$)、($\text{HSi}(\text{OH})\text{O}_2/2$)、($\text{SiO}_4/2$)等の構成単位も副生するとされている。また、このようにして合成された前駆体樹脂中には、通常、ラダー型、ランダム型、カゴ型等の種々の網目状の構造のポリマーが含まれる。

10

ついで、前駆体樹脂中に含まれる水素原子(たとえば構成単位(a1)の水素原子)の一部を R^1 で置換することにより、前駆体樹脂に R^1 を導入する。これにより、構成単位(a1)の一部が構成単位(a2)となる、構成単位(a1)および構成単位(a2)を含有する樹脂(A1)が得られる。また、このとき、前駆体樹脂中に($\text{Si}(\text{OH})\text{O}_3/2$)、($\text{HSi}(\text{OH})\text{O}_2/2$)等の構成単位が含まれる場合は、それらの構成単位中の水素原子が R^1 で置換された構成単位等も形成される。

R^1 は、たとえば、触媒の存在下、ヒドロシリル化反応により、導入しようとする R^1 に対応する化合物(たとえばビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-tert-ブチルカルボキシレート等)と、前記前駆体樹脂とを反応させることにより導入できる。

また、このとき、導入しようとする R^1 に対応する化合物の使用量、反応条件等を調節することにより、樹脂(A1)中の構成単位(a1)、(a2)等の割合を調節できる。

20

【0031】

樹脂(A1)においては、構成単位(a1):構成単位(a2)=90:10~10~90(モル比)であることが好ましく、80:20~30:70であることがさらに好ましく、70:30~35:65であることが特に好ましく、65:35~40:60であることが最も好ましい。

【0032】

樹脂(A1)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1500~20000、より好ましくは6000~6500とされる。上限以下であると有機溶剤への溶解性が良好であり、下限値以上であると、形成されるレジストパターンの形状が向上する。

30

また、 Mw/Mn は、特に限定されるものではないが、好ましくは1.0~6.0、さらに好ましくは1.0~2.5である。

【0033】

樹脂(A1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分中、樹脂(A1)の割合は、本発明の効果が優れることから、(A)成分の総質量に対し、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。

【0034】

本発明において、(A)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記樹脂(A1)以外の樹脂成分(A2)(以下、(A2)成分という。)を含有してもよい。かかる(A2)成分としては、特に制限はなく、レジストパターン形成時に使用する光源に応じ、一般的に化学増幅型レジスト組成物のベース樹脂として提案されている多数の樹脂の中から任意に選択して用いることができる。

40

【0035】

<(B)成分>

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されている任意のものを使用することができる。

そのような(B)成分としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオ

50

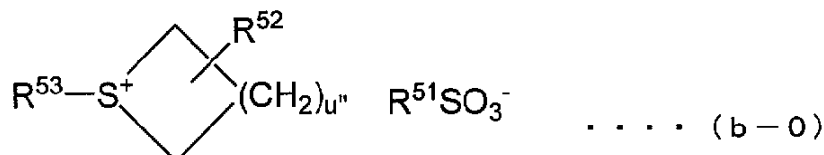
ニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリー
ルスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタ
ン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤
、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0036】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式（b-0）で表される酸発生剤が挙
げられる。

【0037】

【化6】



[式中、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しく
は環状のフッ素化アルキル基を表し； R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖
若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または
直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり； R^{53} は置換基を有していてもよいアリー
ル基であり； u'' は1～3の整数である。]

【0038】

一般式（b-0）において、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、また
は直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好まし
く、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい
。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4～12であることが好ましく、炭素数5～1
0であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～
8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。また、該フッ
化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中全水素原子の個数に対する置換したフッ素原子
の個数の割合）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
。

R^{51} としては、直鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基であることが最も好ま
しい。

【0039】

R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直
鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ
基である。

R^{52} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原
子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R^{52} において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは
1～5、特に1～4、さらには1～3であることが望ましい。

R^{52} において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の一部または全部
がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^{52} における「ア
ルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原
子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、

10

20

30

40

50

水素原子の全個数の50～100%がハロゲン原子で置換されていることが望ましく、全て置換されていることがより好ましい。

R⁵²において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5、特に1～4、さらには1～3であることが望ましい。

R⁵²としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

【0040】

R⁵³は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環（母体環）の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果やArFエキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。

置換基としては、水酸基、低級アルキル基（直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は5以下であり、特にメチル基が好ましい）などを挙げることができる。

R⁵³のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

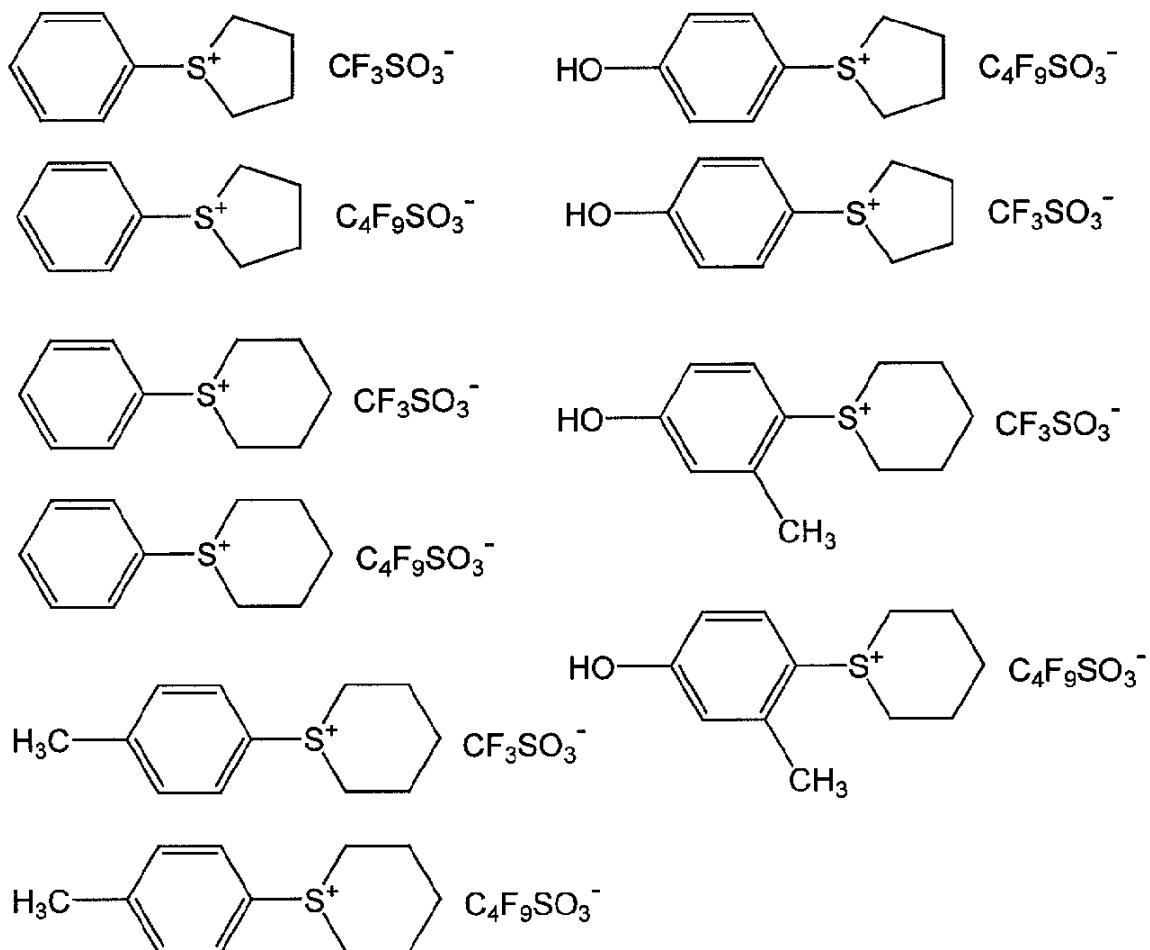
u”は1～3の整数であり、2または3であることが好ましく、特に3であることが望ましい。

【0041】

一般式（b-0）で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げることができる。

【0042】

【化7】

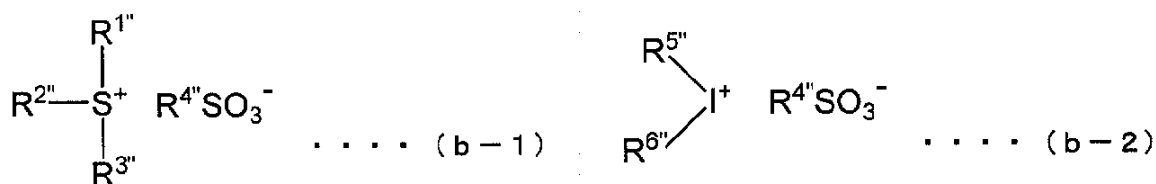


【0043】

また上記以外の他のオニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式 (b-1) または (b-2) で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化8】



10

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し； $\text{R}^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0045】

式 (b-1) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

20

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

30

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

40

【0046】

式 (b-2) 中、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のすべてがアリール基であることが好ましい。

$\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のアリール基としては、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のアルキル基としては、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

50

【0047】

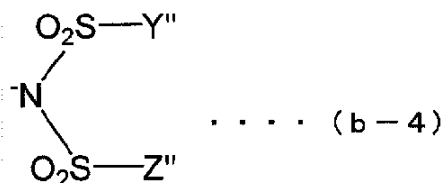
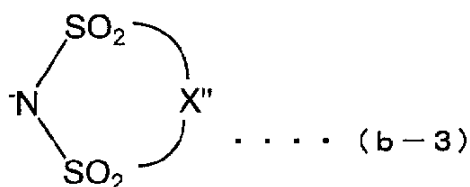
式 (b-1)、(b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル (4-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、(4-メチルフェニル) ジ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、(4-メトキシフェニル) ジ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-tert-ブチル) 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、ジフェニル (1-(4-メトキシ) 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、ジ (1-ナフチル) 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などが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0048】

また、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部を下記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も挙げられる (カチオン部は (b-1) 又は (b-2) と同様)。

【0049】

【化9】



[式中、X'' 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炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z'' 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炭素数1～10のアルキル基を表す。]

【0050】

X'' 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数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y''、Z'' 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数は1～10であり、好ま

10

20

30

40

50

しくは炭素数 1～7、より好ましくは炭素数 1～3 である。

X” のアルキレン基の炭素数または Y”、Z” のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、X” のアルキレン基または Y”、Z” 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きほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。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。

10

【0051】

また、下記一般式 (b-5) で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤（以下、(b-5) 成分ということがある。）も好ましいものとして挙げられる。

近年、レジストパターンの微細化がますます進むにつれ、高解像性ととともに、種々のリソグラフィ特性の向上が求められている。なかでも、パターン形成の際のプロセスマージン等の向上のため、露光量マージン (EL マージン) の向上が求められている。

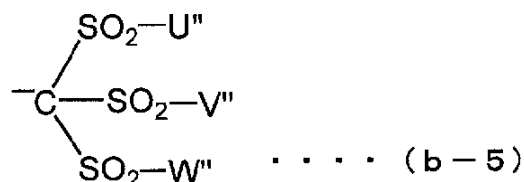
EL マージンは、露光量を変化させて露光した際に、ターゲット寸法に対するずれが所定の範囲内となる寸法でレジストパターンを形成できる露光量の範囲、すなわちマスクに忠実なレジストパターンが得られる露光量の範囲のことであり、EL マージンは大きいほど好ましい。

20

本発明においては、下記一般式 (b-5) で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤を用いることで、レジストパターン形状を悪化させることなく EL マージンを向上させることができる。

【0052】

【化 10】



30

[式 (b-5) 中、U”、V”、W” 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炭素数 1～10 のアルキル基を表す。]

【0053】

式 (b-5) において、U”、V”、W” 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炭素数 1～10 のアルキル基である。該アルキル基は、直鎖状または分岐状であることが好ましい。該アルキル基の炭素数は、好ましくは炭素数 1～7 であり、より好ましくは炭素数 1～3 である。

40

U”、V”、W” のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、U”、V”、W” 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きほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。

該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 100% である。すなわち、U”、V”、W” のアルキル基としては、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ル基が最も好ましい。

【0054】

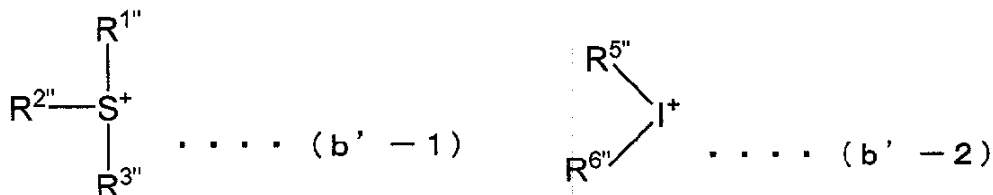
50

(b-5) 成分のカチオン部は、特に限定されず、これまで提案されている酸発生剤のカチオン部と同様のものが挙げられる。

(b-5) 成分のカチオン部としては、特に、上記一般式 (b-1) または (b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のカチオン部、すなわち下記一般式 (b'-1) または (b'-2) で表されるカチオン部が好ましい。

【0055】

【化11】



10

[式 (b'-1) 中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表し、少なくとも1つはアリール基を表す。式 (b'-2) 中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表し、少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0056】

式 (b'-1) 中の $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、式 (b'-2) 中の $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ、上記式 (b-1) 中の $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、式 (b-2) 中の $R^{5''} \sim R^{6''}$ と同様である。

20

式 (b'-1) または (b'-2) で表されるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウムイオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムイオン、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムイオン、モノフェニルジメチルスルホニウムイオン、ジフェニルモノメチルスルホニウムイオン、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムイオン、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムイオン、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムイオン、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムイオン、ジフェニルモノナフチルスルホニウムイオン、ジ(1-ナフチル)モノフェニルスルホニウムイオン等が挙げられる。

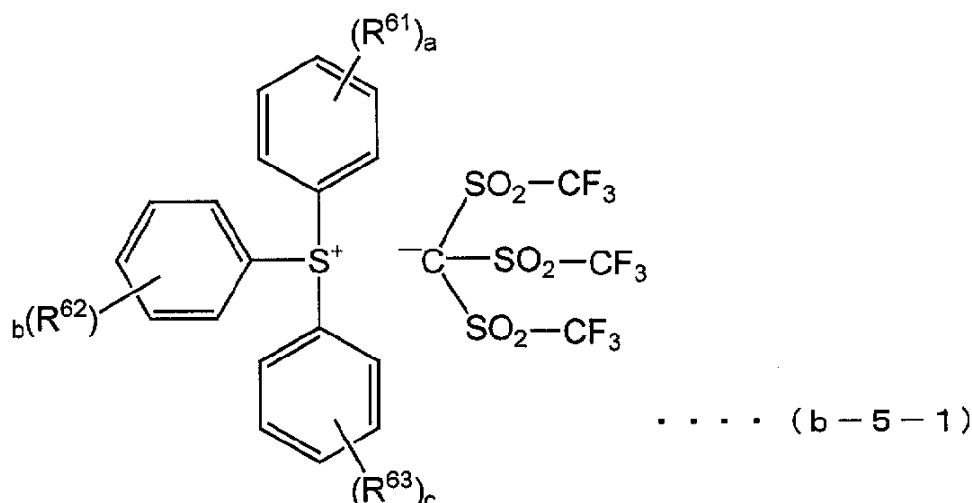
30

【0057】

(b-5) 成分としては、特に、下記一般式 (b-5-1) で表されるオニウム塩が好ましい。

【0058】

【化 1 2】



10

【0059】

式 (b-5-1) 中、 $R^{61} \sim R^{63}$ はそれぞれ独立に、アルキル基であり、該アルキル基としては、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基および／または *tert*-ブチル基が好ましく、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

20

a は 0～2 の整数であり、0 または 1 が好ましく、1 が特に好ましい。

b は 0～2 の整数であり、0 または 1 が好ましく、1 が特に好ましい。

c は 0～2 の整数であり、0 または 1 が好ましく、1 が特に好ましい。

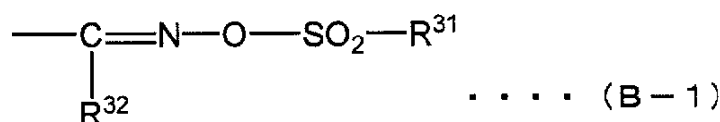
【0060】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表される基を少なくとも 1 つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

30

【0061】

【化 1 3】



(式 (B-1) 中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0062】

40

R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数 1～6 の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数 1～20 が好ましく、炭素数 1～10 がより好ましく、炭素数 1～8 がさらに好ましく、炭素数 1～6 が特に好ましく、炭素数 1～4 が最も好まし

50

い。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数 4～20 が好ましく、炭素数 4～10 がより好ましく、炭素数 6～10 が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0063】

R^{32} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

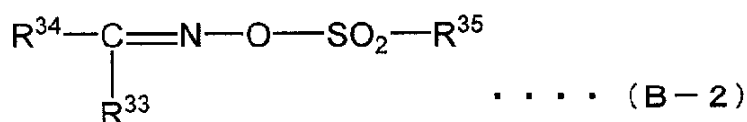
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0064】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（B-2）または（B-3）で表される化合物が挙げられる。

【0065】

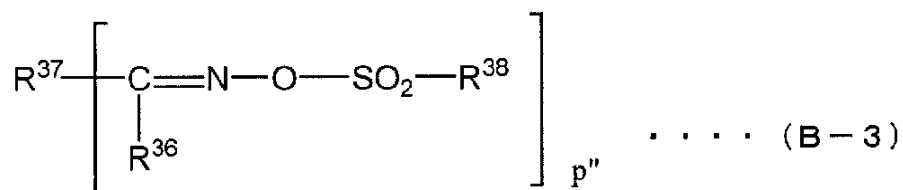
【化14】



〔式（B-2）中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。〕

【0066】

【化15】



〔式（B-3）中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は 2 または 3 個の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は 2 または 3 である。〕

【0067】

前記一般式（B-2）において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が 1～10 であることが好ましく、炭素数 1～8 がより好ましく

、炭素数 1～6 が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が 50 % 以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは 70 % 以上、さらに好ましくは 90 % 以上フッ素化されていることが好ましい。

【0068】

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル (biphenyl) 基、フルオレニル (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントラセル (anthracyl) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を 1 つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

10

R^{34} のアリール基は、炭素数 1～10 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が 1～8 であることが好ましく、炭素数 1～4 がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

【0069】

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が 1～10 であることが好ましく、炭素数 1～8 がより好ましく、炭素数 1～6 が最も好ましい。

20

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、部分的にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が 50 % 以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは 70 % 以上、さらに好ましくは 90 % 以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が 100 % フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0070】

前記一般式 (B-3) において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

30

R^{37} の 2 または 3 個の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに 1 または 2 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p ” は好ましくは 2 である。

【0071】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - チエン - 2 - イルアセトニトリル、 α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - [(p - トルエ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、 α - [(ドデシル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、 α - (トシルオキシイ

40

50

ミノ) - 4 - チエニルシアニド、 α - (メ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、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテ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) - 1 - シクロペンテ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) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシ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、 α - (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、 α - (イソプロピ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、 α - (n - ブ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、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 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 - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

10

20

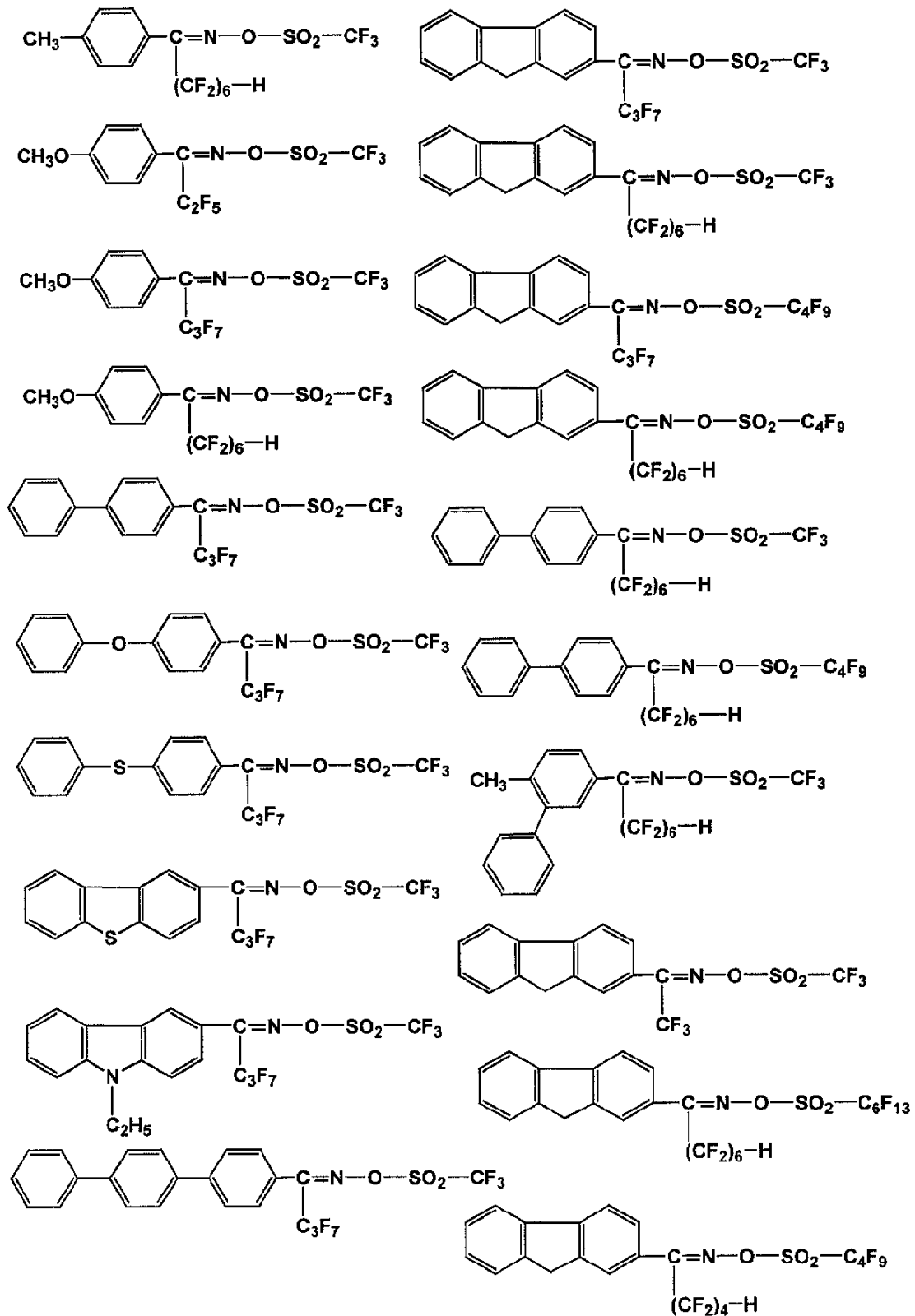
また、特開平9 - 208554号公報(段落[0012] ~ [0014]の[化18] ~ [化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65 ~ 85頁目のExample 1 ~ 40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0072】

30

【化 1 6】

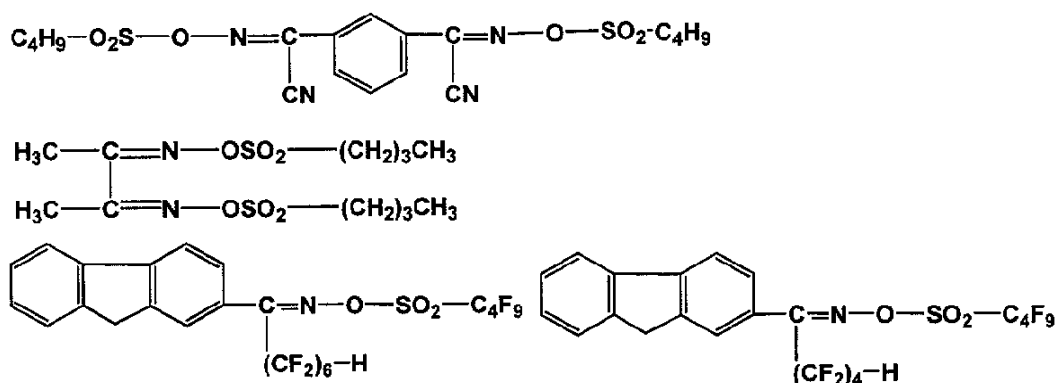


【0073】

上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

【0074】

【化 17】



10

【0075】

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、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

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、特開平11-322707号公報に開示されている、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、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、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、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、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、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、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、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）デカンなどを挙げることができる。

30

【0076】

（B）成分としては、これらの酸発生剤を1種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。

（B）成分としては、特に、得られるレジスト組成物のリソグラフィ特性に優れることから、（b-5）成分が好ましい。また、（b-5）成分と、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオン部に有するオニウム塩系酸発生剤とを併用することも好ましく、中でも、（b-5）成分と、上記一般式（b-1）で表されるオニウム塩系酸発生剤とを併用することが特に好ましい。

40

本発明における（B）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対し、0.5～30質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0077】

<任意成分>

本発明において化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物は、以下に示す任意成分を含有することが好ましい。

<任意成分1：γ-ブチロラクトン>

前記任意成分として、γ-ブチロラクトンを含有することにより、リソグラフィ特性を損なうことなく異物経時特性を向上させることができる。ここで「異物経時特性の向上

50

」とは、化学増幅型ポジ型シリコン系レジストを溶液とした際の保存安定性が高まることを指し、具体的には、経時的な、当該溶液中における微細な粒子状異物の発生が抑制されることを指す。このような異物経時は、特にシルセスキオキサン樹脂を用いる場合に生じ易い。そして、異物経時の発生は、リソグラフィー特性の悪化や、形成されるレジストパターンのディフェクト（表面欠陥）等を生じさせるおそれがある。なお、ここで「ディフェクト」とは、例えばK L Aテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、ブリッジ（レジストパターン間の橋掛け構造）、色むら、析出物等である。

異物経時を改善する方法としては、これまで、基材成分の組成を調整する方法が一般的である。たとえば基材成分の有機溶剤への溶解性を高めることにより、溶解している成分の析出による異物の発生を抑制できると考えられる。しかしながら、シリコン含有樹脂は、組成を変更すると、感度、解像性等のリソグラフィー特性が悪化しやすく、その組成を変更することは困難である。

本発明においては、前記ポジ型シリコン系レジスト組成物が、任意成分としてγ-ブチロラクトンを含有することにより、シリコン含有樹脂の組成を変更しなくても、リソグラフィー特性を損なうことなく、異物経時特性を向上させることができる。

【0078】

本発明において、前記ポジ型シリコン系レジスト組成物におけるγ-ブチロラクトンの含有量は、（A）成分100質量部に対し、1～600質量部が好ましく、3～100質量部がより好ましく、5～30質量部がさらに好ましく、10～20質量部が特に好ましい。上記範囲の下限値以上とすることで上記効果に優れ、上限値以下とすることで、当該レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する際の成膜性、塗布性等が向上する。

【0079】

<任意成分2：化合物（C）>

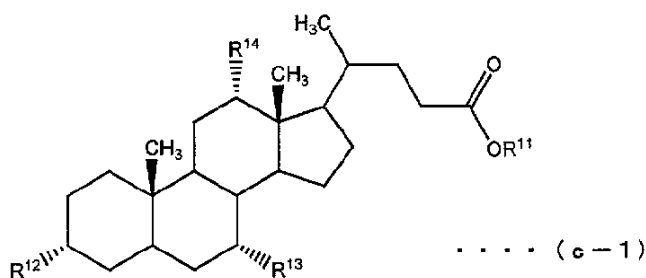
本発明においては、前記任意成分として下記一般式（c-1）で表される化合物（C）を含有することにより、レジストパターン形成時のディフェクトの発生を抑制できる。また、形成されるレジストパターンの形状も向上する。

「ディフェクト」とは、先に述べた通りであるが、高解像性レジストパターンを形成する際、特に、ArFエキシマレーザー以降、すなわちArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、EB等を光源として微細パターン、たとえば130nm以下のレジストパターンを形成する際には、その抑制が重要となる。ディフェクトを抑制する方法としては、これまで、基材成分の組成を調整する方法が一般的であるが、シリコン含有樹脂の組成を変更することは、感度、解像性等のリソグラフィー特性の悪化を招きやすいことは先にも述べた通りである。

本発明においては、前記ポジ型シリコン系レジスト組成物が、任意成分として化合物（C）を含有することにより、シリコン含有樹脂の組成を変更しなくても、リソグラフィー特性を損なうことなく、ディフェクトの発生を抑制することができる。

【0080】

【化18】



[式（c-1）中、R¹¹は酸解離性基であり、R¹²～R¹⁴はそれぞれ独立に水素原

子または水酸基である。]

【0081】

式(c-1)中、 R^{11} は酸解離性基である。 R^{11} の酸解離性基としては、(B)成分から発生した酸の作用により解離する基であれば特に制限はなく、たとえば、これまで化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。

R^{11} として好ましい酸解離性溶解抑制基の具体例としては、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが挙げられる。なお、「(メタ)アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基($-C(O)-O-$)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

ここで、本明細書において、「脂肪族」とは、芳香族性に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

【0082】

「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4~8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

【0083】

「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」における「脂肪族環式基」としては、単環であっても多環であってもよい。「単環式の脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基であることを意味し、「多環式の脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない多環式基であることを意味する。

脂肪族環式基は、炭素及び水素からなる炭化水素基(脂環式基)、および該脂環式基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロ環式基等が含まれる。脂肪族環式基としては、脂環式基が好ましい。

脂肪族環式基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、ArFエキシマレーザ等に対する透明性が高く、解像性や焦点深度幅(DOF)等にも優れることから、飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基の炭素数は3~20であることが好ましく、4~15であることがより好ましく、5~15であることがさらに好ましい。

脂肪族環式基の具体例として、単環式基としては、シクロアルカンから、フッ素化されたヒドロキシアルキル基で置換されている水素原子を含めて(以下、同様)、1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキ

サンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられ、シクロヘキサンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。さらに具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

なお、この様な多環式基は、例えばA r Fエキシマレーザープロセス用のポジ型ホトレジスト組成物用樹脂において、酸解離性溶解抑制基を構成するものとし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。

工業上入手しやすいことから、単環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、特にシクロヘキサンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。また、多環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロドデカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

【0084】

「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

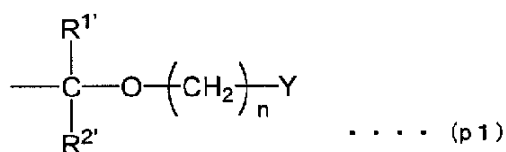
【0085】

「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

【0086】

【化19】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、 n は0～3の整数を表し、 Y は低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0087】

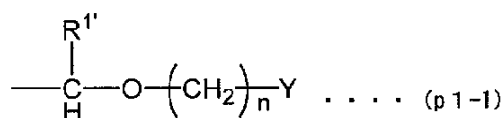
上記式中、 n は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

【0088】

【化 2 0】

[式中、R^{1'}、n、Yは上記と同様である。]

【0089】

10

Yの低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

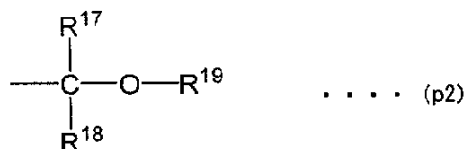
【0090】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式（p2）で示される基も挙げられる。

【0091】

【化 2 1】

20



[式中、R¹⁷、R¹⁸はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、R¹⁹は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、R¹⁷およびR¹⁹がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、R¹⁷の末端とR¹⁹の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

30

【0092】

R¹⁷、R¹⁸において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特にR¹⁷、R¹⁸の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R¹⁹は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R¹⁹が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R¹⁹が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

40

また、上記式においては、R¹⁷及びR¹⁹がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であってR¹⁹の末端とR¹⁷の末端とが結合していてもよい。この場合、R¹⁷とR¹⁹と、R¹⁹が結合した酸素原

50

子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0093】

本発明において、 R^{11} の酸解離性基としては、前記第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましく、炭素数4～8の第3級アルキル基がより好ましく、特に *tert*-ブチル基が好ましい。

【0094】

$R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子または水酸基である。

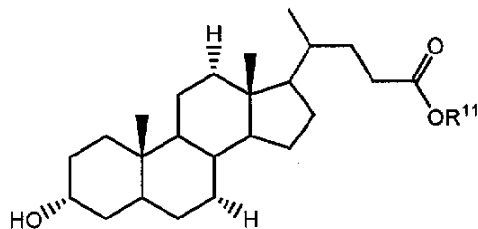
本発明においては、 $R^{12} \sim R^{14}$ のうちの少なくとも1つが水酸基であることが好ましく、特に、 R^{12} が水酸基であることが好ましい。

【0095】

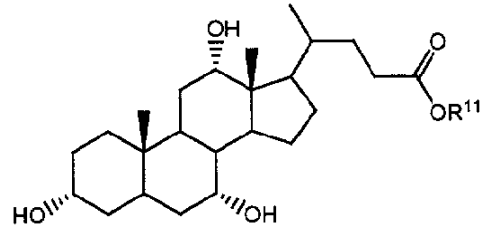
化合物 (C) として、より具体的には、下記一般式 (c-1-1) で表される化合物 (c-1-1)、下記一般式 (c-1-2) で表される化合物 (c-1-2)、下記一般式 (c-1-3) で表される化合物 (c-1-3)、下記一般式 (c-1-4) で表される化合物 (c-1-4)、下記一般式 (c-1-5) で表される化合物 (c-1-5) 等が挙げられる。

【0096】

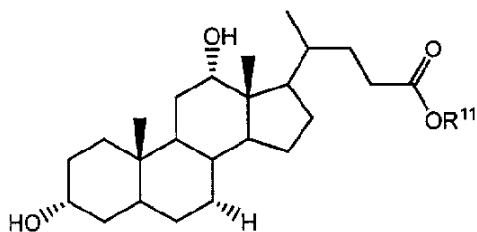
【化22】



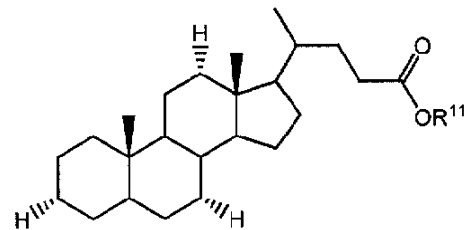
(c-1-1)



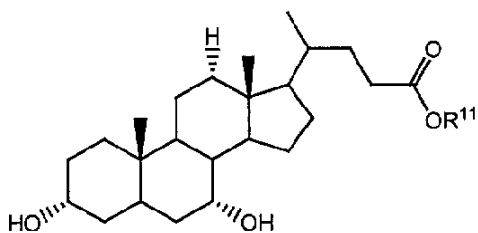
(c-1-2)



(c-1-3)



(c-1-4)



(c-1-5)

[式中、 R^{11} は上記と同じである。]

【0097】

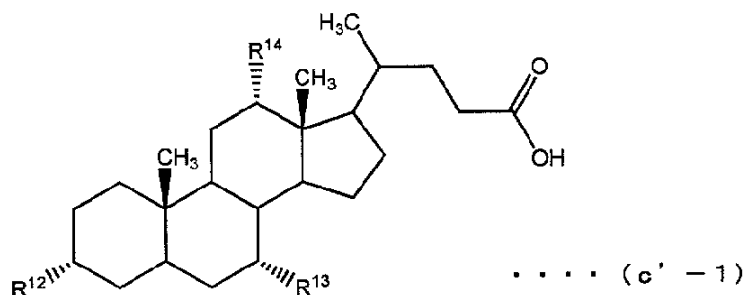
化合物（C）は、下記一般式（c' - 1）で表される化合物（C'）のカルボキシ基末端の水素原子を、周知の方法により、酸解離性基で置換することにより製造できる。

たとえば上記化合物（c - 1 - 1）～（c - 1 - 5）は、それぞれ、化合物（C'）として、リトコール酸（式（c' - 1）中の R^{12} が水酸基であり、 R^{13} および R^{14} が水素原子である化合物）、コール酸（式（c' - 1）中の $R^{12} \sim R^{14}$ が水酸基である化合物）、デオキシコール酸（式（c' - 1）中の R^{12} および R^{14} が水酸基であり、 R^{13} が水素原子である化合物）、コラン酸（式（c' - 1）中の $R^{12} \sim R^{14}$ が水素原子である化合物）、ヒオデオキシコール酸（式（c' - 1）中の R^{12} および R^{13} が水酸基であり、 R^{14} が水素原子である化合物）を用いることにより製造できる。

【0098】

【化23】

10



20

[式（c' - 1）中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ、上記式（c - 1）中の $R^{12} \sim R^{14}$ と同じである。]

【0099】

（C）成分としては、1種を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。

本発明においては、上記の中でも、化合物（c - 1 - 1）および／または化合物（c - 1 - 2）を用いることが好ましく、特に化合物（c - 1 - 1）が好ましい。

本発明において、化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物における化合物（C）の含有量は、（A）成分100質量部に対し、0.1～20質量部が好ましく、1～15質量部がより好ましく、3～10質量部がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上とすることで上記効果に優れ、上限値以下とすることで、感度が良好となる。

30

【0100】

<任意成分3：含窒素有機化合物（D）>

本発明においては、前記任意成分として、さらに、含窒素有機化合物（D）（以下、（D）成分という）を含有することが好ましい。これにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などが向上する。

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く、かかる（D）成分としては、たとえば第2級脂肪族アミン、第3級脂肪族アミン等の脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

40

【0101】

ここで、「脂肪族」とは、先に述べた通り、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「脂肪族アミン」とは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニウム NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～12のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）；その構造中に脂肪族環式基を有する脂肪族環式アミン等が挙げられる。ここで、「脂肪族環式基」は、芳香性を持たない単

50

環式基または多環式基であることを示す。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、 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、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デカニルアミン、トリ- n -ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ- n -オクタノールアミン、トリ- n -オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。

10

脂肪族環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む脂肪族複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

【0102】

20

「芳香族アミン」は、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つが、芳香族性を有する基（以下、芳香族基ということがある。）で置換された化合物を意味する。

芳香族基としては、芳香族炭化水素基、芳香族複素環式基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数が4～20であることが好ましく、5～15であることがより好ましく、炭素数6～10が最も好ましい。芳香族炭化水素基として、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香環から水素原子を1つ除いた基（たとえばフェニル基、ナフチル、アントラセニル基等）；炭素数1～5の直鎖または分岐のアルキル基の水素原子の一部が芳香環で置換された基（たとえばベンジル基、フェニルエチル基（ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）、ナフチルメチル基（ $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-$ ）、ナフチルエチル基（ $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）等）などが挙げられる。それらの基において、芳香環は置換基を有していても良く、該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

30

芳香族複素環式基は、炭素原子と、炭素原子以外のヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）とから構成されている環骨格を有する芳香族環式基であり、たとえばクマリン等の芳香族複素環から1個の水素原子を除いた基が挙げられる。これらの芳香族複素環式基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

芳香族基としては、本発明の効果に優れることから、芳香族複素環式基が好ましく、特に、置換基を有するクマリンから水素原子を1個除いた基が好ましい。

【0103】

40

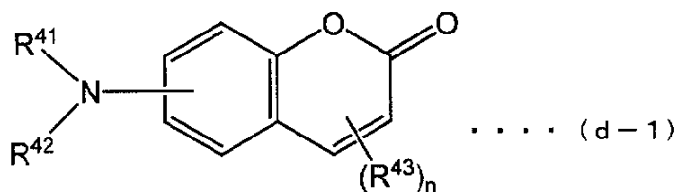
芳香族アミンとしては、特に、第2級アミンおよび／または第3級アミンが好ましく、第3級アミンがより好ましい。該第2級アミンおよび／または第3級アミンは、少なくとも1つの芳香族基を含んでいればよく、それ以外に、炭素数1～5の直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素基、該脂肪族炭化水素基の炭素原子の一部が窒素原子等のヘテロ原子で置換された基等を含んでいてもよい。

【0104】

芳香族アミンとしては、特に、下記一般式（d-1）で表される化合物が好ましい。

【0105】

【化 2 4】



[式中、 $R^{41} \sim R^{42}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、 R^{43} は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、 n は 0 ～ 2 の整数である。]

【0106】

(D) 成分は、1 種を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。

本発明において、化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物における (D) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.01 ～ 10 質量部が好ましく、0.01 ～ 5 質量部がより好ましい。

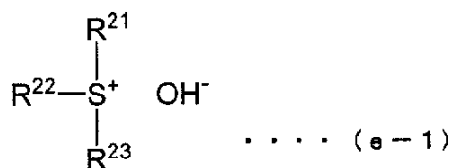
【0107】

<任意成分 4：スルホニウム化合物 (E)>

本発明においては、前記任意成分として、さらに、下記一般式 (e-1) で表されるスルホニウム化合物 (E) (以下、(E) 成分ということがある。) を含有することが好ましい。これにより、レジスト組成物を溶液として保管する間の pH の変動が抑制され、保存安定性が向上する。特に、前記ポジ型シリコン系レジスト組成物が上述した (D) 成分を含有する場合、溶液として保管する間に pH の変動が生じやすいため、(E) 成分を併用することが好ましい。

【0108】

【化 2 5】



[式 (e-1) 中、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基である。]

【0109】

$R^{21} \sim R^{23}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。該アルキル基は、置換基を有していてもよい。すなわち、アルキル基の水素原子の一部又は全部が置換基で置換されていてもよい。該アルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；炭素数 1 ～ 20 のアルキル基等が挙げられる。該置換基としては、特に、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基であることが最も好ましい。

$R^{21} \sim R^{23}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ～ 20 のア

リール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。該アリール基は置換基を有していてもよい。すなわち、アリール基の水素原子の一部又は全部が置換基で置換されていてもよい。該アリール基が有していてもよい置換基としては、前記アルキル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

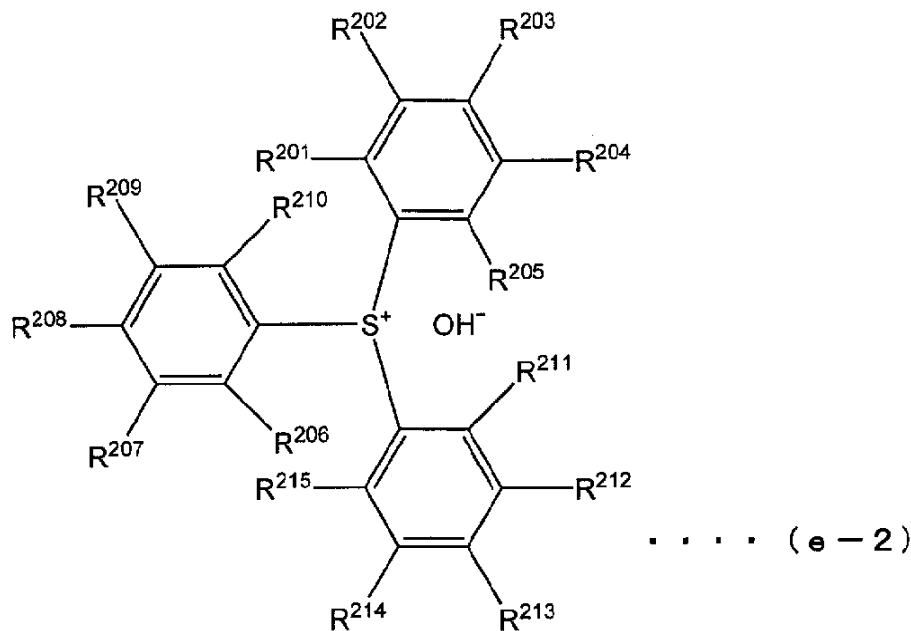
【0110】

(E) 成分の好ましい例としては、下記一般式 (e-2) で示されるトリフェニル化合物、下記一般式 (e-3) で示されるトリシクロヘキシル化合物等が挙げられる。

これらの中でも、一般式 (e-2) で示されるトリフェニル化合物が好ましく、特に、 $R^{201} \sim R^{215}$ がすべて水素原子である化合物が好ましい。

【0111】

【化26】



[式 (e-2) 中、 $R^{201} \sim R^{215}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 から 20 のアルキル基である。]

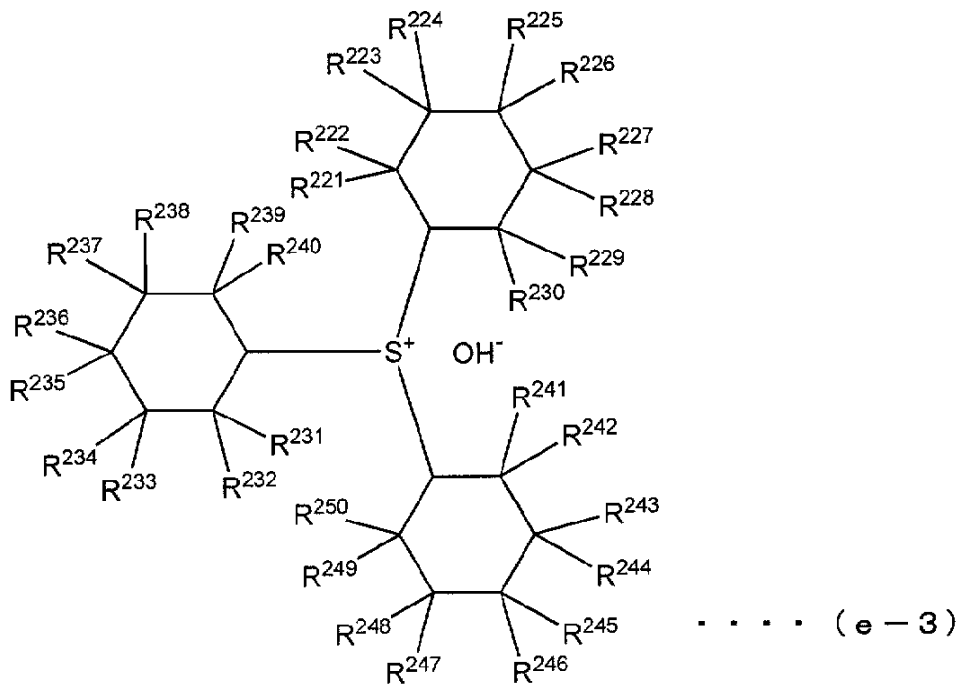
【0112】

10

20

30

【化 2 7】



〔式 (e-3) 中、 $R^{221} \sim R^{250}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 から 20 のアルキル基である。〕

【0113】

(E) 成分は、1 種を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。

本発明において、化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物における (E) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.01～5 質量部が好ましく、0.05～4 質量部がより好ましく、0.1～3 質量部がさらに好ましい。

【0114】

<任意成分 5：化合物 (F)>

本発明においては、前記任意成分として、さらに、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物 (F) (以下、(F) 成分という) を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、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。これらの中でも特にマロン酸が好ましい。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～15 のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、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等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

(F)成分は、通常、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0115】

＜その他の任意成分＞

本発明においては、前記任意成分として、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、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0116】

本発明で用いる化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、(S)成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、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であればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルーn-アミルケトン、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などの多価アルコール類；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、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物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等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とする。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2であり、最も好ましくは5：5～8：2である。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、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%の範囲内となる様に用いられる。

【0117】

《ハードマスク》

本発明で用いるハードマスクは、レジスト下層膜として、シリコン系ハードマスク形成材料を用いて形成されるものであれば特に限定されない。中でもシロキサン系の重合体を含む組成物が好ましく、(BH)シロキサン系重合体と、質量平均分子量が3000以下の(AH)シロキサン系化合物とを含有する組成物(以下、ハードマスク形成用組成物と

10

20

30

40

50

言うことがある)がさらに好ましい。以下、このようなハードマスクについて詳しく説明する。

【0118】

<(AH) シロキサン系化合物>

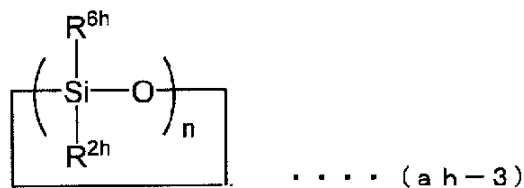
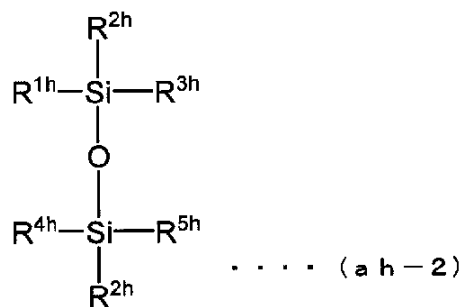
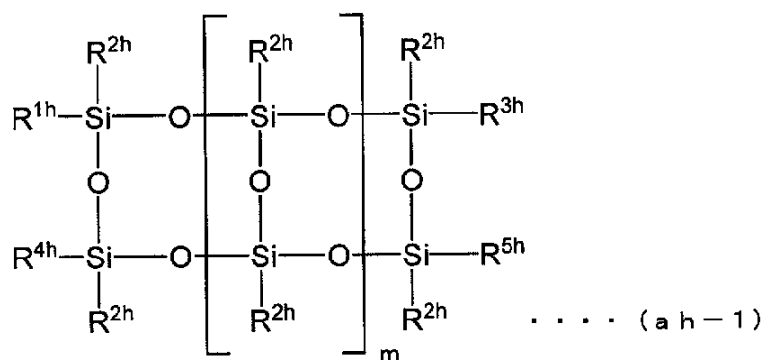
(AH) シロキサン系共重合体は、質量平均分子量が3000以下である。質量平均分子量をこのような範囲とすることによって、ハードマスク上に形成されたレジストパターンの裾引きを低減させるとともに、パターンの形状を改善することも可能となる。

【0119】

上記(AH) シロキサン系化合物としては、下記の一般式(a h-1)、(a h-2) および(a h-3)で示されるようなラダー状構造、環状構造もしくはかご型構造のいずれかの構造を有するものが好ましいものとして挙げられる。

【0120】

【化28】



[式中、 R^{1h} 、 R^{3h} 、 R^{4h} 、 R^{5h} 、 R^{6h} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又はアルキル基、アルコキシ基であり、 R^{2h} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状あるいは環状の炭化水素基であり、(a h-1)においては R^{1h} と R^{3h} および/または R^{4h} と R^{5h} とが一緒になって-O-であってもよく、mは1から8であり、nは2から8である。]

【0121】

ここで、 R^{1h} 、 R^{3h} 、 R^{4h} 、 R^{5h} 、 R^{6h} の「アルキル基」及び「アルコキシ基」としては、炭素数1から3のものであることが好ましい。

これらのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

これらのアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

上記一般式(a h-1)、(a h-2)の化合物においては、 R^{1h} 、 R^{3h} 、 R^{4h} および R^{5h} の合計の25モル%以上が水酸基であることが好ましい。

また、一般式 (a h - 3) の化合物においては、 R^{6h} の 25 モル% 以上が水酸基であることが好ましい。

【0122】

さらに、 R^{2h} の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状の炭素数 1 から 18 の脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基であることが好ましい。上記直鎖状又は分岐状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基等の環状アルキル基；等が挙げられる。上記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基等のアラルキル基；等が挙げられる。これらの炭化水素基は、置換基を有していてもよく、この置換基としては、例えば、水酸基、炭素数 1 から 3 のアルコキシ基等が挙げられる。

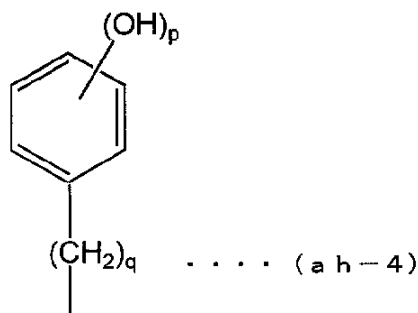
10

このうち、 R^{2h} として好ましいものとしては、ノルボルニル基、または下記式 (a h - 4) で表される基である。

【0123】

【化29】

20



30

[式中、p は 0 または 1 であり、q は 0 から 5 である。]

【0124】

特に、式 (a h - 4) で表される基は、後述の (B H) 成分、有機溶媒との相溶性に優れ好ましい。

式 (a h - 1)、(a h - 2) で表されるシロキサン系化合物においては、式 (a h - 4) で表される基が、 R^{2h} の 10 モル% 以上、より好ましくは 25 モル% 以上含まれることが好ましい。また、式 (a h - 3) で表されるシロキサン系化合物においては、式 (a h - 4) で表される基が、 R^{2h} の 12.5 モル% 以上、より好ましくは 25 モル% 以上含まれることが好ましい。上記値以上にするにより、(A H) シロキサン系化合物の有機溶媒との相溶性を特に向上させることができる。

40

【0125】

また、式 (a h - 1) の化合物において、 R^{1h} と R^{3h} および／または R^{4h} と R^{5h} とが一緒になって -O- であってもよい。この場合、かご型構造となる。かご型構造の場合には、m は、2 から 4 であることが好ましく、略立方体形状の T 8 構造、略五角柱形状の T 10 構造、略六角柱形状の T 12 構造となる。

【0126】

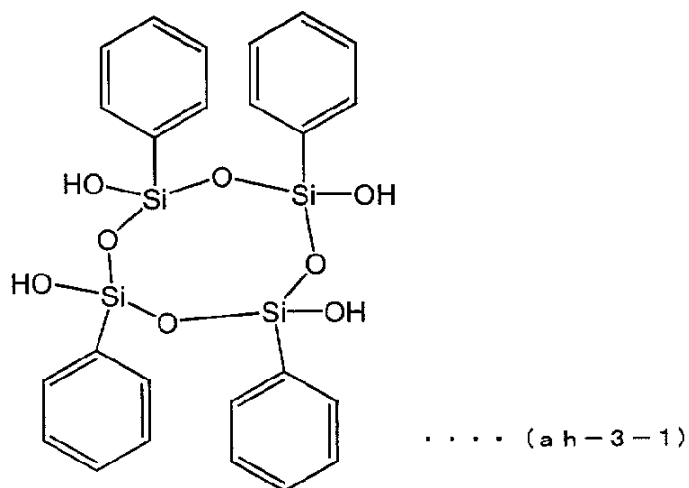
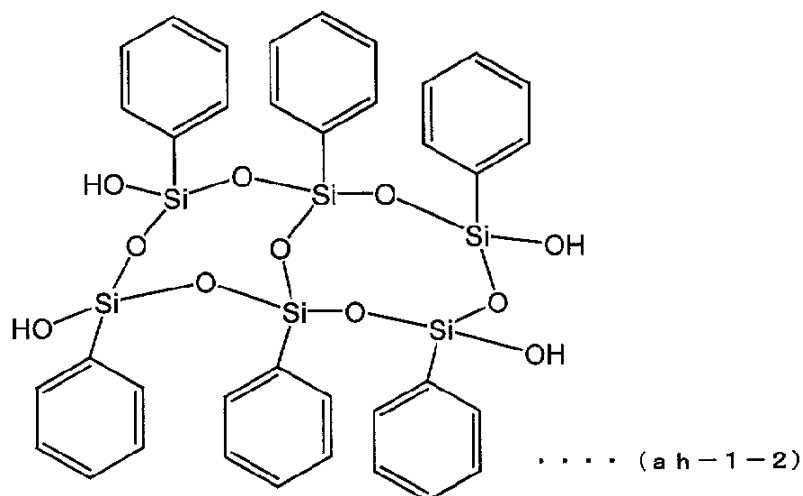
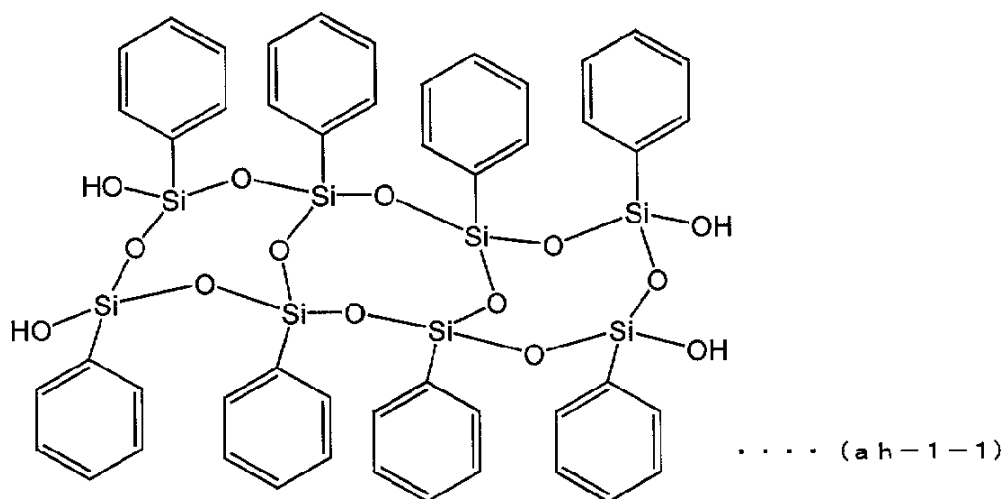
上記一般式 (a h - 1) および (a h - 3) で示されるシロキサン系化合物としては、

50

具体的には下記の構造式（a h-1-1）、（a h-1-2）及び（a h-3-1）で示されるものが好ましい。

【0127】

【化30】



【0128】

さらに、上記（a h-1-1）、（a h-1-2）及び（a h-3-1）における水酸基の25%以上が、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基に置換されたものも好まし

10

20

30

40

50

いものとして挙げられる。

【0129】

(AH) シロキサン系化合物の質量平均分子量の上限値は、3000以下であり、2800以下であることが好ましい。また、下限値としては、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。下限値を300以上にすることにより、このシロキサン系化合物の蒸発を抑制することができ、係るハードマスク用組成物の成膜性を向上させることができる。

【0130】

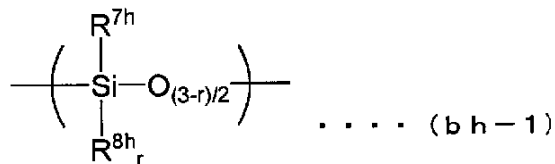
<(BH) シロキサン系重合体>

(BH) シロキサン系重合体は、一般式 (bh-1) で示される構造単位を有する。

10

【0131】

【化31】



20

[式中、R^{7h}は、光吸収基を示し、R^{8h}は、水素原子、水酸基、炭素数1から6のアルキル基、アルコキシ基を示し、rは0または1である。]

【0132】

上記光吸収基とは、波長150nmから300nmの範囲で吸収を有する基である。この光吸収基としては、例えばベンゼン環、アントラセン環、ナフタレン環等の光吸収部を有する基が挙げられる。上記光吸収部は、1個以上の-O-O-、-O(CO)-で中断されていてもよい炭素数1から20のアルキレン基を介して主骨格のSi原子に結合されていてもよい。また、ベンゼン環、アントラセン環、ナフタレン環等の光吸収部は、炭素数1から6のアルキル基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基等の置換基で1個以上置換されていてもよい。これら光吸収基の中でも、ベンゼン環が好ましい。また、上記吸収基の他に、Si-Si結合を持つ光吸収部を有する基を用いることもできる。さらに、これらの光吸収部は、シロキサン系重合体の主骨格に含まれていてもよい。上記光吸収基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。中でも、フェニル基が好ましい。特にフェニル基にする場合には、光吸収を良好にすることができるとともに、ハードマスクとしたときの酸素系プラズマに対するエッチング耐性を向上させることができる。

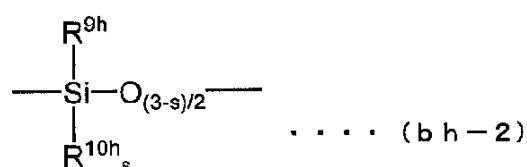
30

さらに、上記(BH)シロキサン系重合体は、一般式(bh-2)で表される構成単位の少なくとも1種を有することが好ましい。

40

【0133】

【化32】



50

[式中、 R^{9h} は、水素原子、アルキル基、またはカルボニル、エステル、ラクトン、アミド、エーテル、ニトリルから選択される少なくとも1つの官能基を有する1価の有機基を示し、 R^{10h} は、水素原子、水酸基、炭素数1から6のアルキル基、アルコキシ基を示し、 s は0または1である。]

【0134】

(BH) シロキサン系共重合体の質量平均分子量の下限値は、8000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。(BH) 成分の質量平均分子量を8000以上にすることにより、ハードマスクの成膜性を向上させることができる。また、(BH) 成分の質量平均分子量の上限値は、50000以下が好ましく、30000以下がより好ましい。(BH) 成分の質量平均分子量を50000以下にすることにより、ハードマスク形成用組成物の塗布性を向上させることができる。

10

【0135】

<(BH) シロキサン系重合体の製造方法>

(BH) シロキサン系共重合体は、(AH) 成分と同様に、それぞれの構造単位を含有する各モノマーを加水分解して、共重合することにより製造される。

【0136】

ハードマスク形成用組成物における(AH) 成分と(BH) 成分との比率は、質量比で1:9から7:3であることが好ましく、3:7から6:4であることがより好ましく、5:5であることが最も好ましい。(AH) 成分および(BH) 成分の比率を上記の範囲にすることにより、上記組成物から形成されたハードマスク上に形成されるレジストパターンにおける裾引きを低減することができる。

20

さらに、(AH) 成分と(BH) 成分の含有量を、上記の範囲とすることによって、酸発生剤を添加しなくても良好な形状のパターンを形成することが可能なハードマスクを形成することが可能となる。

【0137】

<(CH) 溶剤>

ハードマスク形成用組成物は、(CH) 溶剤(以下、(CH) 成分ともいう) も含有する。具体的には、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、ブチルアルコール等の一価アルコール、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、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のアルコール類や、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エチルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、ジエチ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メチルエーテル(PGME)、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコールのモノエーテル類、該モノエーテル類のモノアセテート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル(EL) 等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロアルキルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン類、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ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM)、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ブチルエーテル、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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のアルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化させたアルコールエーテル類等が挙げられる。

30

40

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、PGME、ELが好ましい。

【0138】

これらの有機溶媒は、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。また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は

50

、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

この溶剤は、(AH)成分及び(BH)成分の合計質量の、1から100倍量であり、2から20倍量用いられることがより好ましい。この範囲内にすることにより、ハードマスク形成用組成物の塗布性を向上させることができる。

【0139】

10

＜(DH)架橋剤＞

ハードマスク形成用組成物は、(DH)架橋剤（以下、(DH)成分ともいう）を含有してもよい。(DH)架橋剤を添加することにより、ハードマスクの成膜性を向上させることができる。架橋剤としては、一般的に用いられているものを用いてよい。

【0140】

具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物等が挙げられる。また、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、トリアクリルホルマール、グリオキサールや多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル等も用いられる。

20

【0141】

また、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのアミノ基の少なくとも2つがメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換された化合物等の2個以上の反応性基をもつ化合物等が挙げられる。

【0142】

メラミンのアミノ基の少なくとも2つがメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換された化合物としては、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個から6個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個から5個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

30

【0143】

尿素のアミノ基の少なくとも2つがメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換された化合物としては、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメトキシエチルウレア、テトラメチロールウレアの1個から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等が挙げられる。

【0144】

ベンゾグアナミンのアミノ基の少なくとも2つがメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換された化合物としては、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個から4個のメチロール基がメトキシメチル基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個から4個のメチロール基がアシロキシメチル基化した化合物及びその混合物等が挙げられる。

40

【0145】

グリコールウリルのアミノ基の少なくとも2つがメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換された化合物としては、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個から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個から4個がアシロキシメチル基化した化合物又はその混合物が挙げられる。

50

【0146】

これらの架橋剤は、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。この架橋剤の添加量は、(AH)成分及びシロキサン系重合体を合わせて100質量部に対して、0.1質量部から50質量部であり、0.5質量部から40質量部であることがより好ましい。

【0147】

<(EH)酸発生剤>

ハードマスク形成用組成物は、(EH)酸発生剤(以下、(EH)成分ともいう)を含

【0148】

酸発生剤としては、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、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など、公知の酸発生剤を用いることができる。

【0149】

オニウム塩としては、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-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、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-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0150】

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-

10

20

30

40

50

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) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0151】

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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -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)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -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)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0152】

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が挙げられる。

【0153】

β -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) プロパン等が挙げられる。

【0154】

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誘導体等のジスルホン誘導体等が挙げられる。

【0155】

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等が挙げられる。

【0156】

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等が挙げられる。

【0157】

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

10

20

30

40

50

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が挙げられる。

10

20

【0158】

これらの酸発生剤は、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。この酸発生剤の添加量は、(AH)成分および(BH)成分を合わせて100質量部に対して、0.1質量部から50質量部であり、0.5質量部から40質量部であることがより好ましい。

【0159】

本発明のハードマスク形成用組成物は、上記の(AH)成分から(EH)成分の必要な成分を混合することにより得られる。なお、得られたレジスト下層膜組成物は、フィルターで濾過することが好ましい。

30

【0160】

<ハードマスク形成方法>

上記の好ましいハードマスク形成用組成物を用いてハードマスクを形成するには、被加工膜上(場合によっては、被加工膜上に形成されたボトムレイヤー)にスピンコーター、スリットノズルコーター等を用いて塗布し、乾燥後、加熱すればよい。加熱は、一段階の加熱または多段加熱法を用いることができる。多段加熱法を用いる場合には、例えば、まず100℃から120℃において、60秒間から120秒間、次いで200℃から250℃において、60秒間から120秒間加熱することが好ましい

【0161】

このようにして形成されたハードマスクの厚さは、20nmから150nmであることが好ましい。その後このハードマスクの上にレジスト膜用組成物を例えば100nmから200nmの厚さで設けてレジスト膜を製造する。

40

【0162】

《支持体》

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等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。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、金等が使用可能である。

50

【0163】

《下層膜》

下層膜としては従来公知のものを用いることができ、無機系、有機系の膜のいずれでもよいが、ドライエッチング可能な有機系の膜が好ましく、例えば、通常が多層レジスト法等で用いる有機膜を用いることができる。

中でも酸素プラズマエッチング等のエッチングが可能な有機膜を形成できる材料であることが好ましい。

このような有機膜形成用材料としては、従来、有機反射防止膜（有機BARC）などの有機膜を形成するために用いられている材料であってよい。例えば、ブリューワサイエンス社製のARCシリーズ、ロームアンドハース社製のARシリーズ、東京応化工業社製のSWKシリーズなどが挙げられる。

10

中でも、上述した様に、エッチング工程において酸素プラズマエッチングを用いる場合、有機膜を、酸素プラズマエッチングによりエッチングしやすく、かつハロゲンガス、具体的には CF_4 ガス又は CHF_3 ガス等のフッ化炭素系ガスに対して耐性が比較的高い材料から構成すると好ましい。

これらの材料は、酸素プラズマエッチング等のエッチングを行いやすいと同時に、フッ化炭素系ガスに対する耐性が強く、本発明において好適である。すなわち一般に、基板等のエッチングはフッ化炭素系ガス等のハロゲンガスを用いて行われるので、このような材料から有機膜を構成することにより、有機膜パターンを形成する際に酸素プラズマエッチングを用いて加工性を向上させるとともに、基板等をエッチングするフッ化炭素系ガス等のハロゲンガスを用いた後工程においては、耐エッチング性を向上させることができる。

20

これらの樹脂成分は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0164】

有機膜形成用材料には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば有機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含有させることができる。

有機膜形成用材料は、上述した樹脂成分等の材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる。有機溶剤としては、上述した化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物の（S）成分として例示したものと同様のものを用いることができる。

【0165】

30

《化学増幅型ポジ型レジスト組成物》

化学増幅型ポジ型レジスト組成物としては従来公知のものを用いることができ、特に限定されない。例えば、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する基材成分、および露光により酸を発生する酸発生剤成分が配合されたものが挙げられる。

かかるポジ型レジスト組成物は、露光前はアルカリ不溶性であり、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤成分から酸が発生すると、当該酸の作用により酸解離性溶解抑制基が解離し、前記基材成分がアルカリ可溶性へと変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

40

【0166】

《パターン形成方法》

本発明のパターン形成方法は、支持体上に、下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程と、前記下層膜上にシリコン系ハードマスク形成材料を用いてハードマスクを形成する工程と、前記ハードマスク上に化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布して第一のレジスト膜を形成する工程と、前記第一のレジスト膜を、第一のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンをマスクとして、ハードマスクをエッチングして第一のパターンを形成する工程（ここまですを以下、パターンニング工程（1）という）と、前記第一のパターン上に化学増幅

50

型ポジ型シリコン系レジスト組成物を塗布して第二のレジスト膜を形成する工程と、前記第二のレジスト膜を、第二のマスクパターンを介して選択的に露光し、現像して第二のレジストパターンを形成する工程と、前記第二のレジストパターンをマスクとして、下層膜をエッチングして第二のパターンを形成する工程（パターニング工程（１）からここまでを以下、パターニング工程（２）という）とを含む。以下、図面を用いて説明する。

【０１６７】

<パターニング工程（１）>

図１は、本発明のパターン形成方法の好ましい実施態様のうち、パターニング工程（１）を例示する概略工程図である。

本実施態様においては、まず、図１（ａ）に示すように、支持体１上に、前記下層膜形成材料を用いて下層膜２を形成し、該下層膜２上に前記シリコン系ハードマスク形成材料を用いてハードマスク３を形成し、該ハードマスク３上に化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布して第一のレジスト膜４を形成する。下層膜２、ハードマスク３および第一のレジスト膜４を形成する工程は従来公知の方法を適用すればよい。

【０１６８】

例えば、支持体１上に下層膜形成材料を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、当該下層膜形成材料に応じて、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等を適宜選択することができる。

下層膜２の厚さは、目的とするアスペクト比と下層膜２のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから適宜選択することができ、好ましくは１５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下、より好ましくは２００ｎｍ以上３５０ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。下層膜２の厚さをこの範囲内とすることにより、高アスペクト比のレジストパターンが形成できる。

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

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

【０１６９】

また、例えば、下層膜２上に前記シリコン系ハードマスク形成材料を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、上記の好ましいハードマスク形成用組成物を用いてハードマスクを形成する方法と同様である。

ハードマスク３の厚さは、２０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

前記シリコン系ハードマスク形成材料のシリコン含有量は、高アスペクト比のパターンを良好に形成できることから、２０％以上であることが好ましく、３０％以上であることがさらに好ましい。

【０１７０】

また、例えば、化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、スピナーなどでハードマスク３上に塗布し、形成された塗膜をベーク処理（プレベーク）して、第一のレジスト膜４を成膜すればよい。

第一のレジスト膜４の厚さは、目的とするアスペクト比とハードマスク３のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから適宜選択することができ、好ましくは５０ｎｍ以上２００ｎｍ以下、より好ましくは１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。厚さを２００ｎｍ以下とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成でき、また、５０ｎｍ以上とすることにより、ドライエッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果を有する。

【0171】

続いて、図1(b)に示すように、前記第一のレジスト膜4を、第一のマスクパターン5を介して選択的に露光し、任意に、該レジスト膜4をさらにベーク処理（ポストエクスポージャーベーク（PEB））し、該レジスト膜4を、現像して第一のレジストパターン4'を形成する。選択的露光および現像は従来公知の方法を適用すればよい。ここで用いる第一のマスクパターン5は、所望のパターンを考慮して適宜選択すればよい。ここでは、スペース幅d、ピッチ2dのものを例示しているが、これに限定されない。

【0172】

選択的露光条件は、特に限定されるものではない。露光に用いる光源及び方法に応じて、露光領域、露光時間、露光強度等を適宜選択することが可能である。

露光光源は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrF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）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

【0173】

現像に用いられるアルカリ現像液は、特に限定されるものではない。例えば、0.05質量%以上10質量%以下、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることができる。

化学増幅型ポジ型レジスト組成物として、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する基材成分、および露光により酸を発生する酸発生剤成分が配合されたものを用いれば、選択的露光により露光部において酸が発生し、当該酸が作用して酸解離性溶解抑制基が解離し、前記基材成分がアルカリ可溶性へと変化する。したがって、アルカリ現像液を用いてウェット現像することで、露光部が現像液に溶解し、第一のレジストパターン4'が形成される。第一のレジストパターン4'は、図1(c)に示すように、ライン幅d/2、スペース幅3d/2でピッチ2dのラインアンドスペースのレジストパターン（以下、L/Sパターンと言う）となる。

【0174】

前記ベーク処理条件は、特に限定されるものではない。例えば、70℃以上130℃以下の温度条件で、40秒から180秒の時間、好ましくは60秒から90秒の時間、加熱することが望ましい。

【0175】

次いで、該第一のレジストパターン4'をマスクとして、ハードマスク3をエッチングして第一のパターンを形成する。すなわち、ハードマスク3に第一のレジストパターン4'が転写される。

エッチングは従来公知の方法を適用できる。例えば、プラズマ及び／又は反応性イオンを照射することにより行うことができ、エッチング条件は、使用するガスの種類等に応じて適宜選択することができる。

エッチングに使用されるプラズマ及び／又は反応性イオンのガスは、ドライエッチング分野で通常用いられているガスであれば、特に限定されるものではない。例えば、酸素、ハロゲン、二酸化硫黄等を挙げることができるが、CF₄、CHF₃等のハロゲンを含むプラズマ及び／又は反応性イオンを用いることが好ましい。

エッチングの方法としては、特に限定されるものではない。例えば、ダウンフローエッ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。

最も一般的なドライエッチングとしては、平行平板型RIEが挙げられる。この方法では、まず、RIE装置のチャンバーにレジストパターンが形成された積層体を入れ、必要なエッチングガスを導入する。チャンバー内において、上部電極と平行に置かれたレジスト積層体のホルダーに高周波電圧を加えると、ガスがプラズマ化される。プラズマ中には、正・負のイオンや電子などの電荷粒子、中性活性種などがエッチング種として存在している。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

10

20

30

40

50

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。

【0176】

ハードマスク3のエッチング後は、図1(e)に示すように、第一のレジストパターン4'を除去して、下層膜2上のハードマスクのパターン3'を第一のパターンとしてもよいし、図1(d)に示すように、第一のレジストパターン4'を残して、第一のレジストパターン4'およびハードマスクのパターン3'を第一のパターンとしてもよい。

【0177】

＜パターンニング工程(2)＞

前記パターンニング工程(1)に次いで、第二のパターンを形成する。図2は、本発明のパターン形成方法の好ましい実施態様のうち、パターンニング工程(2)を例示する概略工程図である。なお図2においては、第一のレジストパターン4'を除去して、ハードマスクのパターン3'を第一のパターンとして用いる場合を例示しているが、第一のレジストパターン4'を残して第一のパターンとする場合も、同様の手順で第二のパターンを形成することができる。なお、第一のレジストパターンを除去する方法としては、剥離液を用いる方法等の公知の手法を用いてパターンを剥離すればよい。

10

上記のように形成された第一のパターン上に、前記化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物を塗布して第二のレジスト膜6を形成する。第二のレジスト膜6は、第一のレジスト膜4と同様、従来公知の方法で形成すればよい。

【0178】

第二のレジスト膜6の厚さは、目的とするアスペクト比と下層膜2のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから適宜選択することができ、好ましくは100nm以上200nm以下である。厚さを200nm以下とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成でき、また、100nm以上とすることにより、ドライエッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果を有する。

20

また、前記化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物のシリコン含有量は、高アスペクト比のパターンを良好に形成できることから、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。

【0179】

続いて、図2(b)に示すように、前記第二のレジスト膜6を、第二のマスクパターン7を介して選択的に露光し、現像して第二のレジストパターン6'を形成する。選択的露光および現像は、第一のレジストパターン4'形成時と同様に、従来公知の方法を適用すればよい。ここで用いる第二のマスクパターン7も、前記第一のマスクパターン5同様、所望のパターンを考慮して適宜選択すればよい。ここでは、第二のレジストパターン6'として、第一のレジストパターン4'と同様のものを形成する場合を例示しており、第二のマスクパターン7は、第一のマスクパターン5同様、スペース幅d、ピッチ2dである。すなわち本実施態様においては、第二のレジストパターン6'形成時に、第二のマスクパターン7として第一のマスクパターン5を用いて、該マスクパターンを、第一のレジスト膜4の選択的露光時とは異なる位置に設けて、第二のレジスト膜6を選択的に露光することができる。

30

【0180】

化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物として、上記のものをを用いれば、選択的露光により露光部において酸が発生し、当該酸が作用して露光部の樹脂はアルカリ可溶性へ変化する。したがって、アルカリ現像液を用いてウェット現像することで、露光部が現像液に溶解し、第二のレジストパターン6'が形成される。第二のレジストパターン6'は、図2(c)に示すように、ライン幅 $d/2$ 、スペース幅 $3d/2$ でピッチ2dのL/Sパターンとなる。そして、第一のパターンであるハードマスクのパターン3'とは、スペース幅 $d/2$ で隣接する。

40

【0181】

次いで、図2(d)に示すように、該第二のレジストパターン6'をマスクとして、下層膜2をエッチングし、下層膜2に第二のレジストパターン6'を転写する。そして、得

50

られた下層膜 2 のパターン 2 ' を第二のパターンとする。下層膜 2 をエッチングする方法は、ハードマスク 3 をエッチングする方法と同様に従来公知の方法を適用できる。エッチングに使用されるプラズマ及び／又は反応性イオンのガスも特に限定されず、例えば、酸素、ハロゲン、二酸化硫黄等を挙げることができるが、得られるパターンの解像度が高いこと、汎用的に用いられていることから、酸素を含むプラズマ及び／又は反応性イオンを用いることが好ましい。

【0182】

前記第二のパターンでは、ライン幅は $d/2$ 、スペース幅は $d/2$ 、ピッチは d の L/S パターンとなる。ここで例えば、 d が 180 nm とすると、本発明により、ライン幅およびスペース幅が 90 nm の高精細なパターンを形成することが可能である。なお、こ

10

こように本発明において基板上に形成されるパターンは、高アスペクト比であり、パターン倒れもなく、形状も、垂直性の高い良好なものである。一方、単層のレジストパターンニングを経て得られる従来のパターンでは、このような高精細かつ高アスペクト比のものは得られない。また、従来提案されているダブルパターンニング法でも、パターンの精度が悪く、パターン倒れや垂直性が高くない形状のものが混在して、高精細なものが得られない。

【実施例】

【0183】

20

以下、具体的実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

【0184】

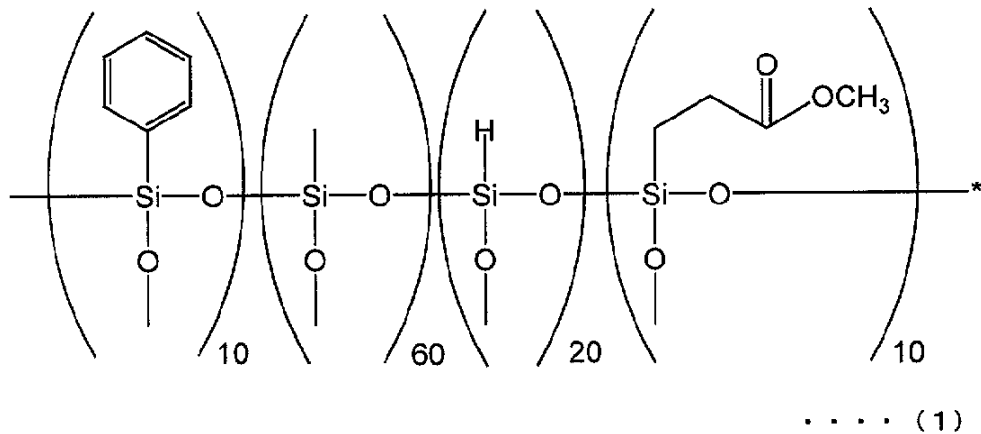
<ハードマスク形成材料の調製>

国際公開第 2006/065321 号パンフレットに記載の合成方法に基づき合成した下記化学式 (1) で表される、質量平均分子量 (M_w) 24000 、分散度 (M_w/M_n) 3.17 のシロキサン系共重合体 100 質量部、下記化学式 (2) で表される酸発生剤 7 質量部、およびヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド 3 質量部を、これらの固形分濃度が 2 質量%となるように、PGMEA/EL = $6/4$ (質量比) の混合溶媒に溶解して、ハードマスク形成材料を得た。

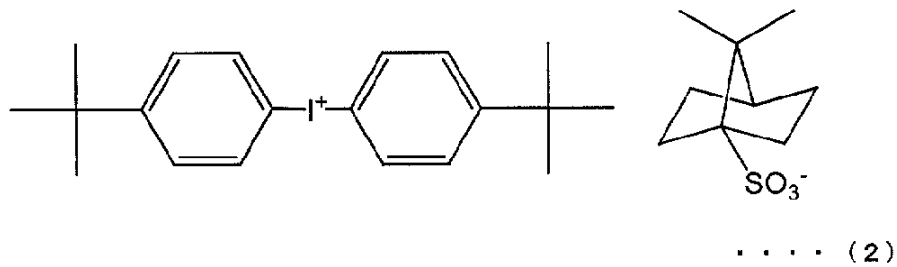
30

【0185】

【化 3 3】



10



20

【0186】

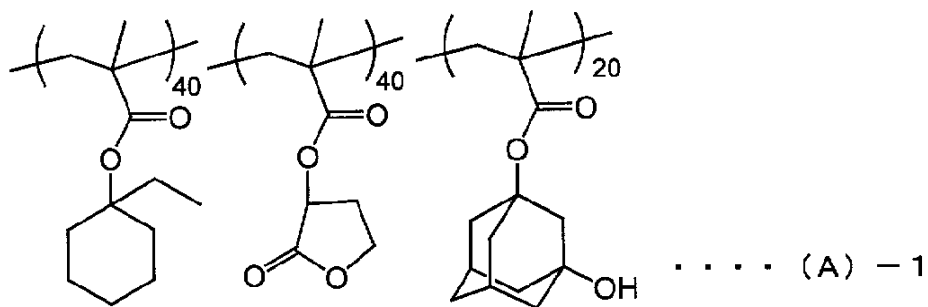
<化学増幅型ポジ型レジスト組成物の調製>

質量平均分子量10000、分散度2.0の下記化学式(A)-1で表される重合体を50質量部、質量平均分子量10000、分散度2.0の下記化学式(A)-2で表される重合体を50質量部、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを7.0質量部、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを1.0質量部、トリ-n-オクチルアミンを1.2質量部、及びサリチル酸を0.5質量部、PGMEA/PGME=6/4(質量比)の混合溶剤1550質量部に溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

30

【0187】

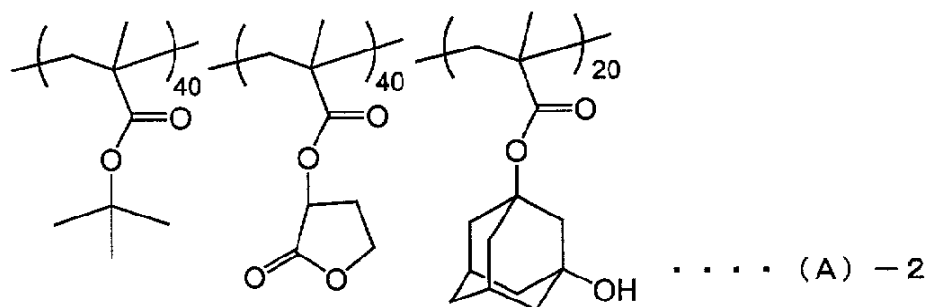
【化 3 4】



40

【0188】

【化 3 5】



10

【0189】

＜化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物の調製＞

（水素シルセスキオキサン樹脂の調製）

濃 H_2SO_4 および SO_3 ガスを用いてトルエンをスルホン化することによって調製したトルエンスルホン酸一水和物（TSAM）溶液100gを、コンデンサー、温度計、マグネチックステアバーおよび窒素バブラーを備えた500mLフラスコに投入した。次いで、該フラスコ内に、トリクロロシラン（10g、0.075モル）を50gのトルエンに溶解した溶液を、強く攪拌しながら徐々に滴下して混合物を得た。得られた混合物を、脱イオン水で少なくとも3回洗浄し、その後、有機相を抽出した。抽出した有機相の溶媒を、減圧下にてロータリーエバポレータで除去し、固形分量5～25質量%の範囲の水素シルセスキオキサン樹脂（HSQ）溶液を得た。

20

【0190】

（酸分解性基の導入）

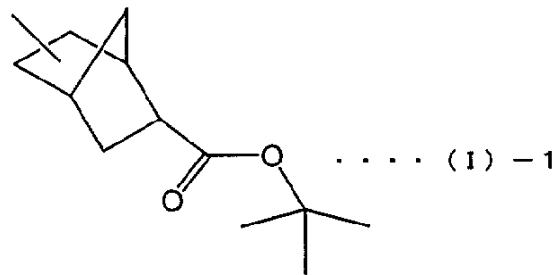
約0.1モルのビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-ト-ブチルカルボキシレートと無水トルエン（50：50）とを混合してオレフィン溶液を調製した。得られたオレフィン溶液に、200ppmの1, 3-ジエチニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体（白金、濃縮）を加えた。引き続き、このオレフィン溶液を、コンデンサー、温度計、マグネチックステアバーおよび窒素バブラーを備えたフラスコに投入し、窒素パージした。窒素パージ後、オレフィン溶液中に、上記で調製したHSQ溶液をゆっくりと添加した。添加後、この系を緩やかに攪拌しながら8時間の還流を行った。 $^1\text{H-NMR}$ を用いて系内の反応（ヒドロシリル化反応）をモニターし、オレフィンピークが完全になくなった時点で反応を終了した。これにより、HSQに下記式（I）-1で表される酸分解性基が導入されたシロキサン系共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算基準で、質量平均分子量6300、分散度2.1であった。また、シロキサン系共重合体中、HSQと、HSQに下記式（I）-1で表される酸分解性基が導入されてなる構成単位との組成比は、57：43（モル比）であった。

30

【0191】

40

【化 3 6】



10

【0192】

得られた樹脂溶液について、PGMEA／PGME＝8／2（質量比）の混合溶剤で溶剤置換を行うことにより、固形分濃度5質量％の上記シロキサン系共重合体のPGMEA／PGME溶液を得た。

【0193】

上記シロキサン系共重合体のPGMEA／PGME溶液（固形分換算で100質量部のシロキサン系共重合体を含む）と、下記表1に示す種類と配合量の（B）成分、化合物（C）、（D）成分、（E）成分および（F）成分と、下記表1に示す配合量のγブチロラクトンとを混合、溶解してレジスト組成物を調製した。

20

【0194】

【表1】

（A）成分	シロキサン系共重合体 [100]
（B）成分	（B）－1 [6.0]
	（B）－2 [2.0]
化合物（C）	（C）－1 [7.0]
（D）成分	（D）－1 [0.2]
（E）成分	（E）－1 [1.5]
（F）成分	（F）－1 [0.84]
γブチロラクトン	[20]

30

40

【0195】

表1中、[]内の数値は配合量（質量部）を示す。また、各略号はそれぞれ以下のものを示す。

（B）－1：下記式（B）－1で表される化合物。

（B）－2：下記式（B）－2で表される化合物。

50

(C) - 1 : 下記式 (C) - 1 で表される化合物。

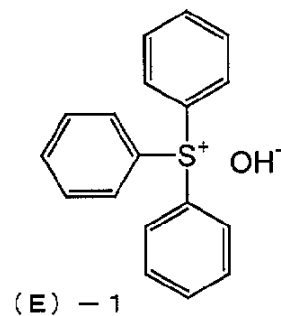
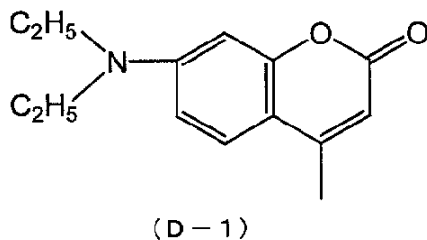
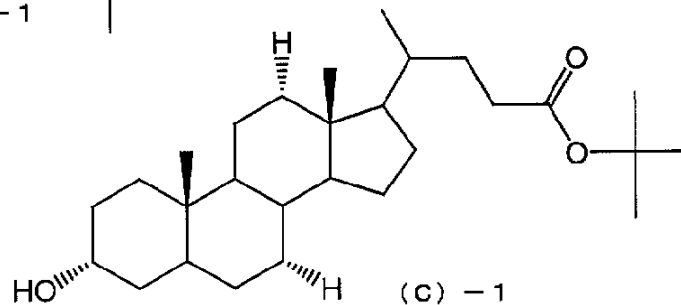
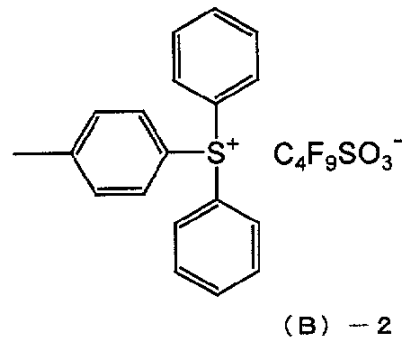
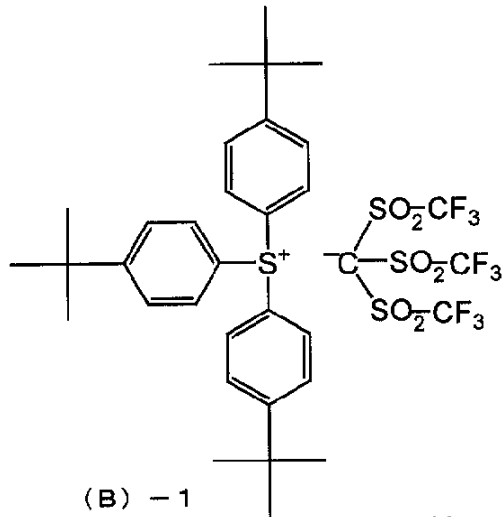
(D) - 1 : 下記式 (D) - 1 で表される化合物。

(E) - 1 : 下記式 (E) - 1 で表される化合物。

(F) - 1 : マロン酸。

【0196】

【化37】



【0197】

<パターン形成>

以下の手順で、図1および2に示したのと同様の工程で、パターンを形成した。

8インチシリコンウェハ上に、下層膜形成材料としてBLC730（商品名：東京応化工業株式会社製）を塗布して、250℃で90秒間ベーク処理することにより、膜厚250nmの下層膜を形成した。

【0198】

前記ハードマスク形成材料を前記下層膜上に塗布して、250℃で90秒間ベーク処理することにより、膜厚45nmのハードマスクを形成した。

【0199】

次いで、前記ハードマスク上に、前記ポジ型レジスト組成物をスピコート塗布し、1

10

20

30

40

50

15℃、60秒の条件でプレベーク（PAB）を行うことにより、膜厚150nmの第一のレジスト膜を形成した。

次いで、この第一のレジスト膜を、ArFエキシマレーザ露光機NSR-S302（Nikon社製、NA=0.6、 $\sigma=0.75$ ）を用いて、マスクを介して選択的に露光した。

次いで、115℃、60秒の条件で露光後加熱（PEB）を行った後、2.38質量%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、23℃で30秒間現像した。引き続き、純水にて30秒間のリンス処理を行い、第一のレジストパターンを形成した。

次いで、前記第一のレジストパターンをマスクとし、エッチング装置「TCE-7811」（商品名：東京応化工業株式会社製）を用いて、テーブル温度を25/20℃とし、 $CF_4/CHF_3/He$ （sccm）=40/20/160のエッチングガスを出力300W、圧力300mTorrで、26秒間導入して、ハードマスクをエッチング処理した。その結果、第一のレジストパターンがハードマスクに転写され、第一のパターンが形成された。このL/Sパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ライン幅90nm、スペース幅270nmであることが確認された。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）/ジメチルスルホキシド（DMSO）/水=10/50/40（質量比）の剥離液に40℃で6分間浸漬させることで、レジスト膜を剥離した。

【0200】

前記第一のパターン上に、前記化学増幅型ポジ型シリコン系レジスト組成物をスピコート塗布し、85℃、60秒の条件でプレベーク（PAB）を行うことにより、膜厚130nmの第二のレジスト膜を形成した。

次いで、前記マスクを、第一のレジスト膜露光時の位置から、90nmずらして設置し、該マスクを介して、ArFエキシマレーザ露光機NSR-S302（Nikon社製、NA=0.6、 $\sigma=0.75$ ）を用いて、前記第二のレジスト膜を選択的に露光した。

次いで、95℃、60秒の条件で露光後加熱（PEB）を行った後、2.38質量%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、23℃で30秒間現像した。引き続き、純水にて30秒間のリンス処理を行い、第二のレジストパターンを形成した。次いで、前記第二のレジストパターンをマスクとし、エッチング装置「GP-12」（商品名：東京応化工業株式会社製）を用いて、テーブル温度を25/20℃とし、 O_2/N_2 （sccm）=60/40のエッチングガスを出力1600W/バイアス70W、圧力3mTorrで、4分間導入して、下層膜をエッチング処理し、第二のパターンを形成した。このL/Sパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ライン幅はハードマスクでマスクされた部位が95nm、第二のレジスト膜でマスクされた部位が85nm、スペース幅は95nmであることが確認された。一方、アスペクト比を算出すると約3.4となり、高アスペクト比のパターンが得られたことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0201】

【図1】本発明のパターン形成方法の好ましい実施態様のうち、パターンニング工程（1）を例示する概略工程図である。

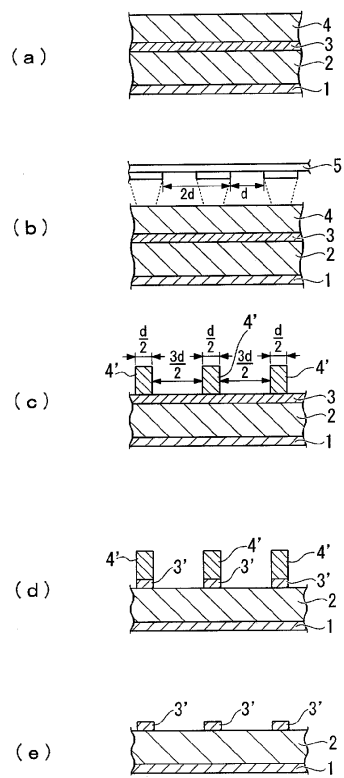
【図2】本発明のパターン形成方法の好ましい実施態様のうち、パターンニング工程（2）を例示する概略工程図である。

【符号の説明】

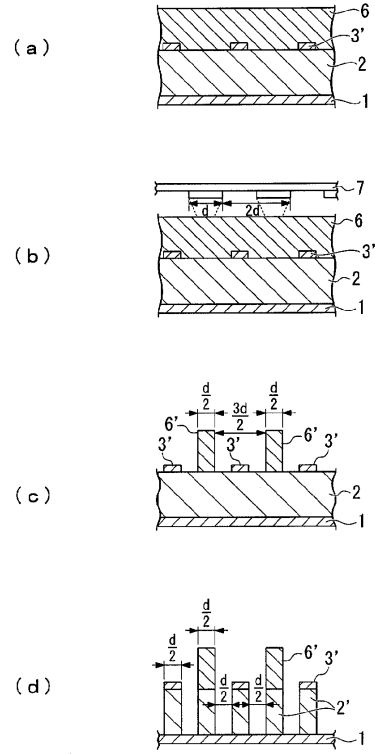
【0202】

1・・・支持体、2・・・下層膜、2'・・・下層膜のパターン、3・・・ハードマスク、3'・・・ハードマスクのパターン、4・・・第一のレジスト膜、4'・・・第一のレジストパターン、5・・・第一のマスクパターン、6・・・第二のレジスト膜、6'・・・第二のレジストパターン、7・・・第二のマスクパターン、8・・・スリット

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 河野 紳一
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 原田 尚宣
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平09-205081 (JP, A)
特開昭63-170917 (JP, A)
特開2007-027742 (JP, A)
特開2006-084799 (JP, A)
特開2005-159264 (JP, A)
特開2005-029742 (JP, A)
特開2005-018054 (JP, A)
特開2004-296930 (JP, A)
特開2002-175981 (JP, A)
国際公開第2005/007747 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/039, 7/075, 7/26, 7/40,
H01L 21/027