

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955732号
(P4955732)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	7/038 (2006.01)	G03F	7/038 601
G03F	7/004 (2006.01)	G03F	7/004 501
G03F	1/68 (2012.01)	G03F	1/08 A
H01L	21/027 (2006.01)	H01L	21/30 502R

請求項の数 10 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2009-130257 (P2009-130257)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年5月29日 (2009. 5. 29)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-276910 (P2010-276910A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年12月9日 (2010. 12. 9)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成23年5月27日 (2011. 5. 27)		弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	田中 啓順
			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
		(72) 発明者	増永 恵一
			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】 ネガ型レジスト組成物及びこ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】

少なくとも、

(A) アルカリ可溶性であり、酸の作用によりアルカリ不溶性となるベースポリマー、及び/又は、アルカリ可溶性であり、酸の作用により架橋剤と反応してアルカリ不溶性になるベースポリマーと架橋剤の組み合わせ、

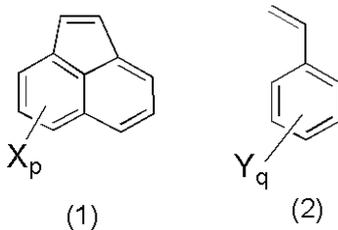
(B) 酸発生剤、

(C) 塩基性成分として窒素を含有する化合物

を含有し、高エネルギー線のパターン露光により最小線幅50nm以下のパターンを解像するためのレジスト組成物であって、

上記ベースポリマーとして用いるポリマーは、下記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は下記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び下記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、下記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 1】



(式中、Xは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3～18のトリ炭化水素置換シリロキシ基、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、pは0から4の整数である。Yは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、qは0から3の整数である。また、XとYの少なくとも1つは水酸基あるいは化学変換により水酸基となる置換基である。)

10

【請求項 2】

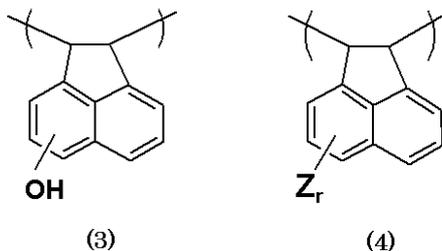
前記ポリマーの有する官能基の更なる化学変換は加水分解であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

20

【請求項 3】

前記ベースポリマーとして用いるポリマーは、下記一般式(3)及び(4)

【化 2】



30

(式中、Zは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、rは0から4の整数である。)

で示される繰り返し単位を含有し、かつその合計の繰り返し単位の占める割合が、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して50モル%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のネガ型レジスト組成物。

40

【請求項 4】

上記一般式(1)で示されるモノマーに由来する繰り返し単位の、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対する割合が70モル%以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】

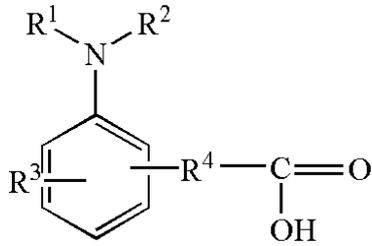
上記(C)成分である塩基性成分として、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有しないアミン化合物及びアミンオキシド化合物のうち少なくとも1種以上を含むものであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 6】

50

前記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素原子を有しないアミン化合物及びアミノキシド化合物として、下記一般式(5)~(7)

【化3】

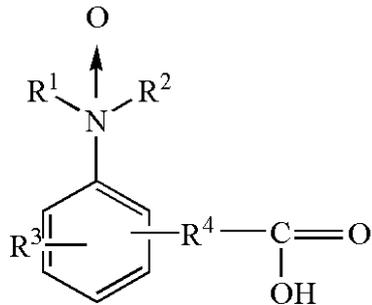


10

(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数2~10のヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、炭素数3~10のアシルオキシアルキル基、又は炭素数1~10のアルキルチオアルキル基である。また R^1 と R^2 が結合して環構造を形成してもよい。 R^3 は水素、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数2~10のヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、炭素数3~10のアシルオキシアルキル基、炭素数1~10のアルキルチオアルキル基、ハロゲン基、又は水酸基であり、結合する炭素及びそれに隣接する炭素と共に環を形成してもよい。 R^4 は単結合、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基であり、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基等を1つ又は複数含んでいてもよい。)

20

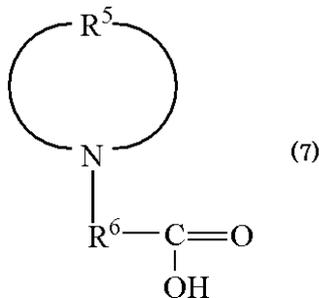
【化4】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は上記と同様である。)

【化5】



40

(式中、 R^5 は、炭素数2~20の直鎖状又は分岐状の置換可アルキレン基であり、ただしアルキレン基の炭素-炭素間にカルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。また、 R^6 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基である。)

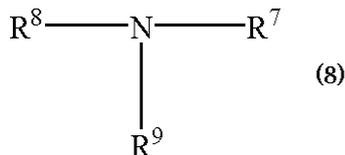
で表される化合物を少なくとも1種以上含有するものであることを特徴とする請求項5に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項7】

前記(C)成分の塩基性成分は、更に、下記一般式(8)及び(9)

50

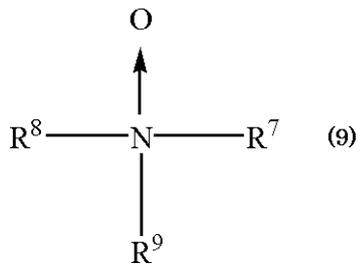
【化6】



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～10のヒドロキシルアルキル基、炭素数2～10のアルコキシルアルキル基、炭素数3～10のアシルオキシルアルキル基、又は炭素数1～10のアルキルチオアルキル基である。また、 R^7 、 R^8 、 R^9 のいずれか2個が結合して環構造又は芳香族環を形成してもよい。)

10

【化7】



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、上記と同様である。)

20

で示されるアミン及びアミンオキサイド化合物のうち、少なくとも1種以上を含有するものであることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項8】

リソグラフィーによりレジストパターンを形成する方法であって、少なくとも、請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のネガ型レジスト組成物を用いて被加工基板にレジスト膜を形成し、該レジスト膜に高エネルギー線を露光し、その後アルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項9】

前記被加工基板として、フォトマスクブランクを用いることを特徴とする請求項8に記載のレジストパターンの形成方法。

30

【請求項10】

前記フォトマスクブランクの最表層上に、クロム化合物膜が成膜されていることを特徴とする請求項9記載のレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ネガ型レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められていることはよく知られている。これに伴って露光方法やレジスト組成物も大きく変化しており、特に $0.2\mu\text{m}$ 以下のパターンのリソグラフィーを行う場合、露光光源にはKrFやArFエキシマレーザー光、あるいは電子線等が用いられ、フォトレジストにはそれらの高エネルギー線に良好な感度を示し、高い解像度を与える化学増幅型レジストが使用されている。

40

【0003】

レジスト組成物には露光部が溶解するポジ型と露光部がパターンとして残るネガ型があり、それらは必要とするレジストパターンに応じて使いやすさのものが選択される。化学増幅ネガ型レジスト組成物は、通常、水性アルカリ性現像液に溶解するポリマーと、露光光により分解して酸を発生する酸発生剤、及び酸を触媒としてポリマー間に架橋を形成してポリマーを現像液に不溶化させる架橋剤(場合によっては高分子化合物と架橋剤は一

50

体化している)を含有しており、更に通常露光で発生した酸の拡散を制御するための塩基性化合物が加えられる。

【0004】

上記水性アルカリ性現像液に溶解する高分子化合物を構成するアルカリ可溶性単位として、フェノール単位を使用するタイプのネガ型レジスト組成物は、特にKrFエキシマレーザー光による露光用として多数が開発された。これらは、露光光が150~220nmの波長である場合、フェノール単位が光の透過性を持たないため、ArFエキシマレーザー光用のものとしては使用されなかったが、近年、より微細なパターンを得るための露光方法である、EB、EUV露光用のネガ型レジスト組成物として再び注目されており、特許文献1や特許文献2、特許文献3等が報告されている。

10

【0005】

また、上述のようなレジストの開発において、レジスト組成物に要求される特性としては、レジストの基本的性能である高解像性のみならず、より高いエッチング耐性に対する要求もある。これは、パターンがより微細化するに従ってレジスト膜を薄くしていく必要があるためである。この高いエッチング耐性を得るための一つの方法として、インデンやアセナフチレンのような、芳香環と非芳香環を含む多環状の化合物で、非芳香環に芳香環に共役する炭素-炭素二重結合を持つ化合物をヒドロキシスチレン単位を持つポリマーの副成分として導入してやる方法が知られており、特許文献3にも開示されている。

【0006】

また、ポジ型レジスト用のポリマーとしては、特許文献4のような、インデン骨格のみを持つポリマーを使用することが提案され、さらに特許文献5では、アセナフチレン骨格を持つ単位をヒドロキシスチレン誘導体と組み合わせて使用する方法も提案されている。

20

しかし、現在最先端の加工技術として要求されている線幅間の間隙が50nmに達するような微細加工を行なおうとした場合、ネガ型レジスト組成物用として、従来発表されてきたようなポリマー系を用いて種々の微調整を行なってみても、パターン間にブリッジが発生し、微細なパターン形成が困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-201532号公報

30

【特許文献2】特開2006-215180号公報

【特許文献3】特開2008-249762号公報

【特許文献4】特開2004-149756号公報

【特許文献5】特開2006-169302号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来このようなパターン間のブリッジの問題は、レジスト組成物に添加する塩基分量を上げ、酸のコントラストを上げる方法をとることで、一定の範囲の解決が行なわれる。しかし、この解決方法によれば、塩基成分の増量によってレジストの感度が必然的に低下することになる。また、従来の方法によれば、感度低下は酸発生剤の添加量の増量で対処することが一般的であるが、大量に用いた場合には、パターン露光のエネルギー源が光である場合には露光光の膜中での減衰が問題になり、電子線の場合には、すでにかなり大量に加えられているため、更に量を増やすことができない場合もある。

40

【0009】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細加工のためのフォトリソグラフィ、特にKrFレーザー、極短紫外線、電子線、X線などを露光源として用いたリソグラフィにおいて、優れた解像性とエッチング耐性を有するネガ型レジスト組成物、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】

50

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するために、本発明によれば、少なくとも、

(A) アルカリ可溶性であり、酸の作用によりアルカリ不溶性となるベースポリマー、及び/又は、アルカリ可溶性であり、酸の作用により架橋剤と反応してアルカリ不溶性になるベースポリマーと架橋剤の組み合わせ、

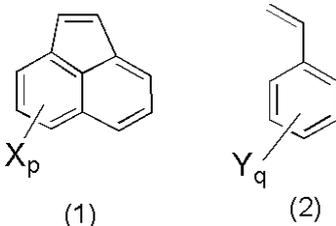
(B) 酸発生剤、

(C) 塩基性成分として窒素を含有する化合物

を含有するレジスト組成物であって、

上記ベースポリマーとして用いるポリマーは、下記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は下記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び下記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、下記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であることを特徴とするネガ型レジスト組成物を提供する。

【化1】



(式中、Xは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3～18のトリ炭化水素置換シリルオキシ基、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、pは0から4の整数である。Yは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、qは0から3の整数である。また、XとYの少なくとも1つは水酸基あるいは化学変換により水酸基となる置換基である。)

【 0 0 1 1 】

このように、ベースポリマーとして用いるポリマーが、上記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は上記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び上記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、上記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であるポリマーであれば、それを用いて調整したネガ型レジスト組成物により、フォトリソグラフィ、特にKrFレーザー、極短紫外線、電子線、X線などを露光源として用いたリソグラフィにおいて、優れた解像性とエッチング耐性を有するレジスト膜を形成することができる。

【 0 0 1 2 】

また、前記ポリマーの有する官能基の更なる化学変換は加水分解であることが好ましい。フェノール性水酸基を有するモノマーを加水分解性基で保護した後に重合を行うことは必須ではないが、常用されるものである。このような保護モノマーを用いるケースでは、

このように、加水分解を行うことによって、容易にネガ型レジスト組成物のベースポリマーとして、アルカリ可溶性とすることができる。

【 0 0 1 3 】

10

20

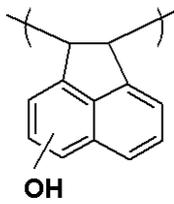
30

40

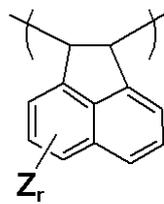
50

また、前記ベースポリマーとして用いるポリマーは、下記一般式(3)及び(4)

【化2】



(3)



(4)

(式中、Zは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、rは0から4の整数である。)

で示される繰り返し単位を含有し、かつその合計の繰り返し単位の占める割合が、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して50モル%以上であることが好ましい。

【0014】

このように、上記一般式(3)及び(4)で示される繰り返し単位が、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して50モル%以上であれば、それを用いて調整したネガ型レジスト組成物により、フォトリソグラフィ、特にKrFレーザー、極短紫外線、電子線、X線などを露光源として用いたリソグラフィにおいて、優れた解像性とエッチング耐性を有するレジスト膜を形成することができる。

【0015】

また、前記ネガ型レジスト組成物のベースポリマーは、上記一般式(1)で示されるモノマーに由来する繰り返し単位の、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対する割合が70モル%以上であることが好ましい。

【0016】

このように、上記一般式(1)で示されるモノマーに由来する繰り返し単位の、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対する割合が70モル%以上のベースポリマーからなるネガ型レジスト組成物であれば、レジスト膜のエッチング耐性をより向上させることができる。

【0017】

また、前記(C)成分である塩基性成分として、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有しないアミン化合物及びアミンオキシド化合物のうち少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

【0018】

このように、(C)成分の塩基性成分として、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有しないアミン化合物及びアミンオキシド化合物のうち少なくとも1種以上用いることにより、より効果的にアンダーカットの発生を防止することができる。

【0019】

この場合、前記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素原子を有しないアミン化合物及びアミンオキシド化合物として、下記一般式(5)～(7)

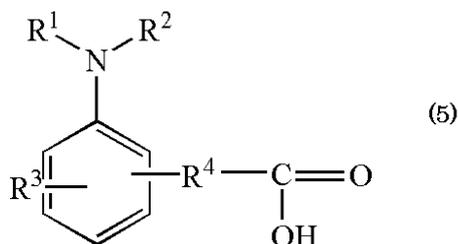
10

20

30

40

【化 3】

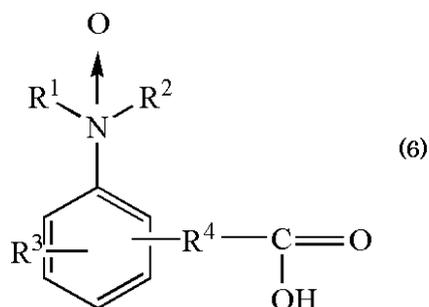


(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基である。また R^1 と R^2 が結合して環構造を形成してもよい。 R^3 は水素、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン基、又は水酸基であり、結合する炭素及びそれに隣接する炭素と共に環を形成してもよい。 R^4 は単結合、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基であり、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基等を 1 つ又は複数含んでいてもよい。)

10

20

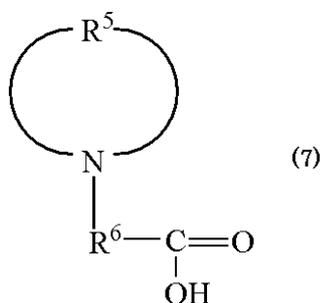
【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は上記と同様である。)

30

【化 5】



(式中、 R^5 は、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状又は分岐状の置換可アルキレン基であり、ただしアルキレン基の炭素 - 炭素間にカルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいてもよい。また、 R^6 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。)

40

で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有することが好ましい。

【0020】

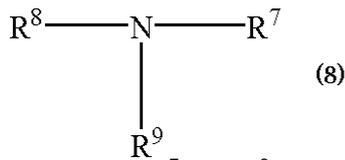
このように、前記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素原子を有しないアミン化合物及びアミンオキシド化合物として、上記一般式 (5) ~ (7) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有することにより、高解像性と基板界面での垂直性に優れたパターン形状を達成可能にできる。

【0021】

50

また、前記 (C) 成分の塩基性成分は、更に、下記一般式 (8) 及び (9)

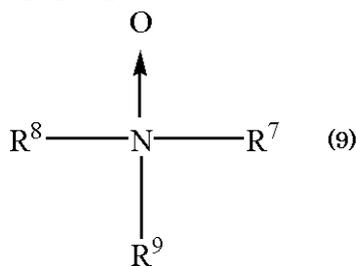
【化 6】



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基である。また、 R^7 、 R^8 、 R^9 のいずれか 2 個が結合して環構造又は芳香族環を形成してもよい。)

10

【化 7】



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、上記と同様である。)

20

で示されるアミン及びアミノオキサイド化合物のうち、少なくとも 1 種以上を含有するものとすることができる。

【 0 0 2 2】

このように、上記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有さないアミン化合物及びアミノオキサイド化合物と、さらに上記一般式 (8) 及び (9) で表わされるアミン化合物及びアミノオキサイド化合物のうち 1 種以上を組み合わせることができる。

【 0 0 2 3】

また、本発明は、リソグラフィーによりレジストパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記ネガ型レジスト組成物を用いて被加工基板にレジスト膜を形成し、該レジスト膜に高エネルギー線を露光し、その後アルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

30

【 0 0 2 4】

このような本発明のレジストパターンの形成方法を用いることにより、最小線幅が 50 nm 以下のパターンを形成した場合にも、アンダーカットの発生を抑制でき、高解像性が好ましい形状のレジストパターンを得ることができる。

【 0 0 2 5】

また、前記被加工基板として、フォトマスクブランクを用いることができる。

フォトマスク加工では、OPC (Optical Proximity Effect Correction (光学近接効果補正)) などを適用したマスクパターン形状を形成するために、微細な線幅を持つパターンの形成が要求されるだけでなく、リソグラフィーを行う際の原板となることから、半導体装置を作製する際のパターン形成以上に剥がれ等による欠陥が発生しないことが要求される。そこで、アンダーカットによる剥がれ等の発生が抑制される本発明のレジストパターン形成方法が好適に適用される。

40

【 0 0 2 6】

また、前記フォトマスクブランクの最表層上に、クロム化合物膜が成膜されている場合にも、本発明のレジストパターン形成方法が有用に適用される。

クロム化合物膜上でのパターン形成は、窒化チタンや窒化ケイ素のようなアンダーカットが生じやすい化合物よりも、更にアンダーカットが生じやすい。本発明のレジストパタ

50

ーン形成方法を適用することで、このようなクロム化合物膜上でのパターン形成でも、アンダーカットの発生を防止することができる。

【発明の効果】

【0027】

以上説明したように、本発明のネガ型レジスト組成物を用いることにより、微細加工のためのフォトリソグラフィ、特にKrFレーザー、極短紫外線、電子線、X線などを露光源として用いたリソグラフィにおいて、エッチング耐性やパターン形状の要求性能を満たしつつ、高解像性を有するパターンを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前述のように、ネガ型化学増幅型レジスト用ポリマーとして、主にヒドロキシスチレン単位と電子吸引基が置換されたスチレン単位を繰り返し単位として含むベースポリマーを用い、アルカリ現像液に対して可溶性であるが、酸と反応した際には架橋反応を生じ、ポリマーを上記現像液に難溶性とする方法は、最先端の紫外線によるリソグラフィ方法がArFにシフトした後も、電子線露光用や極短紫外線露光用のレジストポリマーとして用いられてきており、例えば特許文献3のように、電子線によるパターン露光で240nmのレジスト膜厚で80nmといった良好な形状を持つ微細なパターン形成に成功している。

【0029】

しかし、上記のような高解像性を達成した化学増幅型レジスト組成物を用いて最小線幅50nm以下のパターン形成を試みたところ、微細なパターンが倒壊するか、あるいはパターン間にブリッジを生じ、高解像性が達成できないという問題が生じた。

そこで、本発明者らは、この高解像性を阻む原因は、上記のようなレジストに使用されたレジスト膜のアルカリ現像液による現像時の機械的強度不足によるものであるとの作業仮説を持った。

【0030】

上記考えから、ベースポリマーとして剛直な構造を有するポリマーの導入を検討した結果、ポリマーを構成する主たるモノマーユニットを、スチレン単位に変えてアセナフチレン単位を使用することにより、より剛直なベースポリマーとすることを試みた。この剛直なポリマーは単位当たりの炭素密度が高いため、エッチング耐性にも優れるので、レジスト膜を薄膜で使用できる利点があり、高解像性パターン形成に有利である。

【0031】

ところで、上述のインデンやアセナフチレンのような重合によってポリマー主鎖に環構造を導入できるモノマーの使用はエッチング耐性の向上に有力なものであったが、得られるポリマーの品質管理には不安が持たれていた。即ち、特許文献3の実施例に見る通り、インデン誘導体とヒドロキシスチレン誘導体を重合する際、重合に用いるインデン誘導体のモノマー添加量に対し、重合で得られるポリマーに含まれるインデン誘導体由来の単位は非常に少ない。また、特許文献4の実施例に見る通り、インデン誘導体のみによる重合においても、使用したモノマー量と重合で得たポリマーに含まれる繰り返し単位の比に、置換基の種類によってかなりの差が見られる。このため、もしポリマーの主たる繰り返し単位、例えば繰り返し単位の50mol%以上をインデン誘導体とした場合には、得られるポリマーに含まれる繰り返し単位比が、各ポリマー間、例えば重合初期にできるものと重合後期でできるもの間で品質の差がでてしまう可能性が高い。また、特開2003-246825号公報では、(メタ)アクリル酸誘導体間ですら重合のばらつきがあり、それがレジストの性能に問題を与えることを開示しているが、そのようなばらつきのあるポリマーを現在求められているような極めて微細なパターンを形成するためのレジスト組成物に用いた場合、パターン形成において、部分的溶解性による残渣の問題を引き起こす危険性があることが強く示唆される。そこで、インデンのような、芳香環と非芳香環による多

10

20

30

40

50

環化合物で重合に関与する二重結合が非芳香環の中に含まれているような化合物を重合に用いた場合には、解像性関連機能に主要な役割を果たす繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン誘導体のような安定した重合が行なえるモノマーとし、インデンのような単位はエッチング耐性の向上に必要なだけ入れるという設計が中心的に行なわれてきた。

【 0 0 3 2 】

しかし今回、本発明者らは、種々の検討により、ポリマーの剛直性を上げるためのユニットとしてアセナフチレン骨格を有する繰り返し単位を、従来試みられていた導入量（25モル%程度以下）よりも大幅に高め、主要構成成分、即ち50モル%以上の構成比としてやることにより、ブリッジの発生が防止できることを見出した。

また、高解像性を与えるネガレジスト組成物とするためには、異なる機能を有する繰り返し単位を組み合わせることが事実上必須であるが、アセナフチレン誘導体の場合には、異なる置換基を有する2種以上のモノマーを主たる構成成分となるよう混合して使用したり、あるいは補助機能を持つモノマー単位としてスチレン誘導体のようなモノマーとの間で共重合を行なった場合にも、モノマー仕込み量とポリマーに導入される繰り返し単位の間大きな乖離が生じないことを見出した。これは、アセナフチレン誘導体であれば、共重合の際、主たる機能を芳香環と非芳香環による多環化合物で重合に関与する二重結合が環の中に含まれるような化合物に与えるポリマーの設計をしても、品質の管理が可能であること示すものである。

【 0 0 3 3 】

そこで、本発明者らは、2種以上のアセナフチレン誘導体を主要構成成分として含有するモノマー混合物、あるいは1種以上のアセナフチレン誘導体を主要構成成分として含有すると共に、補助機能を持つモノマーとしてスチレン誘導体を含有するモノマー混合物を共重合してネガ型レジスト用ポリマーとし、それを用いてネガ型レジスト組成物を調製したところ、高い解像性を持ち、50nmのラインアンドスペースパターンを形成した場合にもブリッジ問題を引き起こさないレジスト膜が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

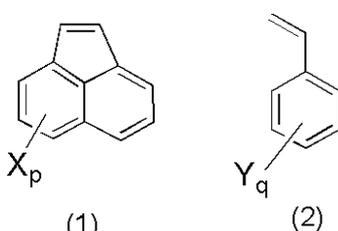
なお、上記作業仮説は、本発明に至る経過を単に説明するものであり、本発明の権利範囲を限定するものではない。

【 0 0 3 4 】

即ち、本発明のネガ型レジスト組成物は、少なくとも、
 (A) アルカリ可溶性であり、酸の作用によりアルカリ不溶性となるベースポリマー、及び/又は、アルカリ可溶性であり、酸の作用により架橋剤と反応してアルカリ不溶性になるベースポリマーと架橋剤の組み合わせ、
 (B) 酸発生剤、
 (C) 塩基性成分として窒素を含有する化合物
 を含有するレジスト組成物であって、

上記ベースポリマーとして用いるポリマーは、下記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は下記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び下記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、下記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であることを特徴とする。

【化8】



(式中、Xは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3~18のトリ炭化水

10

20

30

40

50

素置換シリルオキシ基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換可炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、p は 0 から 4 の整数である。Y は、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換可炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、q は 0 から 3 の整数である。また、X と Y の少なくとも 1 つは水酸基あるいは化学変換により水酸基となる置換基である。)

10

【0035】

このように、上記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は上記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び上記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、上記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であるポリマーであれば、重合によりポリマー主鎖に環構造を導入できるので、剛直な構造を有するポリマーとすることができ、該得られたポリマーをベースポリマーとして用いてネガ型レジスト組成物を調整すれば、エッチング耐性に優れ、高解像性を有するレジスト膜を形成することができるネガ型レジスト組成物とすることができる。

20

さらに、上記一般式(1)のように、アセナフチレン骨格を有するモノマーであれば、使用したモノマー仕込み量とポリマーに導入される繰り返し単位の間には大きな乖離が生じることもないので、ベースポリマーの主要構成成分として用いた場合にも品質管理が可能であるといえる。

【0036】

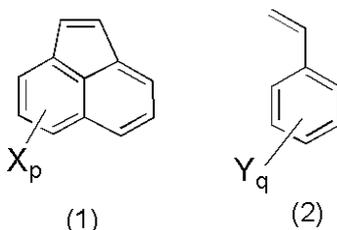
以下、まず、本発明で使用する(A)成分である、アルカリ可溶性であり、酸の作用によりアルカリ不溶性となるベースポリマー、及び/又は、アルカリ可溶性であり、酸の作用により架橋剤と反応してアルカリ不溶性になるベースポリマーと架橋剤の組み合わせについて説明する。

【0037】

本発明に使用する(A)成分のベースポリマーは、下記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、あるいは、下記一般式(1)で示されるモノマー1種以上および下記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、下記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であるポリマーである。

30

【化9】



40

(式中、X は、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数 3 ~ 18 のトリ炭化水素置換シリルオキシ基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換可炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、p は 0 から 4 の整数である。Y は、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換

50

可炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、q は 0 から 3 の整数である。また、X と Y の少なくとも 1 つは水酸基あるいは化学変換により水酸基となる置換基である。)

【0038】

ネガ型レジスト用のベースポリマーは、そのものがアルカリ性現像液に溶解する必要があり、ポリマー中に酸性官能基を持つが、高い解像性を得るためには前記酸性官能基としてフェノール性水酸基が優れる。このため、上記一般式(1)および(2)中の官能基 X 及び Y のうち、ベースポリマーに上記一般式(2)が含まれない場合には X のうち 1 つ、ベースポリマーに上記一般式(2)が含まれる場合には X と Y のうち 1 つは、水酸基であるか、トリアルキルシリルオキシ基、アシルオキシ基、アセタール基(これは上記定義の置換可オキサ炭化水素基の一態様であり、置換基 X または Y の根元の酸素に結合する炭素に、更に炭化水素が酸素を介しエーテル結合で結合したものである)または、3級アルキルオキシ基(これは上記定義の置換可オキサ炭化水素基の一態様であり、置換基 X または Y の根元の酸素に結合する炭素に 3 つの炭素原子が結合したものである)等とし、共重合後、加水分解等の化学変換によってフェノール性水酸基となる官能基である。

10

【0039】

アセナフチレン誘導体は、水酸基を無保護で重合に使用することができるが、金属不純物の除去等を行なう上で、保護した単量体を重合した後、脱保護した方が効率的である場合もある。

20

これらフェノール性水酸基の保護については、広く知られている方法であり、詳細な説明は行なわないが、公知の方法で脱保護を行なうことができる。また、アシルオキシ基はアルカリ加水分解によって水酸基とする以外に、脱保護に酸とアルカリを使い分けることで、例えばアシルオキシ基を水酸基とせず、後述の溶解性抑制する単位として使用しても良い。

【0040】

上記加水分解可能なアシルオキシ基としては、炭素数 2 ~ 18 の直鎖、分岐もしくは環状のアルキルカルボニルオキシ基、またはアリールカルボニルオキシ基等を挙げることができ、それらは更にハロゲン、アルコキシ基、アシル基等の置換基を別途持っていても良い。ただし、レジスト組成物として使用する際、加水分解してしまうものであれば、特に複雑な化合物を使う必要はないため、アセチルオキシ基等容易に入手可能なもので良い。また、アシル基は、カルボニルオキシ基ではなくスルホニルオキシ基でも良く、汎用の材料としては、メチルスルホニルオキシ基や(4-メチル)フェニルスルホニルオキシ基等を使用しても良い。

30

【0041】

トリ炭化水素置換シリルオキシ基を用いる場合には、炭素数 3 ~ 18 の直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基が置換されたシリルオキシ基であり、これも特に複雑な化合物を使用する必要はない。

【0042】

酸で脱保護できる保護基は、ポジ型レジスト組成物用の酸不安定基として多用されているが、テトラヒドロピラニルオキシ基や 1-エトキシエトキシ基などのアセタール基等をここでも使用することができる。その他、酸性雰囲気において水酸基にビニルアルキルを付加させて得られる第 3 級アルキルエーテルも保護基として使用できる。

40

【0043】

また、モノマー混合物のうちの一部のモノマーに、上記一般式(1)で示されるモノマーのうち、酸性官能基ではなくポリマーの溶解速度を抑制する機能を持つ繰り返し単位となるモノマーを用いれば、ネガ型レジスト組成物が適度な溶解速度を有するため好ましい。

【0044】

上記一般式(1)および(2)が、この溶解速度を抑制する機能を持つ繰り返し単位と

50

なる場合は、pおよびqが0の材料、すなわち置換基は全て水素である場合や、XやYが水酸基ではなく、置換基にカルボン酸のような酸性基を有しないもので、重合で得られたポリマーの化学変換を行わない場合、又は、XやYが水酸基ではなく、置換基にカルボン酸のような酸性基を有しないもので、ポリマーの化学変換を行なった場合、化学変換を受けない、もしくは化学変換によって酸性基を与えない基のみの組み合わせである場合である。

【0045】

XおよびYが炭素数2～18の置換可アシルオキシ基である場合には、上述のように、重合後にアルカリ性加水分解を行なわなければ、アルカリ溶解速度を抑制する機能を持つ置換基として機能する。また、カルボニル基に結合する炭素が3級炭素である場合には、

10

【0046】

XおよびYが炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基がアセタール基ではなく、3級アルキルオキシ基でもない場合、すなわち、1級または2級のアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラキラルオキシ基である場合には、化学変換を行わない場合はもとより、通常の化学変換を行なっても、繰り返し単位はアルカリ溶解速度を抑制する機能を持つ置換基として機能する。

【0047】

また、XおよびYが炭素数1～18の置換可アシル基、即ち、直鎖、分岐、環状の置換可アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アラキラルカルボニル基、もしくはスルフィニル基やスルホニル基である場合には、化学返還を行わない場合はもとより、通常の化学変換を行なっても、繰り返し単位はアルカリ溶解速度を抑制する機能を持つ置換基として機能する。更に、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基（シアノ基は、強い加水分解条件を採ると加水分解される）、炭素数1～6のアルキル基である場合にも同様である。

20

【0048】

なお、上記XおよびYとして、電子吸引基が置換したモノマーを共重合させて得たポリマーをベースポリマーとして使用した場合、レジスト膜の露光域における不溶化反応である架橋反応の架橋密度を向上させる効果があり、共重合用に選択されるモノマーに、このような電子吸引基が含まれることが好ましい。なお、この架橋密度向上効果を持つ置換基としては、アシルオキシ基、アシル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基が挙げられるが、特にアシル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基の効果大きい。

30

【0049】

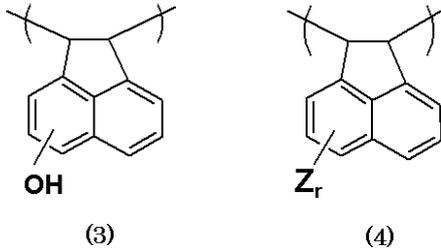
また、XおよびYの特別の態様として、グリシジル基のようなエポキシ基を有する側鎖を持つモノマーが使用された場合には、架橋剤の有無とは独立に、得られたポリマーはそれ自体がポリマー間架橋形成活性を持つことになる。同様に、アセタール基を側鎖にもつモノマーを使用し、加水分解せずに使用した場合にも、架橋剤の有無とは独立に、得られたポリマーは架橋形成活性を持つ。ただし、このアセタールの場合には、アセタールと酸の反応によって発生するアルデヒドによる2次的架橋反応によるものである。

【0050】

上記モノマーの共重合については後述するが、共重合により得られたポリマー、あるいは更に加水分解や化学修飾を行ったポリマーは、好ましくは下記一般式(3)及び(4)

40

【化10】



(式中、Zは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、rは0から4の整数である。)

で示される繰り返し単位を含有し、かつその合計の繰り返し単位の占める割合が、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して50モル%以上であるポリマーである。ネガ型レジスト組成物のベースポリマーとして、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、上記一般式(3)及び(4)で示される繰り返し単位の占める割合が50モル%以上であるポリマーを用いれば、優れたエッチング耐性と高解像性を有するレジスト膜を形成することができるネガ型レジスト組成物を調整できる。

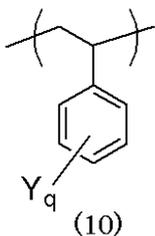
【0051】

また、上記一般式(1)に由来する繰り返し単位、すなわちアセナフチレン骨格を有する繰り返し単位は、エッチング耐性の観点からは、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に95モル%以上であれば非常に高いエッチング耐性を示す。そして、本発明によれば、そのようなポリマーを用いた場合にも高いポリマーの品質管理が可能で、良好な解像性を得ることができる。

【0052】

上記一般式(3)及び(4)で示される繰り返し単位を含有し、かつその合計の繰り返し単位の占める割合が、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して50モル%以上であるポリマーは、更に下記一般式(10)

【化11】



(Yは、複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数2～18の置換可アシルオキシ基、炭素数1～18の置換可オキサ炭化水素基、炭素数1～18の置換可炭化水素基、炭素数2～18の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、qは0から3の整数である。)

を含んでも良い。この単位は、種々の誘導体を容易かつ安価に得ることができることから、官能基の選択幅を与え、レジスト性能の微調整に用いることができる。また、この単位の導入により剛直性の調整ができ、その他の繰り返し単位の組み合わせによっては、少量の添加によって解像性が向上する場合もある。

【0053】

特に上記繰り返し単位(10)で示される繰り返し単位のうち、Yとして上述のように

電子吸引基を有するものが含まれる場合には、基板付近でのアンダーカットの発生の抑制効果が見られる。アンダーカットは基板界面での架橋反応性が低下することにより、生じることが知られているが、電子吸引基を有する繰り返し単位(10)は架橋反応性を高める効果がある。その導入量は、ポリマーを構成する全繰り返し単位に対して10モル%以下であれば、ポリマーの剛直性およびエッチング耐性を損なうことなく好ましい。

【0054】

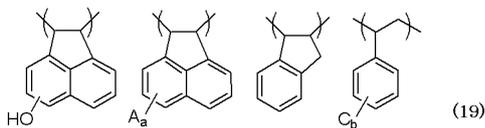
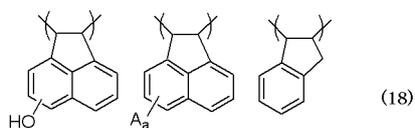
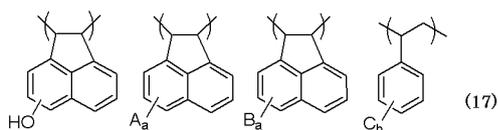
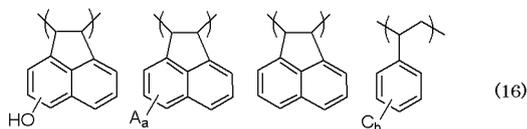
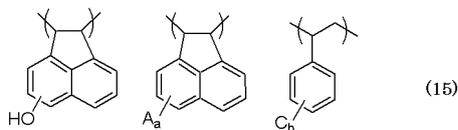
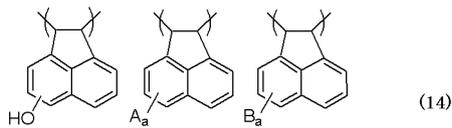
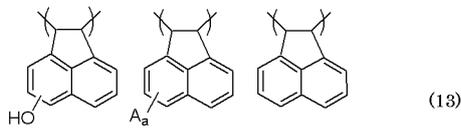
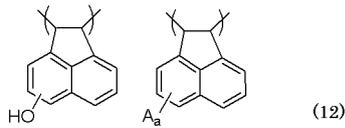
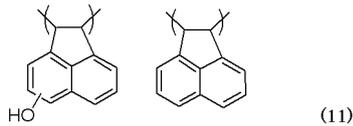
なお、本発明のネガ型レジスト組成物のベースポリマーとして使用するポリマーには、その機能を損なわない範囲でその他の繰り返し単位を加えることができる。

例えば、加えることができる単位として特許文献4や5に記載されているインデン誘導体を挙げることができる。しかし、インデン誘導体の場合、上述のように重合により得られるポリマーの品質を管理する上では、繰り返し単位として導入される比率は、全繰り返し単位中、30モル%以下であることが好ましい。

【0055】

本発明のレジスト組成物に含まれる上記ポリマーのより具体的な繰り返し単位の組み合わせとしては、下記のような例を挙げることができる。

【化 1 2】



(式中 A は、複数ある場合にはそれぞれ独立に、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基であり、B は、複数ある場合にはそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換可炭化水素基であり、a は 1 ~ 4 の整数である。また、C は複数ある場合にはそれぞれ独立に、水酸基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 18 の置換可オキサ炭化水素基、炭素数 1 ~ 18 の置換可炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の置換可アシル基、塩素、臭素、ヨウ素、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基であり、b は 0 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 5 6 】

上記ポリマーは、相当するモノマーを公知のラジカル重合（例えば特許文献 3 参照）等により容易に合成することができる。また、上述のように、重合時には上記フェノール性水酸基をアルカリ加水分解できるような保護基であるアシル基や、酸加水分解できるよう

10

20

30

40

50

なアセタールや3級アルキル基で保護した状態で重合した後、脱保護を行なう方法でも良い。

更に、逆にフェノール性水酸基を有するモノマーを用いて重合した後、溶解速度を調整するためにアシル化等の修飾反応を行なって最終的に用いるポリマーとしても良い。

【0057】

本発明のネガ型レジスト組成物に用いられる上記ベースポリマーは、フェノール性水酸基を有することによりアルカリ可溶性を与える繰り返し単位（上記組み合わせ例のうち、ヒドロキシアセナフチレン単位および水酸基が置換しているスチレン単位がそれに相当する）と、アルカリ性現像液への溶解速度を抑制する繰り返し単位とを含有することが好ましい。また、上記アルカリ性現像液への溶解速度を抑制する繰り返し単位のうち、少なくとも一部は上述の電子吸引基であることが好ましい。これらの繰り返し単位の含有比は、レジストの解像性やパターンプロファイルに強く影響を与えるため、繰り返し単位の選択を決定した後、共重合比の最適化が行われる。

10

【0058】

上記共重合の際の繰り返し単位の含有比は、目安として、ポリマーが有するフェノール性水酸基を有することによりアルカリ可溶性を与える繰り返し単位の合計が繰り返し単位全体に対し、好ましくは50～95モル%、更に好ましくは60～85モル%である。また、上述の電子吸引基が置換する繰り返し単位は、好ましくは0より多く40モル%以下、より好ましくは5～35モル%である。

アルカリ可溶性を与える繰り返し単位の合計が95モル%以下であれば、未露光部のアルカリ溶解速度が大きくなりすぎることなく、現像後のパターン形成に問題が生じることもない。また、50モル%以上であれば、微細なパターンが形成しにくくなる、現像残りを生じるなどの問題が発生することもない。また、上述の電子吸引基が置換する繰り返し単位の比率が0より大きく40モル%以下であれば、電子吸引基を導入することによる効果が得られる。

20

【0059】

上記本発明のネガ型レジスト組成物に含まれる（A）成分であるポリマーは、質量平均分子量（測定はポリスチレンを標準サンプルとしたゲルパーミエシオンクロマトグラフィ：HLC-8120GPC東ソー（株）によるもの）が1,000から50,000であることが好ましい。

30

質量平均分子量が1,000以上であればネガ型レジスト組成物の耐熱性が十分なものとなり、50,000以下であれば、現像後レジストパターンの解像性が低下したり、あるいは欠陥を生じるということもない。

【0060】

さらに、本発明のネガ型レジスト組成物に使用するポリマーの分子量分布（ M_w/M_n ）が狭い場合、低分子量や高分子量のポリマーが存在することが原因となって露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする恐れが少ない。パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなりやすいため、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0から2.5、特に1.0から1.8と分散度が低いことが好ましい。

40

【0061】

本発明のネガ型レジスト組成物において、架橋剤を添加する場合、架橋剤は場合によっては上記で簡単に触れた通り、ポリマーにエポキシ基を持つ単位を加える等の方法で、高分子化合物と一体化することも可能であるが、一般的には、下記のような材料を別に添加する。

【0062】

架橋剤は、後述する酸発生剤より発生した酸を触媒として、上記ベースポリマーと反応して、ベースポリマー内及びベースポリマー間に架橋を形成し、ベースポリマーをアルカリ不溶性とするものである。これは、通常上記ベースポリマーの構成単位に含まれる芳香

50

環あるいは水酸基に対して求電子的に反応して結合を形成する複数の官能基を有する化合物であり、すでに多数の化合物が公知である。

【0063】

本発明のネガ型レジスト組成物が含有する架橋剤としては、基本的には公知の架橋剤の何れもが適用可能であるが、好適な架橋剤としては、アルコキシメチルグリコールウリル類、アルコキシメチルメラミン類を挙げることができ、具体的には、アルコキシメチルグリコールウリル類として、テトラメトキシメチルグリコールウリル、1,3-ビスメトキシメチル-4,5-ビスメトキシエチレンウレア、ビスメトキシメチルウレア等が挙げられる。また、アルコキシメチルメラミン類として、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン等が挙げられる。

10

【0064】

本発明のネガ型レジスト組成物における架橋剤の添加量としては、ネガ型レジスト組成物中の固形分100質量部に対して2~40質量部、好ましくは5~20質量部である。また、上記架橋剤は単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0065】

本発明のネガ型レジスト組成物に含まれる(B)成分である酸発生剤は、基本的には化学増幅型レジストに用いることができる公知の酸発生剤(例えば特許文献3等に記載されたもの)を使用することができる。

【0066】

好適な酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤等があり、それらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、上記塩あるいは化合物より発生するスルホン酸の持つ好適なカウンターアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等を挙げることができる。

20

【0067】

上記酸発生剤のうち、特にトリフェニルスルホニウムベンゼンスルホン酸系酸発生剤であれば、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解速度を容易に制御でき、欠陥のない微細で矩形のパターンが得られるため好ましい。

30

また、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホン酸系酸発生剤のカウンターアニオンであるベンゼンスルホン酸部は、ベンゼン核に導入されるアルキル基により、酸の拡散制御の目的とパターン形状制御の間で適宜調整される。メチル基<エチル基<イソプロピル基の順に拡散が抑制されるが、この時同時にレジストの感度は低下する。基本的には酸の拡散を抑制したほうが解像性は向上する傾向にあるが、反応性は低下する場合がある。

【0068】

また、アンダーカットを低減させるためには酸発生剤の拡散を抑えた方が良いことがわかっているが、反応性が悪くなるため架橋密度を上げにくい欠点がある。このため、拡散の大きい2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸を有する酸発生剤と拡散を抑えた2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸を有する酸発生剤を混合して使用することが好ましい。

40

トリフェニルスルホニウムカチオン部のベンゼン核にアルキル基を導入するとレジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が低下することがわかっているため、酸発生剤によりレジスト膜のアルカリ溶解性を制御することが出来る。ポリマーの溶解速度が低い場合にはアルキル基が導入されたトリフェニルスルホニウム系酸発生剤が有効である。

【0069】

本発明のネガ型レジスト組成物における(B)成分である酸発生剤の添加量は、特に制限されないが、(A)成分であるベースポリマー100質量部に対して好ましくは0.4~20質量部、更に好ましくは、0.8~15質量部である。

50

ここで、酸発生剤添加量と後述する塩基性成分（C）の添加量を同時に増加させることで感度の確保と解像性の向上が期待できる。一般に（B）成分である酸発生剤の添加量が20質量部以下であれば、効率的に感度向上効果が得られ、不経済となるおそれがない。また、0.4質量部以上であれば、要求感度を満たすために塩基性物質を低く抑える必要がないため、形成されるレジストパターンの解像性が低下するおそれがない。

特に放射線照射用や電子線照射用のレジスト膜とする場合には、酸発生剤の添加によるレジスト膜中での照射線のエネルギー減衰が問題にならない一方、高感度が得難いため、酸発生剤の添加量はエキシマレーザー光を使用する場合に比べて高濃度に添加され、2.0～20質量部程度加えられることが好ましい。

【0070】

本発明のネガ型レジスト組成物に含まれる（C）成分である塩基性成分は、上述した酸発生剤と同様、基本的には化学増幅型レジストに用いることができる公知の塩基性成分を使用することができる。その例としては、特許文献3に挙げられているような、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、ヒドロキシ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。

【0071】

前記（C）成分である塩基性成分は、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、その配合量は、ベースポリマー100質量部に対して0.01～2質量部、特に0.01～1質量部を混合したものが好適である。0.01～2質量部であると、配合効果が表れ、感度が低下しすぎる恐れがない。

【0072】

前記（C）成分として配合される塩基性成分のうち、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物又はアミノオキシド化合物は、（A）成分であるベースポリマーをネガ型レジスト組成物に用いた場合、他の塩基性成分を使用した場合には、基板付近のパターン端部に未反応部が発生（いわゆるアンダーカット）してしまうような場合に、その解消を可能にすることから、特に有利な材料である。

このようなアンダーカットを発生し易い基板としては、TiN、SiN、SiON等の窒素化材料基板等があるが、特に表面が金属クロムや窒素および/または酸素を含有するクロム化合物の場合には極めて発生し易く、その解消に強い効果を示す。

【0073】

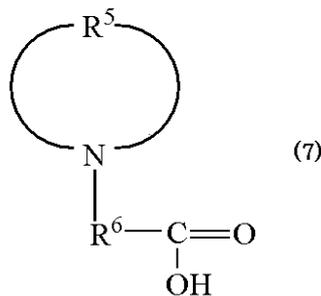
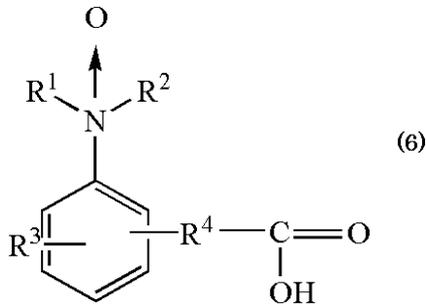
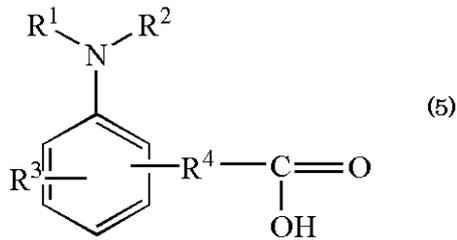
上記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物又はアミノオキシド化合物の具体的な化学構造例としては、好ましいものとして、下記一般式（5）～（7）で表わされる化合物を挙げることができるが、これらに限られない。

10

20

30

【化 1 3】



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基である。また R^1 と R^2 が結合して環構造を形成してもよい。 R^3 は水素、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基、ハロゲン基、又は水酸基であり、結合する炭素及びそれに隣接する炭素と共に環を形成してもよい。 R^4 は単結合、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基であり、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基等を 1 つ又は複数含んでいてもよい。 R^5 は、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状又は分岐状の置換可アルキレン基であり、ただしアルキレン基の炭素 - 炭素間にカルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでいてもよい。また、 R^6 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。)

【0074】

上記一般式 (5) ~ (7) 中、炭素数 6 ~ 20 のアリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ナフタセニル基、フルオレニル基を、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、デカヒドロナフタレニル基を、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基として具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、

10

20

30

40

50

アントラセニルメチル基を、炭素数 2 ~ 10 のヒドロキシアルキル基としては具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基を、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基として具体的には、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、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、*t*-アミロキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、シクロペンチルオキシメチル基を、炭素数 3 ~ 10 のアシルオキシアルキル基として具体的には、ホルミルオキシメチル基、アセトキシメチル基、プロピオニルオキシメチル基、ブチリルオキシメチル基、ピバロイルオキシメチル基、シクロヘキサニルオキシメチル基、デカニルオキシメチル基を、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオアルキル基として具体的には、メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、プロピルチオメチル基、イソプロピルチオメチル基、ブチルチオメチル基、イソブチルチオメチル基、*t*-ブチルチオメチル基、*t*-アミルチオメチル基、デシルチオメチル基、シクロヘキシルチオメチル基を、それぞれ例示できるが、これらに限定されない。

10

【0075】

上記一般式(5)で示されるアミン化合物の好ましい具体例としては、*o*-ジメチルアミノ安息香酸、*p*-ジメチルアミノ安息香酸、*m*-ジメチルアミノ安息香酸、*p*-ジエチルアミノ安息香酸、*p*-ジプロピルアミノ安息香酸、*p*-ジイソプロピルアミノ安息香酸、*p*-ジブチルアミノ安息香酸、*p*-ジペンチルアミノ安息香酸、*p*-ジヘキシルアミノ安息香酸、*p*-ジエタノールアミノ安息香酸、*p*-ジイソプロパノールアミノ安息香酸、*p*-ジメタノールアミノ安息香酸、2-メチル-4-ジエチルアミノ安息香酸、2-メトキシ-4-ジエチルアミノ安息香酸、3-ジメチルアミノ-2-ナフタレン酸、3-ジエチルアミノ-2-ナフタレン酸、2-ジメチルアミノ-5-ブromo安息香酸、2-ジメチルアミノ-5-クロロ安息香酸、2-ジメチルアミノ-5-ヨード安息香酸、2-ジメチルアミノ-5-ヒドロキシ安息香酸、4-ジメチルアミノフェニル酢酸、4-ジメチルアミノフェニルプロピオン酸、4-ジメチルアミノフェニル酪酸、4-ジメチルアミノフェニルリンゴ酸、4-ジメチルアミノフェニルピルビン酸、4-ジメチルアミノフェニル乳酸、2-(4-ジメチルアミノフェニル)安息香酸、2-(4-(ジブチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0076】

上記一般式(6)で示されるアミノオキシド化合物の好ましい具体例としては、上記一般式(5)の具体的に例示されたアミン化合物を酸化したものを挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0077】

上記一般式(7)で示されるアミン化合物の好ましい具体例は、1-ピペリジンプロピオン酸、1-ピペリジン酪酸、1-ピペリジンリンゴ酸、1-ピペリジンピルビン酸、1-ピペリジン乳酸等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0078】

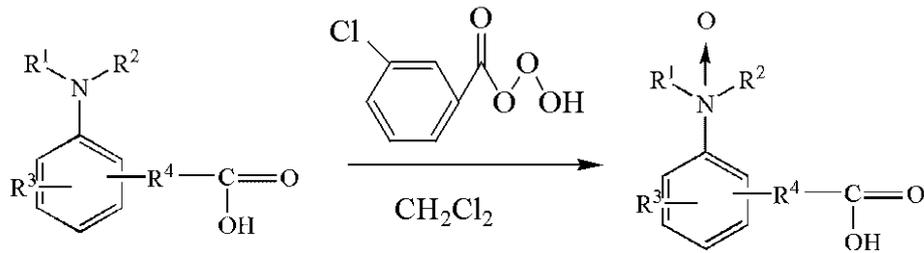
上記一般式(6)で示されるアミノオキシド構造を有する化合物は、化合物の構造に応じた最適な方法を選択して製造される。例として、窒素含有化合物の酸化剤を使用した酸化反応を用いる方法、あるいは含窒素化合物の過酸化水素水希釈溶液中での酸化反応を用いる方法を例示できるが、これらに限定されない。

40

【0079】

一般式(6)で示されるアミノオキシド化合物の合成は、例えば下記に示すとおりである。

【化14】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は上記と同様である。)

本反応は酸化剤 (m-クロロ過安息香酸) を用いたアミンの酸化反応であり、酸化反応の常法となる他の酸化剤を用いて反応を行うこともできる。反応後は、反応混合物を必要に応じて蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法により精製することができる。

【0080】

これらの分子内にカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物又はアミノキシド化合物において、窒素原子に置換された官能基の存在により発生酸の速やかな補捉を実現せしめ、一方カルボキシル基が基板側に配列され発生酸が基板へ拡散して失活することを防止すると予想され、これらの結果として、高解像性と基板界面での垂直性に優れたパターン形状を達成可能にするものと考えられる。

そこで、上記カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物又はアミノキシド化合物を、揮発性、塩基性度、酸の補捉速度、レジスト中での拡散速度などの物性に従い、用いる (A) レジストポリマー及び (B) 酸発生剤の組み合わせに応じて適当に調節することで、より好ましいパターン形状を得ることができるネガ型レジスト組成物を調整することができる。

【0081】

このように、最大限にアンダーカットの改善効果を得るためには、カルボキシル基を有していても、第1級アミンのように塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有するアミン化合物又アミノキシド化合物よりも、塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含まない第3級アミンが好ましい。

【0082】

また、弱塩基である2-キノリンカルボン酸やニコチン酸のような塩基性中心が芳香環に含まれる窒素であるアミン化合物又はアミノキシド化合物以外の、塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含まない塩基性成分であれば、カルボキシル基が基板側にうまく配列され、発生酸が基板へ拡散して失活することを防止することができる。

【0083】

なお、上記塩基性成分の効果は、膜厚には無関係に得られ、100nm以上の膜厚のレジスト膜用のポリマーとして3級アルキル基保護のものを使用する場合にも有利な効果を与える。

【0084】

また、上記分子内にカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物のアンダーカット形状抑制効果は、上述のように、カルボキシル基によって基板付近により偏在するようにしたものであることから、その効果を得るためには (C) 成分全てが分子内にカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物である必要は必ずしもなく、上述の分子内にカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物ではない常用される塩基性成分と組み合わせることができる。

【0085】

上述のようにカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合

10

20

30

40

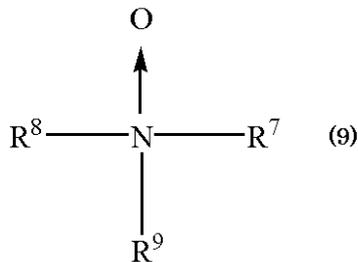
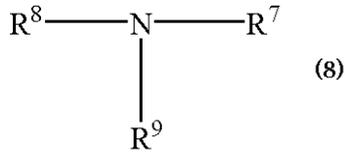
50

する水素を含有しないアミン化合物と常用のカルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を含有しないアミン化合物でないアミンを混合して用いる場合、上述のカルボキシル基を有し、かつ活性な水素を含有しないアミン化合物又はアミノオキシド化合物と、その他のアミン化合物又はアミノオキシド化合物の配合比（質量比）は100：0～10：90の範囲であることが好ましい。

【0086】

また、カルボキシル基を有し、かつ活性な水素を含有しないアミン化合物又はアミノオキシド化合物とその他のアミン化合物又はアミノオキシド化合物とを混合する場合、その他のアミン化合物又はアミノオキシド化合物としては、下記一般式（8）又は（9）で表わされるアミン化合物又はアミノオキシド化合物が好ましく用いられる。

【化15】



（式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～10のヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、炭素数3～10のアシルオキシアルキル基、又は炭素数1～10のアルキルチオアルキル基である。また、 R^7 、 R^8 、 R^9 のいずれか2個が結合して環構造又は芳香族環を形成してもよい。）

【0087】

本発明のネガ型レジスト組成物は、有機溶剤を使用して調整することができ、調整に使用される有機溶剤としては、ベースポリマー、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-n-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、ピルピン酸エチル、酢酸tert-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tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れている乳酸エチルや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及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0088】

有機溶剤の使用量は、ベースポリマー100部に対して1,000～10,000部、

10

20

30

40

50

特に2000～9700部が好適である。このような濃度に調整することにより、回転塗布法を用い、膜厚が10～100nmのレジスト膜を安定して平坦度良く得ることができる。

【0089】

本発明のネガ型レジスト組成物には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤(D)を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0090】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、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リアルエーテル、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ン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릴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のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352((株)ジェムコ製)、メガファックF171, F172, F173, R08, R30, R90, R94(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-430, FC-431, FC-4430, FC-4432(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, S-386, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, サーフィノールE1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロ-No.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)が挙げられる。また、フッ素化オキセタン開環重合物系の界面活性剤は添加量が増加してもレジストの塗布性への影響が小さい利点があり、好ましく用いられる。たとえば、PF-636(オムノバ社製)がある。

これらの界面活性剤は単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0091】

本発明のネガ型レジスト組成物中の界面活性剤の添加量としては、レジスト組成物中のベースポリマー(A)100部に対し2部以下、好ましくは1部以下である。

【0092】

また、本発明は、リソグラフィーによりレジストパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記本発明のネガ型レジスト組成物を用いて被加工基板にレジスト膜を形成し、該レジスト膜に高エネルギー線を露光し、その後アルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0093】

この場合、前記被加工基板として、フォトマスクブランクを用いることが好ましい。また、前記フォトマスクブランクの最表層上に、クロム化合物膜が成膜されていることが好ましい。

【0094】

まず、本発明のネガ型レジスト組成物を使用した被加工基板上へのレジスト膜の形成は、被加工基板上への本発明のネガ型レジスト組成物の塗付工程、ついでプリベーク工程を経て行うが、これらはいずれも公知の方法を用い、目的に応じて、膜厚が10～100nmのレジスト膜を形成することができる。

【0095】

塗付工程は、スピニング以外にもいくつかの方法が知られているが、レジスト

膜厚が10～100nmである薄い膜を形成する場合、均一な膜厚を得るためにはスピコーティングを用いることが好ましい。

【0096】

被加工基板が半導体ウエハである場合、スピコーティング時の塗布条件はウエハの大きさ、目標の膜厚、ネガ型レジスト組成物の組成等により条件を調整する必要があるが、8インチウエハを用いて、レジスト膜厚が100nm程度のものを得る場合には、ネガ型レジスト組成物をウエハ上にキャストした後、回転数4000～5000rpmで40秒間回転させることで、均一性の高いレジスト膜が得られる。ここで、レジスト組成物を調製する際に使用する溶剤の使用量は、ベースポリマー100部に対して1,400～1,600部である。

10

【0097】

さらに、上記の方法で成膜されたレジスト膜は、膜中に残存する過剰の溶剤を除去するため、プリベークが行われる。プリベークの条件は、ホットプレート上で行った場合、通常80～130℃で1～10分間、より好ましくは90～110℃で3～5分間行われる。

【0098】

また、被加工基板がフォトマスクブランクである場合、同様に塗布条件はブランクの大きさ、目標の膜厚、レジスト組成物の組成等により条件を調整する必要があるが、15.2cm×15.2cmの角型ブランク上でレジスト膜厚が100nm程度のものを得る場合には、レジスト組成物をブランク上にキャストした後、回転数1000～3000rpmで2秒間その後800rpm以下で30秒間回転させることで均一性の高い膜が得られる。ここで、レジスト組成物を調製する際に使用する溶剤の使用量は、ベースポリマー100部に対して2000～9,700部である。

20

【0099】

さらに、上記の方法で得られたレジスト膜は、膜中に残存する過剰の溶剤を除去するため、プリベークが行われる。プリベークの条件は、ホットプレート上で行った場合、通常80～130℃で4～20分間、より好ましくは90～110℃で8～12分間行われる。

【0100】

次いで、上記で得たレジスト膜に対し、目的のレジストパターンを形成するために露光を行う。露光方法としては、半導体加工を行う場合には、目的のパターンを形成するためのマスクを上記レジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線又は電子線を露光量1～100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、好ましくは10～100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となるように照射する。露光は通常の露光法その他、必要に応じて投影レンズとレジストの間を液浸するImmersion法を用いることも可能である。

30

【0101】

また、フォトマスクブランクの加工を行う場合には、加工によって同一のものを多数製造するものではないため、通常ビーム露光によってパターン露光が行われる。使用される高エネルギー線は一般的には電子線であるが、上述のその他の光源をビームとしたものも同様に使用可能である。

40

【0102】

通常露光後に、酸を拡散させて化学増幅反応を行うため、必要に応じて例えばホットプレート上で、60～150℃、0.1～5分間、好ましくは80～140℃、0.5～3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。

【0103】

更に、0.1～5質量%、好ましくは、2～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間好ましくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像して、基板上に目的のパターンが形成される。また必要に応じて現像後に更に加熱処理を行ってパターンサイズの調整を行うこと(thermal flow

50

w)も可能である。なお、本発明のネガ型レジスト組成物は、特に高エネルギー線の中でも250～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、極短紫外線、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0104】

本発明のネガ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を適用するリソグラフィーの対象となる被加工基板は、例えば半導体ウエハーや半導体製造中間体基板、フォトマスク基板等のフォトレジストによるリソグラフィーを用いるものであれば何れでも良いが、特に金属化合物をスパッタリング等の方法で成膜した基板においては本発明の効果を有利に得ることができる。

【0105】

中でも、最表面に遮光膜あるいはエッチングマスク膜としてクロム化合物膜を成膜したフォトマスクブランクでは、レジストパターンの基板界面における形状制御が難しく、本発明の効果が特に有用である。上記本発明が有用に適用される基板最表面材料のクロム化合物の例としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム、炭化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化クロム、窒化炭化クロム、酸化窒化炭化クロム等が挙げられる。

【実施例】

【0106】

以下、合成例、比較合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[合成例1]

3Lのフラスコに5-アセトキシアセナフチレン316.9g(1.51モル)、5-クロルアセナフチレン96.1g(0.51モル)、溶媒としてトルエンを675g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル):V-65(和光純薬製)を40.5g加え、45℃まで昇温後20時間反応させ、次に55℃まで昇温後、更に20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール15.0L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体309gを得た。

このポリマーをメタノール488g、テトラヒドロフラン540gに再度溶解し、トリエチルアミン162g、水32gを加え、60℃で40時間脱保護反応を行った。この反応溶液を濃縮後、酢酸エチル870gに溶解し、水250gと酢酸98gの混合液で中和分液洗浄を1回、更に水225gとピリジン75gで1回、水225gで4回の分液洗浄を行った。この後、上層の酢酸エチル溶液を濃縮し、アセトン250gに溶解、水15Lに沈殿させ、濾過、50℃、40時間の真空乾燥を行い、白色重合体220gを得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

5-ヒドロキシアセナフチレン:5-クロルアセナフチレン=74.6:25.4

重量平均分子量(M_w)=4300

分子量分布(M_w/M_n)=1.48

これを(polymer-1)とする。

【0107】

[合成例2]

3Lのフラスコに5-アセトキシアセナフチレン320.1g(1.52モル)、5-クロルアセナフチレン60.6g(0.32)、アセナフチレン32.8g(0.22モル)、溶媒としてトルエンを675g添加した。そして、合成例1と同様の方法で合成した。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : アセナフチレン = 74.0 : 15.8 : 10.2

重量平均分子量 (Mw) = 4400

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.46

これを (polymer - 2) とする。

【0108】

[合成例3]

合成例2において、アセナフチレン32.8g(0.22モル)をインデン60.5g(0.52モル)に代えて、合成例2と同じ方法で合成した。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

10

共重合組成比(モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : インデン = 76.6 : 16.3 : 7.1

重量平均分子量 (Mw) = 4200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.52

これを (polymer - 3) とする。

【0109】

[合成例4]

3Lのフラスコに5 - アセトキシアセナフチレン319.4g(1.52モル)、5 - クロルアセナフチレン86.3g(0.46モル)、4 - クロルスチレン7.9g(0.057モル)、溶媒としてトルエンを675g添加した。そして、合成例1と同じ方法で合成した。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : 4 - クロルスチレン = 74.6 : 22.6 : 2.8

重量平均分子量 (Mw) = 4300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.48

これを (polymer - 4) とする。

30

【0110】

[合成例5]

3Lのフラスコに5 - アセトキシアセナフチレン325.4g(1.55モル)、5 - クロルアセナフチレン49.3g(0.26モル)、4 - クロルスチレン7.7g(0.055モル)、アセナフチレン30.9g(0.20モル)、溶媒としてトルエンを675g添加した。そして、合成例1と同じ方法で合成した。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : 4 - クロルスチレン : アセナフチレン = 74.8 : 12.7 : 2.7 : 9.8

重量平均分子量 (Mw) = 4200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.42

これを (polymer - 5) とする。

40

【0111】

[合成例6]

3Lのフラスコに5 - アセトキシアセナフチレン326.5g(1.55モル)、5 - クロルアセナフチレン40.8g(0.22モル)、4 - クロルスチレン15.9g(0.11モル)、アセナフチレン30.8g(0.20モル)、溶媒としてトルエンを67

50

5 g 添加した。そして、合成例 1 と同じ方法で合成した。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : 4 - クロルスチレン : アセナフチレン = 74.6 : 10.3 : 5.5 : 9.6

重量平均分子量 (Mw) = 4200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.42

これを (polymer - 6) とする。

【0112】

10

[合成例 7]

合成例 5 においてアセナフチレン 30.9 g (0.20 モル) をインデン 60.5 g (0.52 モル) に代えて合成例 5 と同じ方法で合成した。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : 4 - クロルスチレン : インデン = 75.6 : 13.7 : 2.9 : 7.8

重量平均分子量 (Mw) = 4500

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.48

これを (polymer - 7) とする。

20

【0113】

[合成例 8]

3 L のフラスコに 5 - アセトキシアセナフチレン 100.0 g (0.48 モル)、5 - クロルアセナフチレン 110.0 g (0.59 モル)、4 - アセトキシスチレン 200.0 g (1.23 モル)、溶媒としてトルエンを 675 g 添加した。そして、合成例 1 と同じ方法で合成した。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

5 - ヒドロキシアセナフチレン : 5 - クロルアセナフチレン : 4 - ヒドロキシスチレン = 24.5 : 26.8 : 48.7

重量平均分子量 (Mw) = 4300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.42

これを (Polymer - 8) とする。

30

【0114】

[比較合成例 1]

合成例 2 における 5 - アセトキシアセナフチレン 320.1 g (1.52 モル) を 4 - アセトキシスチレン 251.1 g (1.55 モル) に代えて同様の方法で合成した。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

4 - ヒドロキシスチレン : 5 - クロルアセナフチレン : アセナフチレン = 73.5 : 16.0 : 10.5

重量平均分子量 (Mw) = 4200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.49

これを (比較 Polymer - 1) とする。

40

【0115】

[比較合成例 2]

3 L のフラスコに 4 - アセトキシスチレン 238.0 g (1.47 モル)、5 - クロル

50

アセナフチレン 29.8 g (0.16 モル)、インデン 189.4 g (1.63 モル)、溶媒としてトルエンを 675 g 添加した。そして、合成例 1 と同じ方法で合成した。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

4 - ヒドロキシスチレン : 5 - クロルアセナフチレン : インデン = 76.0 : 6.5 : 17.5

重量平均分子量 (Mw) = 4200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.59

これを (比較 Polymer - 2) とする。

10

【0116】

[比較合成例 3]

3 L のフラスコに 6 - アセトキシインデン 330 g (1.90 モル)、6 - クロルインデン 200 g (1.32 モル)、溶媒としてトルエンを 675 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) : V - 65 (和光純薬製) を 40.5 g 加え、 45 まで昇温後 20 時間反応させ、次に 55 まで昇温後、更に 20 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 15.0 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 40 で減圧乾燥し、白色重合体 260 g を得た。アセナフチレンユニットをベースとした重合の収率 75% と比較して収率が悪い (49%)。

20

このポリマーをメタノール 488 g、テトラヒドロフラン 540 g に再度溶解し、トリエチルアミン 162 g、水 32 g を加え、 60 で 40 時間脱保護反応を行った。この反応溶液を濃縮後、酢酸エチル 870 g に溶解し、水 250 g と酢酸 98 g の混合液で中和分液洗浄を 1 回、更に水 225 g とピリジン 75 g で 1 回、水 225 g で 4 回の分液洗浄を行った。この後、上層の酢酸エチル溶液を濃縮し、アセトン 250 g に溶解、水 15 L に沈殿させ、濾過、 50 、40 時間の真空乾燥を行い、白色重合体 182 g を得た。

共重合組成比 (モル比)

6 - ヒドロキシインデン : 6 - クロルインデン = 77.5 : 22.5

重量平均分子量 (Mw) = 4900

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.68

これを (比較 Polymer - 3) とする。

30

【0117】

比較合成例 2 及び 3 より、インデンユニットをベース (主要構成成分) としたポリマーの合成は、収率が悪く、またモノマーの使用量と共重合組成比の乖離が大きいことがわかる。一方、例えば合成例 1 のように、アセナフチレンをベースとしたポリマーは使用量と共重合組成比がほぼ同じであり、重合の制御がしやすいことがわかる。

【0118】

[実施例 1 ~ 実施例 8、比較例 1 ~ 比較例 3]

実施例及び比較例で使用したレジスト組成物構成材料、溶剤等を以下に示す。

40

実施例で使用したベースポリマーは、上記合成例 1 ~ 8 で得られた Polymer - 1 ~ Polymer - 8 である。比較例で使用したベースポリマーは、上記比較合成例 1 ~ 3 で得られた比較 Polymer - 1 ~ 比較 Polymer - 3 である。

【0119】

実施例及び比較例で使用した酸発生剤は、

PAG - 1 がトリフェニルスルホニウム - 2, 5 - ジメチルベンゼンスルホン酸、

PAG - 2 がトリフェニルスルホニウム - 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホン酸

PAG - 3 が t - ブチルフェニル (ジフェニル) スルホニウム - 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホン酸

50

である。

【0120】

実施例及び比較例で使用した有機溶剤は、

溶剤A：プロピレングリコールメチルエーテル（PGME）

溶剤B：乳酸エチル（EL）

溶剤C：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

である。

【0121】

実施例及び比較例で使用した、カルボキシル基を有し、かつ活性な水素を含有しないアミン化合物又はカルボキシル基を含有しない塩基性化合物（Quencher）は、以下の化合物である。

10

Quencher - 1：p-ジエチルアミノベンゾイックアシッド

Quencher - 2：p-ジブチルアミノベンゾイックアシッド

Quencher - 3：p-ジブチルアミノベンゾイックアシッドの酸化物

Quencher - 4：1-ピペリジンプロピオン酸

Quencher - 5：トリス（2-（メトキシメトキシ）エチル）アミン

Quencher - 6：トリス（2-（メトキシメトキシ）エチル）アミンの酸化物

Quencher - 7：N-2-（アセトキシ）エチル-イミダゾール

【0122】

架橋剤はテトラメトキシメチルグリコールウリルであり、界面活性剤AはPF-636（オムノバ社製）である。

20

【0123】

上記ベースポリマー、酸発生剤、塩基性成分、有機溶剤、界面活性剤及び架橋剤を下記表1のように調整して、実施例1～8及び比較例1～3のネガ型レジスト組成物を得た。

【表 1】

組成 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Polymer-1	80										
Polymer-2		80									
Polymer-3			80								
Polymer-4				80							
Polymer-5					80						
Polymer-6						80					
Polymer-7							80				
Polymer-8								80			
比較Polymer-1									80		
比較Polymer-2										80	
比較Polymer-3											80
PAG-1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
架橋剤	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Quencher-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
溶剤B	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
溶剤C	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

10

20

【0124】

得られたネガ型レジスト組成物を0.04 μmのナイロンポリマー製フィルターで濾過した後、このレジスト液を152 mm角の最表面が酸化窒化クロム膜であるマスクブランク上へ1700 rpmの回転数でスピニングし、厚さ90 nmに塗布した。

30

【0125】

次いで、このマスクブランクを110 °Cのホットプレートで10分間ベークした。

膜厚の測定は光学式測定器ナノスペック（ナノメトリックス社製）を用いて行った。測定はブランク外周から10 mm内側までの外縁部分を除くブランク基板の面内81ヶ所で行い、膜厚平均値と膜厚範囲を算出した。

【0126】

更に、電子線露光装置（NuFLARE社製 EBM5000 加速電圧50 keV）を用いて露光し、120 °Cで10分間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液でスプレー現像を行うと、ネガ型のパターン（実施例1～8、比較例1～3）を得ることができた。

40

【0127】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

200 nmのライン・アンド・スペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているライン・アンド・スペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、特に基板界面におけるアンダーカットの有無を走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。

また、レジスト組成物のドライエッチング耐性は、東京エレクトロン社製TE8500

50

Sを用いて実際にエッチングを行い、その後のパターン形状を、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察し、比較例1のエッチング後の膜厚減少量を1.0とした時の、他のレジストは減少量の相対比率で示した。すなわち、数値が小さいほどエッチング耐性に優れたレジストであることを示す。また、エッチングは以下に示した条件で行なった。

Prees : 250 mJ , RF Power : 800 W , Gas : 1) CHF₃ 20 sccm 2) CF₄ 20 sccm

3) Ar 400 sccm , エッチング時間 : 2分30秒

【0128】

解像性およびパターンの断面形状とエッチング耐性の評価結果を表2に示す。

【表2】

	解像度 (nm)	断面形状	エッチング耐性比較 (膜厚減少量比較)
実施例 1	50	良好	0.7
実施例 2	50	良好	0.7
実施例 3	50	良好	0.8
実施例 4	50	良好	0.8
実施例 5	50	良好	0.8
実施例 6	50	良好	0.8
実施例 7	50	良好	0.8
実施例 8	50	良好	0.85
比較例 1	60	良好	1.0
比較例 2	60	良好	1.0
比較例 3	50	良好	0.8

【0129】

表2より、まず、エッチング耐性について、比較例1のヒドロキシスチレンユニットをヒドロキシアセナフチレンに代えた実施例2はエッチング後の膜厚減少量が0.7倍と小さな値を示した。実施例1のポリマーもアセナフチレンユニットだけからなるので、同様に比較例1のエッチング量の0.7倍と小さな値を示した。また、アセナフチレンユニットを主要構成成分とした場合も、比較例1のエッチング量の0.8倍（実施例3、実施例4、実施例5、実施例6、実施例7）又は0.85倍（実施例8）と低く抑えられている。一方で、比較例1と同様、従来のように、アセナフチレンユニットを主要構成成分ではなく補助的に用いた比較例2のエッチング耐性は比較例1と変わらない1.0倍であった。

このことから、アセナフチレンユニットを主要構成成分としたポリマー、即ちアセナフチレンユニットがポリマーの全繰り返し単位に対して50モル%以上であるポリマーは、エッチング耐性に優れることがわかる。

4-ヒドロキシスチレンユニットにアルカリ溶解性の機能を持たせたポリマーの比較例1及び2は50nmのパターンがブリッジで解像できなかったが、アセナフチレンユニットをベースにしたPolymer-1~Polymer-8（実施例1から実施例8）は

10

20

30

40

50

いずれも50nmのパターンがアンダーカットもブリッジもなく解像できた。

比較例1及び2はカルボキシ基を有するアミン(Quencher1と3)の効果でアンダーカットは防止できているので、50nmのパターンが倒壊することはないが、パターン間にブリッジが発生し50nmのパターンが解像できなかった。一方、アセナフチレン骨格を主要構成成分とするベースポリマーは剛直となり、アルカリ現像の時、パターンの膨潤が抑制される(実施例1~8)。

比較例3は50nmのパターンがアンダーカットもブリッジもなく解像でき、エッチング耐性も比較例1のエッチング量の0.8倍に抑えられているが、(0117)段落で述べたようにインデンユニットをベースとしたポリマーは安定してポリマーが得られないので、ネガ型レジスト組成物として使用することには適していない。このことは、インデン

10

【0130】

[実施例9~14]

本発明のネガ型レジスト組成物について、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有しないアミン化合物およびカルボキシ基含有しないアミン化合物を配合した下記表3に示すネガ型レジスト組成物を調製し、実施例1から8と同様にして、ネガ型パターンを形成した。その解像性及びパターン形状の評価を行った。その結果を表4に示す。

【表3】

組成 (質量部)	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
Polymer-7	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2
架橋剤	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-1				0.1		
Quencher-2					0.1	
Quencher-3						0.1
Quencher-4	0.1	0.1	0.1			
Quencher-5	0.1			0.1	0.1	0.1
Quencher-6		0.1				
Quencher-7			0.1			
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	800	800	800	800	800	800
溶剤B	800	800	800	800	800	800
溶剤C	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

20

30

40

【0131】

50

【表 4】

	解像度 (nm)	断面形状	50nmのパターン倒壊
実施例9	50	良好	起こらない
実施例10	50	良好	起こらない
実施例11	50	良好	起こらない
実施例12	50	良好	起こらない
実施例13	50	良好	起こらない
実施例14	50	良好	起こらない

10

【 0 1 3 2 】

表 4 に示すように、カルボキシル基を有し、かつ活性な水素を含有しないアミン化合物、Quencher - 1 から Quencher - 4 とカルボキシ基含有しないアミン化合物、Quencher - 5 から Quencher - 7 の何れの組み合わせの実施例においてもアンダーカットの無い 50 nm のパターンが形成できた。

20

【 0 1 3 3 】

[実施例 15 ~ 20]

本発明のネガ型レジスト組成物について、カルボキシル基を有し、かつ塩基性中心である窒素原子に共有結合で結合する水素を有しないアミン化合物およびカルボキシ基を含有しないアミン化合物を配合した下記表 5 に示すネガ型レジスト組成物を調製し、実施例 1 から 8 と同様にして、ネガ型パターンを形成した。その解像性及びパターン形状の評価を行った。その結果を下記表 6 に示す。電子線感度は表 5 の最下行に示した。

【表 5】

組成 (質量部)	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
Polymer-7	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2
架橋剤	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-1	0.1	0.1	0.1			
Quencher-4				0.1	0.2	0.3
Quencher-5	0.2					
Quencher-6		0.2				
Quencher-7			0.2			
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	800	800	800	800	800	800
溶剤B	800	800	800	800	800	800
溶剤C	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
電子線感度 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	13	13	13	8	14	20

10

20

【0134】

30

【表 6】

	解像度 (nm)	断面形状	50nmのパターン倒壊
実施例15	50	良好	起こらない
実施例16	50	良好	起こらない
実施例17	50	良好	起こらない
実施例18	50	良好	起こらない
実施例19	50	良好	起こらない
実施例20	50	良好	起こらない

40

【0135】

表5、表6に示すように、アミン化合物(Quencher)が増加した場合、感度は低下するが、解像性を損なうことはない。いずれの実施例においてもアンダーカットの無い50nmのパターンが形成できた。プロセスで要求される感度は、このように、アミン

50

化合物の量で調整できることが確認できた。

【 0 1 3 6 】

[実施例 2 1 ~ 実施例 2 5、比較例 4 ~ 5]

本発明のネガ型レジスト組成物について、カルボキシル基を含有しないアミンを用いた下表 7 に示すネガ型レジスト組成物を調製し、実施例 1 から 8 と同様にして、ネガ型パターンを形成した。その解像性及びパターン形状の評価を行った結果を下記表 8 に示す。

【表 7】

組成 (質量部)	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 4	比較例 5
Polymer-1	80						
Polymer-2		80					
Polymer-3			80				
Polymer-5				80			
Polymer-8					80		
比較Polymer-1						80	
比較Polymer-2							80
PAG-1	8	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2
架橋剤	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	800	800	800	800	800	800	800
溶剤B	800	800	800	800	800	800	800
溶剤C	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

【 0 1 3 7 】

10

20

30

【表 8】

	解像度 (nm)	断面形状	50nmのパターン倒壊
実施例21	50	アンダーカット	起こらない
実施例22	50	アンダーカット	起こらない
実施例23	50	アンダーカット	起こらない
実施例24	50	良好	起こらない
実施例25	50	アンダーカット	起こらない
比較例4	60	アンダーカット	倒壊
比較例5	60	アンダーカット	倒壊

10

【0138】

表 8 に示すように、アセナフチレンユニットが 50 モル% 以上であり、かつアルカリ溶解性の機能を持たせた Polymer - 1 から Polymer - 3 (実施例 21 から実施例 23) 及び Polymer - 8 (実施例 25) はアンダーカットが少し認められるが、50 nm のパターンが倒壊することなく解像できた。それに対し、アセナフチレンユニットを従来のように補助的に用いた比較 Polymer - 1 (比較例 4) 及び比較 Polymer - 2 (比較例 5) は、パターン間にブリッジが発生し 50 nm のパターンが解像できなかつた。また、4 - ヒドロキシスチレンユニットにアルカリ溶解性の機能を持たせたこれら比較 Polymer - 1 (比較例 4) 及び比較 Polymer - 2 (比較例 5) はアンダーカットによりパターンは倒壊して 50 nm のパターンが解像できなかつた。

20

上記実施例 21 から実施例 23 及び実施例 25 では、アセナフチレン骨格を 50 モル% 以上、即ち主要構成成分として用いることにより、ベースポリマーは剛直となり、アルカリ現像の時パターン変形が抑制され倒壊が防止されると考えられる。また、実施例 1 から実施例 3 及び実施例 8 の断面形状と比較するとカルボキシ基を含有するアミン化合物はアンダーカット低減に効果あることがわかる。

30

また、クロルスチレンユニットを共重合させた Polymer - 5 (実施例 24) はアンダーカットが抑制された。クロルスチレンユニットを少し共重合することによりアンダーカット低減できることがわかる。

【0139】

[実施例 26 から実施例 28]

本発明のネガ型レジスト組成物について、酸発生剤として PAG - 2 に代えて PAG - 3 を使用した下記表 9 に示すネガ型レジスト組成物を調製し、実施例 1 から 8 と同様にして、ネガ型パターンを形成した。その解像性及びパターン形状の評価を行った結果を下記表 10 に示す。

40

【表 9】

組成 (質量部)	実施例 26	実施例 27	実施例 28
Polymer-1	80		
Polymer-2		80	
Polymer-3			80
PAG-1	8	8	8
PAG-3	2	2	2
架橋剤	8.2	8.2	8.2
Quencher-5	0.1	0.1	0.1
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07
溶剤A	800	800	800
溶剤B	800	800	800
溶剤C	1,000	1,000	1,000

10

20

【0140】

【表 10】

	解像度 (nm)	断面形状	50nmのパターン倒壊
実施例26	50	良好	起こらない
実施例27	50	良好	起こらない
実施例28	50	良好	起こらない

30

【0141】

表 10 に示すように、いずれの実施例においてもアンダーカットのない 50 nm のパターンが形成できた。カルボキシル基を持たないアミンを使用した場合でも、PAG-3 を使用することによりアンダーカットのないパターンが得られた。PAG-3 は溶解禁止効果が大きいので、アンダーカットの発生を抑制できた。

【0142】

以上のように、上記一般式(1)で示されるモノマーを2種以上、又は上記一般式(1)で示されるモノマー1種以上及び上記一般式(2)で示されるスチレンモノマー1種以上を含むモノマー混合物を重合して得たポリマー、あるいは該ポリマーの有する官能基を更に化学変換して得たポリマーであり、前記得られたポリマーを構成する全繰り返し単位に対して、上記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位の合計が50モル%以上であるポリマーを、ネガ型レジスト組成物のベースポリマーとして用いれば、ネガ型レジストのエッチング耐性や形状の要求性能を満たしつつ、解像性も大きく改善することができることが認められた。

40

特に、上記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位が51モル%である Polymer-8 を用いた実施例(実施例8及び25)においても、エッチング耐性や形状の要求性能を満たしつつ、解像性も大きく改善できることが実証されたので、上記一般式(1)で示されるモノマー由来の繰り返し単位をベースポリマーの主要構成成分として

50

用いるとする本発明には大いに意義があることが実証された。

【 0 1 4 3 】

即ち、本発明のネガ型レジスト組成物を用いれば、優れた解像性とエッチング耐性を有するネガ型レジストを形成することができ、また、本発明のネガ型組成物を用いることで、基板に高精度のパターンを形成することができることが確認された。

【 0 1 4 4 】

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

フロントページの続き

(72)発明者 土門 大将

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

(72)発明者 渡邊 聡

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

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2005-250434(JP,A)

特開2008-249951(JP,A)

特開2002-372783(JP,A)

特開2010-164933(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G03F 7/004-7/18