

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466854号
(P4466854)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F	7/11	(2006.01)	G03F 7/11 503
G03F	7/26	(2006.01)	G03F 7/11 502
C08G	8/20	(2006.01)	G03F 7/26 501
H01L	21/027	(2006.01)	C08G 8/20 Z
			H01L 21/30 573

請求項の数 8 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2005-79140 (P2005-79140)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成17年3月18日(2005.3.18)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-259482 (P2006-259482A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成18年9月28日(2006.9.28)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成19年2月21日(2007.2.21)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	島山 潤
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

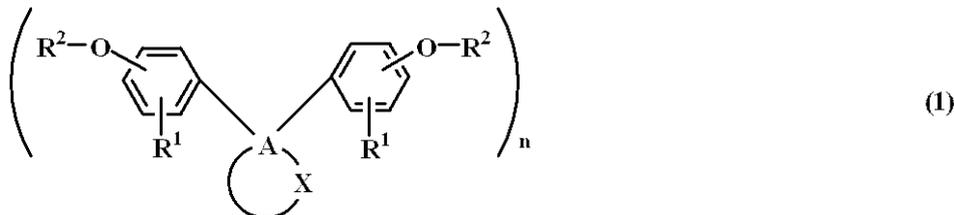
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト下層膜形成材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される複数のビスフェノール基を有する化合物を含有することを特徴とするフォトレジスト下層膜形成材料。

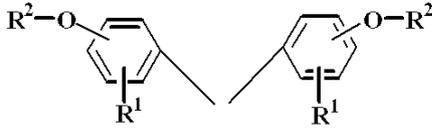
【化1】



(式中、R¹は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数2～10のアルケニル基である。R²は水素原子又はグリシジル基であり、nは2～4の整数である。

【化 2】

A
 X は、全体で炭素数 4 ~ 30 の $2n$ 価の炭化水素基を示し、脂環式炭化水素基、有橋環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、縮合多環式炭化水素基の一又は二以上を含んでもよく、 A は、



10

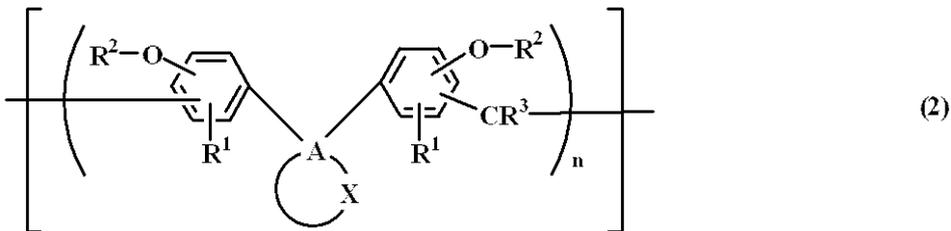
と結合する 4 価の炭素原子を示し、該 A は、 A
 X 中に n 個存在する。また、 A
 X は、ヘテロ原子が介在していてもよい。

【請求項 2】

下記一般式 (2) で示される複数のビスフェノール基を有する化合物をノボラック化した繰り返し単位を有する樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト下層膜形成材料。

20

【化 3】



(2)

30

(式中、 R^1 は同一又は異種の水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、又は炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基である。 R^2 は水素原子又はグリシジル基であり、 n は 2 ~ 4 の整数である。 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。

【化 4】

 は、全体で炭素数 4 ~ 30 の 2n 価の炭化水素基を示し、脂環式炭化水素基、有橋環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、縮合多環式炭化水素基の一又は二以上を含んでもよく、A は、



10

と結合する 4 価の炭素原子を示し、該 A は、 中に n 個存在する。また、 は、
(ヘテロ原子が介在していてもよい。)

【請求項 3】

更に、有機溶剤を含有する請求項 1 又は 2 記載のフォトレジスト下層膜形成材料。

20

【請求項 4】

更に、架橋剤及び酸発生剤を含有する請求項 1、2 又は 3 記載のフォトレジスト下層膜形成材料。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト下層膜を被加工基板上に適用し、該下層膜の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、次にドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにしてフォトレジスト下層膜層及び被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】

フォトレジスト組成物が珪素原子含有ポリマーを含み、フォトレジスト層をマスクにしてフォトレジスト下層膜を加工するドライエッチングを、酸素ガスを主体とするエッチングガスを用いて行う請求項 5 記載のパターン形成方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト下層膜形成材料を被加工基板上に適用し、該下層膜の上に珪素原子を含有する中間層を適用し、該中間層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにして中間膜層を加工し、フォトレジストパターン層を除去後、上記加工した中間膜層をマスクにして下層膜層、次いで被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

40

【請求項 8】

フォトレジスト組成物が珪素原子を含有しないポリマーを含み、中間層膜をマスクにして下層膜を加工するドライエッチングを、酸素ガスを主体とするエッチングガスを用いて行う請求項 7 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる多層レジスト工程において有効な下層膜形成材料及びこれを用いた遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（

50

248 nm)、ArFエキシマレーザー光(193 nm)、F₂レーザー光(157 nm)、Kr₂レーザー光(146 nm)、Ar₂レーザー光(126 nm)、軟X線、電子ビーム、イオンビーム、X線露光に好適なレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

一方、従来、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料としては、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrFエキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特許文献1:特開平6-118651号公報、非特許文献1:SPIE vol. 1925(1993) p377等参照)。また、ArFエキシマレーザー用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(特許文献2,3:特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、非特許文献2:SPIE vol. 3333(1998) p62等参照)。更に、F₂レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(特許文献4:特開2002-55456号公報)。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

【0006】

珪素が側鎖にペンダントされたレジスト用ベースポリマーとしては、珪素含有(メタ)アクリルエステル系ポリマーが提案されている(特許文献5:特開平9-110938号公報、非特許文献3:J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3(1996) p435-446等参照)。

【0007】

2層レジスト法の下層膜としては、酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物であり、更にその下の基板をエッチングする場合におけるマスクになるため、高いエッチング耐性を有することが必要である。酸素ガスエッチングにおいては、珪素原子を含まない炭化水素のみで構成される必要がある。また、上層の珪素含有レジストの線幅制御性を向上させ、定在波によるパターン側壁の凹凸とパターンの崩壊を低減させるためには、反射防止膜としての機能も有し、具体的には下層膜からレジスト膜内への反射率を1%以下に抑える必要がある。

10

20

30

40

50

【0008】

ここで、最大500nmの膜厚までの反射率を計算した結果を図1, 2に示す。露光波長は193nm、上層レジストのn値を1.74、k値を0.02と仮定し、図1では下層膜のk値を0.3に固定し、縦軸にn値を1.0~2.0、横軸に膜厚0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層レジスト用下層膜を想定した場合、上層レジストと同程度かあるいはそれよりも少し屈折率が高い1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在する。

【0009】

図2では、下層膜のn値を1.5に固定し、k値を0~1.0の範囲で変動させたときの反射率を示す。k値が0.24~0.15の範囲で反射率を1%以下にすることが可能である。一方、40nm程度の薄膜で用いられる単層レジスト用の反射防止膜の最適k値は0.4~0.5であり、300nm以上で用いられる2層レジスト用下層の最適k値とは異なる。2層レジスト用下層では、より低いk値、即ち、より高透明な下層膜が必要であることが示されている。

10

【0010】

ここで、193nm用の下層膜形成材料として、SPIE vol. 4345 (2001) p50 (非特許文献4)に紹介されているようにポリヒドロキシスチレンとアクリル化合物の共重合体が検討されている。ポリヒドロキシスチレンは193nmに非常に強い吸収を持ち、そのもの単独ではk値が0.6前後と高い値である。そこで、k値が殆ど0であるアクリル化合物と共重合させることによって、k値を0.25前後に調整して

20

【0011】

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

【0012】

ベンゼン環よりも193nmにおける透明性が高く、エッチング耐性が高いものの一つにナフタレン環がある。特開2002-14474号公報(特許文献6)にナフタレン環、アントラセン環を有する下層膜が提案されている。しかしながら、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂のk値は0.3~0.4の間であり、目標の0.1~0.3の透明性には未達であり、更に透明性を上げなくてはならない。また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の193nmにおけるn値は低く、本発明者の測定した結果では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニルナフタレン樹脂に至っては1.2である。特開2001-40293号(特許文献7)、特開2002-214777号公報(特許文献8)で示されるアセナフチレン重合体においても、波長248nmに比べて193nmにおけるn値が低く、k値は高く、共に目標値には達していない。n値が高く、k値が低く透明でかつエッチング耐性が高い下層膜が求められている。

30

40

【0013】

一方、珪素を含まない単層レジストを上層、その下に珪素を含有する中間層、更にその下に有機膜を積層する3層プロセスが提案されている(非特許文献5: J. Vac. Sci. Technol., 16(6), Nov./Dec. 1979参照)。一般的には珪素含有レジストより単層レジストの方が解像性に優れ、3層プロセスでは高解像な単層レジストを露光イメージング層として用いることができる。

中間層としては、スピノンガラス(SOG)膜が用いられ、多くのSOG膜が提案されている。

【0014】

50

ここで3層プロセスにおける基板反射を抑えるための最適な下層膜の光学定数は2層プロセスにおけるそれとは異なっている。

基板反射をできるだけ抑え、具体的には1%以下にまで低減させる目的は2層プロセスも3層プロセスも変わらないのであるが、2層プロセスは下層膜だけに反射防止効果を持たせるのに対して、3層プロセスは中間層と下層のどちらか一方あるいは両方に反射防止効果を持たせることができる。

反射防止効果を付与させた珪素含有層材料が、米国特許第6506497号明細書(特許文献9)、米国特許第6420088号明細書(特許文献10)に提案されている。

一般的に単層の反射防止膜よりも多層反射防止膜の方が反射防止効果が高く、光学材料の反射防止膜として広く工業的に用いられている。

中間層と下層の両方に反射防止効果を付与させることによって高い反射防止効果を得ることができる。

3層プロセスにおいて珪素含有中間層に反射防止膜としての機能を持たせることができれば、下層膜に反射防止膜としての最高の効果は特に必要がない。

3層プロセスの場合の下層膜としては、反射防止膜としての効果よりも基板加工における高いエッチング耐性が要求される。

そのために、エッチング耐性が高く、芳香族基を多く含有するノボラック樹脂を3層プロセス用下層膜として用いることが必要である。

【0015】

ここで、図3に中間層のk値を変化させたときの基板反射率を示す。

中間層のk値として0.2以下の低い値と、適切な膜厚設定によって、1%以下の十分な反射防止効果を得ることができる。

通常反射防止膜として、膜厚100nm以下で反射を1%以下に抑えるためにはk値として0.2以上が必要であるが(図2参照)、下層膜である程度の反射を抑えることができる3層構造の中間層としては0.2より低い値のk値が最適値となる。

【0016】

次に、下層膜のk値が0.2の場合と0.6の場合の、中間層と下層の膜厚を変化させたときの反射率変化を図4と図5に示す。

k値が0.2の下層は、2層プロセスに最適化された下層膜を想定しており、k値が0.6の下層は、193nmにおけるノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値に近い値である。

下層膜の膜厚は基板のトポグラフィーによって変動するが、中間層の膜厚は殆ど変動せず、設定した膜厚で塗布できると考えられる。

ここで、下層膜のk値が高い方(0.6の場合)が、より薄膜で反射を1%以下に抑えることができる。

下層膜のk値が0.2の場合、250nm膜厚では反射を1%以下にするために中間層の膜厚を厚くしなければならない。

中間層の膜厚を上げると、中間層を加工するときのドライエッチング時に最上層のレジストに対する負荷が大きく、好ましいことではない。

下層膜を薄膜で用いるためには、高いk値だけでなく、より強いエッチング耐性が必要である。

【0017】

下地の被加工膜がポーラスシリカからなる低誘電絶縁膜の場合、ポジ型レジストでは裾引きやスペース部分にスカムが生じるポイズニングという問題が生じている。これは、アンモニアなどを使う基板洗浄工程時にポーラスシリカにアンモニアが吸着し、レジストプロセス時にアンモニアが遊離し、露光部に発生したレジストの酸を中和することによって発生すると考えられている。ポイズニングの発生防止のためには、酸性基を有するポリマーを使うことが提案されている(特許文献11:特開2004-177666号公報)。

【0018】

【特許文献1】特開平6-118651号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平10-324748号公報

【特許文献3】特開平11-302382号公報

【特許文献4】特開2002-55456号公報

【特許文献5】特開平9-110938号公報

【特許文献6】特開2002-14474号公報

【特許文献7】特開2001-40293号公報

【特許文献8】特開2002-214777号公報

【特許文献9】米国特許第6506497号明細書

【特許文献10】米国特許第6420088号明細書

【特許文献11】特開2004-177666号公報

10

【非特許文献1】S P I E vol. 1925 (1993) p377

【非特許文献2】S P I E vol. 3333 (1998) p62

【非特許文献3】J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446

【非特許文献4】S P I E vol. 4345 (2001) p50

【非特許文献5】J. Vac. Sci. Technol., 16(6), Nov./Dec. 1979

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

20

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、特に、2層あるいは3層レジストプロセス用下層膜として、ビスフェノール基を複数有する化合物を用いることで、ポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラックよりもエッチング耐性が非常に優れ、反射防止効果が高く、基板が洗浄後のポーラスシリカ絶縁膜における耐ポイズニング効果の高い下層膜形成材料、及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ビスフェノール基を複数有する化合物が、エッチング耐性にも優れる2層あるいは3層レジストプロセス用下層膜として有望な材料であることを見出し、本発明をなすに至った。

30

即ち、本発明は、2層あるいは3層レジストプロセス用下層膜として、特に波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3~20nmの軟X線、電子ビーム、X線におけるエッチング耐性に優れる、複数のビスフェノール基を有する化合物及びこれを縮合したノボラック樹脂をベースにする材料を提案するもので、基板加工におけるドライエッチング耐性が非常に高い下層膜を得ることができる。

本発明の下層膜は、主に3層プロセスに適用される。KrF、ArFの2層プロセス用としてはk値が高いため、基板反射が大きくなるが、反射防止効果のある中間層と併せて基板反射率を1%以下に抑えることができる。

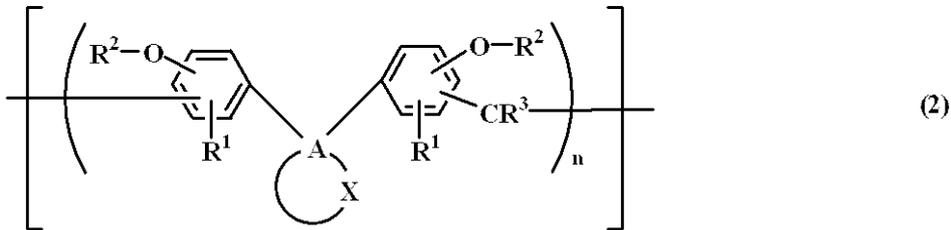
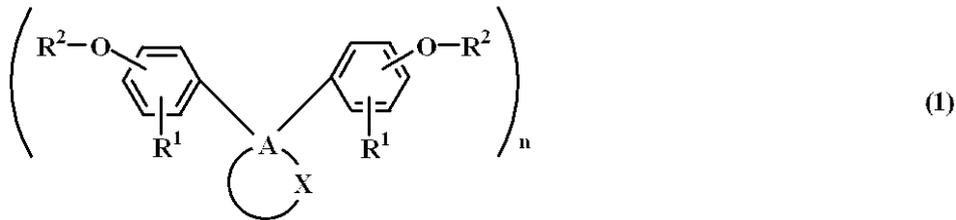
また、本発明の下層膜形成材料は膜の緻密性に優れ、アンモニアガスの遮断効果が高く、これによってポイズニングの発生を抑えることができる。

40

【0021】

従って、本発明は、下記一般式(1)で示される複数のビスフェノール基を有する化合物を含有することを特徴とするフォトレジスト下層膜形成材料及び下記一般式(2)で示される複数のビスフェノール基を有する化合物をノボラック化した繰り返し単位を有する樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト下層膜形成材料を提供する。

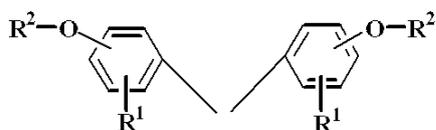
【化1】



(式中、 R^1 は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数2～10のアルケニル基である。 R^2 は水素原子又はグリシジル基であり、 n は2～4の整数である。 R^3 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基である。

【化2】

$\begin{array}{c} \text{A} \\ \circlearrowleft \\ \text{X} \end{array}$ は、全体で炭素数4～30の $2n$ 価の炭化水素基を示し、脂環式炭化水素基、有橋環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、縮合多環式炭化水素基の一又は二以上を含んでもよく、 A は、



と結合する4価の炭素原子を示し、該 A は、 $\begin{array}{c} \text{A} \\ \circlearrowleft \\ \text{X} \end{array}$ 中に n 個存在する。また、 $\begin{array}{c} \text{A} \\ \circlearrowleft \\ \text{X} \end{array}$ は、ヘテロ原子が介在していてもよい。

この場合、フォトレジスト下層膜形成材料は、更に有機溶剤、架橋剤、酸発生剤を配合することができる。

【0022】

また、本発明は、上記フォトレジスト下層膜を被加工基板上に適用し、該下層膜の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、次にドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにしてフォトレジスト下層膜層及び被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法を提供する。この場合、フォトレジスト組成物が珪素原子含有ポリマーを含み、フォトレジスト層をマスクにしてフォトレジスト下層膜を加工するドライエッチングを、酸素ガスを主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

【0023】

更に、本発明は、上記フォトレジスト下層膜形成材料を被加工基板上に適用し、該下層膜の上に珪素原子を含有する中間層を適用し、該中間層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにして中間膜層を加工し、フォトレジストパターン層を除去後、上記加工した中間膜層をマスクにして下層膜層、次いで被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法を提供する。この場合、フォトレジスト組成物が珪素原子を含有しないポリマーを含み、中間層膜をマスクにして下層膜を加工するドライエッチングを、酸素ガスを主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

【発明の効果】

10

【0024】

本発明のフォトレジスト下層膜形成材料は、必要により反射防止効果のある中間層と組み合わせることによって、200nm以上の膜厚で十分な反射防止効果を発揮できるだけの吸光係数を有し、基板加工に用いられる CF_4/CHF_3 系ガス及び Cl_2/BCl_3 系ガスエッチングの速度も通常のm-クレゾールノボラック樹脂よりも強固であり、高いエッチング耐性を有する。また、パターン後のレジスト形状も良好である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明のパターン形成方法は、一般式(1)で示される複数のビスフェノール基を有する化合物及び/又はこれをノボラック化した一般式(2)で示される繰り返し単位を有する樹脂を含むフォトレジスト下層膜を基板上に適用し、該下層膜の上に必要により中間層を介してフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でフォトレジストパターン層をマスクにして下層膜層及び基板を加工するものであるが、ここで用いる下層膜形成材料は、

20

(A) 下記一般式(1)で示される複数のビスフェノール基を有する化合物及び/又はこれをノボラック化した一般式(2)で示される繰り返し単位を有する樹脂を必須成分とするほか、通常

(B) 有機溶剤

を含むものであるが、スピンコート特性、段差基板の埋め込み特性、膜の剛性や耐溶媒性を上げるために

30

(C) ブレンド用ポリマー、

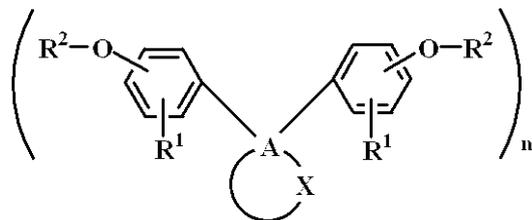
(D) 架橋剤、

(E) 酸発生剤

を含むこともできる。

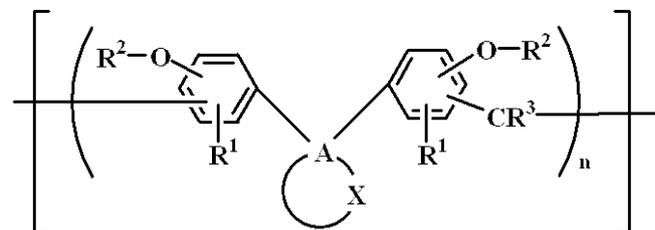
【0026】

【化3】



(1)

40



(2)

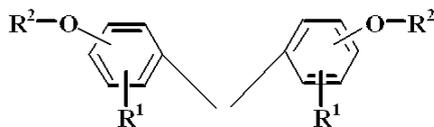
50

(式中、 R^1 は同一又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数2～10のアルケニル基である。 R^2 は同一又は異種の水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～6のアセタール基、炭素数2～6のアシル基、又はグリシジル基であり、 n は2～4の整数である。 R^3 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基である。

【化4】

10

 は、全体で炭素数4～30の $2n$ 価の炭化水素基を示し、脂環式炭化水素基、有橋環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、縮合多環式炭化水素基の一又は二以上を含んでもよく、Aは、



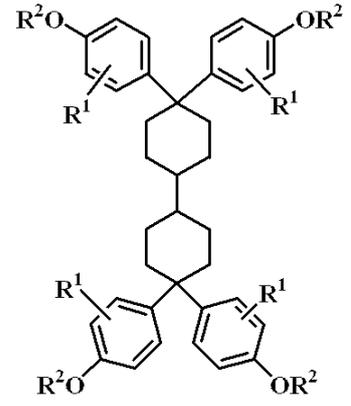
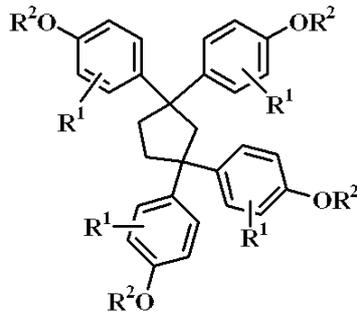
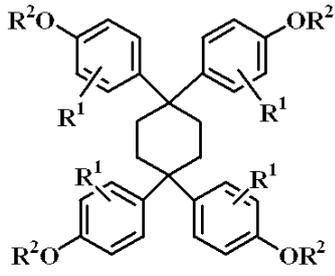
20

と結合する4価の炭素原子を示し、該Aは、 中に n 個存在する。また、 は、ヘテロ原子が介在していてもよい。))

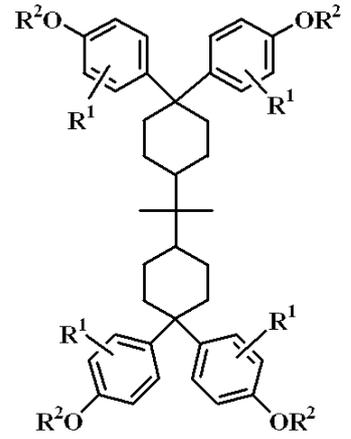
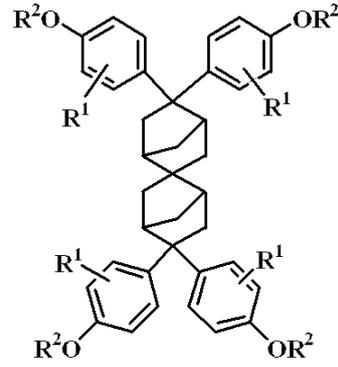
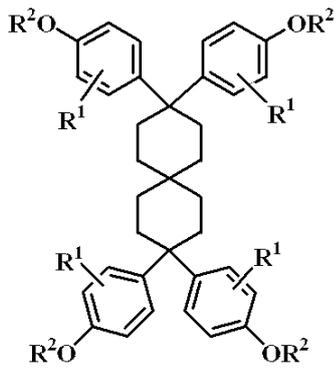
【0027】

上記一般式(1)で示される化合物として具体的には、下記のものが例示される。

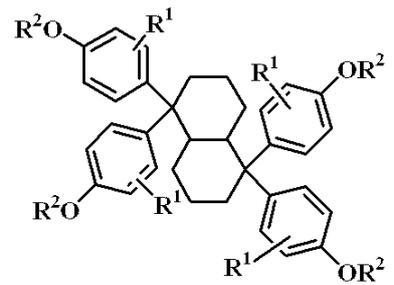
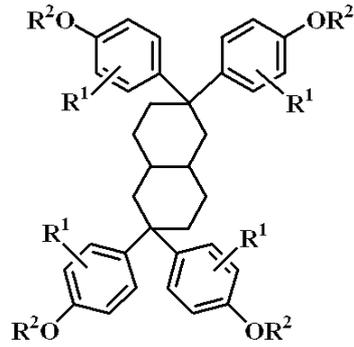
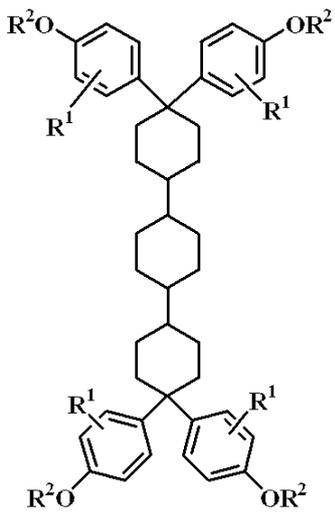
【化 5】



10



20

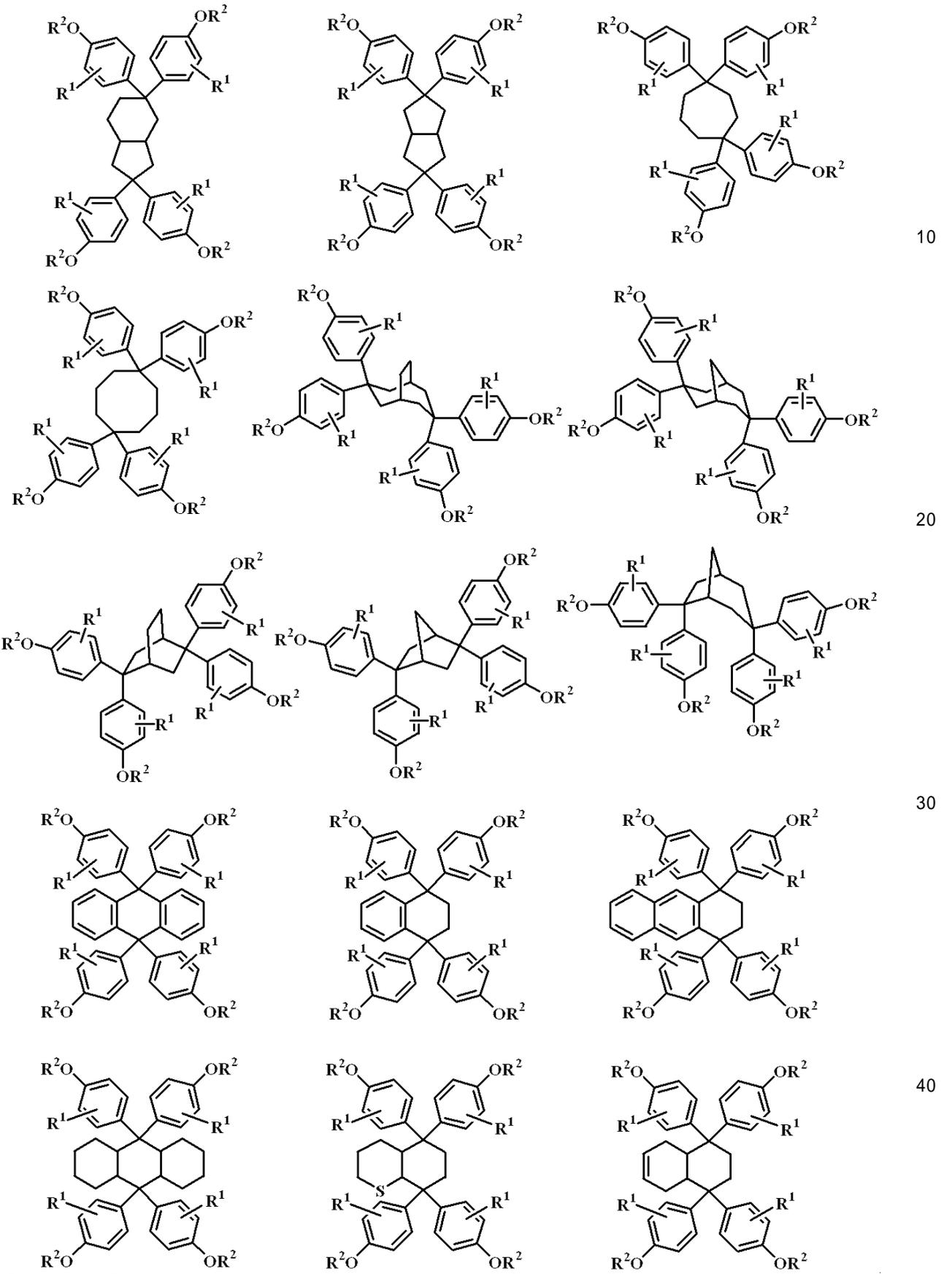


30

【 0 0 2 8 】

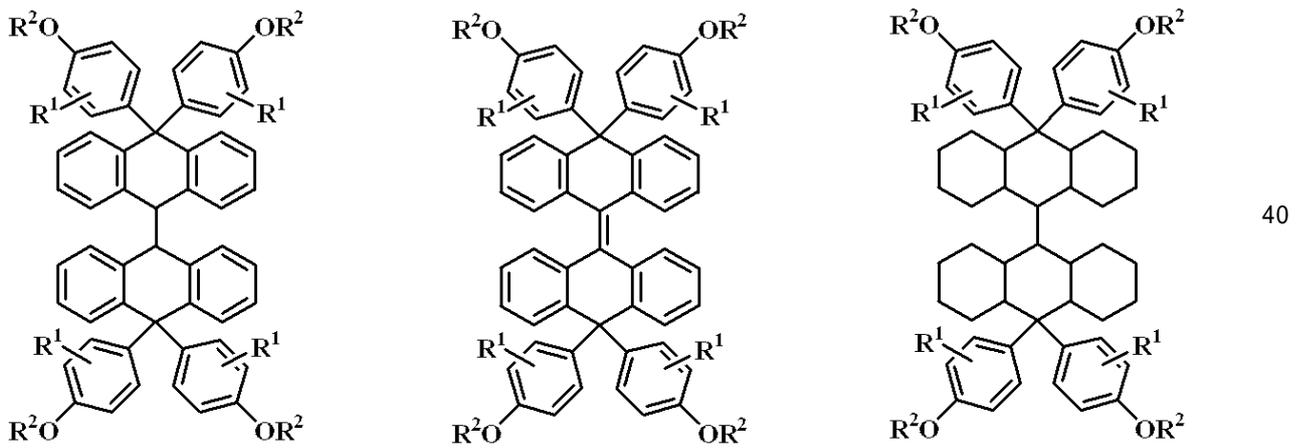
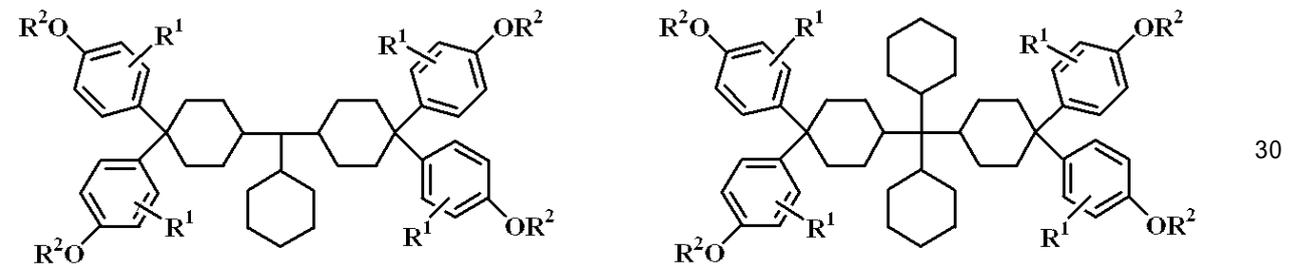
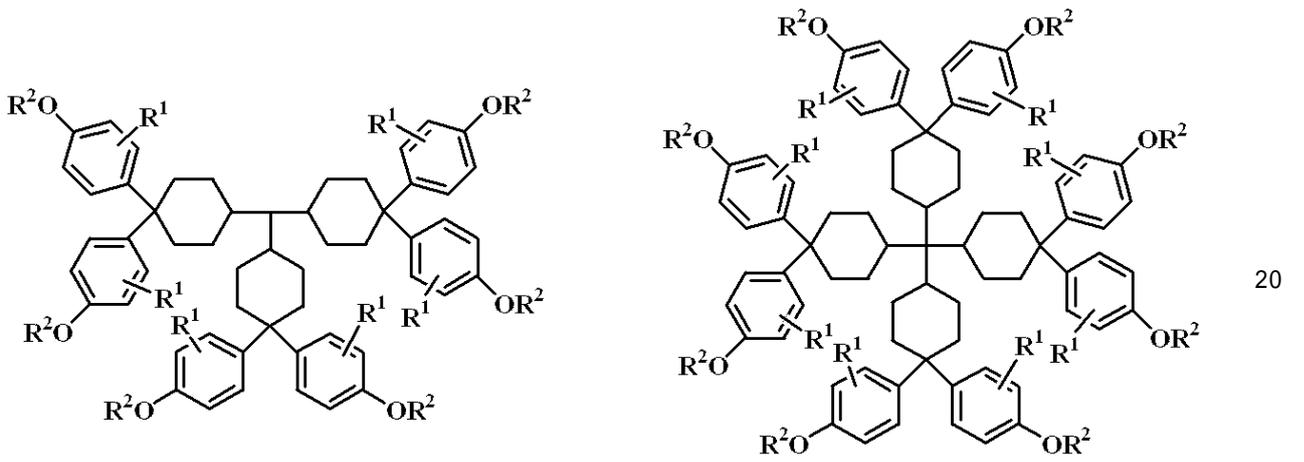
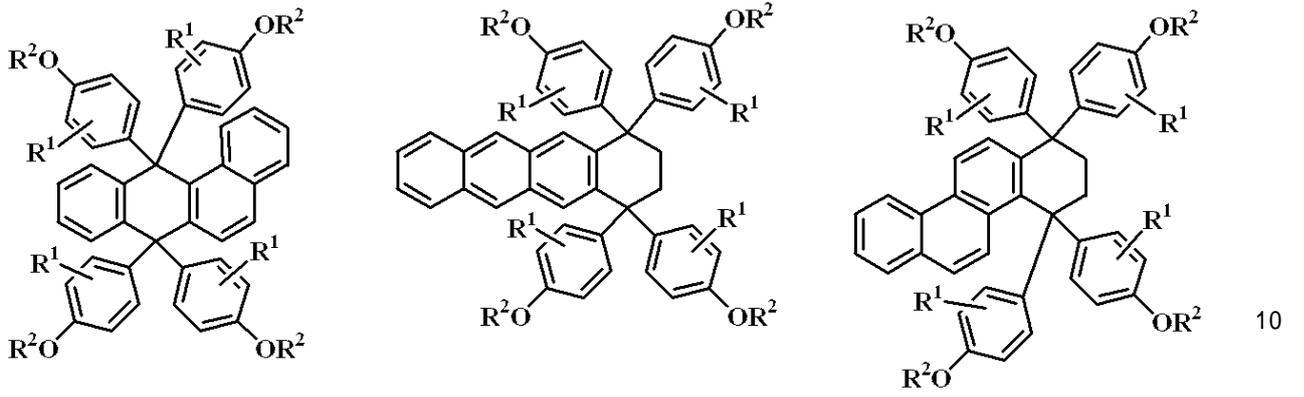
40

【化 6】



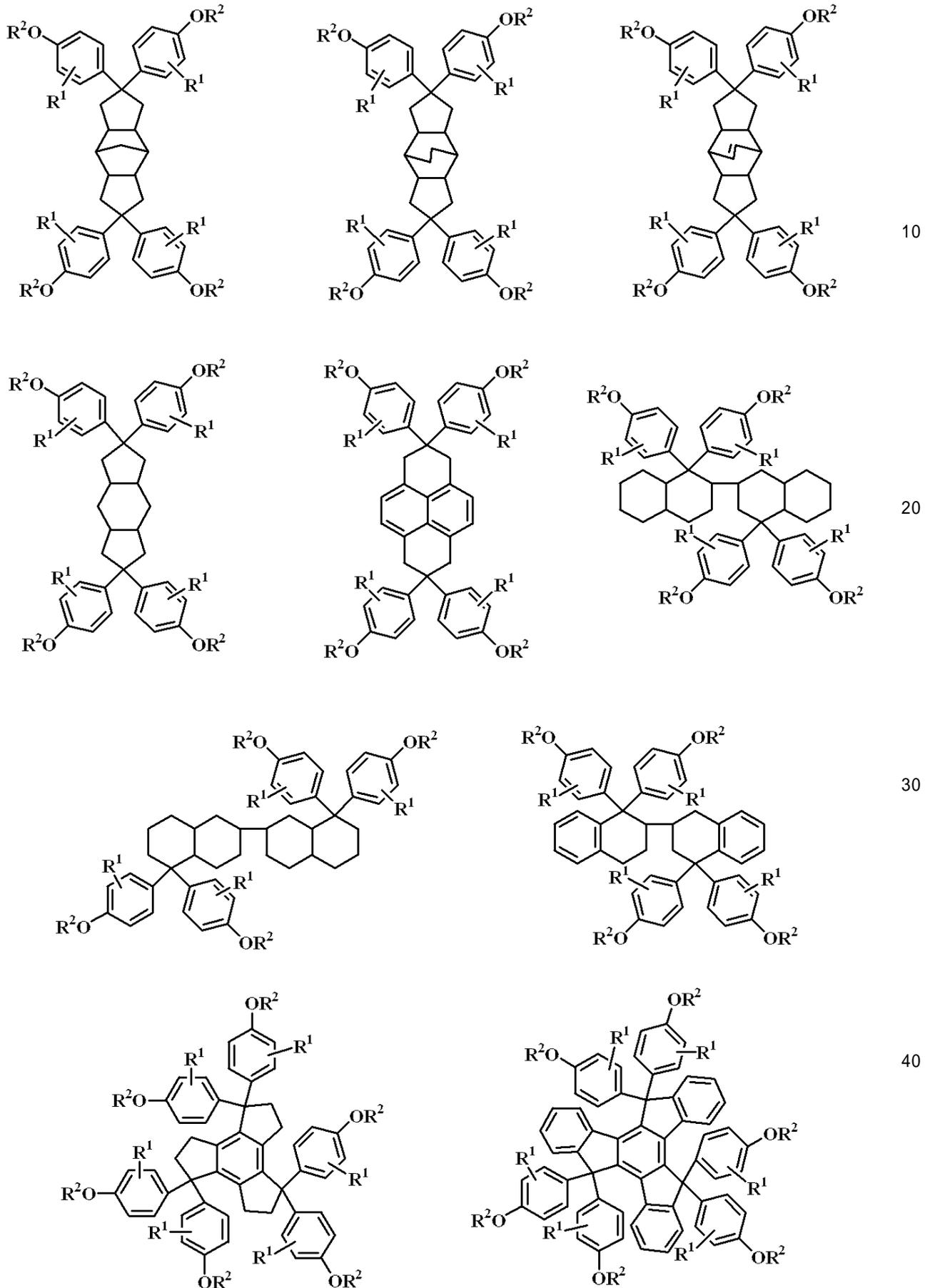
【 0 0 2 9 】

【化7】



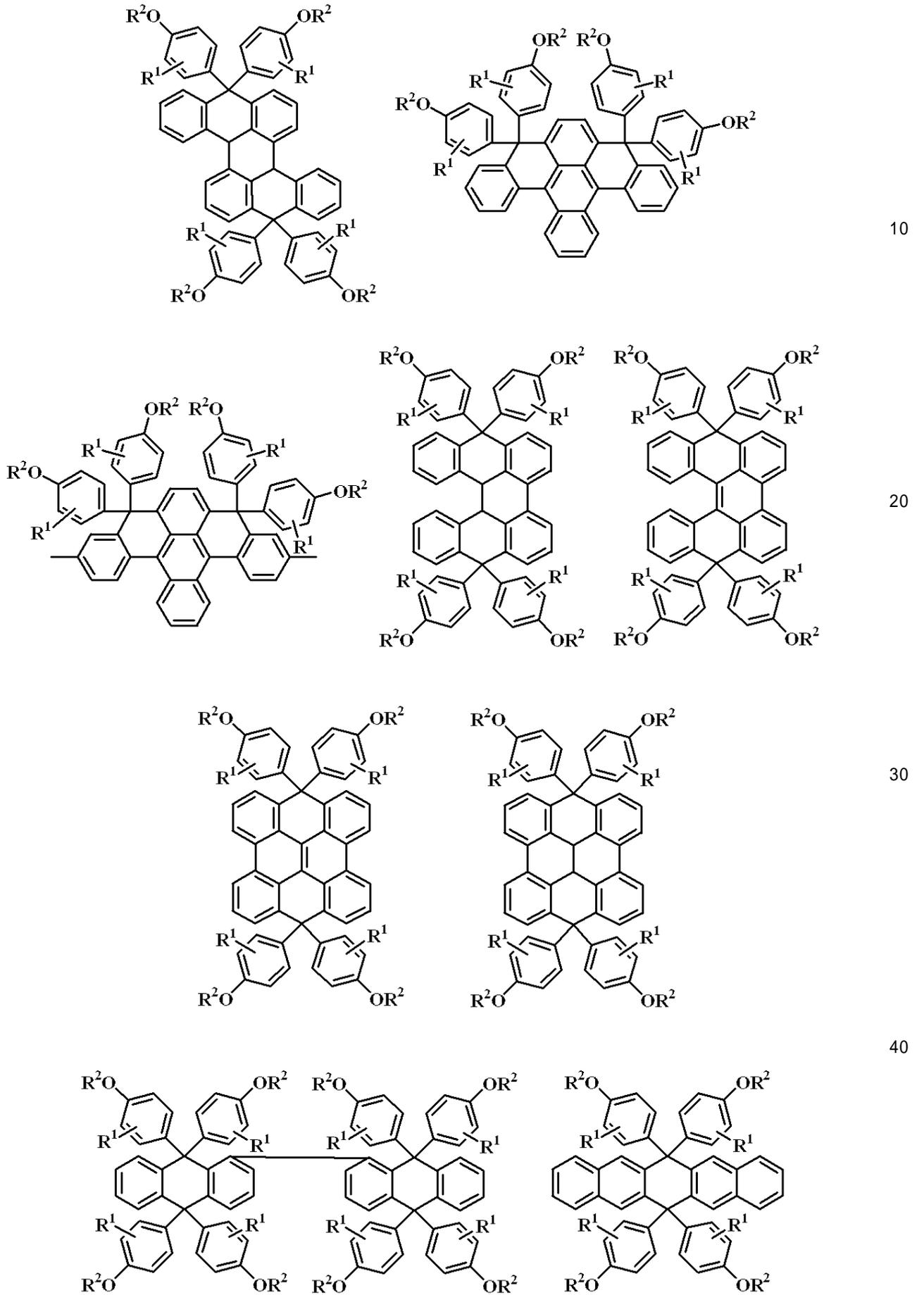
【0030】

【化 8】



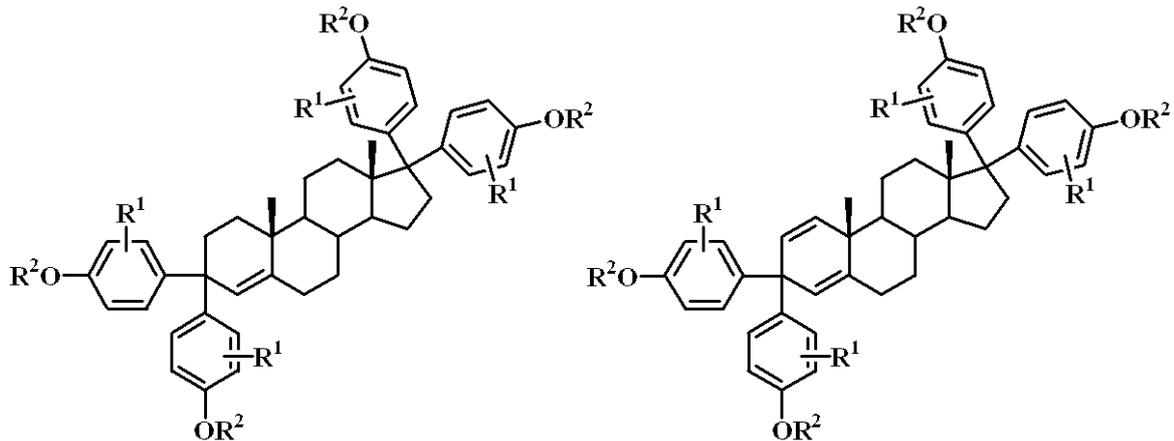
【 0 0 3 1 】

【化9】



【0032】

【化10】



10

(式中、 R^1 、 R^2 は上記の通りである。)

【0033】

上記化合物のうち、 R^2 がHのものは、フェノールと対応する環状ケトンとを常法に従って反応させることによって得ることができ、 R^2 がグリシジル基のものは、一般式(1)あるいは(2)のフェノール性水酸基をエピクロルヒドリンを用いて常法に従ってグリシジル化することによって得ることができる。 R^2 が近接の酸素原子とアセタール基を形成している場合は、一般式(1)あるいは(2)のフェノール性水酸基とアルケニルエーテル化合物と酸触媒下反応させて、あるいはハロゲン化アルキルエーテル化合物を用いて、塩基の存在下フェノール性水酸基をアルコキシアルキル基で保護することによって得ることができる。 R^2 がアシル基の場合は、アルキルカルボニルクロリドとの反応によって得ることができる。 R^2 がアルコキシカルボニル基の場合は、二炭酸ジアルキル化合物、又は一般式(1)あるいは(2)のフェノール性水酸基とアルコキシカルボニルアルキルハライドとの反応によって得ることができる。

20

【0034】

本発明においては、下層膜に用いるビスフェノール基を複数有する化合物は、一般式(1)で示されるそのものを添加して下層膜としてもよいし、一般式(2)で示されるように、式(1)の化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した繰り返し単位を有する樹脂を添加してもよい。

30

【0035】

ここで用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができる。これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。

40

【0036】

これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して0.2~5モルが好ましく、より好ましくは0.5~2モルである。

【0037】

フェノール類とアルデヒド類の縮合反応に触媒を用いることもできる。

具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を挙げることがで

50

きる。

これらの酸性触媒の使用量は、フェノール類 1 モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。

【0038】

なお、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4 - ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5 - ビニルノルボルナ - 2 - エン、 - ピネン、 - ピネン、リモネンなどの非共役 2 重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

【0039】

重縮合における反応溶媒として、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒を用いることができる。

これらの溶媒は、反応原料 100 部（質量部、以下同じ）に対して 0 ~ 2, 000 部の範囲である。

反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができるが、通常 10 ~ 200 の範囲である。

【0040】

上記縮合反応方法としては、フェノール類、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、触媒存在下フェノール類、アルデヒド類を滴下していく方法がある。

重縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒等を除去するために、反応釜の温度を 130 ~ 230 にまで上昇させ、1 ~ 50 mmHg 程度で揮発分を除去することができる。

【0041】

上記一般式 (1) で示される複数のビスフェノール基を有する化合物は単独で重合してもよいが、他のフェノール類を共重合してもよい。

【0042】

共重合可能なフェノール類は、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、2, 3 - ジメチルフェノール、2, 5 - ジメチルフェノール、3, 4 - ジメチルフェノール、3, 5 - ジメチルフェノール、2, 4 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、2, 3, 5 - トリメチルフェノール、3, 4, 5 - トリメチルフェノール、2 - t - ブチルフェノール、3 - t - ブチルフェノール、4 - t - ブチルフェノール、2 - フェニルフェノール、3 - フェニルフェノール、4 - フェニルフェノール、3, 5 - ジフェニルフェノール、2 - ナフチルフェノール、3 - ナフチルフェノール、4 - ナフチルフェノール、4 - トリチルフェノール、レゾルシノール、2 - メチルレゾルシノール、4 - メチルレゾルシノール、5 - メチルレゾルシノール、カテコール、4 - t - ブチルカテコール、2 - メトキシフェノール、3 - メトキシフェノール、2 - プロピルフェノール、3 - プロピルフェノール、4 - プロピルフェノール、2 - イソプロピルフェノール、3 - イソプロピルフェノール、4 - イソプロピルフェノール、2 - メトキシ - 5 - メチルフェノール、2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール等を挙げることができる。

【0043】

その他、共重合可能なモノマーを共重合させることができ、具体的には 1 - ナフトール、2 - ナフトール、2 - メチル - 1 - ナフトール、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、7 - メトキシ - 2 - ナフトール及び 1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3 - ヒドロキシ - ナフタレン - 2 - カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4 - ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5 - ビニルノルボルナ - 2 - エン、 - ピネン、 - ピネン、リモネンなどが挙げられ、これらのものを加えた 3 元以上の共重合体であってもかまわない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

これによって得られたノボラック樹脂は、上記式(2)の繰り返し単位を10～100モル%、特に30～100モル%含有することが好ましく、また、上記共重合可能なフェノール類に基づく繰り返し単位の含有量は0～90モル%、特に0～80モル%、上記共重合可能なモノマーに基づく繰り返し単位の含有量は0～90モル%、特に0～80モル%とすることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

ノボラック樹脂のポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量(Mw)が1,000～30,000、特に2,000～20,000であることが好ましい。分子量分布は1.2～7の範囲内が好ましく用いられるが、モノマー成分、オリゴマー成分又は分子量(Mw)1,000以下の低分子量体をカットして分子量分布を狭くした方が、架橋効率が高くなり、またベーク中の揮発成分を抑えることによりベークカップ周辺の汚染を防ぐことができる。

10

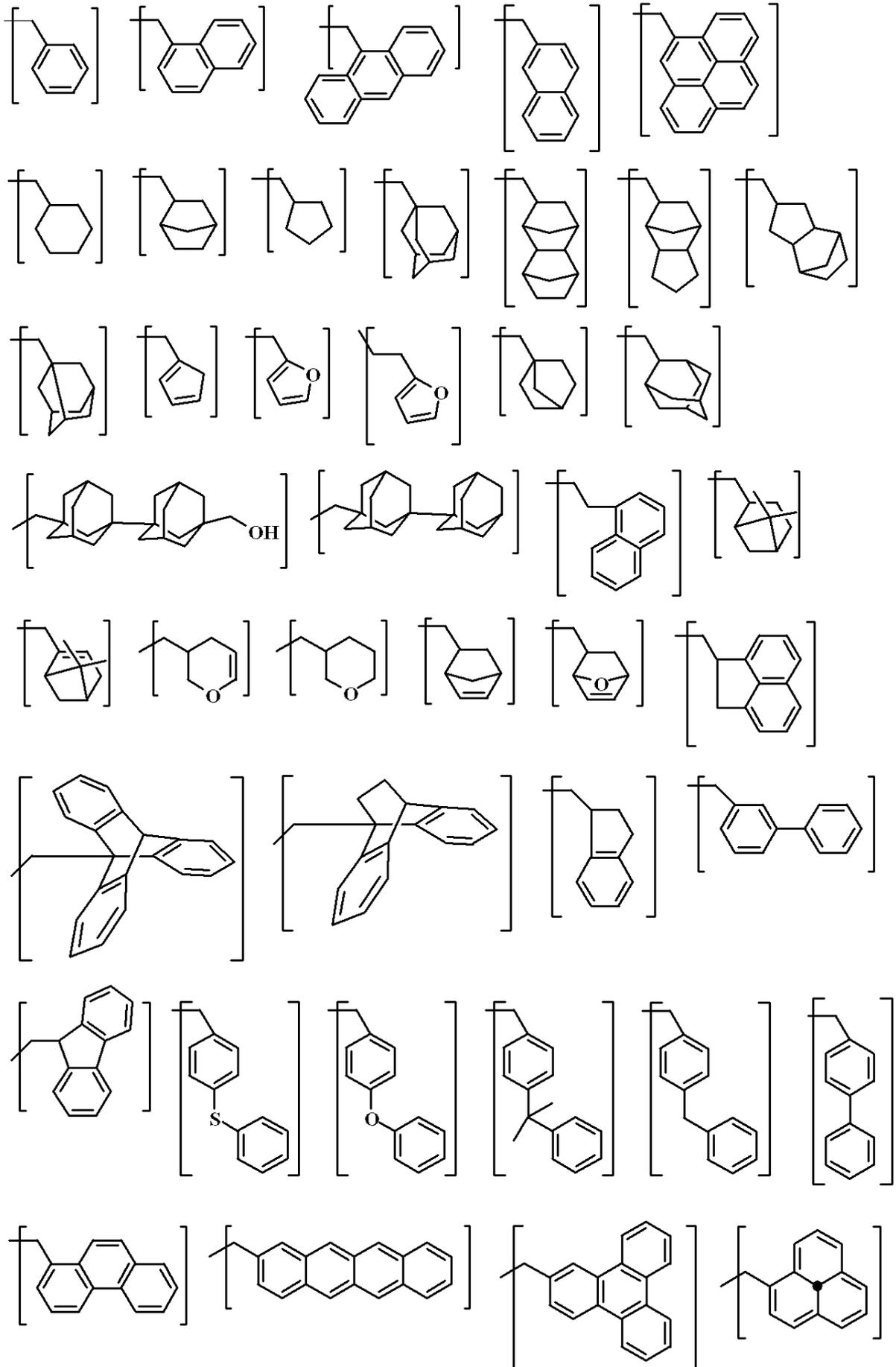
【 0 0 4 6 】

次に、酸性触媒を用いて縮合後のノボラック樹脂のフェノールに対してオルソ位に縮合芳香族、あるいは脂環族の置換基を導入することができる。

ここで導入可能な置換基としては、具体的には下記のを例示することができる。

【 0 0 4 7 】

【化 1 1】



10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

50

これらの中で248nm露光用には、多環芳香族基、例えばアントラセンメチル基、ピレンメチル基が最も好ましく用いられる。193nmでの透明性向上のためには脂環構造を持つものや、ナフタレン構造を持つものが好ましく用いられる。一方、波長157nmにおいてベンゼン環は透明性が向上するウィンドウがあるため、吸収波長をずらして吸収を上げてやる必要がある。フラン環はベンゼン環よりも吸収が短波長化して157nmの吸収が若干向上するが、効果は小さい。ナフタレン環やアントラセン環、ピレン環は吸収波長が長波長化することによって吸収が増大し、これらの芳香族環はエッチング耐性も向上する効果もあり、好ましく用いられる。

【0049】

置換基の導入方法としては、重合後のポリマーに、上記置換基の結合位置がヒドロキシ基になっているアルコールを酸触媒存在下フェノールのヒドロキシ基のオルソ位又はパラ位に導入する方法が挙げられる。酸触媒は、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を用いることができる。

これらの酸性触媒の使用量は、フェノール類1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。置換基の導入量は、フェノールのヒドロキシ基1モルに対して0~0.8モルの範囲である。

【0050】

本発明の一般式(2)の繰り返し単位を有する樹脂の193nmにおける透明性を向上させるために、水素添加を行うことができる。好ましい水素添加の割合は、芳香族基の80モル%以下、特に60モル%以下である。

【0051】

更に、他のポリマーとブレンドすることもできる。ブレンド用ポリマーとしては、前記一般式(1)の化合物あるいは一般式(2)の繰り返し単位を有するノボラック樹脂と混合し、スピコーティングの成膜性や、段差基板での埋め込み特性を向上させる役割を持つものが好適である。また、炭素密度が高くエッチング耐性の高い材料がより好適に選ばれる。このような材料としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-トリチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-t-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジアリル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジフルオロ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジフェニル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジメトキシ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3',4,4'-ヘキサメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-5

10

20

30

40

50

、5'-ジオール、5,5'-ジメチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、-ピネン、-ピネン、リモネンなどのノボラック樹脂、ポリヒドロキシルスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ(メタ)アクリレート及びこれらの共重合体が挙げられる。

【0052】

上記ブレンド用ポリマーの配合量は、一般式(1)あるいは(2)に示される化合物100部に対して0~1,000部、好ましくは0~500部である。

【0053】

反射防止膜を含む下層膜に要求される性能の一つとして、上層膜、例えば珪素含有中間層及びレジスト膜とのインターミキシングがないこと、上層膜への低分子成分の拡散がないことが挙げられる[Proc. SPIE vol. 2195(1994) p225-229]。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピンコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。そのため、反射防止膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入する方法が採られることがある。架橋剤を特に添加していない場合でも、式(1)のビスフェノール基を複数有する化合物及びこれを縮合した式(2)の繰り返し単位を有するノボラック樹脂の場合は、300以上の加熱によりヒドロキシ基が縮合反応することによって架橋させることができる。

【0054】

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

【0055】

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

10

20

30

40

50

ールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0056】

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

10

【0057】

ナフトールノボラック、m-及びp-クレゾールノボラック、ナフトール-ジシクロペンタジエンノボラック、m-及びp-クレゾール-ジシクロペンタジエンノボラック、4,8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-デカン、ペンタエリトリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、4,4',4''-メチリデントリスシクロヘキサノール、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1,1'-ビシクロヘキシル]-4,4'-ジオール、メチレンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン-2,6-ジオール、[1,1'-ビシクロヘキシル]-3,3',4,4'-テトラヒドロキシルなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-メチリデン-ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-(1-メチル-エチリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-(1,3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-オキシビスフェノール、4,4'-メチレンビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノン、4,4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4,4'-(1,2-エタンジイル)ビスフェノール、4,4'-(ジエチルシリレン)ビスフェノール、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4',4''-メチリデントリスフェノール、4,4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4,4',4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4,4',4''-エチリジントリスフェノール、4,6-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,3-ベンゼンジオール、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4',4''',4''''-(1,2-エタンジイリデン)テトラキスフェノール、4,4',4''',4''''-(1,2-エタンジイリデン)テトラキス[2-メチルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4,4',4''',4''''-(1,4-フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール、2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)1,3-ベンゼンジオール、2,4',4''-メチリデントリスフェノール、4,4',4''''-(3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン)トリスフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル]メチル]-4-フルオロフェノール、3,6-ビス[(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2-ベンゼンジオール、4,6-ビス[(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,3-ベ

20

30

40

50

ンゼンジオール、p-メチルカリックス[4]アレン、2,2'-メチレンビス[6-[(2,5/3,6-ジメチル-4/2-ヒドロキシフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス[6-[(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4,4',4'',4'''-テトラキス[(1-メチルエチリデン)ビス(1,4-シクロヘキシリデン)]フェノール、6,6'-メチレンビス[4-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-1,2,3-ベンゼントリオール、3,3',5,5'-テトラキス[(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メチル]-[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]などのフェノール低核体のヒドロキシ基をエピクロルヒドリンによってグリシジルエーテル化された化合物を架橋剤として用いることもできる。

10

【0058】

本発明における架橋剤の配合量は、式(1)の化合物、式(2)の繰り返し単位を有する樹脂、及びブレンド用ポリマーの合計量(以下、ベースポリマーという)100部に対して3~50部が好ましく、特に5~40部が好ましい。3部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入るあるいは炭素密度の低下によりエッチング耐性が低下することがある。

【0059】

本発明においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

20

【0060】

本発明で使用される酸発生剤としては、

i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3)又は(P1b)のオニウム塩、

ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、

iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、

iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、

v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi. -ケトスルホン酸誘導体、

vii. ジスルホン誘導体、

viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

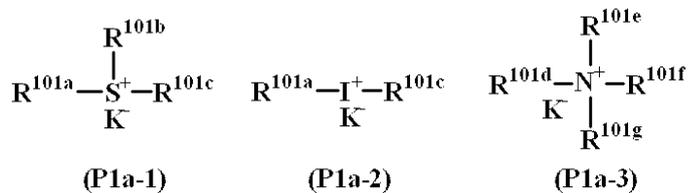
ix. スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

30

【0061】

【化12】



40

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

50

には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は炭素数3～10のアルキレン基を示す。又は式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

【0062】

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

【0063】

また、 R^{101d} は、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環は、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体

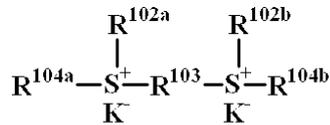
、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0064】

上記一般式(P1a-1)と一般式(P1a-2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、上記一般式(P1a-3)は熱酸発生剤として作用する。

【0065】

【化13】



(P1b)

10

(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0066】

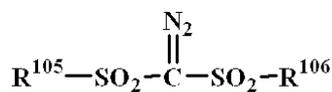
上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジ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

20

30

【0067】

【化14】



(P2)

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

40

【0068】

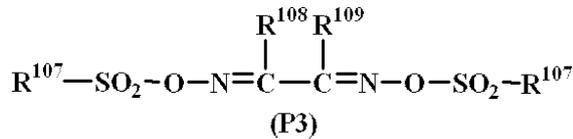
R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフ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

50

エニル基、エチルフェニル基、4 - t e r t - ブチルフェニル基、4 - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としては、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 5 】



10

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

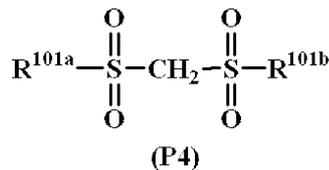
【 0 0 7 0 】

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

20

【 0 0 7 1 】

【 化 1 6 】

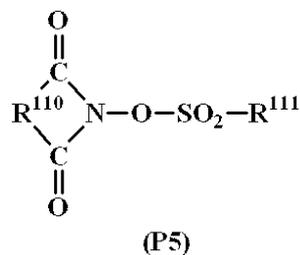


30

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。)

【 0 0 7 2 】

【 化 1 7 】



40

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

50

【 0 0 7 3 】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2 - フェニレン基、1, 8 - ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2 - ビニレン基、1 - フェニル - 1, 2 - ビニレン基、5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、アリル基、1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソプレニル基、1 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、4 - ペンテニル基、ジメチルアリル基、1 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、3 - ヘプテニル基、6 - ヘプテニル基、7 - オクテニル基等が、
10
アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

なお、更に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*tert* - ブチル基
20
等が、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n* - ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert* - ブトキシ基等が、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p* - *tert* - ブトキシフェニル基、*p* - アセチルフェニル基、*p* - ニトロフェニル基等が、炭素数 3 ~ 5 のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸
30
酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n* - ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p* - トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、*p* - トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p* - トルエンスルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) スルホニウム、*p* - トル
40
エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸 (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸ビス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸トリス (*p* - *tert* - ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキシシクロヘキシル) スルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p* - トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシル
50

フェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2 - オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2 - ノルボニル)メチル(2 - オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2 - オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス - p - トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

【0079】

2 - シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル)プロパン、2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル)プロパン等の - ケトスルホン誘導体。

【0080】

10

20

30

40

50

ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体。

【 0 0 8 1 】

p - トルエンスルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジル、 p - トルエンスルホン酸 2 , 4 - ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

【 0 0 8 2 】

1 , 2 , 3 - トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、 1 , 2 , 3 - トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、 1 , 2 , 3 - トリス (p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【 0 0 8 3 】

N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - オクタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド p - メトキシベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - クロロエタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ナフタレンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - ナフタレンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシ - 2 - フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシ - 2 - フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシフタルイミド p - トルエンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、 N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド p - トルエンスルホン酸エステル等の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、特にトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、 p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 p - トルエンスルホン酸 (p - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、 p - トルエンスルホン酸トリス (p - t e r t - ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2 - ノルボニル) メチル (2 - オキソシクロヘキシル) スルホニウム、 1 , 2 ' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n - プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス - O - (p - トルエンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム等のグ

10

20

30

40

50

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

【0084】

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

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

【0085】

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

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

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

【0086】

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

【0087】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、N, N - ジメチルア

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

【0088】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4 - キノリンジオール、3 - インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、2, 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル)フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N

10

20

30

40

50

、N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシニイミド、マレイミド等が例示される。

【0089】

塩基性化合物の配合量はベースポリマー100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると熱で発生した酸を全てトラップして架橋しなくなる場合がある。

【0090】

本発明の下層膜形成材料において使用可能な有機溶剤としては、前記のベースポリマー、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列挙すると、シクロヘキサノン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合使用できるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0091】

溶剤の配合量は、ベースポリマー100部に対して200~10,000部が好ましく、特に300~5,000部とすることが好ましい。

【0092】

本発明の下層膜は、フォトレジスト組成物と同様にスピンコート法などで被加工基板上に作製することが可能である。スピンコート後、溶媒を蒸発し、上層レジスト膜とミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベークをすることが望ましい。ベーク温度は80~300の範囲内で、10~300秒の範囲内が好ましく用いられる。なお、この下層膜の厚さは適宜選定されるが、30~20,000nm、特に50~15,000nmとすることが好ましい。下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、3層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、更にその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製する。

この場合、これらのレジスト層を形成するためのフォトレジスト組成物としては公知のものを使用することができる。

【0093】

2層プロセス用の珪素含有レジスト組成物としては、酸素ガスエッチング耐性の点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、更に有機溶剤、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトレジスト組成物が使用される。なお、珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト組成物に用いられる公知のポリマーを使用することができる。

【0094】

3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、反射を抑えることができる。

【0095】

特に193nm露光用としては、下層膜として芳香族基を多く含む基板エッチング耐性

10

20

30

40

50

が高い材料を用いると、 k 値が高くなり、基板反射が高くなるが、中間層で反射を抑えることによって基板反射を0.5%以下にすることができる。

【0096】

反射防止効果がある中間層としては、248nm、157nm露光用としてはアントラセニル基、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基をペンダントし、酸あるいは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

【0097】

また、Chemical Vapour Deposition (CVD)法で形成した中間層を用いることもできる。CVD法で作製した反射防止膜としての効果が高い中間層としてはSiON膜が知られている。CVD法よりスピコート法による中間層の形成の方が簡便でコスト的なメリットがある。3層プロセスにおける上層レジスト組成物は、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、通常用いられている単層レジスト組成物と同じものを用いることができる。

【0098】

上記フォトレジスト組成物によりレジスト層を形成する場合、上記下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法が好ましく用いられる。レジスト組成物をスピコート後、プリベークを行うが、80~180℃で10~300秒の範囲が好ましい。その後常法に従い、露光を行い、ポストエクスポジューベーク (PEB)、現像を行い、レジストパターンを得る。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、30~500nm、特に50~400nmが好ましい。

また、露光光としては、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3~20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

【0099】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜エッチングは酸素ガスを用いたエッチングを行う。酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能であり、酸素ガスを使わずにCO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスだけでエッチングを行うこともできる。特に後者のガスはパターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために用いられる。3層プロセスにおける中間層のエッチングは、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして中間層の加工を行う。次いで上記酸素ガスエッチングを行い、中間層パターンをマスクにして下層膜の加工を行う。

【0100】

次の被加工基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO₂、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、p-SiやAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う。基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストと3層プロセスの珪素含有中間層は基板加工と同時に剥離される。塩素系、臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト又は珪素含有中間層の剥離は基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離を別途行う必要がある。

【0101】

本発明の下層膜は、これら被加工基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。

なお、被加工基板としては、基板上に形成される。基板としては、特に限定されるものではなく、Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工膜(被加工基板)と異なる材質のものが用いられる。被加工膜としては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜が用いられ、通常50~10,000nm、特に100~5,000nm厚さに形成し得る。

【0102】

本発明のパターン形成方法は、このようにフォトレジスト下層膜を基板上に適用し、該

10

20

30

40

50

下層膜の上に必要により中間層を介してフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でフォトレジストパターン層をマスクにして下層膜層及び基板を加工するものであるが、2層レジスト加工プロセス、3層レジスト加工プロセスの一例について更に具体的に示すと下記の通りである。

【0103】

2層レジスト加工プロセスの場合、図6(A)に示したように、基板1の上に積層された被加工基板(被加工膜)2上に下層膜形成材料を用いて下層膜3を形成し、その上にフォトレジスト組成物、特に珪素原子含有ポリマーをベース樹脂とするフォトレジスト組成物によるフォトレジスト層4を形成し、次いでフォトマスクを介してフォトレジスト層4の所用部分5を露光し[図6(B)]、PEB、現像してフォトレジストパターン層4aを形成する[図6(C)]。

10

その後、このフォトレジストパターン層4aをマスクにして下地層3を酸素プラズマエッチング加工し[図6(D)]、更にフォトレジストパターン層を除去後、被加工基板2をエッチング加工する[図6(E)]。

【0104】

一方、3層レジスト加工プロセスの場合、図7(A)に示したように、2層レジスト加工プロセスの場合と同様に、基板1の上に積層された被加工基板2上に下層膜3を形成した後、珪素含有中間層6を形成し、その上に単層フォトレジスト層7を形成する。

【0105】

20

次いで、図7(B)に示したように、フォトレジスト層7の所用部分8を露光し、PEB現像を行ってフォトレジストパターン層7aを形成する[図7(C)]。このフォトレジストパターン層7aをマスクとし、CF系ガスを用いて中間層6をエッチング加工し[図7(D)]、フォトレジストパターン層を除去後、この加工された中間層6aをマスクとして下地膜3を酸素プラズマエッチングし[図7(E)]、更に加工中間層6aを除去後、被加工基板2をエッチング加工するものである[図7(F)]。

【実施例】**【0106】**

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

30

なお、分子量の測定法は具体的に下記の方法により行った。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)を求め、分散度(Mw/Mn)を求めた。

【0107】**[合成例1]**

300mlのフラスコに下記に示す化合物1の200g、37%ホルマリン水溶液75g、シュウ酸5gを加え、攪拌しながら100で24時間反応させた。反応後、メチルイソブチルケトン500mlに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150, 2mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、163gのポリマー1を得た。

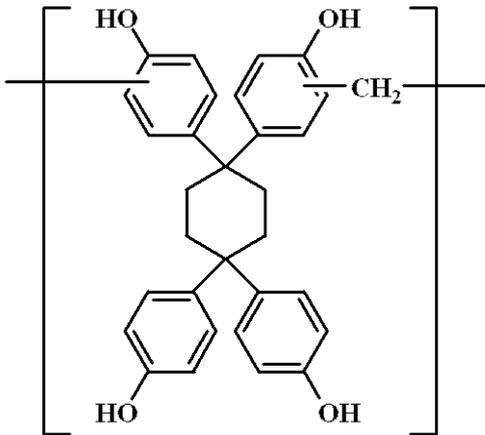
40

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、¹H-NMR分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

Mw = 13,000、Mw/Mn = 4.60

【0108】

【化18】



ポリマー1

10

【0109】

[合成例2]

300 ml のフラスコに下記に示す化合物2の200 g、37%ホルマリン水溶液75 g、シュウ酸5 gを加え、攪拌しながら100 で24時間反応させた。反応後、メチルイソブチルケトン500 mlに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 , 2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、188 gのポリマー2を得た。

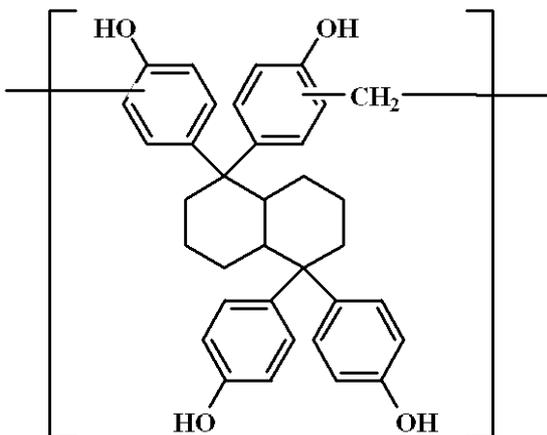
20

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、¹H-NMR分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

Mw = 11,500、Mw/Mn = 4.70

【0110】

【化19】



ポリマー2

30

【0111】

[合成例3]

300 ml のフラスコに下記に示す化合物3の200 g、37%ホルマリン水溶液75 g、シュウ酸5 gを加え、攪拌しながら100 で24時間反応させた。反応後、メチルイソブチルケトン500 mlに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 , 2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、188 gのポリマー3を得た。

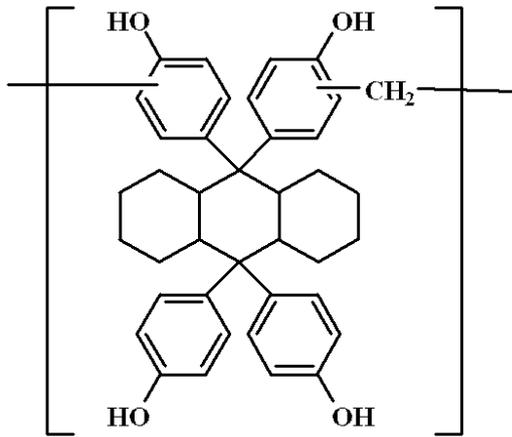
40

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、¹H-NMR分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

Mw = 10,800、Mw/Mn = 5.30

【0112】

【化 2 0】



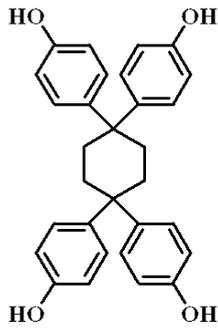
ポリマー 3

10

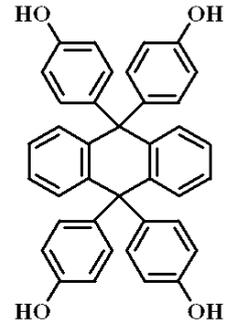
【 0 1 1 3】

なお、上記合成例、下記実施例及び比較例において、複数のビスフェノール基を有する化合物としては、下記化合物 1 ~ 8 を用いた。

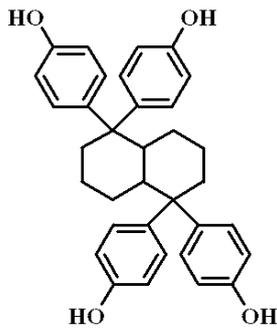
【化 2 1】



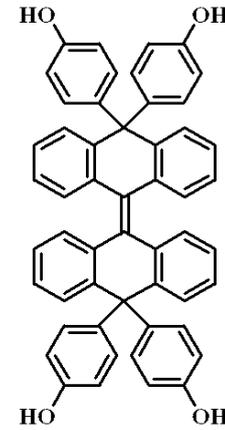
化合物 1



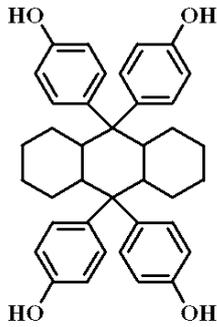
化合物 5



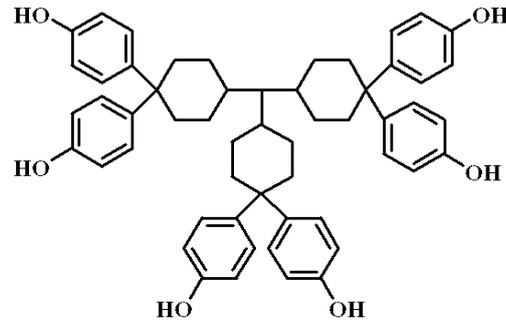
化合物 2



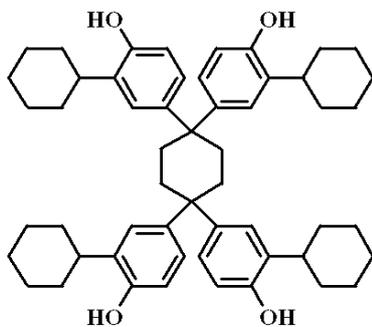
化合物 6



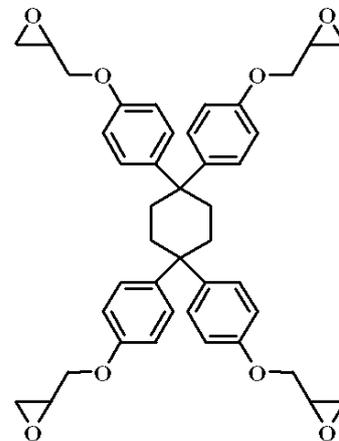
化合物 3



化合物 7



化合物 4



化合物 8

【 0 1 1 4】

また、ブレンド用ベースポリマー 4 としてはカチオン重合によって得られたインデン - ヒドロキシスチレン、ポリマー 5 としては同じくカチオン重合によって得られたアセナフチレン - ヒドロキシスチレン、ポリマー 6 としては 4, 4' - (9H - フルオレン - 9 - イリデン) ビスフェノールをホルマリンにてノボラック化した樹脂を用いた。ブレンド用

10

20

30

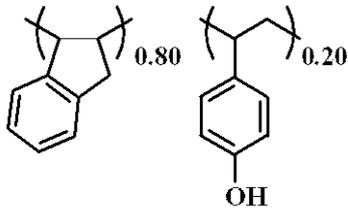
40

50

ポリマー 4 ~ 6 の構造、重合比率分子量は下記に示す通りである。

【 0 1 1 5 】

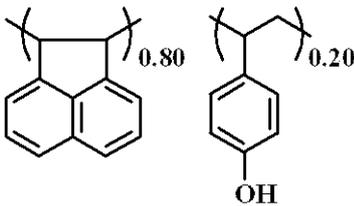
【 化 2 2 】



ブレンド用ポリマー 4

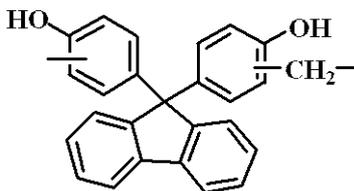
Mw=8,600
Mw/Mn=1.6

10



ブレンド用ポリマー 5

Mw=3,200
Mw/Mn=1.55



ブレンド用ポリマー 6

Mw=8,800
Mw/Mn=4.50

20

【 0 1 1 6 】

比較例用ポリマー 1 としてはラジカル重合によって得られた 4 - ヒドロキシスチレン : 2 - メタクリル酸 - 1 - アントラセンメチル = 56 : 44、重量平均分子量 (Mw) = 14,400、分子量分布 (Mw / Mn) = 1.77、比較例用ポリマー 2 としては Mw = 8,800、Mw / Mn = 4.5 の m - クレゾールノボラック樹脂、比較例用ポリマー 3 としては Mw = 9,200、Mw / Mn = 1.05 のポリヒドロキシスチレンを用いた。

【 0 1 1 7 】

[実施例、比較例]

表 1 に示すように、ポリマー 1 ~ 3 で示される樹脂、ブレンド用ポリマー 4 ~ 6 で示される樹脂、比較例用ポリマー 1 ~ 3 で示される樹脂、複数のビスフェノール基を有する化合物 1 ~ 8、ArF 珪素含有中間層ポリマー 1、AG 1 で示される酸発生剤、CR 1, 2 で示される架橋剤を、FC - 430 (住友スリーエム (株) 製) 0.1 質量% を含む溶媒中に表 1 に示す割合で溶解させ、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって下層膜溶液と中間層膜溶液をそれぞれ調製した。

【 0 1 1 8 】

30

【表 1】

No.	ポリマー (質量部)	ビスフェノール 化合物 (質量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	溶媒 (質量部)	屈折率 (193nm)	
						n値	k値
UDL-1	ポリマー1 (20)	—	—	—	PGMEA (100)	1.44	0.52
UDL-2	ポリマー2 (20)	—	—	—	PGMEA (100)	1.46	0.48
UDL-3	ポリマー3 (20)	—	—	—	PGMEA (100)	1.49	0.40
UDL-4	—	化合物5 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.43	0.42
UDL-5	—	化合物6 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.44	0.45
UDL-6	ポリマー1 (10)	化合物1 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.43	0.53
UDL-7	ポリマー1 (10)	化合物2 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.44	0.50
UDL-8	ポリマー1 (10)	化合物3 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.45	0.45
UDL-9	ポリマー1 (10)	化合物4 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.49	0.37
UDL-10	ポリマー1 (10)	化合物5 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.44	0.43
UDL-11	ポリマー1 (10)	化合物6 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.46	0.41
UDL-12	ポリマー1 (10)	化合物7 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.43	0.43
UDL-13	ポリマー1 (10)	化合物8 (10)	—	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.47	0.43
UDL-14	ポリマー4 (10)	化合物5 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.44	0.50
UDL-15	ポリマー5 (10)	化合物5 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.43	0.36
UDL-16	ポリマー6 (10)	化合物5 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.43	0.48
UDL-17	ポリマー6 (10)	化合物5 (10)	CR2 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1.41	0.50
SOG1	—	ArF珪素含有 中間層ポリマー1 (20)	—	AG1 (1)	PGMEA (1,000)	1.66	0.15
比較例 UDL-1	—	比較例用ポリマー1 (28.0)	CR1 (2.0)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.38	0.35
比較例 UDL-2	—	比較例用ポリマー2 (28.0)	CR1 (2.0)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.28	0.62
比較例 UDL-3	—	比較例用ポリマー3 (28.0)	CR1 (2.0)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.58

10

20

30

40

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

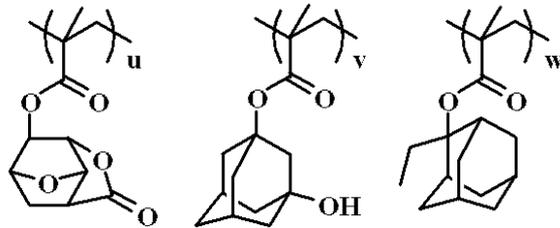
【 0 1 2 2 】

【表 2】

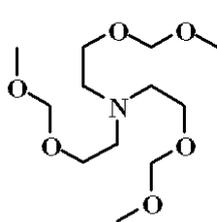
	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	溶媒 (質量部)
ArF用 SLレジスト	ArF単層レジストポリマー1 (100)	PAG1 (2.2)	TMMEA (0.3)	PGMEA (1,200)

【 0 1 2 3 】

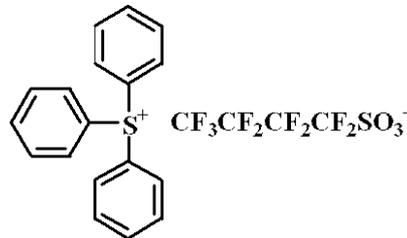
【化 2 4】



(ArF単層レジストポリマー1)
(u=0.40,v=0.30,w=0.30 Mw=7,800)



TMMEA



PAG1

【 0 1 2 4 】

上記下層膜形成材料の溶液 (UDL-1~17、比較例UDL-1~3) を膜厚 300 nmの SiO₂ 基板上に塗布して、UDL-1~3は300 で60秒間、UDL-4~17は200 で60秒間バークして膜厚 200 nmの下層膜を形成した。

その上に珪素含有中間層材料溶液 SOG1を塗布して200 で60秒間バークして膜厚 70 nmの中間層を形成し、更に ArF用 SLレジスト溶液を塗布し、130 で60秒間バークして膜厚 150 nmのフォトレジスト層を形成した。

次いで、ArF露光装置 ((株)ニコン製; S307E、NA0.85、0.93、4/5輪体照明、6%透過率ハーフトーン位相シフトマスク) で露光し、110 で60秒間バーク (PEB) し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TM AH) 水溶液で60秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。得られたパターンの0.08 μm L/Sのパターン形状を観察した。結果を表5に示す。

【 0 1 2 5 】

次に、ドライエッチング耐性のテストを行った。まず、前記屈折率測定に用いたものと同じ下層膜 (UDL-1~17、比較例UDL-1~3) を作製し、これらの下層膜の CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験として下記(1)の条件で試験した。この場合、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置 TE-8500Pを用い、エッチング前後の下層膜及びレジストの膜厚差を測定した。結果を表3に示す。

(1) CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力

40.0 Pa

10

20

30

40

50

RFパワー 1,300W
 ギャップ 9mm
 CHF₃ガス流量 30ml/min
 CF₄ガス流量 30ml/min
 Arガス流量 100ml/min
 時間 60sec

【0126】

【表3】

反射防止膜、レジストNo.	CF ₄ /CHF ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
UDL-1	90
UDL-2	86
UDL-3	88
UDL-4	85
UDL-5	82
UDL-6	82
UDL-7	85
UDL-8	86
UDL-9	82
UDL-10	88
UDL-11	80
UDL-12	78
UDL-13	88
UDL-14	75
UDL-15	78
UDL-16	75
UDL-17	84
比較例UDL-1	144
比較例UDL-2	120
比較例UDL-3	129

10

20

30

【0127】

更に、上記下層膜(UDL-1~17、比較例UDL-1~3)を用いて、下記(2)の条件でCl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験を行った。この場合、日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。結果を表4に示す。

40

(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0Pa
 RFパワー 300W
 ギャップ 9mm
 Cl₂ガス流量 30ml/min
 BCl₃ガス流量 30ml/min
 CHF₃ガス流量 100ml/min
 O₂ガス流量 2ml/min

50

時間 60 sec

【0128】

【表4】

反射防止膜、レジストNo.	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
UDL-1	95
UDL-2	91
UDL-3	101
UDL-4	92
UDL-5	88
UDL-6	89
UDL-7	93
UDL-8	94
UDL-9	91
UDL-10	90
UDL-11	87
UDL-12	83
UDL-13	96
UDL-14	88
UDL-15	82
UDL-16	85
UDL-17	98
比較例UDL-1	166
比較例UDL-2	132
比較例UDL-3	140

10

20

30

【0129】

また、上記ArF露光と現像後に得られたレジストパターンをSOG膜に下記条件で転写した。エッチング条件(3)は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0 Pa

RFパワー 1,000 W

ギャップ 9 mm

CHF₃ガス流量 20 ml/minCF₄ガス流量 60 ml/min

Arガス流量 200 ml/min

時間 30 sec

40

更に、SOG膜に転写されたパターンを、下記酸素ガスを主体とするエッチングで下層膜に転写した。エッチング条件(4)は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 60.0 Pa

RFパワー 600 W

Arガス流量 40 ml/min

O₂ガス流量 60 ml/min

ギャップ 9 mm

時間 20 sec

最後に(1)に示すエッチング条件で下層膜パターンをマスクにしてSiO₂基板を加

50

工した。

【0130】

パターン断面を(株)日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察し、形状を比較し、表5にまとめた。

【0131】

【表5】

No.	上層レジスト	現像後 パターン形状	SOG転写 エッチング後形状	下層膜転写 エッチング後形状	基板転写 エッチング後形状
UDL-1	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-2	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-3	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-4	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-5	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-6	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-7	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-8	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-9	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-10	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-11	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-12	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-13	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-14	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-15	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-16	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
UDL-17	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例 UDL-1	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状 と膜減り
比較例 UDL-2	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状
比較例 UDL-3	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状

【0132】

表3, 4に示すように、本発明の下層膜の CF_4/CHF_3 系ガス及び Cl_2/BCl_3 系ガスエッチングの速度は、ノボラック樹脂ポリヒドロキシスチレンよりも十分にエッチング速度が遅い。更に、表5に示すように現像後のレジスト形状、酸素エッチング後、基板加工エッチング後の下層膜の形状も良好であることが認められた。

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】2層プロセスにおける下層膜屈折率 k 値が0.3固定で、 n 値を1.0~2.0の範囲で変化させた下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである。

【図2】2層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5固定で、 k 値を0~1.0の範囲で変化させた下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである。

【図3】3層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5、 k 値が0.6、膜厚500nm固定で、中間層の n 値が1.5、 k 値を0~0.4、膜厚を0~400nmの範囲で変

10

20

30

40

50

化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図4】3層プロセスにおける下層膜屈折率n値が1.5、k値が0.2、中間層のn値が1.5、k値を0.1固定で下層と中間層の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図5】3層プロセスにおける下層膜屈折率n値が1.5、k値が0.6、中間層のn値が1.5、k値を0.1固定で下層と中間層の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図6】2層レジスト加工プロセスの説明図である。

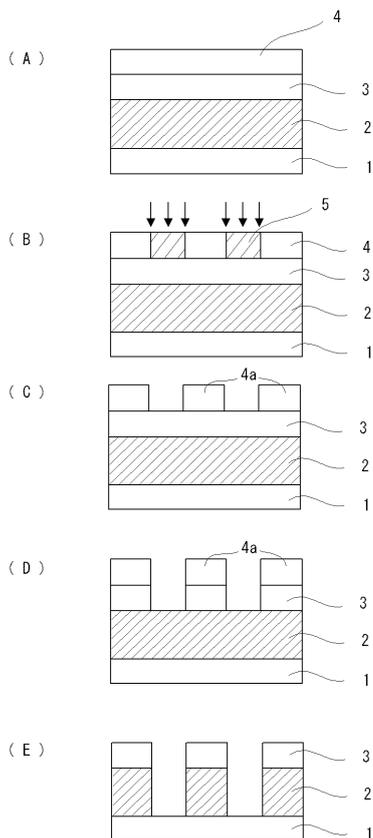
【図7】3層レジスト加工プロセスの説明図である。

【符号の説明】

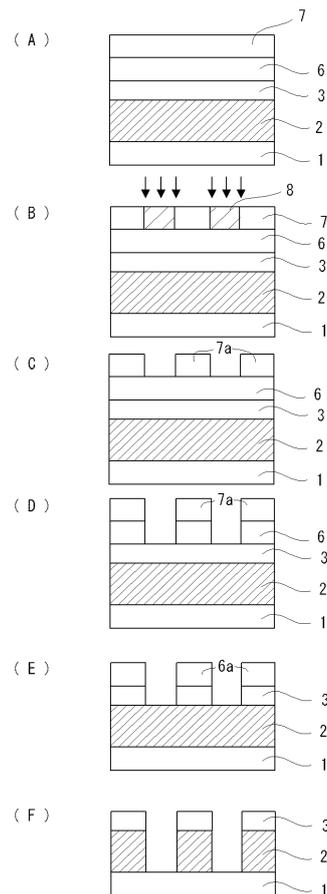
【0134】

- 1 基板
- 2 被加工基板（被加工膜）
- 3 下層膜
- 4, 7 フォトリソ層
- 5, 8 露光部分
- 6 中間層

【図6】

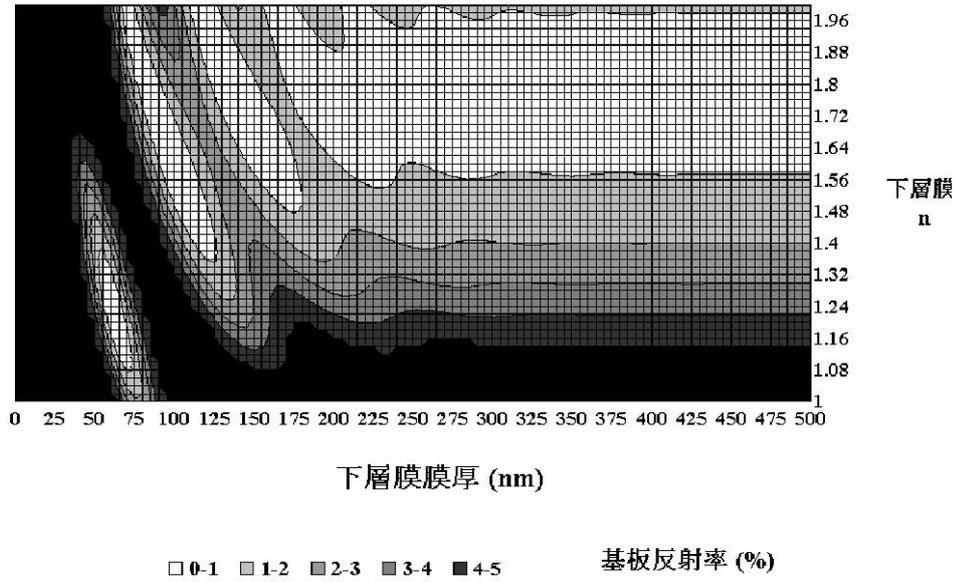


【図7】



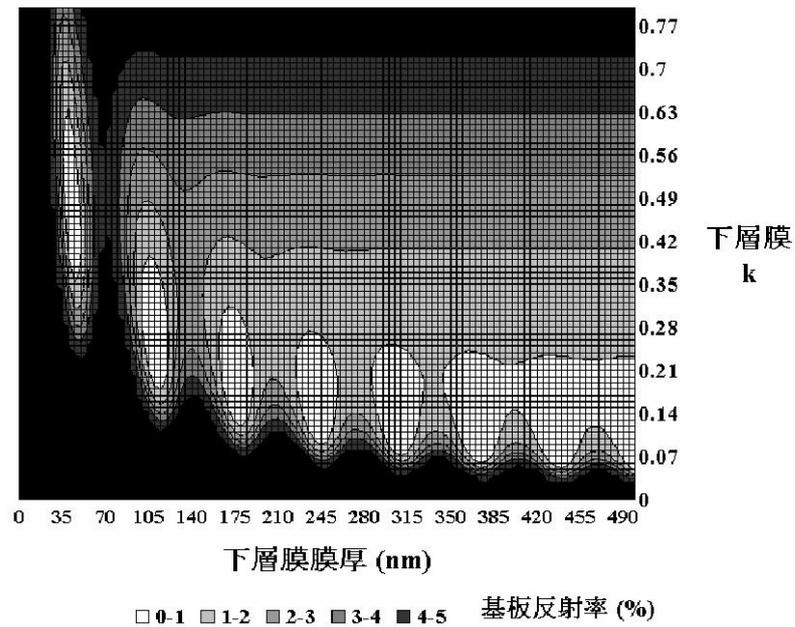
【圖 1】

基板反射率 下層膜 $n=1.0-2.0$ 變化 $k=0.3$

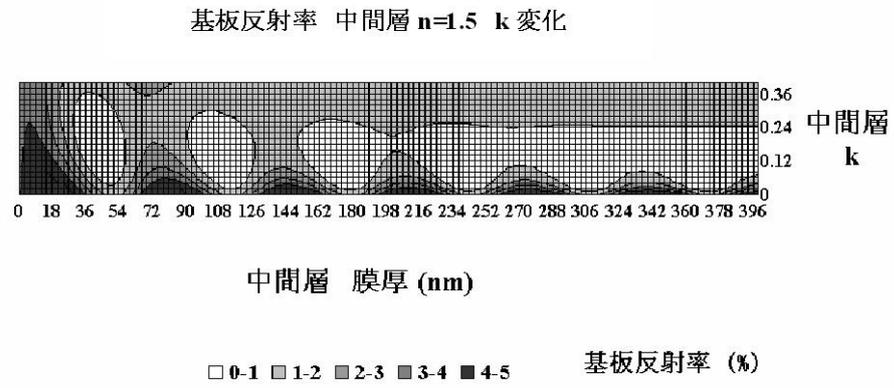


【圖 2】

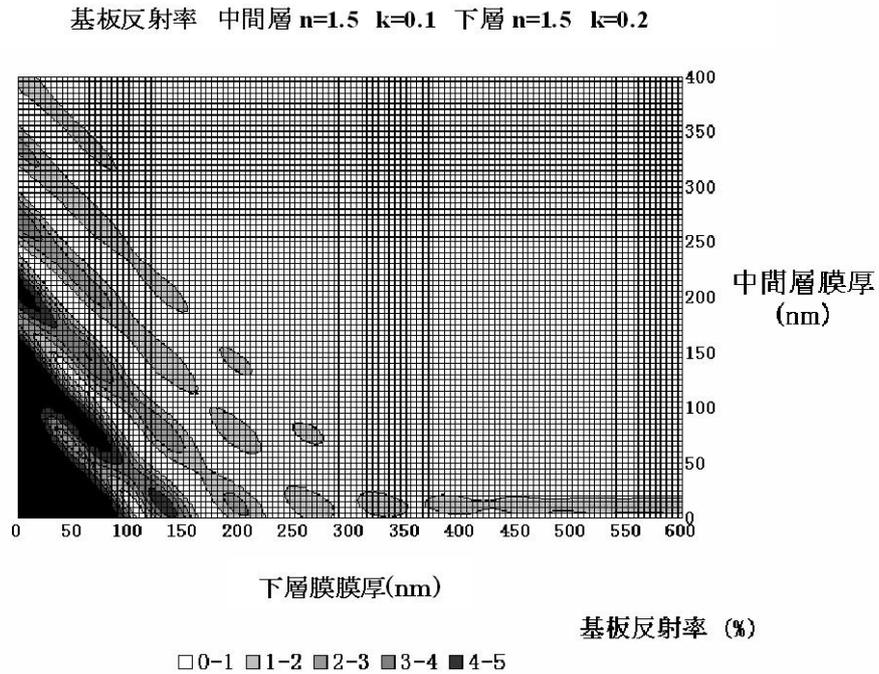
基板反射率 下層膜 $n=1.5$ $k=0-1.0$ 變化



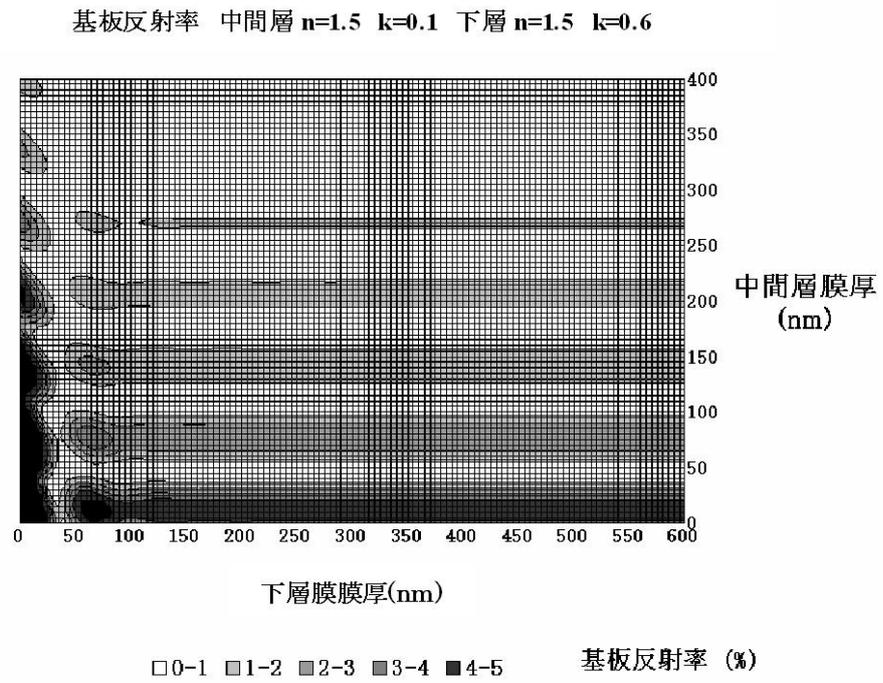
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開2006-293298(JP,A)
特開2006-259249(JP,A)
特開2005-128509(JP,A)
特開2006-188681(JP,A)
特開2005-156816(JP,A)
特開昭50-114499(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42