

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4235344号  
(P4235344)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F	7/039	(2006.01)	GO 3 F	7/039	601
G03F	7/075	(2006.01)	GO 3 F	7/075	511
G03F	7/004	(2006.01)	GO 3 F	7/004	503A
G03F	7/095	(2006.01)	GO 3 F	7/095	
G03F	7/26	(2006.01)	GO 3 F	7/26	511

請求項の数 5 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-150173 (P2000-150173)

(22) 出願日

平成12年5月22日 (2000.5.22)

(65) 公開番号

特開2001-330957 (P2001-330957A)

(43) 公開日

平成13年11月30日 (2001.11.30)

審査請求日

平成17年11月14日 (2005.11.14)

(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 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

(72) 発明者 安波 昭一郎

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

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物及びパターン形成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 酸により分解しうる基を有し、かつアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリシロキサン又はポリシリセスキオキサン、

(b) 下記一般式 (PAG7) または (PAG8) で表される構造を有する活性光線もしくは放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物、

(c) 溶媒

とを含有することを特徴とする 2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

## 【化12】



(PAG7)

(PAG8)

10

式中、

A r<sup>11</sup>、A r<sup>12</sup>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<sup>303</sup>、R<sup>304</sup>、R<sup>305</sup>は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を示す。Z I<sup>-</sup>はカルボン酸アニオンを表す。

## 【請求項 2】

前記 レジスト組成物が、

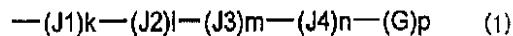
20

(c) 活性光線もしくは放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

**【請求項3】**

(a) 成分の酸により分解しうる基を有し、かつアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリシロキサン又はポリシリセスキオキサンが、側鎖に下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

**【化1】**



10

式中、J1は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、J2は置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよいシクロアルキレン基を表し、J3は2価の連結基を表し、J4は2~4価の連結基を表し、Gは酸の作用により分解する基を表す。k、l、m、nは各々独立に、0又は1を表す。但し、k、l、m、nは同時に0であることはない。pは1~3の整数を表す。

**【請求項4】**

該レジスト組成物が、有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

**【請求項5】**

下層レジスト上に請求項1~4のいずれかに記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、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。

20

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線等の輻射線による露光用のポジ型シリコン含有感光性組成物に関するもので、特に、IC等の半導体製造工程で、例えば回路基板等を製造する際に用いる、特に高い解像力と感度、矩形な断面形状のレジストを与え且つ広いプロセス許容性をそなえた微細加工用ポジ型シリコン含有感光性組成物に関するものである。

30

**【0002】**

本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、次のような工程で用いることができる。例えば、半導体ウエハー、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上に又はそれらの上に反射防止層や有機膜を設置した上にスピンドル塗布法又はローラー塗布法で0.01~3μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を活性光線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野には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、更にその他のフォトファブリケーション工程等がある。

30

**【0003】**

**【従来の技術】**

LSIの高集積化にともない従来の単層レジストでは解像限界が明らかになり、レジストを単層ではなく多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト材料層を形成したのち、第2のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第1の有機高分子を酸素プラズマエッチング(O<sub>2</sub>RIE)で異方エッチングすることにより矩形形状の高いパターンを得ようとするものである(リン、ソリッドステートテクノロジー第24巻第73ページ(1981)参照)。

40

**【0004】**

50

この場合、第2レジスト層はO<sub>2</sub>-RIE耐性が高くななければならぬので、通常シリコン含有ポリマーが用いられている。特にシリコン含量を高めるために、ポリマー主鎖にシリコン原子を有する酸分解性基含有ポリシロキサン又はポリシリルセスキオキサンを用いる試みが多くなされている。

例えば、特開昭63-218948号、特開平4-245248号、同6-184311号、同8-160620号、特開平9-274319号等の各公報が挙げられる。

【 0 0 0 5 】

しかし、こうした酸分解性ポリシロキサン又はポリシリセスキオキサンを用いた2層レジスト法の試みでもたとえばKrFを露光光源とした0.18μm以下の限界解像力付近の微細なパターン形成用に適用すると、ラインアンドスペースの密な部分と疎な部分におけるパターンサイズの差（いわゆる疎密依存性）が大きいという問題が発生し、半導体等のデバイス作成への実際の適用が困難となっている。さらに別の問題として、露光マージン（特にアンダー露光側のマージン）が非常に小さいという問題がある。これは目標とするパターンサイズに露光量を合わせ込んだときに、少しアンダー露光側に露光量が変化するとパターンサイズが大きく変化したり、場合によっては急にラインアンドスペースのパターンが抜けなくなるという問題があり、これらの部分における改良が強く望まれていた。

( 0 0 0 6 )

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、ArFやKrFを光源とする遠紫外線領域の露光に対応し得、高い解像力を有するポジ型シリコン含有感光性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に0.18μm以下の微細パターンにおける疎密依存性、および露光マージンに優れたレジストパターンを与えるポジ型シリコン含有感光性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

[ 0 0 0 8 ]

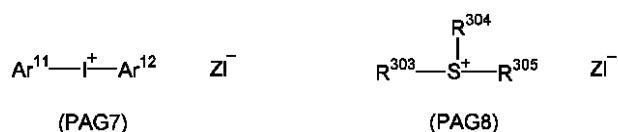
(1) (a) 酸により分解しうる基を有し、かつアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリシリコキサン又はポリシリルカスキンオキサン

( b ) 下記一般式 ( P A G 7 ) 、 ( P A G 8 ) で表される構造を有する活性光線もしくは放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物

(d) 滾媒

とを含有することを特徴とする2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

【化 1 2】



式中、

$\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

$R^{303}$ 、 $R^{304}$ 、 $R^{305}$ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を示す。

7.1- はカルボン酸アニオンを表す。

---

[ 0 0 0 9 ]

(2) 前記レジスト組成物が、

(c) 活性光線もしくは放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物をさらに含有することを特徴とする前記(1)に記載の? 屬レジスト用ポジ型シリコン

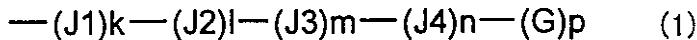
含有レジスト組成物。

【0010】

(3) 前記(a)成分の酸により分解しうる基を有し、かつアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリシロキサン又はポリシリセスキオキサンが、側鎖に下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする前記(1)に記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

【0011】

【化2】



10

【0012】

式中、J1は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、J2は置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよいシクロアルキレン基を表し、J3は2価の連結基を表し、J4は2~4価の連結基を表し、Gは酸の作用により分解する基を表す。

k、l、m、nは各々独立に、0又は1を表す。但し、k、l、m、nは同時に0であることはない。

pは1~3の整数を表す。

20

【0013】

(4) 前記レジスト組成物が、有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(1)に記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物。

(5) 下層レジスト上に前記(1)~(4)のいずれかに記載の2層レジスト用ポジ型シリコン含有レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、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。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。尚、本発明は上記構成を有するものであるが、その他についても参考のために記載した。

30

本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、上記(a)成分のポリマーと、上記(b)成分の化合物と、(c)成分の化合物とを含有する。

【0015】

(a)成分のポリマー(以下、「ポリマー(a)」ともいう)について説明する。

(a)成分のポリシロキサン又はポリシリセスキオキサンは、酸の作用により分解する基を側鎖に有するものが挙げられ、好ましくは上記一般式(1)で表される構造を側鎖に有するものである。これにより、解像力等のレジスト性能及び耐熱性が優れる。

【0016】

一般式(1)中、J1は、置換基を有していてもよいアルキレン基、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン基を表し、置換基としては、例えば、C1、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~14のアラルキル基等が挙げられる。

40

好ましいJ1は、炭素数1~6のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1~4のアルキレン基(メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)である。

kは0又は1を表す。

【0017】

J2は置換基を有していてもよいアリーレン基、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数6~14のアリーレン基又は置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数4~10のシクロアルキレン基を表し、これらの置

50

換基の例としては J 1 の説明と同様である。

好みしい J 2 は、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基(フェニレン基、ナフチレン基等)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン基(シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等)である。

l は 0 又は 1 を表す。

#### 【0018】

J 3 は 2 倍の連結基を表す。該連結基として、-O-、-N(R 2 1)-、-COO-、  
-OC(=O)-、-O(C=O)O-、-CON(R 2 1)-、-N(R 2 1)CO-、  
-NH-CO-NH-基等を挙げることができる。

R 2 1 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、より好みしくは水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。  
10

好みしい J 3 は、-COO-、-OCO-、-O-、-CON(R 2 1)-、-N(R 2 1)CO- である。

m は 0 又は 1 を表す。

#### 【0019】

J 4 は 2 ~ 4 倍の連結基を表す。該連結基として、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、置換基を有していても良い炭素数 4 ~ 10 のシクロアルキレン基、置換基を有していても良い炭素数 5 ~ 10 のビシクロアルキレン基、置換基を有していても良い炭素数 5 ~ 10 のトリシクロアルキレン基、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基、及びこれらの基から水素原子 1 個又は 2 個除いて形成される 3 倍又は 4 倍の基が好みしく挙げられる。また、上記の各連結基は 2 種以上組み合わせて、一つの連結基を形成しても良い。  
20

上記の更なる置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 12 のアリール基等が挙げられる。ここでのアリール基の置換基としては、下記に示す酸の作用により分解する基、即ち酸分解性基と同様である。

#### 【0020】

より好みしい連結基としては、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、このアルキレン基から水素原子 1 個を除いて形成される 3 倍の基、置換基を有していても良い炭素数 5 ~ 8 のビシクロアルキレン基、置換基を有していても良い炭素数 5 ~ 8 のトリシクロアルキレン基、置換基を有していても良いフェニレン基、このフェニレン基から水素原子 1 個又は 2 個除いて形成される 3 倍又は 4 倍の基が挙げられる。n は 0 又は 1 を表す。  
30

また、上記の各連結基は 2 種以上組み合わせて、一つの連結基を形成しても良い。

上記の更なる置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 12 のアリール基等が挙げられる。ここでのアリール基の置換基としては、下記に示す酸の作用により分解する基、即ち酸分解性基と同様である。

#### 【0021】

G は、酸の作用により分解する基、即ち酸分解性基を表す。好みしい酸分解性基として、-COO-R 3 1、-OCO-R 3 1、-O-CH(CH<sub>3</sub>)-O-R 3 2、-COOC  
H(CH<sub>3</sub>)-O-R 3 2 が挙げられる。  
40

ここで R 3 1 は 3 級アルキル基を表し、好みしくは炭素数 4 ~ 8 の 3 級アルキル基(t-ブチル基、t-アミル基等)である。R 3 2 は置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基を表す。

置換基としては、例えば、Cl、Br、F 等のハロゲン原子、-CN 基、-OH 基、アミノ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基等が挙げられる。

#### 【0022】

R 3 2 として、好みしくはエチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソアミル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ベンジル基、フ  
50

エネチル基、フェニルオキシエチル基等が挙げられる。

pは1～3の整数を表す。

k、l、m、nは同時に0であることはない。

**【0023】**

成分(a)のポリシリコサン又はポリシリセスキオキサンは、溶解性の調節やリソグラフィー性能の向上の観点から、一般式(1)において、Gが酸分解性基ではなくて、-OH基及び/又は-COOH基である側鎖を有することが好ましい。この場合、Gが-OH基及び/又は-COOH基である側鎖の割合は、Gが酸分解性基である場合の側鎖との合計量のうち、モル分率で0～60%であることが好ましく、5～40%であることがより好ましい。

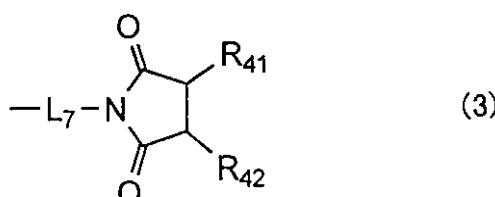
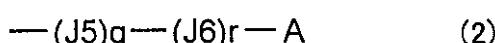
10

**【0024】**

また、リソグラフィー性能、製膜性、耐熱性を向上させる目的で、成分(a)のポリシリコサン又はポリシリセスキオキサンは、下記一般式(2)及び/又は(3)で表される側鎖を有することが好ましい。

**【0025】**

**【化3】**



20

**【0026】**

式中、J5はJ1と、J6はJ2と同義である。

q、rは、各々独立に、0又は1を表す。

Aは、アルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ置換基を有していてよい。

30

置換基としては、例えば、Cl、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、アミノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～14のアラルキル基等が挙げられる。

Aとして好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基であり、より好ましくは、炭素数1～8のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシルメチル基等)、炭素数6～9のアリール基(フェニル基、p-メチルフェニル基等)、炭素数7～10のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)が挙げられる。

40

L7はJ1と同義である。R41、R42は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基である。また、R41とR42は、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、環の数は1～3個であることが好ましく、さらには以下の構造のものも好ましい。

**【0027】**

**【化4】**



50

**【 0 0 2 8 】**

一般式(2)及び/又は(3)で表される側鎖を有する繰返し単位の割合は、成分(a)のポリマー中に存在する全繰り返し単位のうち、モル分率でそれぞれ0~70%であることが好ましく、より好ましくは0~60%であり、特に好ましくは0~50%である。

**【 0 0 2 9 】**

本発明の第2レジスト層に含有される(a)成分の酸分解性基含有ポリシロキサン及びポリシリセスキオキサンの重量平均分子量は、特に制限はないが、他の成分との相溶性、有機溶剤溶解性、性能のバランス等から、1000~10万が好ましく、さらには2500~5万が好ましい。

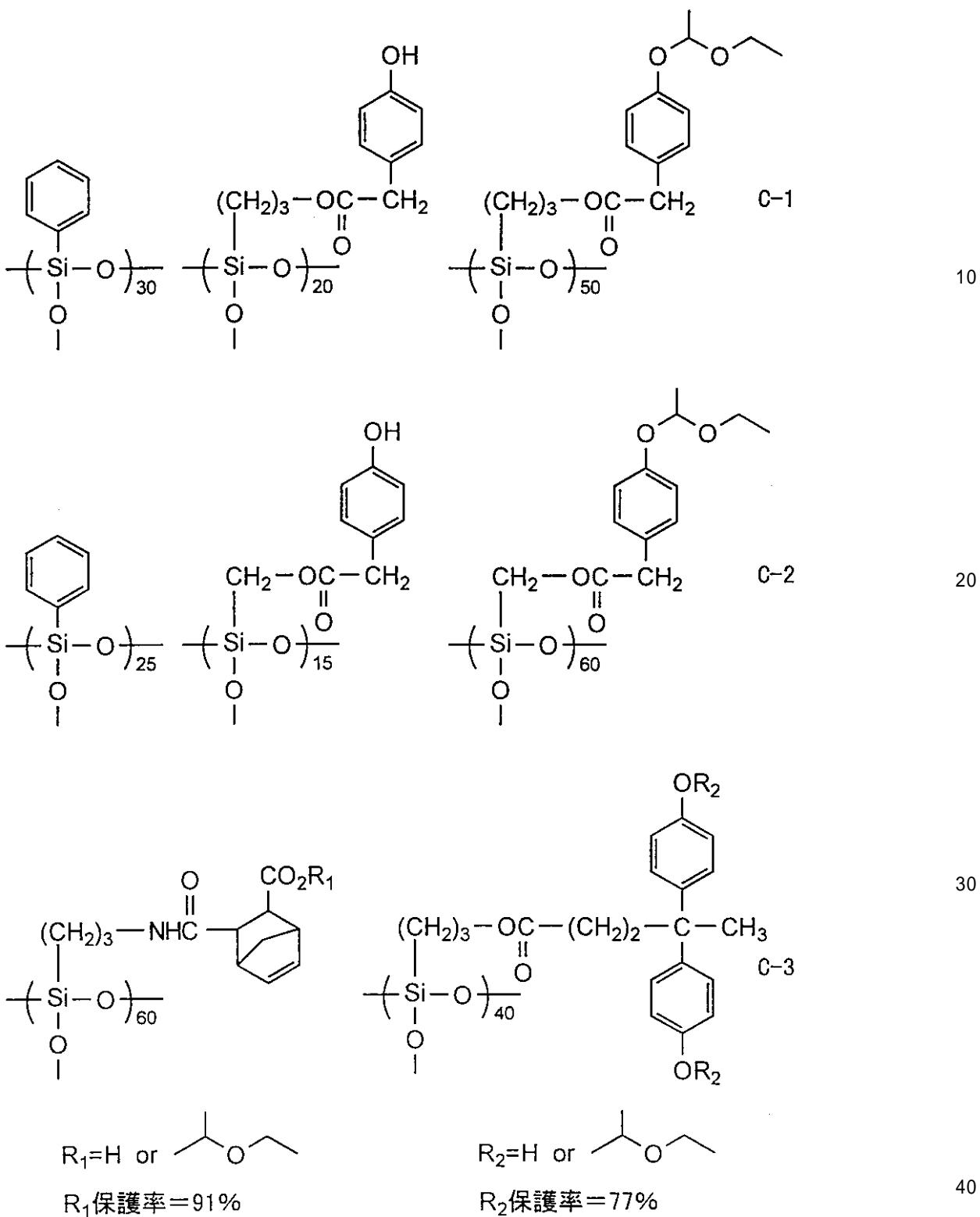
**【 0 0 3 0 】**

以下に、本発明の第2レジスト層に含有される(a)成分のポリシロキサン及びポリシリセスキオキサンの具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

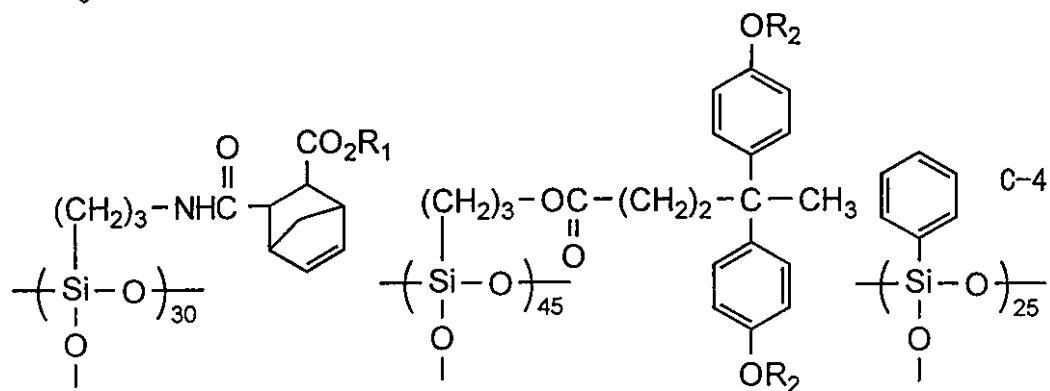
なお、下記の具体例で、保護率とは、アルカリ現像液に対する溶解性を示す基を酸分解性基で保護する際の保護の割合をモル%で表したもの意味する。

更に、括弧に付されている数字はモル分率である。

**【 0 0 3 1 】****【 化 5 】**



【0032】  
【化6】

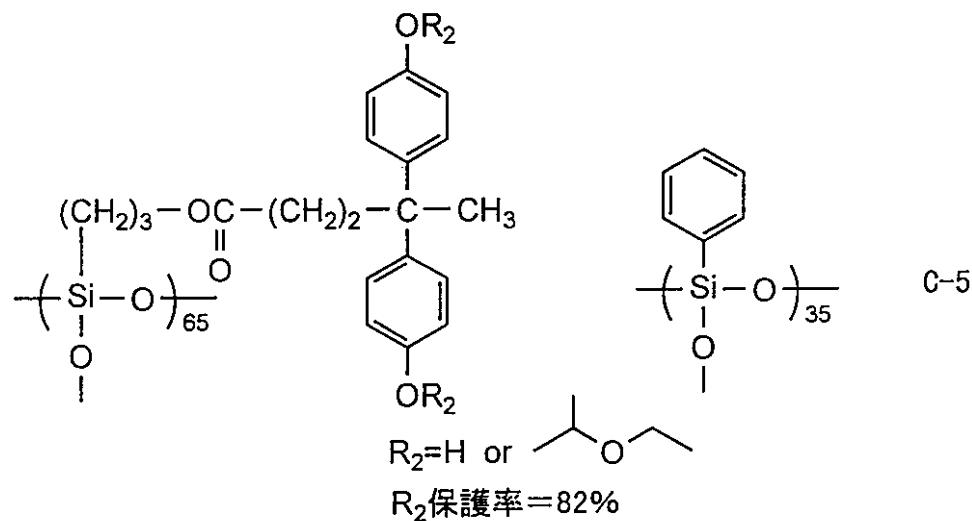


$R_1 = H$  or

$R_1$ 保護率 = 95%

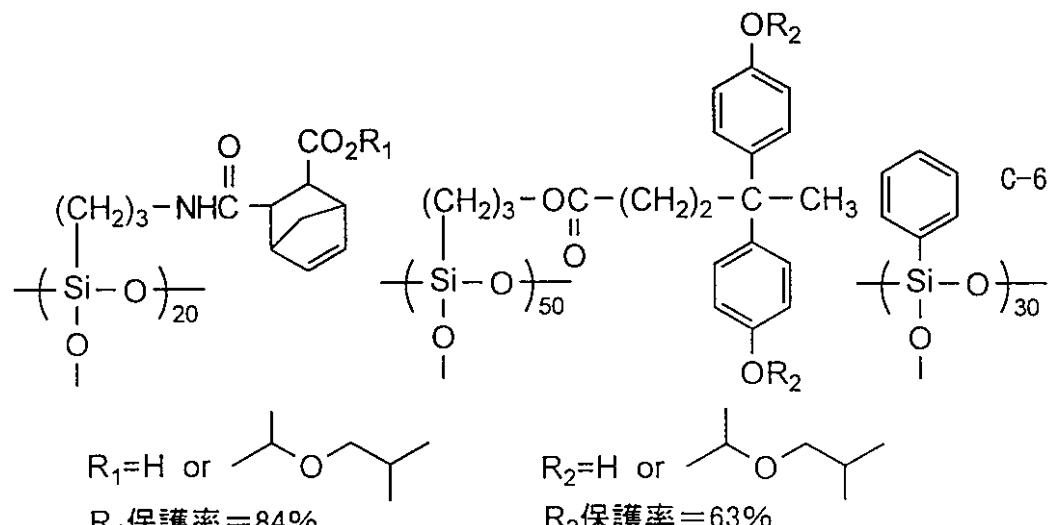
$R_2 = H$  or

$R_2$ 保護率 = 68%



$R_2 = H$  or

$R_2$ 保護率 = 82%



$R_1 = H$  or

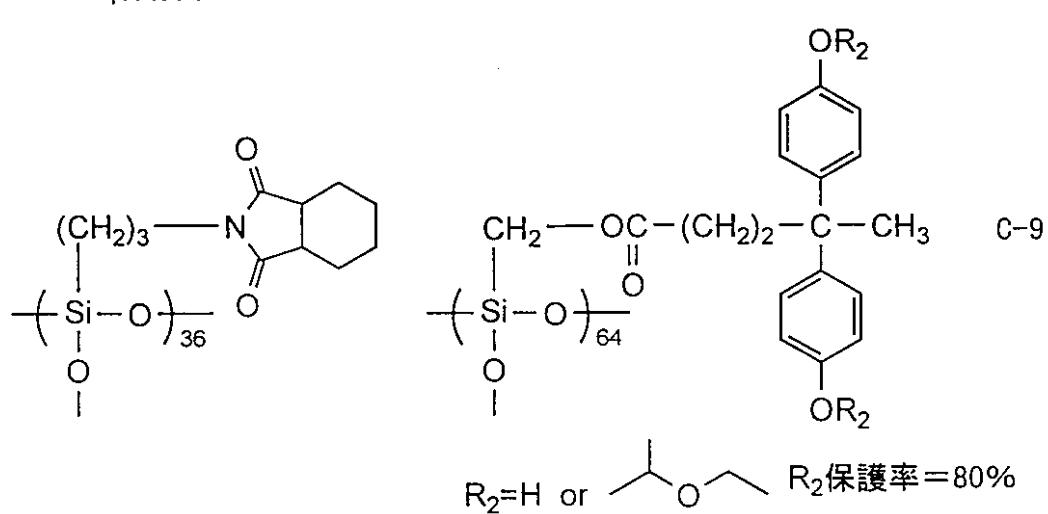
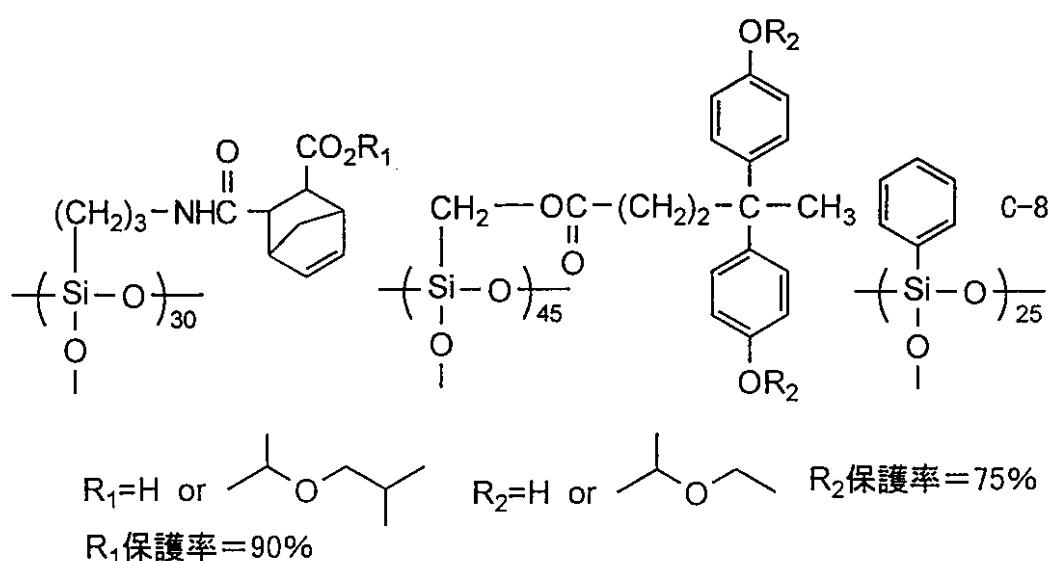
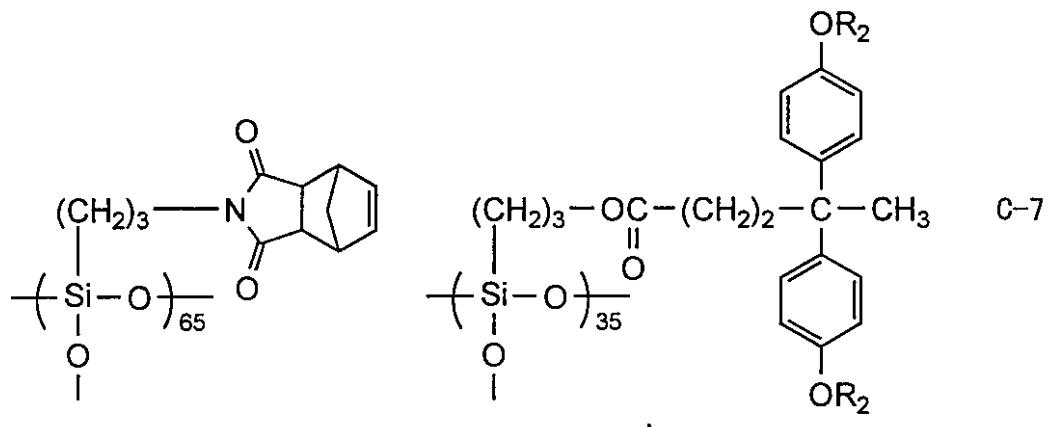
$R_1$ 保護率 = 84%

$R_2 = H$  or

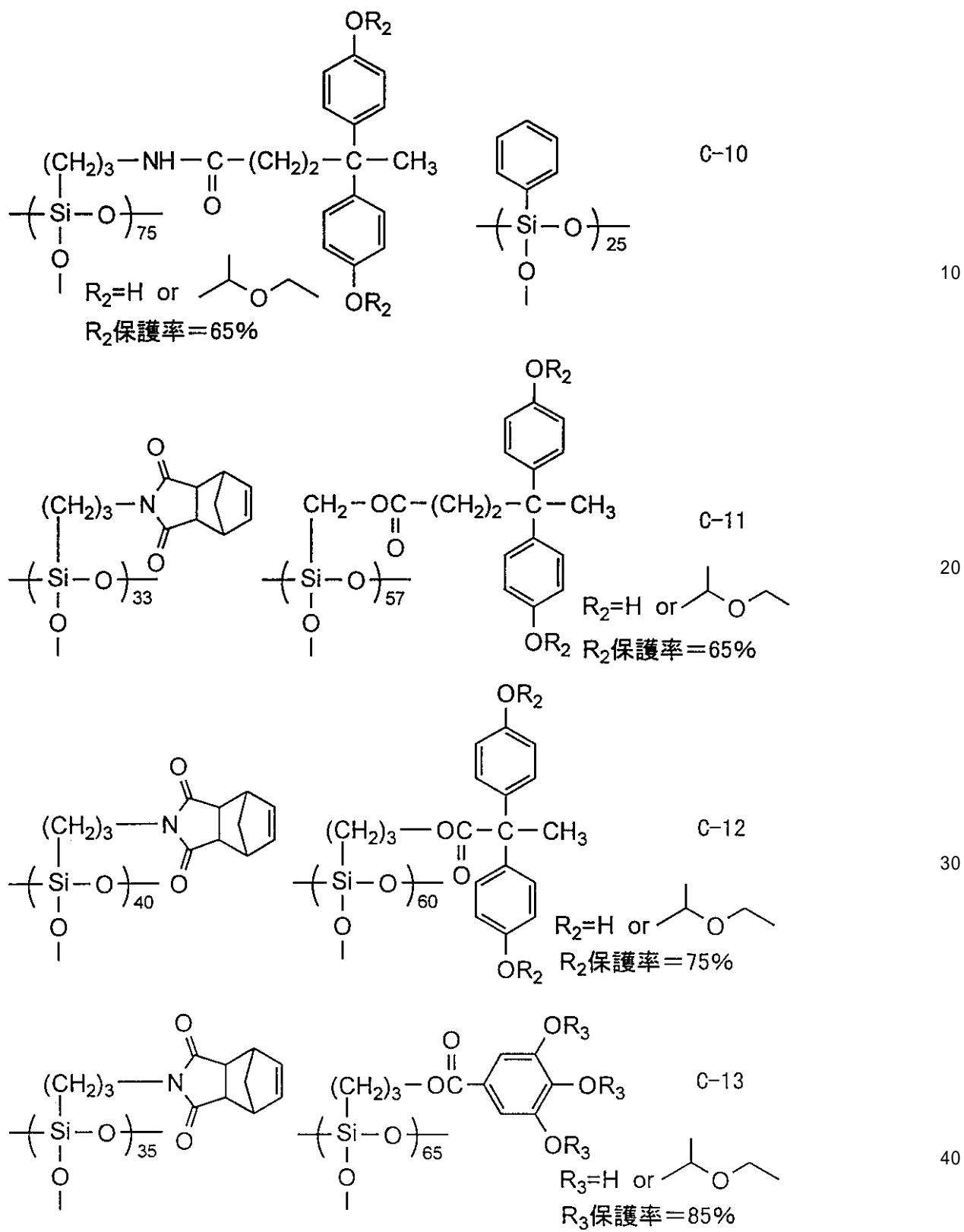
$R_2$ 保護率 = 63%

【0033】

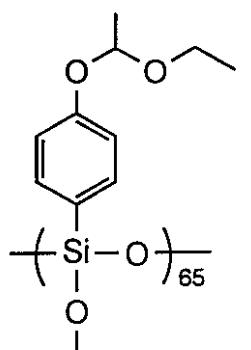
【化7】



【0034】  
【化8】

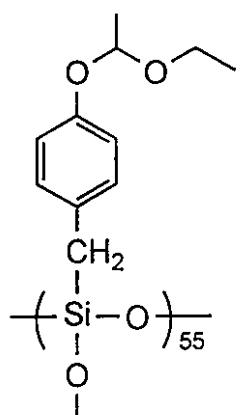


【0035】  
【化9】



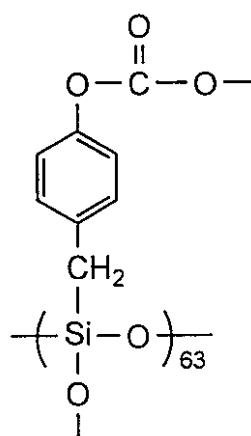
C-14

10



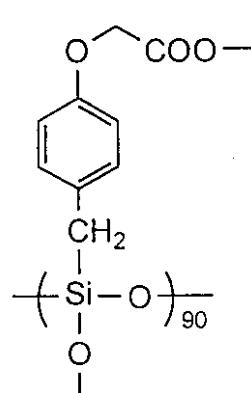
C-15

20



C-16

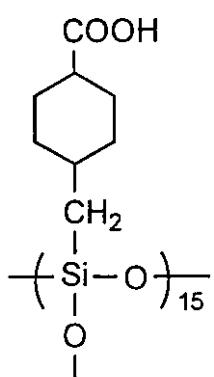
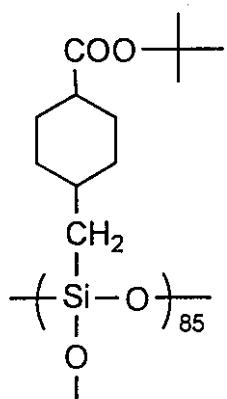
30



C-17

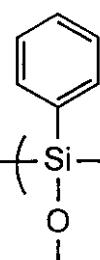
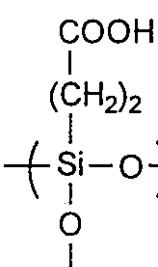
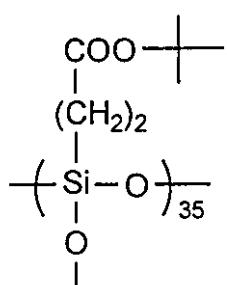
40

【 0 0 3 6 】  
【 化 1 0 】



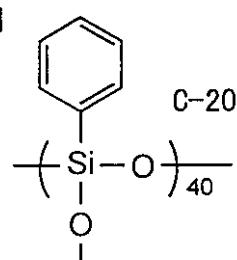
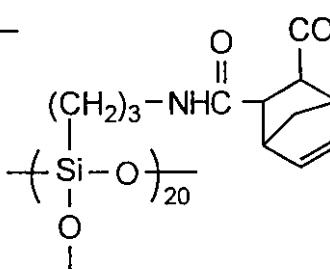
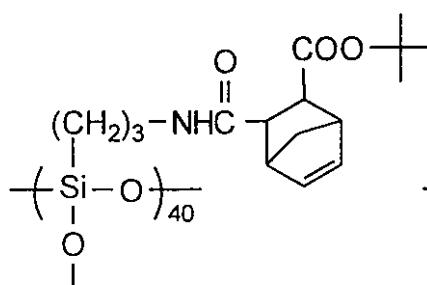
C-18

10



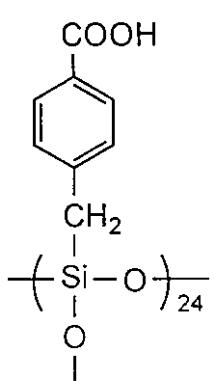
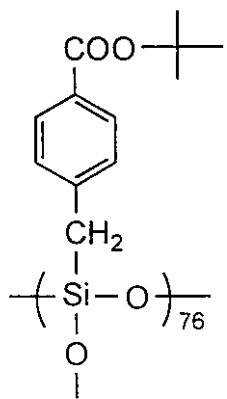
C-19

20



C-20

30

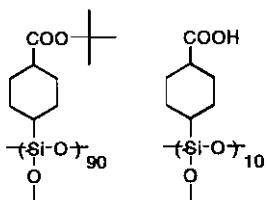


C-21

40

【0 0 3 7】

【化 1 1】



C22

10



C23

## 【0038】

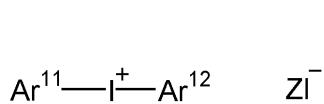
本発明のポジ型シリコン感光性組成物において、上記(a)成分の含有量は感光性組成物の固形分の全重量に対して50~99%が好ましく、さらに好ましくは70~98重量%である。

## 【0039】

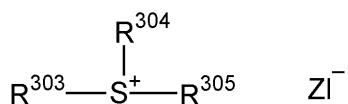
次に(b)成分の、活性光線もしくは放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物について説明する。この化合物は、好ましくは下記一般式(PAG7)、(PAG8)で表されるものが用いられる。

## 【0040】

## 【化12】



(PAG7)



(PAG8)

## 【0041】

ここで $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここでのアリール基の炭素数は、6~15であり、好ましくは1~12である。

好ましい置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のハロアルキル基、炭素数4~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカブト基およびハロゲン原子が挙げられる。

## 【0042】

$\text{R}^{303}$ 、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 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。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒロドキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

## 【0043】

$\text{ZI}^-$ はカルボン酸アニオンを表し、好ましくはパーフルオロアルカンカルボン酸アニオン( $\text{C}_3\text{F}_3\text{CO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_3^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_3^-$ など)、置換基を有していてもよいアルカンカルボン酸アニオン、置換基を有していてもよいベンゼンカルボン酸アニオン、ナフタレン-1-カルボン酸アニオン等の縮合多核芳香族アニオン、アントラキノンカルボン酸アニオン等を挙げる事ができる。

20

30

40

50

ここでの置換基の種類としては、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子( F、Br、Cl )などが挙げられる。

Z<sup>-1</sup>として特に好ましくはパーフルオロアルカンカルボン酸アニオン、置換基を有していてもよいアルカンカルボン酸アニオン、置換基を有していてもよいベンゼンカルボン酸アニオンである。

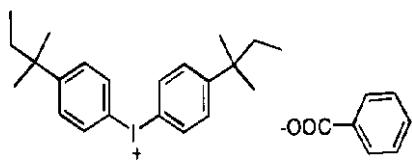
これらのパーフルオロアルカンカルボン酸アニオン、アルカンカルボン酸アニオンのアルカンの炭素数は、1～20であり、好ましくは1～12である。

【0044】

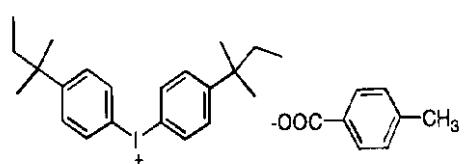
一般式(PAG7)及び(PAG8)で表される化合物の好ましい例としては、以下に示す化合物が挙げられる。 10

【0045】

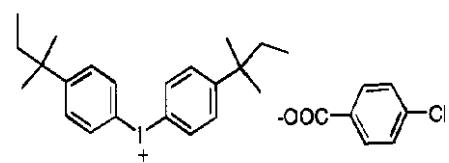
【化13】



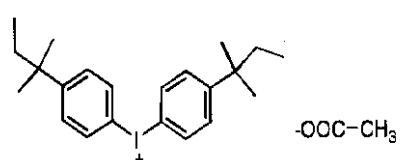
(PAG7-1)



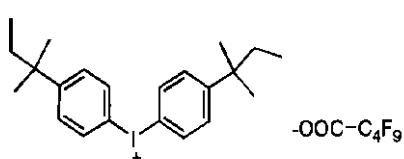
(PAG7-2)



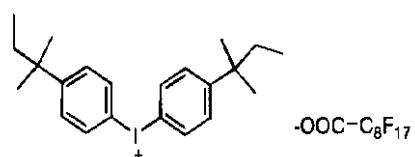
(PAG7-3)



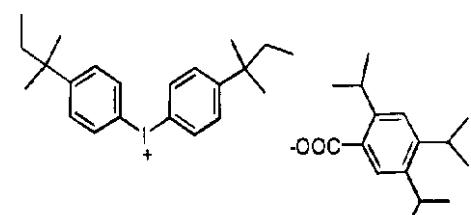
(PAG7-4)



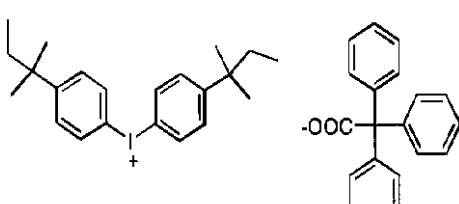
(PAG7-5)



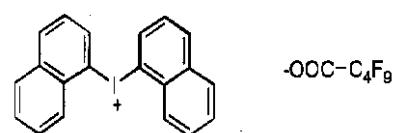
(PAG7-6)



(PAG7-7)

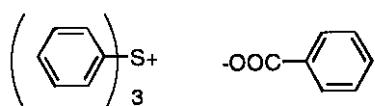


(PAG7-8)

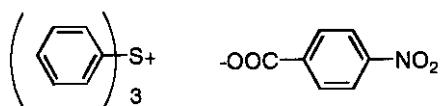


(PAG7-9)

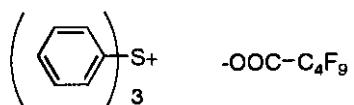
【 0 0 4 6 】  
【 化 1 4 】



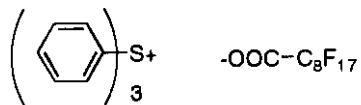
(PAG8-1)



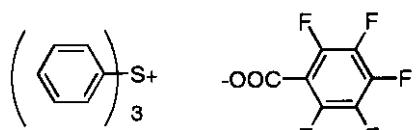
(PAG8-2)



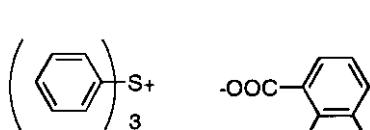
(PAG8-3)



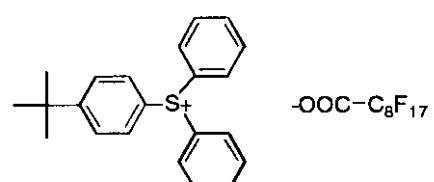
(PAG8-4)



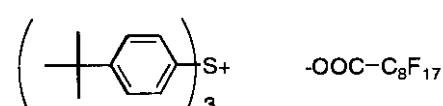
(PAG8-5)



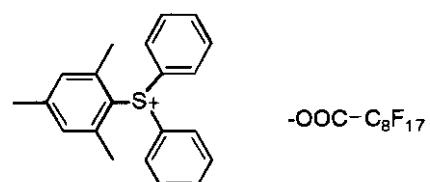
(PAG8-6)



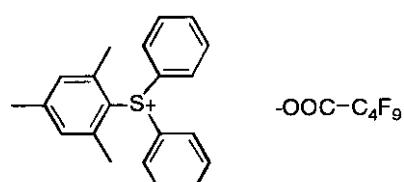
(PAG8-7)



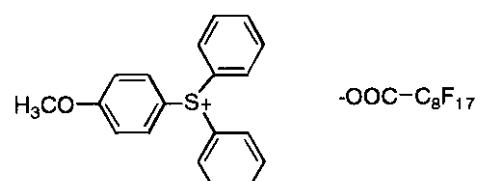
(PAG8-8)



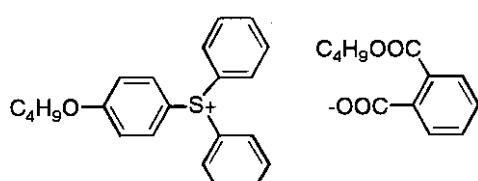
(PAG8-9)



(PAG8-10)



(PAG8-11)



(PAG8-12)

## 【 0 0 4 7 】

次に (c) 成分の、活性光線もしくは放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物について説明する。この化合物は、下記一般式 (PAG3)、(PAG4)、(PAG5)、(PAG6) で表されるものが用いられる。

## 【 0 0 4 8 】

## 【 化 1 5 】

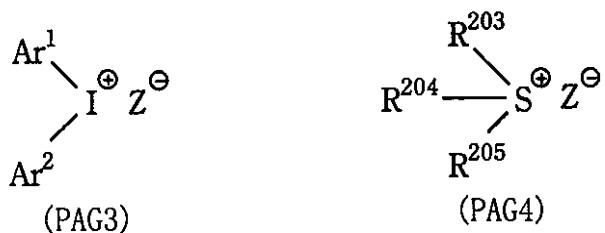
10

20

30

40

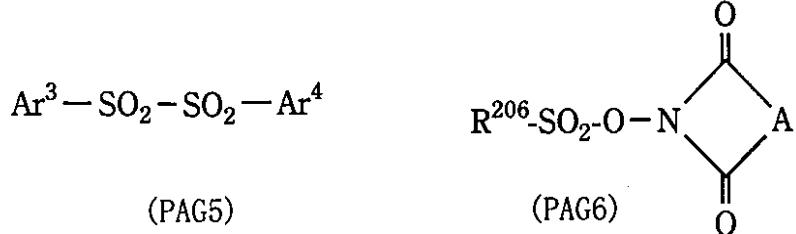
50



【 0 0 4 9 】

【化 1 6】

10



【 0 0 5 0 】

ここで式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

20

[ 0 0 5 1 ]

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 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。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

30

[ 0 0 5 2 ]

また  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ のうちの2つおよび  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 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。

[ 0 0 5 3 ]

$Z^-$  はスルホン酸アニオンを表し、好ましくはパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン ( $C_3F_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ など)、置換基を有していてもよいベンゼンスルホン酸アニオン(置換基の種類としては、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子( $F$ 、 $Br$ 、 $Cl$ などが挙げられる)、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン等を挙げることができる。

40

$Z^-$ として特に好ましくはパーカルオロアルカンスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいベンゼンスルホン酸アニオンである。

【 0 0 5 4 】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 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。

【 0 0 5 5 】

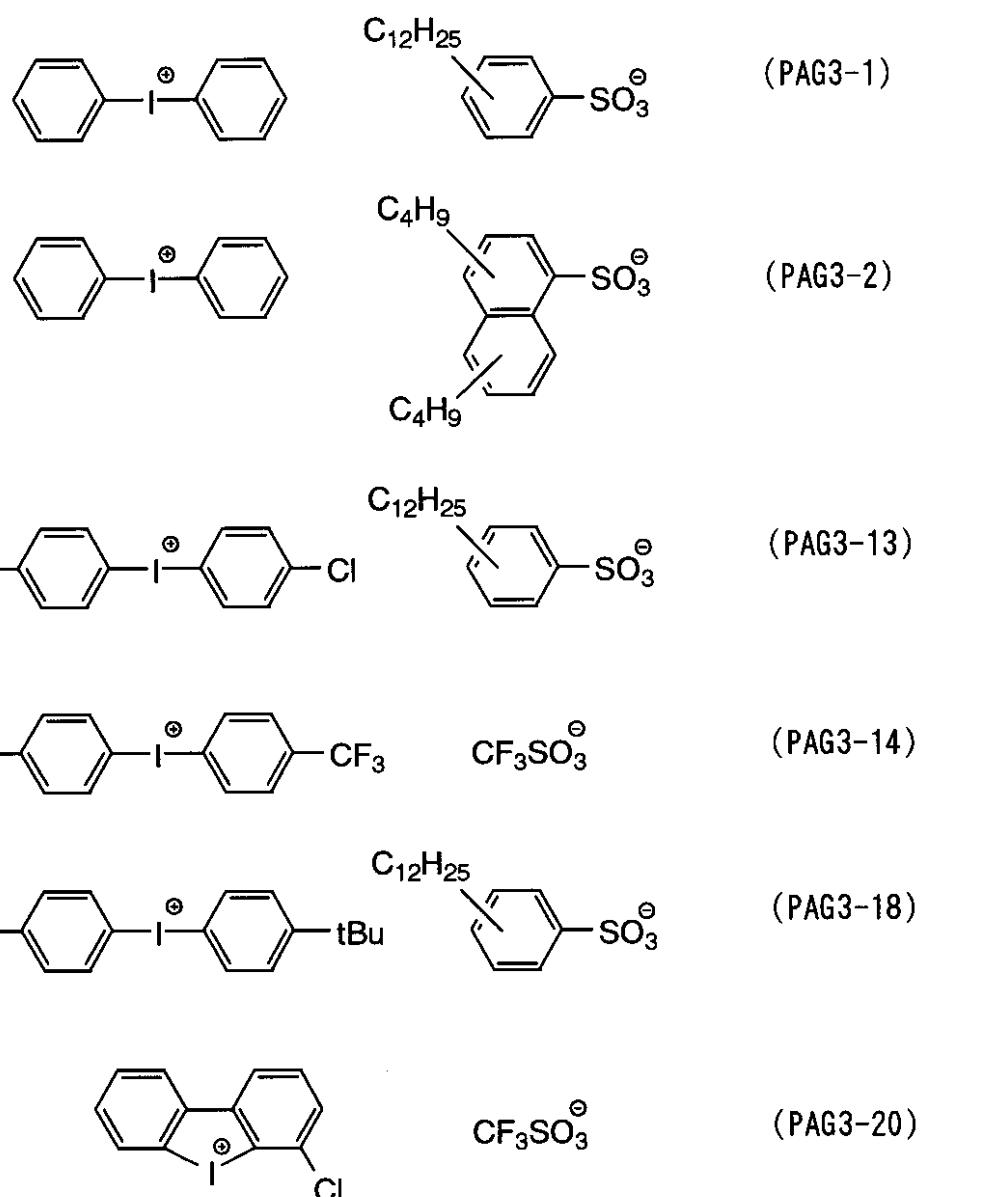
一般式 (PAG3) 及び (PAG4) で表される化合物の好ましい例としては、以下に示

50

す化合物が挙げられる。

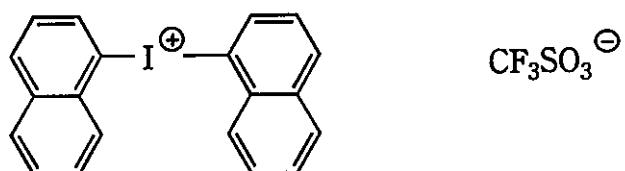
【0056】

【化17】

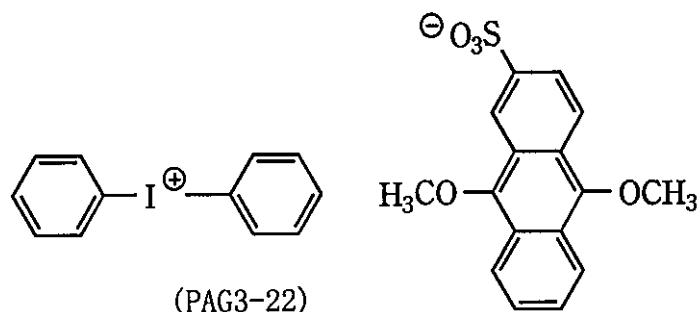


【0057】

【化18】

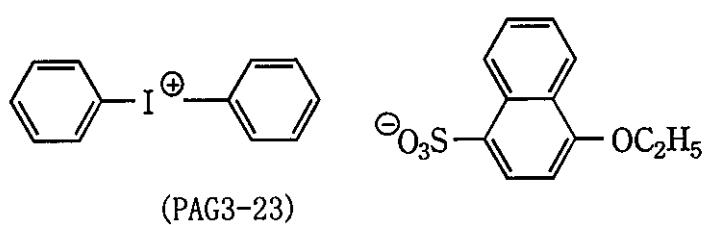


(PAG3-21)



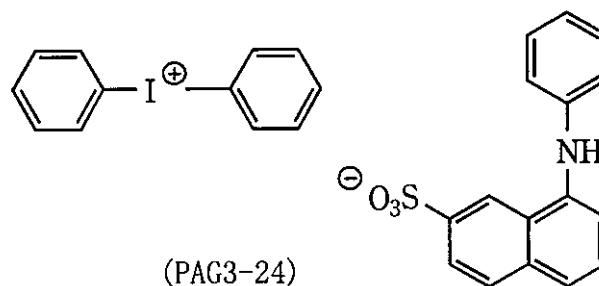
10

(PAG3-22)



20

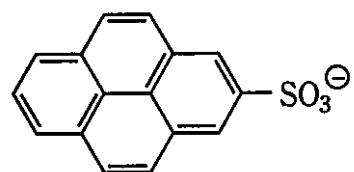
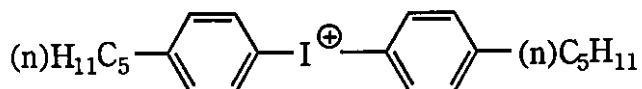
(PAG3-23)



30

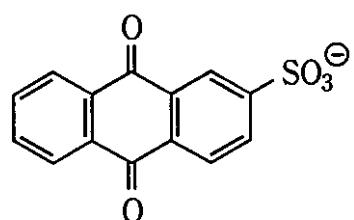
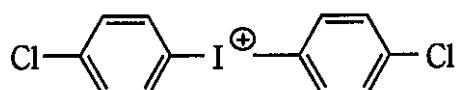
(PAG3-24)

【 0 0 5 8 】  
【 化 1 9 】



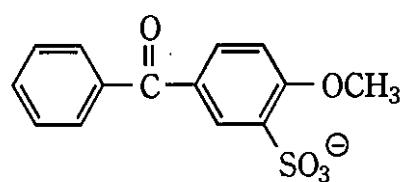
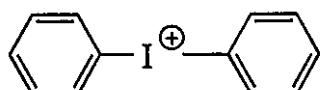
(PAG3-25)

10



20

(PAG3-26)

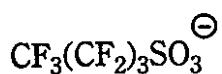
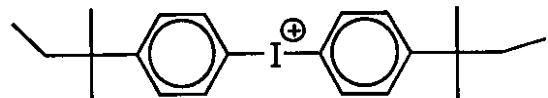


30

(PAG3-27)

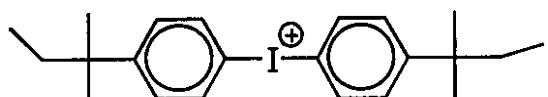
【 0 0 5 9 】

【 化 2 0 】



40

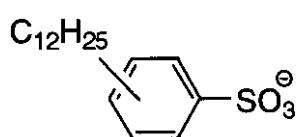
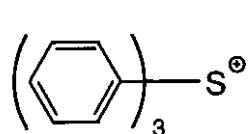
(PAG3-28)



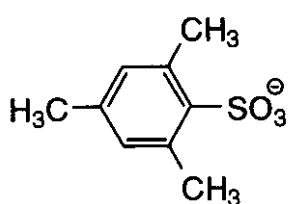
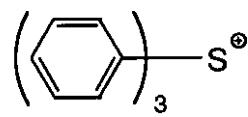
(PAG3-29)

50

【0 0 6 0】  
【化21】

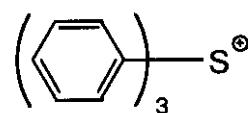


(PAG4-1)

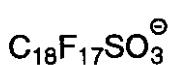
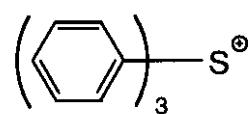


(PAG4-2)

10

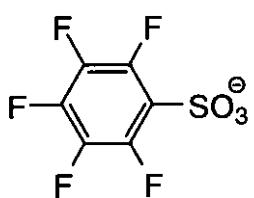
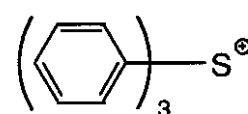


(PAG4-5)



(PAG4-6)

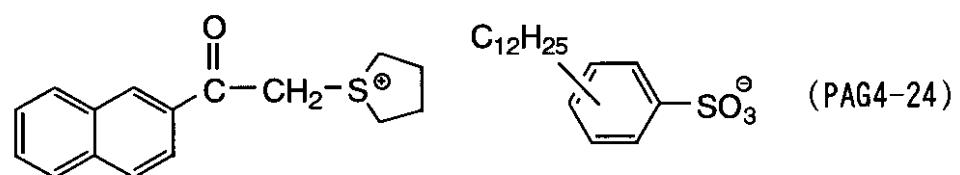
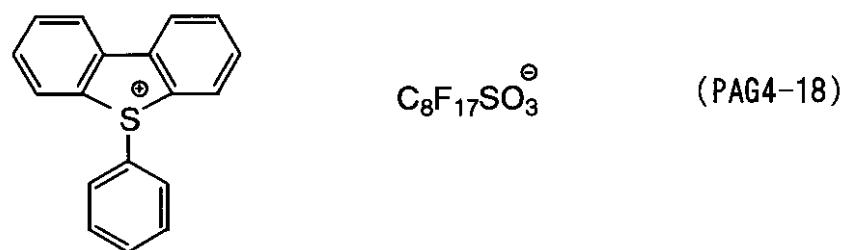
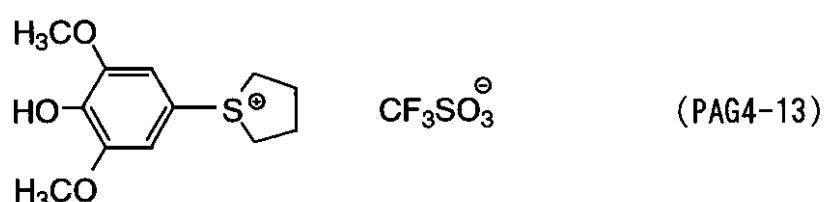
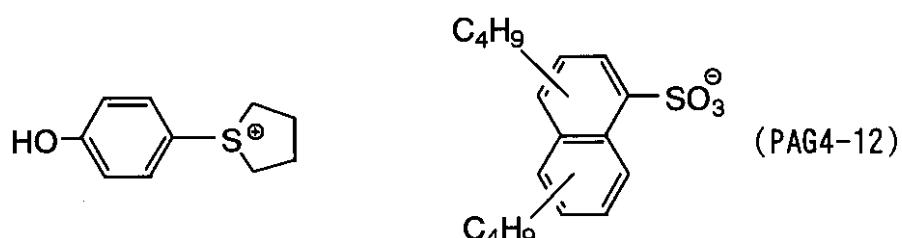
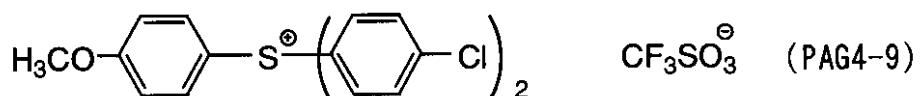
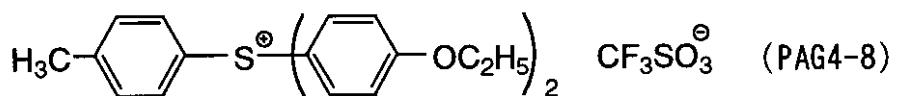
20



(PAG4-7)

30

【0 0 6 1】  
【化22】

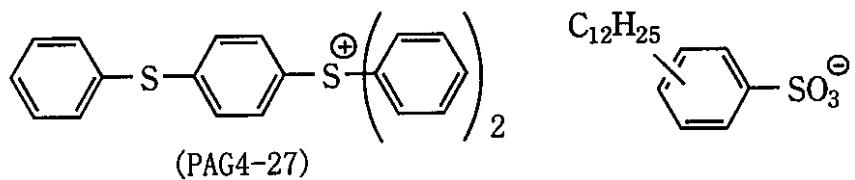
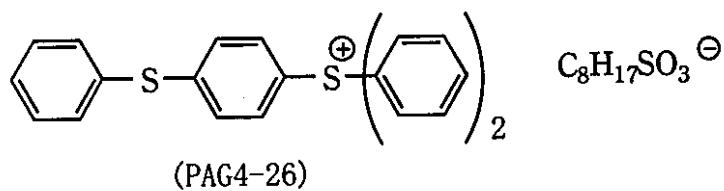


【 0 0 6 2 】  
【 化 2 3 】

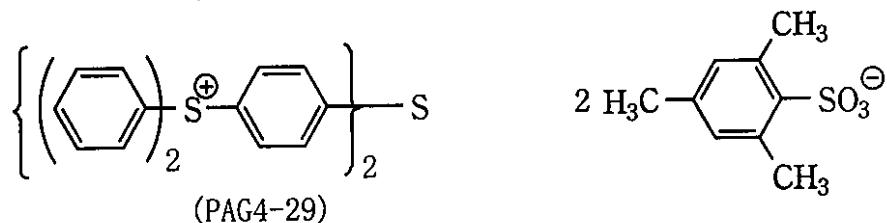
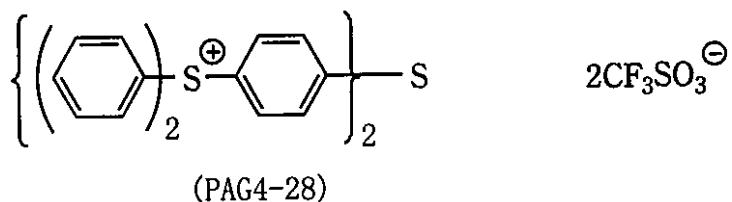
10

20

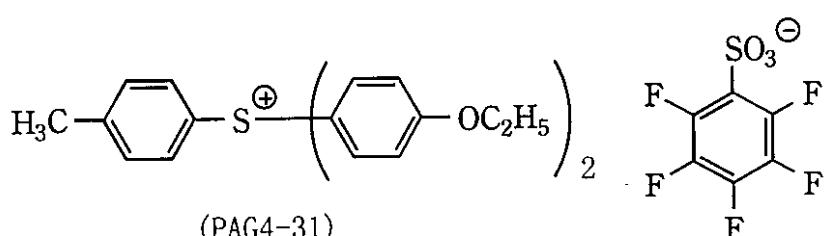
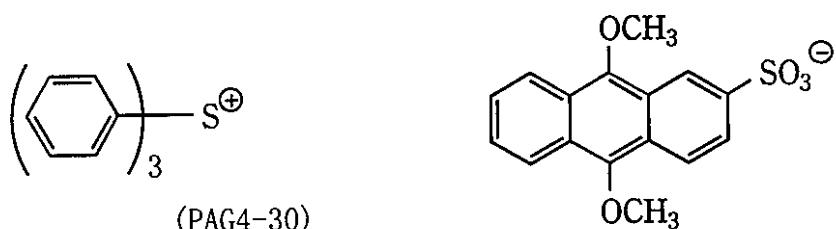
30



10

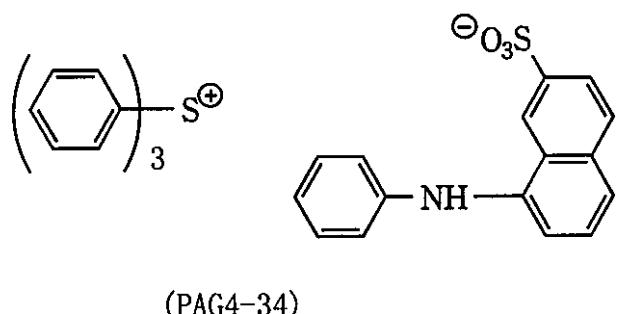
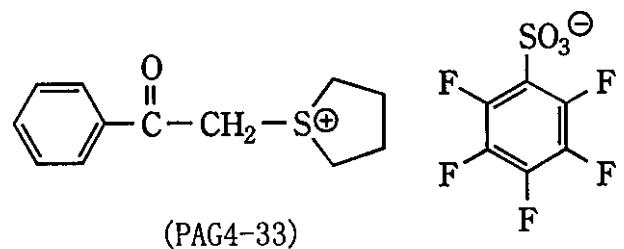
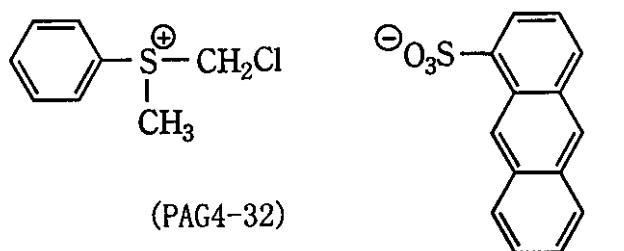


20



30

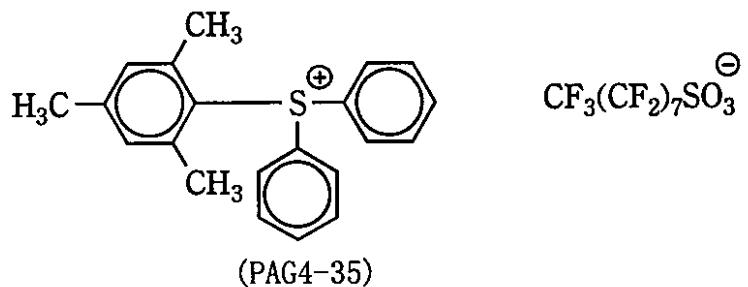
【 0 0 6 3 】  
 【 化 2 4 】



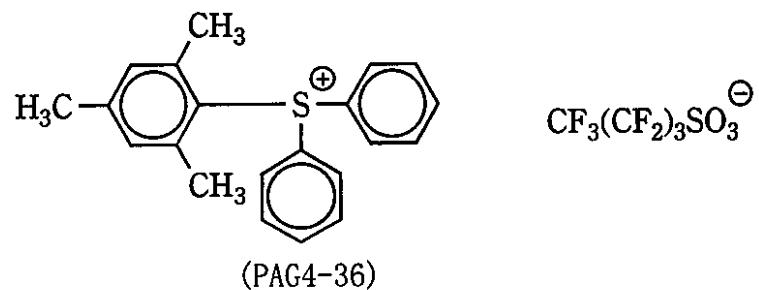
【 0 0 6 4 】  
【 化 2 5 】

10

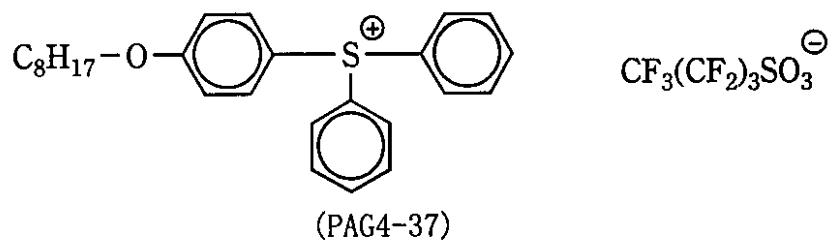
20



10



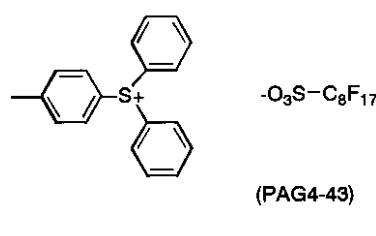
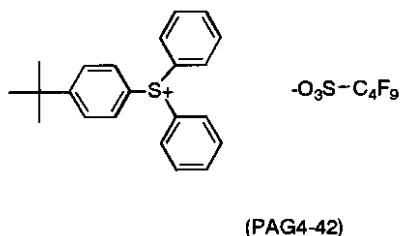
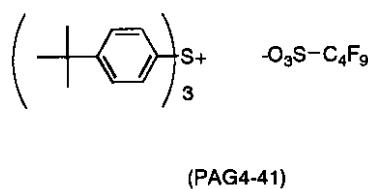
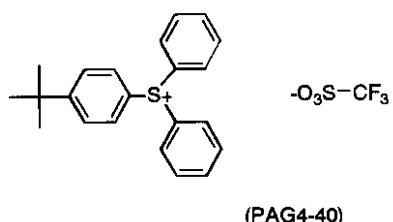
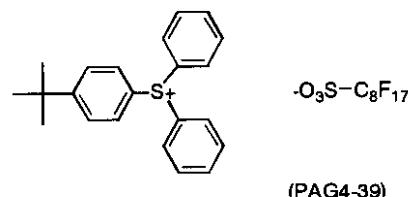
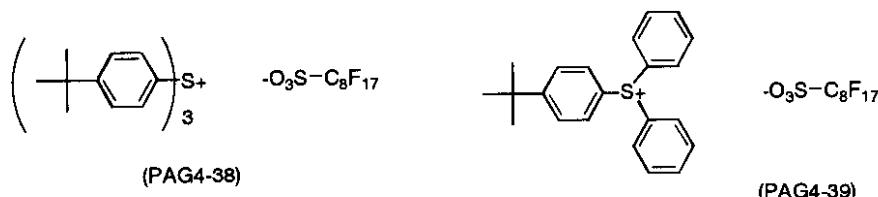
20



【 0 0 6 5 】

【 化 2 6 】

30



10

20

30

### 【 0 0 6 6 】

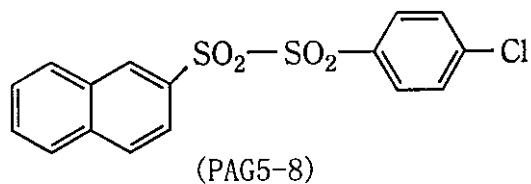
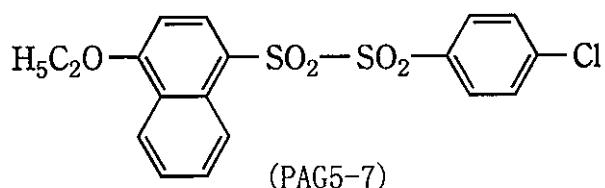
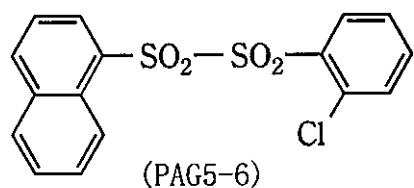
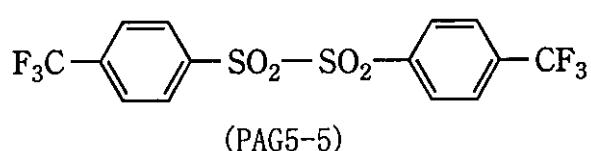
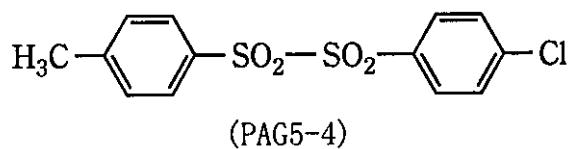
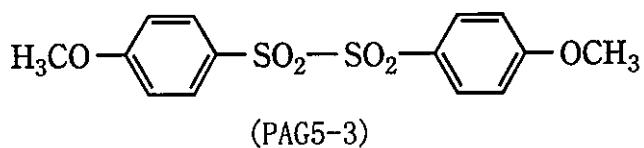
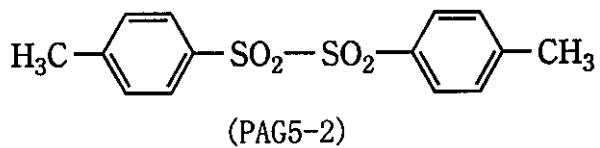
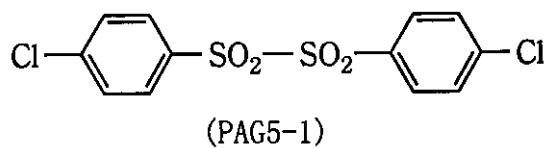
一般式 ( P A G 3 ) 、 ( P A G 4 ) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W. Knapczyk et al , J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969) 、 A.L.Maycock et al , J.Org.Chem., 35, 2532, (1970) 、 E.Goethas et al , Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964) 、 H.M.Leicester, J.Ame .Chem.Soc., 51, 3587 (1929) 、 J.V.Crivello et al , J.Polym.Chem.Ed., 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。

### 【 0 0 6 7 】

一般式 ( P A G 5 ) 及び ( P A G 6 ) で表される化合物の好ましい例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

### 【 0 0 6 8 】

### 【 化 2 7 】



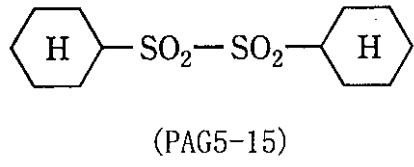
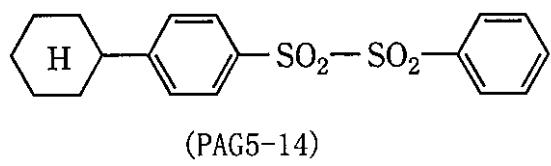
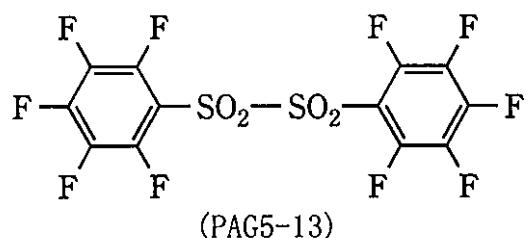
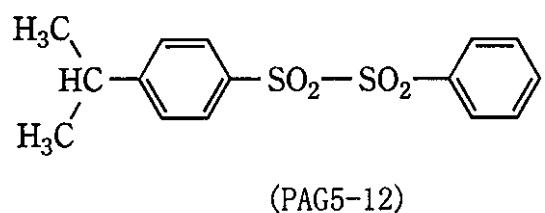
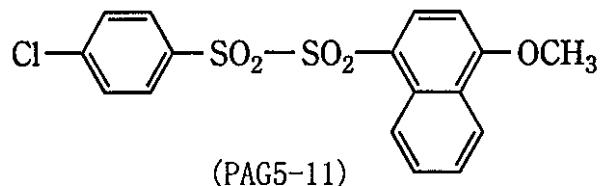
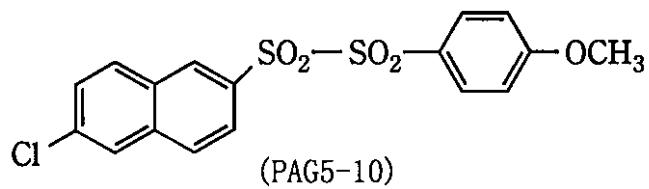
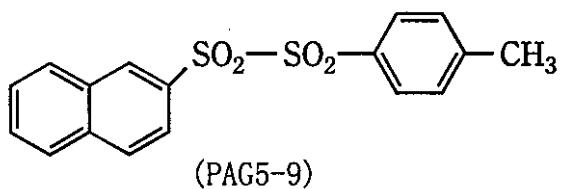
【 0 0 6 9 】  
【 化 2 8 】

10

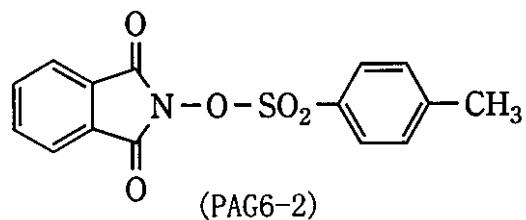
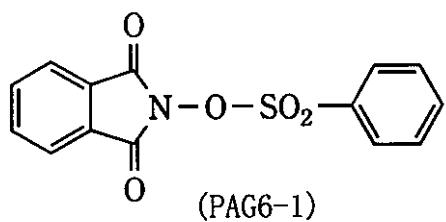
20

30

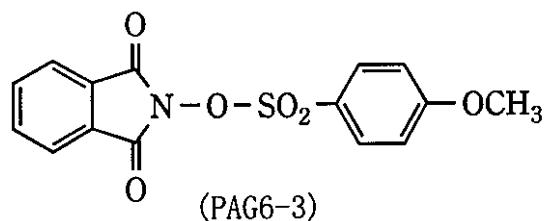
40



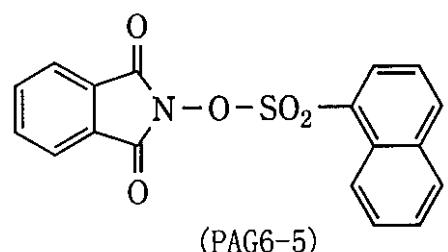
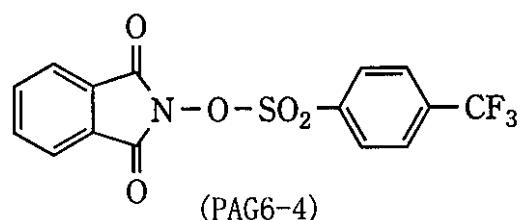
【 0 0 7 0 】  
【 化 2 9 】



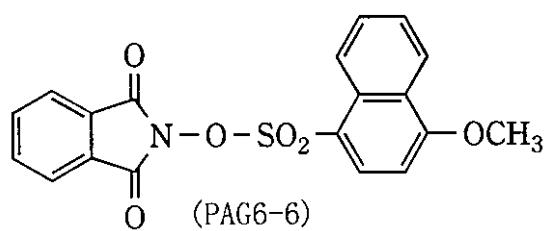
10



20

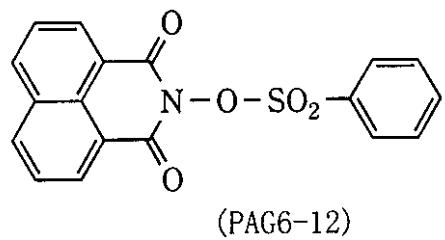
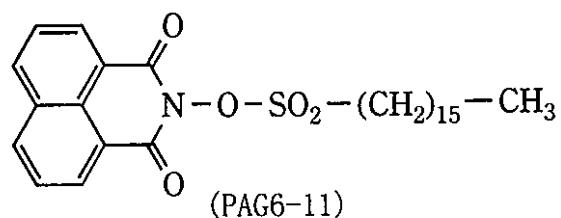
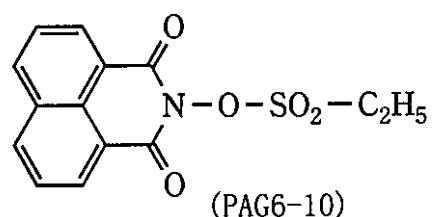
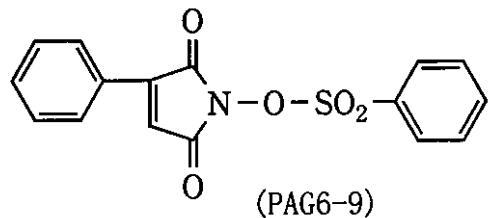
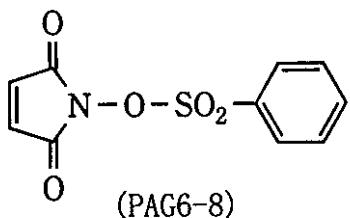
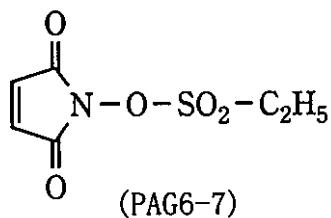


30

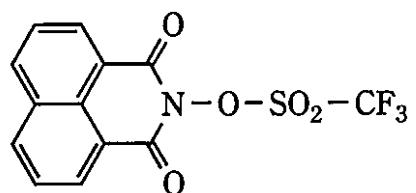


40

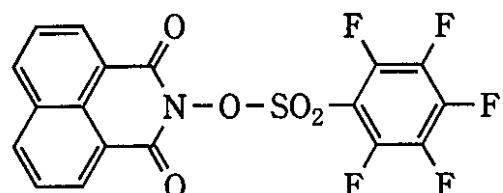
【0 0 7 1】  
【化30】



【 0 0 7 2 】  
【 化 3 1 】

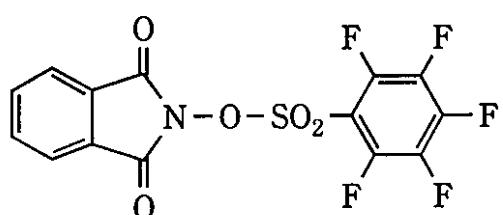


(PAG6-13)



(PAG6-14)

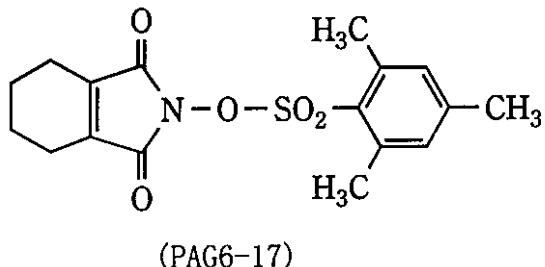
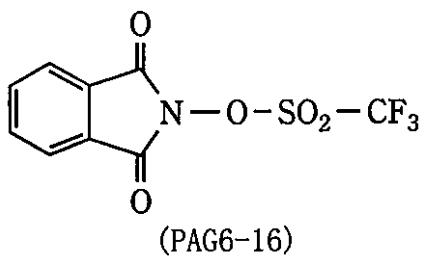
10



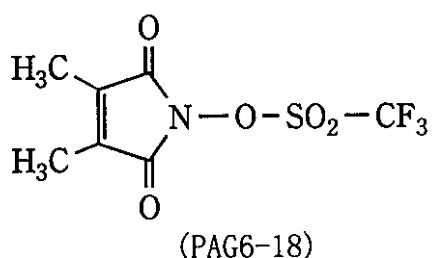
(PAG6-15)

20

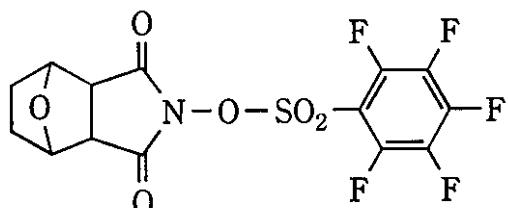
【 0 0 7 3 】  
【 化 3 2 】



10



20



30

(PAG6-19)

## 【 0 0 7 4 】

本発明においては、上記の、(b)成分の活性光線もしくは放射線の照射により分解してカルボン酸を発生する化合物は単独で用いてもよいし、(c)成分の活性光線もしくは放射線の照射により分解してスルホン酸を発生する化合物とを混合して用いてもよい。

これらの化合物の添加量は(b)成分の化合物単独、又は(b)成分と(c)成分の化合物両者を合わせた量としてレジスト組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、特に好ましくは0.1~15重量%の範囲で用いられる。

また両者を混合して用いる場合、(b)成分の化合物の添加割合は(c)成分の化合物に対して、0.5~90重量%が好ましく、より好ましくは1~80重量%であり、特に好ましくは5~70重量%である。

(b)成分の化合物、(c)成分の化合物はそれぞれ独立に1種づつ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 7 5 】

また本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、さらに有機塩基性化合物を酸補足剤として含有することが好ましい。本発明で用いる有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物が好ましい。特に、下記(A)~(E)の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましく用いられる。

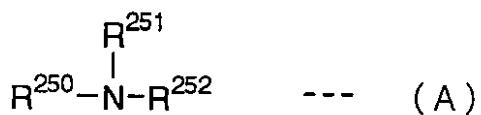
40

50

この有機塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくできるという効果を有する。

【0076】

【化33】



10

【0077】

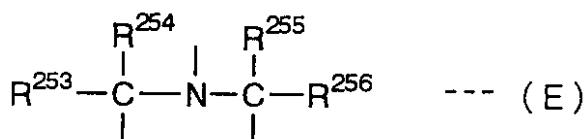
ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ および $\text{R}^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0078】

【化34】



20



30

【0079】

(式中、 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ および $\text{R}^{256}$ は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0080】

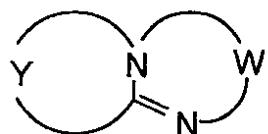
更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物である。

40

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0081】

【化35】



(VI)

## 【0082】

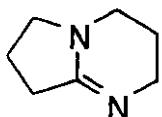
式(VI)中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。  
10

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2~10個が好ましく、より好ましくは2~5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1~6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

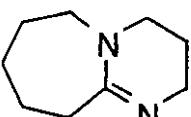
更に、一般式(VI)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。  
。

## 【0083】

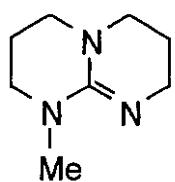
## 【化36】



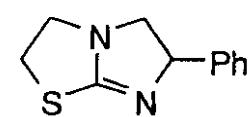
(VI-1)



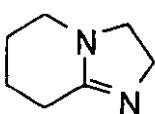
(VI-2)



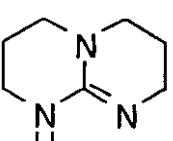
(VI-3)



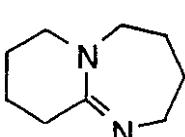
(VI-4)



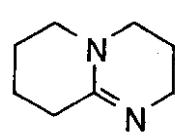
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

## 【0084】

上記の中でも、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

## 【0085】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、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。  
40

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ゾール、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。  
50

## 【0086】

特に好ましい化合物として、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、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

## 【0087】

本発明で用いられる有機塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。

0.001重量部未満では、上記有機塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度低下や未露光部の現像性が悪化する傾向がある。

## 【0088】

次に、(d)成分の溶媒について説明する。本発明の感光性組成物に用いられる好ましい溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、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、3-エトキシプロピオン酸エチル、-メトキシソ酩酸メチル、酩酸エチル、酩酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。

これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶媒の選択は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要なである。また、溶媒に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

## 【0089】

さらに本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を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。

## 【0090】

上記ポジ型フォトレジスト組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し固形分濃度として、3~40%溶解することが好ましい。より好ましくは5~30%、更に好ましくは7~20%である。

## 【0091】

また、本発明の感光性組成物は異物等を除去する目的で、(d)成分の溶媒で溶液とて調製した後、通常たとえば口径0.05~0.2μm程度のフィルターでろ過することによって用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0092】

## (E) その他の添加剤等

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、架橋剤、光塩基発生剤、熱塩基発生剤、分光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物、露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)、等を含有させることができる。

## 【0093】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物に使用できる界面活性剤は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤が好適に用いられ、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硅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できる。10

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、同61-226746号、同61-226745号、同62-170950号、同63-34540号、特開平7-230165号、同8-62834号、同9-54432号、同9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451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)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)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(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。20

## 【0094】

これらの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0.03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。

## 【0095】

上記の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ることができる。30

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。40

## 【0096】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物に使用できる酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば、特開平5-134415号、特開平6-51519号などに記載の低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることができる。

## 【0097】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フ50

タル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアピエチルフタレート等が挙げられる。

#### 【0098】

本発明で使用できる現像液に対する溶解性を促進させる化合物としては、例えば、特開平4-134345号、特開平4-217251号、特開平7-181680号、特開平8-211597号、米国特許5688628号、同5972559号等記載のポリヒドロキシ化合物が挙げられ、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(--メチルベンジリデン)ビスフェノール、, , , -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、, , , -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[ , , , -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等の芳香属ポリヒドロキシ化合物が好適に用いられる。また、サリチル酸、ジフェノール酸、フェノールフタレインなどの有機酸類も用いることができるし、また、特開平5-181263号、同7-92680号記載のスルホンアミド化合物、特開平4-248554号、同5-181279号、同7-92679号記載のカルボン酸やカルボン酸無水物、及び特開平11-153869号記載のポリヒドロキシスチレン樹脂などのアルカリ可溶性樹脂も添加できる。20

#### 【0099】

本発明で使用できる好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

#### 【0100】

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。30

#### 【0101】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をi線又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、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、p,p'-テトラエチルエチル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、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベン  
40  
50

ザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光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、定在波を低減できる。

#### 【0102】

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホニアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

#### 【0103】

熱塩基発生剤としては、例えば特開平5-158242号、同5-158239号、米国特許5576143号に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0104】

本発明の感光性組成物は、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)、ガラス、セラミックス、金属等の基板上に予め塗設されたの下層レジスト上に塗布する2層レジストとして用いられる。本発明の感光性組成物の層形成は、成分(a)~(c)の化合物を(d)の溶媒に溶解させ、得られた溶液をスピンドル法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。

#### 【0105】

本発明に用いられる第2レジスト層の現像液としては、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、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-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、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4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物等を適量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

#### 【0106】

上記の下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトレジストを使用してもよい。たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FH*i*シリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この下層レジスト膜の形成は上記本発明の感光性組成物膜の形成と同様にして行なわれる。下層レジストの膜厚は0.1~4.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~2.0μmである。

0.1μmより薄いと、反射防止や耐ドライエッティング性の観点で好ましくなく、また4.0μmより厚いとアスペクト比が高くなりすぎて、形成した微細パターンが倒れやすいという問題があり、やはり好ましくない。

#### 【0107】

下層レジストは上層レジストを塗布する前に熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、下層レジストの種類にもよるが150~280℃が好ましく、さらには170~250℃が好ましく、180~230℃が特に好ましい。

150℃より温度が低いと、上層レジスト層を塗布する際に、下層レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また280℃より温度が高いと下層レジスト中のポリマー等

10

20

30

40

50

の分解が起こりやすいのでそれぞれ好ましくない。この熱処理はホットプレートや熱オーブン等の装置を用いて行なうことができる。

#### 【0108】

次いで、上層レジストを下層レジストの上に形成させるが、上層レジストの膜厚は0.03~0.6 μmであることが好ましく、より好ましくは0.04~0.5 μmであり、特に好ましくは0.05~0.45 μmである。

0.03 μmより薄いと、下層レジストへのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また0.6 μmより厚いとリソグラフィー性能が劣るためそれぞれ好ましくない。

#### 【0109】

得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行う。必要に応じてマスク合わせを行い、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

次いで、第2段階としてドライエッティングを行うが、この操作は上記レジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッティングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この酸素プラズマエッティングによる有機高分子膜のエッティングは、従来のフォトエッティング操作による基板のエッティング加工の終了後に行われるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッティングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッティング装置により、反応性ガス、すなわちエッティングガスとして酸素を使用して実施することができる。酸素ガスに亜硫酸ガス等のガスを混合して用いることもできる。

10

#### 【0110】

##### 【実施例】

以下、合成例、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0111】

##### 合成例1 ((a) ポリマー：C-5の合成)

3-クロロプロピルトリメトキシシラン20gを乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド200mLに添加した後、ジフェノール酸28.7g、ヨウ化カリウム3.0gおよびDBU16.0gを添加した。乾燥窒素雰囲気下70~90°で5時間反応させた。反応液を室温に戻し、そのまま次の工程に用いた。

30

##### (未保護ポリマー合成)

上記反応液に、フェニルトリメトキシシラン20gと蒸留水14.5gを添加し、50°で3時間、ついで120°で12時間反応させた。反応液を希塩酸で中和した後、蒸留水3リットルに攪拌下投入して、白色の固形粉体51gを得た。

##### (C-5の合成)

上記白色粉体を真空乾燥させた後、その20gをTHF100mLに溶解させた。ついでエチルビニルエーテル2.0gとp-トルエンスルホン酸-水和物20mgを加え、室温で10時間反応させた。

40

トリエチルアミンを添加して反応をクエンチした後、蒸留水2Lに攪拌下投入して、ポリマーを析出させた後、室温にて減圧乾燥し、目的のポリマー、C-5を16.2g得た。

#### 【0112】

##### 実施例1

###### (1) 下層レジスト層の形成

シリコンウェハにFHi-028Dレジスト(富士フィルムオーリン社製i線用レジスト)を東京エレクトロン製スピンドルコーターMark8を用い塗布し、90°、90秒ベークして膜厚0.65 μmの均一膜を得た。

これをさらに200°、3分加熱したところ膜厚0.50 μmの下層レジスト層を得た。

###### (2) 上層レジスト層の形成

50

成分( a ) : C - 4	0 . 9 g、
成分( b ) : P A G 7 - 6	0 . 0 1 5 g、
成分( c ) : P A G 4 - 5	0 . 0 3 0 g、

さらに有機塩基性化合物として 1 , 5 - ジアザビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] - 5 - ノネン ( 以下 D B N と略す ) 0 . 0 0 4 g を、成分( d ) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 9 g に溶解し、得られた溶液を 0 . 1  $\mu\text{m}$  口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト組成物を得た。

上記の下層レジスト層の上に、上層レジスト層を同様に塗布し、90 、 90 秒加熱して膜厚 0 . 2 0  $\mu\text{m}$  の第 2 レジスト層を得た。 F P A 3 0 0 0 E X 5 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

その後、100 、 90 秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液 ( 2 . 3 8 % ) で 60 秒間現像し、蒸留水でリノス、乾燥してパターンを得た ( 上層パターン ) 。さらにアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッティング装置を用い、上記上層のパターンを有するウェハをエッティング ( ドライ現像 ) し、下層にパターン形成した。エッティングガスは酸素、圧力は 2 0 ミリトル、印加パワー 1 0 0 mW / cm<sup>2</sup> 、エッティング時間は 1 5 分間とした。形成されたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

#### 【 0 1 1 3 】

下記の方法により、解像力、疎密依存性、露光マージンについて評価した。

( 1 ) 解像力 : マスクの 0 . 1 7  $\mu\text{m}$  のライン / スペース ( 比率 = 1 : 1 ) が再現されるときの露光量のときの、下層においてライン / スペースが分離解像する最小寸法で評価した。

#### 【 0 1 1 4 】

( 2 ) 疎密依存性 : 上記解像力評価の露光量における 0 . 1 7  $\mu\text{m}$  の密パターンのライン / スペース ( 比率 = 1 : 1 ) の線幅に対する疎パターンのライン / スペース ( 比率 = 1 : 1 0 ) の線幅の比率で評価した。

#### 【 0 1 1 5 】

( 3 ) 露光マージン : 0 . 1 7  $\mu\text{m}$  のライン / スペースが再現されるときの露光量を基準とし、露光量を少ない方向 ( 露光アンダー側 ) に変化させていったときに解像しなくなる露光量の割合 ( パーセント ) で評価した。

#### 【 0 1 1 6 】

実施例 1 の結果は、解像力 0 . 1 5 5  $\mu\text{m}$  、露光マージンは 6 . 5 % 、疎密依存性は 0 . 9 7 であり、良好であった。

#### 【 0 1 1 7 】

#### 実施例 2 ~ 2 0

実施例 1 の上層レジスト層の成分( a )、( b )、( c )、( d )に代えて、表 1 - 1 に記載の成分( a )、( b )、( c )、( d )を用い、実施例 1 と同様にして露光現像、エッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行なった。その結果を表 1 - 2 に示す。

#### 【 0 1 1 8 】

#### 比較例 1 ~ 5

実施例 1 の( b )成分に代え、( c )成分のみを用い、実施例 1 と同様にして露光現像、エッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行なった。

その結果を表 1 - 2 に併せて示した。

#### 【 0 1 1 9 】

#### 実施例 2 1

実施例 1 のキャノン製 KrF ステッパー F P A 3 0 0 0 E X 5 に代えて、 I S I 製 ArF ステッパーを用い、さらに実施例 1 ~ 2 0 の上層レジスト層の成分( a )、( b )、( c )、( d )に代えて、表 2 - 1 に記載の成分( a )、( b )、( c )、( d )を用い、実

10

20

30

40

50

施例 1 と同様にして露光現像、エッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行った。

【 0 1 2 0 】

解像力については、マスクの  $0.15 \mu m$  のライン / スペースが再現されるときの露光量のときの、下層においてライン / スペースが分離解像する最小寸法で評価した。

疎密依存性については、 $0.15 \mu m$  のライン / スペースにて、実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 2 1 】

露光マージンについては  $0.15 \mu m$  のライン / スペースが再現されるときの露光量を基準とし、露光量をアンダー側に変化させていったときに解像しなくなる露光量の割合（パーセント）で評価した。  
10

その結果を表 2 - 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

実施例 2 1 の結果は、解像力  $0.135 \mu m$  、露光マージンは  $6.0\%$  、疎密依存性は  $0.95$  であり、良好であった。

【 0 1 2 3 】

実施例 2 2 ~ 3 0

実施例 2 1 の上層レジスト層の成分 (a) 、(b) 、(c) 、(d) に代えて、表 2 - 1 に記載の成分 (a) 、(b) 、(c) 、(d) を用い、実施例 1 と同様にして露光現像、エッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行なった。  
20

その結果を表 2 - 2 に示した。

【 0 1 2 4 】

比較例 6 ~ 8

実施例 2 1 の (b) 成分に代え、(c) 成分のみを用い、実施例 1 と同様にして露光現像、エッティング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 2 1 と同様に行なった。

その結果を表 1 - 2 に併せて示した。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

30

表1-1

No	成分(a)	成分(b) (wt%)	成分(c) (wt%)	成分(d)	添加剤 (0.5wt%)
実施例 1	C-4	PAG7-6(1.5)	PAG4-5(3.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	-
実施例 2	C-4	PAG8-4(7.0)	-	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	-
実施例 3	C-4	PAG8-4(3.0)	PAG4-4(3.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 4	C-5	PAG7-5(2.0)	PAG4-2(4.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 5	C-6	PAG8-7(7.5)	-	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 6	C-7	PAG8-8(2.5)	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 7	C-7	PAG8-3(1.5)	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 8	C-8	PAG8-10(1.5)	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 9	C-8	PAG8-5(1.5)	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	-
実施例 10	C-8	PAG8-8(3.0)	PAG4-4(2)(3.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBU(*1)
実施例 11	C-9	PAG8-10(3.0)	PAG4-4(2)(3.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBU
実施例 12	C-11	PAG8-8(2.5)	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート(75)	DBU
実施例 13	C-11	PAG8-5(2.0)/PAG8-1(2.0)	PAG4-5(4.0)	7%レンガリコールモノチルエーテル(25)	TPI(*2)
実施例 14	C-12	PAG8-10(4.5)/PAG8-3(3.5)	-	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
実施例 15	C-13	PAG8-9(4.0)	PAG4-6(4.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
実施例 16	C-17	PAG8-9(4.0)	PAG4-6(4.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBU
実施例 17	C-14	PAG8-3(2.0)	PAG4-6(4.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBU
実施例 18	C-15	PAG8-1(2.0)	PAG4-6(4.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBU
実施例 19	C-17	PAG8-1(2.0)	PAG4-40(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
実施例 20	C-21	PAG8-1(2.0)	PAG4-42(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
比較例 1	C-4	-	PAG4-5(3.5)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	-
比較例 2	C-4	-	PAG4-2(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
比較例 3	C-5	-	PAG3-1(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	TPI
比較例 4	C-7	-	PAG4-6(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN
比較例 5	C-8	-	PAG4-42(5.0)	7%レンガリコールモノチルエーテルアセテート	DBN

(\*1) 1,8-ジアチビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン  
(\*2) 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

【0 1 2 6】  
【表2】

表1-2

No	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	疎密依存性	露光マージン (%)
実施例 1	0.155	0.97	6.5
実施例 2	0.145	0.96	6.5
実施例 3	0.145	0.95	8.5
実施例 4	0.150	0.95	5.0
実施例 5	0.145	0.94	5.5
実施例 6	0.155	0.95	6.0
実施例 7	0.145	0.91	6.0
実施例 8	0.145	0.93	6.0
実施例 9	0.140	0.97	5.0
実施例 10	0.150	0.96	5.5
実施例 11	0.150	0.92	5.5
実施例 12	0.150	0.95	6.5
実施例 13	0.145	0.97	6.0
実施例 14	0.150	0.95	5.5
実施例 15	0.145	0.94	6.5
実施例 16	0.150	0.93	7.5
実施例 17	0.150	0.92	7.0
実施例 18	0.145	0.97	7.0
実施例 19	0.150	0.91	6.0
実施例 20	0.145	0.96	6.0
比較例 1	0.160	0.86	3.0
比較例 2	0.160	0.82	3.5
比較例 3	0.160	0.86	3.5
比較例 4	0.155	0.85	2.5
比較例 5	0.165	0.85	4.0

10

20

【0 1 2 7】

【表3】

表2-1

No	成分(a) (wt%)	成分(b) (wt%)	成分(c) (wt%)	成分(d)	添加剤 (0.5wt%)
実施例 21	C-18	PAG8-3(2.5)	PAG4-1(5.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	-
実施例 22	C-18	PAG8-3(7.5)	-	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 23	C-18	PAG8-8(2.5)	PAG4-5(2.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 24	C-22	PAG7-6(7.0)	-	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	TPI
実施例 25	C-22	PAG8-3(1.5)	PAG4-5(2.5)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	TPI
実施例 26	C-22	PAG8-5(3.0)	PAG4-40(3.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	-
実施例 27	C-22	PAG8-5(2.0)	PAG4-41(4.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 28	C-23	PAG8-5(2.0)	PAG4-39(4.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN
実施例 29	C-23	PAG8-3(2.5)	PAG4-39(4.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBU
実施例 30	C-23	PAG8-8(2.5)	PAG4-42(4.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBU
比較例 6	C-18	-	PAG4-1(5.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	-
比較例 7	C-22	-	PAG4-5(4.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN
比較例 8	C-23	-	PAG4-41(5.0)	7ドビレンジリコールモノノチルエーテルアセテート	DBN

【 0 1 2 8 】

【表4】

表2-2

No	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	疎密依存性	露光マージン (%)
実施例 21	0.135	0.95	6.0
実施例 22	0.130	0.98	7.5
実施例 23	0.130	0.95	5.5
実施例 24	0.130	0.97	5.5
実施例 25	0.135	0.97	6.0
実施例 26	0.130	0.96	6.0
実施例 27	0.125	0.94	6.0
実施例 28	0.130	0.98	7.0
実施例 29	0.130	0.94	5.5
実施例 30	0.125	0.98	6.0
比較例 6	0.140	0.87	3.0
比較例 7	0.140	0.86	3.5
比較例 8	0.140	0.83	2.5

10

## 【0129】

実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 5 の評価結果、及び実施例 21 ~ 30 および比較例 6 ~ 8 の評価結果から、以下のことが明らかである。

すなわち、本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物の実施例は、比較例に比べて解像力が高く、疎密依存性に優れ、露光マージンにも優れたレジストパターンを形成することができる。

20

## 【0130】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型レジストポジ型シリコン含有感光性組成物は、遠紫外領域の露光に対応し得、高い解像力を有する。また、疎密依存性に優れ、露光マージンにも優れた良好なレジストパターンを形成することができる。

従って、本発明の組成物は、超微細な回路を有する半導体基板の量産製造用に極めて好適に用いられる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 08 K 5/03 (2006.01)	C 08 K 5/03
C 08 K 5/36 (2006.01)	C 08 K 5/36
C 08 K 5/41 (2006.01)	C 08 K 5/41
C 08 L 83/06 (2006.01)	C 08 L 83/06
C 08 L 83/08 (2006.01)	C 08 L 83/08
H 01 L 21/027 (2006.01)	H 01 L 21/30 502 R

(56)参考文献 特開平05-051458 (JP, A)

特開平11-125907 (JP, A)

特開平06-184311 (JP, A)

特開平08-029987 (JP, A)

特開平08-334901 (JP, A)

特開平09-087391 (JP, A)

特開平11-302382 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42