

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3810219号

(P3810219)

(45) 発行日 平成18年8月16日(2006.8.16)

(24) 登録日 平成18年6月2日(2006.6.2)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 8 (全 26 頁)

|           |                            |           |                   |
|-----------|----------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-229792               | (73) 特許権者 | 000005201         |
| (22) 出願日  | 平成10年8月14日(1998.8.14)      |           | 富士写真フイルム株式会社      |
| (65) 公開番号 | 特開2000-66397(P2000-66397A) |           | 神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地 |
| (43) 公開日  | 平成12年3月3日(2000.3.3)        | (74) 代理人  | 100105647         |
| 審査請求日     | 平成16年3月19日(2004.3.19)      |           | 弁理士 小栗 昌平         |
|           |                            | (74) 代理人  | 100108589         |
|           |                            |           | 弁理士 市川 利光         |
|           |                            | (74) 代理人  | 100115107         |
|           |                            |           | 弁理士 高松 猛          |
|           |                            | (74) 代理人  | 100073874         |
|           |                            |           | 弁理士 萩野 平          |
|           |                            | (74) 代理人  | 100066429         |
|           |                            |           | 弁理士 深沢 敏男         |
|           |                            | (74) 代理人  | 100093573         |
|           |                            |           | 弁理士 添田 全一         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

(B) 活性光線により酸を発生する化合物、

(C) 含窒素塩基性化合物、

(D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤、及び

(E) (a) 乳酸エチルを全溶剤に対して60～90重量%含有し、且つ

(b) 3-エトキシプロピオン酸エチルを全溶剤に対して10～40重量%含有する溶剤

を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

(E) 溶剤が、さらに沸点が180 以上で、溶解度パラメーターが12以上の(c) 溶媒を全溶剤に対して1～20重量%含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

(c) 溶媒が、 - ブチロラクトン、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

(A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体の環状脂肪族炭化水素骨格を形成する炭素原子の数が5～25であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】

(C) 含窒素塩基性化合物が、有機アミン、塩基性アンモニウム塩、及び塩基性スルホニウム塩から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】

分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性溶解阻止化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

10

【請求項7】

活性光線が220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適用いられるポジ型感光性樹脂組成物である。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。

30

例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化され、さらに1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSIに向けた微細加工」、ぶんしん出版、1988年)。

40

【0003】

特にArFエキシマレーザが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。

従来のi線及びKrFエキシマレーザ露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環はArFエキシマレーザ光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得ら

50

れなかった。

#### 【0004】

レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J.Vac.Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。

そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。 10

#### 【0005】

元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。

さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基、が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。 20

#### 【0006】

さらに特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、WO97-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基又はメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。 30

#### 【0007】

また、低分子の溶解阻止剤を添加することで解像力を高める工夫がなされている。

特開平8-15865号にはアンドロスタンのt-ブチルエステルの溶解阻止剤が開示され、特開平9-265177号にはノルボルニル基、アダマンチル基、デカニル基、又はシクロヘキシル基に酸分解基が連結された低分子の溶解阻止剤が開示されている。さらに、Proc.SPIE 3049, 84, (1997)には、リトコール酸のt-ブチルエステルオリゴマーを溶解阻止剤として用いることで、密着性、コントラストが改良できることが報告されている。 40

#### 【0008】

上記のようなレジスト性能とは別に、リソグラフィプロセスに起因する欠陥(空隙)の発生が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。

例えば、現像欠陥は、一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存気体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われており(平野ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996))、ウエファーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良(サイエンスフォーラム 社出版, ULSI製造コンタミネーションコントロ 50

ール技術,41(1992)、参照)や溶存 気体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。

また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の濡れ性を向上させ気泡脱離を促進する工夫やノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた(薄島ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996))。

ところが、非芳香族系のポリマーを用いたA r F用の化学増幅系レジストの現像欠陥を低減するためには、これらの方法では十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処していいのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親和性を向上させると残膜率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

#### 【0009】

さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたK r F用ポジ型化学増幅系レジスト では、例えばProoc.SPIE 1672,46,(1992)、Prooc.SPIE 2438,551,(1995)、Prooc.SPIE ,2438,563(1995)、Prooc.SPIE 1925,14,(1993)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,535(1995)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.5.No.1,207(1992)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,561(1995)、Jpn.J.Appl.Phys.33,7023(1994)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。

これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学増幅系レジストにアミンを添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に多く開示されており公知である。

しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたA r F用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

#### 【0010】

また、従来ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系のポジ型フォトレジストの塗布溶剤には、グリコールエーテルと2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールのようなグリコールエーテルエステル、及びそれらのアセテート類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等がこれまでごく一般的に使われてきた。

#### 【0011】

しかしながら、これらのグリコールエーテル誘導体を含む溶剤は、1979年にマウスの生殖機能に悪影響をもたらす懸念が指摘されて以来、欧米を中心に動物実験が繰り返され、生殖機能障害等の生体毒性が実際に確認され、作業者の安全に対する潜在的生物的脅威であると報告された。

(NIOH Current Intelligence Bulletin, Vol. 39, No. 5, 1983) 米国環境保護庁(EPA)が、1984年に規制強化を勧告

10

20

30

40

50

し、規制強化の動きは広まった。

【0012】

この事実に対応して、フォトレジスト製造者の多くにとって、エチレングリコールエーテル類を含まない低毒性溶剤のフォトレジスト製品の開発が望まれていた。

代替の低毒性溶剤として、乳酸エチル、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メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル等のモノオキシカルボン酸エステル類（特公平3 - 22619号、US5238774、EP211667）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（特公平3 - 1659号、US619468）がある。これ以外にも、シクロペンタノンN - ヘキサノールや、ジエチレングリコールジメチルエーテル（SEMICONDUCITOR INTERNATIONAL, Vol. 4, pp132 - 133, 1988）や、2 - ヘプタノン（NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY Vol. 12, p83 - 89, 1993）、ピルビン酸エチル（特開昭63 - 220139、特開平4 - 36752、US5100758）等の溶剤を用いたナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系のポジ型フォトレジスト組成物が提案されている。

10

【0013】

同様に、i線露光用レジスト組成物あるいはKrF露光用ポジ型化学増幅系レジスト組成物用の溶剤として、前記3 - メトキシプロピオン酸メチルと3 - エトキシプロピオン酸エチルの組み合わせ、（特開平6 - 11836号）、乳酸エチルと3 - エトキシプロピオン酸エチルとの組み合わせ（特開平6 - 308734号）等が開示されている。

20

このように、これまで多くの代替溶剤が提案されているが、毒性試験（慢性毒性、生殖毒性、催奇形性、変異原性、がん原性や、生命体運命に関する試験等）は長期間を要するためこれらのすべてが必ずしも安全性が証明されているわけでない。

【0014】

そもそもエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが毒性を示すのは、生体代謝で2 - エトキシエタノールに分解後、エトキシ酢酸になり、これが毒性（催奇形成）の原因と考えられている。

しかし、例えば乳酸エチルは生体代謝で乳酸とエタノールとに分解するので安全と考えられており、食品添加物としても認められている。エチル - 3 - エトキシプロピオネートは、生体代謝で、3 - エトキシプロピオン酸、エチルマロン酸、マロン酸へと変わり、乳酸エチルと同様、アルコキシ酢酸は生成しないので安定性が高いと考えられている。同様プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートもプロピレングリコールへと変わり、アルコキシ酢酸は生成せず、相当するエチレングリコール類より、ずっと低毒性であることが確かめられている。このようにまず低毒性であることがフォトレジスト溶剤の満たすべき要件の1つとして挙げられる。

30

【0015】

次に満たすべき重要な要件は、塗布性である。

近年LSIの高集積化に伴ない、ウェハーの大口径化が進んでいる。大口径になるほどウェハー面内のスピン塗布均一性が悪くなったり、塗れ残りが発生し、工業的価値が低減するという問題がある。

40

【0016】

ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系のポジ型フォトレジスト組成物に関し、この塗布性を改良する目的で、特開昭58 - 105143号、同58 - 203434号、同62 - 36657号には公知のレジスト組成物用の溶剤であるエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N, N - ジメチルホルムアミド、ジオキサン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 $\gamma$  - ブチラクトン、乳酸エチル、乳酸メチルにフッ素系界面活性剤を配合することが記載されており、また、USP4526856号、特開昭59 - 231534号には、シクロペンタノン及びシクロヘキサノンと炭素数5 ~ 12の脂肪族アルコールを組み合わせることが記載されている

50

。

## 【0017】

また、特開昭60-24545号には、60～170 の沸点を有する溶剤に180～350 の沸点を有する溶剤を組み合わせることでストリエーション（レジスト組成物を基板上に塗布した際に生じる塗布ムラ）を改良することが開示されている。ストリエーションの原因は、溶剤の急速な蒸発によって生じる液表面と内部の温度差が、液膜に自然対流を引き起こすことに起因する。ストリエーションは、上記のような界面活性剤の添加や、混合溶剤により防止する技術が確立しつつある。

## 【0018】

ところが上記方法等により、たとえストリエーションを防止することはできても、基板の径方向での塗布の均一性（膜厚の不均一化）が問題となることがしばしばある。例えば、乳酸エチル溶剤のレジストを塗布すると、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート溶剤に比較し、膜厚のバラツキが大きくなることが指摘（NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY Vol.12, p87, 1993）されている。

## 【0019】

このようなi線用もしくはKrF露光用レジスト組成物における塗布性は、溶剤の蒸発速度、蒸発潜熱粘度等の物性と関係することが報告されており（月刊Semiconductor World, Vol.1, p125-128, 1991）、この問題を解決するために、乳酸エチルと3-エトキシプロピオン酸エチルを混合したり（特開平3-504422号、US-5063138号、EP442952号、WO90/05325号）、乳酸エチルと酢酸イソアミル又は酢酸n-アミルの混合（US5336583号、EP510670号、特開平5-34918号）、乳酸エチルとアニソール及び酢酸アミルの混合（US5128230号）等の工夫がこれまでに数多くなされてきた。

## 【0020】

前記ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系のポジ型フォトレジスト組成物と同様あるいはそれ以上に、ポジ型化学増幅系レジスト組成物には、ウエハー面内の均一性が要求される。つまり、ポジ型化学増幅系レジスト組成物は、ほとんどの場合、大口径ウエハー（6インチ以上）が半導体の製造に使用されるためである。

## 【0021】

この塗布性は塗布装置の改良、つまり、塗布雰囲気温度、基板温度、塗布レジストの温度、排気等の条件を最適化することによってもある程度、改良できるが、このような装置の条件によらず、均一な塗布性が得られるのが最も好ましい。上記の問題とは別に、例えば、ポジ型化学増幅系レジスト組成物をマイクロフィルターで濾過した後、放置すると目視では観察しえない微粒子が析出し、この微粒子の析出したレジスト組成物をさらに長期にわたって保存すると、やがては沈殿の発生に至る場合がある。

## 【0022】

このような微粒子を含有するレジスト組成物を用いてウエハー上にレジストパターンを形成すると、現像によりレジストが除去されるべき部分に微粒子が残り、解像度が低下するという問題がある。

この微粒子は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物ではおもに、光酸発生剤、酸分解性溶解阻止剤、酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂等である。

## 【0023】

この経時安定性を改良する目的で、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の高沸点溶剤を混合すれば、確かに経時安定性は改良されるものの、レジストの解像力、密着性、耐熱性といった特性が低下してしまう。

このように、レジストの構成成分が経時により、析出せず、保存安定性が良好であることがポジ型フォトレジスト溶剤の第3の満たすべき要件である。

## 【0024】

さらに、保存中に光酸発生剤や酸分解性溶解阻止剤が分解すると感度変化を生じたり、内圧によりフォトレジストの容器（ガラス瓶）が割れる危険がある。このため光酸発生剤や

10

20

30

40

50

、酸分解性溶解阻止剤を分解させない溶剤が好ましい。

その他の満たすべき要件として、溶剤の吸湿性が少ないことや、月刊 *Semiconductor World* Vol. 1, p 125 - 128, 1991 に述べられている様に、レジストの諸特性（感度、解像力、プロファイル、スカム、密着性、耐熱性）を劣化させない溶剤が好ましい。例えば特開平 5 - 173329 号に記載されるように乳酸エチル等は、フォトリジストの調製工程中や塗布工程中で吸湿しやすい。吸湿したフォトリジストは、レジストの諸特性を劣化させる。

#### 【0025】

また、ベーキング後の残留レジスト溶剤が多いとレジストパターンの熱変形が起こりやすくなる（耐熱性が劣化する）ことが知られている。

10

さらに、ノボラック樹脂をバインダーに用いた場合、溶剤の種類により、deep UV 領域（248 nm）の吸収が大きく異なることが知られており、（*S. P. I. E. Vol. 1262*, p 180 - 187 (1990)）Deep UV 領域での吸収が小さい溶剤が好ましい。またポジ型化学増幅系レジスト組成物において、レジスト膜中の残留溶剤は、酸の拡散に大きく影響し（例えば、*J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 9, No. 2, 278 - 289

（1991））、酸の拡散は、解像力や露光と後加熱（PEB）との間の遅延時間効果（露光から PEB までの放置時間が長くなると、レジストパターン形状の劣化や線幅変化が起こる現象）等を及ぼす。酸の拡散性は、光酸発生剤や、酸分解性溶解阻止剤等のレジストを構成する化合物によっても当然変わり得るが、溶剤の種類により大きく変わるため、溶剤の選択は化学増幅系レジスト組成物では特に重要となる。

20

#### 【0026】

また、脂環式炭化水素骨格を有する重合体を用いた化学増幅レジストにおいては、従来の芳香環を有するノボラック樹脂系レジストやポリヒドロキシスチレン系レジストに比較し、さらに前記現像欠陥が極めて起こりやすくなる。これは、ポリマーが疎水性になると、現像液のレジスト膜中への浸透が不均一になるためと考えられている。そのため、レジスト溶剤についても、現像欠陥を生じない溶剤の選択が重要になるが、これまで、その指針になるべき報告は一切なかった。

#### 【0027】

このように、これらの塗布性能、溶液の保存安定性、並びにレジスト性能は、バインダーポリマーや光酸発生剤等の構成成分にかかる属性であると同時に、その溶媒によって大きく作用される特性であることが知られている。しかるに、レジスト溶剤には、塗布性能、溶液の保存安定性、安全性、レジスト性能、現像欠陥のすべての要件を同時に満足することが必要であるが、脂環式炭化水素骨格を有する重合体を用いた化学増幅レジストにおいては、これまでほとんど知られていなかったのが実状である。

30

#### 【0028】

##### 【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、深紫外線、特に ArF エキシマレーザー光リソグラフィに有用な、脂環式炭化水素骨格を有する重合体を用いた化学増幅レジスト組成物を提供することであって、レジスト性能、塗布性能、溶液の保存安定性、安全性に優れ、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

40

#### 【0029】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、脂環式炭化水素骨格構造単位を含む重合体、光酸発生剤、含窒素塩基性化合物、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤、及び特定の溶剤を組み合わせによって上記目的が達成されることを知り本発明に至った。

即ち、本発明は下記構成の発明であり、これにより上記目的が達成される。

（１）（Ａ）環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

50

- (B) 活性光線により酸を発生する化合物、  
(C) 含窒素塩基性化合物、  
(D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤、及び  
(E) (a) 乳酸エチルを全溶剤に対して60～90重量%含有し、且つ  
(b) 3-エトキシプロピオン酸エチルを全溶剤に対して10～40重量%含有する溶剤  
を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【0030】

(2) (E) 溶剤が、さらに沸点が180℃以上で、溶解度パラメーターが12以上の  
(c) 溶媒を全溶剤に対して1～20重量%含有することを特徴とする前記(1)に記載  
のポジ型感光性樹脂組成物。

10

(3) (c) 溶媒が、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、及びプロピレンカ  
ーボネートから選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(2)に記載のポ  
ジ型感光性樹脂組成物。

(4) (A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性  
となる重合体の環状脂肪族炭化水素骨格を形成する炭素原子の数が5～25であること  
を特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0031】

(5) (C) 含窒素塩基性化合物が、有機アミン、塩基性アンモニウム塩、及び塩基性  
スルホニウム塩から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(4)  
のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

(6) 分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ  
溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性溶解阻止化合物をさらに含有するこ  
とを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(7) 活性光線が220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする前記(1)  
～(6)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

まず、本発明における(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用によりアル  
カリ可溶性になる重合体としては、従来知られているものを用いることができる。

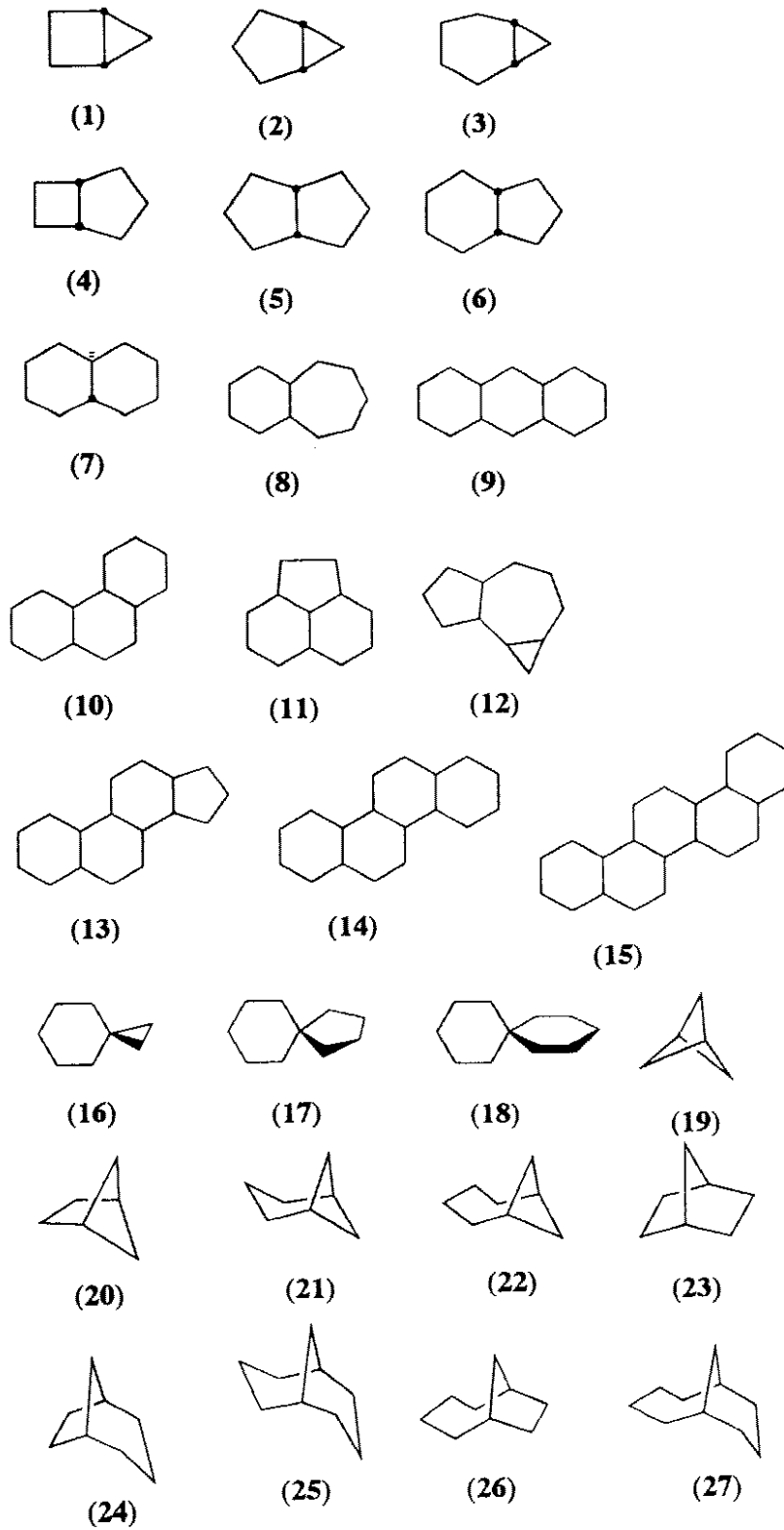
30

脂環式部分の炭化水素骨格の環を形成するための炭素原子数は5～25であることが好ま  
しく、具体的には以下に示す構造例が挙げられる。

【0033】

【化1】





10

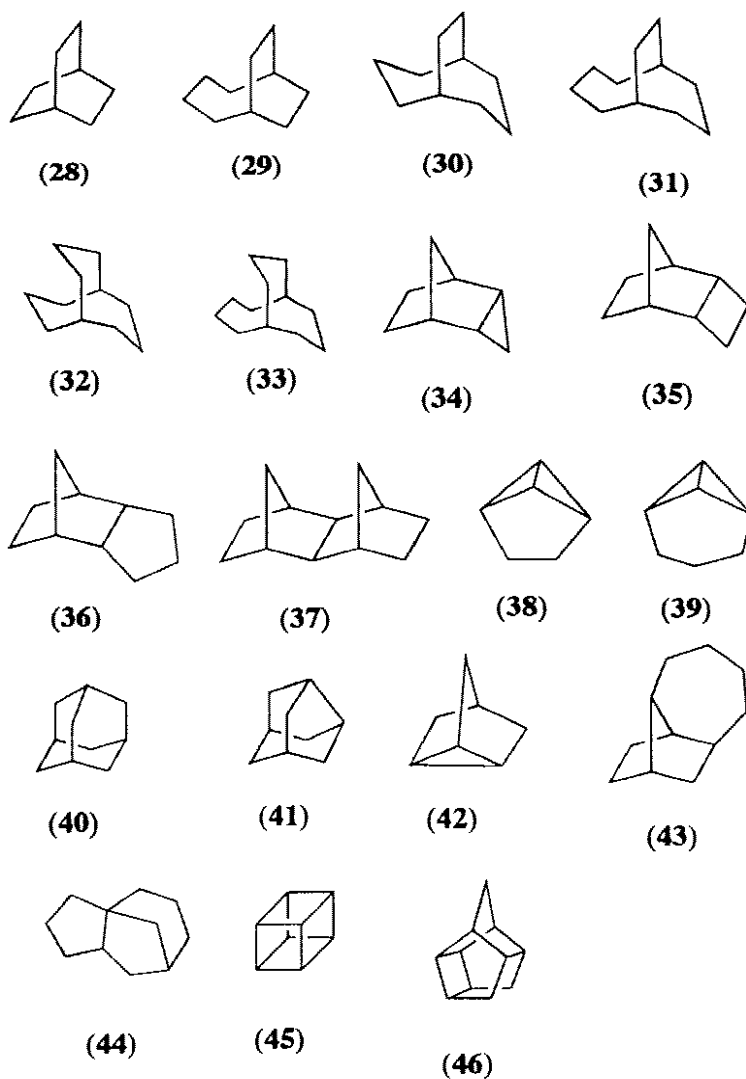
20

30

40

【 0 0 3 4 】

【 化 2 】



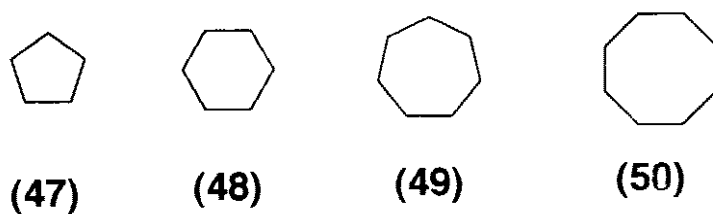
10

20

【 0 0 3 5 】

30

【 化 3 】



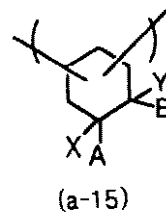
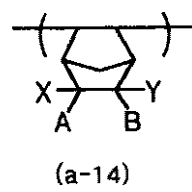
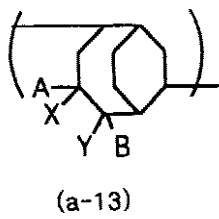
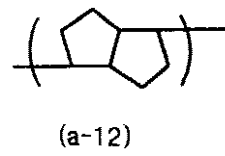
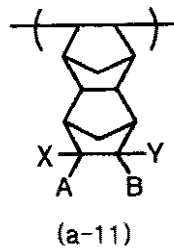
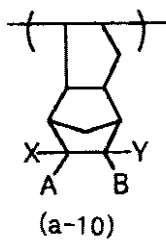
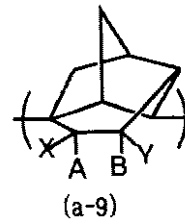
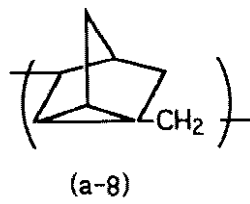
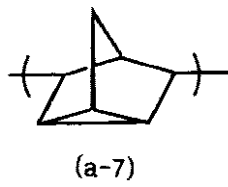
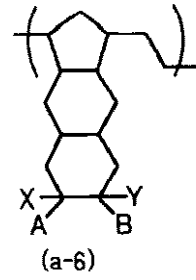
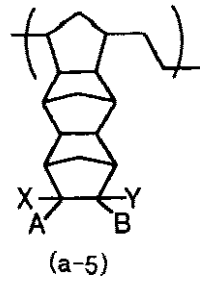
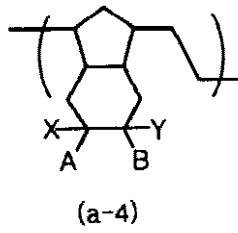
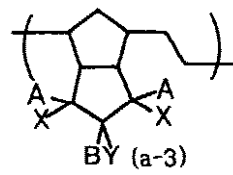
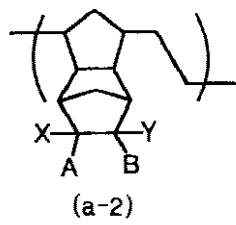
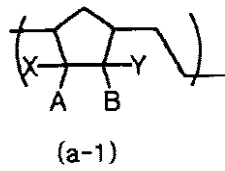
【 0 0 3 6 】

その重合体の具体例としては、例えば下記 ( a - 1 ) ~ ( a - 1 5 ) 、 ( b - 1 ) ~ ( b - 7 ) で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を挙げることができる。また、本発明に係わる ( A ) 重合体は、下記 ( c - 1 ) ~ ( c - 4 ) で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。

40

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



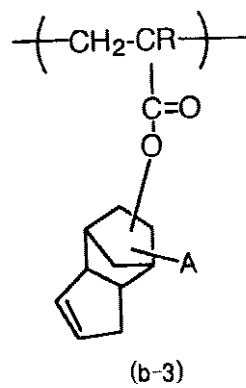
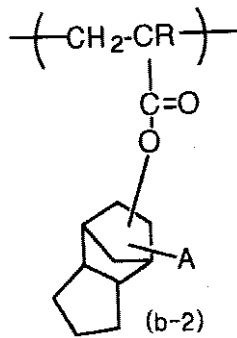
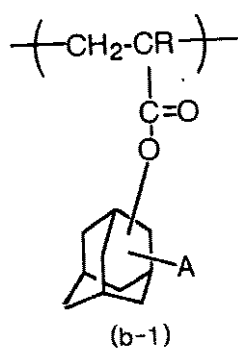
10

20

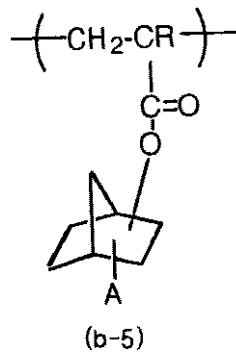
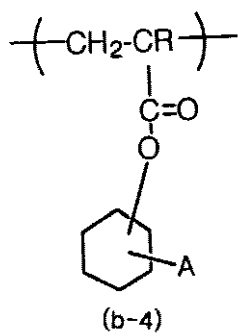
30

【 0 0 3 8 】

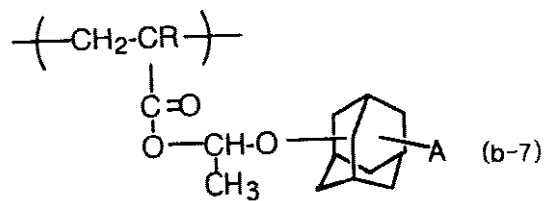
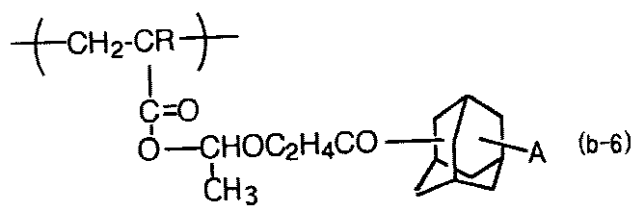
【 化 5 】



10



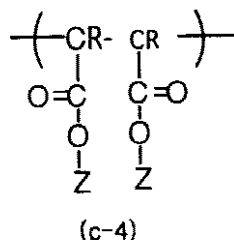
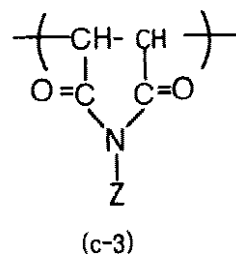
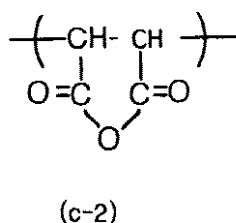
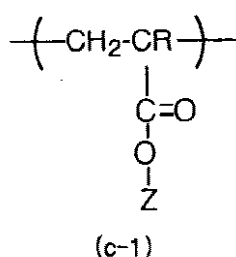
20



30

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】



10

## 【0040】

前記 (a - 1) ~ (a - 15)、(b - 1) ~ (b - 7) で表される構造単位において、A、B は、各々独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が 1 ~ 10 個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基を表し、A と B とが結合して環を形成してもよい。X、Y は、各々独立に、酸の作用により分解する基を表す。

20

前記式 (b - 1) ~ (b - 7)、(c - 1) ~ (c - 4) において R は水素原子、メチル基等の炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を表す。Z は水素原子、炭素数が 1 ~ 10 の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。)

## 【0041】

上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

炭素数が 1 ~ 10 個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、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、t - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

30

炭素数が 1 ~ 10 個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - ブトキシ基、t - ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。炭素数が 2 ~ 10 個のアルケニル基としては、アリル基、ビニル基、2 - プロペニル基等が挙げられる。

A と B とが結合して形成する環としては、A と B が結合して

- C(=O) - O - C(=O) - 、
- C(=O) - NH - C(=O) - 、
- CH<sub>2</sub> - C(=O) - O - C(=O) - 、

40

等を形成して環となったものが挙げられる。

## 【0042】

酸の作用により分解する基としては、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - COOR<sub>a</sub> 基もしくは - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - OCO R<sub>b</sub> 基が挙げられる。ここで R<sub>a</sub> は、炭素数 2 ~ 20 個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、t - ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。R<sub>b</sub> としては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキソキシエチル基を表す。n は 0 又は 1 を表す。

## 【0043】

上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げら

50

れる。

#### 【0044】

上記式 (a - 1) ~ (a - 6) で示される構造単位からなる重合体 (A) は、例えば環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合し、引き続き水素化することによって得られる。開環(共)重合は、例えば W.L.Truettら; J. Am. Chem. Soc., 82, 2337 (1960)、A. Pacreau; Macromol. Chem., 188, 2585 (1987)、特開昭 5 1 - 3 1 8 0 0 号、特開平 1 - 1 9 7 4 6 0 号、特開平 2 - 4 2 0 9 4 号、E P - 0 7 8 9 2 7 8 号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒としては、例えば高分子学会編: 高分子の合成と反応(1), 共 立出版 p375-381 (1992)、特開昭 4 9 - 7 7 9 9 9 号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び又はモリブデン系等の遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物又はこれらと第三成分とからなる触媒系を挙げることができる。

10

#### 【0045】

上記タングステン及びモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステン及びタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ - n - ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキサイド及びトリエチルアルミニウム - 水 (モル比 1 : 0 . 5) が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステン又はモリブデン化合物 1 モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は 0 . 5 モル以上が好ましい。

20

触媒の重合活性等を向上させるための第三成分としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステン又はモリブデン化合物 1 モルに対して 5 モル以下の割合で併用される。単量体 に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体 1 0 0 モルに対して 0 . 1 ~ 2 0 モルの割合で使用される。

#### 【0046】

開環(共)重合における重合温度は - 4 0 ~ + 1 5 0 が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素; シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素; 塩化メチレン、1, 1 - ジクロロエタン、1, 2 - ジクロロエチレン、1 - クロロプロパン、1 - クロロブタン、1 - クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系化合物が挙げられる。

30

#### 【0047】

このような開環(共)重合により得られた重合体を水素化することにより、本発明に用いられる重合体 (A) が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられている不均一触媒あるいは均一触媒を使用することができる。

40

不均一触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウム等の貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等が挙げられる。また均一触媒としては、例えばナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等のロジウム触媒を挙げることができる。

これらの触媒のうち、不均一触媒は、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。

50

## 【0048】

水素化反応は、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、0～200、好ましくは20～180で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

## 【0049】

上記式(a-7)～(a-15)で示される構造単位からなる重合体は、例えばフリーラジカル重合開始剤の有効量の存在下に、環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により合成できる。具体的には、J.Macromol.Sci.Chem.A-5(3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym.Lett.Vol.2,469(1964)、USP3143533号、USP3261815号、USP3510461号、USP3793501号、USP3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。

ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。開始剤の濃度は、単量体の総重量に対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。重合温度は広範囲に変えられ、通常室温～250の範囲、好ましくは40～200の範囲、さらに好ましくは60～160の範囲で重合が行われる。

## 【0050】

重合もしくは共重合は、有機溶剤中に行なうのが好ましい。所定の温度で単量体を溶解し、また生成重合体をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル等の脂肪族；芳香族エステル類；テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル類を挙げることができる。所定時間反応後、得られた重合体と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。

## 【0051】

(b-1)～(b-7)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)～(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。

重合体(A)中、環状脂肪族骨格を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上である。

また、重合体(A)中、酸分解性基を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10～90モル%であり、好ましくは15～85モル%、さらに好ましくは20～80モル%である。

また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)～(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰返し単位中3～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、さらに好ましくは10～50モル%である。

## 【0052】

重合体(A)は、重量平均分子量が1500～100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000～70000の範囲、特に好ましくは3000～50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、分子量分布(Mw/Mn)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

なお、重合(A)の重量平均分子量及び分子量分布(Mw/Mn)は、屈折率検知器をつけたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、ポリスチレン換算値として測定される。

## 【0053】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、重合体(A)の含有量は、固形分換算で、5

10

20

30

40

50

0 ~ 99.7 重量%、好ましくは70 ~ 99 重量%である。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、重合体(A)以外に、必要により他のポリマーを含有することができる。他のポリマーの含有量は、重合体(A)100重量部あたり、好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。

【0054】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物が含有することができる上記他のポリマーとして、本発明の脂環式ポリマーと相溶するものであればよく、ポリp-ヒドロキシエチレン、水素化ポリp-ヒドロキシエチレン、ノボラック樹脂等を挙げることができる。

【0055】

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(B)活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物(以下、「(B)光酸発生剤」ともいう)について説明する。

本発明で使用される(B)光酸発生剤の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、又は紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、イオンビーム等により酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

なお、本発明においては、活性光線は、上記した如く放射線を包含する広い概念で用いられる。

【0056】

(B)光酸発生剤は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる後述の有機溶剤に溶解するものであれば特に制限されないが、220nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましい。また、単独でもしくは2種以上を組み合わせて用いてもよく、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。

【0057】

使用可能な(B)光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.43,NO.15,3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。

オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ピス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0058】

また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号で示されるジアゾジスルホン類やジアゾケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。さらに、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができ、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ.Photopolym.Sci.,Tech.,Vol.7,No.3,423(1994)に記載のスルホニウム塩等も好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 9 】

これらの ( B ) 活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の全重量 ( 固形分 ) を基準として、通常 0 . 0 0 1 ~ 4 0 重量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 %、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 % である。( B ) 光酸発生剤の量が 0 . 0 0 1 重量 % より少ないと感度が低くなり、4 0 重量 % より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセスマージン、特にベークマージンが狭くなり好ましくない。

## 【 0 0 6 0 】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される ( C ) 含窒素塩基性化合物について説明する。( C ) 含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩が、感度、解像力、プロファイルが優れる点で好ましく用いられるが、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

例えば特開昭 6 3 - 1 4 9 6 4 0 号、特開平 5 - 2 4 9 6 6 2 号、特開平 5 - 1 2 7 3 6 9 号、特開平 5 - 2 8 9 3 2 2 号、特開平 5 - 2 4 9 6 8 3 号、特開平 5 - 2 8 9 3 4 0 号、特開平 5 - 2 3 2 7 0 6 号、特開平 5 - 2 5 7 2 8 2 号、特開平 6 - 2 4 2 6 0 5 号、特開平 6 - 2 4 2 6 0 6 号、特開平 6 - 2 6 6 1 0 0 号、特開平 6 - 2 6 6 1 1 0 号、特開平 6 - 3 1 7 9 0 2 号、特開平 7 - 1 2 0 9 2 9 号、特開平 7 - 1 4 6 5 5 8 号、特開平 7 - 3 1 9 1 6 3 号、特開平 7 - 5 0 8 8 4 0 号、特開平 7 - 3 3 3 8 4 4 号、特開平 7 - 2 1 9 2 1 7 号、特開平 7 - 9 2 6 7 8 号、特開平 7 - 2 8 2 4 7 号、特開平 8 - 2 2 1 2 0 号、特開平 8 - 1 1 0 6 3 8 号、特開平 8 - 1 2 3 0 3 0 号、特開平 9 - 2 7 4 3 1 2 号、特開平 9 - 1 6 6 8 7 1 号、特開平 9 - 2 9 2 7 0 8 号、特開平 9 - 3 2 5 4 9 6 号、特表平 7 - 5 0 8 8 4 0 号、USP 5 5 2 5 4 5 3 号、USP 5 6 2 9 1 3 4 号、USP 5 6 6 7 9 3 8 号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

## 【 0 0 6 1 】

特に好ましくは、1, 5 - ジアザピシクロ [ 4 . 3 . 0 ] - 5 - ノネン、1, 8 - ジアザピシクロ [ 5 . 4 . 0 ] - 7 - ウンデセン、1, 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、1 - ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム p - トルエンスルホナート、2, 4, 6 - トリメチルピリジニウム p - トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p - トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート等が挙げられる。

( C ) 塩基性化合物は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【 0 0 6 2 】

( C ) 含窒素塩基性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物 ( 固形分 ) 1 0 0 重量部に対し、通常、0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 重量部である。0 . 0 0 1 重量部未満では効果が十分得られない。一方、1 0 重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。

## 【 0 0 6 3 】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される ( D ) フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明の感光性樹脂組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤、あるいはこれらの 2 種以上の混合物を含有することができる。

これらの ( D ) 界面活性剤として、例えば特開昭 6 2 - 3 6 6 6 3 号、特開昭 6 1 - 2 2 6 7 4 6 号、特開昭 6 1 - 2 2 6 7 4 5 号、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号、特開昭 6 3 - 3 4 5 4 0 号、特開平 7 - 2 3 0 1 6 5 号、特開平 8 - 6 2 8 3 4 号、特開平 9 - 5 4 4 3 2 号、特開平 9 - 5 9 8 8 号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF 3 0 1、EF 3 0 3、( 新秋

10

20

30

40

50

田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

これらの界面活性剤のうち、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

#### 【0064】

(D)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.01重量部～2重量部、好ましくは0.01重量部～1重量部である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0065】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

例えばProc.SPIE,2724,355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J.Photosci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997))に記載されている酸分解性基を含有するコール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体等の芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

本発明の感光性樹脂組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量は感光性樹脂組成物の全重量(固形分)を基準として、通常1～50重量%の範囲で用いられ、好ましくは3～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

#### 【0066】

次に本発明に用いられる(E)溶剤について説明する。

本発明に用いられる(E)溶剤は、(a)乳酸エチルと(b)3-エトキシプロピオン酸エチルを含有する。主溶媒である(a)乳酸エチルは、(E)溶剤中、60～90重量%の範囲、好ましくは60～85重量%の範囲、さらに好ましくは65～80重量%の範囲で用いられる。

(a)乳酸エチルと併用される溶媒である(b)3-エトキシプロピオン酸エチルは、溶剤中、10～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは10～30重量%の範囲、さらに好ましくは10～25重量%の範囲で用いられる。

(a)乳酸エチルと(b)3-エトキシプロピオン酸エチルの総和は、(E)溶剤中、70重量%以上占めることが好ましく、70重量%未満では、本発明の目的が十分達成できない場合がある。

#### 【0067】

また、本発明では、上記(a)及び(b)以外の溶媒として、沸点(b.p.)が180以上、好ましくは185以上の範囲にあり、かつ溶解度パラメーター(SP値)が12以上、好ましくは12.4以上の範囲にある(c)溶媒を、(E)溶剤中に1～20重量%、好ましくは3～15重量%含有することが好ましい。

このような(c)溶媒を併用することにより、現像欠陥が飛躍的に向上する。但し、20重量%を超える量混合すると基板との密着性が悪化するので好ましくない。

10

20

30

40

50

このような (c) 溶媒の具体例としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン (b.p. = 190, S P 値 = 12.6)、プロピレンカーボネート (b.p. = 242, S P 値 = 13.3)、エチレンカーボネート (b.p. = 239, S P 値 = 14.7)、N,N-ジメチルイミダゾリノン (b.p. = 200, S P 値 = 12.4)、ジメチルスルホキシド (b.p. = 189, S P 値 = 13.0) 等が挙げられる。これらのうち、特に  $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが本発明の効果を発現する上で特に好ましい。

これらの (c) 溶媒は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0068】

本発明の (E) 溶剤には上記溶媒を用いることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、好ましくは 5 重量%以下の量で、他の溶媒をさらに含有させることができる。使用できる他の溶剤としては、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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プロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、 $\gamma$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

#### 【0069】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

#### 【0070】

本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平 3-206458 号記載のフェノール性水酸基を 2 個以上含有する化合物、1-ナフトール等のナフトール類又はカルボキシル基を 1 個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物等の分子量 1000 以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全重量 (固形分) に対して、好ましくは 30 重量%以下、より好ましくは 20 重量%以下である。

#### 【0071】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物等が挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

#### 【0072】

本発明の感光性樹脂組成物の塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、ノニオン系界面活性剤を併用することができる。

併用できるノニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

#### 【0073】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジ

10

20

30

40

50

ン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1, 2 - ナフトキノ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

#### 【0074】

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

#### 【0075】

本発明の感光性樹脂組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板等が挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層等が存在してもよく、また各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等が挙げられる。

#### 【0076】

基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1～10μmの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、約0.1～1.5μm厚が推奨される。

基板上に塗布されたレジスト膜は、約60～160℃の温度で約30～300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化する等の弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性樹脂組成物のバインダー、光酸発生剤等の構成成分が分解する等の弊害が生じるので好ましくない。

#### 【0077】

プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。

露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤等を膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～160℃、好ましくは約90～150℃である。

#### 【0078】

本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n - プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8 - ジアザピシクロ - [5.4.0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザピシクロ - [4.3.0] - 5 - ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

#### 【0079】

10

20

30

40

50

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類等の親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

【 0 0 8 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

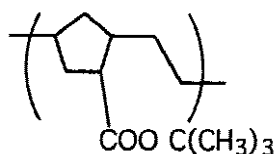
10

合成例 1 ( 重合体 A の合成 )

特開平 9 - 2 4 4 2 4 7 号公報、第 4 例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体の水素化物(繰り返し構造単位を下記する)を、E P 0 7 8 9 2 7 8 号明細書記載の方法に従って合成した(重量平均分子量 2 2 0 0 0 )。

【 0 0 8 2 】

【化 7】



20

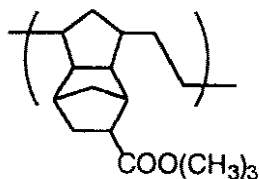
【 0 0 8 3 】

合成例 2 ( 重合体 B の合成 )

特開平 9 - 2 4 4 2 4 7 号公報、第 1 例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体の水素化物(繰り返し構造単位を下記する)を E P 0 7 8 9 2 7 8 号明細書記載の方法に従って合成した(重量平均分子量 1 7 0 0 0 )。

【 0 0 8 4 】

【化 8】



30

【 0 0 8 5 】

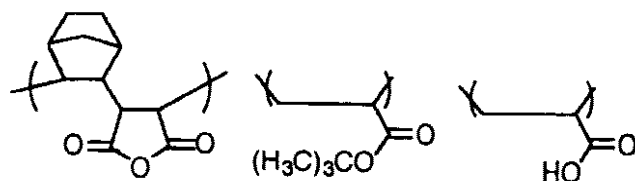
合成例 3 ( 重合体 C の合成 )

ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸 t - ブチル及びアクリル酸の共重合体(繰り返し構造単位を下記する)を特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 号公報、第 7 例に記載の方法に従って合成した(重量平均分子量 1 7 0 0 0、各繰り返し単位のマール比 5 0 / 2 5 / 2 5 )

40

【 0 0 8 6 】

【化 9】



【 0 0 8 7 】

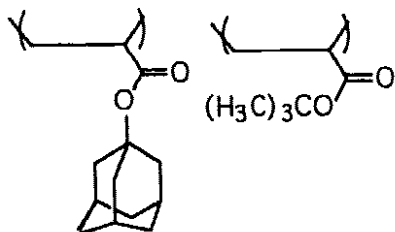
合成例 4 ( 重合体 D の合成 )

50

メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸 *t*-ブチルの共重合体(繰返し構造 単位を下記する)を特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 号公報、第 1 例に記載の方法に従って合成した(重量平均分子量 5 0 0 0、各繰返し単位のモル比 5 8 / 4 2)。

【 0 0 8 8 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 8 9 】

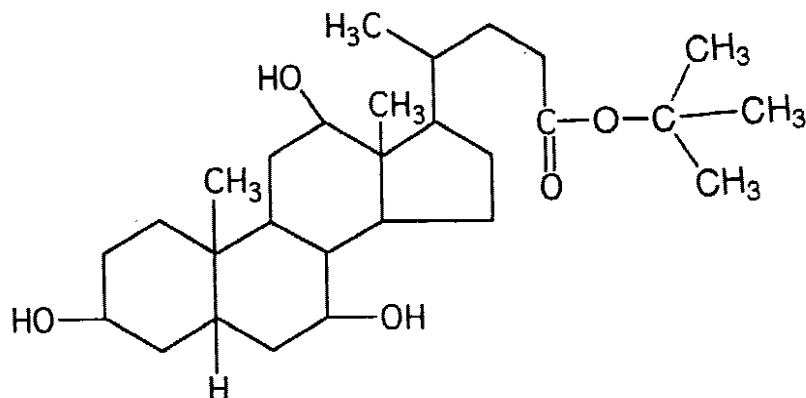
合成例 5 (酸分解性低分子化合物 a の合成)

コール酸 1 2 2 . 7 g ( 0 . 3 モル ) とチオニルクロライド 1 2 0 m l の混合物を 1 時間還流した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン 1 5 0 m l に溶かし、カリウム - *t* - ブシトキシド 4 0 g ( 0 . 3 5 モル ) を徐々に加え、反応混合物を 6 時間還流した後、冷却し、水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この粗製物を *n* - ヘキサンで再結晶し 7 0 % の収率でコール酸 *t* -

20

【 0 0 9 0 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 9 1 】

合成例 6 (重合体 E の合成)

特開平 6 - 3 0 8 7 3 4 号の合成例 1 に従い重合体 E を合成した。即ち、ポリヒドロキシスチレン 3 0 g をテトラヒドロフランに溶解して、*t* - ブトキシカリウム 1 0 g を添加し、攪拌下、0 においてジ - *t* - ブチルジカーボネート 6 0 g を滴下し、4 時間反応させた。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出した樹脂を真空乾燥器にて 5 0 で一晩乾燥した。得られた樹脂(重合体 E)は、Mw が 1 5 0 0 0 で、NMR 測定の結果からフェノール性水酸基の水素原子の 2 9 % が *t* - ブトキシカルボニル基で置換された構造であった。

40

【 0 0 9 2 】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 7

(感光性樹脂組成物の調製)

感光性樹脂成分を調製するに当たって、表 1 に記載した成分、即ち、合成例 1 ~ 4 及び 6 で合成した重合体 A、B、C、D、及び E、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート (PAG - 1)、合成例 5 で合成した酸分解性低分子化合物(化合物 a)、

50

含窒素塩基性化合物、界面活性剤、及び溶剤の各成分を用いた。表 1 で点線が付されているものは、その成分を用いなかったことを意味する。

各成分を混合後、0.1  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターにより濾過して感光性樹脂組成物を調製した。

用いられた場合の各成分の量は、下記の通りである。

|                   |        |
|-------------------|--------|
| 重合体 A, B, C, D, E | 10 g   |
| 光酸発生剤             | 0.06 g |
| 酸分解性低分子化合物        | 0.25 g |
| 含窒素塩基性化合物         | 0.04 g |
| 界面活性剤             | 0.05 g |
| 溶剤                | 57.4 g |

10

#### 【0093】

このように調整された感光性樹脂組成物につき、下記方法により現像欠陥数を調べた。評価結果を表 2 に示した。

(現像欠陥数の評価方法)

(1) 現像欠陥数 - I

感光性樹脂組成物をスピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.50  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110 で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23 で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA2112機(KLAテンコール(株)製)により現像欠陥数を測定した(Threshold12、Pixel Size = 0.39)。

20

(2) 現像欠陥数 - II

上記(1)現像欠陥数 - Iにおいて、露光しない以外は、加熱、現像、リンス、乾燥したサンプルについて同様に行い現像欠陥数を測定した。

#### 【0094】

【表1】

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

|      | 重合体 | 光酸発生<br>剤 | 酸分解性<br>低分子化<br>合物 | 含窒素塩基<br>性化合物 | 界面<br>活性剤 | 溶剤<br>(重量比)               |
|------|-----|-----------|--------------------|---------------|-----------|---------------------------|
| 実施例1 | A   | PAG-1     | ---                | N-1           | W-1       | S-1/S-2(70/30)            |
| 実施例2 | B   | PAG-1     | ---                | N-2           | W-1       | S-1/S-2(80/20)            |
| 実施例3 | C   | PAG-1     | ---                | N-3           | W-2       | S-1/S-2/S-3<br>(75/20/5)  |
| 実施例4 | D   | PAG-1     | 化合物a               | N-4           | W-3       | S-1/S-2/S-4<br>(75/20/5)  |
| 実施例5 | A   | PAG-1     | 化合物a               | N-3           | W-2       | S-1/S-2/S-5<br>(82/15/3)  |
| 実施例6 | B   | PAG-1     | ---                | N-3           | W-3       | S-1/S-2/S-5<br>(65/35/5)  |
| 実施例7 | C   | PAG-1     | 化合物a               | N-1           | W-1       | S-1/S-2/S-5<br>(60/30/10) |
| 比較例1 | A   | PAG-1     | ---                | ---           | ---       | S-1/S-2(70/30)            |
| 比較例2 | B   | PAG-1     | ---                | ---           | W-1       | S-1/S-2(80/20)            |
| 比較例3 | A   | PAG-1     | ---                | N-1           | ---       | S-1/S-2(70/30)            |
| 比較例4 | A   | PAG-1     | ---                | N-1           | W-3       | S-1                       |
| 比較例5 | C   | PAG-1     | ---                | N-3           | W-4       | S-1/S-2(70/30)            |
| 比較例6 | E   | PAG-1     | ---                | ---           | ---       | S-1/S-2(50/50)            |
| 比較例7 | E   | PAG-1     | ---                | ---           | W-1       | S-1                       |

## 【 0 0 9 5 】

表 1 中の各記号は、下記の通りである。

PAG - 1 : トリフェニルスルホニウムトリフレート

N - 1 : ヘキサメチレンテトラミン

N - 2 : 1 , 5 - ジアザピシクロ [ 4 . 3 . 0 ] - 5 - ノネン

N - 3 : 1 , 8 - ジアザピシクロ [ 5 . 4 . 0 ] - 7 - ウンデセン

N - 4 : 1 , 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン

W - 1 : メガファック F 1 7 6 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

W - 2 : メガファック R 0 8 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 ) ( フッ素及びシリコン系 )

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 ) ( シリコン系 )

W - 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

S - 1 : 乳酸エチル

S - 2 : 3 - エトキシプロピオン酸エチル

S - 3 : - ブチロラクトン



S - 4 : プロピレンカーボネート

S - 5 : エチレンカーボネート

【 0 0 9 6 】

【 表 2 】

表-2 現像欠陥数測定結果

|      | 現像欠陥数-I | 現像欠陥数-II |
|------|---------|----------|
| 実施例1 | 2       | 3        |
| 実施例2 | 3       | 3        |
| 実施例3 | 1       | 1        |
| 実施例4 | 0       | 0        |
| 実施例5 | 0       | 0        |
| 実施例6 | 1       | 0        |
| 実施例7 | 0       | 0        |
| 比較例1 | 60      | 327      |
| 比較例2 | 33      | 145      |
| 比較例3 | 35      | 83       |
| 比較例4 | 11      | 7        |
| 比較例5 | 5       | 10       |
| 比較例6 | 21      | 28       |
| 比較例7 | 17      | 14       |

【 0 0 9 7 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、いずれも現像欠陥が極めて少なかった。特に 3 種類の溶媒を用いた実施例 3 ~ 7 は、現像欠陥がないか、あるいはあっても僅かであった。

一方、各比較例はいずれも現像欠陥が著しく多い。特に比較例 4 は、溶剤を乳酸エチルのみで構成した場合であり、現像欠陥数が実施例 1 と比べると倍以上多い。

比較例 5 は、界面活性剤として、本発明で特定されたもの以外のものを用いた例であり、現像欠陥数が実施例 1 と比べると約倍近く多い。

【 0 0 9 8 】

【 発明の効果 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、レジスト性能、塗布性能、溶液の保存安定性、安全性に優れ、特に現像欠陥の問題を生じない点において優れる。従って、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、A r F エキシマレーザー光を露光光源とするリソグラフィーに特に有効である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(72)発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平10-055069(JP,A)

特開平08-101509(JP,A)

特開平10-020504(JP,A)

特開平10-232490(JP,A)

特開平09-015846(JP,A)

特開平07-306532(JP,A)

特開平08-015865(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027