

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963987号

(P3963987)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(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)

G O 3 F 7/004 G O 3 A

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-325083  
 (22) 出願日 平成8年12月5日(1996.12.5)  
 (65) 公開番号 特開平9-179303  
 (43) 公開日 平成9年7月11日(1997.7.11)  
 審査請求日 平成15年11月14日(2003.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 08/567630  
 (32) 優先日 平成7年12月5日(1995.12.5)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 591016862  
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ  
 ク・マテリアルズ、エル.エル.シー.  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ  
 ート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (72) 発明者 ジェイムズ・ダブリュ・サッカリー  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 2  
 184、ブレイントリー、アッシュ・スト  
 リート 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1) フェノール基、重合されたアルキルアクリレート基及び酸不安定性基を含む樹脂バインダ；

2) 光酸発生剤；ならびに

3) 式  $N(R^1)_4A$  (式中、それぞれ  $R^1$  は、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリールであり、Aは、置換もしくは非置換のスルホン酸塩または乳酸塩の対アニオンである) で示される化合物である、フォトスピード制御剤；

ただし、前記光酸発生剤と前記フォトスピード制御剤は互いに異なる、を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】

フォトスピード制御剤が、式  $N(R^1)_4A$  (式中、それぞれ  $R^1$  は、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリールであり、Aは、乳酸塩の対アニオンである) で示される化合物である、請求項1に記載のフォトレジスト。

【請求項3】

1) 酸不安定性基を含む樹脂バインダ；

2) 光酸発生剤；ならびに

3) 式  $N(R^1)_4A$  (式中、それぞれ  $R^1$  は、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリールであり、Aは、置換もしくは非置換のスルホン酸塩の対アニオンである) で示される化合物である、フォトスピード制御剤；

ただし、前記光酸発生剤と前記フォトスピード制御剤は互いに異なる、  
を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】

光酸発生剤が、スルホン酸塩である、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

樹脂バインダが、ビニルフェノール-アルキルアクリレートコポリマーである、請求項 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型フォトレジスト組成物を用いること、該フォトレジスト組成物のフォトスピードを決定すること、及び該組成物中のフォトスピード  
制御剤の量を変更することによってフォトスピードを所望の値に調節すること  
を含む化学増幅型ポジ型フォトレジストのフォトスピードを制御する方法。 10

【請求項 7】

さらなる量のフォトスピード制御剤を組成物に加えてフォトスピードを調節する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

該フォトスピード制御剤が、非塩形態で 10 以上の  $pK_a$  を有するものである、請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物の塗膜層を基体上に適用する工程；および 20

該基体上のフォトレジスト層を露光し、現像してレリーフ像を得る工程を含むことを特徴とする、フォトレジストレリーフ像を形成する方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物をその上に塗布した基体を含む製品。

【請求項 11】

該基体がマイクロ電子ウェーハである、請求項 10 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、高解像形状をサブミクロン寸法で形成する能力を有する、ディープUV露光に特に適した新規なフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトレジストとは、像を基体にイメージングするための感光膜である。フォトレジストはネガ画またはポジ画を形成する。フォトレジストを基体上に塗布したのち、パターンを付したフォトマスクを介してその塗膜を活性化エネルギー源、例えば紫外線に曝して、フォトレジスト塗膜中に潜像を形成させる。フォトマスクは、所望の像を画定して、下にある基体にイメージングする、活性化放射線に対して不透明な区域および透明な区域を有している。レジスト塗膜中に存する潜像パターンを現像することにより、レリーフ像が得られる。フォトレジストの用途は、例えば、DeForestによるPhotoresist Materials and Processes, McGraw-Hill Book Company, New York (1975)およびMoreauによるSemiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York (1988)に概説されている。 40

【0003】

最近、「化学増幅」されたある種のフォトレジスト組成物が報告されている。このようなフォトレジストは、ネガ型でもポジ型でもよく、光により発生する酸単位あたり多くの架橋の結果（ネガ型レジストの場合）または脱保護反応（ポジ型レジストの場合）に依存する。換言するならば、光により発生する酸は触媒的に作用する。化学増幅型ポジ型レジス 50

トの場合、ある種のカチオン光開始剤を使用して、フォトレジストバインダに結合したある種の「保護」基の開裂またはフォトレジストバインダ主鎖を構成するある種の基の開裂を誘発してきた。例えば、米国特許第5,075,199号明細書、第4,968,581号明細書、第4,883,740号明細書、第4,810,613号明細書および第4,491,628号明細書ならびにカナダ国特許出願第2,001,384号明細書を参照すること。そのようなレジスト塗膜層の露光によって保護基を選択的に開裂させると、極性官能基、例えばカルボキシル基またはイミド基が得られ、その結果、レジスト被膜層の露光区域と未露光区域とで異なる溶解特性が生じる。

#### 【0004】

フォトレジストの重要な特性は解像力である。その下にある基体に回路パターンを正確にイメージングするためには、垂直方向またはほぼ垂直方向に延びる側壁を有する、サブミクロンおよびサブ半ミクロンの寸法の線を含む細線を画定する現像フォトレジスト像が非常に望ましい。しかし、現在のフォトレジストの多くは、そのような高い解像力の細線画像を提供することはできない。

#### 【0005】

フォトレジストのもう一つの重要な性質はフォトスピードである。これは、光活性成分を活性化する、例えば、フォトレジスト塗膜層の露光区域と未露光区域との所望の溶解度差を得るのに必要な量の光により発生する酸(photoacid)を発生させるのに要する露光エネルギーと関連した露光時間と定義することができる。

#### 【0006】

レジストの所望の処理を可能にするには、レジストのフォトスピードが許容可能かつ一貫した範囲または値にあることがきわめて重要になる。例えば、多くの処理において、例えば多数のパターンをステップ・アンド・リピート処理によって作り出す際のような多数回の露光を要する場合や、強度を下げた活性化エネルギーを用いる場合には、十分に高いフォトスピードが重要である。十分に高いフォトスピードはまた、フォトレジスト中の放射線感知性成分の濃度を減らすことができる。他方、速すぎるレジスト、すなわち高すぎるフォトスピードを有するレジストは望ましくないこともある。例えば、きわめて高いフォトスピードは、パターンを付したレジスト画の解像力を犠牲にするおそれがあったり、露光装置が高速レジストでのイメージングに十分に適していないおそれがある。

#### 【0007】

そのうえ、レジストの一貫したフォトスピードは、特に大規模なレジスト製造プロセスでしばしば起こりうるレジスト製品のロット間の誤差(例えば光活性化化合物、樹脂などの正確な量および/または性質)にもかかわらず、装置製造業者が同じイメージング条件を使用し、一貫した結果を得るために重要である。しかし、現在のレジストの多くはそのような一貫したフォトスピードを呈さず、その結果、装置製造業者は、異なるロットのレジスト製品を使用した場合に一貫性を欠く結果を実現するおそれがあったり、一貫性のある処理が得られるよう、新たなロットごとにレジストのフォトスピードを入念に試験し、露光装置のパラメータを調節することを強いられるおそれがある。明らかに、いずれの方法も望ましくない。

#### 【0008】

比較的最近、ディープUVによってフォトイメージング(像形成)することができるフォトレジストに関心が高まっている。このようなフォトレジストは、より長波長の光を曝した場合に可能であるものよりも小さい形状の像を形成する能力を提供する。当業者には理解されるように、「ディープUV放射線」とは、約350nm以下、より典型的には約300nm以下の範囲の波長を有する露光放射線をいう。多数のディープUVレジストが報告されているが、高い解像力の細線像ならびに許容可能なフォトスピードおよび他のリソグラフィ特性を提供することができる新規なディープUVレジストの必要性が明らかに存在する。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

このように、サブミクロンおよびサブ半ミクロンの寸法の像を含む高い解像力を有する細線の画像を提供することができる新規な化学増幅型フォトリソ組成物を得ることが望ましい。さらに、ディープUVによってイメージングすることができるような新規なフォトリソ組成物を得ることが望ましい。特に、レジストのフォトスピードを特定の値または狭い範囲の値に入念に制御することができる化学増幅型フォトリソ組成物を得ることが望ましい。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、一般に、1) 光酸不安定性基を有する樹脂バインダと、2) 酸発生剤と、3) フォトスピード制御剤とを含む新規なフォトリソ組成物を提供する。

10

#### 【0011】

本発明のフォトリソ組成物は、垂直方向またはほぼ垂直方向に延びる側壁を有する、サブミクロンおよびサブ半ミクロンの寸法の線を含む、高度に解像された小さな寸法のレリーフ像を提供することができることがわかった。

#### 【0012】

また、フォトスピード制御剤が、許容しうるフォトスピードを本発明のレジストに与えるということが予想外に見いだされた。

#### 【0013】

そのうえ、フォトスピード制御剤は、レジストの一貫したフォトスピードを提供することができる。すなわち、本発明の特定のレジスト組成物のフォトスピードは、フォトスピード制御剤の使用によって指定の値に正確に固定することができる。フォトスピード制御剤の使用により、レジストの製造ロットどうしのフォトスピードの差を相殺して均一なフォトスピードを提供することができるため、これは有意な利点である。これに関して、本発明は、本発明のレジスト組成物の一貫したフォトスピードを提供するための、レジスト組成物中のフォトスピード制御剤の濃度を変更することによってレジスト組成物のフォトスピードを所望の値に調節することを含む方法を含む。

20

#### 【0014】

##### 【発明の実施の態様】

フォトスピード制御剤は、好ましくは強塩基、特に有機アミンであり、より好ましくは強塩基の有機塩（もしくは強塩基の有機酸塩）である。アンモニウムおよびホスホニウムが塩形態で使用するのに特に好ましい塩基である。特に好ましいものは、ヒドロキシおよびカルボニルで置換されている化合物の塩、例えば乳酸塩およびスルホニル塩、例えばトリフレートもしくはトシレートである。ヒドロキシ置換アルカノイルであるフォトスピード制御剤の対イオンが、ヒドロキシ置換なしのアルカノイルであるフォトスピード制御剤の対イオンを含む対応組成物よりも良好な性能の結果を提供することが見いだされた。

30

#### 【0015】

フェノール樹脂が一般に本発明のレジストの好ましい樹脂バインダである。特に好ましいものは、ビニルフェノールと他の共重合性基との、特に酸不安定性基が実質的、本質的または完全にコポリマーの非フェノール単位にだけ存在するコポリマーである。好ましいコポリマーバインダは、置換もしくは非置換フェノールと、1種以上のアルキルアクリレート、例えばtert-ブチルアクリレートもしくはtert-ブチルメタクリレートとを含むコポリマーを含む。また、非フェノール樹脂バインダ、例えば1種以上のアルキルアクリレートとビニル脂環式化合物とのコポリマーが好適である。好ましい酸不安定性基は、樹脂バインダ主鎖に懸垂して結合しているものである。

40

#### 【0016】

本発明のレジスト組成物のもう一つの好ましい成分は染料化合物である。好ましい染料は、通常は、効率的なイメージングを可能にしながらも、露光放射線の反射およびその影響（例えばノッチング）を軽減することにより、パターンを付したレジスト像の解像力を高める。本発明の組成物の好ましい染料は、置換および非置換の、フェノチアジン、フェノ

50

キサジン、アントラセンおよびアントラロビン化合物ならびにそれらのコポリマー、例えばアントラセンアクリレートコポリマーを含む。

【0017】

本発明はまた、サブミクロンまたはサブ半ミクロンの寸法の高い解像力を有するパターンを付したフォトレジスト像（例えば、本質的に垂直な垂直側壁を有するパターンを付した線）を形成する方法を含め、本発明のフォトレジスト組成物のレリーフ像を形成する方法を提供する。本発明はさらに、本発明のフォトレジストおよびレリーフ像を上塗布させた基体、例えばマイクロ電子ウェーハまたはフラットパネル表示基板を含む製品を提供する。

【0018】

以下、本発明の他の態様を開示する。本発明のフォトレジストの樹脂バインダ成分は、フェノール単位を含み、また通常は樹脂主鎖に懸垂して結合している酸不安定性基を有しており、露光したレジスト膜層を例えばアルカリ水溶液で現像することができるようにするのに十分な量で本発明のレジスト組成物中に使用される。そのような酸不安定性基を含むフェノール樹脂の例は、上述の特許、例えばItoの米国特許第4,491,628号明細書およびSintaらの米国特許第5,258,257号明細書に開示されている。そのような樹脂は、あらかじめ形成したフェノール樹脂を、酸不安定性基および適当な脱離基を含む化合物とでアルカリ縮合することによって調製することができる。例えば、樹脂バインダ主鎖に懸垂して結合する酢酸エステル酸不安定性基を得るためには、あらかじめ形成した樹脂バインダを、式  $L - CR^1R^2C(=O) - O - R^3$  の化合物とで縮合することができる。上記式中、Lは脱離基、例えばブromoまたはクロロであり、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立して、水素、電子求引基、例えばハロゲン（特にF、ClまたはBr）または置換もしくは非置換の  $C_{1-10}$  アルキルであり、 $R^3$  は、置換もしくは非置換の  $C_{1-10}$  アルキルまたは置換もしくは非置換のアリール、例えばフェニルもしくはアリールアルキル、例えばベンジルである。縮合は、樹脂バインダ主鎖に懸垂して結合し、樹脂の利用できるヒドロキシル基にグラフトされた式  $- CR^1R^2C(=O) - O - R^3$  の基を提供する。露光および/または後露光加熱中のこれらの基の光酸分解が、樹脂バインダ主鎖に懸垂して結合した極性の酢酸エーテル基を提供する。当然、他の酸不安定性基、例えば式  $- C(=O)OR^3$ （式中、 $R^3$  は上記に定義したとおりであり、好ましくは第三級ブチルまたはベンジルである）で示されるようなオキシカルボニル基を用いてもよい。また、酸不安定性基の検討ならびに酸不安定性基を含むレジストバインダの製造および使用に関しては、Sintaらへの米国特許第5,258,257号明細書を参照すること。

【0019】

一般に、樹脂バインダはビニルフェノールと他の共重合性基とのコポリマーであることが好ましい。好ましいコポリマーは、置換もしくは非置換フェノール単位と非芳香族単位、特にビニルフェノール類とアルキルアクリレート、通常は  $C_{1-12}$  アルキルアクリレートとのコポリマーを含む。特に好ましいものは、ビニルフェノール類と、分岐したアルキル鎖を有するアクリレートとのコポリマー、例えばtert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレートなどから形成されるコポリマーである。

【0020】

上述したように、酸不安定性基を実質的にまたは完全にコポリマーバインダの非フェノールすなわち他の非芳香族単位にだけ有することが好ましい。一つの特に好ましいコポリマーバインダは、以下の式で示される反復単位xおよびyを有するものである。

【0021】

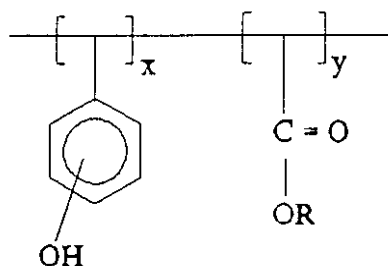
【化3】

10

20

30

40



## 【 0 0 2 2 】

10

上記式中、ヒドロキシル基がコポリマー全体を通してオルト、メタまたはパラのいずれかの位置に存在し、Rは、炭素原子1～約18個、より典型的には1～約6～8個を有する置換または非置換のアルキルである。第三級ブチルが一般に好ましいR基である。R基は、例えば1個以上のハロゲン（特にF、ClまたはBr）、 $C_{1-8}$ アルコキシ、 $C_{2-8}$ アルケニルなどで置換されていてもよい。単位xおよびyは、コポリマー中で交互に規則的に並ぶものでもよいし、ポリマー中にランダムに散在していてもよい。

## 【 0 0 2 3 】

このようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記式の樹脂の場合、ビニルフェノール類および置換または非置換のアルキルアクリレート、例えばtert-ブチルアクリレートなどを当該技術に公知であるフリーラジカル条件の下で縮合することができる。置換されたエステル基、すなわちアクリレート単位の基であるR-O-C(=O)-が、樹脂の酸不安定性基として作用し、樹脂を含むフォトレジストの被膜層が露光されたときに、光により生じた酸により誘発開裂を受ける。コポリマーは、好ましくは約8,000～約50,000、より好ましくは約15,000～約30,000の $M_w$ を有し、約3以下、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。非フェノール樹脂、例えばtert-ブチルアクリレートもしくはtert-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートと、ビニルノルボルナニルもしくはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物とのコポリマーもまた、前記フリーラジカル重合または他の公知の手法によって調製することができ、約8,000～約50,000の $M_w$ および約3以下の分子量分布を有することが好適である。

20

30

## 【 0 0 2 4 】

本発明のフォトレジスト組成物はまた、フォトスピード制御剤を含む。フォトスピード制御剤は、非塩形態の強塩基、特に約10以上の $pK_a$ 、より好ましくは約10.5または11以上の $pK_a$ を有する塩基である。フォトスピード制御剤は、本明細書に開示する塩として複合されると、より低い $pK_a$ 値、例えば約9以下、より典型的には約5～9の $pK_a$ 値を有するようになる。本明細書に使用する「 $pK_a$ 」は、その技術的に認められた意味にしたがって使用される。すなわち、 $pK_a$ とは、室温の水溶液中のその極性化合物の解離定数の負の対数（底=10）である。

## 【 0 0 2 5 】

有機塩基、特に有機アミン、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム（TBABH）が一般に好ましいフォトスピード制御剤である。

40

## 【 0 0 2 6 】

さらに好ましくは、フォトスピード制御剤として、塩、特に有機酸の塩、例えば乳酸、コハク酸、クエン酸などの塩を使用する。乳酸塩、特に有機アミン、例えばテトラブチルアンモニウム化合物または他のテトラアルキルアンモニウム剤の乳酸塩が一般に好ましい。トリフレートまたはトシレートのようなスルホニル塩もまた好ましい。アンモニウムおよびホスホニウムが塩形態で使用するのに好ましい塩基である。前記のような塩をフォトスピード制御剤として使用することにより、本発明のレジストレリーフ像の解像力が、非塩形態のそれを含む対応する組成物に比して、いっそう高められることがわかった。

## 【 0 0 2 7 】

50

本発明のフォトスピード制御剤の一つの好ましい群は、式  $N(R^1)_4$  A (式中、 $R^1$  は、それぞれ独立して、炭素原子 1 ~ 約 12 個、より典型的には 1 ~ 約 8 個を有する置換もしくは非置換のアルキル、または置換もしくは非置換のアリール、例えば  $C_{6-10}$  アリール、例えばフェニル、ナフチルなどであり、A は、ハロゲン化物、好ましくは炭素原子 1 ~ 約 18 個を有する置換もしくは非置換のヒドロキシアルカノイル (もしくはヒドロキシアルカン酸) (すなわち、ヒドロキシおよびカルボニルで置換されている基、例えばラクテート、 $CH_3CH(OH)C(=O)O^-$ )、 $C_{6-18}$  アリールもしくは  $C_{1-12}$  アルキルスルホン酸塩を含む置換または非置換のスルホン酸塩の対アニオンである) で示されるものである。本明細書に使用する「ヒドロキシアルカノイル」とは、1 個以上のヒドロキシ基 (通常は 1、2、3 または 4 個のヒドロキシ基) を 1 個以上の炭素原子上に有するアルカノイル群をいう。スルホネート群 (A) の例には、メシレート、トリフレート、トシレートなどがある。置換 A 群は、1 個以上の基、例えばハロゲン、特にフルオロ、クロロおよびブロモ、ヒドロキシ、シアノ、ニトロ、 $C_{1-12}$  アルキル、 $C_{2-12}$  アルケニル、 $C_{1-12}$  アルコキシ、アシルを含む  $C_{1-12}$  アルカノイルなどで置換されていることが好適である。

#### 【0028】

また、上記に論じたように、ホスホニウム塩、例えば式  $P(R^1)_4$  A (式中、 $R^1$  および A はそれぞれ上記式  $N(R^1)_4$  A に関して定義したものと同一である) の化合物を含むホスホニウム化合物をフォトスピード制御剤として用いることもできる。

#### 【0029】

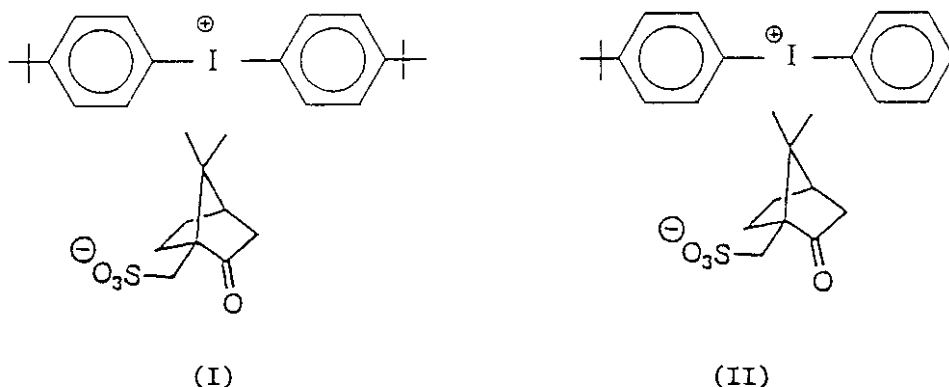
このようなフォトスピード制御剤の塩は、既知の手法により、例えば酸を含む水溶液に遊離塩基を溶解したのち、溶剤を除去するか、あるいは、クロロホルムなどのような有機溶剤中で遊離塩基と酸とを反応させた後、塩を単離することにより、容易に調製することができる。塩または非塩形態のフォトスピード制御剤ならびに本発明のレジスト組成物の他すべての成分は、少なくとも本質的には粒子を含まない配合物を得るために、レジスト有機溶剤キャリア中に可溶性であるべきである。後述の実施例を参照すること。

#### 【0030】

本発明のレジスト組成物はまた、活性化放射線に曝すると、レジストの塗膜層に潜像を形成するのに十分な量で適切に用いられる光酸発生剤 (すなわち「PAG」) を含む。一般に、スルホネート化合物、特にスルホン酸塩が好ましい PAG である。特に好ましい 2 種は、以下の式 I および II で示されるものである。

#### 【0031】

#### 【化 4】



#### 【0032】

そのようなスルホネート化合物は、式 I の化合物の合成を表す以下の反応式にしたがって調製することができる。この PAG の合成については以下の実施例 2 を参照すること。式 II の PAG は、ほぼ等モル量の tert-ブチルベンゼンおよびベンゼンを第一段階で無水酢酸および  $KIO_3$  と反応させる以外は、以下の反応式および実施例 2 に表すようにして調製することができる。

10

20

30

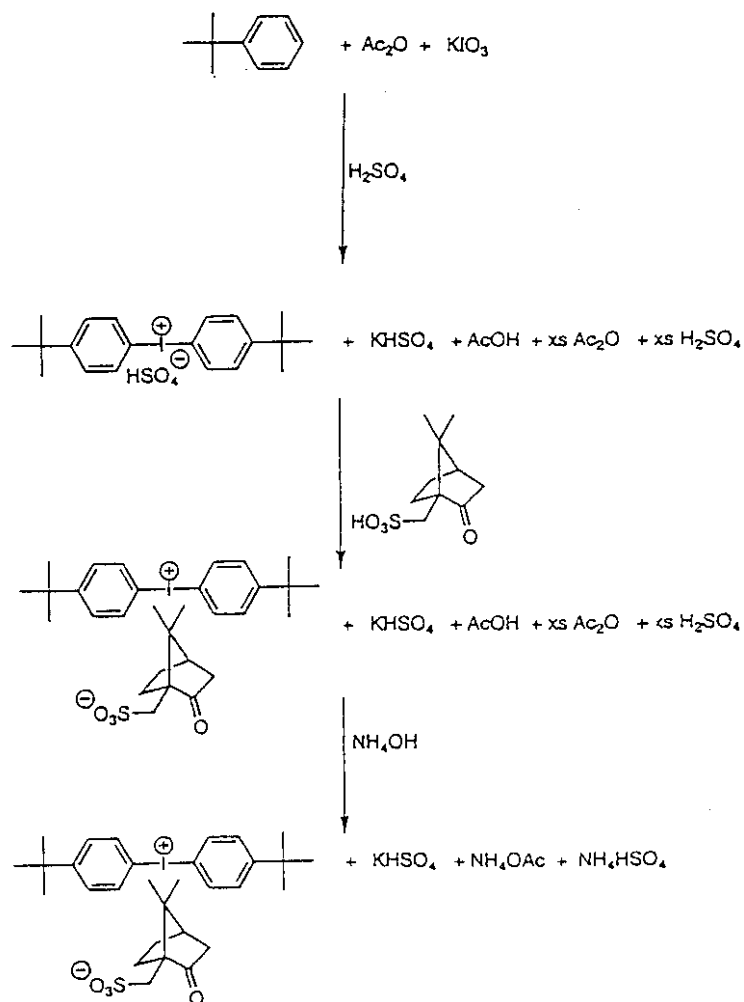
40

50

【 0 0 3 3 】

【 化 5 】

式



10

20

30

【 0 0 3 4 】

スルホニルオキシケトン類をはじめとするスルホン化エステルもまた、本発明のレジスト組成物に好ましいPAGである。ベンゾイン＝トシレート、tert-ブチルフェニル - (p-トルエンスルホニルオキシ) - アセテートおよびtert-ブチル - (p-トルエンスルホニルオキシ) - アセテートをはじめとする好適なスルホン化エステルが、引用例として本明細書に含めるJ. of Photopolymer Science and Technology, vol.4, No.3, 337-340 (1991)に報告されている。また、Sinta への米国特許第5,344,742号明細書にも、好ましいスルホネートPAGが開示されている。

40

【 0 0 3 5 】

オニウム塩もまた、本発明の組成物に一般に好ましい酸発生剤である。弱求核性であるオニウム塩のアニオンが特に適していることがわかった。そのようなアニオンの例は、二価から七価の金属または非金属、例えばSb、Sn、Fe、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、D、Cr、HfおよびCuならびにB、PおよびAsのハロゲン錯アニオンである。好適なオニウム塩の例は、ジアリール - ジアゾニウム塩ならびに周期律表のVb~VIIb族、Va族およびB族、Ia族ならびにB族およびI族のオニウム塩、例えばハロニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩およびスルホキソニウム塩もしくはセレンニウム塩である。好適なオニウム塩の例は、米国特許第4,442,197号明細書、第4,603,101号明細書および第

50



4, 624, 912号明細書に見ることができる。

【0036】

他に有用な酸発生剤には、ニトロベンジルエステルの仲間およびs-トリアジン誘導体がある。好適なs-トリアジン酸発生剤は、例えば米国特許第4, 189, 323号明細書に開示されている。

【0037】

非イオン性光酸発生剤、ハロゲン化された非イオン性光酸発生化合物、例えば1, 1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2, 2, 2-トリクロロエタン(DDT)、1, 1-ビス〔p-メトキシフェニル〕-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサプロモシクロデカン、1, 10-ジプロモデカン、1, 1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2, 2-ジクロロエタン、4, 4-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール(ケルセン)、ヘキサクロロジメチルスルホン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン、o, o-ジエチル-o-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオネート、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、N(1, 1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド、トリス〔2, 3-ジプロモプロピル〕イソシアヌレート、2, 2-ビス〔p-クロロフェニル〕-1, 1-ジクロロエチレン、トリス〔トリクロロメチル〕s-トリアジンならびにそれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物が好適である。適当な光酸発生剤はまた、欧州特許出願第0164248号および第0232972号明細書にも開示されている。

10

20

【0038】

ディープUV露光に特に好ましい酸発生剤には、1, 1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2, 2, 2-トリクロロエタン(DDT)、1, 1-ビス〔p-メトキシフェノール〕-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス〔クロロフェニル〕-2, 2, 2-トリクロロエタノール、トリス(1, 2, 3-メタンスルホニル)ベンゼンおよびトリス(トリクロロメチル)トリアジンがある。

【0039】

本発明のレジスト組成物のもう一つの好ましい成分は、染料化合物である。好ましい染料は、通常、露光放射線の反射およびその影響(例えばノッチング)を減らすことにより、パターンを付したレジスト像の解像力を増強する。好ましい染料には、置換および非置換の、フェノチアジン、フェノキサジン、アントラセンおよびアントラロビン化合物がある。置換フェノチアジン、フェノキサジン、アントラセンおよびアントラロビンの好ましい置換基には、例えば、ハロゲン、 $C_{1-12}$ アルキル、 $C_{1-12}$ アルコキシ、 $C_{2-12}$ アルケニル、 $C_{1-12}$ アルカノイル、例えばアセチル、アリール、例えばフェニルなどがある。そのような化合物のコポリマー、例えばアントラセンアクリレートポリマーまたはコポリマーもまた、染料として使用することができる。例えば、以下の実施例5を参照すること。用途によっては、クルクミン染料を用いてもよい。ディープUV露光における反射を減らすことに加え、染料の使用は、本発明の組成物のスペクトル応答を拡大することができる。

30

【0040】

本発明のフォトレジストはまた、他にも任意の材料を含むことができる。例えば、他の任意の添加物には、抗線条剤(anti-striation agent)、可塑剤、加速剤などがある。そのような任意の添加物は、比較的高い濃度で、例えばレジストの乾燥成分の総重量の約5~30重量%の量で含めてもよい充填剤および染料を除き、通常、少量でフォトレジスト組成物に含められる。

40

【0041】

本発明の組成物は、当業者であれば容易に調製することができる。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジストの各成分を好適な溶剤、例えばグリコールエーテル、例えば2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル;セロソルブエステル、例えばメチルエチルケトンに溶解することによって調製することができる。通常、組成物の固形分含量は

50

、フォトレジスト組成物の総重量の約5～35重量%と変動する。樹脂バインダおよびPAG成分が、塗膜層を形成し、良質の潜像およびレリーフ像を形成するのに十分な量で存在すべきである。好ましい量のレジスト成分の例に関しては以下の実施例を参照すること。フォトスピード制御剤は、比較的少量で用いられ、例えばPAGに対して約1重量%～20重量%の量で用いることができる。

#### 【0042】

本発明の組成物は、公知の手法にしたがって使用される。本発明の液状塗膜組成物は、例えばスピニング、浸漬、ローラーコーティングまたは他の従来の被着技術によって基体に塗布される。スピニングする際、用いる特定のスピニング器材、溶液の粘度、スピナの速度およびスピニングに許される時間に基づき、所望の膜厚を得るように塗膜溶液の固形分含量を調節することができる。

10

#### 【0043】

本発明によると、レジストを調製したのち、レジストの試料をそのフォトスピードに関して試験することができ、必要ならば、レジスト配合物中のフォトスピード制御剤の濃度を変更することにより、そのフォトスピードを調節して、所望の値のフォトスピードを得ることができる。例えば、レジストフォトスピードが高すぎる場合、さらなる量の制御剤を配合物に追加し、さらなる試料を試験して、そのレジストが所望のフォトスピードを示すことを確認することができる。本発明のレジストのフォトスピードは、当業者に周知の手法、例えばHertleinへの米国特許第4,618,233号明細書に開示されている手法によって測定することができる。本発明のレジスト組成物は、ロットまたはバッチの間でわずかに3%以下、より好ましくは約1～2%以下のフォトスピードの差しか生じないようにするのに十分な濃度のフォトスピード制御剤を含むことが好ましい。

20

#### 【0044】

本発明のレジスト組成物は、フォトレジストの塗布工程を含む方法で通常に使用する基材に好適に適用される。例えば、この組成物は、マイクロプロセッサおよび他の集積回路部品を製造するために、ケイ素または二酸化ケイ素ウェーハに適用されてもよい。アルミニウム-酸化アルミニウム、ヒ化ガリウム、セラミック、石英または銅の基体も用いることができる。液晶表示および他の平板表示用途に使用するための基体、例えばガラス基体、酸化スズインジウム塗布基体などにも適切に用いられる。

#### 【0045】

フォトレジストを表面に塗布したのち、それを、好ましくはフォトレジスト被膜の粘着性がなくなるまで、加熱によって乾燥させて溶剤を除去する。その後、従来の方法でマスクを介してイメージングする。露光は、フォトレジスト系の光活性成分を効果的に活性化して、レジスト塗膜層中にパターン化された像を形成するのに十分なものである。より具体的には、露光エネルギーは通常、露光装置およびフォトレジスト組成物の成分に依存して、約10～300 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。

30

#### 【0046】

本発明のレジスト組成物塗膜層は、ディープUV域の露光波長、すなわち350 nm以下、より典型的には約300 nm以下、通常は約150～300または350 nmの露光波長によって光活性化することが好ましい。特に好ましい露光波長は約248 nmである。

40

#### 【0047】

露光ののち、その組成物の膜層を、好ましくは約70～約160の範囲の温度でベークする。その後、その膜を現像する。極性現像液、好ましくは水ベースの現像液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ；水酸化第四級アンモニウム溶液、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液；種々のアミン溶液、例えばエチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミンもしくはメチルジエチルアミン；アルコールアミン、例えばジエタノールアミンもしくはトリエタノールアミン；環式アミン、例えばピロール、ピリジンなどを用いることにより、露光したレジスト膜をポジ型にする。一般に、現像は、技術的に認められた手法にしたがっ

50

て実施する。

【0048】

基体上のフォトレジスト塗膜を現像したのち、当該技術に公知の手法によって、現像した基板のうちレジストを付されていない区域を選択的に例えば化学的エッチングまたはめっきによって処理する。マイクロ電子基板、例えば二酸化ケイ素ウェーハを製造する場合、適切なエッチング剤には、プラズマガスエッチ（例えば酸素プラズマエッチ）およびフッ化水素酸エッチング溶液がある。本発明の組成物は、そのようなエッチング剤に対して抵抗が高く、サブミクロン幅の線を含め、高度に解像された形状を製造することができる。そのような処理ののち、公知のストリッピング手法を使用して、処理した基板からレジストを除くことができる。

10

【0049】

本明細書に引用した文献は、すべて引用例として本書に組み入れる。

本発明は以下の態様を包含する。

1) 1) 酸不安定性基を含む樹脂バインダ；

2) 光酸発生剤；ならびに

3) i) 式  $N(R^1)_4 A$  (式中、 $R^1$  は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリールであり、 $A$  は、ハロゲン化物、置換もしくは非置換のスルホン酸塩または置換もしくは非置換のヒドロキシアルカノイルの対アニオンである) で示される化合物および

ii) ホスホニウム化合物

20

からなる群より選択されるフォトスピード制御剤

を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

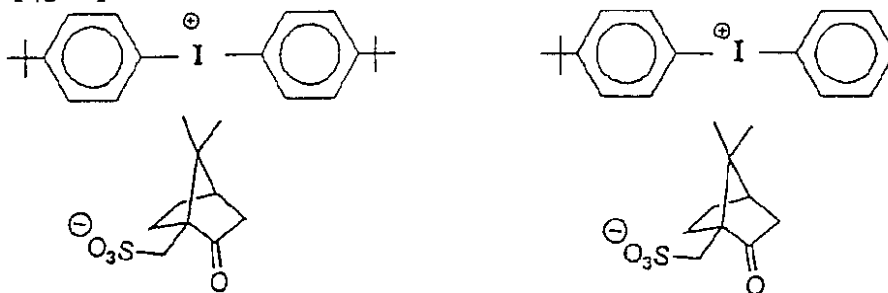
2) 該フォトスピード制御剤が乳酸塩である、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

3) 該光酸発生剤がスルホン酸塩である、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

4) 該フォトスピード制御剤がホスホニウム化合物である、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

5) 該光酸発生剤が、

【化1】



30

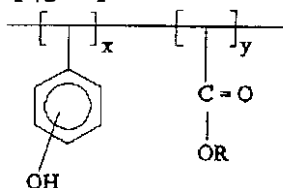
からなる群より選択される、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

6) 該樹脂バインダがビニルフェノール-アルキルアクリレートコポリマーである、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

40

7) 該樹脂バインダが、式

【化2】



(式中、 $R$  は、炭素原子1～約18個を有する置換または非置換のアルキルである) で示される単位  $x$  および  $y$  を含む、項1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

8) (a) 酸不安定性基を含む樹脂バインダ、光酸発生剤およびフォトスピード制御剤

50

を含むポジ型フォトレジスト組成物を用意する工程；および

(b) フォトレジスト組成物のフォトスピードを決定し、組成物中のフォトスピード制御剤の量を変更することによってフォトスピードを所望の値に調節する工程を含むことを特徴とする、化学増幅型ポジ型フォトレジストのフォトスピードを制御する方法。

9) さらに量のフォトスピード制御剤を組成物に加えてフォトスピードを調節する、項8)記載の方法。

10) 該フォトスピード制御剤が、非塩形態で約10以上のpKaを有するものである、項8)記載の方法。

11) 該フォトスピード制御剤が、

1) 式  $N(R^1)_4A$  (式中、 $R^1$  は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリールであり、Aは、ハロゲン化物、置換もしくは非置換のスルホン酸塩または置換もしくは非置換のヒドロキシアルカノイルの対アニオンである) で示される化合物および

2) ホスホニウム化合物

からなる群より選択される、項8)記載の方法。

12) 項1)記載のフォトレジスト組成物の塗膜層を基体上に形成する工程；および該基体上のフォトレジスト層を露光し、現像してレリーフ像を得る工程を含むことを特徴とする、フォトレジストレリーフ像を形成する方法。

13) 項1)記載のフォトレジスト組成物をその上に塗布した基体を含む製品。

14) 該基体がマイクロ電子ウェーハである、項13)記載の製品。

【0050】

【実施例】

以下の非限定的な実施例によって本発明をさらに説明する。

【0051】

実施例1

フォトスピード制御剤：d/l - 乳酸 = テトラ - n - ブチルアンモニウム塩 [  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4NO(CO)CH(OH)CH_3$  ] の調製

水(50ml)中臭化テトラ - n - ブチルアンモニウム(16.12g、50.0mmol)の溶液に、水(100ml)中乳酸銀(9.85g、50.0mmol)の灰色の懸濁液に加えた。添加が進むにつれ、おそらくは臭化銀であろう灰色がかった白色固体が溶液から沈殿した。得られた懸濁液を室温で15時間攪拌し、固体をろ別し、水洗した(3×50ml)。合わせたろ液および洗液を減圧下に濃縮し、残油を減圧下50℃で24時間乾燥させて、標記化合物を無色の油状物(16.62g、99%)として得た。室温で放置すると、この油状物はのちに口ウ状の半固体を形成した。

【0052】

実施例2

(+/-) - 10 - ショウノウスルホン酸 = ジ - (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウム (上記式Iの化合物) の調製

2リットルの三つ口丸底フラスコに、ヨウ素酸カリウム(214.00g、1.00mol)、tert - ブチルベンゼン(268.44g、2.00mol)および無水酢酸(408.36g、4.00mol)を充填した。そのフラスコは、効率的なオーバーヘッド櫛形攪拌機、温度計およびN<sub>2</sub> バブラを備えた圧力均等化滴下漏斗を具備していた。反応混合物を氷水槽中で10℃に冷却し、滴下漏斗を介して濃硫酸(215.78g、2.20mol)を滴下した。滴下は、反応温度を約25℃に維持するような速度で実施し、2時間を要した。滴下を続けるにつれ、初めの白色懸濁液が橙黄色になった。添加が終了したところで、反応混合物を室温(20℃)でさらに22時間攪拌した。反応混合物を5~10℃に冷却し、温度を30℃未満に維持しながら水(600ml)を30分かけて滴下した。初期の発熱を抑制するため、最初の75mlを特にゆっくり加え、その後、残りの水を速めに加えるべきである。この曇った混合物を、2リットルの分離漏斗中、ヘキサン(3×100ml)で洗浄

10

20

30

40

50

して未反応のtert - ブチルベンゼンおよびいくらかの4 - tert - ブチルヨードベンゼン副生成物を除き、硫酸水素ジアリールヨードニウム水溶液を3リットルの反応容器に移した。この溶液を5 ~ 10 に冷却し、(+ / -) - 10 - ショウノウスルホン酸(232.30 g、1.00 mol)を攪拌しながら一度に加えたのち、水酸化アンモニウム(620 ml、9.20 mol)で中和した。使用した塩基の量は、反応が定量的であると仮定して、ポット中のすべての酸性種を中和するのに要する理論量であった。塩基の添加は、温度を25 未満に保持するような速度で実施し、約1時間を要した。添加が完了に近づき、反応混合物のpHが7に近づくにつれ、粗ジアリールヨードニウム = ショウノウスルホネートが黄褐色の固体として沈殿した。この懸濁液を室温で3時間攪拌し、物質を以下のようにして単離した。

10

#### 【0053】

褐色の固体を吸引ろ過によって捕集し、湿気が残るうちに、ジクロロメタン(1リットル)中にとり、洗浄液がpH7 ~ 8の範囲になるまで希釈水酸化アンモニウム(2.5重量%、5 ml 14.8N NH<sub>4</sub> OH + 195 ml H<sub>2</sub>O)で洗浄し(1 × 200 ml)、水(2 × 200 ml)で洗浄してpHを約7に回復した。乾燥させたのち(MgSO<sub>4</sub>)、ジクロロメタンを減圧下で除去し、残渣を減圧下50 で16時間さらに乾燥させて、粗生成物を黄褐色の固体(390.56 g)として得た。次に、得られた黄褐色の固体を以下のように再結晶によって精製した。

#### 【0054】

黄褐色の固体を、2リットルRBF中、最小量の還流中のイソプロパノール(375 g P A G 1, 150 ml IPA中)に溶解して、均質な暗赤色の溶液を得た。高温の溶液を2リットルの円錐フラスコに移し、冷却した。この溶液がまだ温かいうち、ヘキサン(500 ml)を加えると、ほどなく結晶が形成した。結晶化する混合物を室温まで冷まし、4時間貯蔵した。結晶化する溶液を氷水槽中で1.5時間かけて5 に冷却したのち、固体を吸引ろ過によって捕集し、白くなるまで非常に低温のイソプロパノール - ヘキサン(1 : 3、2 × 200 ml、使用前に溶剤混合物をドライアイス - アセトン浴中で冷却することによって調製)で洗浄した。アスピレータ減圧下で白色の固体を1時間乾燥させたのち、P A G(標記化合物、式Iの光活性化合物)をさらさらした白色粉末として単離した。この段階で約285 gのP A Gを得た。二度目の再結晶を同様にして実行した。

20

#### 【0055】

30

#### 実施例3および4

以下の実施例3では、上記実施例1に記載のようにして調製したT B A Hの乳酸塩を含有する本発明のフォトレジスト組成物を調製した。実施例4では、T B A H乳酸塩や他のいかなるフォトスピード制御剤を含有しない相当するレジストを調製した。実施例3および4の結果を比較することによって理解できるように、フォトスピード制御剤の使用がパターンを付されたレジスト像の解像力を実質的に増すことができる。実施例3および4のいずれでも、樹脂バインダは、丸善石油化学社からMaruzen CTBA 161の商品名のもとで市販されている、ビニルフェノールとtert - ブチルアクリレートとの、約20,000のM<sub>w</sub>を有するコポリマーであった。実施例のそれぞれに使用した均展剤は、Union Carbide 社から商品名Silwet<sup>TM</sup> L - 7604のもとで市販されている市販品であった。以下の実施例に使用した光酸発生剤(P A G)は、実施例2および上記式Iのスルホン酸塩であった。乳酸エチルが実施例3および4のいずれにも使用した溶剤であった。

40

#### 【0056】

#### 実施例3

以下の成分を以下の量で添加混合することによってレジスト配合物を調製した。

成分	量 (g 単位)
樹脂バインダ	4.369
P A G	0.131
フォトスピード制御剤	0.013
均展剤	0.023

50

溶剤

3 0 . 3 1 1

## 【 0 0 5 7 】

この樹脂組成物を、ヘキサメチレンジメチルシランで処理したシリコンウェーハ上に 3 0 0 0 rpm で 3 0 秒間スピンコーティングした。減圧ホットプレート上、1 5 0 で 6 0 秒間ソフトベーキングしたのち、粘着性のないレジスト膜を得た。そして、このレジスト膜を、G C A エキシマレーザおよびステッパ N A 0 . 3 5 ( $E_o = 5 . 3 2 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $E_s = 1 3 . 3 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $E_s / E_o = 2 . 5$ ) を使用してディープ U V 露光波長で露光した。露光したのち、レジスト膜を 1 5 0 で 9 0 秒間ベークし、続いて 0 . 2 6 N 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に 6 0 秒間浸漬して現像した。0 . 3 2 ミクロンの寸法まで正方形の輪郭 ( 垂直方向の側壁 ) をもって解像されるレリーフ像を得た。

10

## 【 0 0 5 8 】

## 実施例 4

以下の成分を以下の量で添加混合することによってレジスト組成物を調製した。

成 分	量 ( g 単位 )
樹脂バインダ	9 . 5 0 0
P A G	0 . 2 8 5
均展剤	0 . 0 4 9
溶剤	4 1 . 8 9 7

## 【 0 0 5 9 】

上記実施例 3 に記載したようにしてこの樹脂組成物をシリコンウェーハ上に塗布した。減圧ホットプレート上、1 5 0 で 6 0 秒間ソフトベーキングしたのち、粘着性のないレジスト膜を得た。そして、このレジスト膜を、G C A エキシマレーザおよびステッパ N A 0 . 3 5 ( $E_o = 0 . 5 9 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $E_s = 0 . 7 1 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $E_s / E_o = 1 . 2$ ) を使用してディープ U V 露光波長で露光した。露光したのち、レジスト膜を 1 5 0 で 9 0 秒間ベークし、続いて 0 . 2 6 N 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に 6 0 秒間浸漬して現像した。0 . 4 0 ミクロンの寸法までアンダカットおよび角のある輪郭をもって解像されるレリーフ像を得た。

20

## 【 0 0 6 0 】

## 実施例 5 染料を含有するフォトレジスト

指定の成分を添加混合することにより、異なる 4 種のフォトレジスト ( 以下のレジスト A ~ D ) を調製した。各レジストの樹脂バインダは、丸善石油化学社から Maruzen KE610 の商品名のもとで市販されている、ビニルフェノールと tert - ブチルアクリレートとの、約 2 0 , 0 0 0 の  $M_w$  を有するコポリマーであった。染料化合物を含む他のレジスト組成物成分を以下に示す。

30

## 【 0 0 6 1 】

## フォトレジスト A

ポリマー-KE610 ( tert - ブチルアクリレート 3 8 % / ヒドロキシスチレン 6 2 % コポリマー ) 1 5 . 2 0 9 %

光酸発生剤 ( 上記式 I のジ tert - ブチルフェニルヨードニウム = ショウノウスルホネート ) 0 . 4 5 6 %

40

フォトスピード制御剤 ( 水酸化テトラブチルアンモニウム ) 0 . 3 0 %

均展剤 ( Silwet<sup>TM</sup> L - 7 6 0 4 ) 0 . 0 8 0 %

染料 ( 9 - アントラセンメ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コポリマー、5 0 / 5 0 w / w ) 0 . 3 0 4 %

乳酸エチル 8 3 . 9 2 0 %

## 【 0 0 6 2 】

## フォトレジスト B

ポリマー-KE610 ( tert - ブチルアクリレート 3 8 % / ヒドロキシスチレン 6 2 % コポリマー ) 1 5 . 2 0 9 %

光酸発生剤 ( 上記式 I のジ tert - ブチルフェニルヨードニウム = ショウノウスルホネート

50

) 0.456%

フォトスピード制御剤 (水酸化テトラブチルアンモニウム) 0.30%

均展剤 (Silwet<sup>TM</sup> L - 7604) 0.080%

染料 (2 - アセチルフェノチアジン) 0.304%

乳酸エチル 83.920%

#### 【0063】

##### フォトレジストC

ポリマー-KE610(tert - ブチルアクリレート 38% / ヒドロキシスチレン 62% コポリマー)  
15.209%

光酸発生剤 (上記式 I のジ tert - ブチルフェニルヨードニウム = ショウノウスルホネート 10  
0.456%

フォトスピード制御剤 (水酸化テトラブチルアンモニウム) 0.30%

均展剤 (Silwet<sup>TM</sup> L - 7604) 0.080%

染料 (アントラロピン) 0.304%

乳酸エチル 83.920%

#### 【0064】

##### フォトレジストD

ポリマー-KE610(tert - ブチルアクリレート 38% / ヒドロキシスチレン 62% コポリマー)  
14.787%

光酸発生剤 (上記式 I のジ tert - ブチルフェニルヨードニウム = ショウノウスルホネート 20  
0.444%

フォトスピード制御剤 (水酸化テトラブチルアンモニウム) 0.30%

均展剤 (Silwet<sup>TM</sup> L - 7604) 0.080%

染料 (クルクミン) 0.739%

乳酸エチル 83.920%

#### 【0065】

10cm (4インチ) のYESオープン上、レジストをHMDS上塗りシリコンウェーハに  
スピンキャストし、GCA MicroTracコート / ベークトラックスシステム上140 (減圧  
接触) で60秒間ソフトベークした。次に、焦点 / 露光アレイを使用しながら、コーティ  
ングしたウェーハをGCAエキシマ Stepper (0.53NAレンズを装着) で露光した。 30

次に、そのウェーハを140 で90秒間後露光ベークし (減圧接触)、GCA MicroTra  
c システム上、Shipley Megaposit CD-26 現像液 (均展剤を含む0.26N 水酸化テトラ  
メチレンアンモニウム水性液) を使用して、25秒 / 25秒ダブルスプレーパドル法によ  
って現像した。レジストA ~ Dごとに、イメージング条件および現像されたレリーフ像の  
解像力を以下の表1に示す。

#### 【0066】

##### 【表1】

表1

レジスト	E <sub>o</sub> , mJ	E <sub>size</sub> , mJ	%UFTL	解像力 μm	マスキング 直線性 μm	焦点 寛容度 μm	露光 寛容度
A	5.6	14.0	2.23	0.23	0.23	1.2	±12.3%
B	9.0	21.0	2.07	0.24	0.24	1.0	±10.5%
C	4.8	12.0	2.16	0.23	0.23	1.2	±18.8%
D	5.4	13.0	3.20	0.24	0.24	1.0	± 7.9%

10

## 【0067】

## 実施例 6

以下の実施例 6 では、フォトスピード制御剤の使用の効果をさらに検証する。この実施例の各フォトレジスト組成物（以下、レジスト 1 ～ 5 と定める）は、丸善石油化学社から Maruzen CTBA 161 の商品名のもとで市販されている、ビニルフェノールと tert - ブチルアクリレートとの、約 20,000 の  $M_w$  を有するコポリマーである樹脂バインダを同じ相対量で含むものであった。実施例の組成物に使用した光酸発生剤（PAG）は、実施例 2 および上記式 I のスルホン酸塩であった。乳酸エチルが各組成物に使用した溶剤であった。

20

## 【0068】

以下、表 2 に指定するように、それぞれのレジスト組成物は、フォトスピード制御剤（表 2 中の PCA）、すなわち、酢酸テトラブチルアンモニウム（TBAAc）、テトラブチルアンモニウム = トシレート（TBATs）、テトラブチルアンモニウム = トリフレート（TBATf）または乳酸テトラブチルアンモニウム（TBAL）のフォトスピード制御剤を含まなかったかのいずれかである。レジスト 1 ～ 5 のそれぞれに使用したフォトスピード制御剤の  $pK_a$  値をも表 2 に示す。

30

## 【0069】

レジスト組成物は、樹脂バインダ、樹脂バインダの 4 重量 % の PAG および樹脂結合剤の 9.6 μmol/g のフォトスピード制御剤（存在するならば）を含有する乳酸エチル溶液を配合することによって調製した。すべての組成物は、使用前に、Gelman Acro 0.2 μm フィルタに通した。

## 【0070】

上記実施例 3 に記載のようにして別個のウェーハをレジスト組成物でコーティングし、コーティングしたウェーハを GCA XLS DUV ステッパ（KrF レーザ、NA = 0.53、波長 = 248.4 nm）上で露光し、140 で 90 秒間、後ベークした。25 / 35 ダブルスプレーパドル法を使用して、CD - 26 でレジストを現像した。

40

## 【0071】

クリアするためのエネルギー（表 2 の E<sub>o</sub>）は、現像の際にレジスト膜を除去するのに必要な露光線量と定義した。サイズするためのエネルギー（表 2 の E<sub>size</sub>）の値は、レジスト像の底で測定される 0.3 μm の形状について測定した。露光寛容度および焦点寛容度の値（それぞれ以下の表 2 の E<sub>L</sub> および F<sub>L</sub>）は、0.3 μm の形状について測定し、線幅に ± 10 % の変化を起こすのに必要な露光線量または焦点の変化と定義した。線解像力（表 2 の線解像力）は、公称線幅の ± 10 % 以内の最小形状のサイズと定義した。解像力（表 2 の解像力）は、最小の開放形状の公称線幅と定義した。

50



## 【 0 0 7 2 】

Mattson Polaris FT - IR 分光計上、 $4\text{ cm}^{-1}$ の解像度で64回の走査を使用して、コーティングしたシリコンウェーハの透過IRスペクトルを記録した。IRコントラストは、樹脂バインダの $1,150\text{ cm}^{-1}$ での吸光度の変化を対数露光線量の変化で割ったものの大きさとして定義した。

## 【 0 0 7 3 】

試験したレジストごとに化学的データおよびリソグラフィーデータを以下の表2にまとめる。すべての場合において、フォトスピード制御剤の存在がレジスト性能の改善をもたらした。そのうえ、ヒドロキシ置換TBAL含有レジストを使用して、最高の化学的コントラスト、露光寛容度、焦点寛容度および究極の解像力をはじめとする最高の結果が得られた。加えて、このレジストは、もっとも平滑で方形の輪郭をもたらした。他のレジストは、特に密な形状の頂上部分で、相当にひどい粗さおよび不規則性を示した。

10

## 【 0 0 7 4 】

## 【 表 2 】

表2

レジスト No.	P.C.A.	pK <sub>a</sub>	IR コトラスト	E0 mJ/cm <sup>2</sup>	Esize mJ/cm <sup>2</sup>	Esize/E0	EL	FL μm	線解像力 μm	解像力 μm
1	なし	----	-0.69	1.0	密 : 1.8 等測 : 1.9	密 : 1.8 等測 : 1.9	密 : 19% 等測 : 12%	密 : 0.79 等測 : 0.75	密 : 0.30 等測 : 0.25	密 : 0.30 等測 : 0.25
2	TBAOTf	-20	-0.74	0.9	密 : 1.8 等測 : 1.8	密 : 2.0 等測 : 2.0	密 : 18% 等測 : 14%	密 : 1.0 等測 : 0.83	密 : 0.27 等測 : 0.24	密 : 0.27 等測 : 0.24
3	TBAOTs	-7	-0.73	0.9	密 : 1.9 等測 : 1.9	密 : 2.1 等測 : 2.1	密 : 18% 等測 : 14%	密 : 0.91 等測 : 0.94	密 : 0.27 等測 : 0.23	密 : 0.27 等測 : 0.19
4	TBAL	4	-1.0	2.3	密 : 5.8 等測 : 5.7	密 : 2.5 等測 : 2.5	密 : 22% 等測 : 14%	密 : 1.56 等測 : 0.61	密 : 0.24 等測 : 0.23	密 : 0.23 等測 : 0.22
5	TBAOAc	5	-0.83	2.0	密 : 4.4 等測 : 4.5	密 : 2.2 等測 : 2.3	密 : 21% 等測 : 18%	密 : 1.36 等測 : 0.76	密 : 0.24 等測 : 0.19	密 : 0.24 等測 : 0.18

【 0 0 7 5 】

本発明の前記の説明は、本発明を説明するものにすぎず、請求の範囲に定める本発明の真髄および範囲を逸脱することなく、変形および改造を実施しうることが理解されよう。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 ピーター・アール・ヘイガーティー  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 02048、マンスフィールド、シロー・ドライブ 24

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平09-127700(JP,A)  
特開平04-051243(JP,A)  
特表平06-502260(JP,A)  
欧州特許出願公開第00675410(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18,  
H01L 21/027