

(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2005-274594

(P2005-274594A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup> <b>G03F 7/004</b> <b>G03F 7/38</b> <b>H01L 21/027</b>	F I G O 3 F 7/004 5 2 1 G O 3 F 7/004 5 0 1 G O 3 F 7/38 5 1 2 H O 1 L 21/30 5 6 8	テーマコード (参考) 2 H O 2 5 2 H O 9 6 5 F O 4 6
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)		
(21) 出願番号 特願2004-83353 (P2004-83353) (22) 出願日 平成16年3月22日 (2004.3.22)	(71) 出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 (74) 代理人 100105289 弁理士 長尾 達也 (72) 発明者 伊藤 俊樹 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AD01 AD03 BE00 BH04 CB16 CB55 CB56 CC20 FA12 FA20 2H096 AA25 BA20 FA04 FA05 GA38 HA17 HA23 HA27 KA21 5F046 JA22	

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びレジストパターンの形成方法

## (57) 【要約】

【課題】シリル化プロセスにおいて、低ラインエッジラフネスで、高解像度なパターンの形成が可能となるドライ現像用の感光性樹脂組成物及びレジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】分解能が高く、高アスペクト化が可能なフォトリソグラフィーに用いる感光性樹脂組成物において、(A)成分として、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)がポリスチレン換算で1,000~50,000であり、分子量分散(重量平均分子量/数平均分子量(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>))がポリスチレン換算で1.0~1.5の条件を満たすポリマと、(B)成分として感放射線性酸発生剤と、(C)成分として酸解離性基で保護されたヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、アミド基のうち少なくともいずれか1つの官能基と、を含有する構成とする。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(A) 成分として、重量平均分子量 (Mw) がポリスチレン換算で 1,000 ~ 50,000 であり、分子量分散 (重量平均分子量 / 数平均分子量 (Mw / Mn)) がポリスチレン換算で 1.0 ~ 1.5 の条件を満たすポリマと、

(B) 成分として感放射線性酸発生剤と、

(C) 成分として酸解離性基で保護されたヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、アミド基のうち少なくともいずれか 1 つの官能基と、  
を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

**【請求項 2】**

10

請求項 1 に記載の (A) 成分の条件を満たし、かつヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、アミド基を含有しないポリマであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の (A) 成分の条件を満たすポリマが、ポリスチレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

**【請求項 4】**

(D) 成分として、光増感剤をさらに含有してなることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

**【請求項 5】**

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に積層する積層工程と、

前記感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる露光工程と、

前記基板を加熱する工程と、

前記露光部をシリル化する工程と、

前記感光性樹脂組成物層の前記露光部以外の部分を、酸素プラズマにより除去するドライ現像工程と、

を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

**【請求項 6】**

30

請求項 4 に記載のレジストパターンの形成方法を用い、基板にレジストパターンを形成する工程と、

前記工程によりレジストパターンの形成された基板を、ドライエッチング、ウェットエッチング、金属蒸着、リフトオフまたはめっき、等を行う工程と、

を有することを特徴とする基板の加工方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はフォトリソグラフィーにおいて、特にドライ現像に用いられる感光性樹脂組成物 (以下レジスト) 及びこのレジストを用いたレジストパターンの形成方法に関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

近年、半導体デバイスを始めとする、微細加工を必要とする各種電子デバイスの分野ではデバイスの高密度化、高集積化の要求がますます高まっており、これらの要求を満たすにはパターンの微細化が必須となってきた。このような半導体デバイスを製造する工程で、フォトリソグラフィーは微細パターンの形成に重要な役割を果たしている。

**【0003】**

従来、フォトリソグラフィー工程には単層レジストが用いられてきた。しかし、このような単層レジストでは、高集積化に伴って基板段差や傾斜も大きくなる傾向にあることや、高微細化のための光源の短波長化、高 NA 化に伴って焦点深度が浅くなる傾向にあるこ

50

とにより、厚膜で高アスペクトなレジストパターンを精度良く形成することが困難になってきた。

#### 【0004】

そのため、このような問題を解決する方法として、表層イメージングプロセスが提案されている。この表層イメージングプロセスとは、単層ないし多層構造のレジスト表面のみを露光、必要に応じてウェット現像を行い、レジスト表面に酸素ドライエッチング耐性の高いパターンを選択的に形成し、これをマスクとして下層部を酸素プラズマによりドライ現像するものである。

これによると、レジスト表面だけ光反応すればよいから、焦点深度の浅い露光装置が使用でき、基板からの光反射や段差の影響も受けにくい。また、ドライエッチングは異方性が高いから、高アスペクトなレジストパターンが形成可能である。その他、現像、リンス時のパターン倒壊がない、現像液の不純物や劣化の影響がないといった利点もある。

#### 【0005】

前記表面イメージングプロセスには、シリル化プロセス等に代表されるいくつかのものが提案されている。

例えば、前記シリル化プロセスとして、特許文献1に示すようなものがある。

このシリル化プロセスとは、露光及び必要に応じて実施される露光後の加熱処理により露光部または未露光部どちらか一方のみに選択的にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、アミド基のような被シリル化官能基を発生させ、シリル化剤でこれらの官能基をシリルエーテル化した後、酸素プラズマでドライ現像してパターンを形成するものである。

【特許文献1】特開平11-282165号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

前記特許文献1に示すような従来のシリル化プロセスには、ラインエッジラフネスが大きく、解像度が低いという点に課題を有していた。

なお、本発明では前記ラインエッジラフネスを、ラインパターン幅の3%と定義する。測定には走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡などを用いることができる。一般に、100nm以下、100nm/L以下のデザインルールデバイス作製において許容されるラインエッジラフネスの大きさは、5nm程度といわれているが、前記の従来のレジストプロセスで作製したパターンのラインエッジラフネスは10nm程度である。

#### 【0007】

本発明は、上記のような課題に鑑み、シリル化プロセスにおいて、低ラインエッジラフネスで、高解像度なパターンの形成が可能となるドライ現像用の感光性樹脂組成物及びレジストパターンの形成方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、つぎのように構成した感光性樹脂組成物及びレジストパターンの形成方法を提供するものである。

すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分として、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)がポリスチレン換算で1,000~50,000であり、分子量分散(重量平均分子量/数平均分子量(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>))がポリスチレン換算で1.0~1.5の条件を満たすポリマと、

(B)成分として感放射線性酸発生剤と、

(C)成分として酸解離性基で保護されたヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、アミド基のうち少なくともいずれか1つの官能基と、

を含有するように構成されている。

また、本発明のレジストパターンの形成方法は、上記した感光性樹脂組成物を基板上に積層する積層工程と、前記感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形

10

20

30

40

50

成させる露光工程と、前記基板を加熱する工程と、前記露光部をシリル化する工程と、前記感光性樹脂組成物層の前記露光部以外の部分を、酸素プラズマにより除去するドライ現像工程と、を備えた構成を有している。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、シリル化プロセスにおいて、低ラインエッジラフネスで、高解像度なパターンの形成が可能となるドライ現像用の感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成方法を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本実施の形態においては、まず、前記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含有する感光性樹脂組成物を適用した、分解能が高く、高アスペクト化が可能となる新規な感光性樹脂組成物について説明するが、この感光性樹脂組成物(以下、レジストと記す。)を用いることにより、任意の露光法による表面イメージングとその後に行われる選択シリル化プロセスによって、低ラインエッジラフネス(以下、LERと記す。)で、高アスペクトなレジストパターンの形成が可能となる。

【0011】

本実施の形態においては、前記(A)ポリマの重量平均分子量(Mw)は、1,000~50,000であることが好ましく、1,000~30,000であることがより好ましく、1,000~20,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が1,000未満では成膜性が低い、下地加工時のドライエッチ耐性が低いなどの問題がある。重量平均分子量が50,000を越えるとLERが大きくなる。但し、本実施の形態における重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレン換算した値を使用したものである。

【0012】

前記(A)成分におけるポリマの分子量分散(Mw/Mn)が1.0~1.5であることが好ましく、1.0~1.2であることがより好ましく、1.0~1.1であることが特に好ましい。分散度が1.5より大きいとLERが大きくなる。(A)成分の重量平均分子量及び分子量分散が小さいと、被シリル化剤である(B)成分が均一かつ緻密に分散する。また、シリル化剤の浸透速度とシリル化反応速度は系の平均分子量に依存するため、(A)成分の分子量の分散が小さいと(B)成分のシリル化率、ひいては酸素ドライエッチ耐性の空間的な分布が小さい。上記のような理由から、本発明によりLERの小さいレジストパターンが形成される。

【0013】

前記(A)成分におけるポリマとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられるが、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、アミド基を含まないものが好ましく、芳香環を含有しているものがより好ましく、ポリスチレンであることが特に好ましい。ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、アミド基のようなシリル化されうる官能基を含有していると、シリル化コントラストが低く、解像度が悪い。芳香環を含有しているポリマは下地基板加工時のドライエッチング耐性が高く、加工マージンに優れる。

分子量分散1.0~1.5のポリスチレンは、公知のリビングアニオン重合によって合成される。リビングアニオン重合において、重量平均分子量はモノマの重量と開始剤のモル数を調整することで容易に制御される。

また、前記(B)成分における感放射線性酸発生剤(以下光酸発生剤)は、赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の荷電粒子線など、放射線の照射により化学反応を生じ、酸を生成する化合物である。このような光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジア

10

20

30

40

50

ゾメタン化合物等が挙げられる。本発明ではオニウム塩化合物を用いることが好ましい。

【0014】

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムピレンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムピレンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0015】

スルホン化合物としては、例えば、-ケトスルホン、-スルホニルスルホンや、これらの-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、-メチロールベンゾインパ

10

20

30

40

50

ーフルオロ - n - ブタンスルホネート、 - メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 - メチロールベンゾイン 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等を挙げることができる。

# 【 0 0 1 6 】

スルホンイミド化合物の具体例としては、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 1 0 - カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - ( 4 - フルオロフェニル)フタルイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

# 【 0 0 1 7 】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)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(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル p - トルエンスルホニルジアゾメタン、(シクロヘキシルスルホニル)( 1 , 1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( 1 , 1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

これらの酸発生剤のうち、オニウム塩化合物が好ましい。本発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0018】

前記(C)成分における酸解離性基で保護されたヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、アミド基のうち少なくともいずれか1つの官能基を、分子中に1つ以上含有する化合物は低分子化合物でも、高分子化合物でもよい。

前記(C)成分における酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、p-プロモフェナシル基、p-メトキシフェナシル基、p-メチルチオフェナシル基、-メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、p-プロモベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-メチルチオベンジル基、p-エトキシベンジル基、p-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

10

【0019】

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

20

【0020】

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

30

【0021】

前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ピバロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

40

【0022】

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1,1-

50

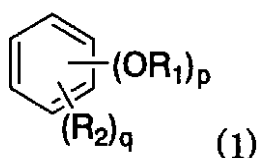
ジオキシド基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。なお、シリル基、ゲルミル基も酸解離性基であるが、本発明には使用できない。

【0023】

前記(C)成分としては、酸解離性基で保護されたフェノール性ヒドロキシル基を含む化合物が好ましく、具体例として下記式(1)~(4)で表される化合物等が挙げられる。

【0024】

【化1】

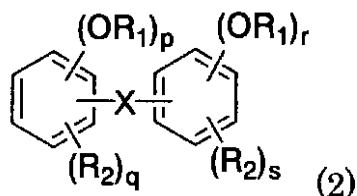


【0025】

(式(1)において、R<sub>1</sub>は前記酸解離性基を示し、複数存在するR<sub>1</sub>は相互に同一でも異なってもよく、R<sub>2</sub>は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在するR<sub>2</sub>は相互に同一でも異なってもよく、pは1以上の整数、qは0以上の整数で、p+q=6である。)

【0026】

【化2】



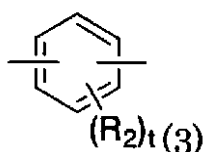
【0027】

(式(2)において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は式(1)と同義であり、Xは単結合、-S-、-O-、-CO-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (但し、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~11のアシル基、フェニル基またはナフチル基を示し、複数存在するR<sub>1</sub>は相互に同一でも異なってもよい。)

または

【0028】

【化3】



【0029】

(但し、R<sub>2</sub>は前記に同じであり、tは0~4の整数である。)を示し、p、q、rおよびsはそれぞれ0以上の整数で、p+q=5、r+s=5、p+r=1である。)

【0030】

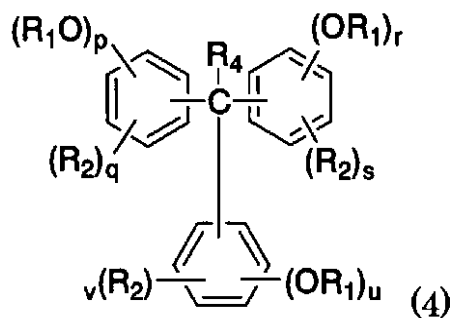
10

30

40



## 【化 4】



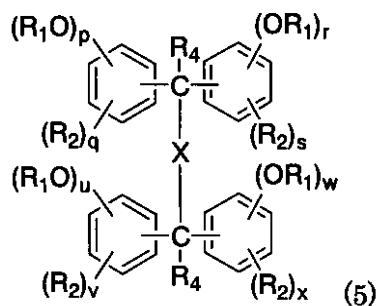
10

## 【 0 0 3 1】

(式(4)において、 $R_1$  および  $R_2$  は式(1)と同義であり、 $R_4$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $u$ および $v$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q=5$ 、 $r+s=5$ 、 $u+v=5$ 、 $p+r+u=1$ である。)

## 【 0 0 3 2】

## 【化 5】



20

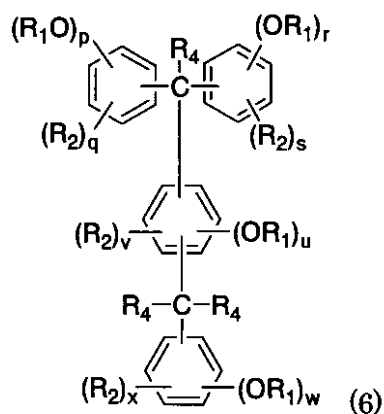
## 【 0 0 3 3】

(式(5)において、 $R_1$  および  $R_2$  は式(1)と同義であり、 $X$  は式(2)と同義であり、 $R_4$  は式(4)と同義であり、複数存在する  $R_4$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ および $x$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q=5$ 、 $r+s=5$ 、 $u+v=5$ 、 $w+x=5$ 、 $p+r+u+w=1$ である。)

30

## 【 0 0 3 4】

## 【化 6】



40

## 【 0 0 3 5】

(式(6)において、 $R_1$  および  $R_2$  は式(1)と同義であり、 $R_4$  は式(4)と同義であり、複数存在する  $R_4$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$

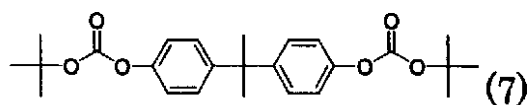
50

および  $x$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p + q = 5$ 、 $r + s = 5$ 、 $u + v = 5$ 、 $x + w = 4$ 、 $p + r + u + w = 1$  である。) )

(C) 成分としては、下記式 (7)、式 (8) あるいは式 (9) で表される化合物が特に好ましい。

【0036】

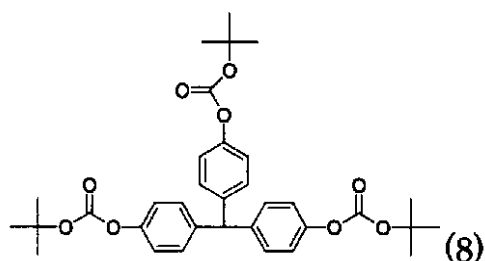
【化7】



10

【0037】

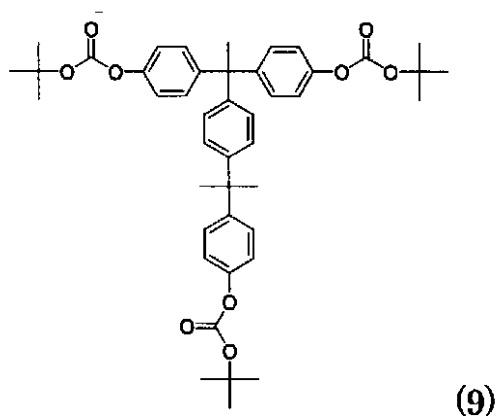
【化8】



20

【0038】

【化9】



30

【0039】

本実施の形態の感光性樹脂組成物は、(D)成分として、光増感剤を添加することができる。光増感剤の添加により、より少ない露光量でパターン形成が可能となる。ここで、光増感剤は、特定の波長の光を吸収することにより励起され、前記(B)成分と相互作用性を有する化合物であり、クマリン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、ペリレン誘導体などが挙げられる。ここでいう相互作用には、励起状態の光増感剤からのエネルギー移動や電子移動などがある。前記(D)成分の露光波長に対するモル吸光係数は(B)成分のモル吸光係数よりも大きいことが好ましい。

40

【0040】

また、本実施の形態のレジストは、必要に応じて着色剤、接着助剤、保存安定剤、消泡

50

剤等の公知の添加剤を含むことができる。

次に、本実施の形態のレジストにおける各成分の含有量について説明する。

前記(A)成分におけるポリマ成分の含有量は、(A)成分でのポリマ成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、5~70重量部とすることが好ましく、25~50重量部とすることがより好ましい。この含有量が、5重量部未満では塗膜性が劣る傾向があり、他方、70重量部を超えると光感度が不十分となる傾向がある。

(C)成分の含有量は、(A)成分でのポリマ成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、30~95重量部とすることが好ましく、50~75重量部とすることがより好ましい。この含有量が、30重量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、他方、95重量部を超えると塗膜性が劣る傾向がある。

10

#### 【0041】

前記(B)成分における酸発生剤成分と、前記(D)成分における光増感剤成分の含有量の合計は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して0.01~70重量部とすることが好ましく、0.1~20重量部とすることがより好ましい。含有量が0.01重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状が劣化しやすくなる傾向がある。

また、前記(B)成分における酸発生剤成分と、前記(D)成分における光増感剤成分との合計量に対する前記(D)成分における光増感剤の割合は、1~90重量%が好ましく、5~70重量%がより好ましく、10~50重量%が特に好ましい。この場合、前記(D)成分における増感剤の割合が1重量%未満では、感度向上の効果が低下する傾向があり、一方90重量%を超えると、レジストパターンを矩形に形成することが困難となる傾向がある。

20

#### 【0042】

本実施の形態のレジストは、その使用に際して、例えば固形分濃度が2~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、孔計0.1~0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤は、前記(A)成分、前記(B)成分を溶解しうるものならば基本的に何でもよく、目的に応じて自由に選択できるが、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができる。

30

#### 【0043】

より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、

-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。このような溶剤の具体例としては、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-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒド

40

50

ロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エ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、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、安全性を考慮すればプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノンなどが望ましい。これらの溶剤は単独または2種類以上混合して用いてもよい。

10

#### 【0044】

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、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、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

20

#### 【0045】

前記レジスト溶液の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどのような公知の塗布装置、方法を使用して行うことができる。膜厚は用途によって自由に設定できるが、通常、プリベーク後で0.1~5 $\mu$ mとなるように塗布するのが望ましい。前記レジストの塗布膜は、80~150、好ましくは80~110でプリベークされる。プリベークにはホットプレート、熱風乾燥機などの加熱手段を用いることができる。

#### 【0046】

以上のようにして塗布が完了したレジスト層は通常、公知の露光装置を用い、レチクルを介して画像状に露光される。露光装置の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、Arイオンレーザ、半導体レーザ、エキシマレーザ、可視光、などが用いられる。露光後のレジストの塗布膜は、80~150、好ましくは80~110で露光後加熱される。露光後加熱にはホットプレート、熱風乾燥機などの加熱手段を用いることができる。

30

#### 【0047】

露光及び露光後加熱により、本発明のレジストの露光部にのみシリル化され得る官能基が生成する。このため、画像状に露光されたレジストは、後述するシリル化プロセスにより露光部の表層部が選択的にシリル化される。なお、本発明において生成する、シリル化され得る官能基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、またはアミド基である。

#### 【0048】

シリル化プロセスは、半導体の分野で一般的に用いられている、気相または液相の方法で任意に実施可能である。シリル化剤として、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジメチルアミノジメチルシラン、ジメチルアミノエチルシラン、ジメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、ジメチルアミノペンタメチルシラン等の公知の化合物が使用できる。気相シリル化の場合、レジスト層をシリル化剤の蒸気に曝露することで行う。液相シリル化は、レジスト層をシリル化剤溶液に浸漬することで行う。これらのプロセスは、25~180の温度で、0.1~30分間程度行う。

40

#### 【0049】

シリル化後、シリル化された露光部の表層部をマスクとしてドライ現像を行う。ドライ

50

現像は酸素含有ガスを用いるプラズマエッチングにより行われる。ドライ現像により、未露光部が除去され、ネガ型のレジストパターンが形成される。上記酸素含有ガスとしては、例えば、酸素単独、酸素とアルゴン等の不活性ガスとの混合ガス、または酸素と一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、一酸化二窒素、二酸化硫黄などとの混合ガスを用いることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

以上のようにして形成されたレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、ウェットエッチング、金属蒸着、リフトオフまたはめっきすることで基板を加工し、所望のデバイスを製造することができる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 5 1 】

以下に、本発明を実施例について説明する。

表 1 に示す材料を配合し、溶液を得る。

#### 【 0 0 5 2 】

#### 【 表 1 】

配合表

材料		配合量(g)				
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(A)成分	ポリスチレン (Mw=5,200, Mw/Mn=1.06)	7	0	0	0	0
	ポリスチレン (Mw=2,200, Mw/Mn=1.06)	0	7	0	0	0
	ポリスチレン (Mw=20,000, Mw/Mn=1.06)	0	0	8	0	0
	ポリスチレン (Mw=5,800, Mw/Mn=2.0)	0	0	0	7	0
	クレゾールノボラック樹脂 (Mw=6,500, Mw/Mn=2.5)	0	0	0	0	7
(B)成分	トリフェノールスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C)成分	式(7)で表される化合物	3	3	2	3	3
(D)成分	2,4-ジエチルチオキサントン					
溶剤	PGMEA	90	90	90	90	90

#### 【 0 0 5 3 】

上記のレジストの溶液を、シリコン基板上に塗布し、ホットプレート上で 1 0 0 、 6 0 秒の条件でプリベークを行い、膜厚 1 . 0 μ m のレジスト層を形成する。

#### 【 0 0 5 4 】

露光装置として i 線ステッパ ( 波長 3 6 5 n m ) を用いて画像状に露光する。ホットプレート上で 1 0 0 、 6 0 秒の条件で露光後加熱を行う。

シリル化剤であるヘキサメチルシクロトリシラザン 1 0 重量 %、n - デカン 8 7 重量 %、およびジエチレングリコールジメチルエーテル 3 重量 % からなるシリル化溶液に、露光した基板を室温で 2 分間浸漬し、n - デカン中でリンスすることで、露光部の表層に選択的にシリル化層を形成される。その後、酸素プラズマエッチングを行い、レジストパターンが形成される。

解像度は、ドライ現像処理によって未露光部をきれいに除去することができ、なおかつラインの浮き、剥がれを生じることなく生成されたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により評価する。解像度の評価は、数値が小さいほど良好な値である。LER ( 3 ) の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて行う。

## 【 0 0 5 5 】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 は良好な解像度が得られるが、比較例 2 はシリル化コントラストが低いため、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の解像力をもたない。

実施例 1 ~ 3 は比較例 1 よりも L E R が小さい。比較例 1 の L E R が大きいのは、( B ) 成分の分散が不均一であることと、露光部の酸素ドライエッチ耐性の空間的な分布が大きいことによるものである。 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の解像力をもたない比較例 2 は L E R の評価ができない。