

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3813890号  
(P3813890)**

(45) 発行日 平成18年8月23日(2006.8.23)

(24) 登録日 平成18年6月9日(2006.6.9)

(51) Int.Cl.

F I

**G03F 7/11 (2006.01)**

G03F 7/11 502

**G03F 7/075 (2006.01)**

G03F 7/075 521

**C08G 77/50 (2006.01)**

C08G 77/50

**H01L 21/027 (2006.01)**

H01L 21/30 573

請求項の数 2 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2002-81328 (P2002-81328)  
 (22) 出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)  
 (65) 公開番号 特開2003-280207 (P2003-280207A)  
 (43) 公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)  
 審査請求日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(73) 特許権者 000005201  
 富士写真フイルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 (74) 代理人 100105647  
 弁理士 小栗 昌平  
 (74) 代理人 100105474  
 弁理士 本多 弘徳  
 (74) 代理人 100108589  
 弁理士 市川 利光  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (72) 発明者 上西 一也  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

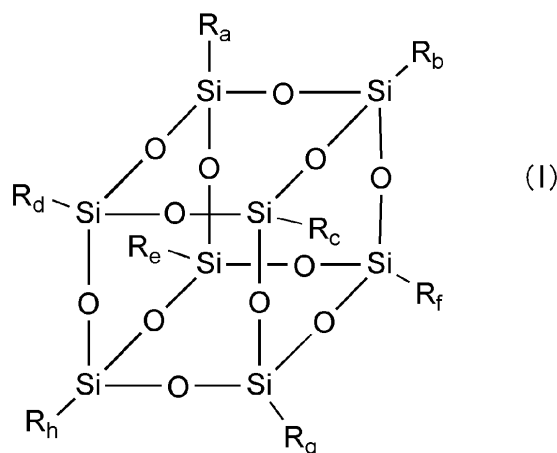
(54) 【発明の名称】 3層レジストプロセス用中間層材料組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

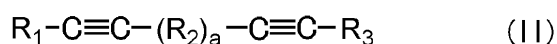
【請求項1】

下記化合物(Ⅰ)と一般式(Ⅱ)の化合物を白金含有触媒下、ヒドロキシル化重合反応させることにより得られる(A)オクタキス(シルセスキオキサン)骨格を有する重合体を含有することを特徴とする3層レジストプロセス用中間層材料組成物。

## 【化 1】



10



式 (I) において、 $R_a \sim R_h$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表すが、少なくとも二つは水素原子である。

式 (II) において、 $R_1$  及び  $R_3$  は、各々独立に、一価の有機基または有機金属基を表し、 $R_2$  は二価の有機基または有機金属基を表す。 $a$  は 0 又は 1 を表す。

20

## 【請求項 2】

(a) 基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する工程、

(b) 下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する工程、及び、

(c) 該上層レジスト層にパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする工程を含む 3 層レジストプロセスにおいて、請求項 1 に記載の中間層材料組成物を使用することを特徴とする 3 層レジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

30

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路の製造において基板上に微細パターンを高精度に形成するリソグラフィー技術に関するもので、特に 3 層レジスト用中間層材料及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体集積回路の高集積化が進み、リソグラフィー工程でのレジストパターンの微細化、高精度化が益々要求されてきている。これに対応すべく露光方法も、従来の g 線、i 線等の近紫外光から KrF、ArF 更には  $F_2$  等のエキシマレーザー光、EUV 光、X 線と高解像力化に向けた光源の短波長化技術開発が確実に進められようとしている。

40

一方、半導体集積回路の製造工程において生ずる基板の段差に基づくレジスト膜厚変動によるレジストパターンの寸法精度の低下が問題として生じていた。これに対しては、近年、段差基板を研磨し、平坦化する CMP 技術の進歩により緩和される方向にきている。これとは別に更に深刻な問題が生じている。露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料の光吸収が益々強くなるため、芳香環をベースとした従来の有機高分子材料が使用できなくなり、また、光吸収低減とリソグラフィーのプロセスウレイドウ拡大のためレジスト膜の薄膜化が要求されてきており、もはや、これまでの単層レジストプロセスでは十分なドライエッチング耐性を確保できず、基板の高精度な加工が不可能な状況にきている。

これらの問題の解決策として、3 層レジストプロセスが注目されている。

3 層レジスト法は、以下のプロセスを含むものである。

50

- (a) 被加工基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する。  
 (b) 下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する。  
 (c) 該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする。

ここで用いられる中間層としては、従来からオルガノポリシロキサン（シリコン樹脂）あるいは $\text{SiO}_2$ 塗布液（SOG）が知られている。

また、改良されたオルガノポリシロキサン材料（特公平4-43264） $\text{Si}(\text{OH})_4$ 等のケイ素化合物を用いたもの（特公平6-38400）、粘度鉱物のシリル化生成物からなる中間層材料（日本特許第2573371号）、ハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物からなる中間層材料（日本特許第2641644号）、ポリシロキサン誘導体からなる中間層材料（日本特許第2901044号）、オルガノポリシルセスキオキサンからなる中間層材料（特公平4-44741号）等が報告されている。

しかしながら、これらの中間層材料は本質的に保存安定性が悪く、また、中間層上に形成する上層レジストのパターンが裾引き形状となり、上層レジストパターンをマスクとして中間層をエッチングする際にラインのラフネス（Line Edge Roughness：LER）を悪くする決定的な問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の問題点を克服した3層レジスト用中間層材料及びパターン形成方法を提供するものである。具体的には、有機溶剤に可溶であり、保存安定性に優れ、かつ上層レジストパターンニング時に裾引き形状、ラインエッジラフネスに問題のない3層レジストプロセス用中間層材料組成物及びパターン形成方法を提供することである。

【0004】

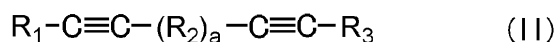
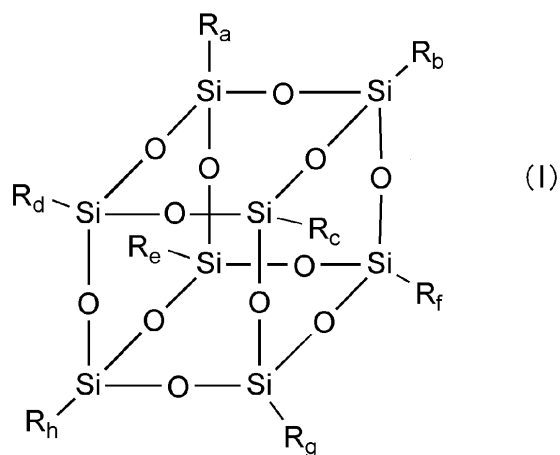
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

(1) 下記化合物(I)と一般式(II)の化合物を白金含有触媒下、ヒドロキシル化重合反応させることにより得られる(A)オクタキス(シルセスキオキサン)骨格を有する重合体を含有することを特徴とする3層レジストプロセス用中間層材料組成物。

【0005】

【化2】



【0006】

10

20

30

40

50

式(Ⅰ)において、 $R_a \sim R_h$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表すが、少なくとも二つは水素原子である。

式(Ⅱ)において、 $R_1$ 及び $R_3$ は、各々独立に、一価の有機基または有機金属基を表し、 $R_2$ は二価の有機基または有機金属基を表す。 $a$ は0又は1を表す。

#### 【0007】

また、好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

(2)(A)成分の重合体がペンタシクロ〔9・5・1・1<sup>3,9</sup>・1<sup>5,15</sup>・1<sup>7,13</sup>〕オクタシロキサン(PCOSI)と上記(1)における一般式(Ⅱ)で表されるビス(置換エチニル)化合物とを、2:1から1:4のモル比で、白金含有触媒の存在下ヒドロシリル化重合させることにより得られることを特徴とする上記(1)に記載の組成物。

10

#### 【0008】

(3)更に(B)ラジカル開始剤を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の組成物。

(4)更に(C)架橋剤を含有することを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の組成物。

(5)更に(D)熱で酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の組成物。

(6)更に(E)溶剤を含有することを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の組成物。

(7)更に(F)界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の組成物。

20

(8)(a)基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する工程、

(b)下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する工程、及び、

(c)該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする工程を含む3層レジストプロセスにおいて、

上記(1)~(7)のいずれかに記載の中間層材料組成物を使用することを特徴とする3層レジストパターン形成方法。

(9)下層レジスト上に上記(1)~(7)のいずれかに記載の3層レジストプロセス用中間層材料組成物を塗布した後、高温でバークすることにより該中間層材料組成物からなる塗膜を有機溶剤に対して不溶化させることを特徴とする上記(8)に記載のパターン形成方法。

30

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。

(1)本発明に用いられるA成分

本発明の3層レジストプロセス用中間層材料組成物は、少なくとも上記化合物(Ⅰ)と一般式(Ⅱ)の化合物を白金含有触媒下、ヒドロシリル化重合反応させることにより得られるオクタキス(シルセスキオキサン)骨格を有する重合体(A成分)を含有する組成物である。

40

式(Ⅰ)における $R_a \sim R_h$ としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基を挙げることができる。

式(Ⅱ)において、 $R_1$ 及び $R_3$ は、各々独立に、一価の有機基または有機金属基を表し、 $R_2$ は二価の有機基または有機金属基を表す。 $R_1$ 及び $R_3$ としての一価の有機基または有機金属基、 $R_2$ としての二価の有機基または有機金属基は、置換基を有していてもよい。

#### 【0010】

$R_1$ 及び $R_3$ の具体例としては、例えば、アリール基(好ましくは炭素数5~16、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等)、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、例えば、メチル基、エチル

50

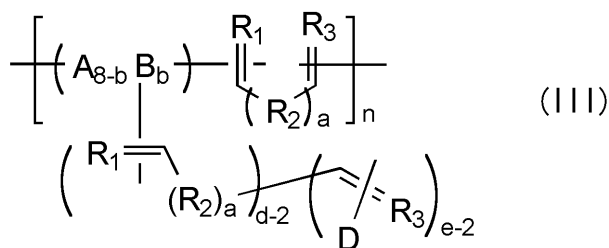
また、 $R^2$  の具体例としては、例えば、アリレン基（好ましくは炭素数 6 ~ 14、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、ジフェニルエーテル基等）、複素環基（ピリジレン基、チエニレン基等）、アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 10、例えば、メチレン基、エチレン基、2, 2 - プロピレン基等）、ジメチルエーテル基、シリレン基（ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレン基等）、シロキサン基（テトラメチル（ジシロキサン）基等）、カルボシラン基（フェニルビス（ジメチルシリレン）基等）、フェロセニレン基等を挙げることができる。

【 0 0 1 1 】

【 0 0 1 2 】

【 0 0 1 3 】

【化 3】



【 0 0 1 4 】

$R_1$  及び  $R_3$  ; 各々独立に、置換基を有していてもよい、一価の有機基または有機金属基を表す。

$R_2$  ; 置換基を有していてもよい、二価の有機基または有機金属基を表す。

a ; 0 又は 1 を表す。

b ; 2、3 又は 4 を表す。

c ; 2 又は 4 を表す。

d ; 2、3 又は 4 を表す。

e ; 2、3 又は 4 を表す。

l, m 及び n は、0 又は正の整数で、少なくとも一つは 2 以上の整数を表す。

D ; 他の P C O S I 骨格を表す。

A ;  $-(H S i O_{3/2})-$  を表す。

B ;  $-(S i O_{3/2})-$  を表す。

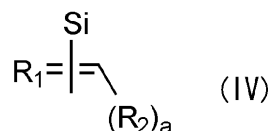
10

#### 【0015】

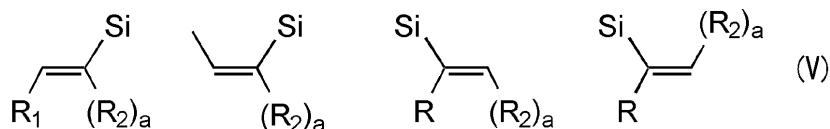
一般式 (III) において、下記一般式 (IV) で表わされる構造は、下記一般式 (V) に示す 4 種の構造を包含する。

#### 【0016】

#### 【化 4】



20



#### 【0017】

式 (III) における  $R_1$  及び  $R_3$ 、及び  $R_2$  は、式 (II) における  $R_1$  及び  $R_3$ 、及び  $R_2$  と同義である。

#### 【0018】

30

本発明に用いられる一般式 (III) で表わされる重合体は、特開平 9 - 296043 に記載の製造方法等により、上記ビス(置換エチニル)化合物を、P C O S I とヒドロシリル化重合反応させて、P C O S I 骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーとして合成することができる。

#### 【0019】

前記 P C O S I は、式  $(H S i O_{3/2})_8$  (又は  $H_8 S i_8 O_{12}$ ) で表わされる環状構造のポリシロキサン化合物であり、その 2 つの Si と Si との間には - O - 結合が存在し、各 Si には 3 つの酸素原子と 1 つの水素原子が結合し、分子中には 8 個の Si H 結合が存在する。この P C O S I と式 (II) で示されるビス(置換エチニル)化合物とをヒドロシリル化反応させると、重合反応が起こり、耐熱性及び溶媒可溶性を有するポリマーが得られる。

40

#### 【0020】

本発明の重合体は、P C O S I と前記式 (II) のビス(置換エチニル)化合物とを通常 2 : 1 ~ 1 : 4 のモル比でヒドロシリル化重合させて得られる固体状ポリマーであって、耐熱性及び溶媒可溶性を有するものであり、前記一般式 (III) で表されるポリマーである。このポリマーの平均重合度は、5 ~ 20, 000、好ましくは 10 ~ 10, 000 である。

#### 【0021】

ヒドロシリル化重合反応には、白金含有触媒を用いる。白金含有触媒としては、従来ヒドロシリル化反応に用いられているものを用いることができる。これを例示すれば、白金ジ

50

ビニルシロキサン、白金環状ビニルメチルシロキサン、トリス（ジベンジリデンアセトン）二白金、塩化白金酸、ビス（エチレン）テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンクロロ白金、ビス（シクロオクタジエン）白金、ビス（ジメチルフェニルホスフィン）ジクロロ白金、テトラキス（トリフェニルホスフィン）白金、白金カーボン等があげられる。

【0022】

ヒドロシリル化重合反応においては、この反応に通常用いられる種々の溶媒を用いることができる。これを例示すれば、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、エーテル等をあげることができる。

【0023】

ヒドロシリル化重合反応は、0 から溶媒の沸点まで種々の温度で実施できるが、特に加熱または冷却することなく、室温で行うことができる。 10

【0024】

この反応におけるPCOSIとビス（置換エチニル）化合物との比率は、収率および溶解性の観点から、通常モル比で2：1～1：4、好ましくは1.5：1～1：2の範囲が望ましい。

【0025】

前記のヒドロシリル化重合反応により、前記一般式で表されるPCOSI骨格を有するポリマーが得られるが、このポリマーの重合度1、mまたはnの少なくとも一つは2以上であるが、各々、一般的には5～10、000、好ましくは10～50,000である。

上記（A）成分の重合体は、塗布のため、後述のような溶剤に溶解され中間層用組成物とされる。 20

【0026】

次に、本発明の組成物が含有することが好ましい成分について説明する。

（2）本発明に用いられるB成分

本発明の組成物は、（B）ラジカル開始剤は市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイド）を含有することができる。（B）成分の使用量は中間層材料組成成分の固形分を基準として、通常0.0005～5重量%、好ましくは0.0007～1重量%である。

【0027】

B成分としてのラジカル開始剤は、以下に示すものが挙げられる。 30

ラジカル開始剤としては過酸化物やアゾ系開始剤等一般的に用いられるものが使用可能である。好ましくはアゾ系の開始剤である。アゾ系開始剤としては2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1,1-ビス（ヒドロキシメチル）2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕、ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、4,4'-アゾビス（4-シアノバレリックアシッド）、2,2'-アゾビス（2-（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル）を挙げることができる。 40

【0028】

ラジカル開始剤として好ましくは2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、4,4'-アゾビス（4-シアノバレリックアシッド）、2,2'-アゾビス（2-ヒドロキシメチル）プロピオニトリル）である。 50

## 【 0 0 2 9 】

( 3 ) 本発明で使用する架橋剤 ( C 成分 )

本発明の中間層材料組成物は、酸により架橋する化合物 ( 以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する ) を含有することができる。

( 3 ) - 1 架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子量が 1 2 0 0 以下、分子内にベンゼン環を 3 ~ 5 個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて 2 個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

10

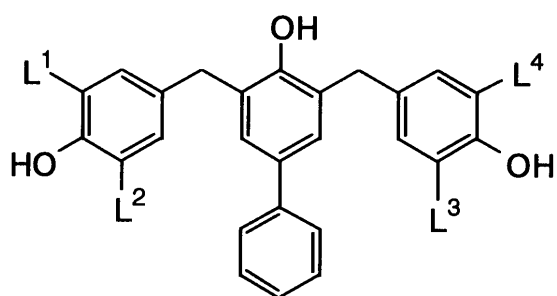
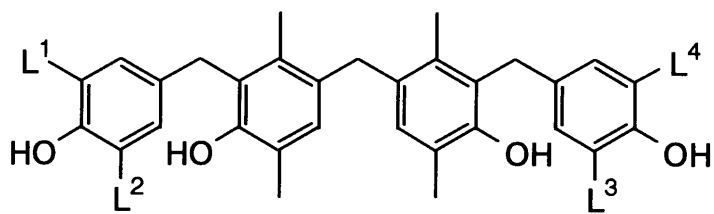
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数 6 個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n - プロポキシメチル基、i - プロポキシメチル基、n - ブトキシメチル基、i - ブトキシメチル基、sec - ブトキシメチル基、t - ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2 - メトキシエトキシ基及び、2 - メトキシ - 1 - プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

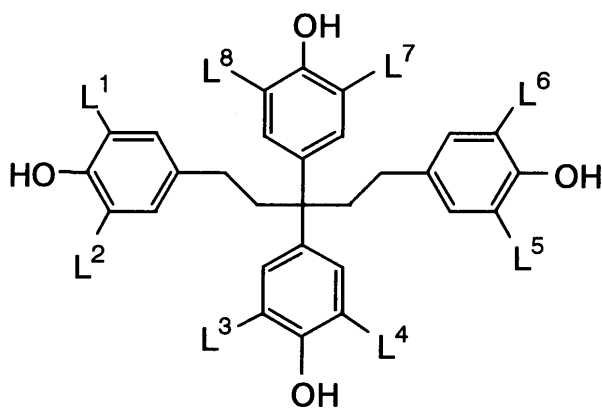
## 【 0 0 3 0 】

【 化 5 】

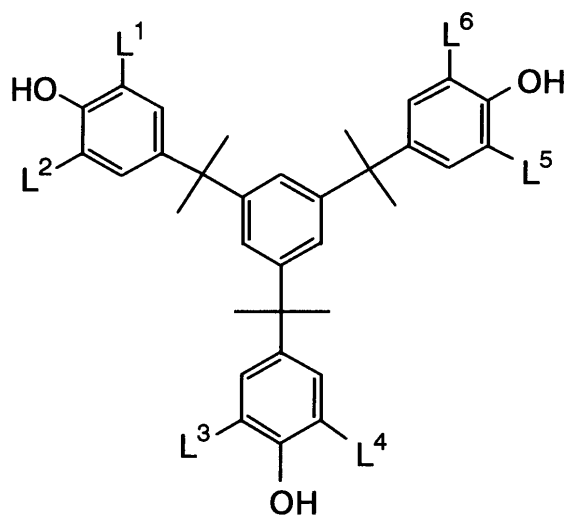




10



20

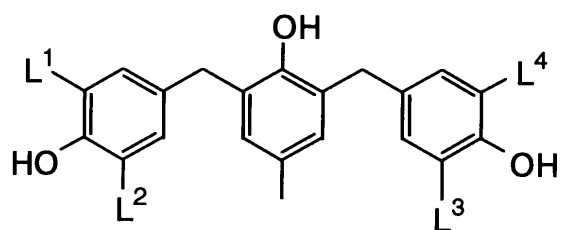
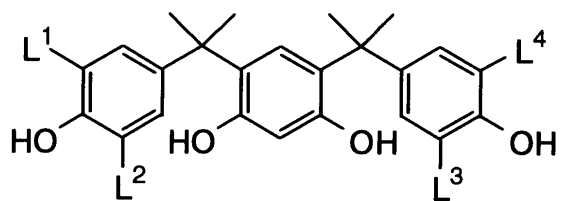


30

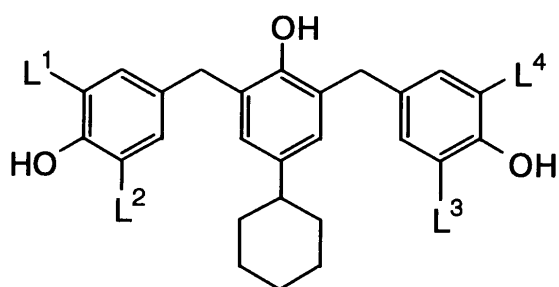
40

【 0 0 3 1 】

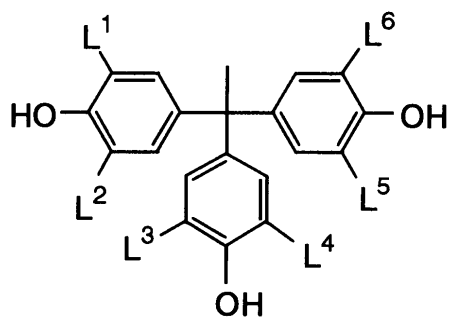
【 化 6 】



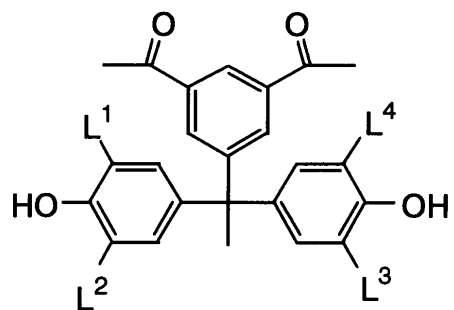
10



20



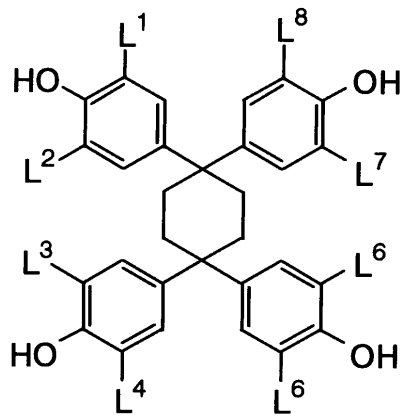
30



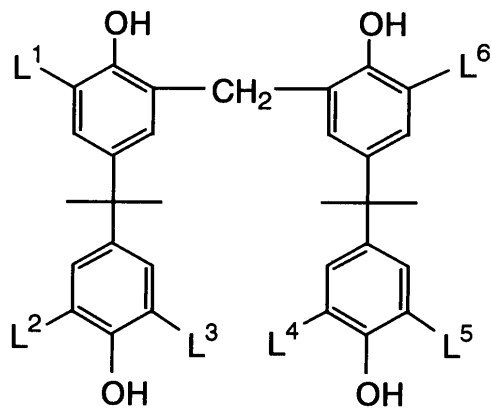
40

【 0 0 3 2 】

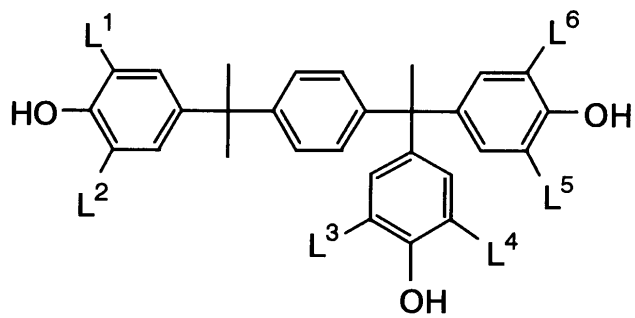
【 化 7 】



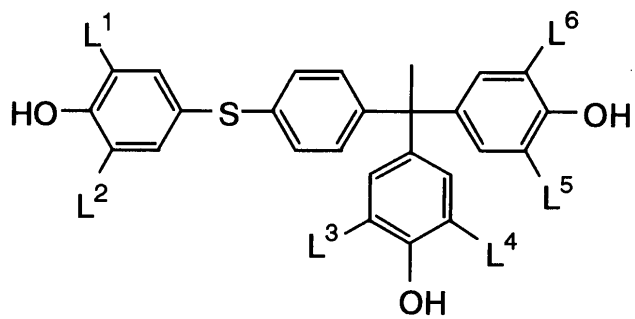
10



20



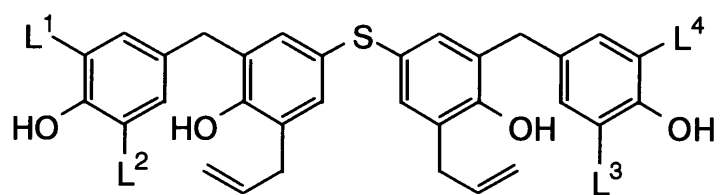
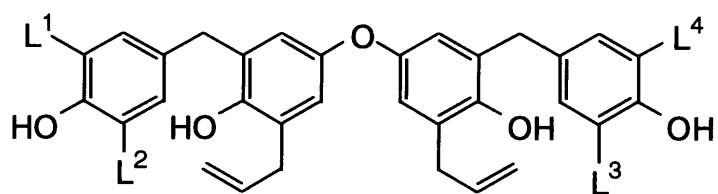
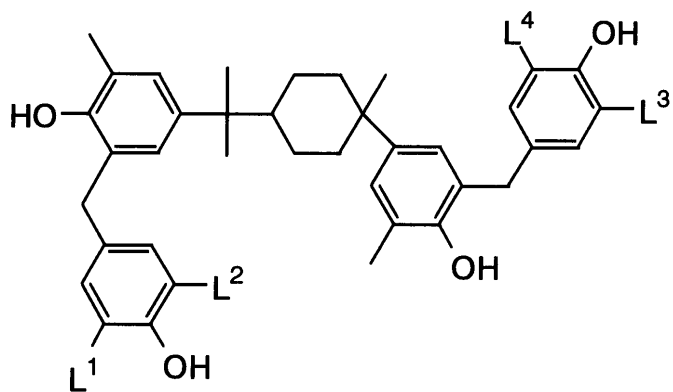
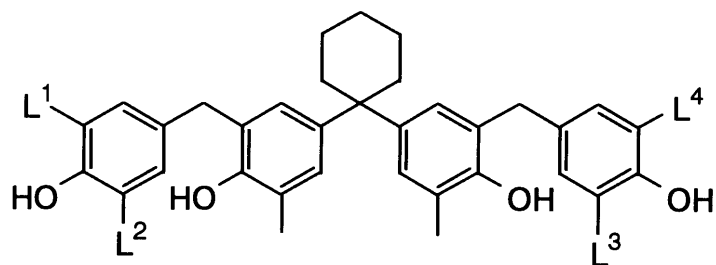
30



40

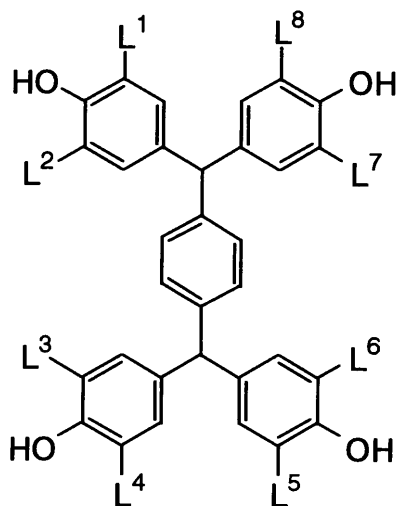
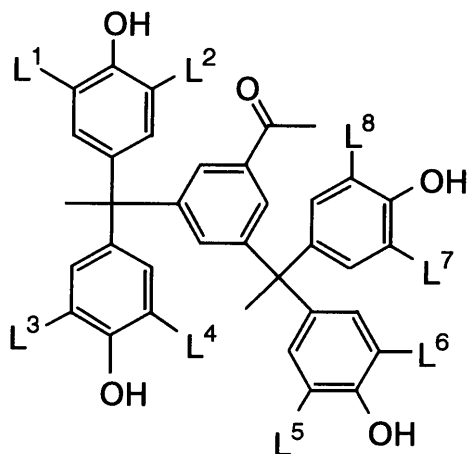
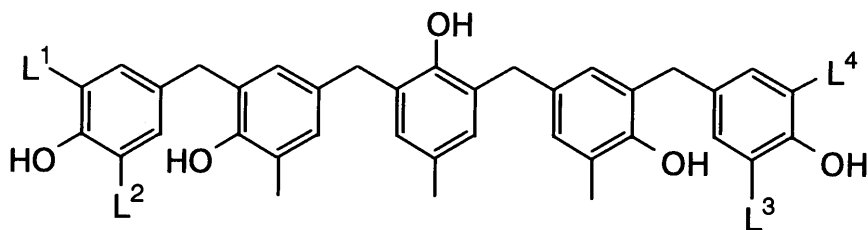
【 0 0 3 3 】

【 化 8 】



【 0 0 3 4 】

【 化 9 】



# 【 0 0 3 5 】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することが

10

20

30

40

50

できる。

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて２個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせ使用してもよい。

(３) - ２ 上記フェノール誘導体以外にも、下記の( i )、( i i )の化合物が架橋剤として使用できる。

( i ) N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくはN - アシルオキシメチル基を有する化合物 10

( i i ) エポキシ化合物

#### 【 0 0 3 6 】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

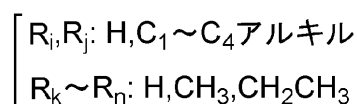
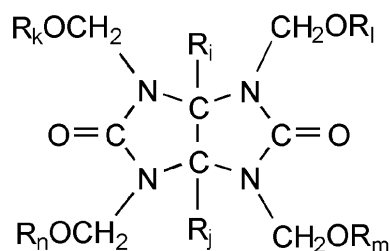
( i ) N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくはN - アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「E P - A」と記載する)第 0 , 1 3 3 , 2 1 6 号、西独特許第 3 , 6 3 4 , 6 7 1 号、同第 3 , 7 1 1 , 2 6 4 号に開示された単量体及びオリゴマー - メラミン - ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素 - ホルムアルデヒド縮合物、E P - A 第 0 , 2 1 2 , 4 8 2 号に開示されたアルコキシ置換化合物等 20  
等に開示されたベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

また、下記一般式で示されるグリコールウリル誘導体類を使用することができる。

#### 【 0 0 3 8 】

#### 【 化 1 0 】



#### 【 0 0 3 9 】

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも２個の遊離N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくはN - アシルオキシメチル基を有するメラミン - ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN - アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。 40

#### 【 0 0 4 0 】

( i i ) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール - ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第 4 , 0 2 6 , 7 0 5 号公報、英国特許第 1 , 5 3 9 , 1 9 2 号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

#### 【 0 0 4 1 】

本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。

上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤 (i)、(ii) を併用することもできる。

上記のフェノール誘導体に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で 100 / 0 ~ 20 / 80、好ましくは 90 / 10 ~ 40 / 60、更に好ましくは 80 / 20 ~ 50 / 10 である。

#### 【0042】

架橋剤は、中間層材料組成物固形分中、3 ~ 70 重量%、好ましくは 5 ~ 50 重量% の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が 3 重量% 未満であると残膜率が低下し、また、70 重量% を越えると中間層材料組成物の安定性の点で好ましくない。

#### 【0043】

(4) 熱により分解して酸を発生する化合物 (D 成分)

本発明の中間層材料組成物は、熱により分解して酸を発生する化合物 (以下、適宜、酸発生剤と称する) を含有することができる。

本発明において、酸発生剤とは、100 以上の加熱により酸を発生する化合物を指す。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の熱分解して酸を発生する化合物、及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0044】

例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、同 Re27,992 号、特開平 4-365049 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad, Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 339,049 号、同第 410,201 号、特開平 2-150848 号、特開平 2-296514 号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer.

#### 【0045】

Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第 370,693 号、同 390,214 号、同 233,567 号、同 297,443 号、同 297,442 号、米国特許第 4,933,377 号、同 161,811 号、同 410,201 号、同 339,049 号、同 4,760,013 号、同 4,734,444 号、同 2,833,827 号、独国特許第 2,904,626 号、同 3,604,580 号、同 3,604,581 号に記載のスルホニウム塩、

#### 【0046】

J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) に記載のセ

10

20

30

40

50

レノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986), T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amitet et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973),

#### 【0047】

D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc. 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. Tunooka et al, Polymer Preprints Japan, 38(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,7714号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号に記載のイミノスルフォネート等に代表される、光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

#### 【0048】

またこれらの酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163

10

20

30

40

50



(1972)、J. V. Crivello et al, J, Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146037号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号に記載の化合物を用いることができる。

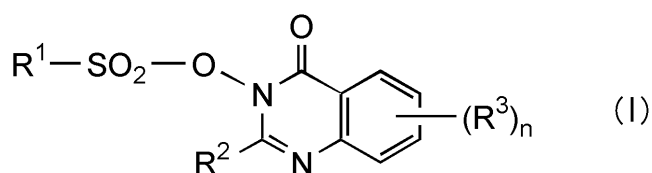
【0049】

更に、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem, Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

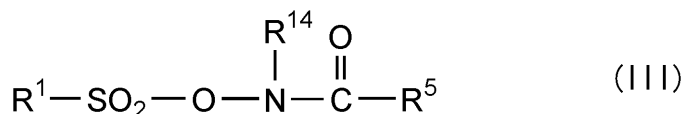
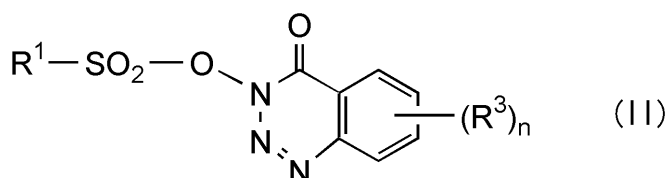
これらのうち本発明で特に好ましく用いられる酸発生剤としては、下記一般式(I)~(V)で表される化合物が挙げられる。

【0050】

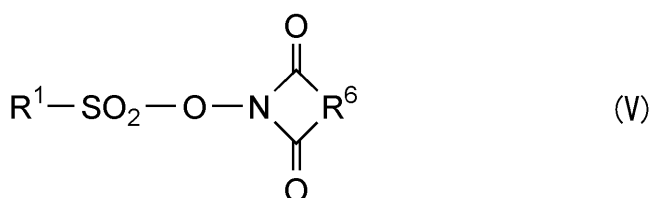
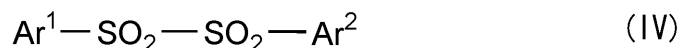
【化11】



20



30



40

【0051】

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$ はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数10個以下の炭化水素基又は炭素数10個以下のアルコキシ基を示す。 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20個以下のアリール基を示す。 $\text{R}^6$ は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の2価の炭化水素基を示す。 $n$ は0~4の整数を示す。)

50

## 【 0 0 5 2 】

上記一般式 ( I ) ~ ( V ) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 1 ~ 14 の炭化水素基を示す。

炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基、アリル基、ビニル基、1-メチルビニル基、2-フェニルビニル基等のアルケニル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基が挙げられる。

10

これらの炭化水素基は、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等の置換基を有していてもよい。置換基を有する炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メトキシフェニルビニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、9, 10-ジメトキシアントラセニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 5 3 】

$R^3$  はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 10 個以下の炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基）又は炭素数 10 個以下のアルコキシ基を示す。

20

具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基等の炭化水素基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基等置換基を有する炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

また、*n* が 2 以上の場合、隣接する 2 個の  $R^3$  で互いに結合し縮環していてもよい。

## 【 0 0 5 4 】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$  は同じであっても異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下のアリール基、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基を示す。

30

具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、クロロナフチル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、エトキシナフチル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、ニトロナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

$R^6$  は置換基を有していてもよい炭素数 20 個以下の 2 価の炭化水素基（例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基、アリーレン基）を示す。具体的には、エチニレン基、1, 2-シクロヘキセニレン基、1, 2-フェニレン基、4-クロロ-1, 2-フェニレン基、4-ニトロ-1, 2-フェニレン基、4-メチル-1, 2-フェニレン基、4-メトキシ-1, 2-フェニレン基、4-カルボキシ-1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフタレニレン基等が挙げられる。

40

*n* は 0 ~ 4 の整数を示す。ここで、*n* が 0 の場合は、 $R^3$  がいないこと、すなわち、水素原子であることを示す。

## 【 0 0 5 5 】

一般式化合物 ( I ) ~ ( V ) で表される化合物の内、好ましいものを以下に挙げる。

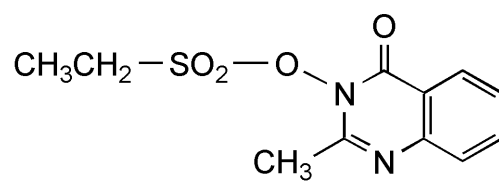
尚、これらの化合物は、例えば特開平 2 - 100054 号及び特開平 2 - 100055 号に記載の方法にて合成することができる。

## 【 0 0 5 6 】

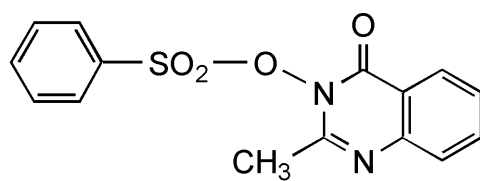
## 【 化 1 2 】

50

(I-1)

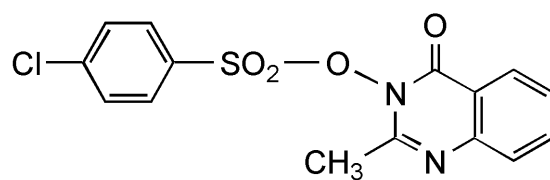


(I-2)

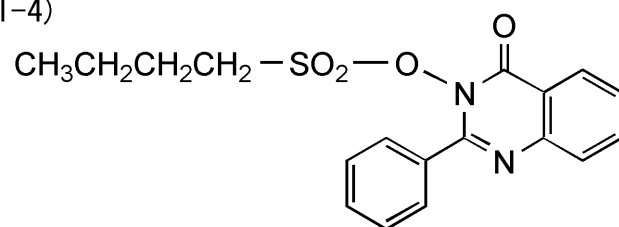


10

(I-3)

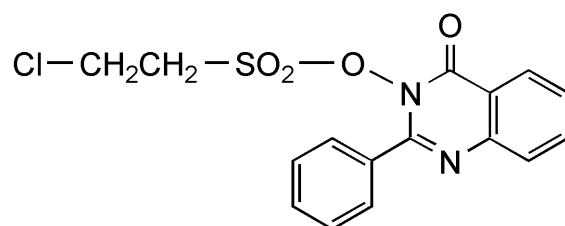


(I-4)



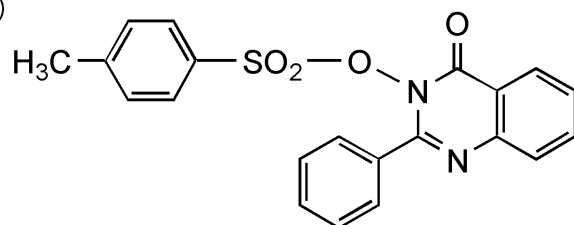
20

(I-5)



30

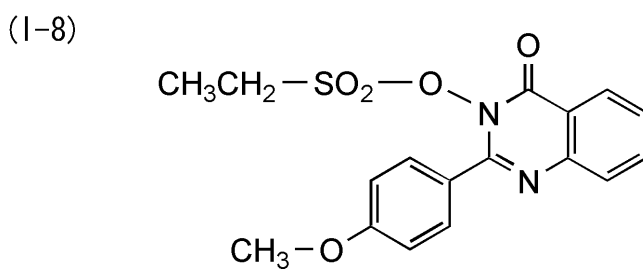
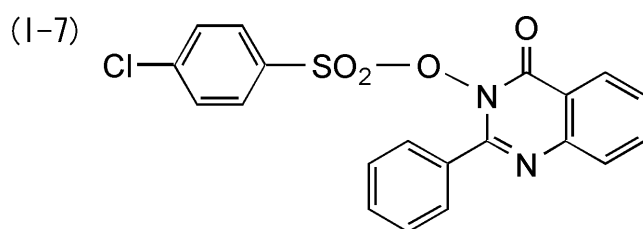
(I-6)



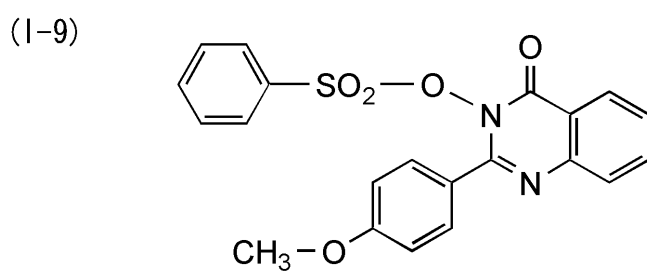
40

【 0 0 5 7 】

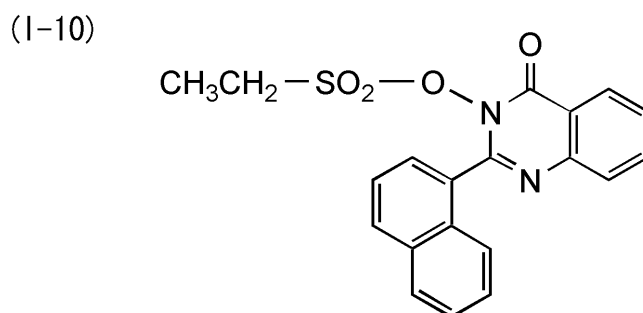
【 化 1 3 】



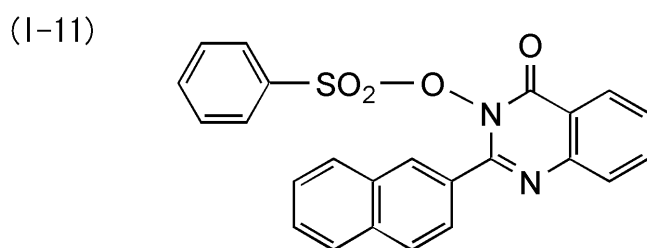
10



20



30

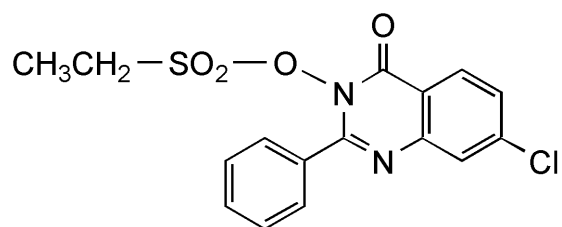


40

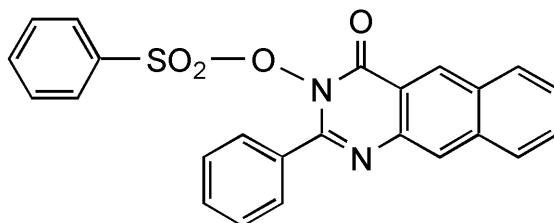
【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】

(I-12)

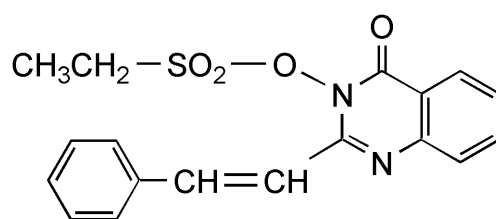


(I-13)



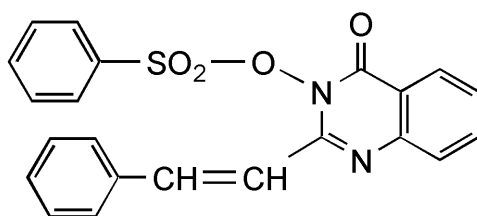
10

(I-14)



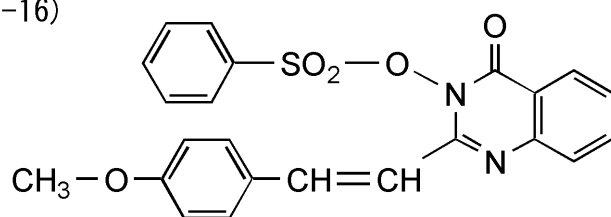
20

(I-15)



30

(I-16)

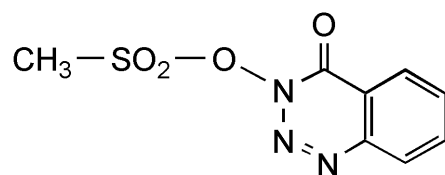


【 0 0 5 9 】

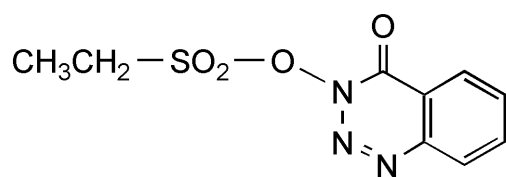
【 化 1 5 】

40

(II-1)

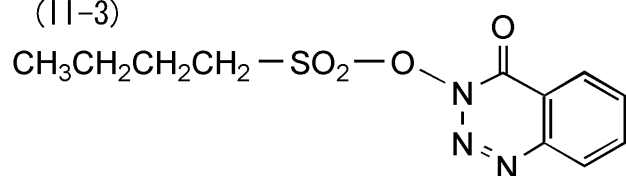


(II-2)

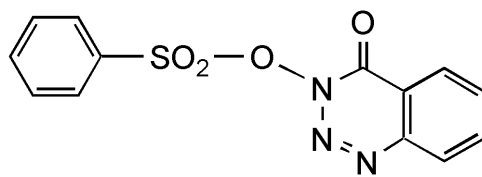


10

(II-3)

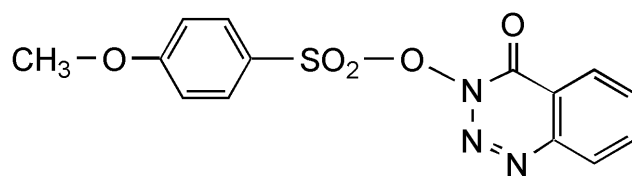


(II-4)



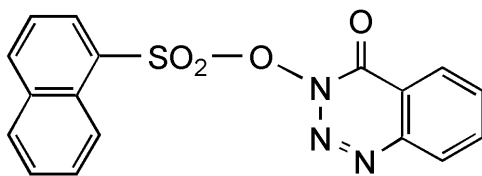
20

(II-5)



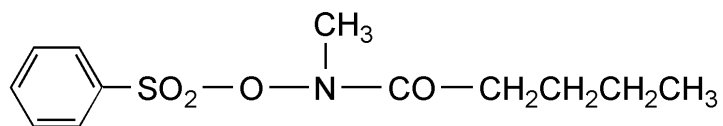
30

(II-6)

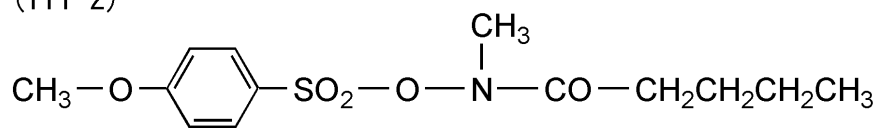


40

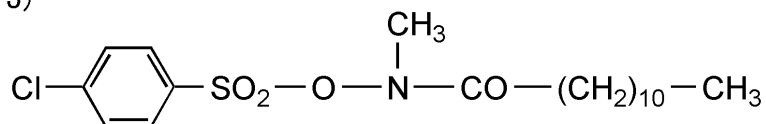
(III-1)



(III-2)

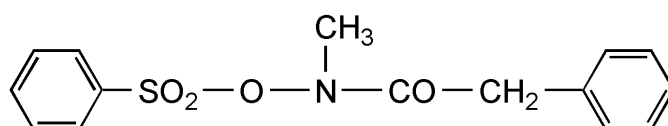


(III-3)

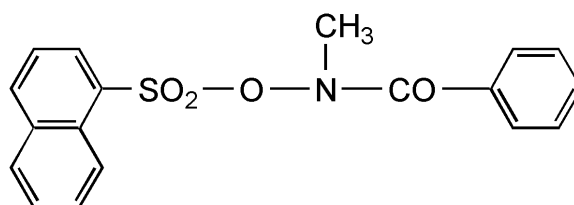


10

(III-4)

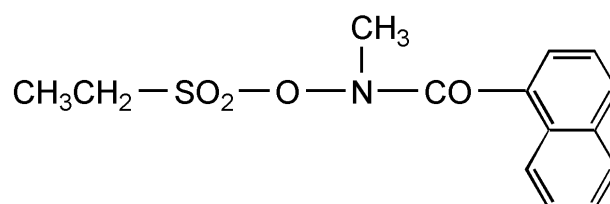


(III-5)



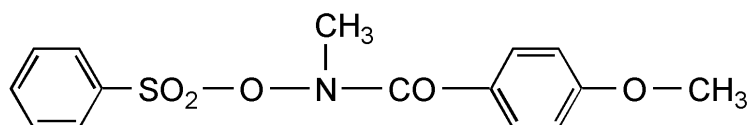
20

(III-6)

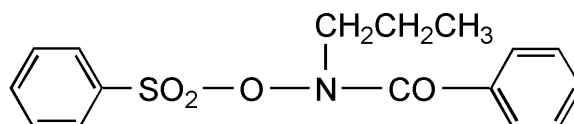


30

(III-7)



(III-8)

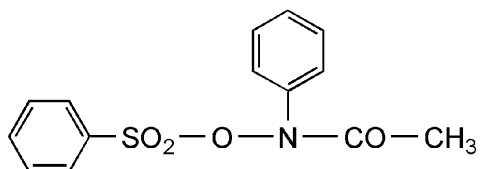


40

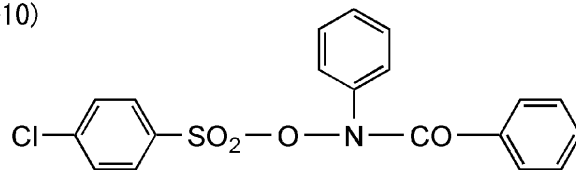
【 0 0 6 1 】

【 化 1 7 】

(III-9)

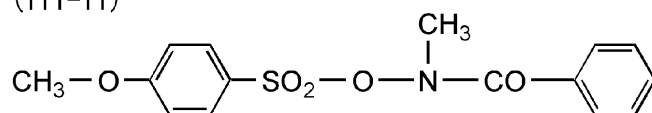


(III-10)

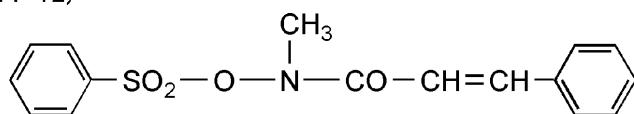


10

(III-11)

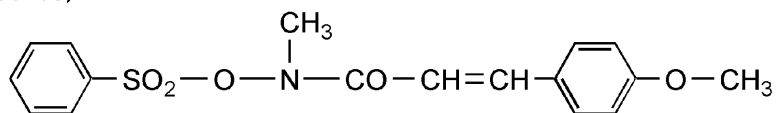


(III-12)

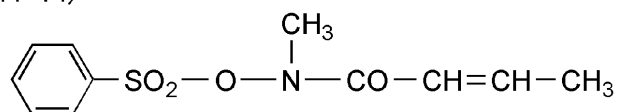


20

(III-13)



(III-14)



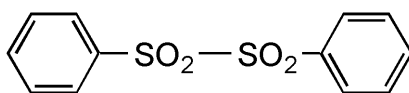
30

【 0 0 6 2 】

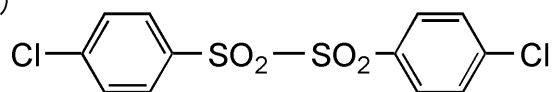
【 化 1 8 】



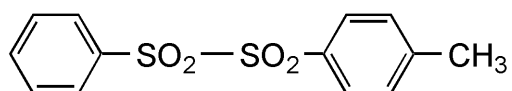
(IV-1)



(IV-2)

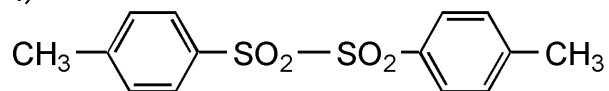


(IV-3)

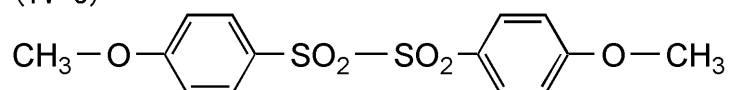


10

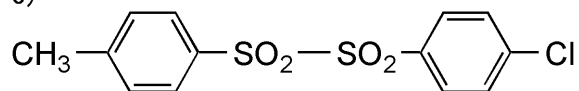
(IV-4)



(IV-5)

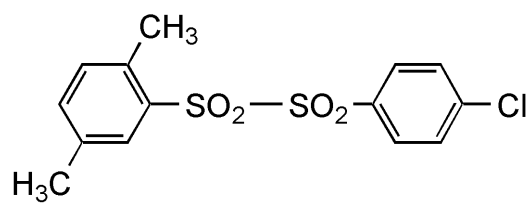


(IV-6)

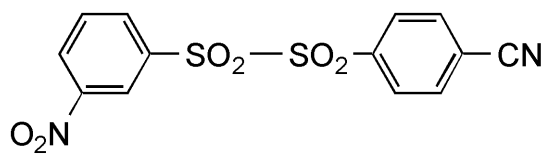


20

(IV-7)

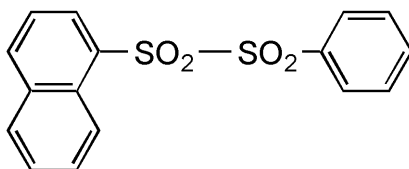


(IV-8)

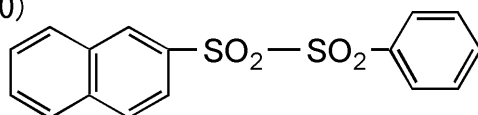


30

(IV-9)



(IV-10)

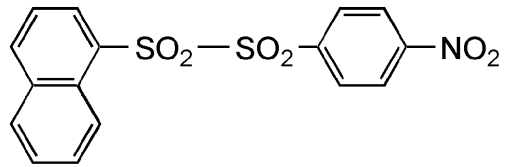


40

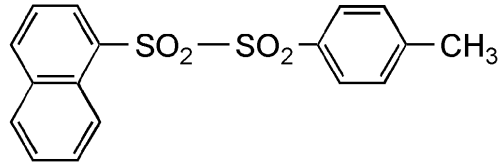
【 0 0 6 3 】

【 化 1 9 】

(IV-11)

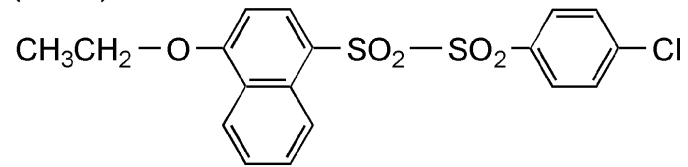


(IV-12)

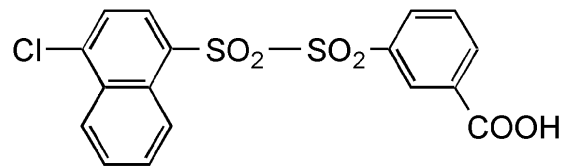


10

(IV-13)

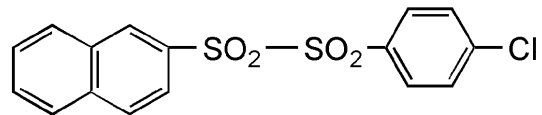


(IV-14)

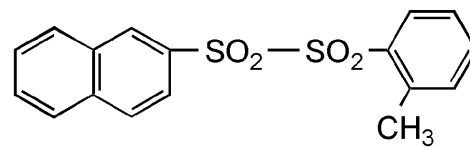


20

(IV-15)

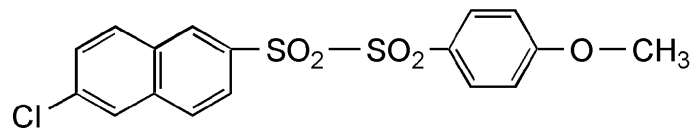


(IV-16)



30

(IV-17)

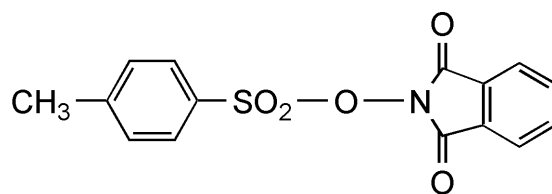


40

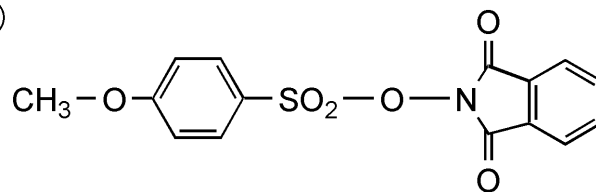
【 0 0 6 4 】

【 化 2 0 】

(V-1)

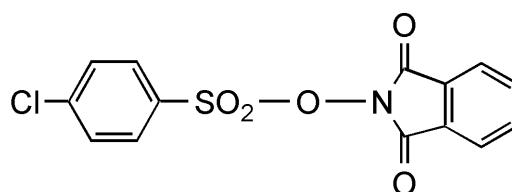


(V-2)

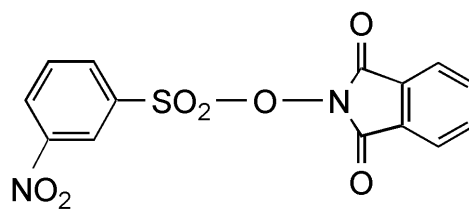


10

(V-3)

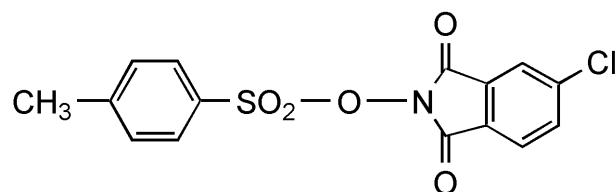


(V-4)



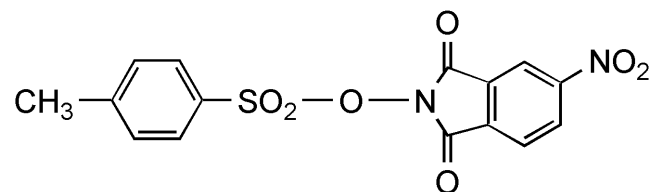
20

(V-5)

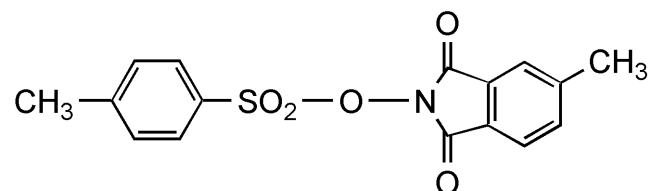


30

(V-6)



(V-7)

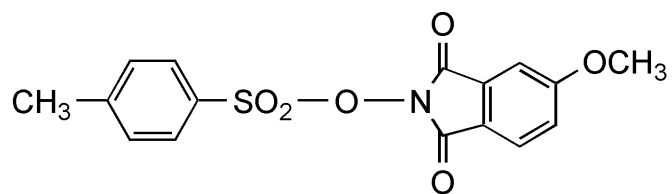


40

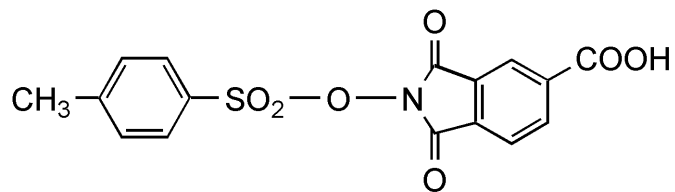
【 0 0 6 5 】

【 化 2 1 】

(V-8)

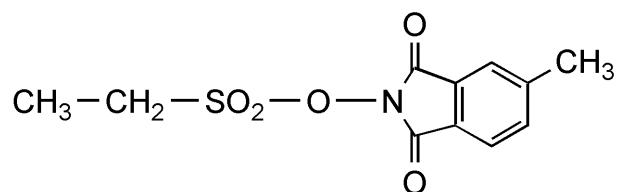


(V-9)

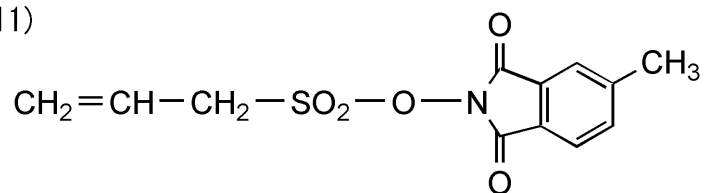


10

(V-10)

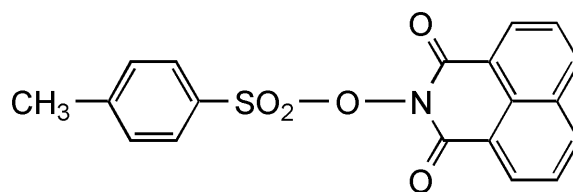


(V-11)



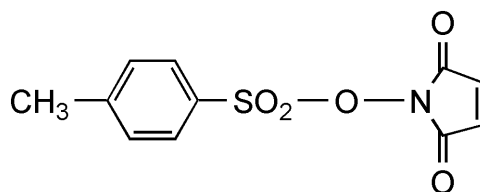
20

(V-12)

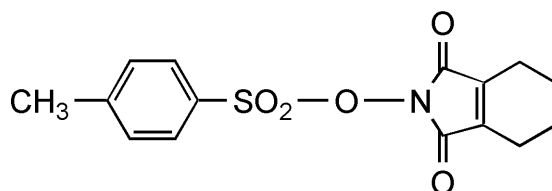


30

(V-13)



(V-14)

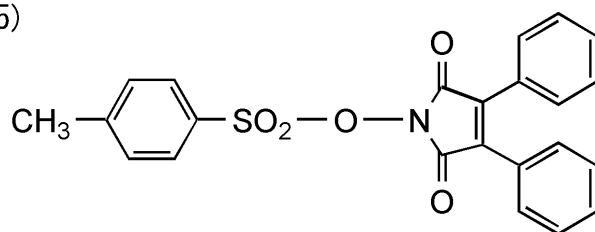


40

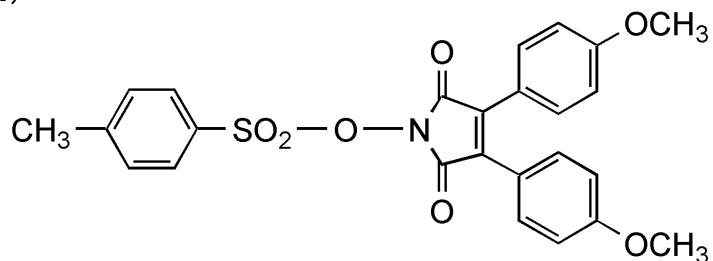
【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】

(V-15)

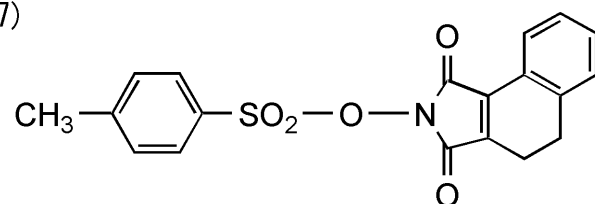


(V-16)



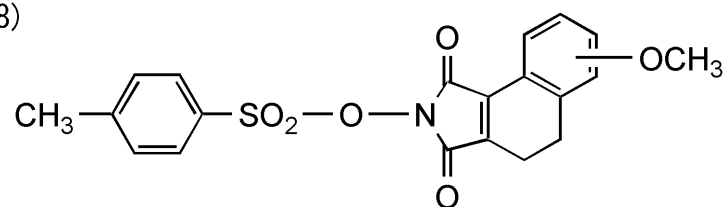
10

(V-17)



20

(V-18)



30

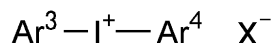
## 【 0 0 6 7 】

また、(D)成分の熱により分解して酸を発生する化合物として、ハロゲン化物やスルホン酸などを対イオンとするオニウム塩、好ましくは下記一般式(VI)～(VIII)で示されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩のいずれかの構造を有するものも、好適に挙げることができる。

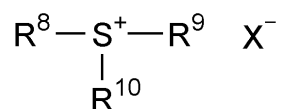
## 【 0 0 6 8 】

## 【 化 2 3 】

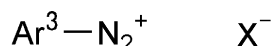
一般式(VI)



一般式(VII)



一般式(VIII)



10

## 【0069】

(式中、 $\text{X}^-$ は、ハロゲン化物イオン、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、又は $\text{R}^7-\text{SO}_3^-$ が挙げられ、ここで、 $\text{R}^7$ は置換基を有していても良い炭素数20以下の炭化水素基を示す。 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ はそれぞれ、置換基を有していても良い炭素数20以下のアリール基を示す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は置換基を有していても良い炭素数18以下の炭化水素基を示す。)

20

上記一般式において、 $\text{X}^-$ としては、 $\text{R}^7-\text{SO}_3^-$ が特に好ましく用いられ、ここで、 $\text{R}^7$ としては置換基を有していても良い炭素数20以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^7$ で表される炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基、ビニル基、1-メチルビニル基、2-フェニルビニル基等のアルケニル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基が挙げられる。

## 【0070】

30

これらの炭化水素基は、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、アセトアミド基等の置換基を有していても良い。置換基を有する炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、10-カンファーニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシナフチル基、ジメトキシアントラセニル基、ジエトキシアントラセニル基、アントラキノニル基、等が挙げられる。

## 【0071】

$\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ はそれぞれ、置換基を有していても良い炭素数20以下のアリール基を示し、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、アニリノフェニル基、アニリノカルボニルフェニル基、モルホリノフェニル基、フェニルアゾフェニル基、メトキシナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ニトロナフチル基、アントラキノニル基等が挙げられる。

40

## 【0072】

$\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素数18以下の炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル

50

基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、*t*-ブチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、等の炭化水素基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェニルチオフェニル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、ベンゾイルメチル基、ナフトイルメチル基、等置換基を有する炭化水素基が挙げられる。

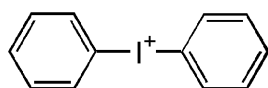
また、 $R^8$ と $R^9$ とが互いに結合し環を形成していても良い。

【0073】

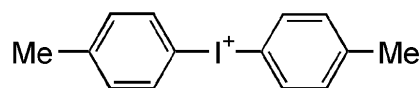
一般式(VI)～(VIII)で表されるオニウム塩のカチオン部としては、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、ジアゾニウムイオンが挙げられる。これらのオニウム塩のカチオン部について、以下に具体的な構造を示すが、これらに限定されるものではない。

【0074】

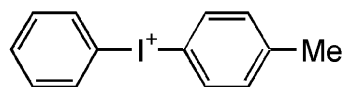
【化24】



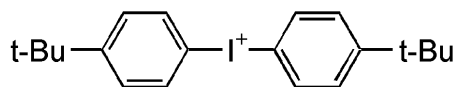
(VI-a)



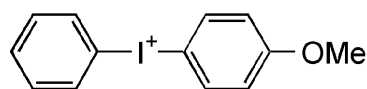
(VI-b)



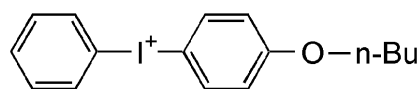
(VI-c)



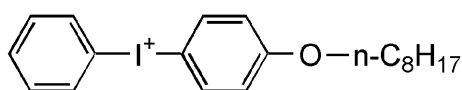
(VI-d)



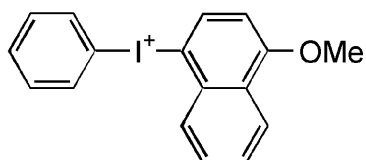
(VI-e)



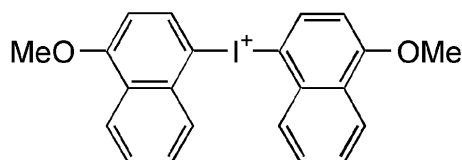
(VI-f)



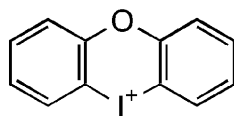
(VI-g)



(VI-h)



(VI-i)



(VI-l)

【0075】

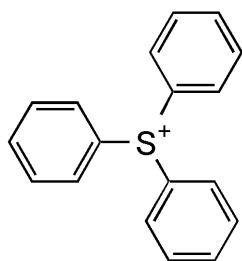
【化25】

10

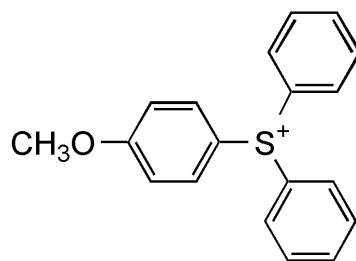
20

30

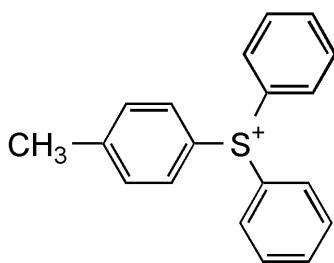
40



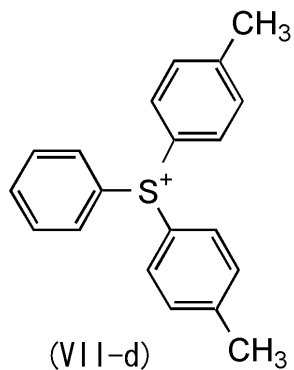
(VII-a)



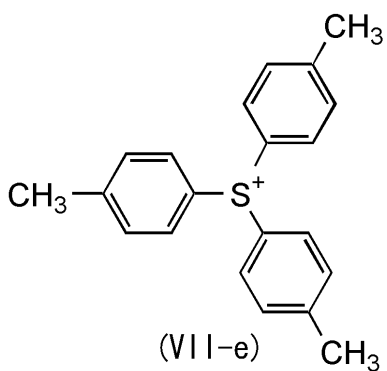
(VII-b)



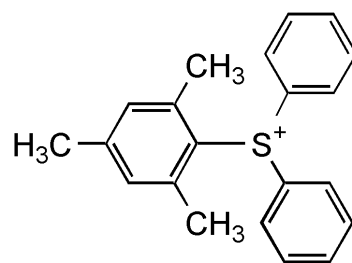
(VII-c)



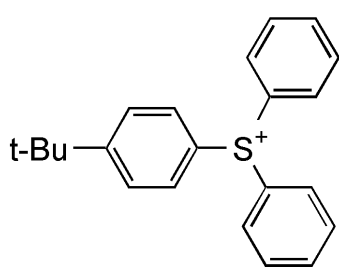
(VII-d)



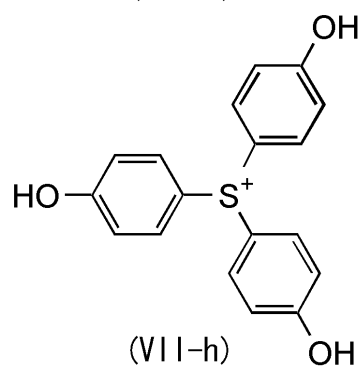
(VII-e)



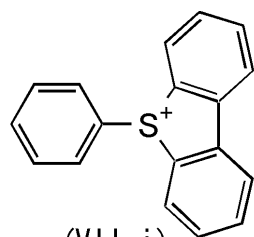
(VII-f)



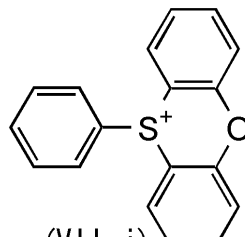
(VII-g)



(VII-h)



(VII-i)

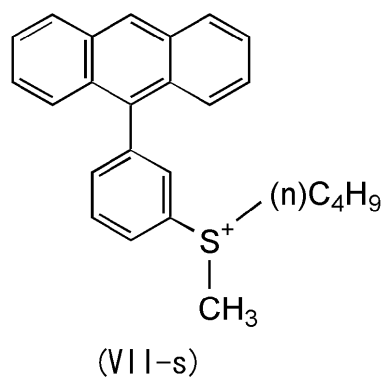
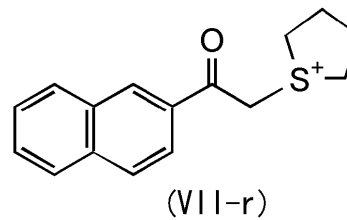
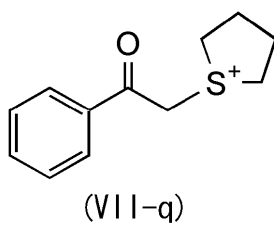
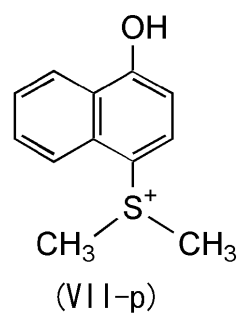
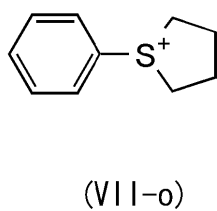
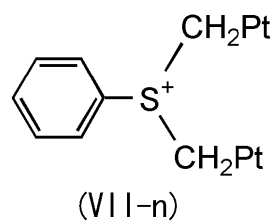
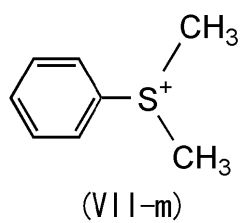
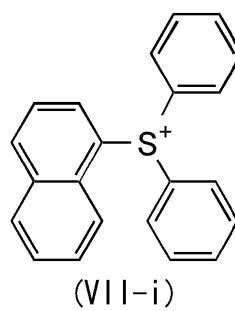
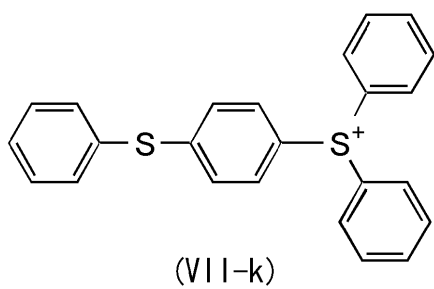


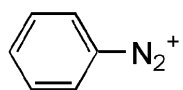
(VII-j)

【 0 0 7 6 】

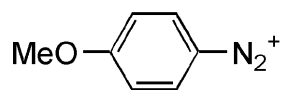
【 化 2 6 】



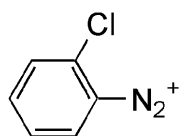




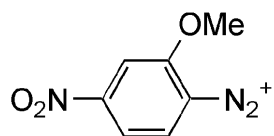
(VIII-a)



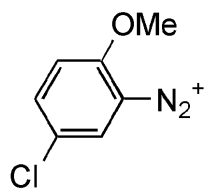
(VIII-b)



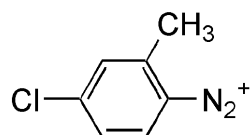
(VIII-c)



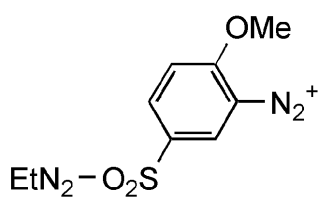
(VIII-d)



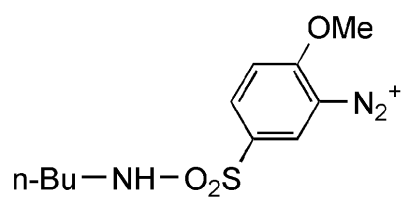
(VIII-e)



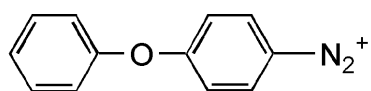
(VIII-f)



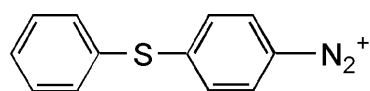
(VIII-g)



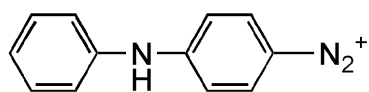
(VIII-h)



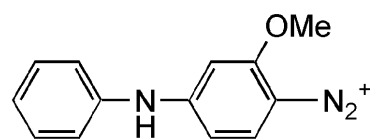
(VIII-i)



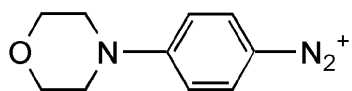
(VIII-j)



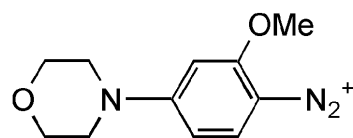
(VIII-k)



(VIII-l)



(VIII-m)



(VIII-n)

【 0 0 7 8 】

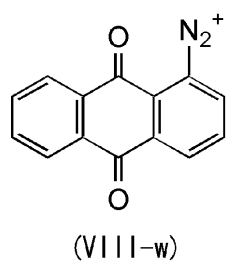
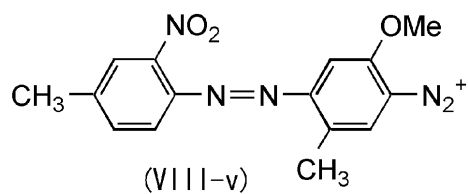
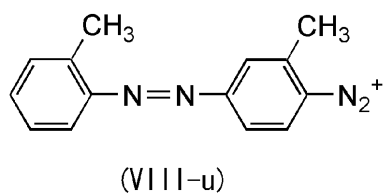
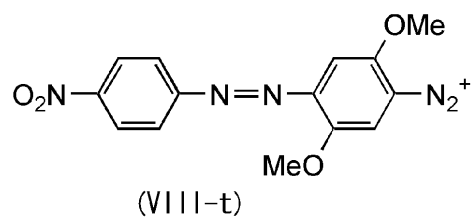
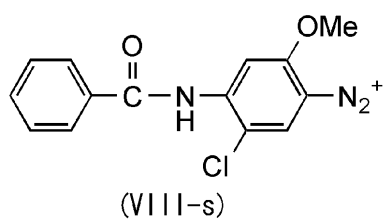
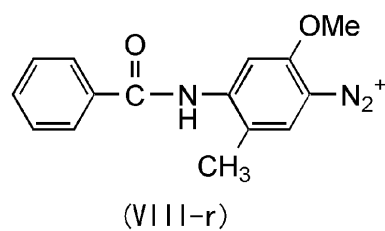
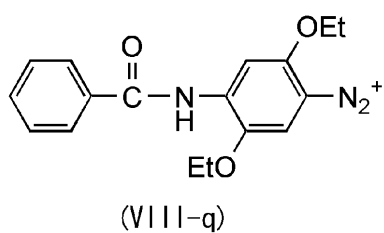
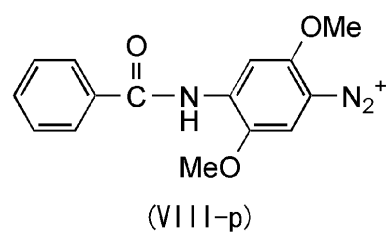
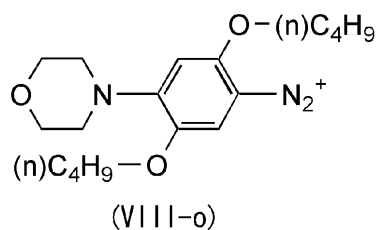
【 化 2 8 】

10

20

30

40



【 0 0 7 9 】

また、その他のジアゾニウム塩の好ましいカチオン部の具体的な構造としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

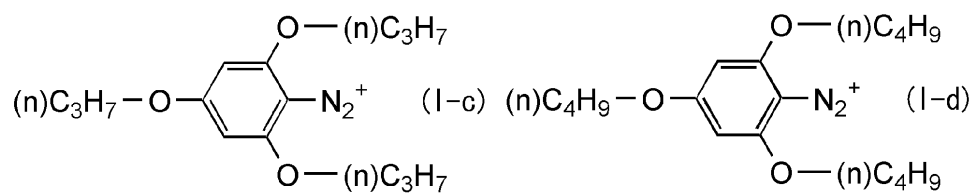
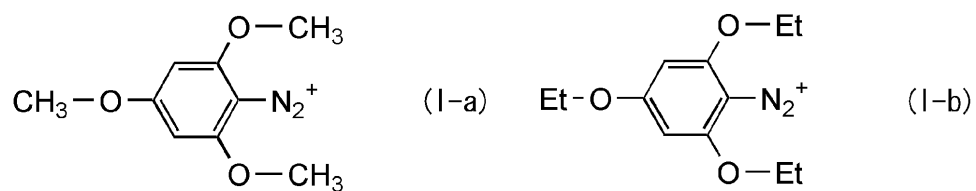
【 化 2 9 】

10

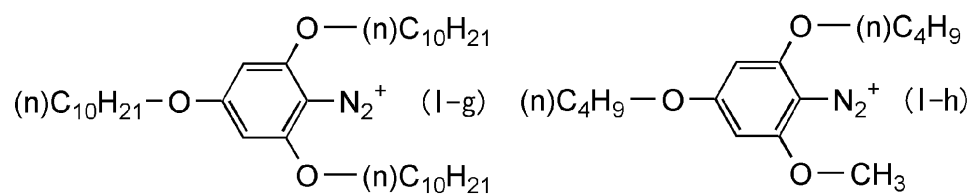
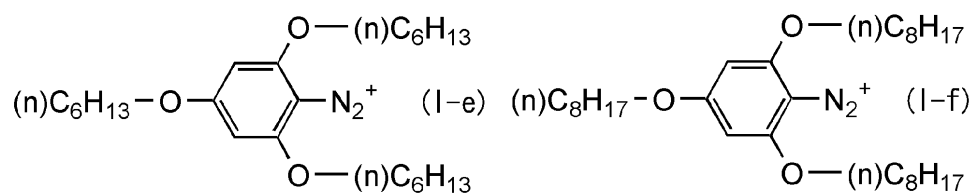
20

30

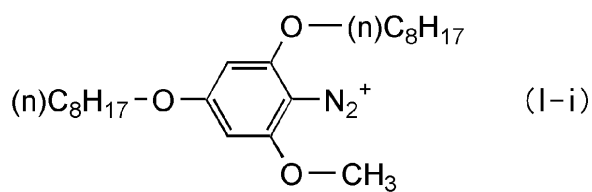
40



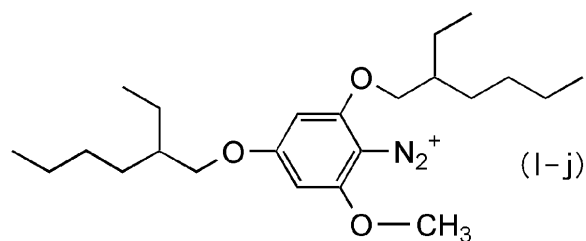
10



20



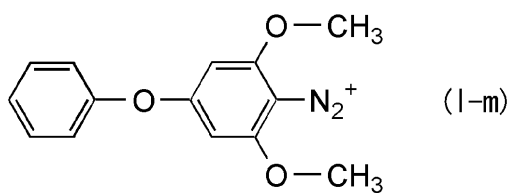
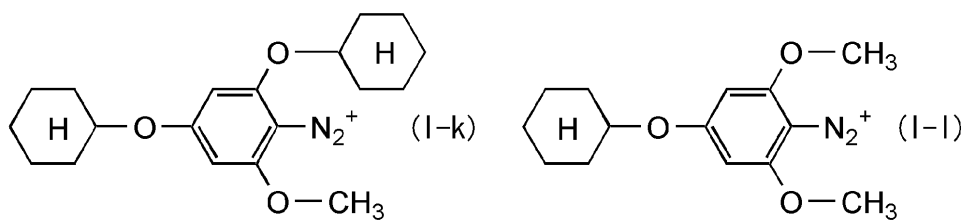
30



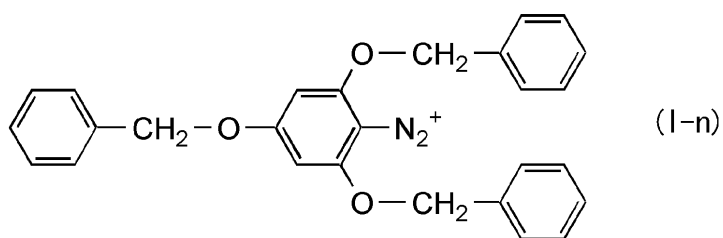
【 0 0 8 1 】

【 化 3 0 】

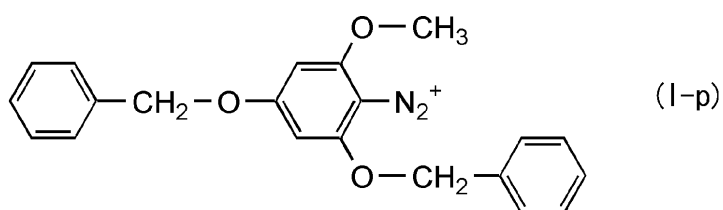
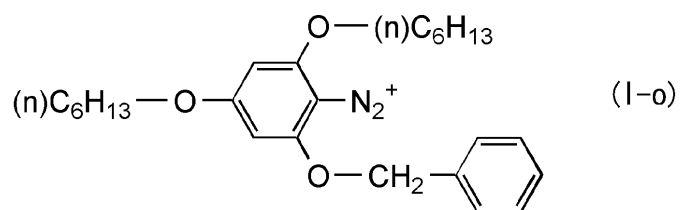
40



10



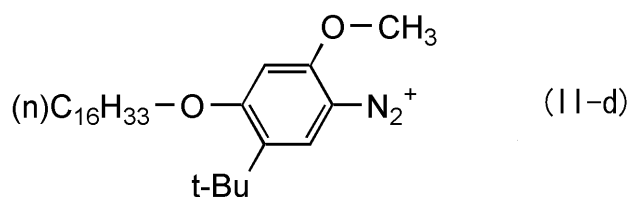
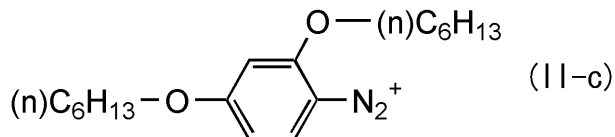
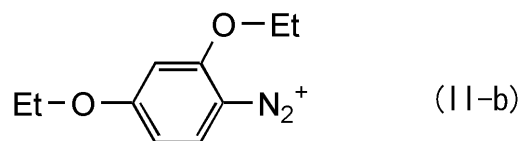
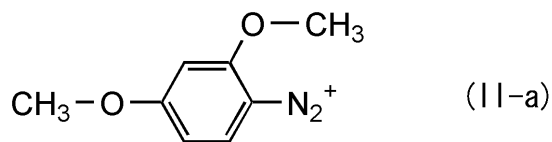
20



30

【 0 0 8 2 】

【 化 3 1 】



## 【 0 0 8 3 】

一方、これらのオニウム塩のカウンターアニオンのうち、特に良好に用いられるスルホネートイオンの例としては、

- 1) メタンスルホネート、
- 2) エタンスルホネート、
- 3) 1 - プロパンスルホネート、
- 4) 2 - プロパンスルホネート、
- 5) n - ブタンスルホネート、
- 6) アリルスルホネート、
- 7) 10 - カンファースルホネート、
- 8) トリフルオロメタンスルホネート、
- 9) ペンタフルオロエタンスルホネート
- 10) ベンゼンスルホネート
- 11) p - トルエンスルホネート、
- 12) 3 - メトキシベンゼンスルホネート、
- 13) 4 - メトキシベンゼンスルホネート、
- 14) 4 - ヒドロキシベンゼンスルホネート、
- 15) 4 - クロロベンゼンスルホネート、
- 16) 3 - ニトロベンゼンスルホネート、
- 17) 4 - ニトロベンゼンスルホネート、
- 18) 4 - アセチルベンゼンスルホネート、
- 19) ペンタフルオロベンゼンスルホネート、
- 20) 4 - ドデシルベンゼンスルホネート、
- 21) メシチレンスルホネート、
- 22) 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、
- 23) 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホネート、
- 24) イソフタル酸ジメチル - 5 - スルホネート、
- 25) ジフェニルアミン - 4 - スルホネート、

- 26) 1 - ナフトレンスルホネート、
- 27) 2 - ナフトレンスルホネート、
- 28) 2 - ナフトール - 6 - スルホネート、
- 29) 2 - ナフトール - 7 - スルホネート、
- 30) アントラキノン - 1 - スルホネート、
- 31) アントラキノン - 2 - スルホネート、
- 32) 9, 10 - ジメトキシアントラセン - 2 - スルホネート、
- 33) 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、
- 34) キノリン - 8 - スルホネート、
- 35) 8 - ヒドロキシキノリン - 5 - スルホネート、
- 36) 8 - アニリノ - ナフトレン - 1 - スルホネート

10

などが挙げられる。

【0084】

また、

- 41) m - ベンゼンジスルホネート、
- 42) ベンズアルデヒド - 2, 4 - ジスルホネート、
- 43) 1, 5 - ナフトレンジスルホネート、
- 44) 2, 6 - ナフトレンジスルホネート、
- 45) 2, 7 - ナフトレンジスルホネート、
- 46) アントラキノン - 1, 5 - ジスルホネート
- 47) アントラキノン - 1, 8 - ジスルホネート、
- 48) アントラキノン - 2, 6 - ジスルホネート、
- 49) 9, 10 - ジメトキシアントラセン - 2, 6 - ジスルホネート、
- 50) 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2, 6 - ジスルホネート、

20

などのジスルホネート類とオニウム塩カチオン2当量との塩も用いることができる。

【0085】

本発明で良好に用いられるオニウム塩スルホネートは、対応するCl<sup>-</sup>塩などを、スルホン酸またはスルホン酸ナトリウムまたはカリウム塩と水中、あるいはアルコールなどの親水性溶媒と水との混合溶媒中でまぜあわせて塩交換を行うことにより、得ることができる。

30

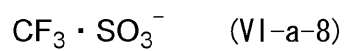
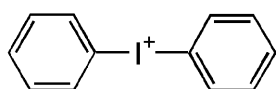
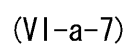
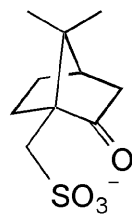
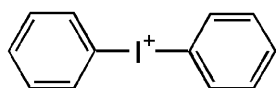
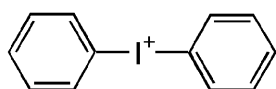
オニウム化合物の合成は既知の方法で行うことができ、たとえば丸善・新実験化学講座14 - I巻の2・3章(p. 448)、14 - III巻の8・16章(p. 1838)、同7・14章(p. 1564)、J. W. Knapczyk他、ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサエティ(J. Am. Chem. Soc.) 91巻、145(1969)、A. L. Maycock他、ジャーナル オブ オーガニック ケミストリイ(J. Org. Chem.) 351巻、2532(1970)、J. V. Crivello他、ポリマー ケミストリイ エディション(Polym. Chem. Ed.) 18巻、2677(1980)、米国特許第2, 807, 648号、同4, 247, 473号、特開昭53 - 101331号、特公平5 - 53166号公報等に記載の方法で合成することができる。

40

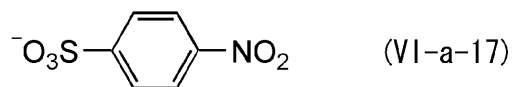
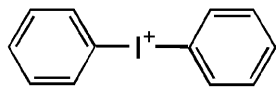
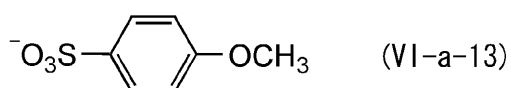
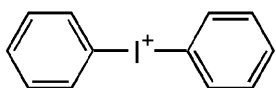
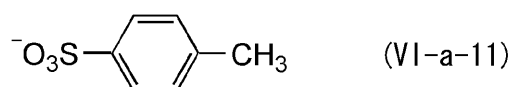
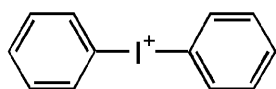
本発明で酸発生剤として良好に使用されるオニウム塩スルホネートの好ましい例を以下に示す。

【0086】

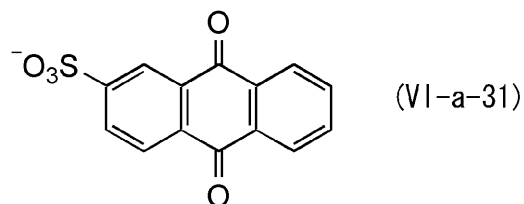
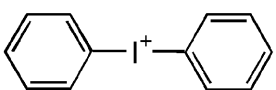
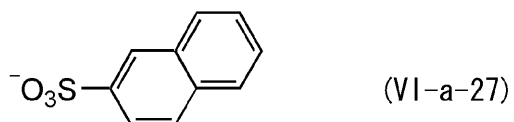
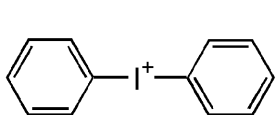
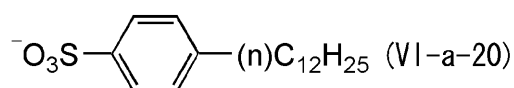
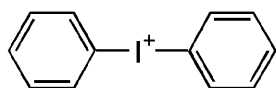
【化32】



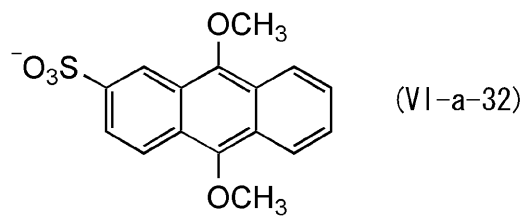
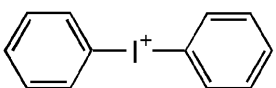
10



20



30

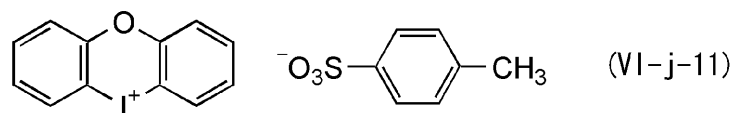
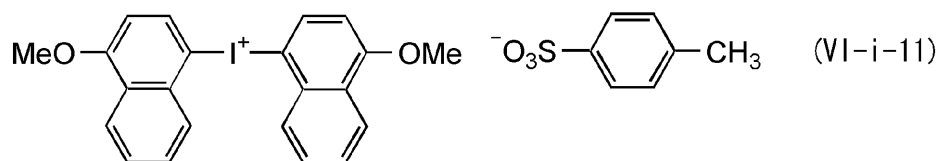
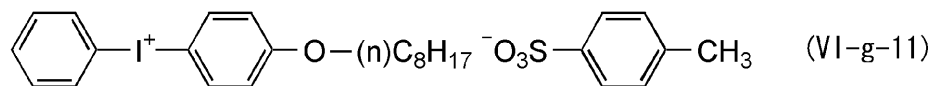
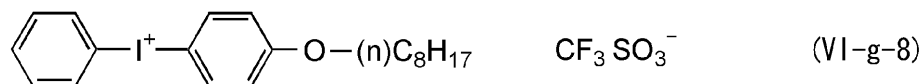
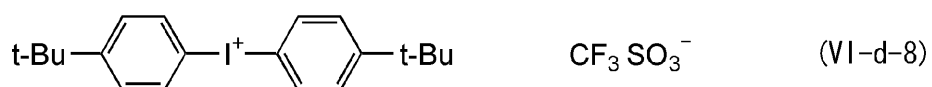
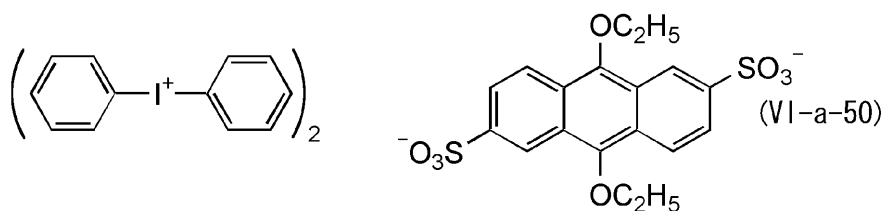
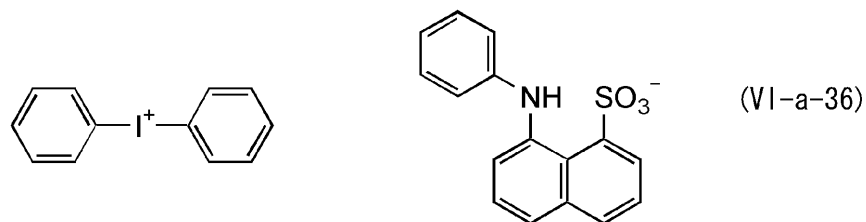
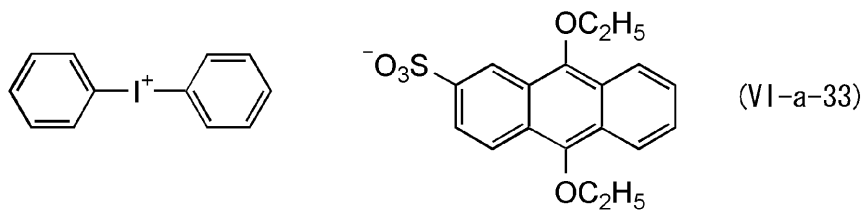


40

【 0 0 8 7 】

【 化 3 3 】





【 0 0 8 8 】

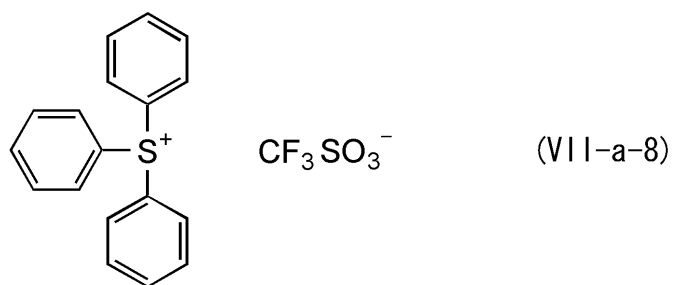
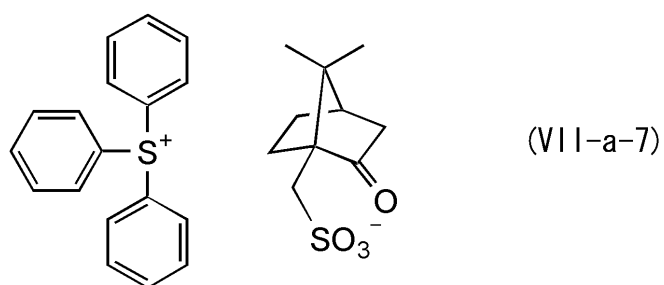
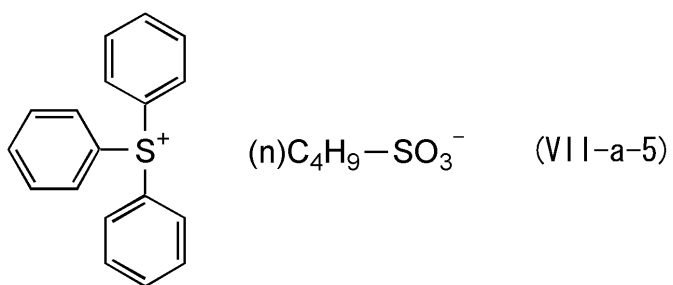
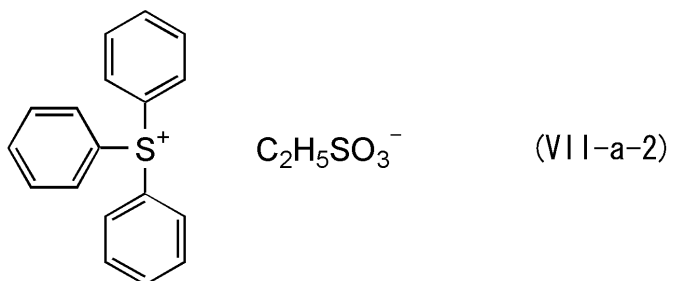
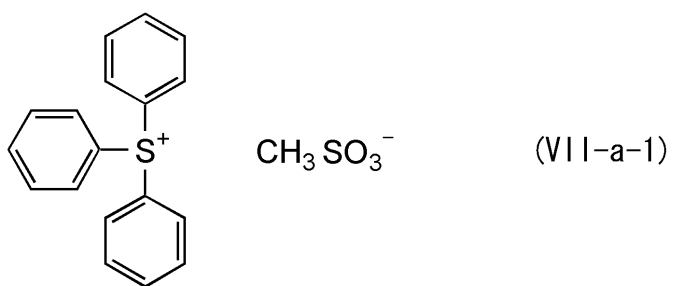
【 化 3 4 】

10

20

30

40



【 0 0 8 9 】

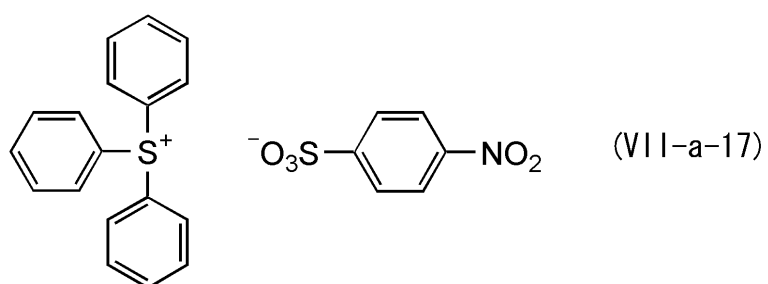
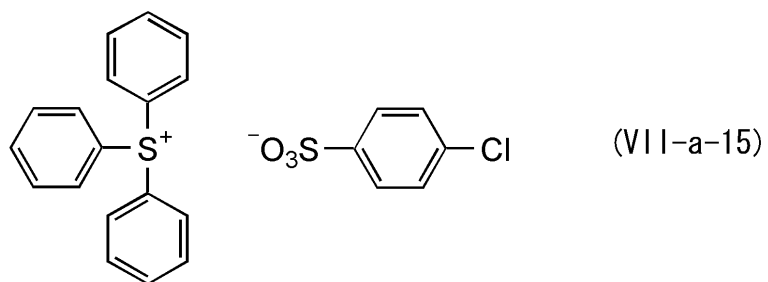
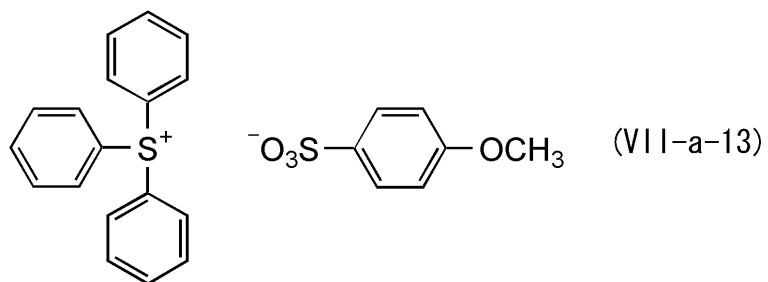
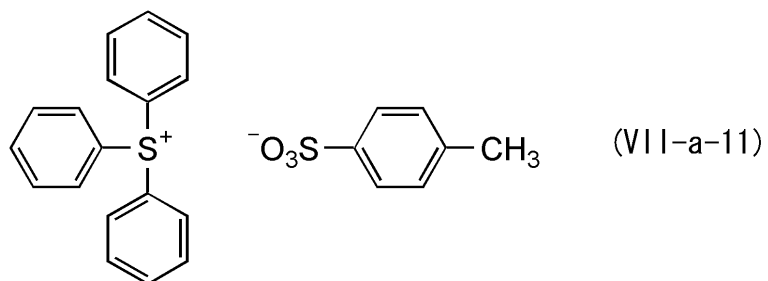
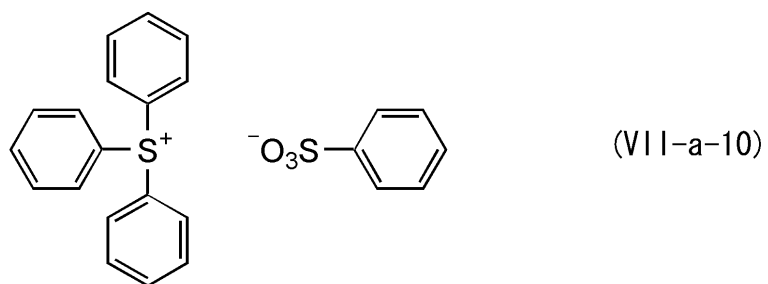
【 化 3 5 】

10

20

30

40



【 0 0 9 0 】

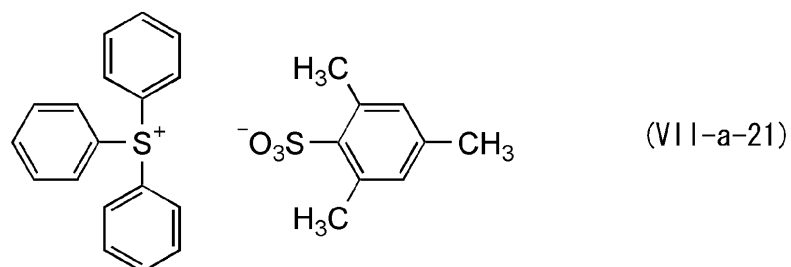
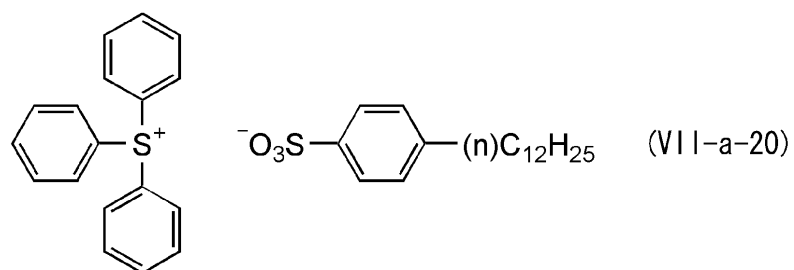
【 化 3 6 】

10

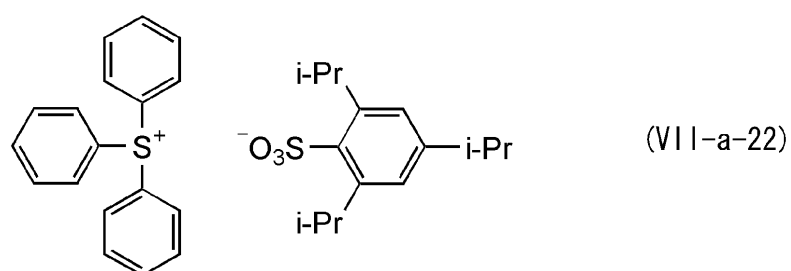
20

30

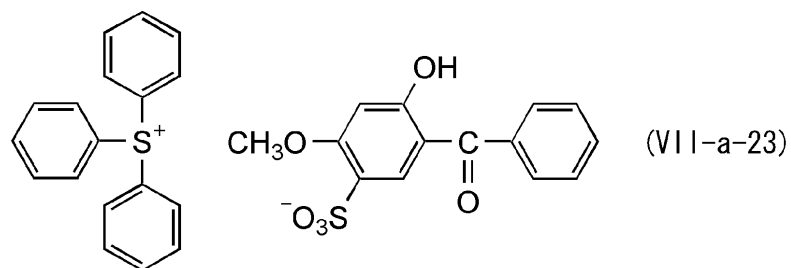
40



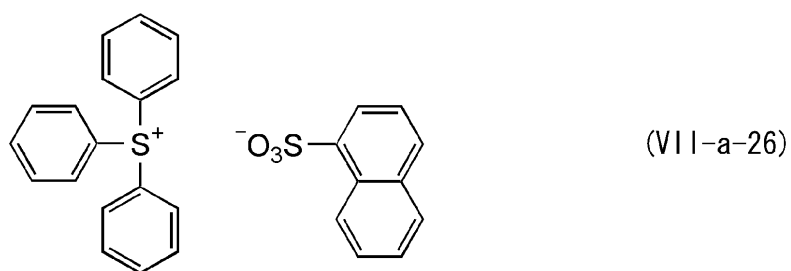
10



20



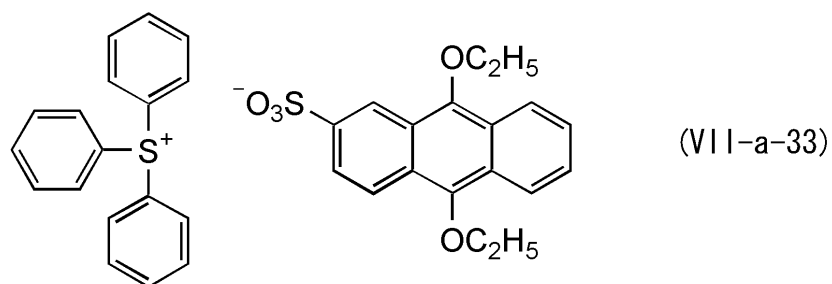
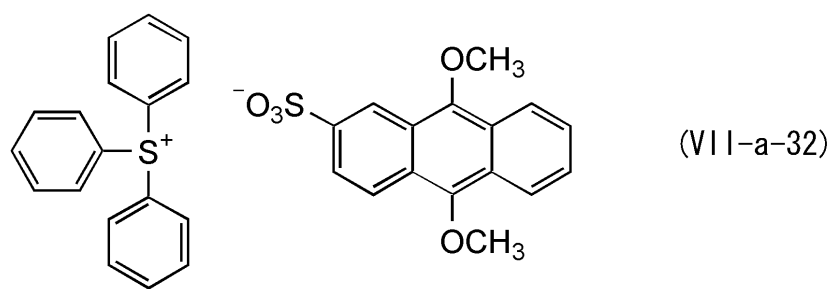
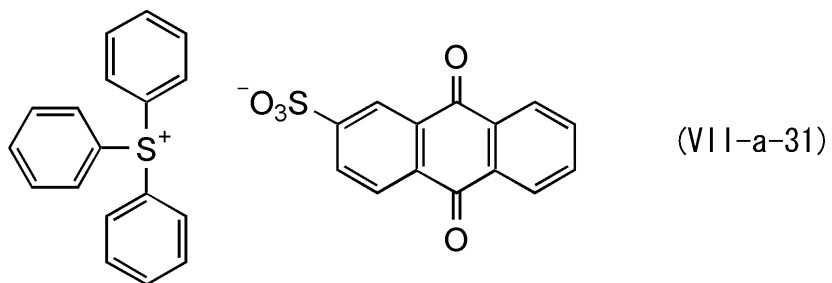
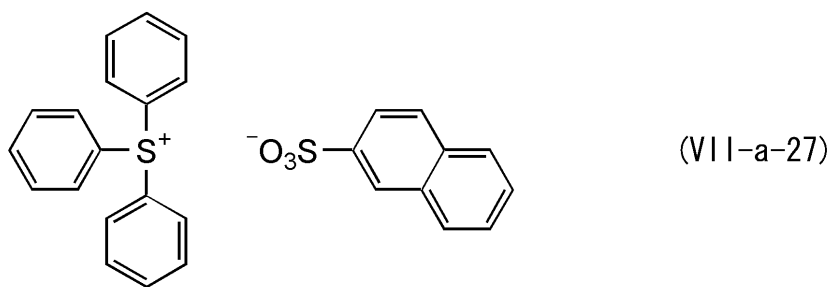
30



【 0 0 9 1 】

【 化 3 7 】

40



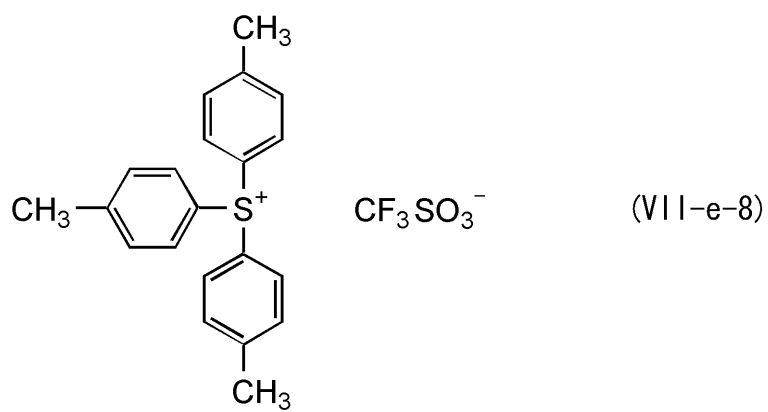
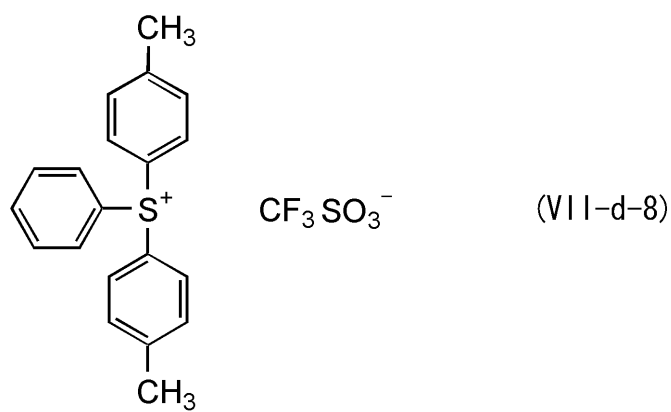
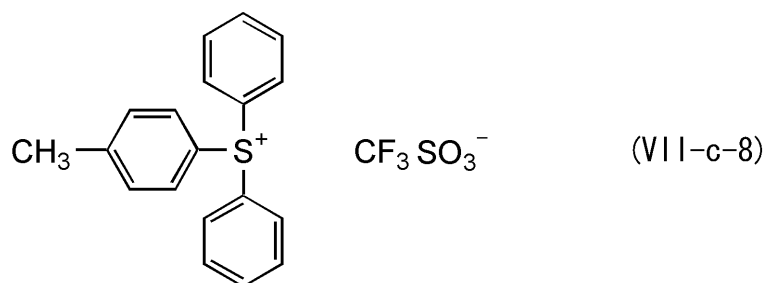
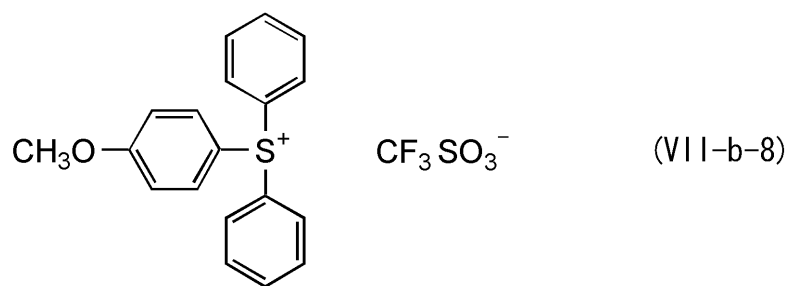
10

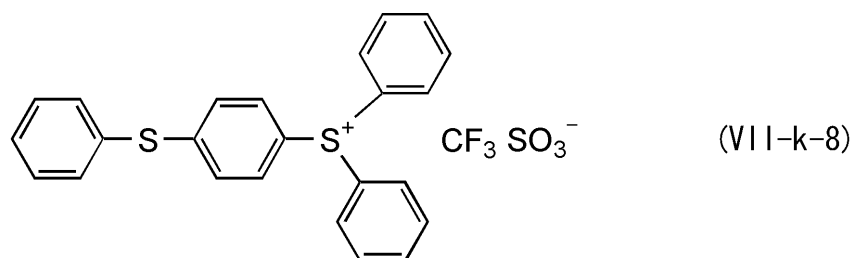
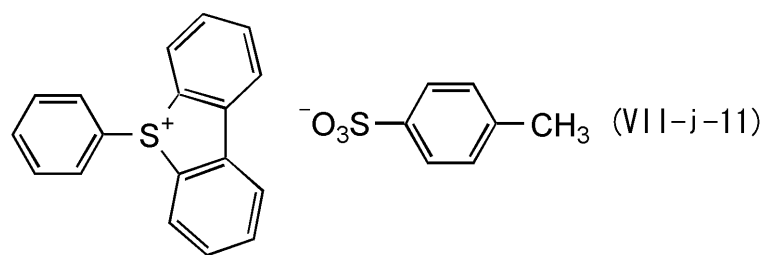
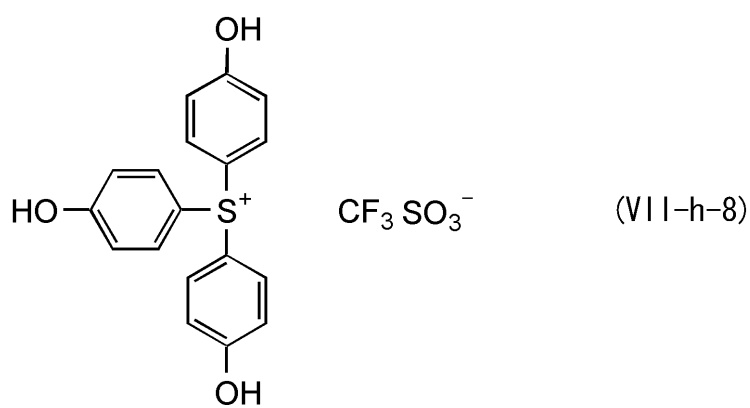
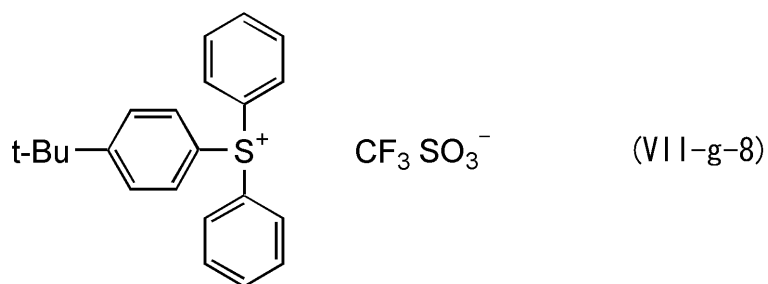
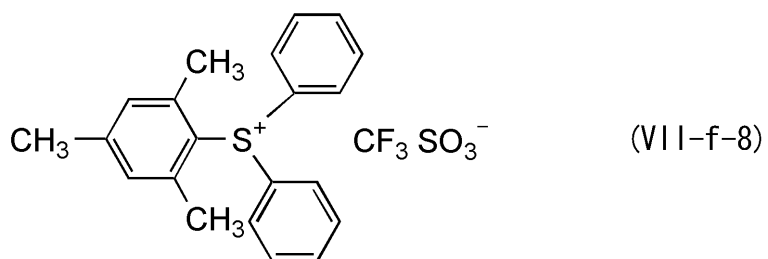
20

30

【 0 0 9 2 】

【 化 3 8 】





【 0 0 9 4 】

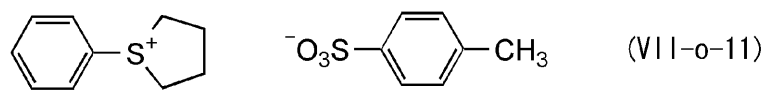
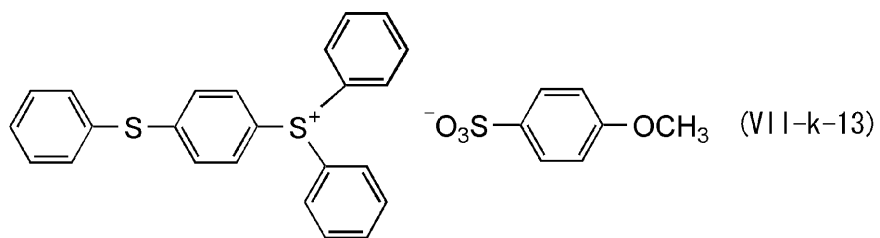
【 化 4 0 】

10

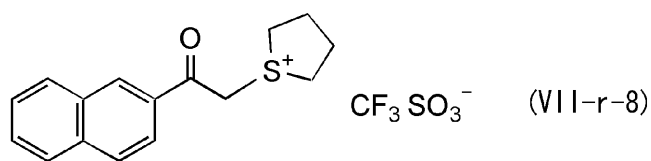
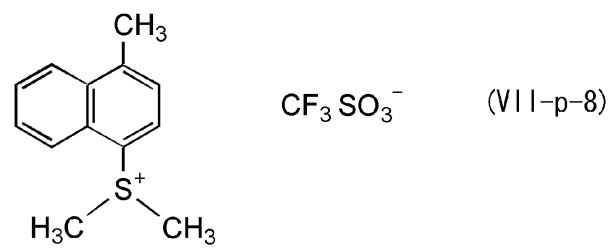
20

30

40



10

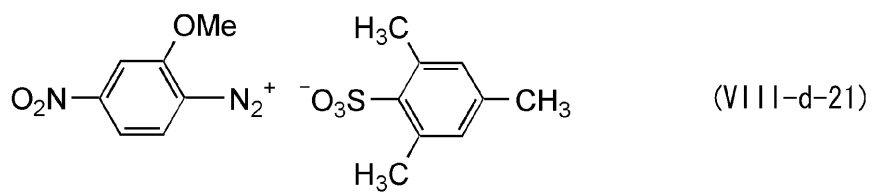
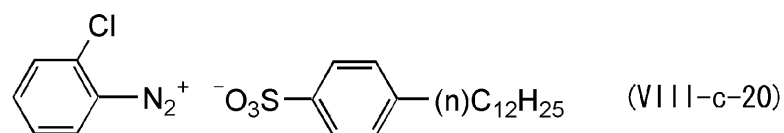
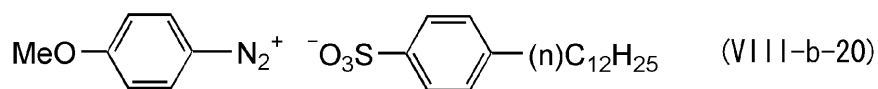


20

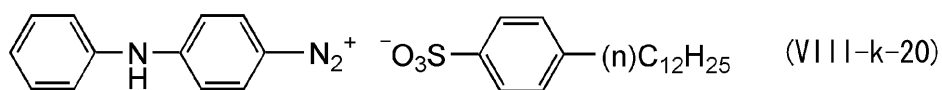
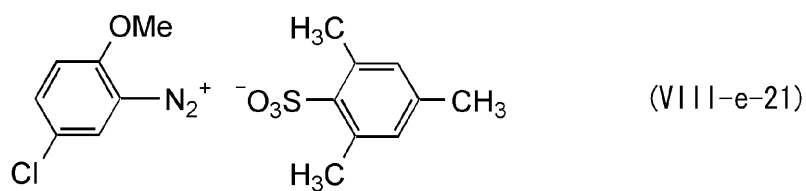
【 0 0 9 5 】

【 化 4 1 】

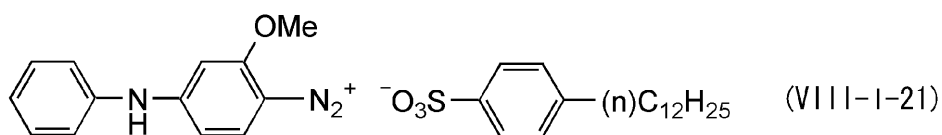
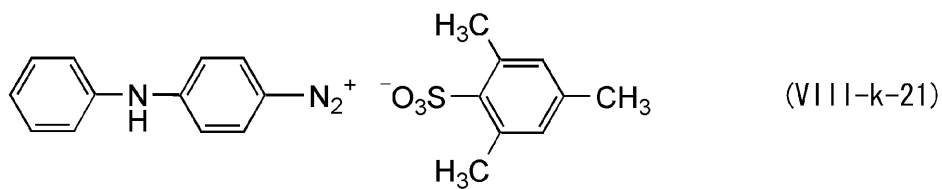




10



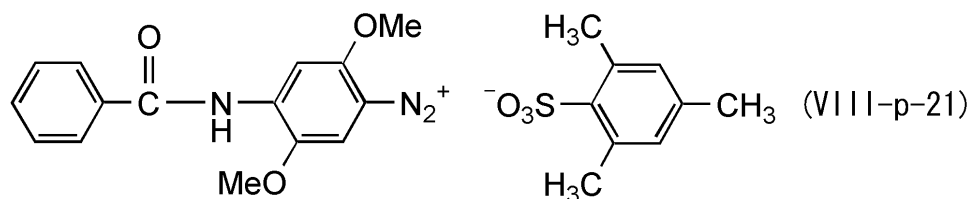
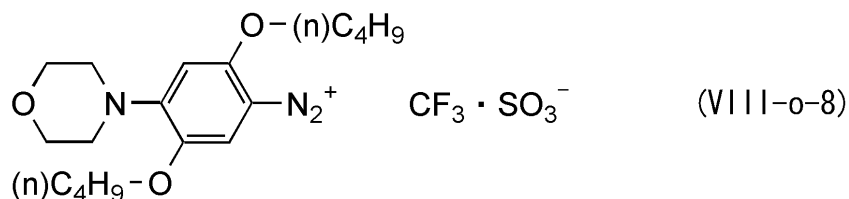
20



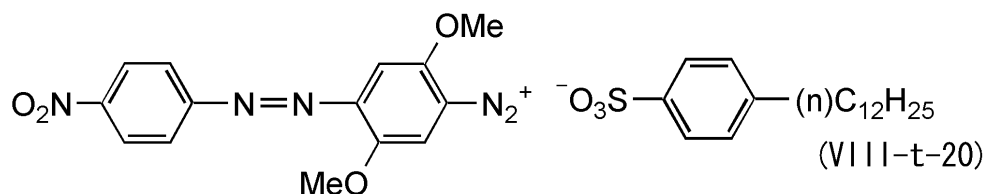
30

【 0 0 9 6 】

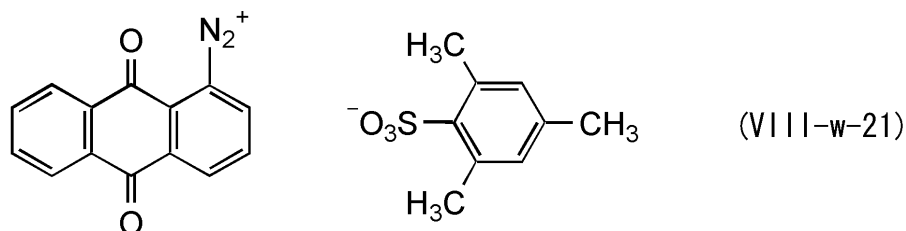
【 化 4 2 】



10



20



## 【 0 0 9 7 】

これらの酸発生剤は、中間層材料組成物の全固形分に対し 0 . 0 1 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 2 5 重量 %、より好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 重量 % で組成物中に添加される。これらの化合物は単独で使用してもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

## 【 0 0 9 8 】

( 5 ) 本発明の用いられる溶剤 ( E 成分 )

本発明に使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、γ - ブチロラクトン、メチルエチルケトン、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、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

40

これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶媒の選択は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。また、溶媒に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

これらの内で溶解性、塗布性の観点で特に好ましい溶剤は、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メ

50

チル、酢酸ブチルである。

【0099】

(6) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(F成分)

本発明の組成物は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明の組成物が上記(F)界面活性剤とを含有することにより、ウエハー面内における塗布膜厚のばらつきが少なく、またボイドを形成せずに均一な塗膜を得ることができる。

これらの(F)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0100】

界面活性剤の使用量は、中間層材料組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.0001~1重量%である。

【0101】

本発明においては、上記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0102】

さらに本発明の組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0103】

上記組成物の固形分は、前記溶剤に溶解し固形分濃度として、1~40重量%溶解することが好ましい。より好ましくは2~30重量%、更に好ましくは3~20重量%である。

【0104】

また、本発明の組成物は異物等を除去する目的で、溶媒で溶液として調製した後、通常たとえば口径0.05~0.2μm程度のフィルターでろ過することによって用いることが好ましい。

【0105】

本発明の組成物には、必要に応じて更に、染料及び分光増感剤等を含有させることができる。

【0106】

本発明のポジ型フォトリソ組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0107】

本発明で使用できる好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0108】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加することができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントロン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1,2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノ、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波を低減できる。

【0109】

上記の下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトリソレジストを使用してもよい。たとえば、フジフイルムアーチ社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。

【0110】

本発明の積層物は、基板上に下層レジスト層を形成する。この層の形成は、下層レジスト層に含有される化合物を、適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行われる。下層レジスト層の膜厚は、0.1~4.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~2.0μmであり、特に好ましくは0.25~1.5μmである。0.1μmより薄いと、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましくなく、また4.0μmより厚いとアスペクト比が高くなりすぎて、形成した微細パターンが倒れやすいという問題があり、やはり好ましくない。

【0111】

次いで、中間層の形成を行うが、その前に、下層レジスト層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、150~250℃が好ましく、さらには170~240℃が好ましく、180~230℃が特に好ましい。150℃より温度が低いと、中間層を塗布す

10

20

30

40

50

る際に、下層レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また250 を超えると下層レジスト中のポリマーの分解劣化が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。この熱処理は、ホットプレートや熱オープン等の装置を用いて行うことができる。

また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、180～230 の熱処理の場合で、10秒～1000秒の範囲に設定されることが好ましく、さらには20～600秒が好ましい。10秒より短いと熱硬化が不十分で中間層とのインターミキシングを起こしやすく、また1000秒より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

#### 【0112】

次いで、中間層を下層レジスト層の上に形成させるが、上記の下層レジスト層の形成と同様に行うことができる。中間層の膜厚は、0.02～0.6 μmであることが好ましく、より好ましくは0.03～0.5 μmであり、特に好ましくは0.04～0.40 μmである。0.02 μmより薄いと、下層レジスト層へのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また、0.6 μmより厚いと、エッチングによる寸法シフトが大きくなるため、それぞれ好ましくない。

#### 【0113】

次いで、上層レジスト層の形成を行うが、その前に、中間層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、150～250 が好ましく、さらには170～250 が好ましく、180～240 が特に好ましい。150 より温度が低いと、上層レジスト層を塗布する際に、中間レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また250 を

超えると下層レジスト中のポリマーの分解劣化が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。この熱処理は、ホットプレートや熱オープン等の装置を用いて行うことができる。また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、180～230 の熱処理の場合で、10秒～1000秒の範囲に設定されることが好ましく、さらには20～600秒が好ましい。10秒より短いと熱硬化が不十分で中間層とのインターミキシングを起こしやすく、また1000秒より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

#### 【0114】

次いで、上層レジスト層を中間層の上に形成させるが、上記の下層レジスト層の形成と同様に行うことができる。上層レジスト層の膜厚は、0.03～0.6 μmであることが好ましく、より好ましくは0.04～0.5 μmであり、特に好ましくは0.05～0.45 μmである。0.03 μmより薄いと、中間層へのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また、0.6 μmより厚いと、リソグラフィー性能が劣るため、それぞれ好ましくない。ここで、上層レジスト層としては、近紫外光、KrF、ArF、F<sub>2</sub>、EUV、EB及びX線の各光源にそれぞれ適したポジ型或いはネガ型のレジストを用いることが可能である。

#### 【0115】

得られた3層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず上層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行う。必要に応じてマスク合わせを行い、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶もしくは不溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

#### 【0116】

次いで、第2段階としてドライエッチングを行うが、この操作は上記上層のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとしてCHF<sub>3</sub>系ガスのプラズマエッチングにより実施し、微細なパターンが形成される。このCHF<sub>3</sub>系ガスプラズマエッチングによる中間層のエッチングは、従来の酸化膜などの基板のエッチング加工に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとしてCHF<sub>3</sub>系ガス或いはCF<sub>4</sub>系ガスを使用して実施することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 7 】

次いで、第3段階として下層のドライエッチングを行うが、この操作は上記中間層組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行われるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。酸素ガスに亜硫酸ガス等のガスを混合して用いることもできる。

## 【 0 1 1 8 】

10

## 【実施例】

以下、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【 0 1 1 9 】

## &lt; 重合体の合成例 &gt;

## 合成例 1

PCOSI 1.0 g (2.36 mmol)、1,3-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン 0.656 g (2.36 mmol) をトルエン 240 ml に溶解し、白金ジビニルシロキサン(キシレン溶液; ヒュルス PCO72) を、24  $\mu$ l 加え、室温で3時間反応させ、 $M_w$  25,000 ( $M_n$  = 16,500) の重合体を得た。次いでGPCカラムで分取し、 $M_w$  = 22,700 ( $M_n$  = 11,000) の重合体 A-1 を得た。

20

## 【 0 1 2 0 】

## 合成例 2

PCOSI 1.0 g (2.36 mmol)、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン 0.656 g (2.36 mmol) をトルエン 240 ml に溶解し、白金ジビニルシロキサン(キシレン溶液; ヒュルス PCO72) を24  $\mu$ l 加え、合成例1と同様に室温で3時間反応させ、 $M_w$  39,000 ( $M_n$  = 22,000) の重合体 A-2 を得た。

## 【 0 1 2 1 】

## 実施例

## (1) 下層レジスト層の形成

6インチシリコンウェハにFHi-028DDレジスト(富士フイルムオーリン社製i線用レジスト)を東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用い塗布し、90、90秒バークして膜厚0.55  $\mu$ mの均一膜を得た。

30

これをさらに200、3分加熱し、膜厚0.40  $\mu$ mの下層レジスト層を得た。

## 【 0 1 2 2 】

## (2) 中間層の形成

表-1に示した組成の中間層組成物溶液を調製し、得られた溶液を0.1  $\mu$ m口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、中間層組成物を得た。

上記の下層レジスト層の上に、中間層組成物を同様に塗布し、200、5分加熱して、膜厚0.10  $\mu$ mの中間層を得た。

## 【 0 1 2 3 】

40

## (3) 上層レジスト層の形成

以下に示した組成の上層レジスト液を調製し、得られた溶液を0.1  $\mu$ m口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、上層レジスト組成物を得た。

上記の中間層の上に、上層レジスト組成物を同様に塗布し、120、90秒加熱して、膜厚0.30  $\mu$ mの上層レジスト層を得た。

## 【 0 1 2 4 】

こうして得られたウェハをISI社製ArFエキシマステッパー9300に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

その後、クリーンルーム内で120、90秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38重量%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパタ

50

ーンを得た（上層パターン）。さらにプラズマシステム製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置DES-245Rを用い、上記上層パターンを有するウェハをエッチング（ドライ現像）し、中間層にパターン形成した。エッチングガスは $\text{CHF}_3$ 、圧力は30ミリトル、印加パワー100mW/cm<sup>2</sup>とした。形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

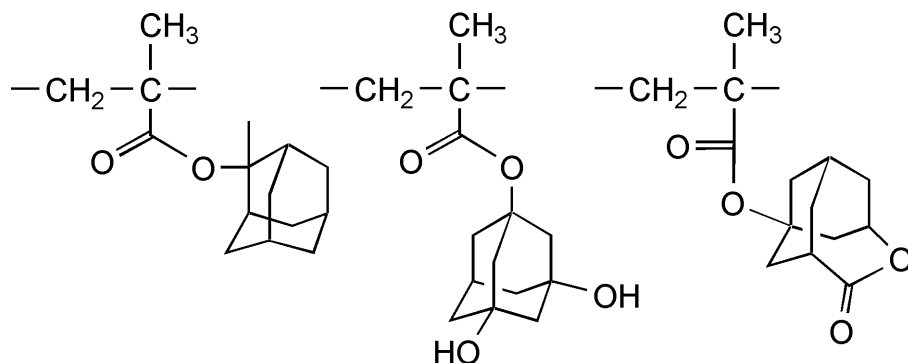
【0125】

〔上層レジスト溶液の調製〕

ポリマー； 11.6g

【0126】

【化43】

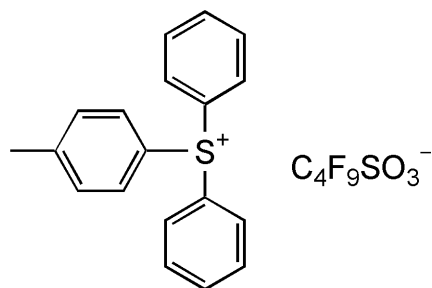


【0127】

酸発生剤； 0.36g

【0128】

【化44】



【0129】

塩基性化合物； 0.024g

1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

界面活性剤； 0.01g

メガファックF-176（大日本インキ（株）製）

溶剤； 88g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0130】

下記の方法により上層パターンの断面形状及び上層パターンをマスクにして中間層をエッチングした後のラインエッジラフネス（LER）を評価した。

（1）上層パターンの断面形状

上層レジストをパターンニングした後、そのパターンの断面形状を観察した（日立製S-4200）。

（2）ラインエッジラフネス（LER）

中間層をエッチング後、6インチシリコンウェハ一面内の異なった位置（50箇所）において120nmのライン（ライン/スペース=1/1）の寸法（測定点；30ポイント）

10

20

30

40

50

を測定し（日立製 S - 9 2 0 0 ）、実測値 - 1 2 0 n m の分散を求め、3 を算出した。  
値が小さい程、L E R が良好である。

【 0 1 3 1 】

（ 3 ）中間層塗布液の保存安定性

中間層塗布液調製直後と 4 0 、 1 週間保存後（促進テスト）の膜厚の変化率を測定した。  
変化率（％）が小さい程、保存安定性が良好である。

ここで用いた（ B ）成分、（ C ）成分、（ D ）成分、（ E ）成分及び（ F ）成分を以下に示す。また、比較例に用いた中間層も併せて記載する。

B - 1 ; 2 , 2 ' - アゾピス（ 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル）

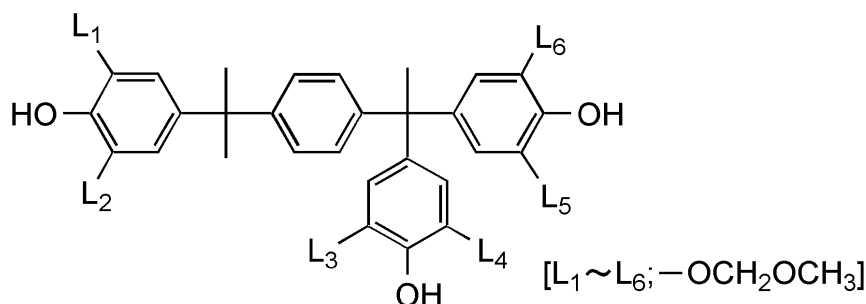
【 0 1 3 2 】

C - 1 ;

【 0 1 3 3 】

【 化 4 5 】

C-1;

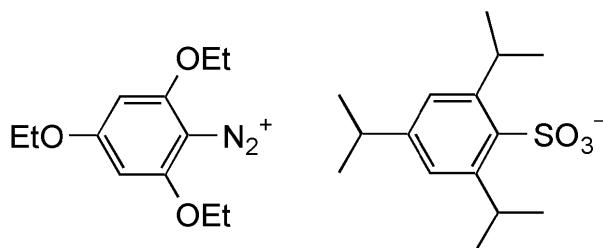


【 0 1 3 4 】

D - 1 ;

【 0 1 3 5 】

【 化 4 6 】



【 0 1 3 6 】

E - 1 ; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E - 2 ; 2 - ヘプタノン

E - 3 ; シクロヘキサノン

E - 4 ; メトキシプロピオン酸メチル

E - 5 ; 酢酸ブチル

F - 1 ; メガファック R 0 8 （大日本インキ（株）製）

【 0 1 3 7 】

〔 比較例 1 に用いた中間層 〕

日本特許第 2 9 0 1 0 4 4 号の方法に従って比較例 1 に用いた中間層を調製した。その他は、実施例と同様の方法により評価を実施した。

【 0 1 3 8 】

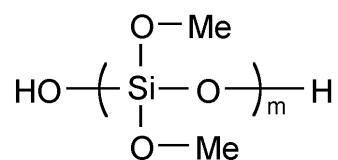
< 比較例 1 の中間層塗布液の調製 >

M w 2 0 , 0 0 0 の下記化合物 ; 1 9 g



【 0 1 3 9 】

【 化 4 7 】



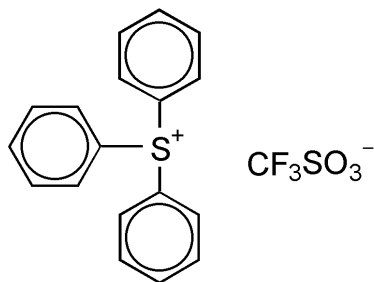
【 0 1 4 0 】

10

酸発生剤； 0 . 8 2 5 g

【 0 1 4 1 】

【 化 4 8 】



20

【 0 1 4 2 】

モノクロロベンゼン； 1 7 8 g

実施例と同様に、下層レジスト上に比較例 1 の中間層塗布液を塗布し、その後 X e - H g ランプで 5 分間露光した以外は実施例と同様の方法で評価を実施した。

【 0 1 4 3 】

【 表 1 】

表-1

30

実施例	A 成分	B 成分	C 成分	D 成分	E 成分	F 成分
1	A-1 (1.0g)	B-1 (0.01g)	—	—	E-1 (19g)	—
2	A-2 (1.0g)	—	C-1 (0.12g)	D-1 (0.04g)	E-2 (19g)	—
3	A-1 (1.0g)	—	—	—	E-3 (19g)	F-1 (0.006g)
4	A-2 (1.0g)	—	—	—	E-4 (19g)	—
5	A-1 (1.0g)	B-1 (0.01g)	C-1 (0.12g)	D-1 (0.04g)	E-5 (19g)	F-1 (0.006g)

【 0 1 4 4 】

40

比較例 1：ポリ（ジメトキシシロキサン）及び酸発生剤から構成される中間層塗布液

【 0 1 4 5 】

【 表 2 】

表-2

実施例	中間層塗布液の 保存安定性	上層レジストパターン の形状	中間層エッチング 後の LER (nm)
1	0.7%	矩形	3
2	0.9%	矩形	2
3	0.6%	矩形	5
4	0.5%	矩形	7
5	0.9%	矩形	3
比較例			
1	15%	裾引き形状	25

10

## 【0146】

実施例1～5と比較例1の評価結果から以下のことが明らかである。

すなわち、本発明の3層レジストプロセス用の中間層材料組成物及びそれを用いたパターン形成方法により比較例に比べて中間層塗布液の保存安定性に優れ、上層レジストパターンの形状及び中間層エッチング後のLERの点においても極めて優れた性能を発揮することができる。

## 【0147】

20

## 【発明の効果】

本発明により、有機溶剤に可溶であり、保存安定性に優れ、かつ上層レジストパターンニング時に裾引き形状、ラインエッジラフネスに問題のない3層レジストプロセス用中間層材料組成物及びパターン形成方法が提供される。

---

フロントページの続き

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平04 - 006563 (JP, A)  
特開平04 - 005658 (JP, A)  
特開平02 - 032356 (JP, A)  
特開平09 - 296043 (JP, A)  
特開2000 - 122217 (JP, A)  
特開平09 - 296044 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11  
G03F 7/075  
C08G 77/50  
H01L 21/027