

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3890390号  
(P3890390)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int.C1.

F 1

<b>CO3F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	GO3F 7/039	601
<b>C08F</b>	<b>220/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/04	
<b>C08F</b>	<b>220/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/18	
<b>C08F</b>	<b>220/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/28	
<b>C08K</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K 5/00	

請求項の数 3 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-127296

(22) 出願日

平成11年5月7日(1999.5.7)

(65) 公開番号

特開2000-321771(P2000-321771A)

(43) 公開日

平成12年11月24日(2000.11.24)

審査請求日

平成16年10月29日(2004.10.29)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポジ型レジスト組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

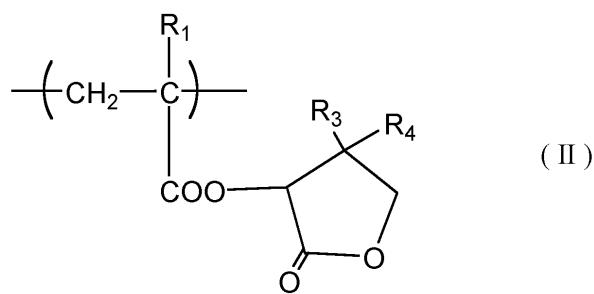
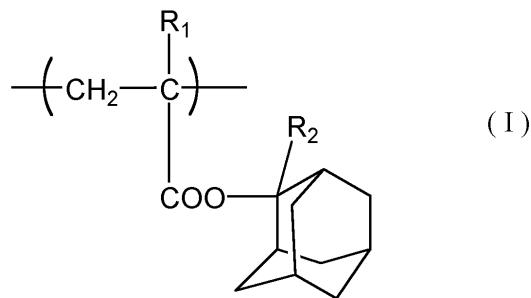
## 【請求項 1】

(A) 下記一般式(I)で示される繰り返し単位、下記一般式(II)で示される繰り返し単位、及び下記一般式(III-a)~(III-d)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1種を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

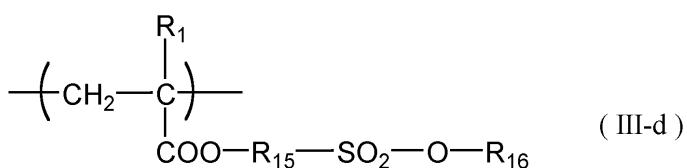
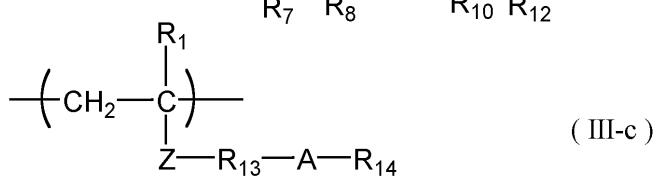
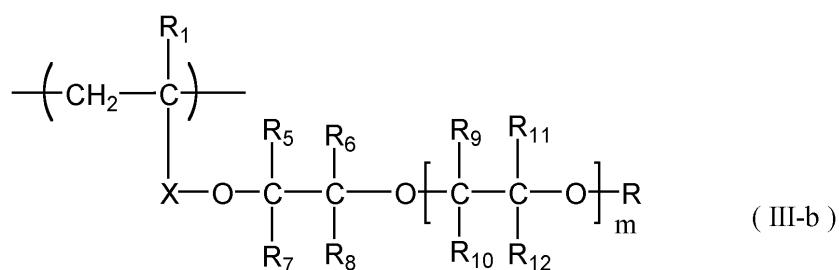
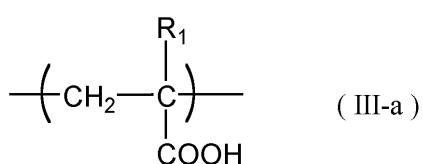
(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】



## 【化2】



上記式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sub>2</sub>は炭素数1～4個のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子又は炭素数1～4個のアルキル基を表す。R<sub>5</sub>～R<sub>12</sub>は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Rは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。

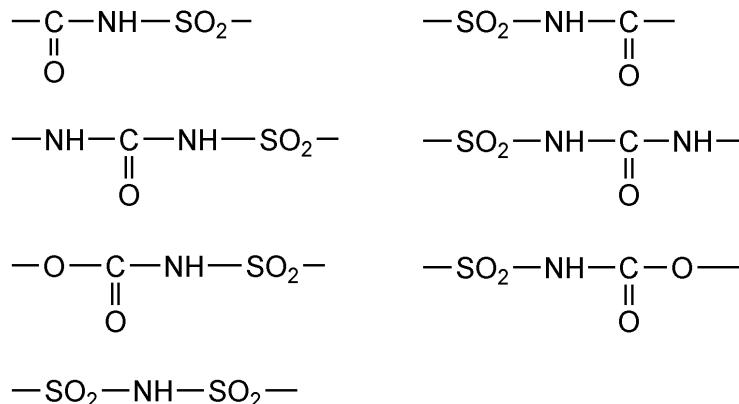
Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基

を表す。

Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R<sub>13</sub>は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R<sub>15</sub>は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R<sub>14</sub>は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R<sub>16</sub>は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化3】



10

20

【請求項2】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

請求項1または2のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、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】

30

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、現像欠陥の発生が防止され、得られるレジストパターン品質ファイルが優れ、且つコンタクトホールの解像力が優れたポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。

40

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学增幅系レジストがある。

【0003】

一般に化学增幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分

50

子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

#### 【0004】

上記化学增幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号などがある。中でも特開平6-289615ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

10

#### 【0005】

さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

#### 【0006】

更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。

特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

20

#### 【0007】

また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。

#### 【0008】

ArF露光用の化学增幅系フォトレジストにおいて、上記のように酸分解性基を含有する樹脂が種々検討されてきたが、未だ改善の余地が存在した。即ち、化学增幅系フォトレジストに用いる酸分解性樹脂により、プロファイルの形状(プロファイルのトップ形状が底状になる)、解像力(特に、コンタクトホールの解像力)、現像性(現像欠陥やスカムの発生)が劣化する場合があった。これらを解決するために、さらなるモノマー成分を共重合すると感度が劣化してしまうという結果となった。特に、現像欠陥を如何に改良するかという指針がないのが現状である。

30

従って、これらを解決するための手段としてどのようにレジスト組成物を設計すればよいか明確でないのが現状である。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、現像欠陥の発生が防止され、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、かつコンタクトホールの解像性が優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

40

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学增幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造の繰り返し単位を有する酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

(1)(A)下記一般式(I)で示される繰り返し単位、

下記一般式(II)で示される繰り返し単位、及び

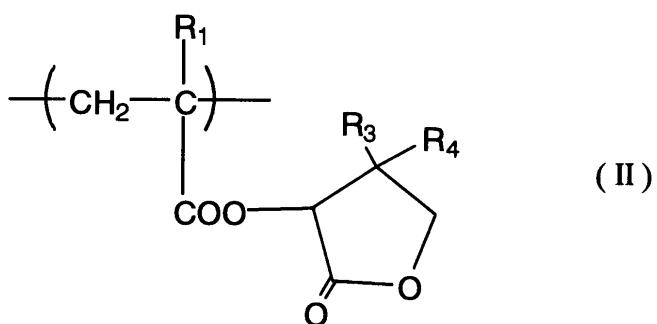
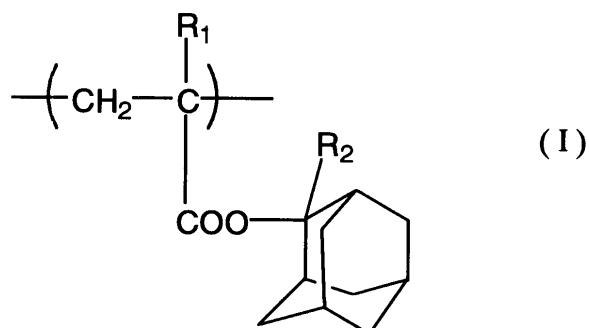
下記一般式(III-a)~(III-d)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1種を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

50

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

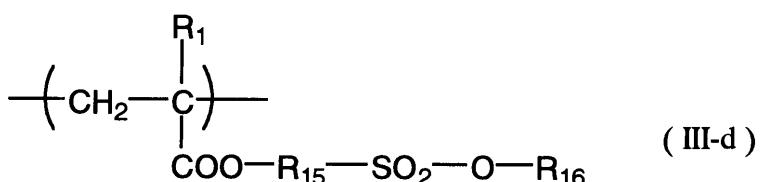
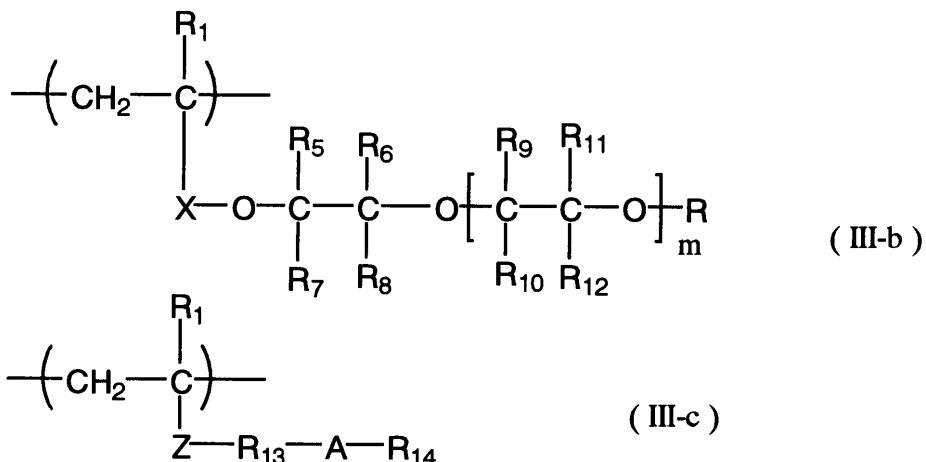
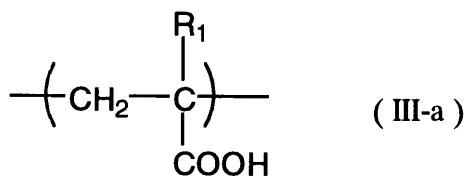
【0011】

【化4】



【0012】

【化5】



## 【0013】

上記式中、 $R_1$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_2$ は炭素数1～4個のアルキル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～4個のアルキル基を表す。 $R_5$ ～ $R_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R$ は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $m$ は、1～10の整数を表す。

$X$ は、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。

$Z$ は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{13}$ は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{15}$ は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $R_{14}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $R_{16}$ は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

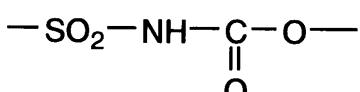
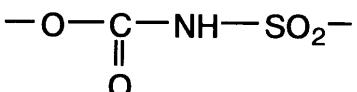
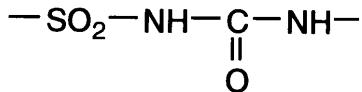
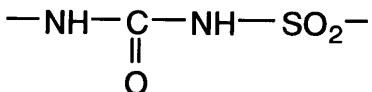
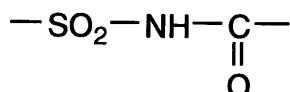
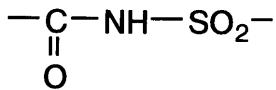
$A$ は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

## 【0014】

## 【化6】

30

40



10

## 【0015】

(2) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0016】

## 【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。

(A) の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(以下、酸分解性樹脂ともいう)。 20

## 【0017】

一般式(I)、(II)、(III-a)～(III-d)において、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

R<sub>5</sub>～R<sub>12</sub>、R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。 30

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロベンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

## 【0018】

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>のアラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。 40

R<sub>16</sub>のアルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

## 【0019】

連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいは

50

これらの基の少なくとも 2 つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない 2 値の基が挙げられる。

Z は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 値の基を表す。R<sub>13</sub> は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた 2 値の基を表す。R<sub>15</sub> は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた 2 値の基を表す。

X、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>においてアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 10 個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

X の環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が 2 値になったものが挙げられる 10  
。

X、Z、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

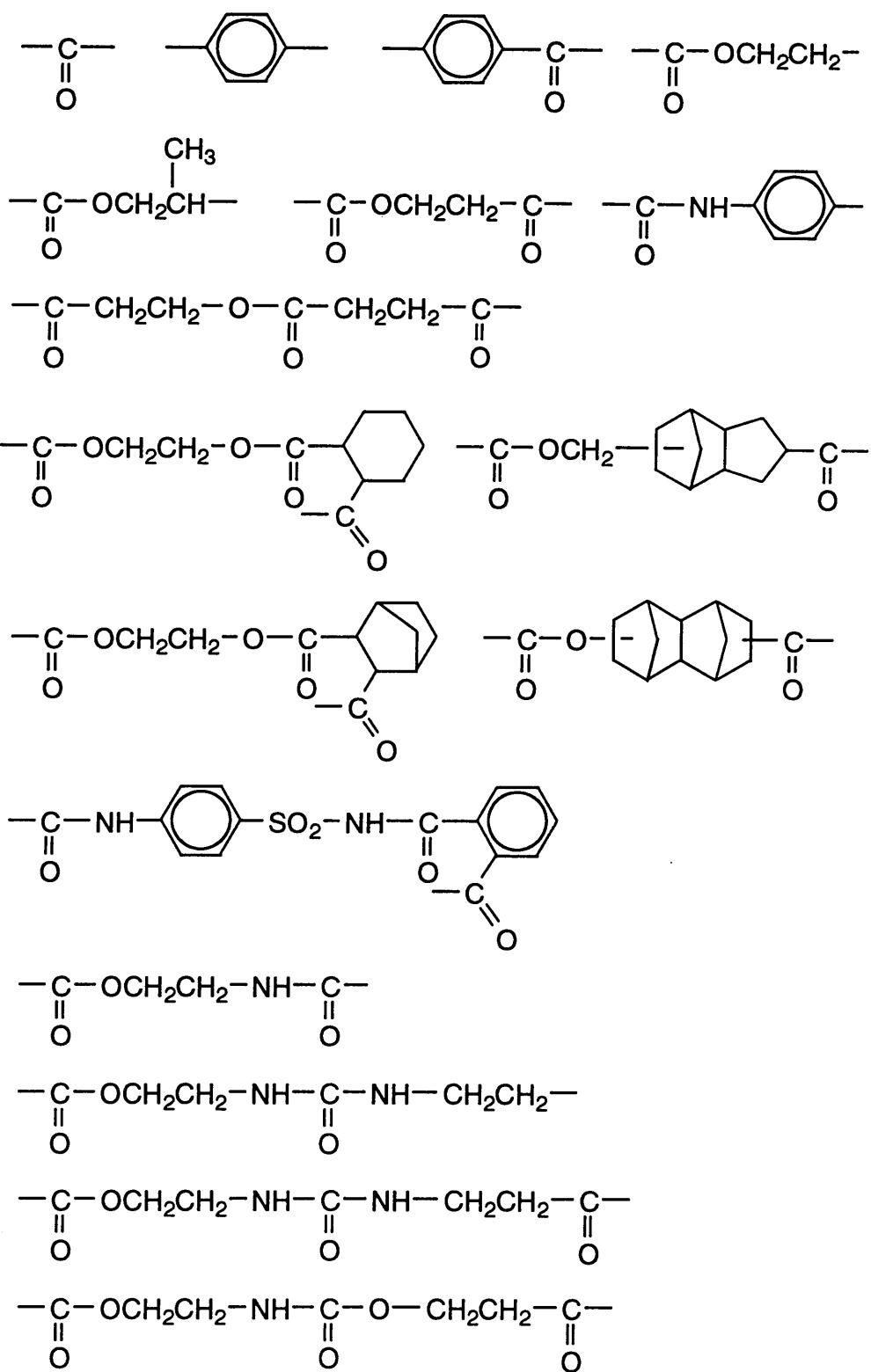
- [ C ( R<sub>a</sub> )( R<sub>b</sub> ) ]<sub>r</sub> -

式中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub> は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。r は 1 ~ 10 の整数を表す。 20

連結基 X の具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0020】

【化7】



## 【 0 0 2 1 】

上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙

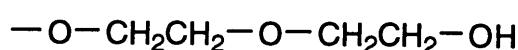
げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

## 【0022】

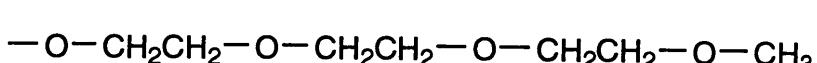
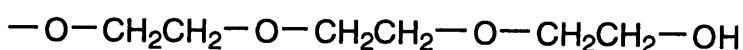
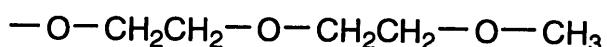
以下、一般式(III-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【0023】

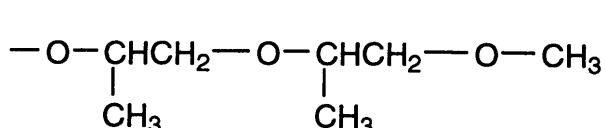
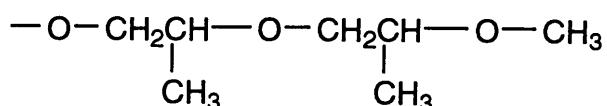
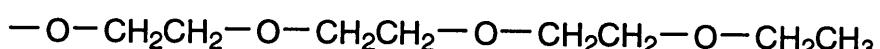
## 【化8】



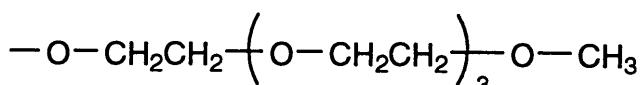
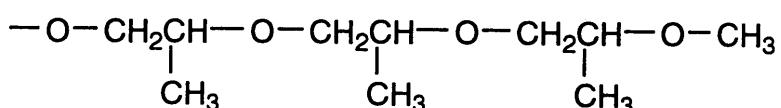
10



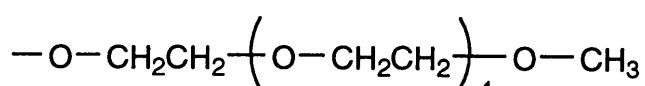
20



30



40



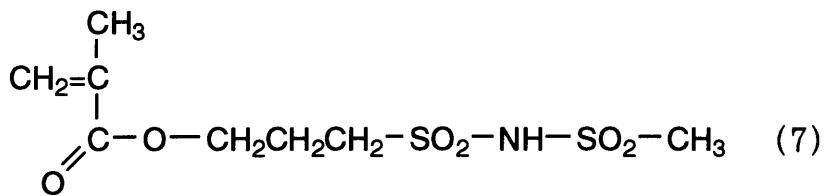
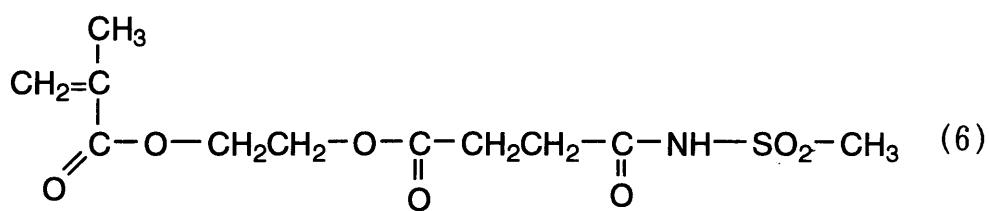
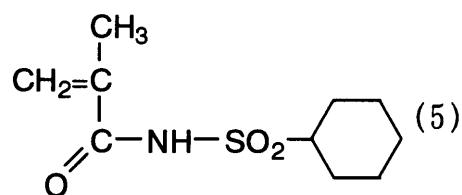
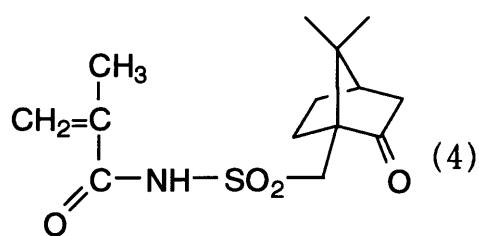
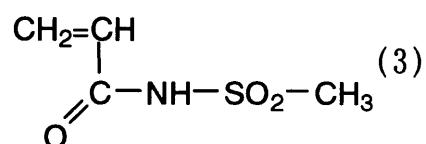
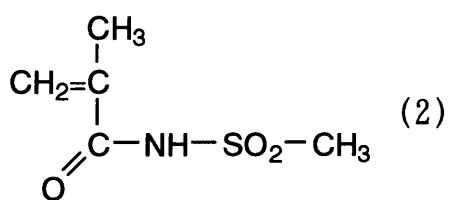
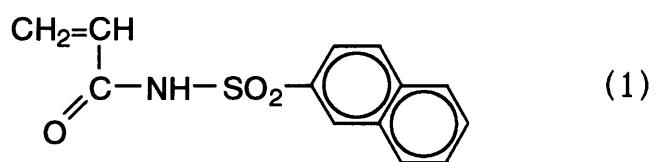
## 【0024】

以下、一般式(III-c)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【0025】

50

【化9】



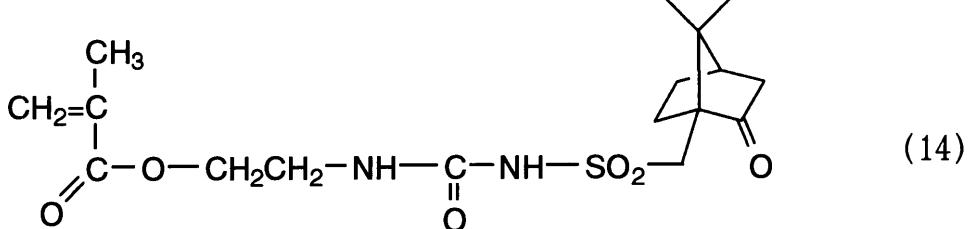
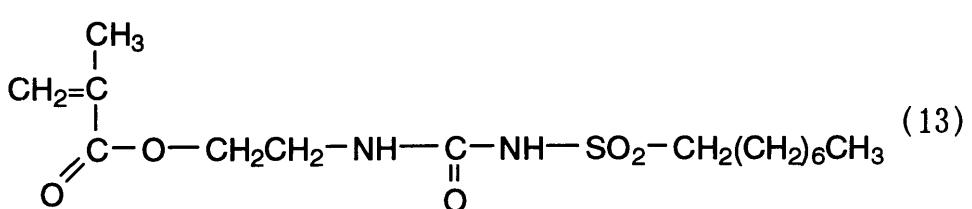
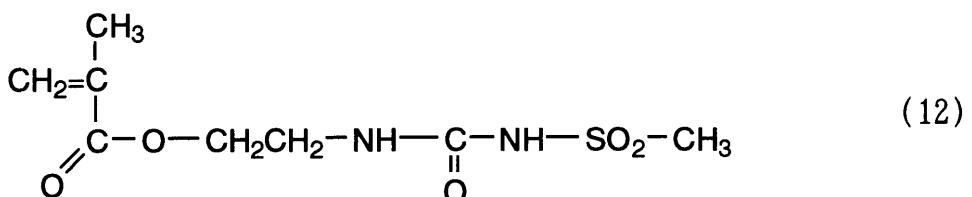
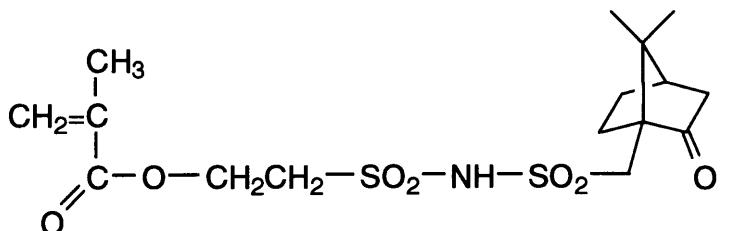
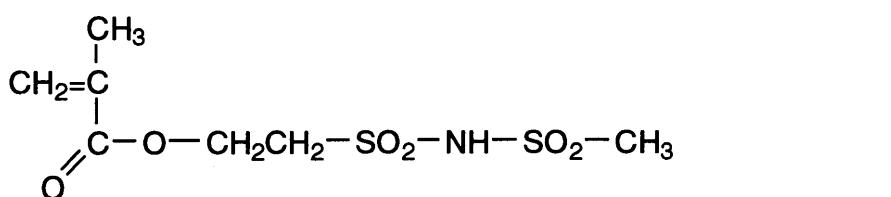
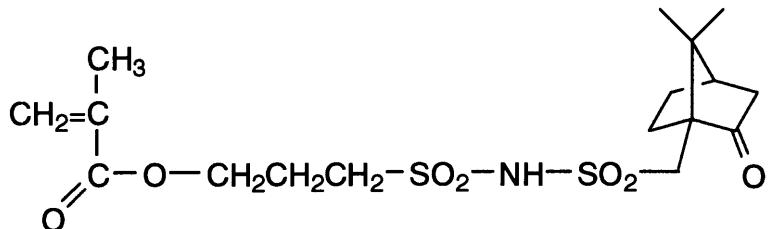
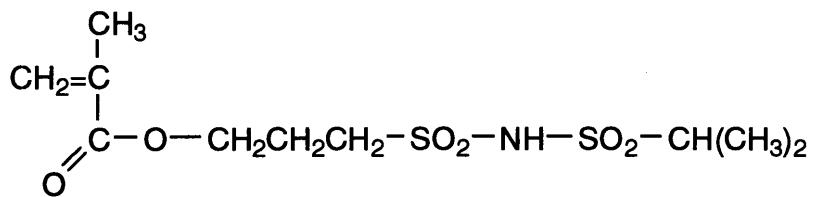
10

20

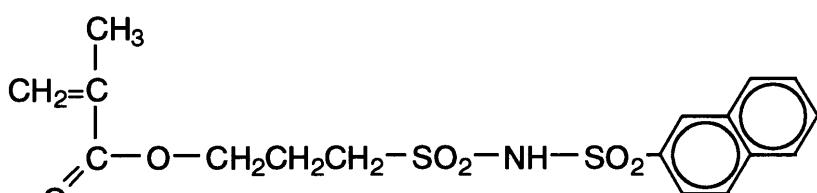
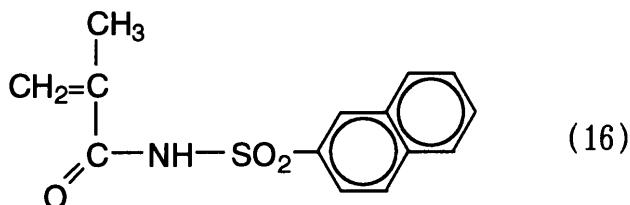
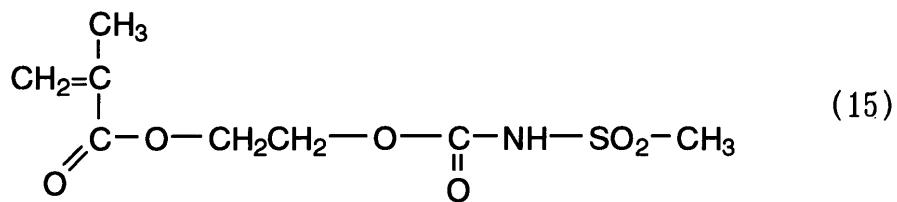
30

【0 0 2 6】

【化10】



【 0 0 2 7 】  
【 化 1 1 】



10

20

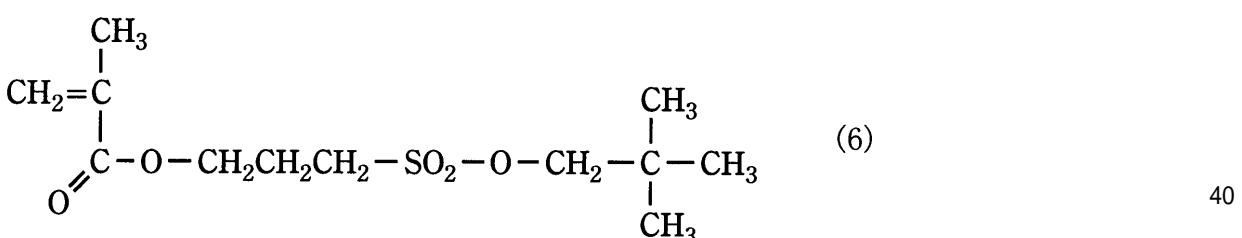
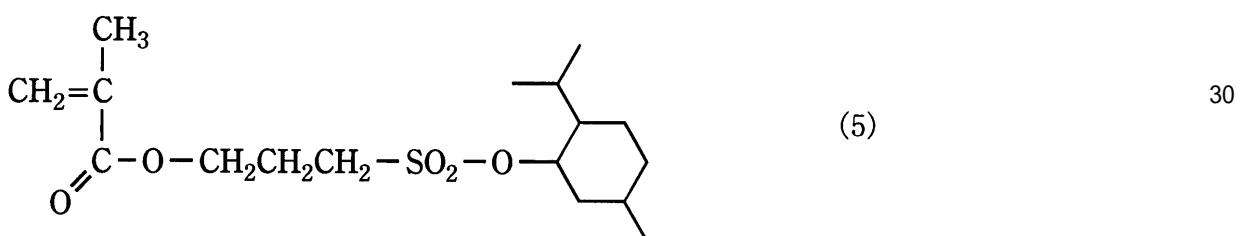
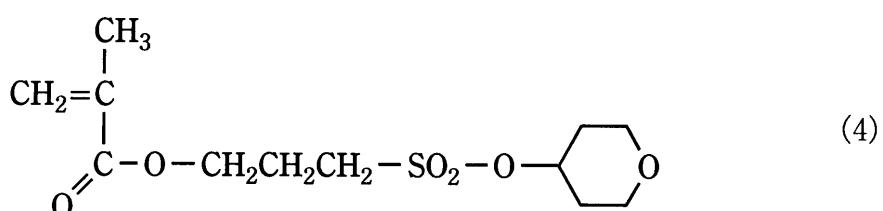
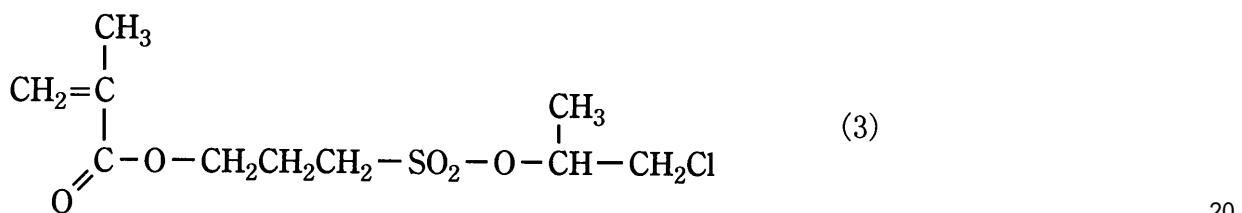
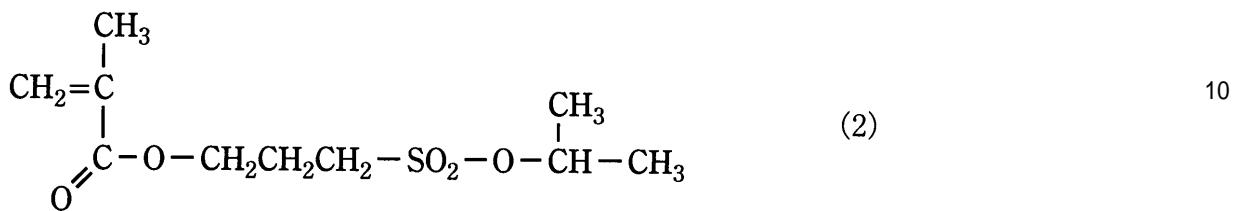
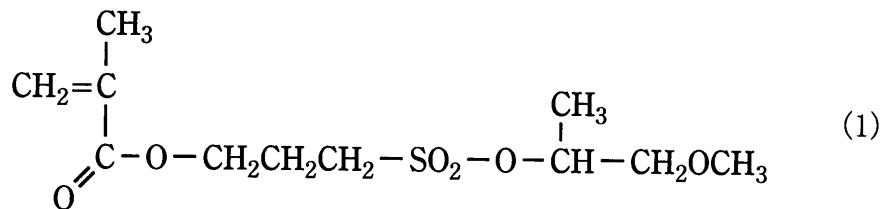
(17)

## 【 0 0 2 8 】

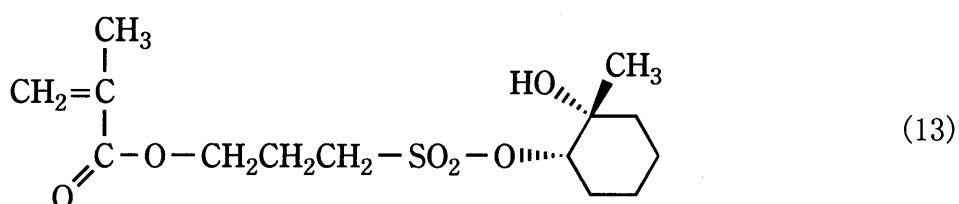
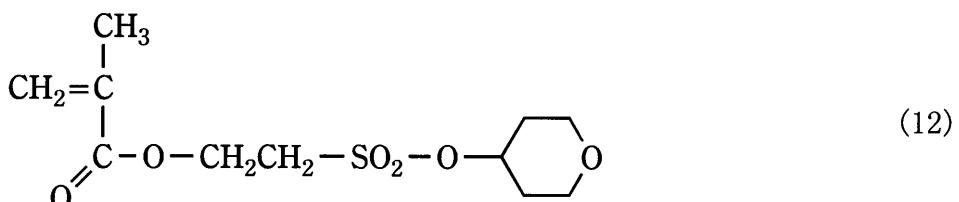
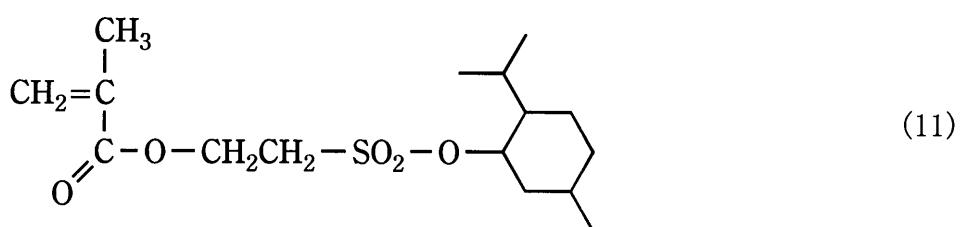
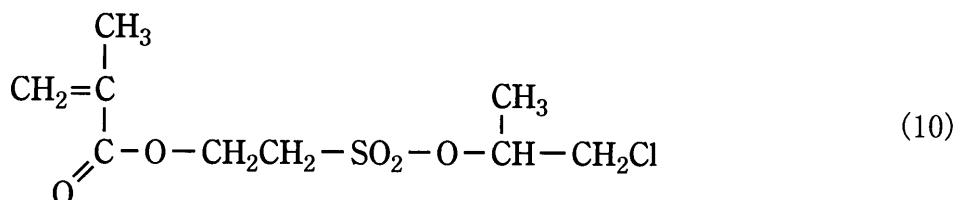
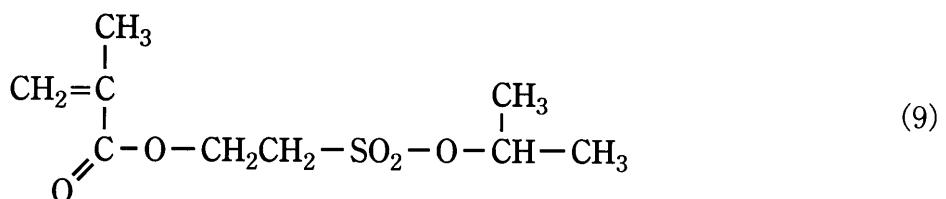
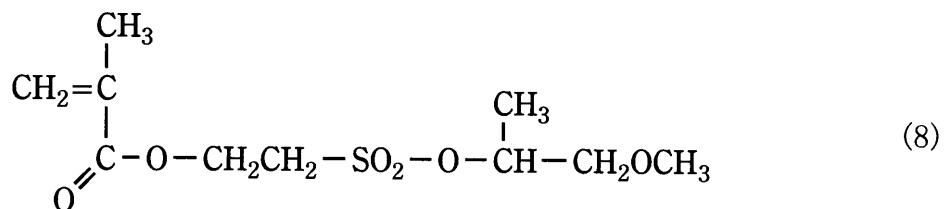
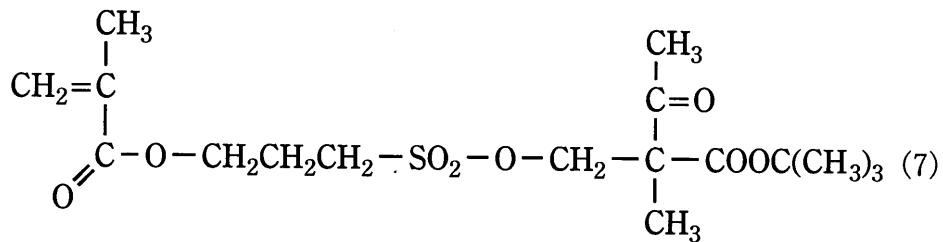
以下、一般式(III-d)で示される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 9 】

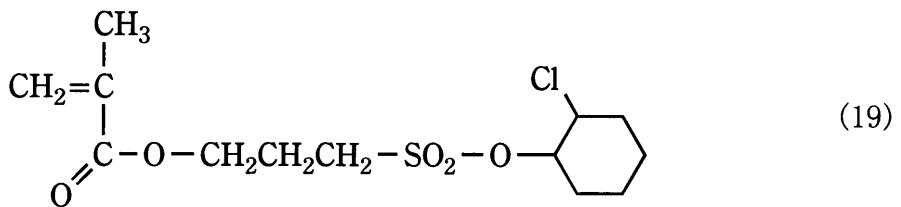
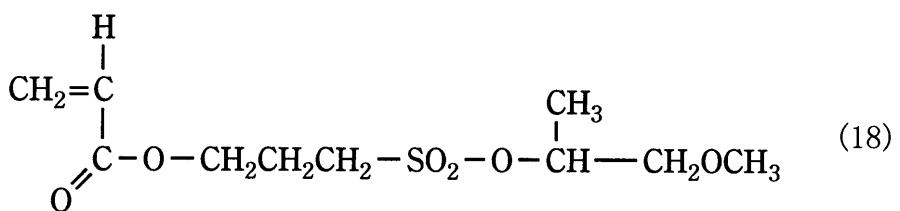
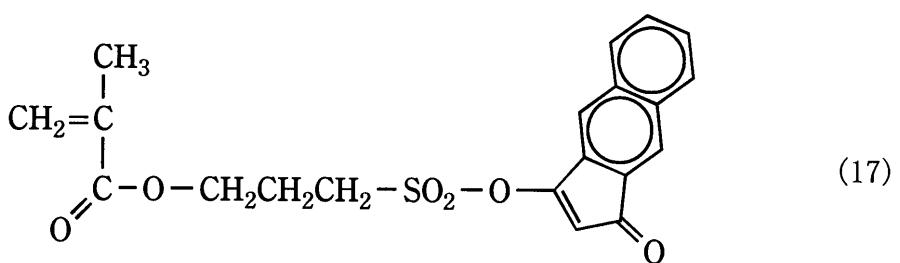
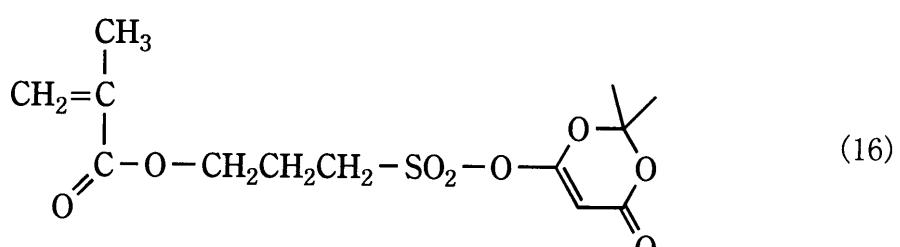
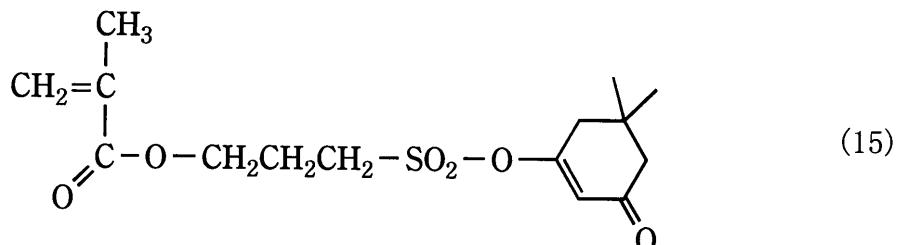
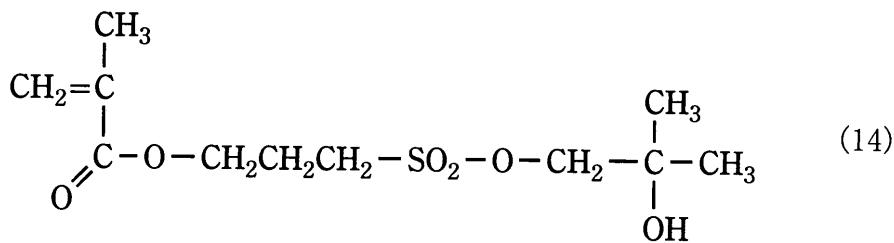
## 【 化 1 2 】



【 0 0 3 0 】  
【 化 1 3 】



【 0 0 3 1 】  
【 化 1 4 】



【 0 0 3 2 】

一般式(III-b)において、 $R_5 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。 $R$ としては、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。 $m$ は、1～6が好ましい。

一般式(III-c)において、 $R_{13}$ としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 $R_{14}$ としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシリル基、樟脑残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 $Z$ は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく

、より好ましくは単結合、エステル結合である。

一般式(III-d)において、R<sub>15</sub>としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましい。R<sub>16</sub>としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1～8個のアルキル基、シクロヘキシリル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシリル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟腦残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1～4個のアルコキシ基等が好ましい。

#### 【0033】

本発明においては一般式(III-a)～一般式(III-d)の中でも、一般式(III-b)、一般式(III-d)で示される繰り返し単位が好ましい。 10

#### 【0034】

本発明において、酸分解性樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な单量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

#### 【0035】

このような繰り返し単位としては、以下のような单量体に相当する繰り返し単位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。

これにより、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。 20

このような共重合单量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

#### 【0036】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシリル、アクリル酸エチルヘキシリル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)； 30

#### 【0037】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシリルメタクリレート、シクロヘキシリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)； 40

#### 【0038】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシリル基、ヒドロキシエチル基な

10

20

30

40

50

どがある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

## 【0039】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど;

10

## 【0040】

アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

## 【0041】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど);

20

## 【0042】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブロキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレートなど;

## 【0043】

30

イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；スマーリ酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルスマーリ酸など)又はモノアルキルエステル類；

クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

その他にも、上記種々の繰り返し単位と共に重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

## 【0044】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

40

## 【0045】

酸分解性樹脂中的一般式(I)で示される繰り返し単位の含有量は、全单量体繰り返し単位中30~80モル%が好ましく、より好ましくは32~75モル%、更に好ましくは35~70モル%である。

また、酸分解性樹脂中、一般式(II)で示される繰り返し単位の含有量は、全单量体繰り返し単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは32~68モル%、更に好ましくは35~65モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式(III-a)~(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、全单量体繰り返し単位中0.1~20モル%が好ましく、より好ましくは0.5~18モル%、

50

更に好ましくは1～16モル%である。

**【0046】**

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、必須繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

**【0047】**

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、より更に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

**【0048】**

本発明のポジ型レジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の添加量は、全固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

**【0049】**

(2)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i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、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およ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。

**【0050】**

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-二トロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

**【0051】**

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

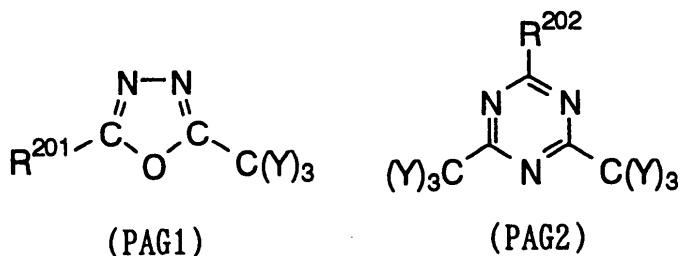
**【0052】**

上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

**【0053】**

**【化15】**



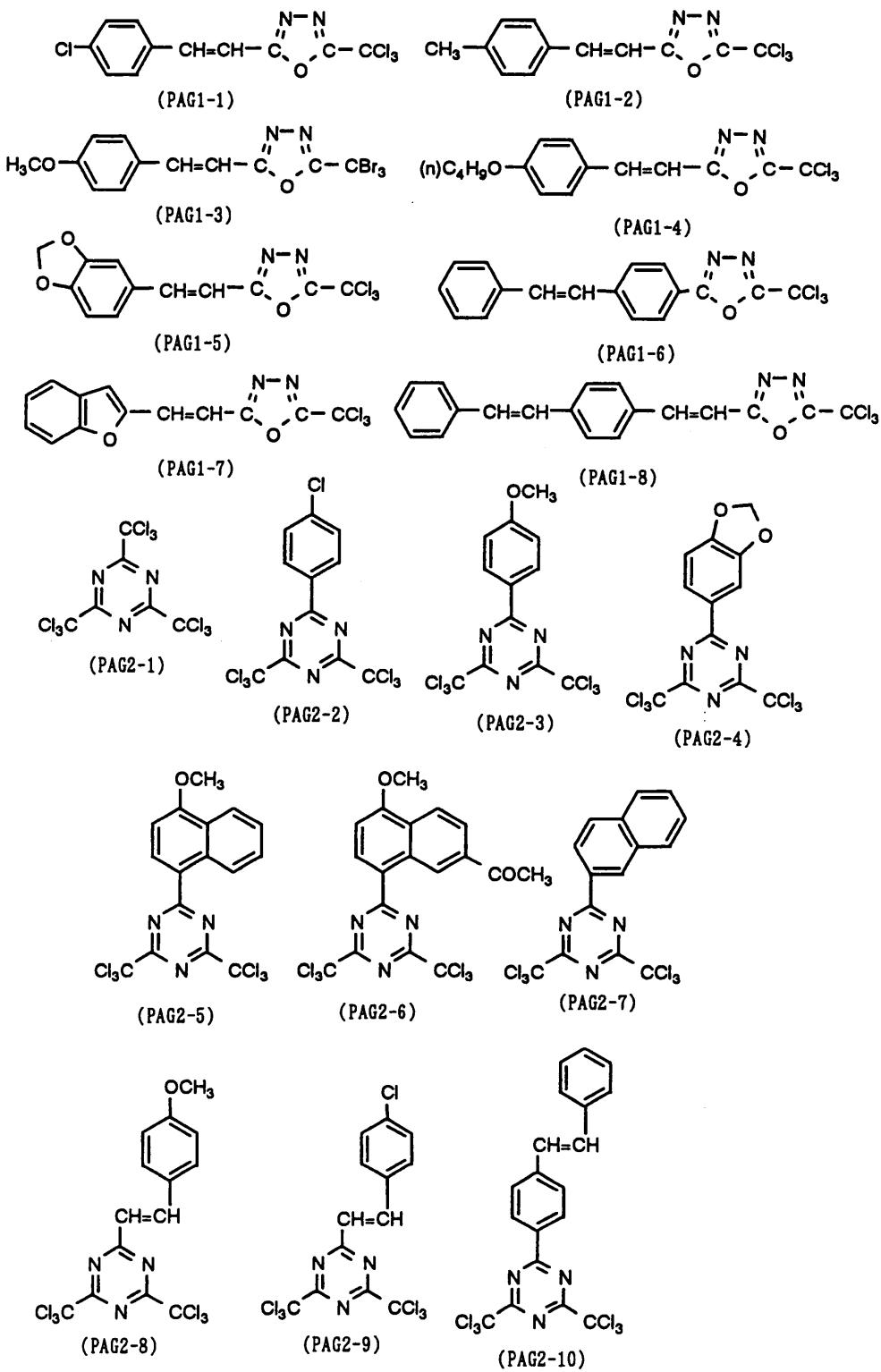
## 【0054】

式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。  
10

具体的には以下の化合物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。

## 【0055】

## 【化16】

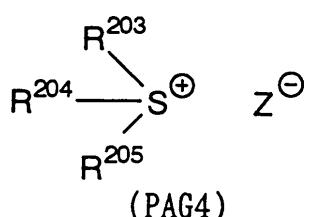
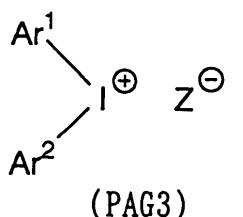


【0056】

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0057】

【化17】



## 【0058】

ここで式  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^2$  10  
 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

## 【0059】

$\text{Z}^\ominus$  は対アニオンを示し、例えば  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$  等のパーフルオロアルカ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、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸 アニオン、スルホン酸基含有染料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。

## 【0060】

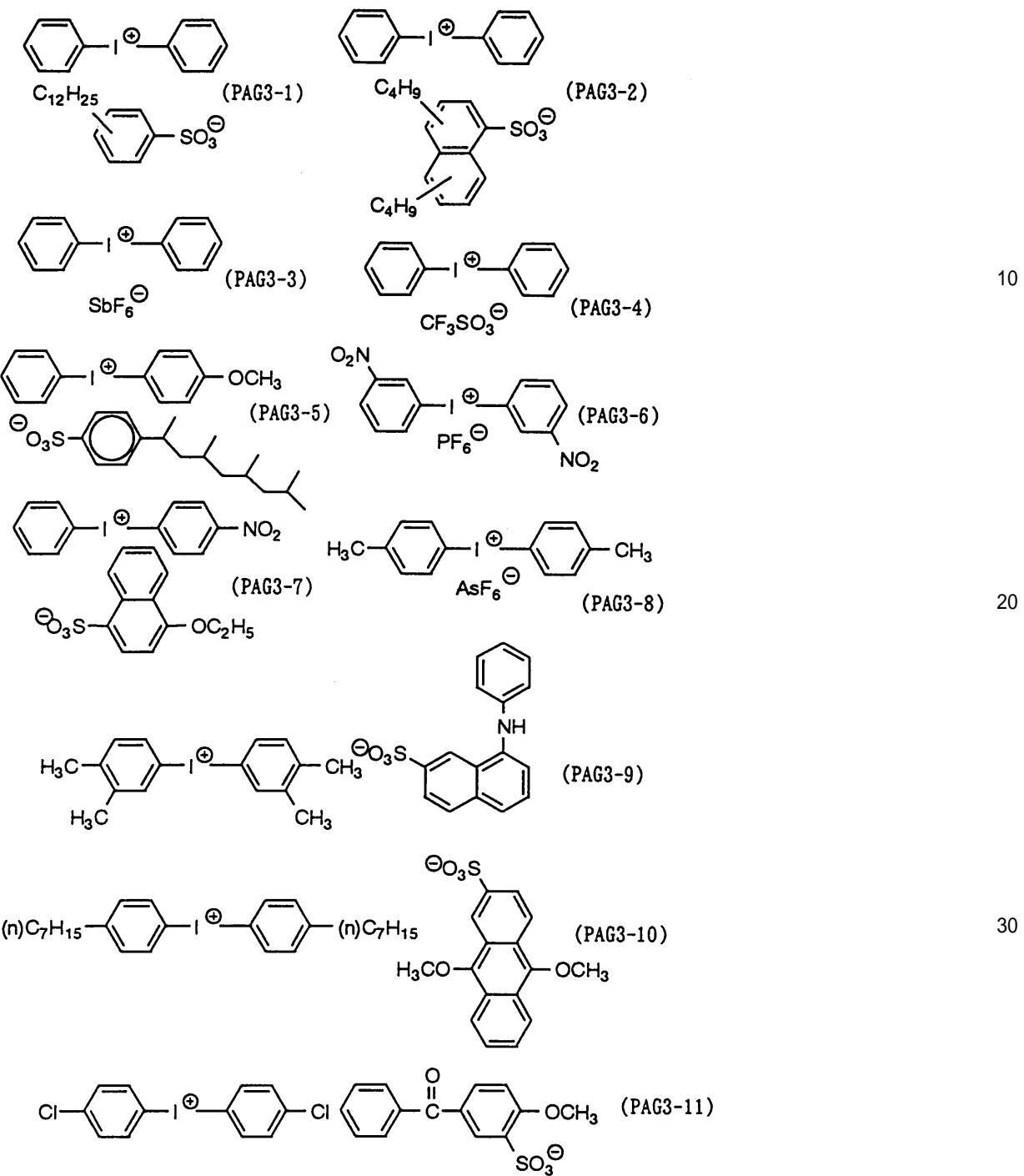
また  $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  のうちの 2 つおよび  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。 20

## 【0061】

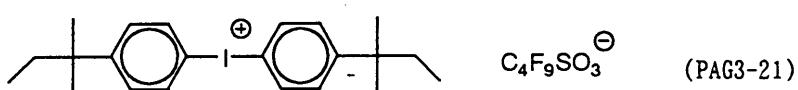
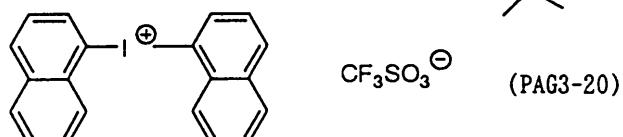
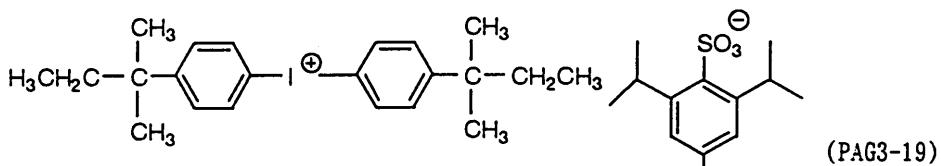
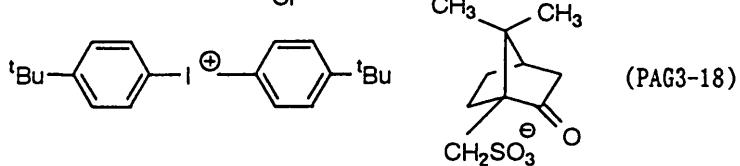
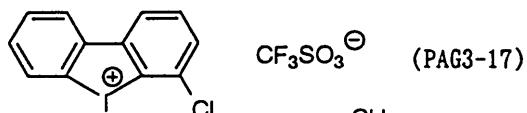
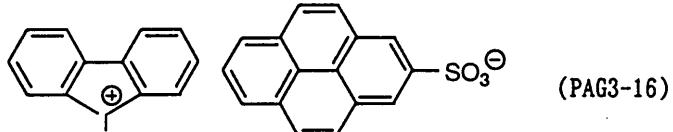
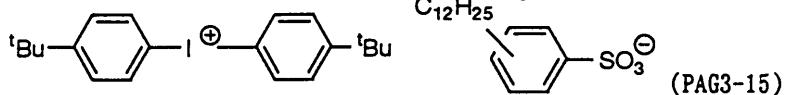
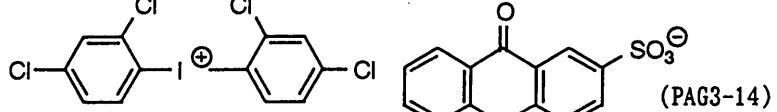
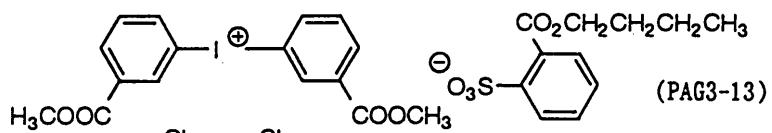
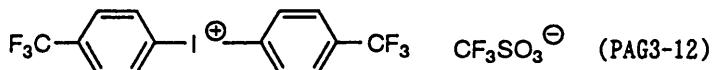
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0062】

## 【化18】



【 0 0 6 3 】  
【 化 1 9 】



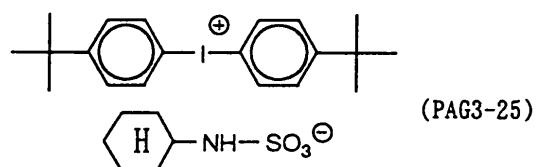
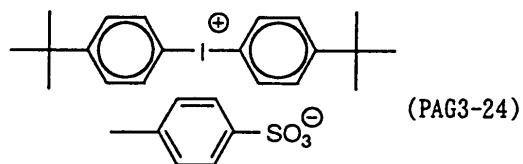
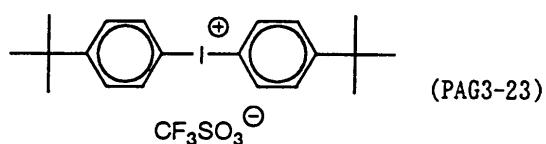
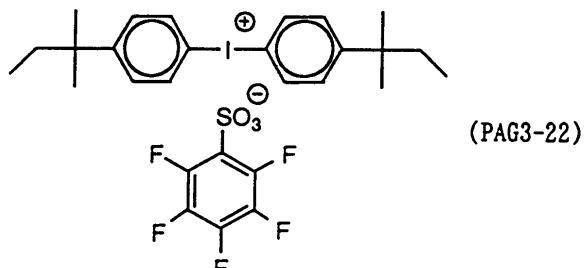
【 0 0 6 4 】  
【 化 2 0 】

10

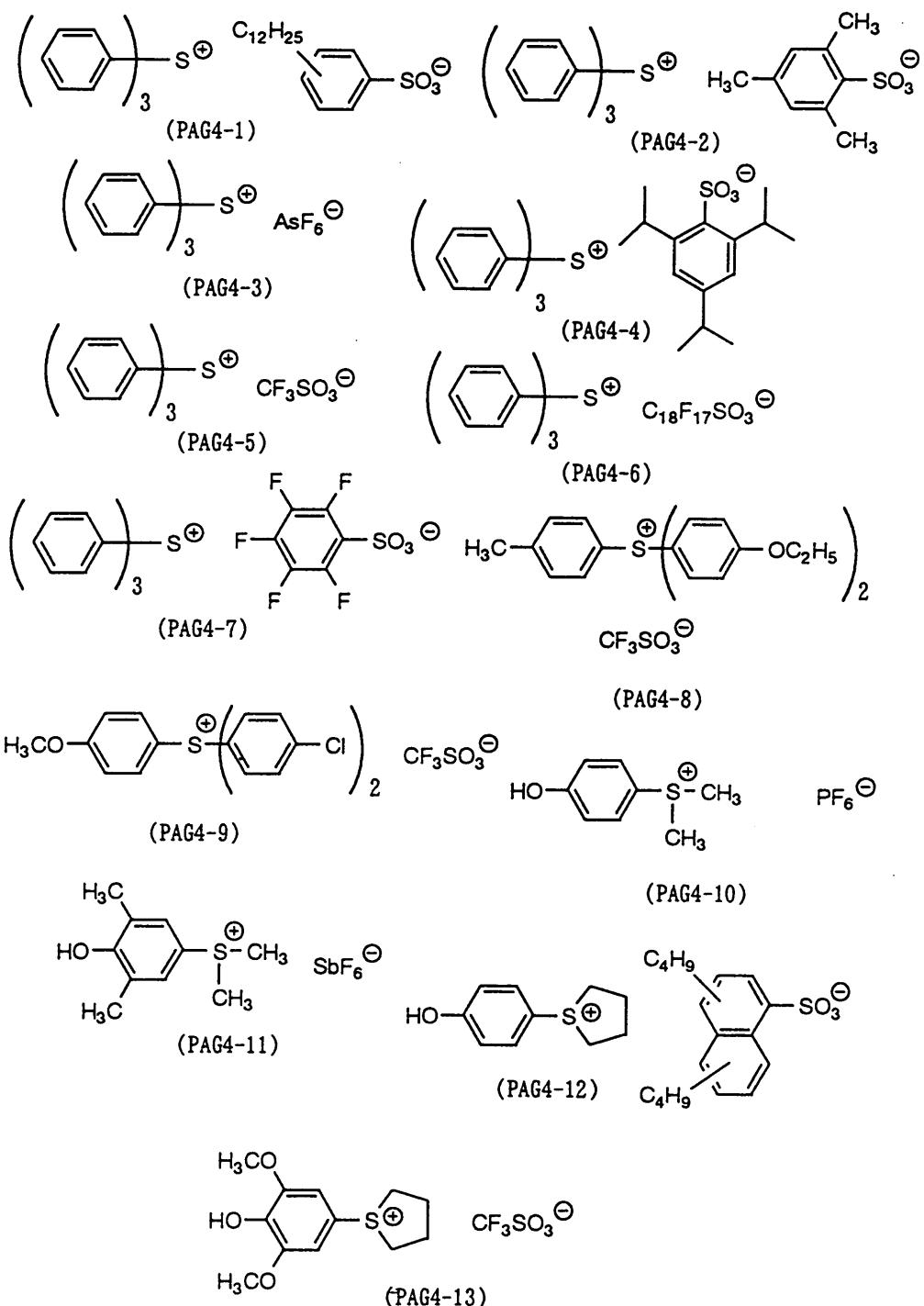
20

30

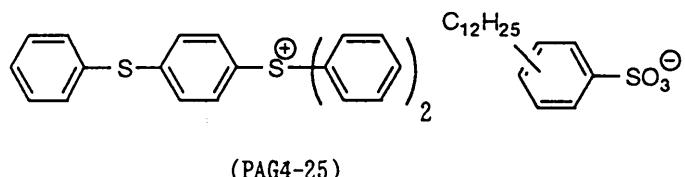
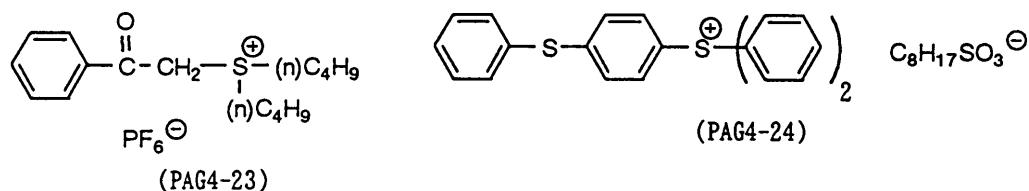
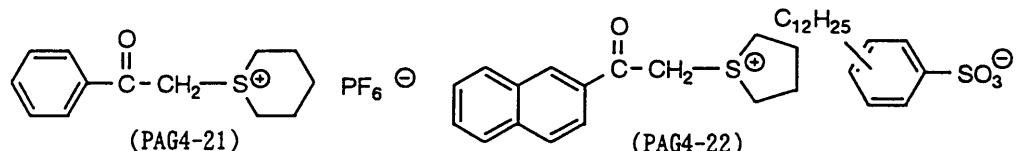
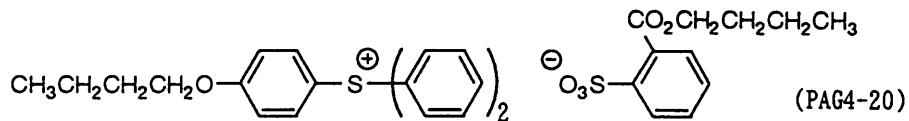
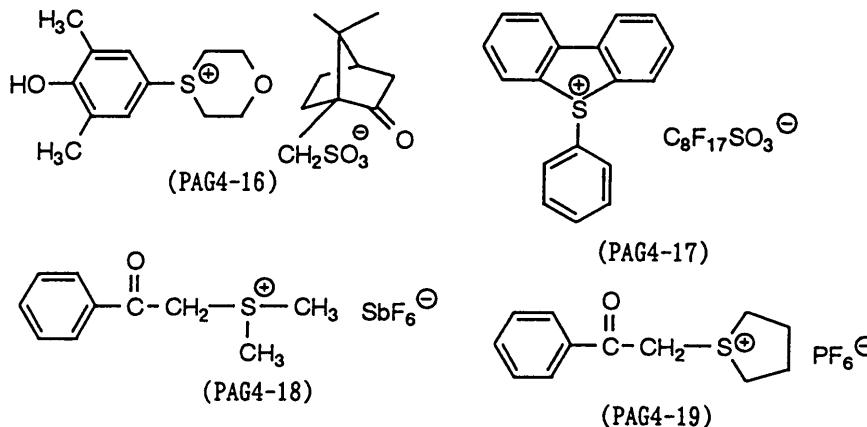
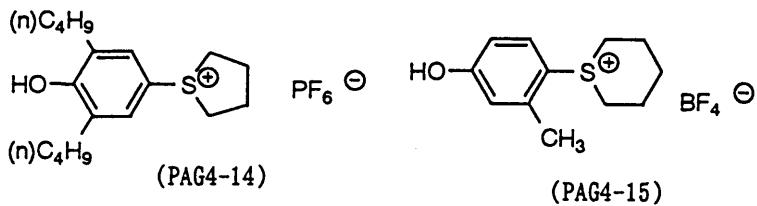
40



【 0 0 6 5 】  
【 化 2 1 】



【 0 0 6 6 】  
【 化 2 2 】



【 0 0 6 7 】

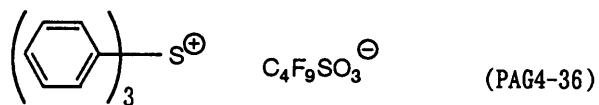
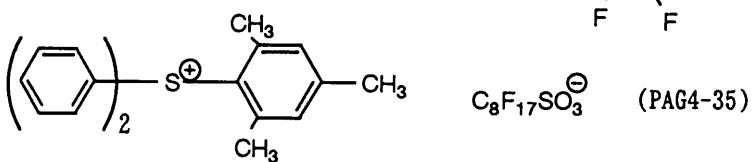
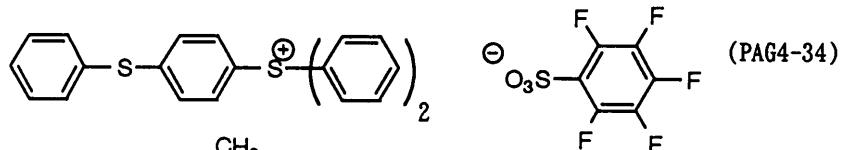
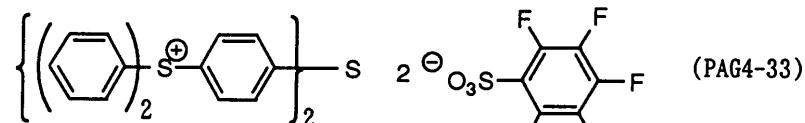
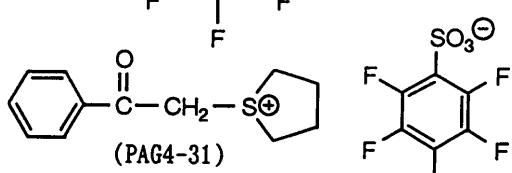
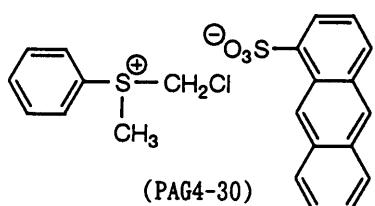
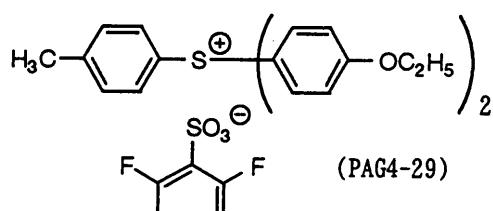
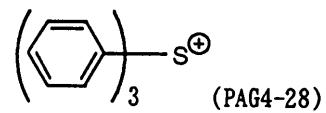
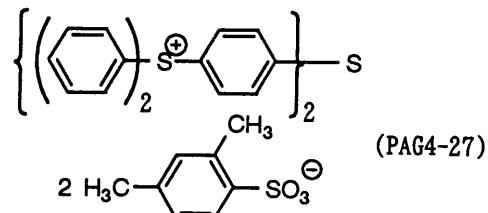
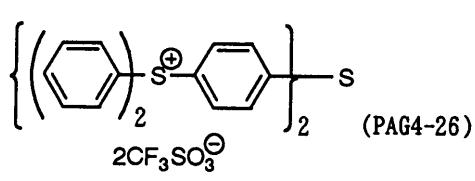
【 化 2 3 】

10

20

30

40



【 0 0 6 8 】  
【 化 2 4 】

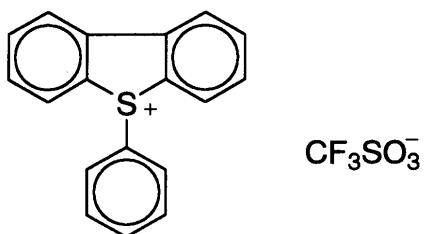
10

20

30

40

PAG4-37



【0069】

10

一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W. Knapczyk et al., J.Am.Chem.Soc., 91, 145(1969)、A.L.Maycock et al., J.Org.Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J.Amer.Chem.Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al., J.Polymer.Chem.Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

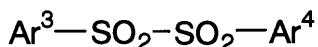
【0070】

(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体または一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

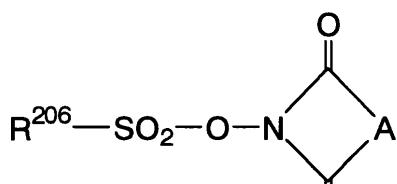
【0071】

20

【化25】



(PAG5)



(PAG6)

【0072】

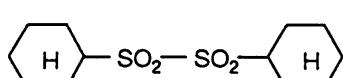
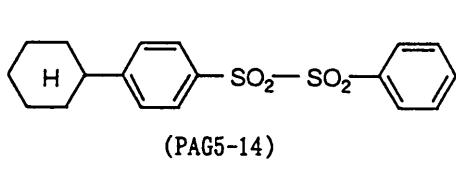
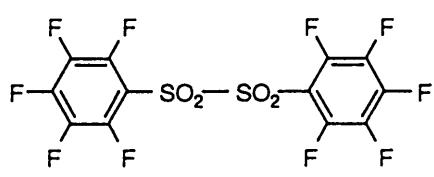
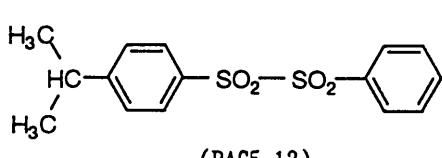
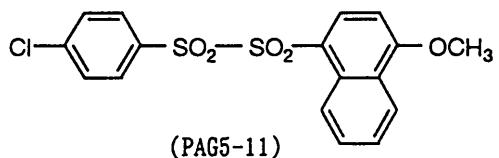
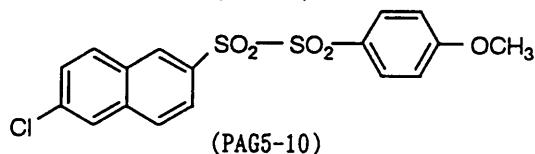
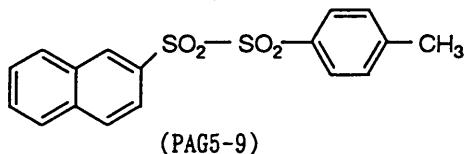
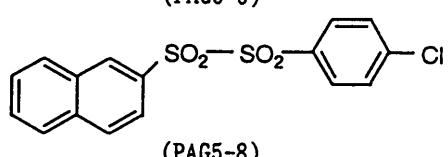
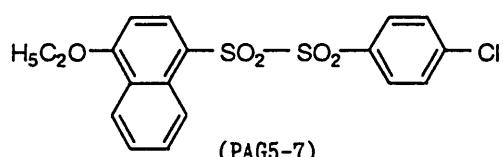
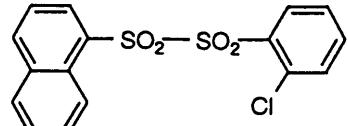
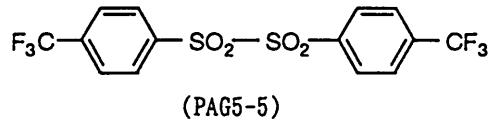
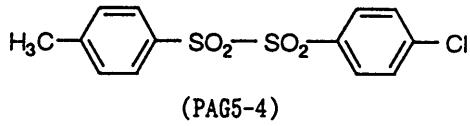
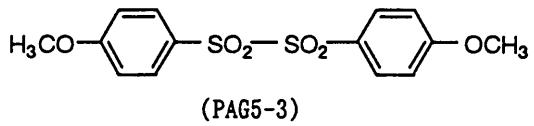
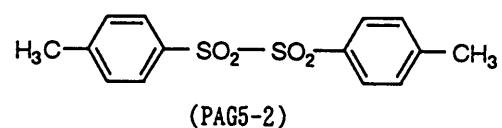
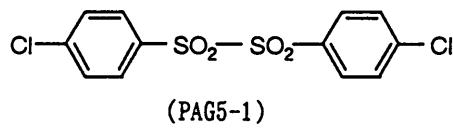
30

式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

【化26】



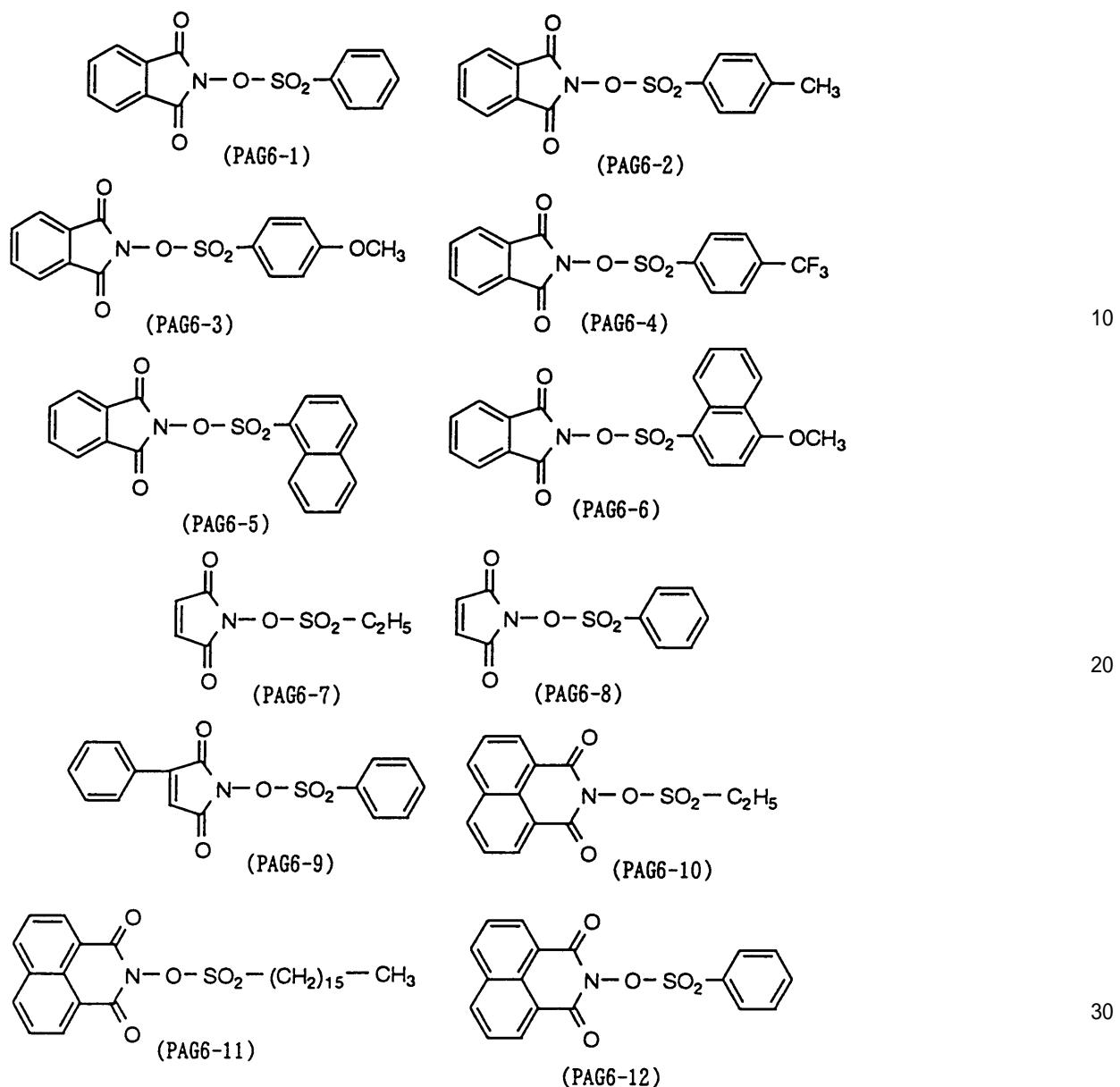
【 0 0 7 4 】

【 化 2 7 】

10

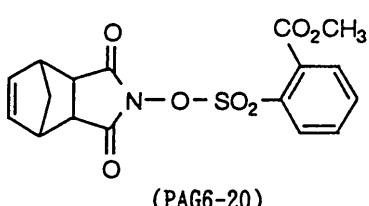
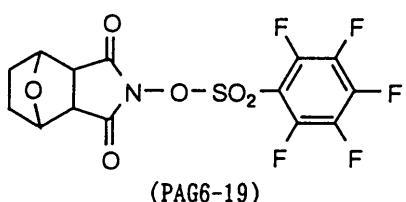
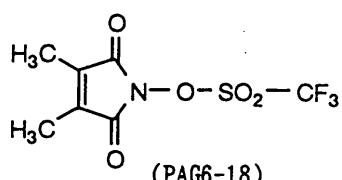
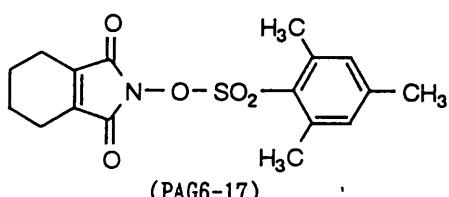
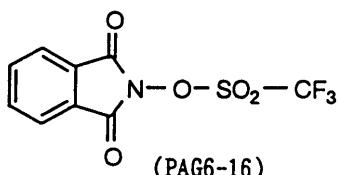
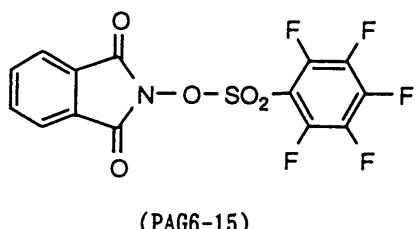
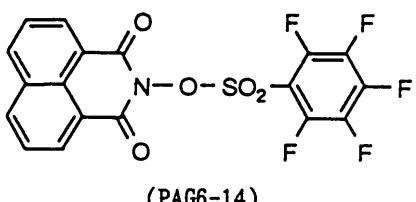
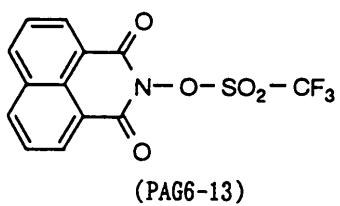
20

30



【 0 0 7 5 】

【 化 2 8 】



【0076】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

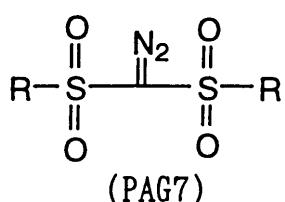
【0077】

【化29】

10

20

30



40

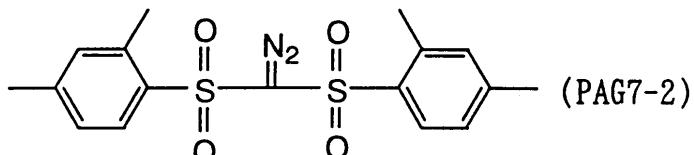
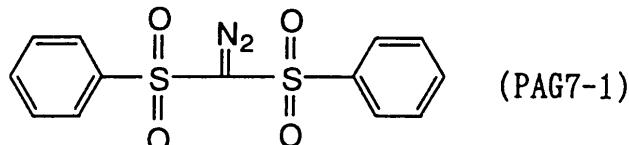
【0078】

ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

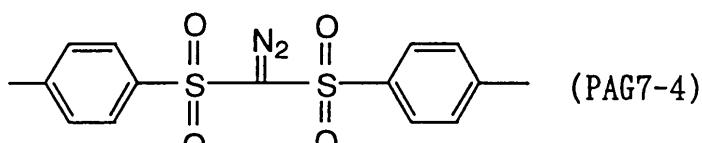
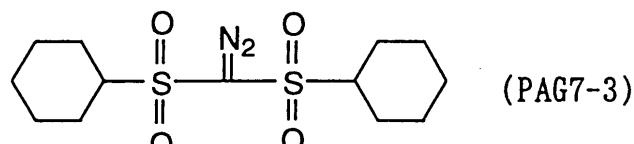
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

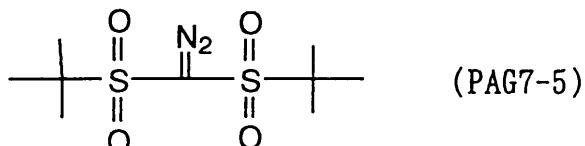
【化30】



10



20

**【 0 0 8 0 】**

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固体分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

30

**【 0 0 8 1 】**

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

**【 0 0 8 2 】**

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。

40

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型感光性組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良され、コントラクトホールの解像性がより優れるようになる。

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

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）

50

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。

#### 【0083】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げができる。

これらの他の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、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

#### 【0084】

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

#### 【0085】

#### 【化31】



30

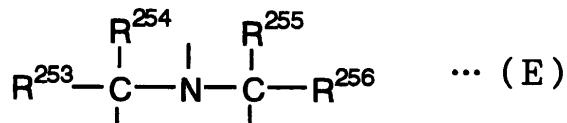
#### 【0086】

ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>およびR<sup>252</sup>は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>251</sup>とR<sup>252</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0087】

#### 【化32】

40



【0088】

(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>およびR<sup>256</sup>は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシリモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報〔0005〕に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、C H M E T U等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペントメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、C H M E T U、ビス(1,2,2,6,6-ペントメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。 10

#### 【0089】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.01~1.0重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、1.0重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

#### 【0090】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペニタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。 20

#### 【0091】

上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。 30

#### 【0092】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

#### 【0093】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、C V D装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。 40 50

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製の D U V 3 0 シリーズや、D U V - 4 0 シリーズ、シブレー社製の A C - 2 、 A C - 3 等を使用することもできる。

#### 【 0 0 9 4 】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーラー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、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。ここで露光光としては、好ましくは 1 5 0 n m ~ 2 5 0 n m の波長の光である。具体的には、 K r F エキシマレーザー（ 2 4 8 n m ）、 A r F エキシマレーザー（ 1 9 3 n m ）、 F<sub>2</sub> エキシマレーザー（ 1 5 7 n m ）、 X 線、電子ビーム等が挙げられる。

10

#### 【 0 0 9 5 】

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、メタケイ酸ナトリウム、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 - プ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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ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、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

20

#### 【 0 0 9 6 】

#### 【 実施例 】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 樹脂の合成

##### 合成例（ 1 ）樹脂 1 - 1 の合成

2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、メタクリル酸を 4 0 / 5 4 / 6 の割合で仕込み N , N - ジメチルアセトアミド / テトラヒドロフラン = 5 / 5 に溶解し、固形分濃度 2 0 % の溶液 1 0 0 m L を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 6 5 を 2 m o l % 加え、これを窒素雰囲気下、2 時間かけて 6 0 ℃ に加熱した N , N - ジメチルアセトアミド 1 0 m L に滴下した。滴下終了後、反応液を 3 時間加熱、再度 V - 6 5 を 1 m o l % 添加し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 3 L に晶析、析出した白色粉体を回収した。

30

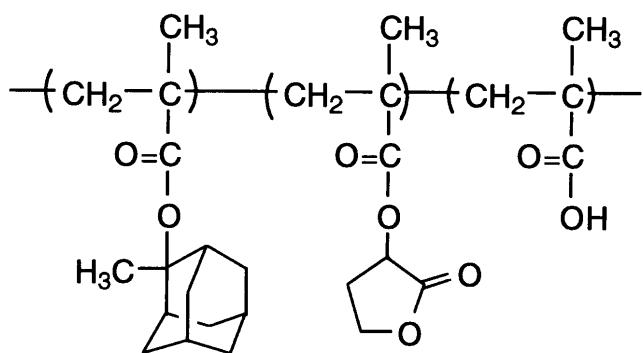
C<sup>13</sup> N M R から求めたポリマー組成比は 3 9 / 5 3 / 8 であった。また、 G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 1 0 4 0 0 であった。

下記構造で示される樹脂 1 ~ 1 4 において、上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、重量平均分子量の樹脂 1 - 2 から樹脂 1 4 - 2 を合成した。尚、繰り返し単位 1 、 2 、 3 は構造式の左からの順番を表す。

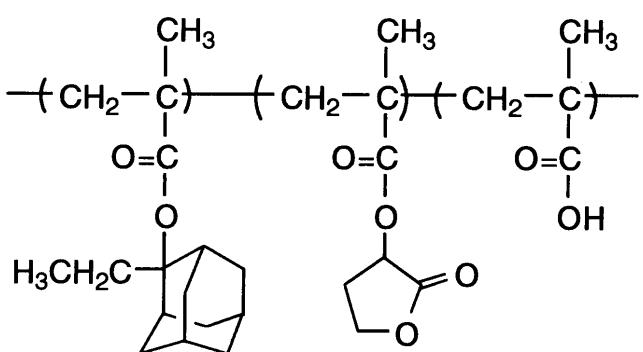
#### 【 0 0 9 7 】

#### 【 化 3 3 】

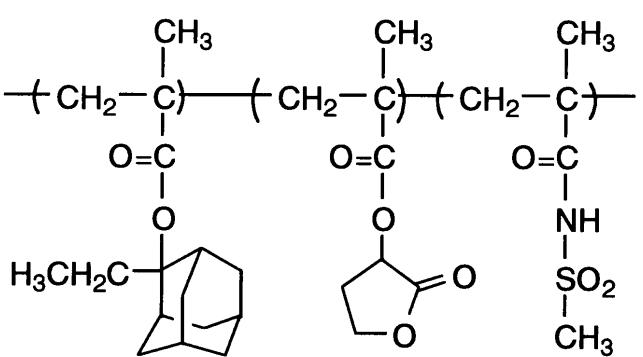
40



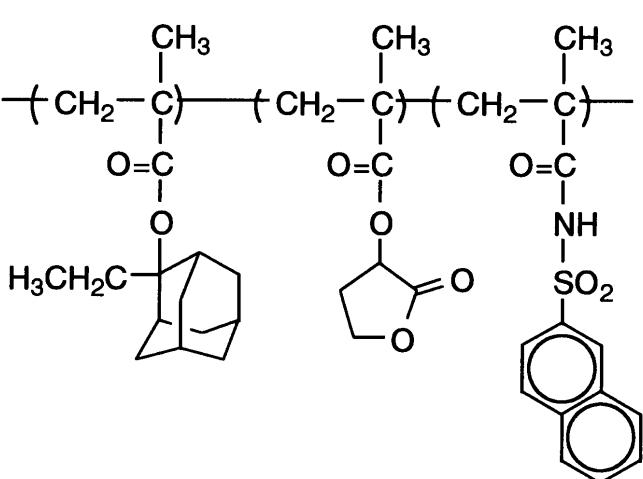
1



2

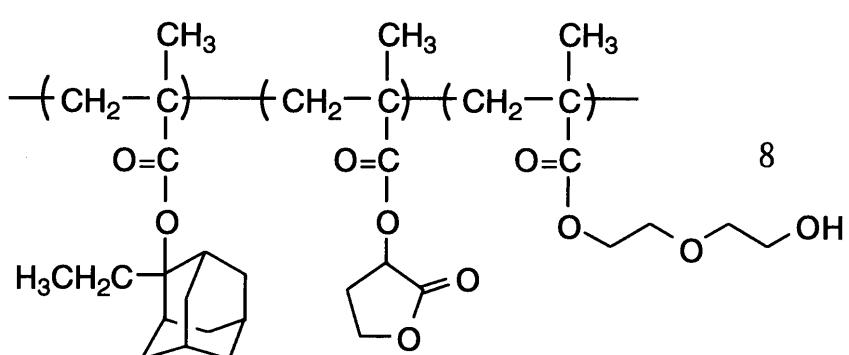
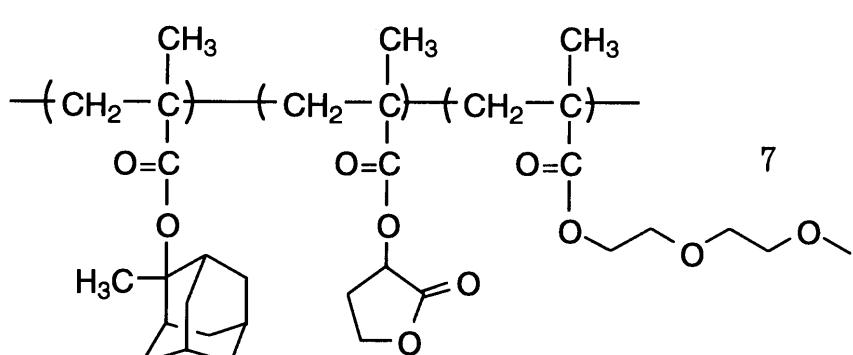
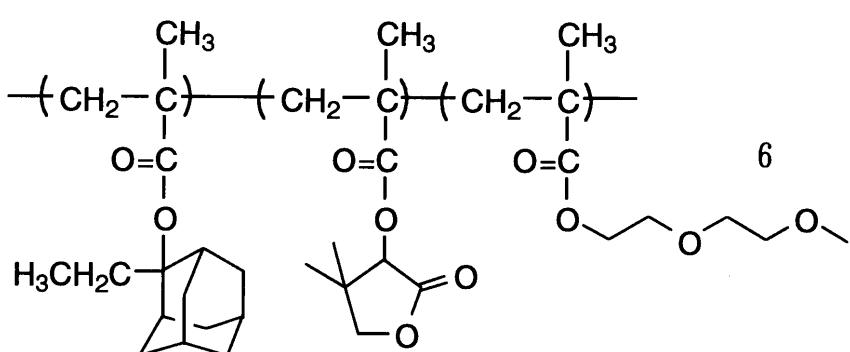
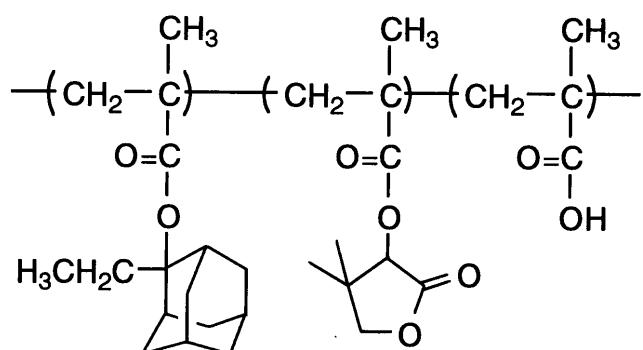


3

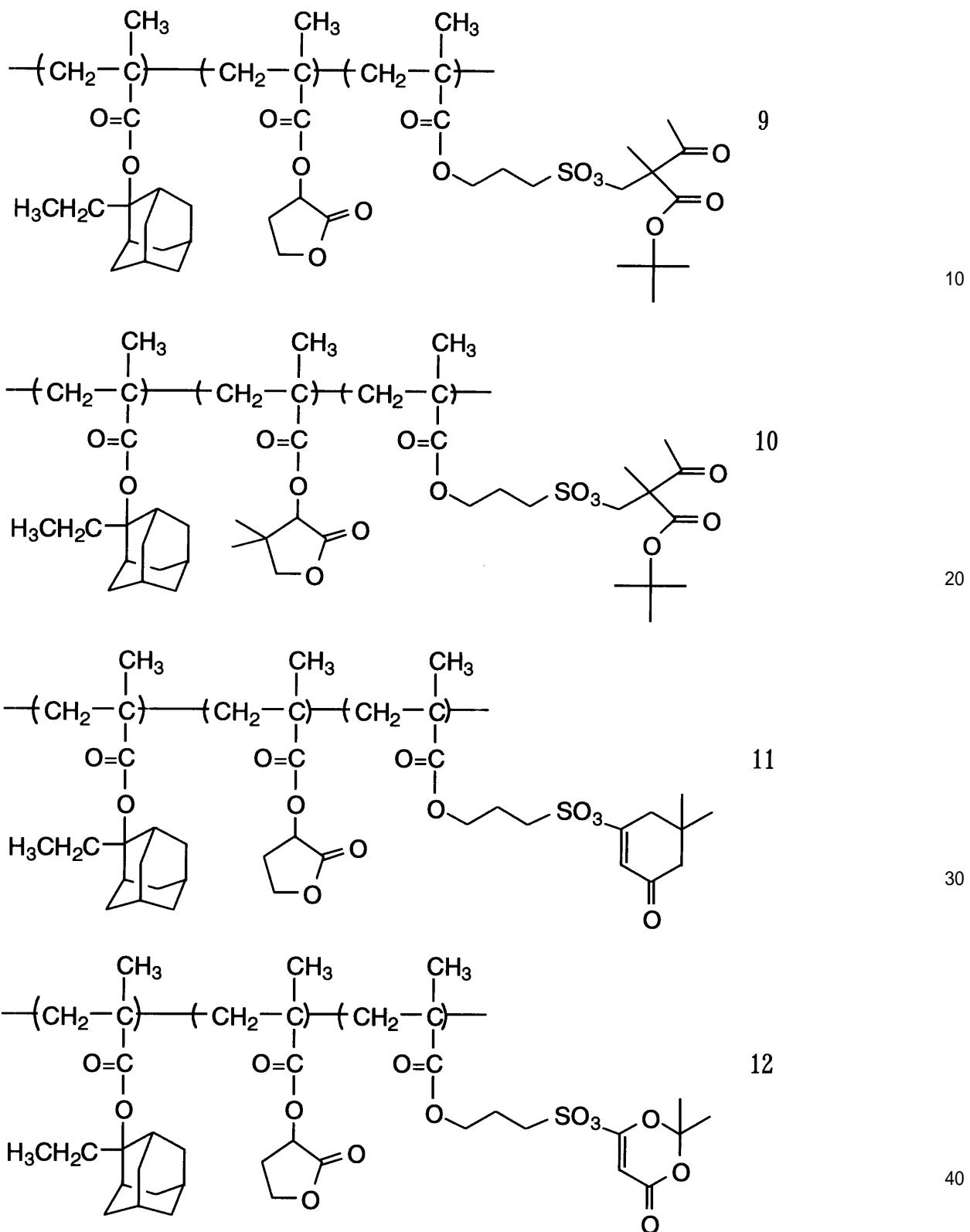


4

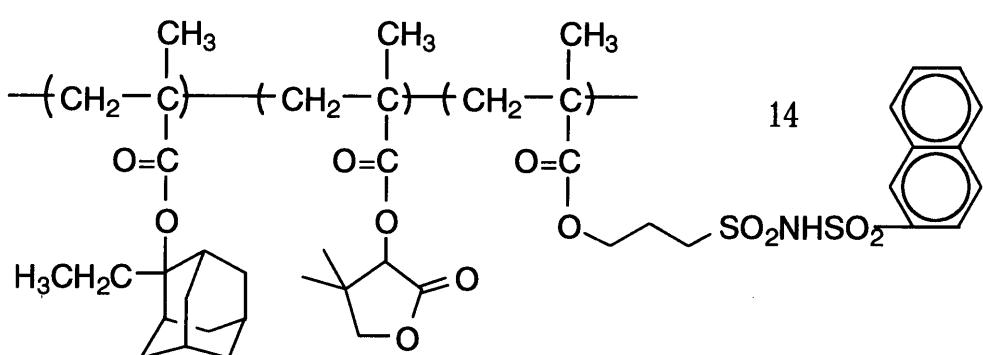
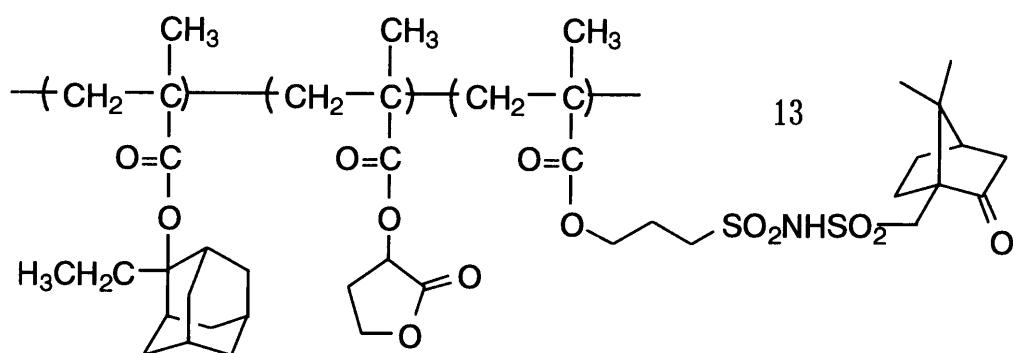
【 0 0 9 8 】  
【 化 3 4 】



【 0 0 9 9 】  
【 化 3 5 】



【0 1 0 0】  
【化 3 6】



【0 1 0 1】

【表1】

樹脂	繰り返し単位1 (mol%)	繰り返し単位2 (mol%)	繰り返し単位3 (mol%)	分子量
1-2	40	48	12	10600
1-3	40	44	16	10100
2-1	43	49	8	9500
2-2	41	45	14	9200
3-1	41	51	8	10400
3-2	42	47	11	9600
4-1	40	55	5	11300
4-2	39	53	8	9300
5-1	40	54	6	9700
5-2	41	49	10	9200
5-3	39	46	15	8600
6-1	43	55	2	13400
6-2	43	53	4	13100
7-1	40	58	2	12900
7-2	40	56	4	12300
8-1	44	53	3	11800
8-2	42	54	4	12000
9-1	46	51	3	11000
9-2	49	47	4	11300
9-3	48	47	5	11800
10-1	44	54	2	12200
10-2	45	52	3	11800
11-1	48	49	3	13100
11-2	49	46	5	13400
12-1	50	48	2	11900
12-2	49	47	4	11800
13-1	47	51	2	12100
13-2	48	48	4	12900
14-1	49	48	3	11200
14-2	47	49	4	11400

## 【0102】

〔実施例1～60及び比較例1～4〕

〔感光性組成物の調製と評価〕

上記合成例で合成した表2、3に示す樹脂をそれぞれ1.4gと、光酸発生剤0.2g、有機塩基性化合物（アミン）10mg、必要により界面活性剤（0.15g）を配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1～60のポジ型レジスト組成物を調製した。

10

20

30

40

50

また、比較例 1 ~ 4 として、各々下記樹脂 R 1 あるいは下記樹脂 R 2 と光酸発生剤を用いる以外は、上記実施例 1 ~ 6 0 と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

#### 【0103】

(樹脂 R 1 )

特開平 9 - 73173 号公報に記載の実施例 5 0 に用いられている樹脂を樹脂 R 1 として用いた。

(樹脂 R 2 )

特開平 10 - 274852 号公報に記載の合成例 1 0 で合成された樹脂を樹脂 R 2 として用いた。

#### 【0104】

10

下記表 2 、表 3 において、PAG - 1 はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、PAG - 2 は、上記 (PAG 4 - 36) を表し、PAG - 3 は、上記 (PAG 4 - 37) を表す。アミンとして、1 は、1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (DBN) を表し、2 は、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバゲートを表す。界面活性剤としては、

W - 1 : メガファック F 176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

(シリコーン系)

W - 2 : メガファック R 08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコーン系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー KP - 341 (信越化学工業 (株) 製)

W - 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

20

を表す。

#### 【0105】

(評価試験)

得られたポジ型フォトレジスト液をスピンドルコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130 °C で 90 秒間乾燥、約 0 . 4 μm のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それに ArF エキシマレーザー (波長 193 nm, NA = 0 . 6 の ISI 社製 ArF ステッパーで露光した) で露光した。露光後の加熱処理を 120 °C で 90 秒間行い、2 . 38 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリソフトスリム (Rifort) で洗浄し、レジストパターンプロファイルを得た。

これらについて、以下のようにプロファイル、現像性 (現像欠陥の発生) を評価した。これらの評価結果を表 2 、3 に示す。

30

[プロファイル] : レジストパターンプロファイル断面形状が矩形なものを○、その断面形状の先端部が底形状を示すものを×とした。

#### 【0106】

[現像欠陥 (数)] : 6 インチの Bare Si 基板上に各レジスト膜を 0 . 5 μm に塗布し、真空吸着式ホットプレートで 130 °C 、60 秒間乾燥した。次に、0 . 35 μm コンタクトホールパターン (Hole Duty 比 = 1 : 3) のテストマスクを介して Canon 製 FPA3000EX5 により露光した後、露光後加熱を 120 °C で 90 秒間行つた。引き続き 2 . 38 % TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で 60 秒間のパドル現像後、純水で 30 秒間水洗し、ポストベークを 110 °C で 120 秒行い、スピンドル乾燥した。こうして得られたサンプルをケールエー・テンコール (株) 製 KLA - 2112 機により現像欠陥数を測定し、得られた 1 次データ値を現像欠陥数とした。

40

#### 【0107】

[コンタクトホールの解像力]

ホール径 0 . 25 μm のレジストパターン (Hole Duty 比 = 1 / 2) を再現する露光量で解像するコンタクトホール径をもってコンタクトホールの解像力とした。

#### 【0108】

【表 2 】

N.o.	樹脂	光酸発生剤	アミン	パターンプロ ファイル	現像欠陥 数	コタクトホールの 解像力(μm)
実施例1	1-1	PAG-1	2	○	60	0.21
実施例2	1-3	PAG-2	1	○	70	0.21
実施例3	2-1	PAG-3	1	○	60	0.22
実施例4	2-2	PAG-1	1	○	80	0.22
実施例5	3-1	PAG-1	1	○	70	0.21
実施例6	3-2	PAG-3	2	○	90	0.21
実施例7	4-1	PAG-1	1	○	80	0.22
実施例8	4-2	PAG-1	1	○	60	0.22
実施例9	5-1	PAG-2	1	○	70	0.21
実施例10	5-2	PAG-1	1	○	90	0.22
実施例11	5-3	PAG-3	1	○	80	0.21
実施例12	6-1	PAG-2	1	○	90	0.22
実施例13	6-2	PAG-2	1	○	80	0.22
実施例14	7-1	PAG-1	2	○	80	0.22
実施例15	7-2	PAG-3	1	○	90	0.22
実施例16	8-1	PAG-2	1	○	80	0.22
実施例17	8-2	PAG-2	1	○	80	0.22
実施例18	9-1	PAG-3	1	○	50	0.20
実施例19	9-2	PAG-2	2	○	50	0.20
実施例20	9-3	PAG-2	1	○	50	0.20
実施例21	10-1	PAG-1	1	○	50	0.20
実施例22	10-2	PAG-2	1	○	50	0.20
実施例23	11-1	PAG-2	1	○	45	0.20
実施例24	11-2	PAG-2	1	○	45	0.20
実施例25	12-1	PAG-3	1	○	45	0.20
実施例26	12-2	PAG-2	1	○	45	0.20
実施例27	13-1	PAG-1	1	○	80	0.22
実施例28	13-2	PAG-3	2	○	90	0.22
実施例29	14-1	PAG-1	1	○	80	0.22
実施例30	14-2	PAG-1	1	○	90	0.22
比較例1	R1	PAG-1	2	×	6000	0.25
比較例2	R2	PAG-1	2	×	2000	0.24

【0109】

【表3】

10

20

30

40

No.	樹脂	光酸発生剤	W 剤	アミン	パターンプロファイル	現像欠陥数	コントクトホールの解像力(μm)
実施例 31	1-2	PAG-1	W-1	1	○	50	0.20
実施例 32	1-3	PAG-3	W-2	2	○	50	0.20
実施例 33	2-1	PAG-3	W-3	1	○	45	0.20
実施例 34	2-2	PAG-1	W-4	1	○	75	0.22
実施例 35	3-1	PAG-3	W-1	2	○	50	0.20
実施例 36	3-2	PAG-3	W-2	1	○	60	0.20
実施例 37	4-1	PAG-1	W-3	1	○	50	0.20
実施例 38	4-2	PAG-3	W-4	1	○	60	0.22
実施例 39	5-1	PAG-3	W-2	1	○	55	0.20
実施例 40	5-2	PAG-1	W-3	1	○	60	0.20
実施例 41	5-3	PAG-3	W-1	2	○	50	0.20
実施例 42	6-1	PAG-3	W-2	1	○	50	0.20
実施例 43	6-2	PAG-3	W-3	1	○	45	0.20
実施例 44	7-1	PAG-1	W-4	1	○	75	0.22
実施例 45	7-2	PAG-2	W-1	1	○	55	0.20
実施例 46	8-1	PAG-3	W-2	2	○	50	0.20
実施例 47	8-2	PAG-2	W-3	1	○	50	0.20
実施例 48	9-1	PAG-1	W-1	1	○	30	0.19
実施例 49	9-2	PAG-3	W-2	1	○	30	0.19
実施例 50	9-3	PAG-2	W-4	1	○	30	0.20
実施例 51	10-1	PAG-3	W-1	1	○	30	0.19
実施例 52	10-2	PAG-3	W-2	2	○	30	0.19
実施例 53	11-1	PAG-2	W-3	1	○	25	0.19
実施例 54	11-2	PAG-2	W-4	1	○	35	0.19
実施例 55	12-1	PAG-2	W-1	1	○	25	0.19
実施例 56	12-2	PAG-1	W-4	1	○	35	0.20
実施例 57	13-1	PAG-1	W-2	2	○	55	0.20
実施例 58	13-2	PAG-2	W-3	1	○	50	0.20
実施例 59	14-1	PAG-2	W-1	1	○	55	0.20
実施例 60	14-2	PAG-2	W-1	1	○	50	0.21
比較例 3	R1	PAG-1	W-1	1	×	4000	0.24
比較例 4	R2	PAG-1	W-1	1	×	1800	0.23

10

20

30

40

## 【 0 1 1 0 】

表 2、表 3 の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ArF エキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

## 【 0 1 1 1 】

## 【 発明の効果 】

本発明は、遠紫外光、特に ArF エキシマレーザー光に好適で、感度を劣化させずに、現像欠陥の発生が防止され、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、コントクトホールの解像力が優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

50

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 L 33/02 (2006.01)	C 0 8 L 33/02
C 0 8 L 33/04 (2006.01)	C 0 8 L 33/04
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 4
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内  
(72)発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内  
(72)発明者 青合 利明  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

審査官 浅野 美奈

(56)参考文献 特開平09-073173(JP,A)  
特開平10-274852(JP,A)  
特開平11-15162(JP,A)  
特開平11-119434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039  
C08F220/04  
C08F220/18  
C08F220/28  
C08K 5/00  
C08L 33/02  
C08L 33/04  
G03F 7/004  
H01L 21/027