

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963624号  
(P3963624)

(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 4

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 5 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願平11-364904  
 (22) 出願日 平成11年12月22日(1999.12.22)  
 (65) 公開番号 特開2001-183837(P2001-183837A)  
 (43) 公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)  
 審査請求日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100105647  
 弁理士 小栗 昌平  
 (74) 代理人 100105474  
 弁理士 本多 弘徳  
 (74) 代理人 100108589  
 弁理士 市川 利光  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(ロ) ヒドロキシスチレンに相当する繰り返し単位を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増加する樹脂、(ハ) (1) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び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の群から選択される少なくとも一種の溶剤、及び(2) プロピレングリコールモノメチルエーテル、並びに(ニ) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

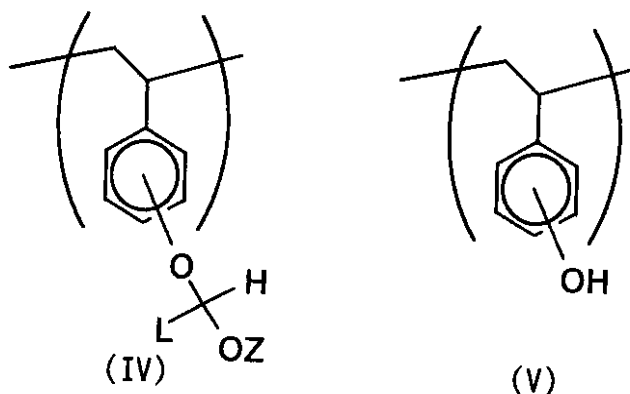
【請求項2】

前記〔ハ〕の溶剤が、更に(3) -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートの群から選択される少なくとも一種の溶剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】

(ロ) の樹脂が、下記一般式(IV)及び(V)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化 1】



10

(上記式中、Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。)

## 【請求項 4】

(ハ)の溶剤における、(1)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び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の群から選択される少なくとも一種の溶剤と、(2)プロピレングリコールモノメチルエーテルとの比率が、重量比で(1):(2)=95:5~60:30であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

20

## 【請求項 5】

請求項1~4のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

30

本発明は、平版印刷板や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に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

平版印刷板や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に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の2種ある。

## 【0003】

40

ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

## 【0004】

このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO,N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化

50

合物との組合せ（特開昭 55 - 12995 号）、N - アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ（特開昭 55 - 126236 号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭 56 - 17345 号）、第 3 級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭 60 - 3625 号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭 60 - 10247 号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭 60 - 37549 号、特開昭 60 - 121446 号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が 1 を越えるため、高い感光性を示す。

#### 【0005】

同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭 59 - 45439 号、特開昭 60 - 3625 号、特開昭 62 - 229242 号、特開昭 63 - 27829 号、特開昭 63 - 36240 号、特開昭 63 - 250642 号、Polym.Eng.Sce., 23 巻、1012 頁（1983）；ACS.Sym.242 巻、11 頁（1984）；Semiconductor World 1987 年、11 月号、91 頁；Macromolecules, 21 巻、1475 頁（1988）；SPIE, 920 巻、42 頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第 3 級又は 2 級炭素（例えば t-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。

#### 【0006】

上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る 3 成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる 2 成分系に大別できる。

これら 2 成分系あるいは 3 成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

#### 【0007】

以上のような技術でも、フォトリジスト組成物においては（特に遠紫外線露光用フォトリジスト）、ラインエッジラフネス、マイクログレイン（レジスト膜表面の異物）の性能に関して不十分な点が多く、改善が必要とされていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹に見えることを言う。この凸凹がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる為歩留りを低下させる。また、マイクログレインが発生するとエッチング工程再現性が下がり、歩留りが低下する。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ラインエッジラフネス、マイクログレインが改善され、更に製膜均一性が優れ、レジスト液中のパーティクルが少ない遠紫外線露光用ポジ型フォトリジスト組成物を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の混合溶剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

#### 【0010】

- （イ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
- （ロ）ヒドロキシシチレンに相当する繰返し単位を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増加する樹脂、並びに
- （ハ）（１）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び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の群から選択される少なくとも一種の溶剤、

(2) プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエトキシエチルプロピオネートの群から選択される少なくとも一種の溶剤

を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

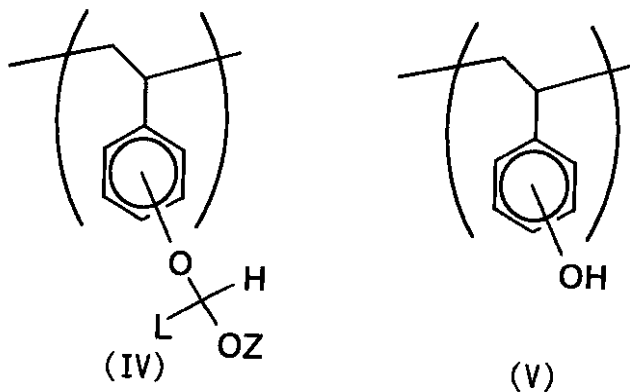
(2) 前記〔ハ〕の溶剤が、更に(3) - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートの群から選択される少なくとも一種の溶剤を含有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

(3) (ロ)の樹脂が、下記一般式(IV)及び(V)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化2】

10



20

【0012】

(上記式中、Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。)

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

30

<(イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)>

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

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0014】

40

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

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

【0015】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555

50

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

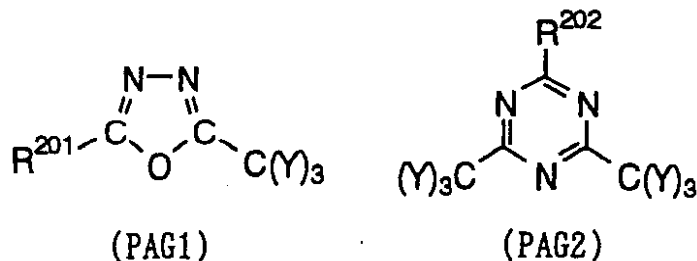
【0016】

上記光酸発生剤の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

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

【0017】

【化3】



10

【0018】

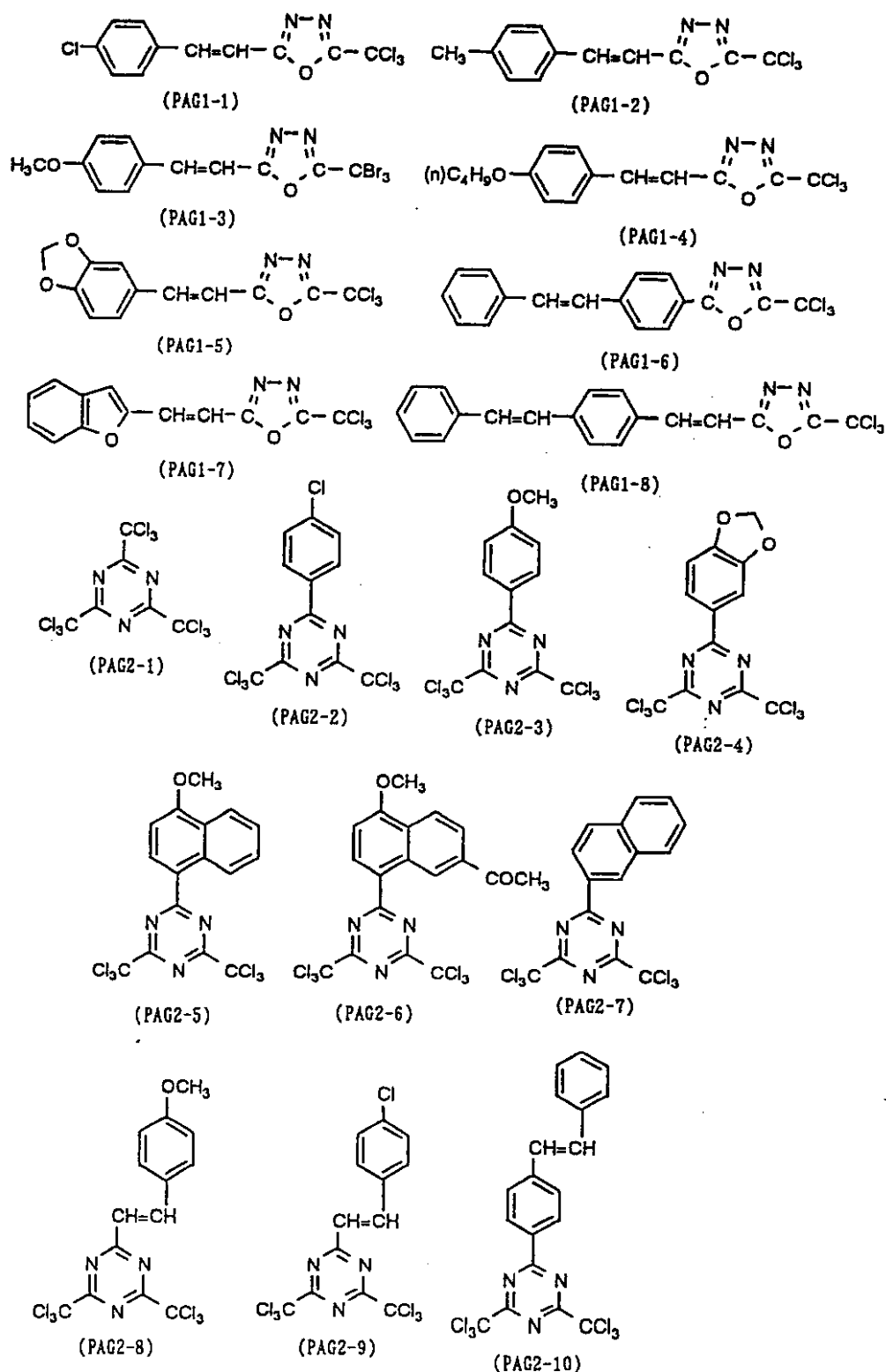
式中、 $\text{R}^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

20

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

【化4】

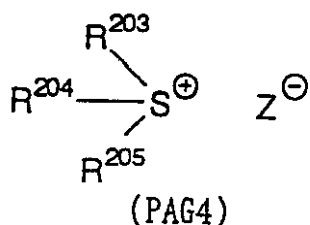
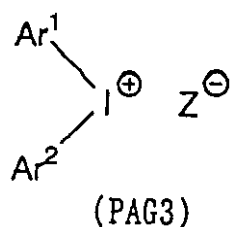


【 0 0 2 0 】

( 2 ) 下記の一般式 ( P A G 3 ) で表されるヨードニウム塩、または一般式 ( P A G 4 ) で表されるスルホニウム塩。

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



## 【 0 0 2 2 】

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

## 【 0 0 2 3 】

$\text{Z}^-$  は対アニオンを示し、例えば  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等のアルキルスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン、ナフタレン - 1 - スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。 20

## 【 0 0 2 4 】

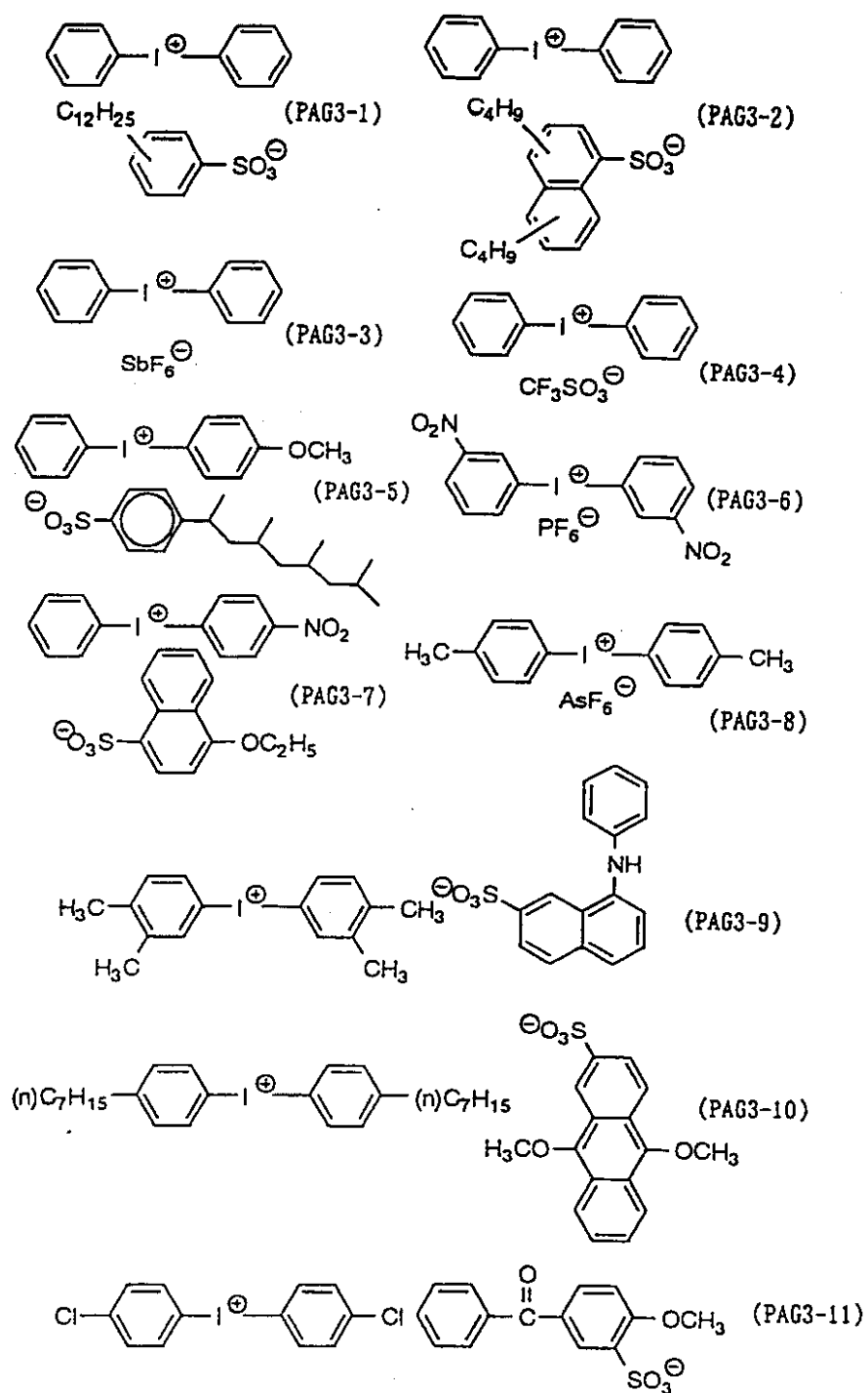
また  $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  のうちの 2 つおよび  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

## 【 0 0 2 5 】

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

## 【 0 0 2 6 】

## 【 化 6 】



【 0 0 2 7 】

【 化 7 】

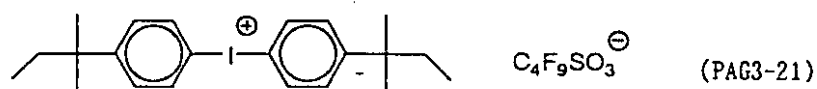
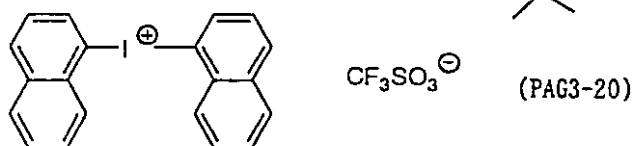
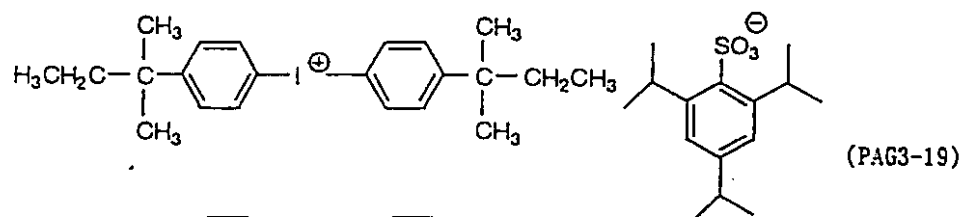
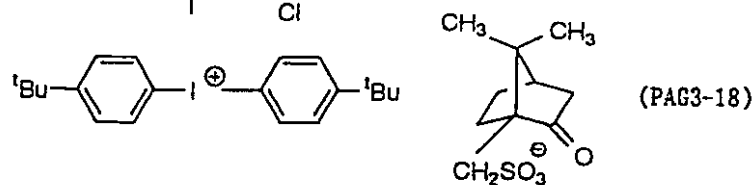
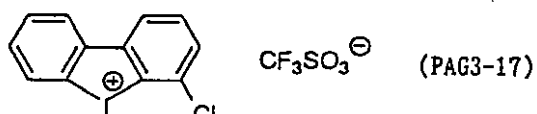
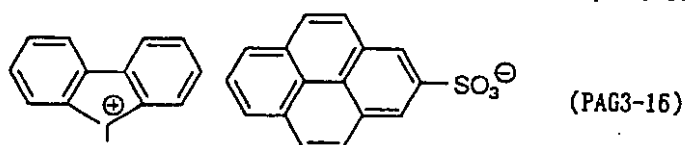
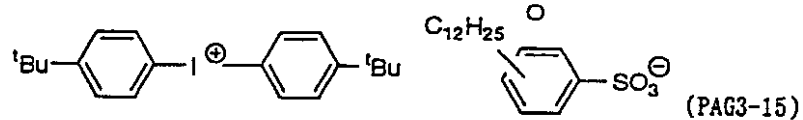
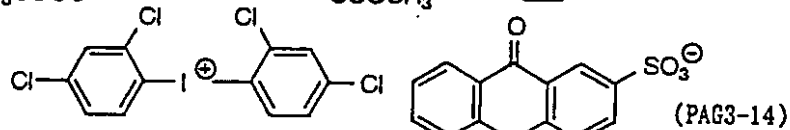
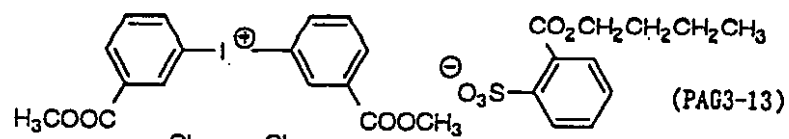
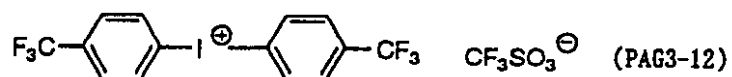
10

20

30

40





【 0 0 2 8 】

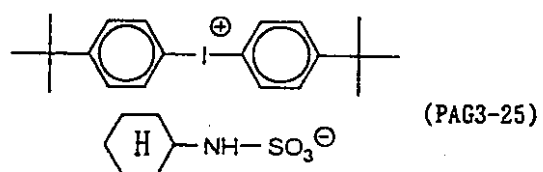
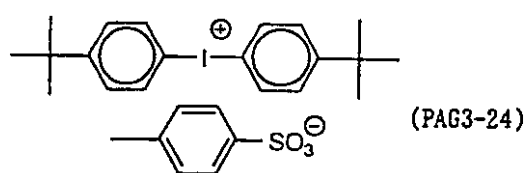
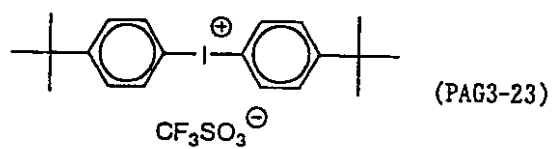
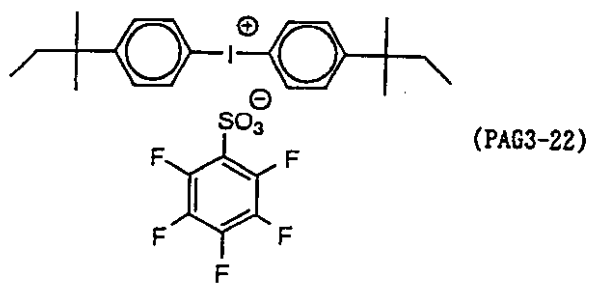
【 化 8 】

10

20

30

40

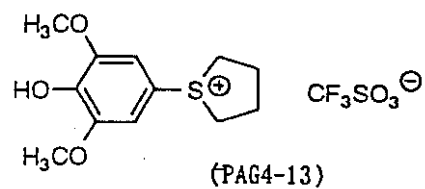
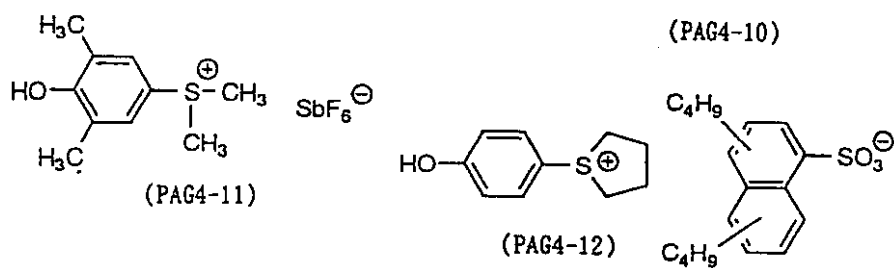
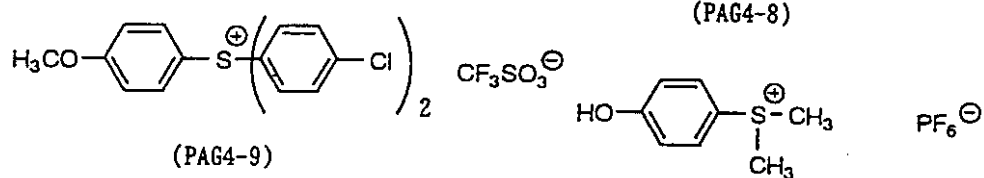
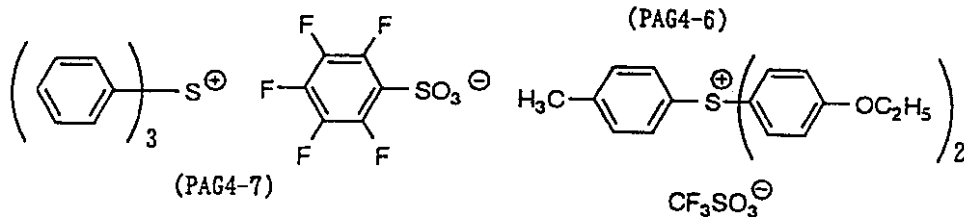
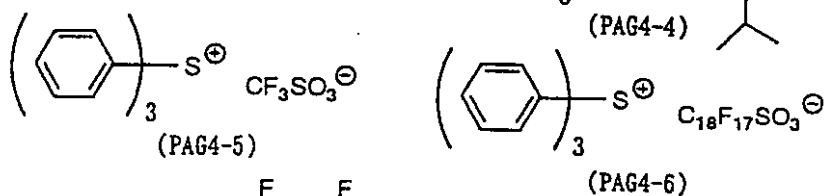
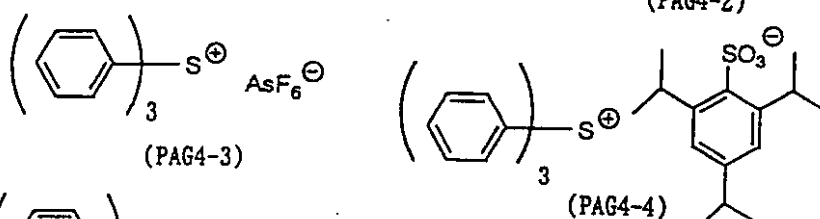
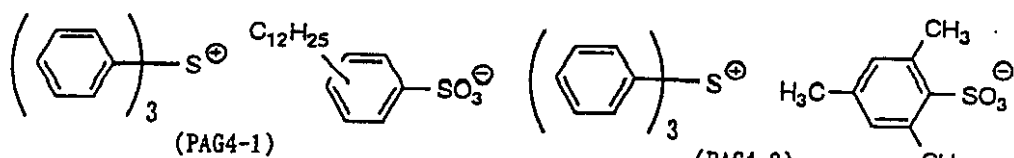


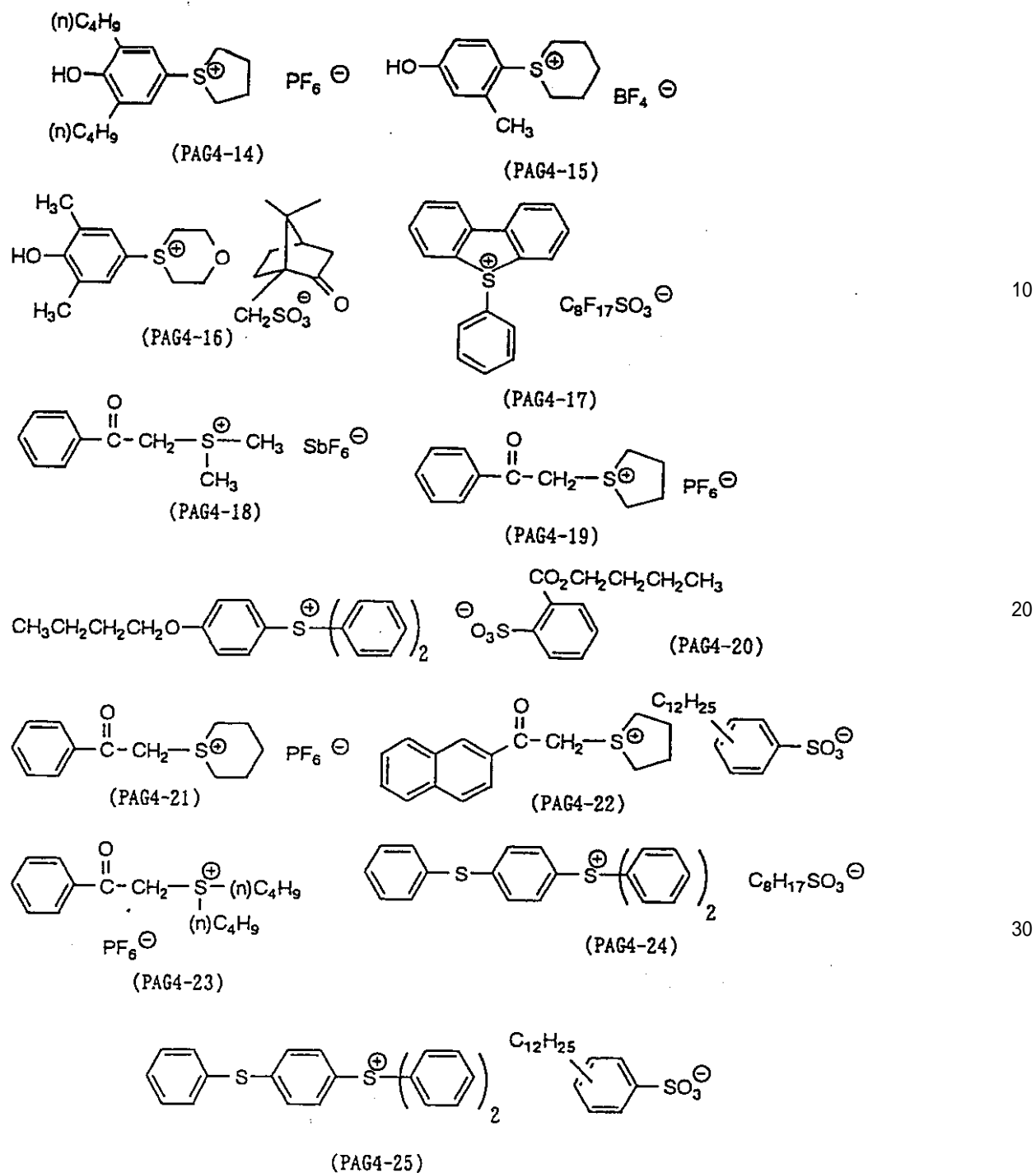
【 0 0 2 9 】

【 化 9 】

10

20





【 0 0 3 1 】

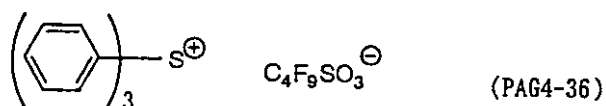
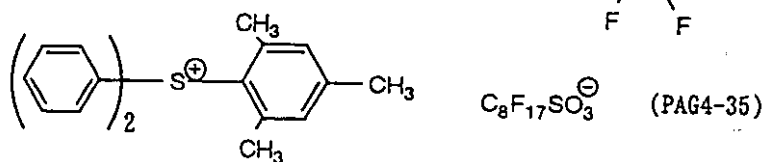
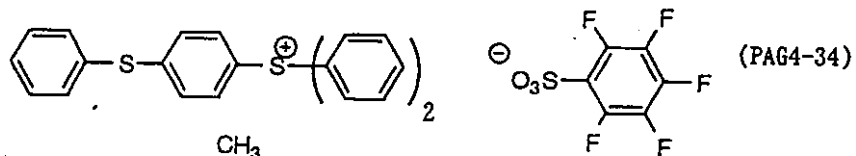
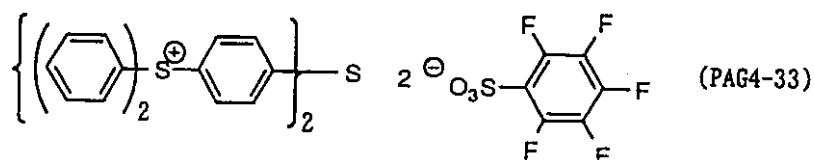
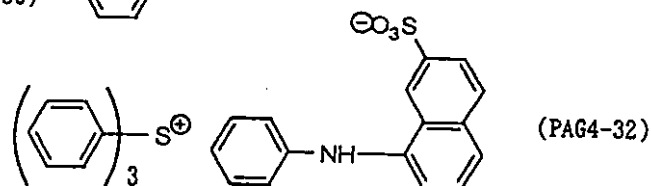
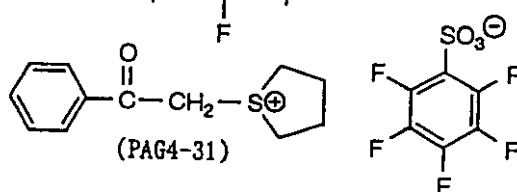
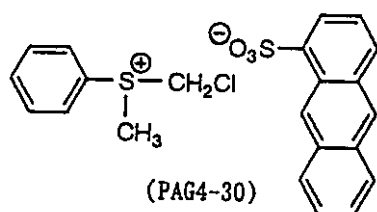
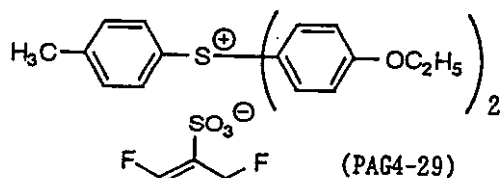
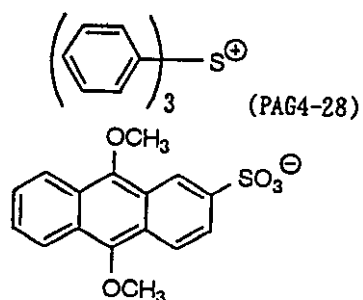
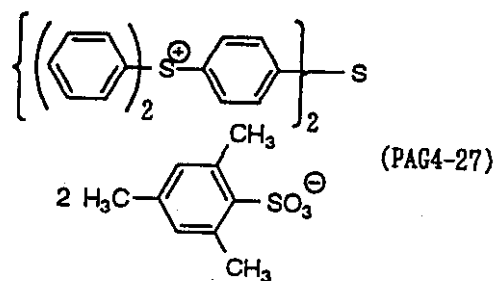
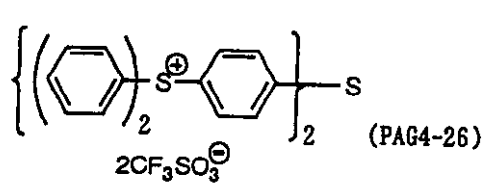
【 化 1 1 】

10

20

30

40



【 0 0 3 2 】

【 化 1 2 】

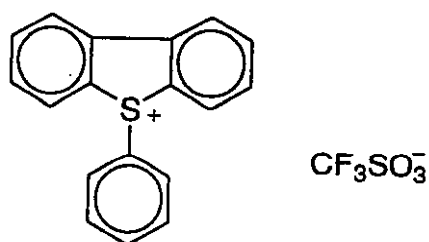
10

20

30

40

## PAG4-37



## 【 0 0 3 3 】

10

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. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. 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。

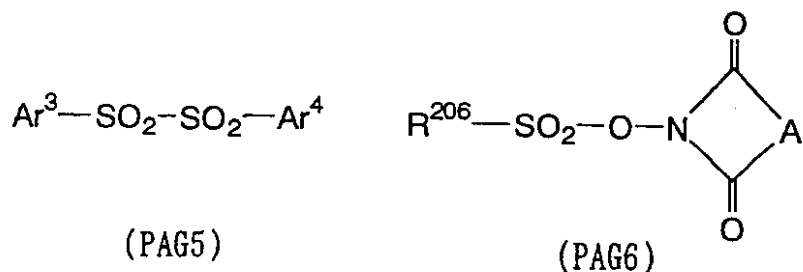
## 【 0 0 3 4 】

( 3 ) 下記一般式 ( P A G 5 ) で表されるジスルホン誘導体または一般式 ( P A G 6 ) で表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【 0 0 3 5 】

20

## 【 化 1 3 】



## 【 0 0 3 6 】

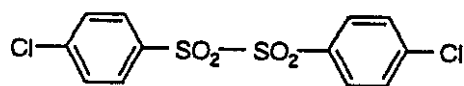
30

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。 $\text{R}^{206}$  は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

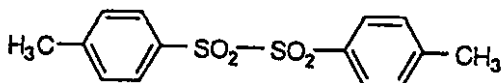
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 7 】

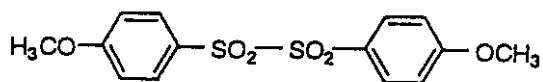
## 【 化 1 4 】



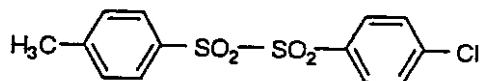
(PAG5-1)



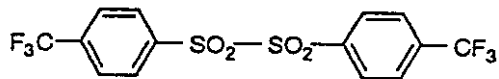
(PAG5-2)



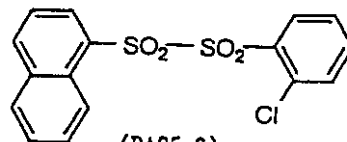
(PAG5-3)



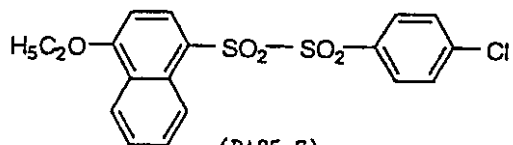
(PAG5-4)



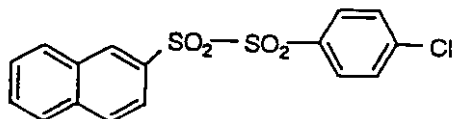
(PAG5-5)



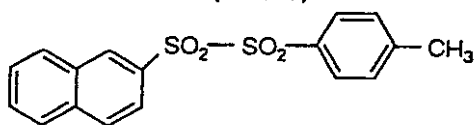
(PAG5-6)



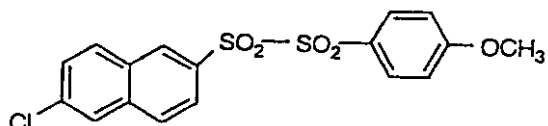
(PAG5-7)



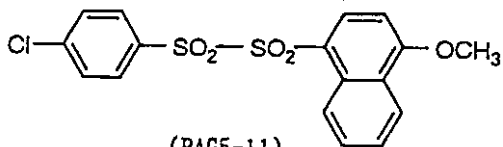
(PAG5-8)



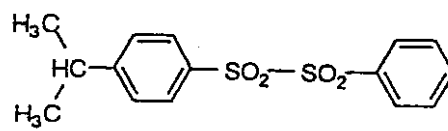
(PAG5-9)



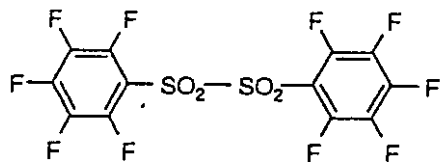
(PAG5-10)



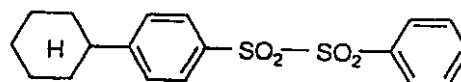
(PAG5-11)



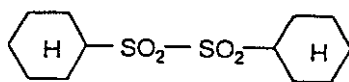
(PAG5-12)



(PAG5-13)



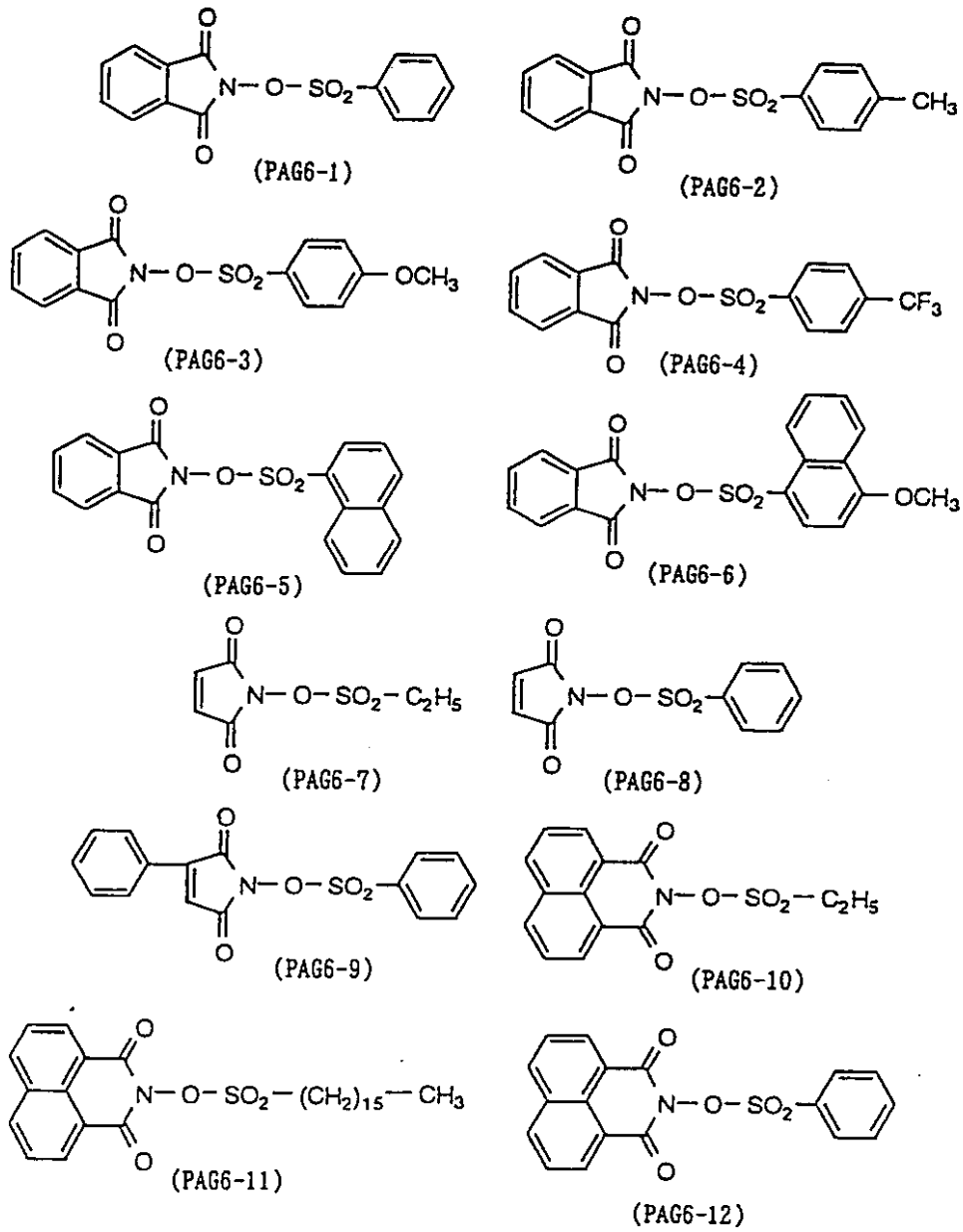
(PAG5-14)



(PAG5-15)

【 0 0 3 8 】

【 化 1 5 】



10

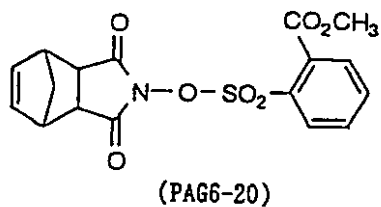
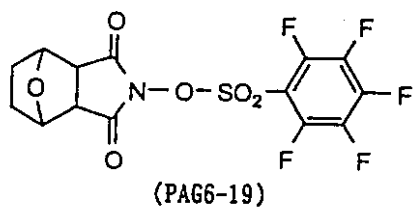
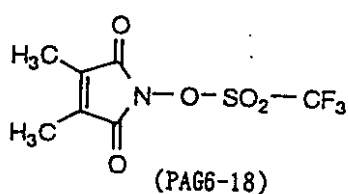
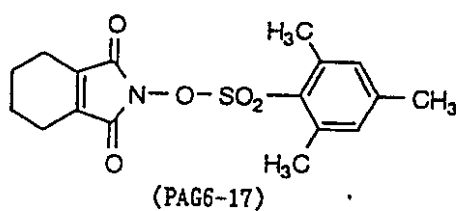
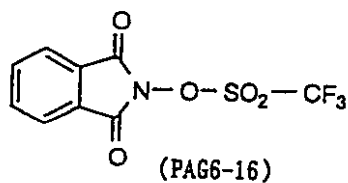
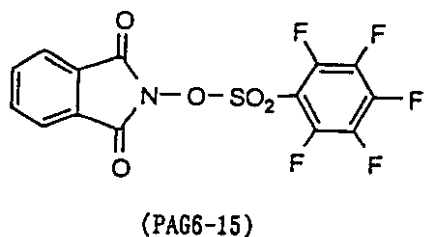
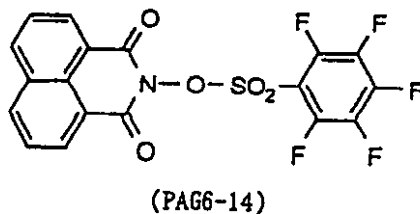
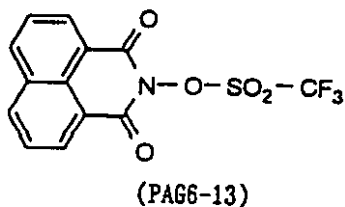
20

30

【 0 0 3 9 】

【 化 1 6 】



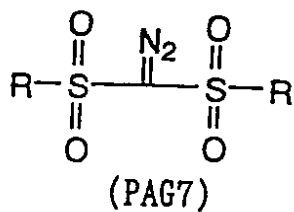


【 0 0 4 0 】

( 4 ) 下記一般式 ( P A G 7 ) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 7 】



【 0 0 4 2 】

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

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

【 0 0 4 3 】

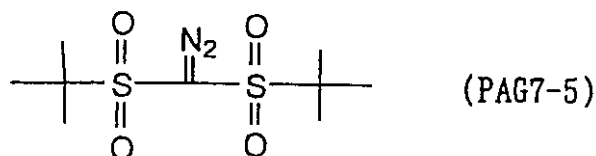
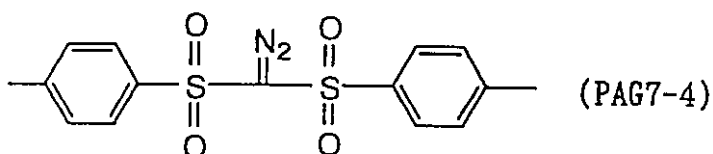
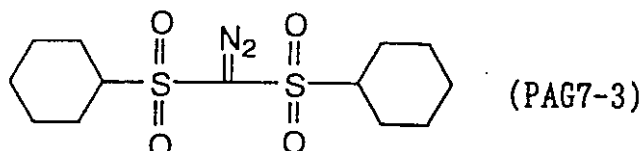
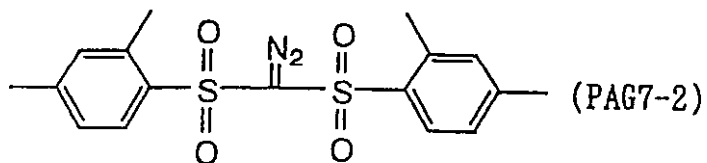
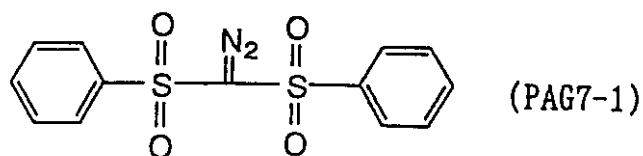
【 化 1 8 】

10

20

30

40



#### 【 0 0 4 4 】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0 . 0 0 1 ~ 4 0 重量%の範囲で用いられ、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 重量%、更に好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0 . 0 0 1 重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が 4 0 重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

#### 【 0 0 4 5 】

< (ロ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増加する樹脂 >

本発明の組成物に用いられる上記 (ロ) の樹脂は、ヒドロキシスチレンに相当する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂（以下、単に「(ロ) アルカリ可溶性樹脂」ともいう）である。

ここで、ヒドロキシスチレンとしては、o - , m - , あるいは p - ヒドロキシスチレンのいずれでもよく、また一部水素添加されていてもよい。更に、水酸基以外の置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。

本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（酸で分解しうる基ともいう）を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$  基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は  $-Ar-O-B^0$  で示される基が挙げられる。ここで  $A^0$  は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  もしく

10

20

30

40

50

は  $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$  基を示す。  $B^0$  は、  $A^0$  又は  $-CO-O-A^0$  基を示す。

$R^{01}$ 、  $R^{02}$ 、  $R^{03}$ 、  $R^{04}$  及び  $R^{05}$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、  $R^{06}$  はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、  $R^{01} \sim R^{03}$  の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、  $R^{01} \sim R^{03}$  及び  $R^{04} \sim R^{06}$  の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。  $R^0$  は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、  $-Ar-$  は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

#### 【0047】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、  $n$ -ブチル基、  $sec$ -ブチル基、  $t$ -ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、  $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、  $sec$ -ブトキシ基、  $t$ -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、パレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

#### 【0048】

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

#### 【0049】

次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、上記ヒドロキシスチレンに相当する繰り返し単位を有し、側鎖に  $-OH$  もしくは  $-COOH$ 、好ましくは  $-R^0-COOH$  もしくは  $-Ar-OH$  基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

#### 【0050】

また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、  $1\mu m$  膜厚の  $248nm$  での透過率が  $20 \sim 90\%$  である。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、  $o$ -、  $m$ -、  $p$ -ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部  $O$ -アルキル化もしくは  $O$ -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、  $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

#### 【0051】

本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に関示されているよ

10

20

30

40

50

うに、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【 0 0 5 2 】

本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

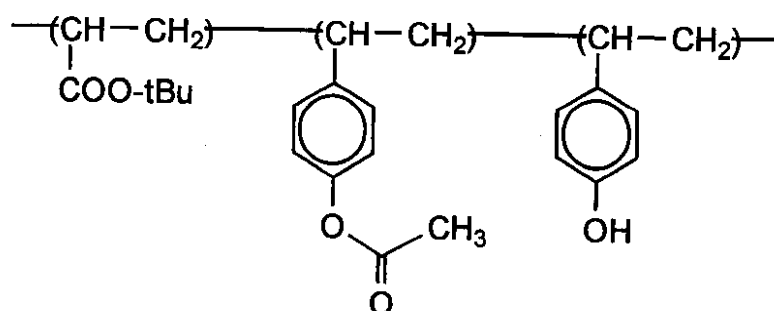
p - t - ブトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、  
 p - ( t - ブトキシカルボニルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、  
 p - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、  
 4 - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) - 3 - メチルスチレン / 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルスチレン共重合体、  
 p - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン ( 1 0 % 水素添加物 ) 共重合体、  
 m - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / m - ヒドロキシスチレン共重合体、  
 o - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / o - ヒドロキシスチレン共重合体、  
 p - ( クミルオキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン共重合体、

【 0 0 5 4 】

p - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / スチレン共重合体、  
 p - t - ブトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン / フマロニトリル共重合体、  
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体、  
 スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体  
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体、  
 スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体  
 p - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / N -  
 メチルマレイミド共重合体、  
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - アセトキシスチレン共重合体、  
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - ( t - ブトキシカルボニルオキシ ) スチレン共重合体、  
 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - ( t - ブトキシカルボニルメチルオキシ ) スチレン共重合体、

【 0 0 5 5 】

【 化 1 9 】



【 0 0 5 6 】

本発明において、酸で分解し得る基を有する樹脂 ( ( 口 ) 成分 ) としては、上述の一般式

(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、本発明の効果がより顕著になる。

【0057】

一般式(IV)のL及びZにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1~20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

【0058】

アルキル基の好ましい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリー  
 ルチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカル  
 ボニルオキシメチル基やアルキルカルボニルオキシエチル基、アリー  
 ルカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリー  
 ルオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリー  
 ルオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリー  
 ルチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリー  
 ルチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。この場合のアルキルは特に限定しないが、鎖状、環状、分岐  
 状のいずれでもよく、例えばシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基やt-ブチルシク  
 ロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチ  
 ル基のような基を挙げることができる。また、アリー  
 ルも限定しないが、例えばフェニル  
 オキシエチル基等が挙げられ、更に置換されても良く、例えばシクロヘキシルフェニルオ  
 キシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定しないが、例えばベンジル  
 カルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0059】

L、Zにおけるアラルキル基としては、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換の  
 フェネチル基などの炭素数7~15個のものが挙げられる。アラルキル基の好ましい置換  
 基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基  
 、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリー  
 ルチオ基、アラルキルチオ基等が挙げら  
 れ、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基  
 等が挙げられる。

上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基  
 のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0060】

LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラ  
 ヒドロフラン環等が挙げられる。

【0061】

上記樹脂中の一般式(IV)で示される繰り返し構造単位と一般式(V)で示される繰り返し  
 構造単位との比率は、好ましくは1/99~60/40であり、より好ましくは5/9  
 5~50/50であり、更に好ましくは10/90~40/60である。

【0062】

上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他の  
 モノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。

他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアル  
 キル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアル  
 キル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置  
 換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

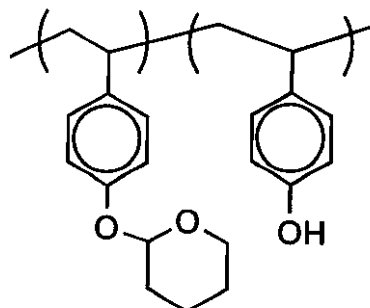
一般式(IV)及び一般式(V)の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル  
 比で、 $[(IV) + (V)] / [\text{他のモノマー成分}] = 100/0 \sim 50/50$ 、好まし  
 くは $100/0 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $100/0 \sim 70/30$ である。

【0063】

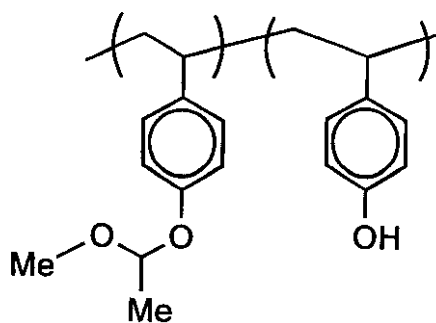
上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0064】

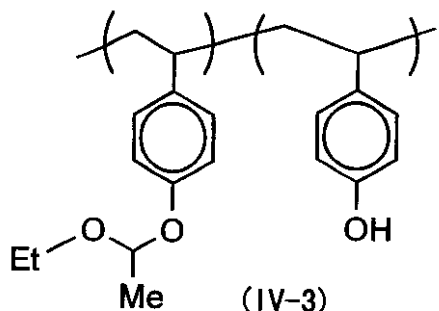
【化20】



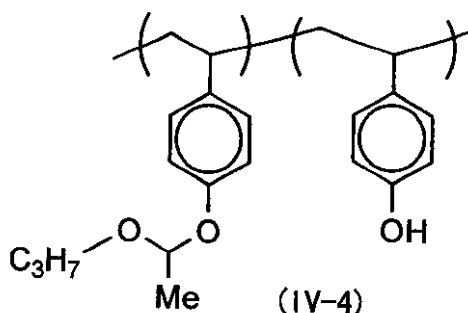
(IV-1)



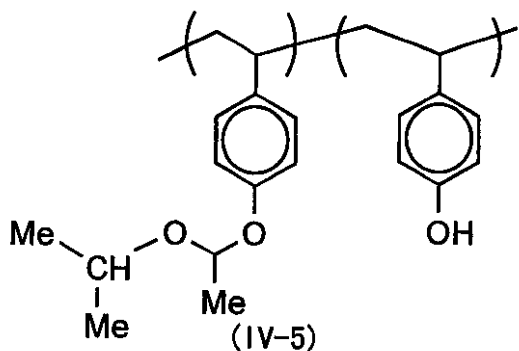
(IV-2)



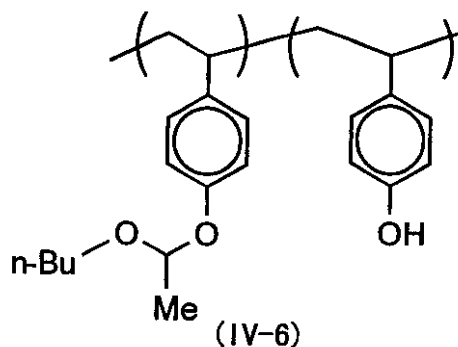
(IV-3)



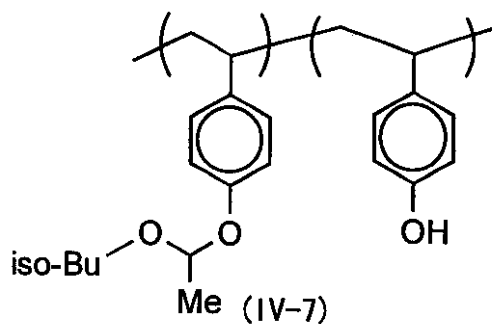
(IV-4)



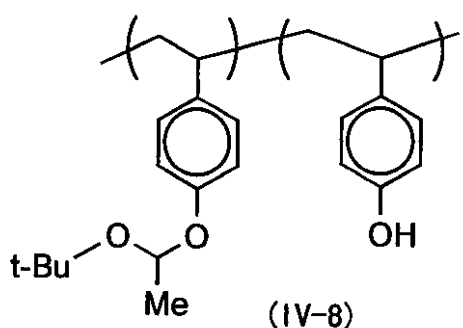
(IV-5)



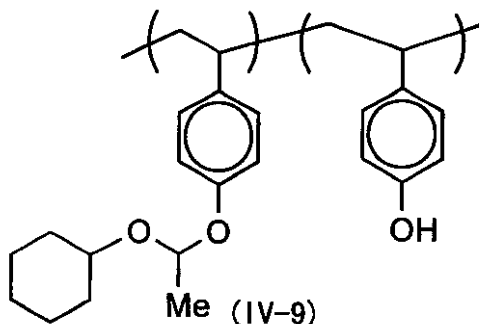
(IV-6)



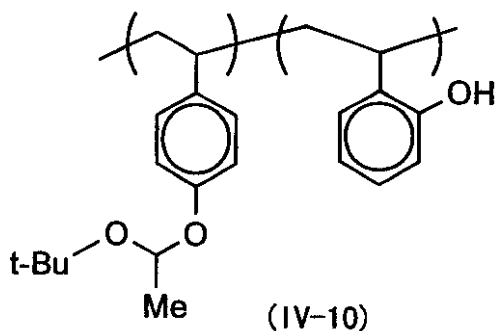
(IV-7)



(IV-8)



(IV-9)



(IV-10)

10

20

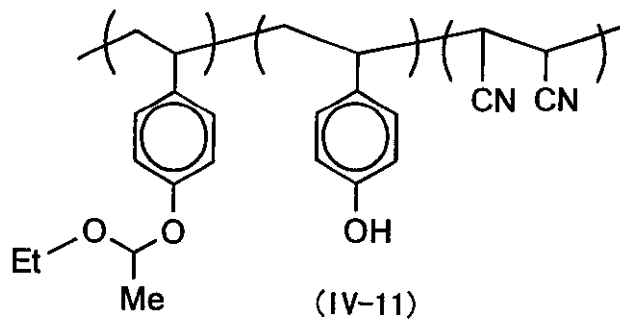
30

40

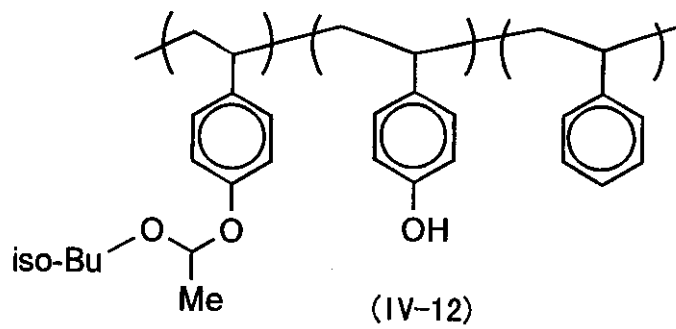
50

【 0 0 6 5 】

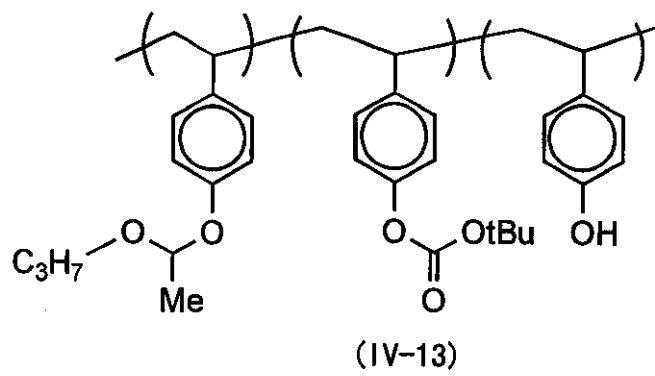
【 化 2 1 】



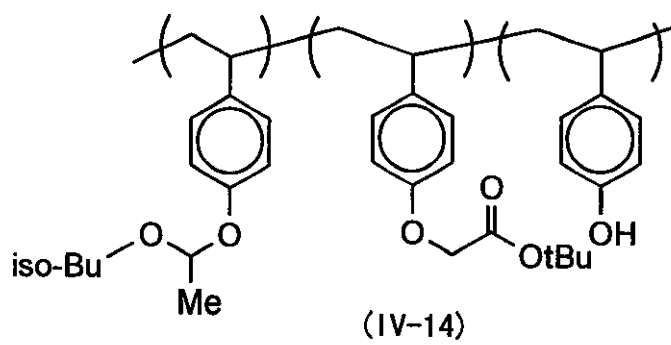
10



20



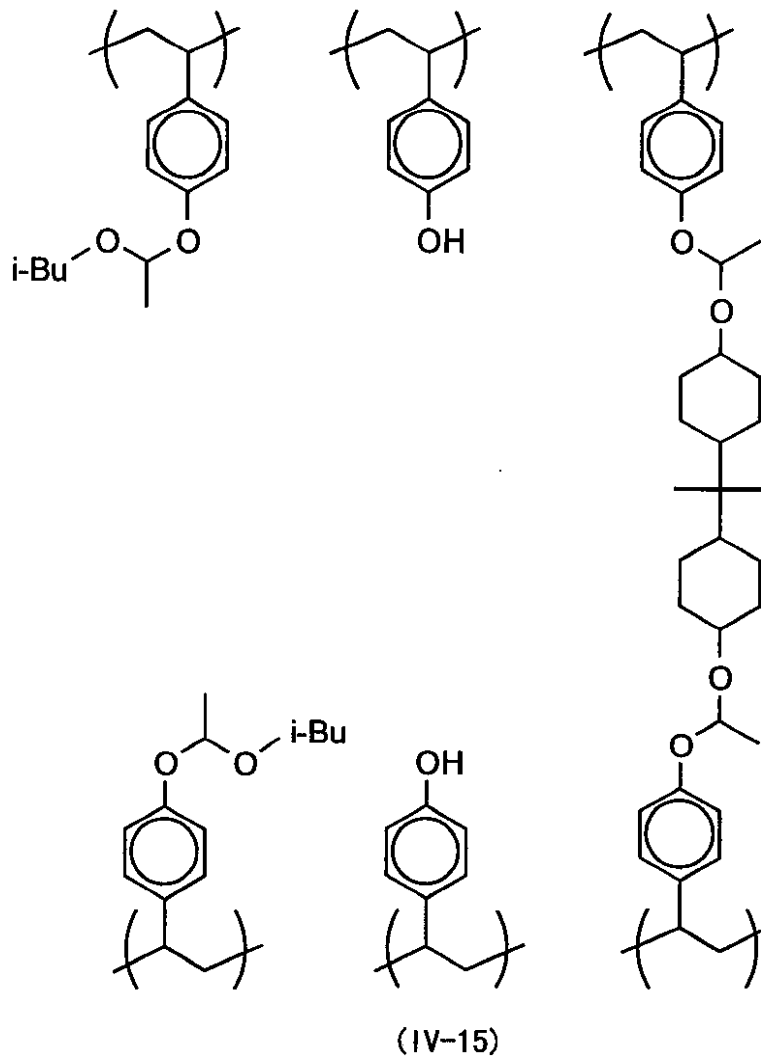
30



40

【 0 0 6 6 】

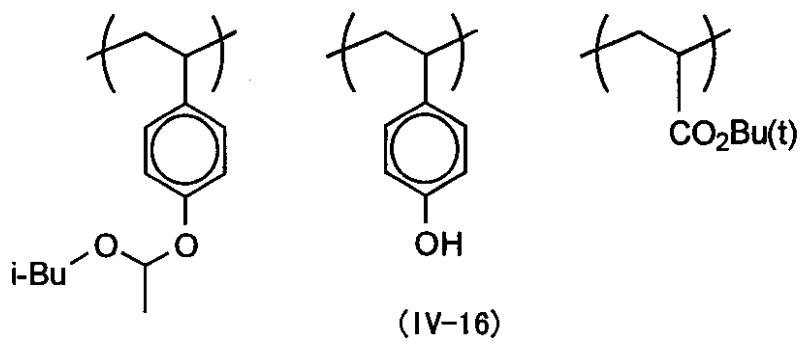
【 化 2 2 】



10

20

30

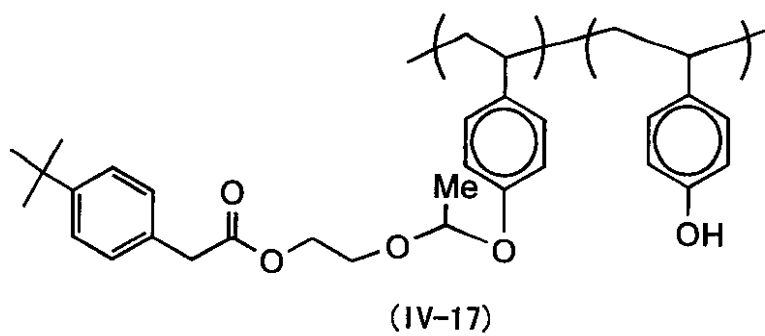


40

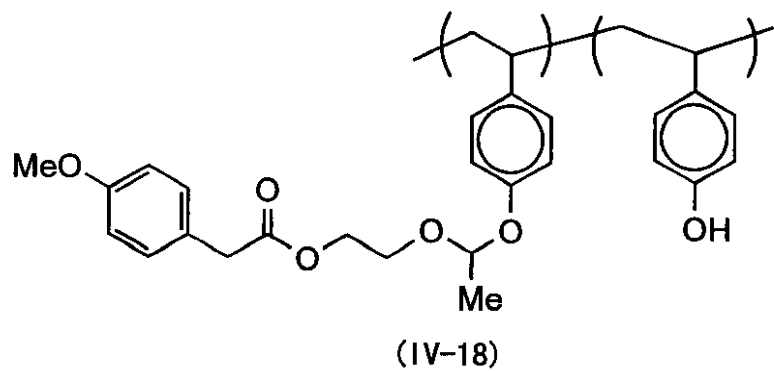
【 0 0 6 7 】

【 化 2 3 】

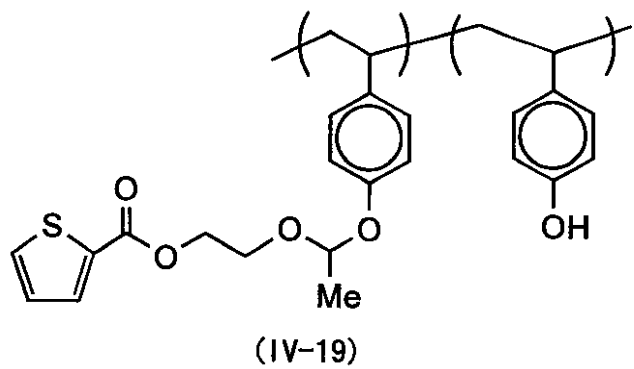




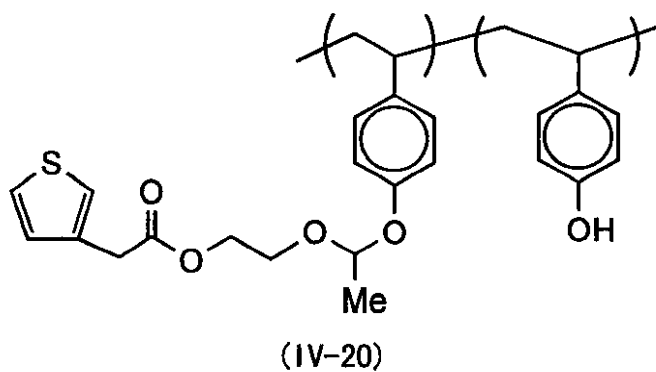
10



20



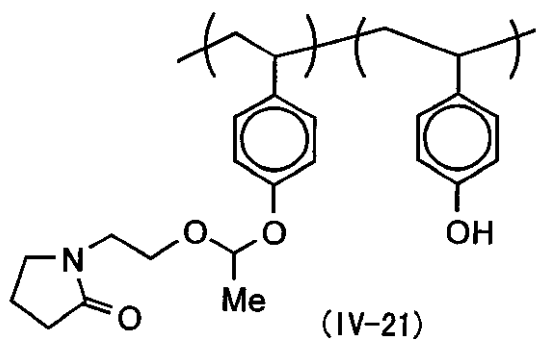
30



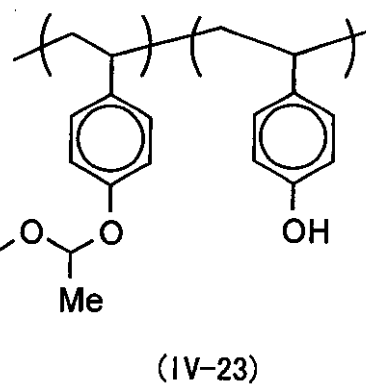
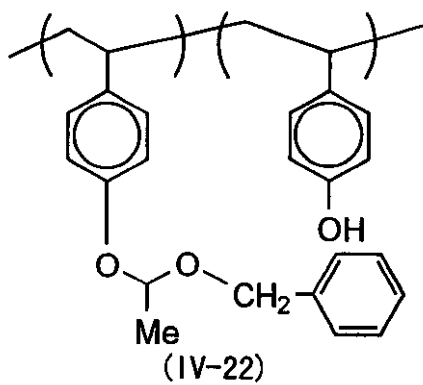
40

【 0 0 6 8 】

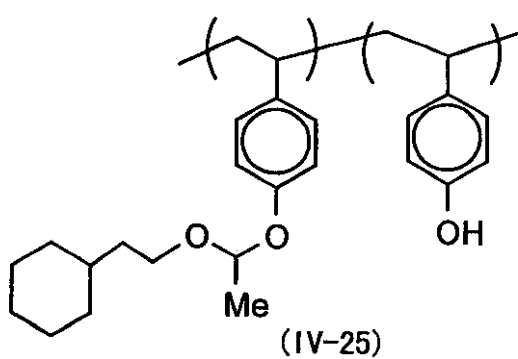
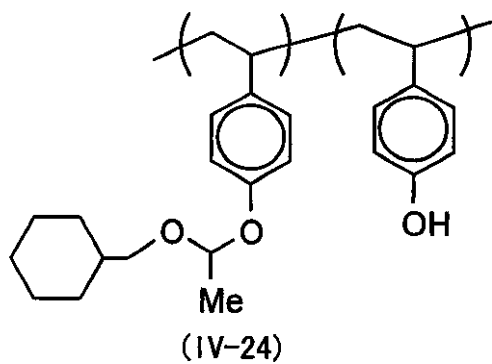
【 化 2 4 】



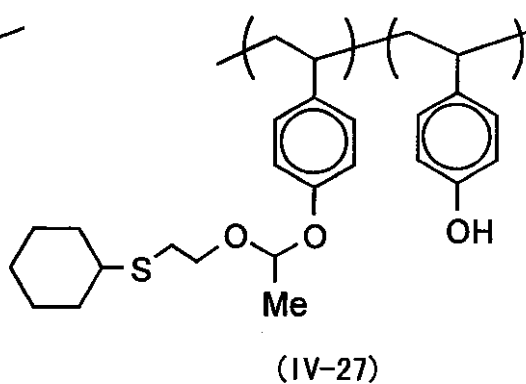
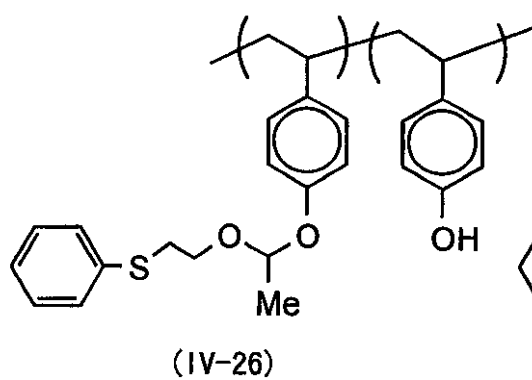
10



20



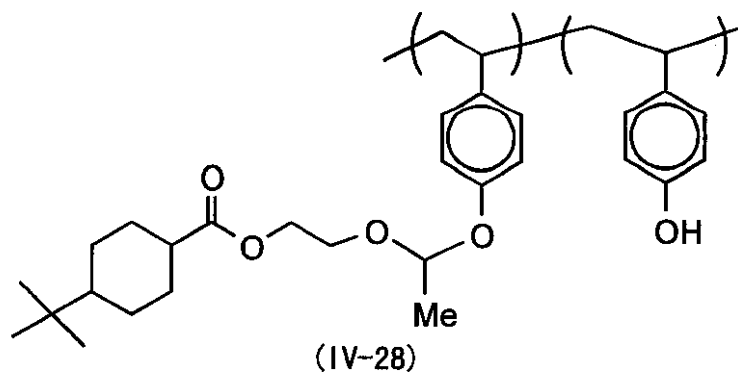
30



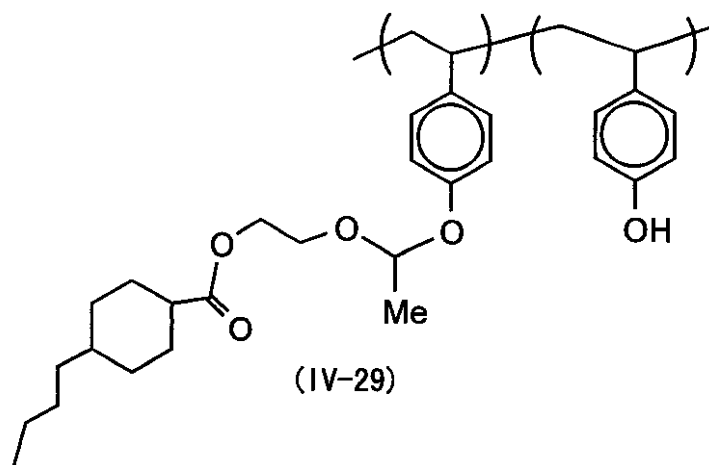
40

【 0 0 6 9 】

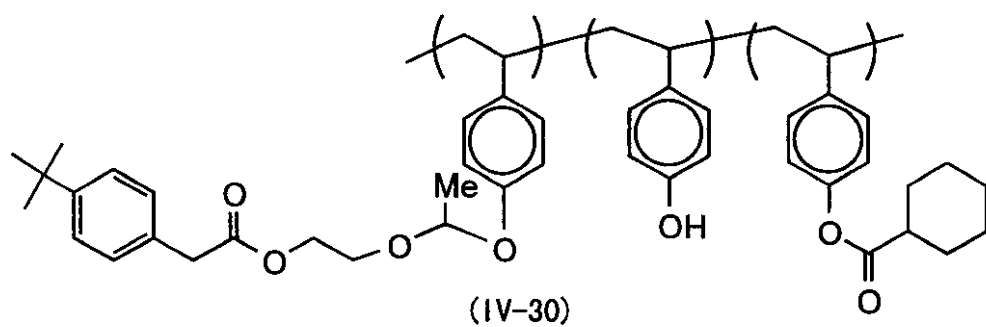
【 化 2 5 】



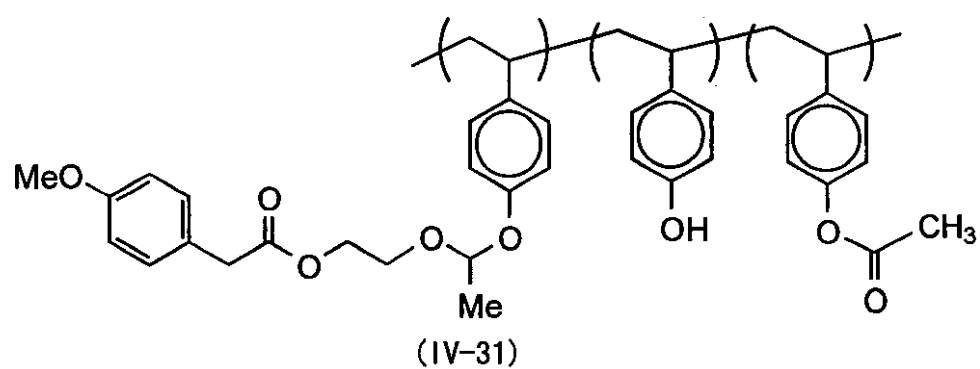
10



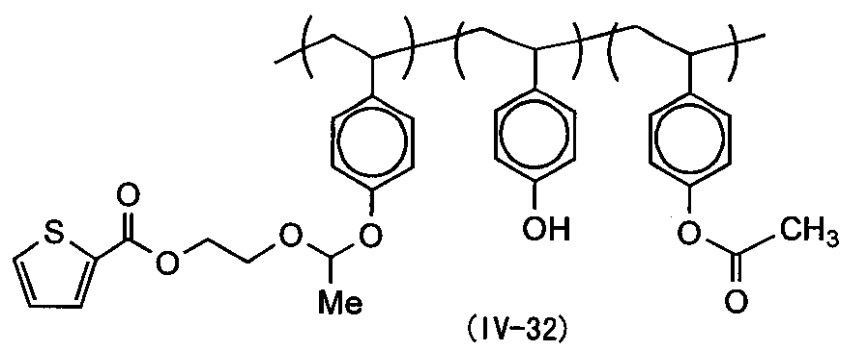
20



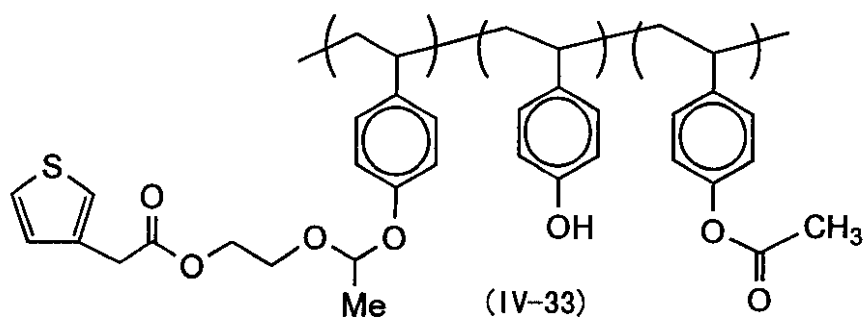
30



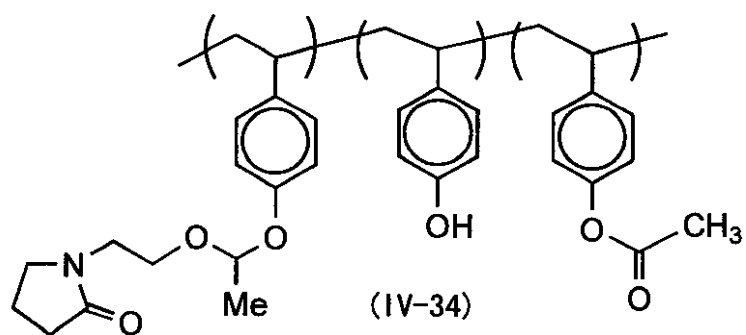
40



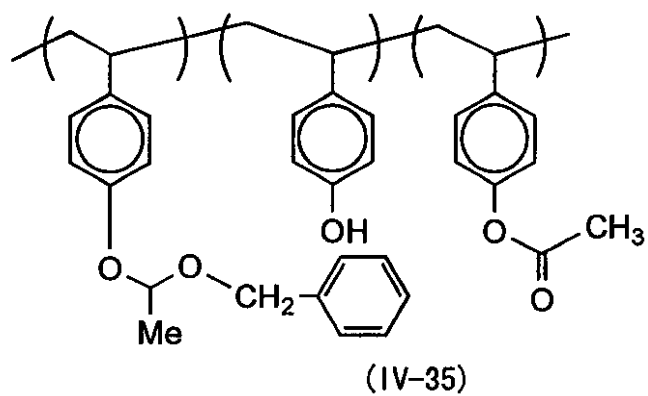
10



20



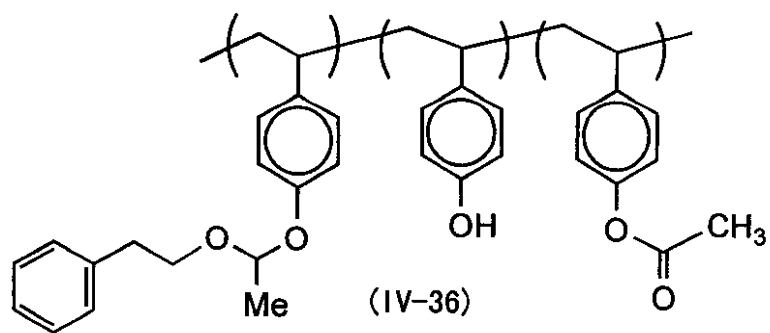
30



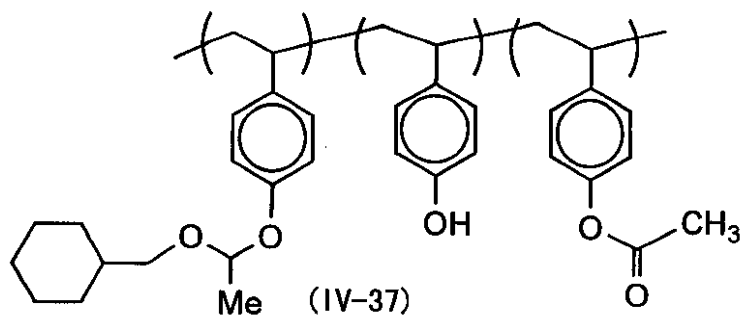
40

【 0 0 7 1 】

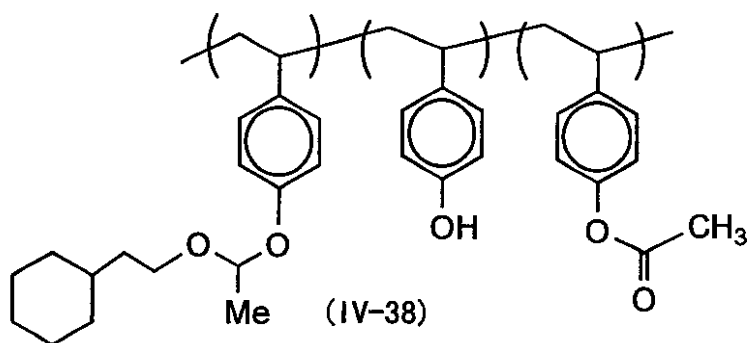
【 化 2 7 】



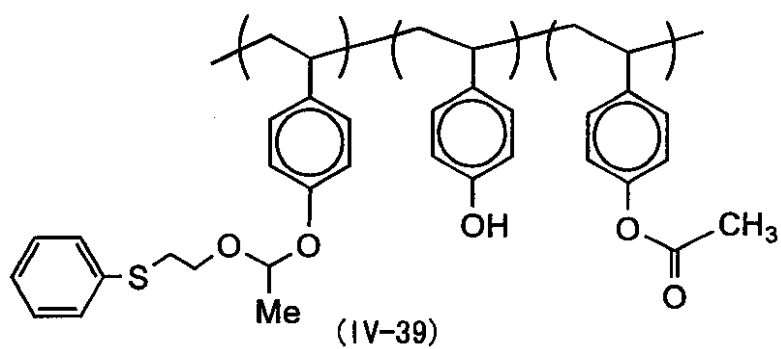
10



20



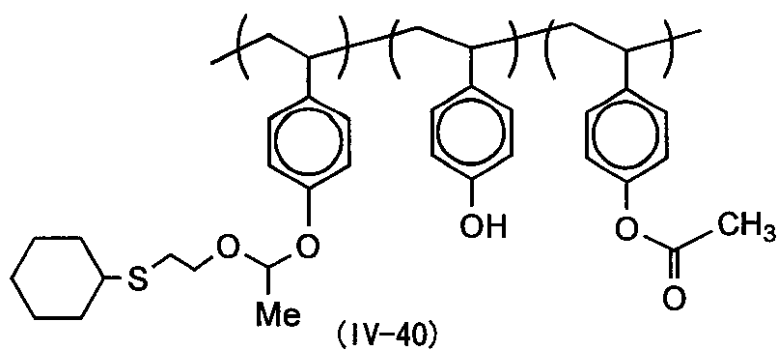
30



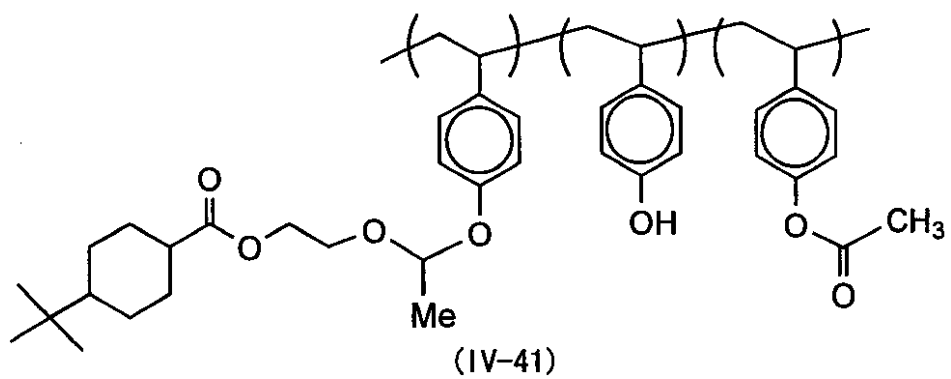
40

【 0 0 7 2 】

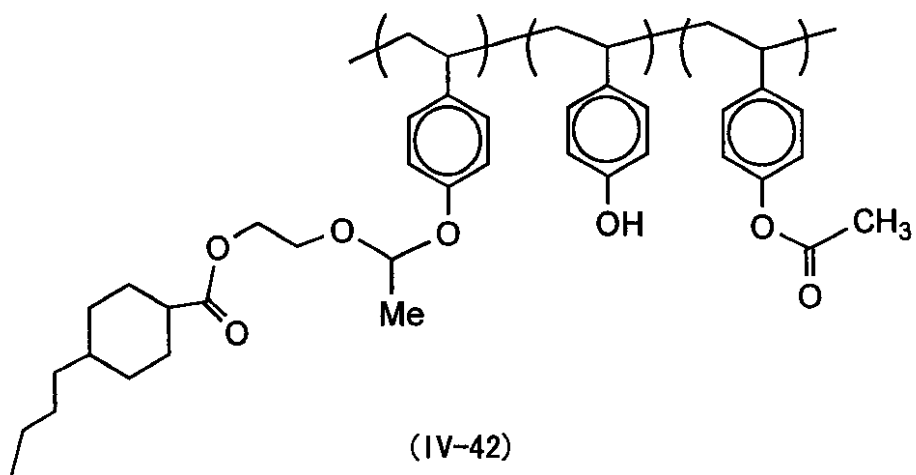
【 化 2 8 】



10



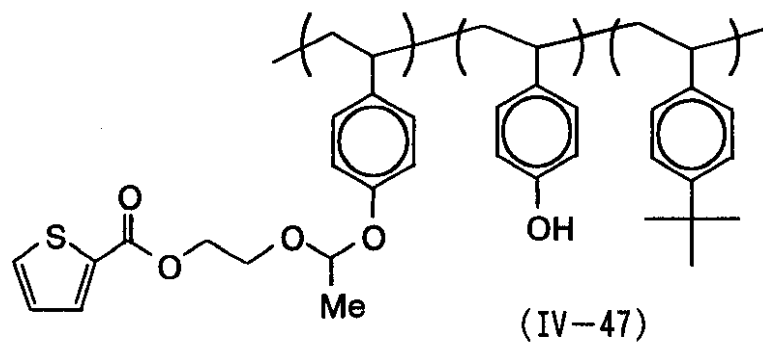
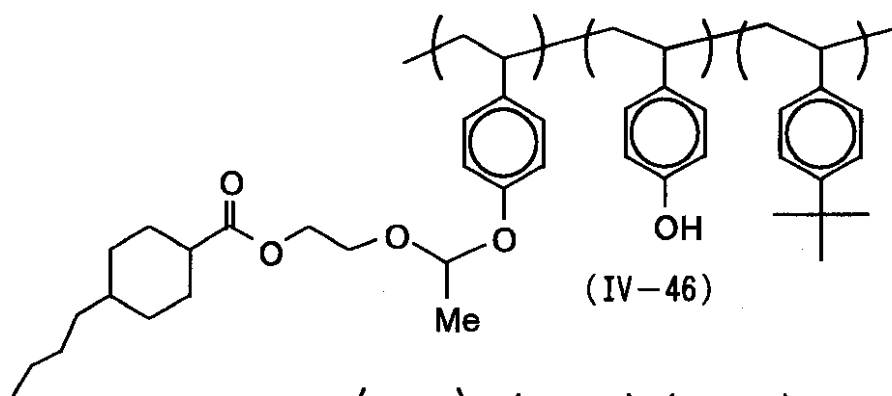
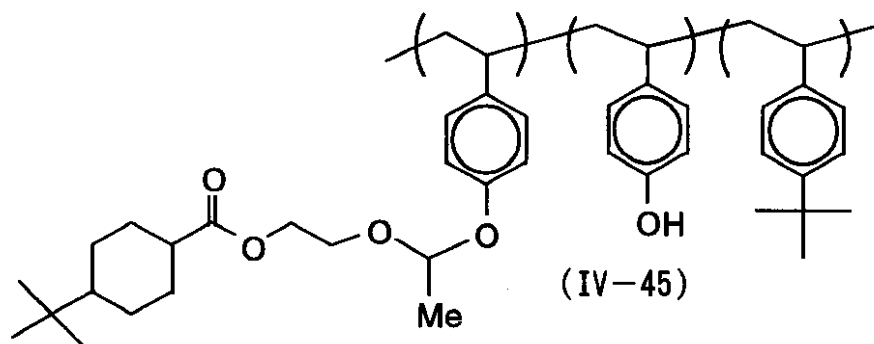
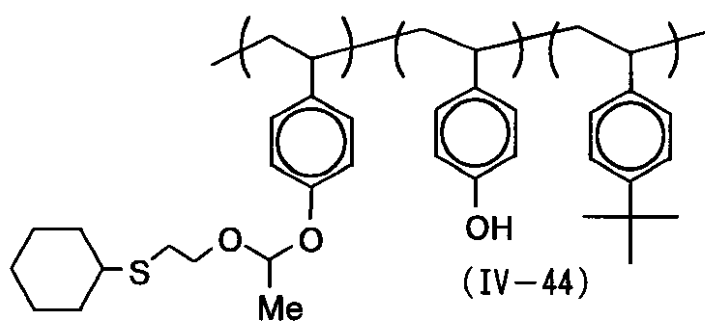
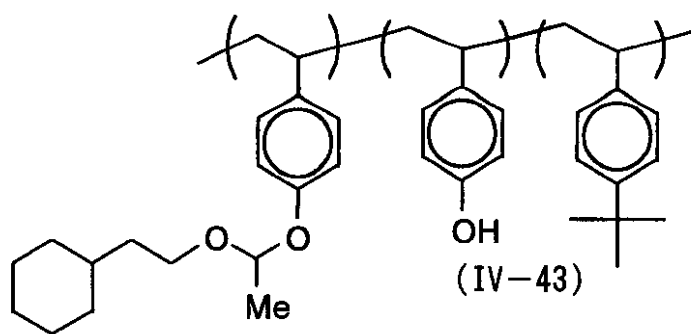
20



30

【 0 0 7 3 】

【 化 2 9 】



【 0 0 7 4 】

上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn - ブチル基、iso - Buはイソブチル基、tBuはt - ブチル基を表す。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

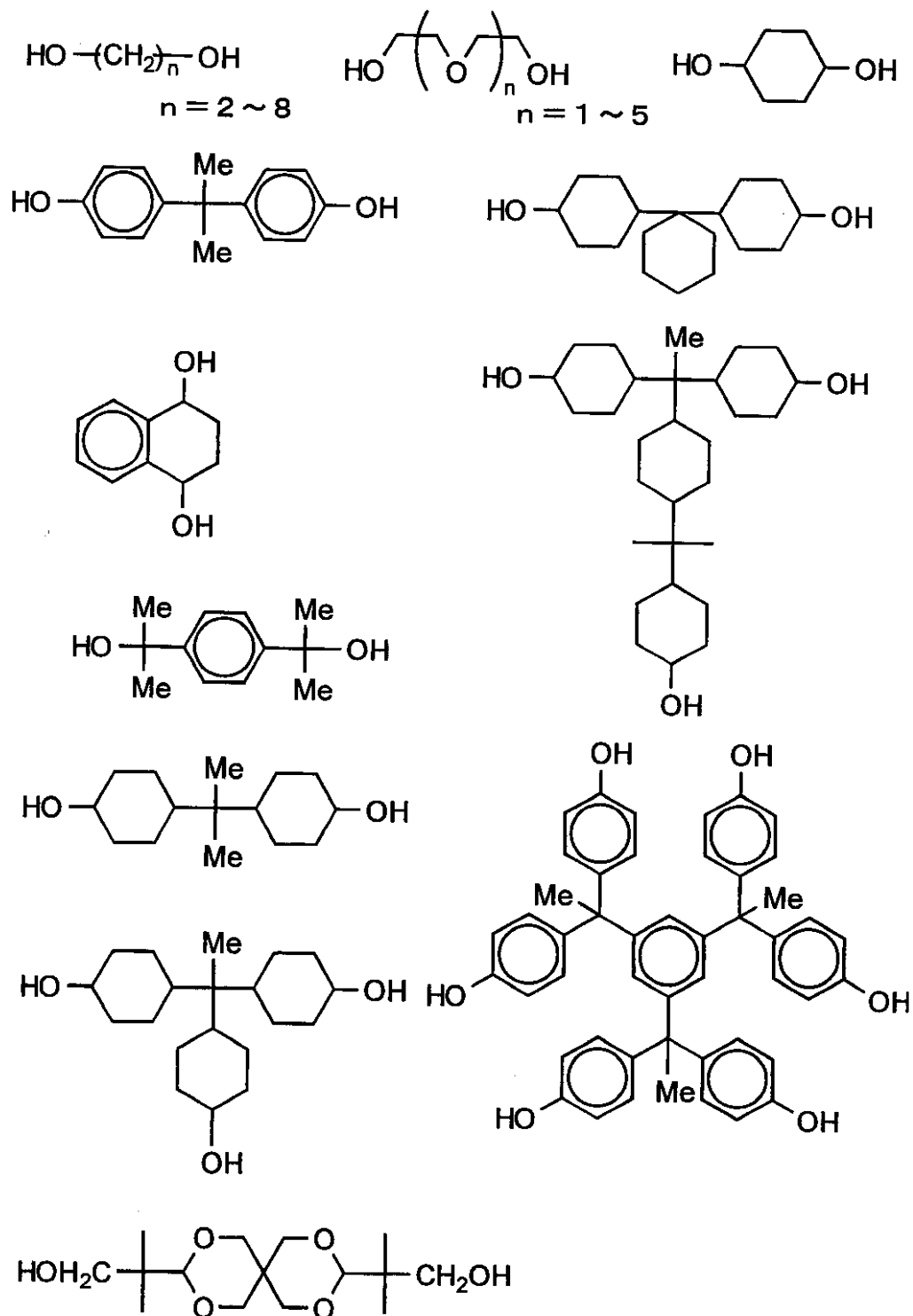
40

50

酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましくは0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0076】

【化30】



10

20

30

40

50



## 【 0 0 7 7 】

本発明において、(ロ)の樹脂中の酸分解性基を有する繰返し単位の含有量としては、全繰返し単位に対して5～50モル%が好ましく、より好ましくは5～40モル%である。

本発明において、(ロ)の樹脂中のヒドロキシスチレンに相当する繰返し単位の含有量としては、全繰返し単位に対して5～95モル%が好ましく、より好ましくは10～85モル%である。

酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000～300,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

10

## 【 0 0 7 8 】

また、本発明の感光性組成物の(ロ)成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、2種類以上混合して使用してもよい。(ロ)成分の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として40～99重量%、好ましくは60～98重量%である。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の組成物は、上記(イ)光酸発生剤、上記(ロ)アルカリ可溶性樹脂とともに、(ハ)(1)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び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の群から選択される溶剤を少なくとも一種(以下、(1)の溶剤ともいう)と、

20

更に(2)プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエトキシエチルプロピオネートの群から選択される溶剤を少なくとも一種(以下(2)の溶剤ともいう)を含有する。

本発明においては、(3) - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートの群から選択される溶剤を少なくとも一種(以下、(3)の溶剤ともいう)を含有してもよい。これにより、塗布均一性に加えて、レジスト液の保存安定性及びマイクログレインが改善される。

前記(1)の溶剤と(2)の溶剤の使用重量比率[(1):(2)]は、90:10～15:85であり、好ましくは80:20～20:80であり、より好ましくは70:30～25:75である。

30

(3)の溶剤の使用重量比率は、全溶剤重量に対して1～20重量%、好ましくは3～15重量%である。

## 【 0 0 8 0 】

本発明における溶媒の好ましい組み合わせは、

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、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/エトキシエチルプロピオネート、

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プロピオネート/エトキシエチルプロピオネート、

40

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/ - ブチロラクトン、

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/エチレンカーボネート、

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/プロピレンカーボネートである。

## 【 0 0 8 1 】

上記(イ)光酸発生剤や(ロ)アルカリ可溶性樹脂等の固形分を、上記溶剤に固形分濃度として、3～40%溶解することが好ましく、より好ましくは5～30%、更に好ましく

50

は 7 ~ 20 % である。

【0082】

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

【0083】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。

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

10

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

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

【0084】

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

上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、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。

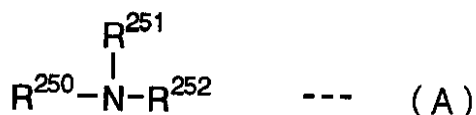
40

【0085】

本発明で用いることのできる有機塩基性化合物は、下記構造を有する含窒素塩基性化合物が挙げられる。

【0086】

【化31】



## 【 0 0 8 7 】

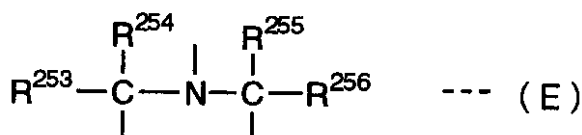
ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$  および  $R^{252}$  は、同一または異なり、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで  $R^{251}$  と  $R^{252}$  は互いに結合して環を形成してもよい。

## 【 0 0 8 8 】

## 【 化 3 2 】



10



20

## 【 0 0 8 9 】

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

## 【 0 0 9 0 】

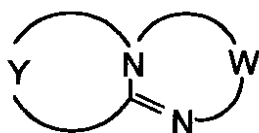
更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する塩基性含窒素化合物である。

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。

30

## 【 0 0 9 1 】

## 【 化 3 3 】



(VI)

40

## 【 0 0 9 2 】

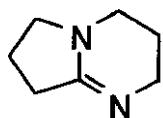
式 (VI) 中、Y、W は、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

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。

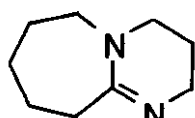
## 【 0 0 9 3 】

50

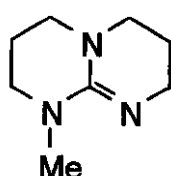
## 【化 3 4】



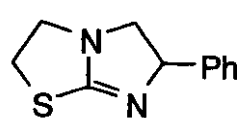
(VI-1)



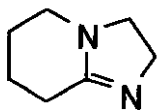
(VI-2)



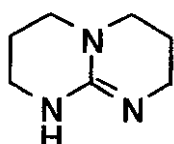
(VI-3)



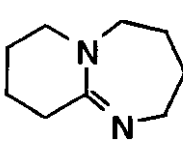
(VI-4)



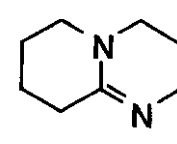
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

## 【0094】

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。

## 【0095】

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。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、アミノアリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

## 【0096】

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。

## 【0097】

本発明で用いられる塩基性含窒素化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。塩基性含窒素化合物の使用量は、感光性組成物（溶媒を除く）100重量部に対

し、通常 0.001 ~ 10 重量部、好ましくは 0.01 ~ 5 重量部である。この範囲において、感度の低下や露光部の現像性の悪化などを生じることなく、本発明の効果を有効に発揮できる。

#### 【0098】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は 0.2 ~ 4.0  $\mu\text{m}$  が好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

#### 【0099】

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

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

#### 【0100】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm ~ 250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

#### 【0101】

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四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

#### 【0102】

##### 【実施例】

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

##### 〔樹脂の合成〕

樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することが出来る。

また、効率よく、また安定的に合成するため、以下に示すような脱水共沸法が好ましく用いることが出来る。ただし、これら合成法は1例であって、これらに限定されることはない。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 3 】

## 合成例 - 1 (樹脂 R - 1)

p - アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3 時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 120℃、12 時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂 R - 1 を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量は 12000 であった。

## 【 0 1 0 4 】

## 合成例 - 2 (樹脂 R - 2)

常法に基づいて脱水、蒸留精製した p - tert - ブトキシスチレンモノマー 35.25 g (0.2 モル) 及び t - Bu スチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。

これに 4 N 塩酸を添加し、6 時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 120℃、12 時間乾燥し、ポリ (p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルスチレン) 共重合体アルカリ可溶性樹脂 R - 2 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 12000 であった。

## 【 0 1 0 5 】

## 合成例 - 3 (樹脂 R - 3)

日本曹達株式会社製、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (VP8000) をアルカリ可溶性樹脂 R - 3 とした。重量平均分子量は 9800 であった。

## 【 0 1 0 6 】

## 合成例 - 4 (樹脂 R - 4)

日本曹達株式会社製、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) (VP15000) をアルカリ可溶性樹脂 R - 4 とした。重量平均分子量は 17000 であった。

## 【 0 1 0 7 】

## 〔合成例 - 5〕

上記合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 2

20 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

320 g

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と PGMEA を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル 24 g 及び p - トルエンスルホン酸 0.35 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを 0.28 g 加えて反応をクエンチした。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の PGMEA を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 1 を得

10

20

30

40

50

た。

【 0 1 0 8 】

〔 合成例 - 6 〕

上記合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 3 7 0 g  
P G M E A 3 2 0 g

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、ベンジルアルコール 2 8 g と t - ブチルビニル  
エーテル 2 6 g と p - トルエンスルホン酸 0 . 3 5 g を加え、室温にて 1 時間撹拌した。  
そこへトリエチルアミン 0 . 1 g を加えて室温にて 1 0 分撹拌して反応をクエンチした後、  
反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共  
沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 2 を  
得た。

10

【 0 1 0 9 】

〔 合成例 - 7 〕

上記合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 2 7 0 g  
P G M E A 3 2 0 g

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキシルエタノール 2 0 g と t - ブチル  
ビニルエーテル 1 5 . 5 g と p - トルエンスルホン酸 0 . 3 5 g を加え、室温にて 1 時間  
撹拌した。

20

そこへトリエチルアミン 0 . 2 8 g を加えて室温にて 1 0 分撹拌して反応をクエンチした  
後、反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、  
共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 3  
を得た。

【 0 1 1 0 】

〔 合成例 - 8 〕

上記合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 3 7 0 g  
P G M E A 3 2 0 g

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキシルエタノール 2 2 g と t - ブチル  
ビニルエーテル 1 7 . 5 g と p - トルエンスルホン酸 0 . 3 5 g を加え、室温にて 1 時間  
撹拌した。

30

そこへトリエチルアミン 0 . 2 8 g を加えて室温にて 1 0 分撹拌して反応をクエンチした  
後、反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、  
共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 4  
を得た。

【 0 1 1 1 】

〔 合成例 - 9 〕

上記合成例で得られたアルカリ可溶性樹脂 R - 4 2 0 g  
P G M E A 3 2 0 g

40

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と P G M E A を共沸留去した。

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキシルエタノール 2 2 . 4 g と t - ブ  
チルビニルエーテル 1 7 . 5 g 及び p - トルエンスルホン酸 0 . 3 5 g を加え、室温にて  
1 時間撹拌した。そこへピリジン 5 . 5 g さらに無水酢酸 5 . 9 g を加えて室温にて 1 時  
間撹拌した。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸  
分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 5 を得  
た。

【 0 1 1 2 】

〔 合成例 - 1 0 〕

50

20 g

3 2 0 g

含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキシルエタノール 22.4 g と t - ブチルピニルエーテル 17.5 g 及び p - トルエンスルホン酸 0.35 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。

反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の P G M E A を留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B - 6 を得た。

10

下記表 1、2 に記載の各成分を表 1、2 に記載した重量比で、総重量比が 12 % になるように表 1、2 に記載された溶剤で溶解し、0.1  $\mu\text{m}$  のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 19、比較例 1 ~ 8 のポジ型フォトレジスト液を調製した。得られたポジ型フォトレジスト液をスピンコーター（東京エレクトロン社製 Mark 8）を利用してシリコンウエハー上に塗布し、120 で 90 秒間乾燥し、約 0.4  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成し、それに KrF エキシマレーザー（波長 248 nm、NA = 0.63、 $\sigma = 0.65$  のキャノン製 FPA-3000EX5）で露光した。露光後に 100 で 90 秒間加熱処理を行い、2.38 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、続いて純水でリンス後、スピン乾燥を行いレジストパターンを得た。

20

【表 1】



## (レジスト処方)

実施例	アルカリ可溶性樹脂	光酸発生剤	添加剤 (0.4 重量%)	界面活性剤 *	溶 剤
1	B-1(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-2	S1/S4(=8/2 重量比)
2	B-1(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	F-2	S1/S4(=8/2 重量比)
3	B-2(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-2	S1/S4(=8/2 重量比)
4	B-3(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-2	S1/S4(=8/2 重量比)
5	B-4(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-2	S1/S4(=8/2 重量比)
6	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4(=95/5 重量比)
7	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4(=90/10 重量比)
8	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4(=80/20 重量比)
9	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4(=70/30 重量比)
10	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4/S6(=80/10/10 重量比)
11	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S4/S8(=80/10/10 重量比)
12	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S5/S8(=80/10/10 重量比)
13	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1/S5(=90/10 重量比)
14	B-5(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	F-1	S1/S4(=80/20 重量比)
15	B-5(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	F-1	S1/S4/S8(=60/30/10 重量比)
16	B-5(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	F-1	S2/S4/S8(=70/20/10 重量比)
17	B-6(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1/F-2 (*2)	S1/S4(=80/20 重量比)
18	B-5(95.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-1	F-2	S1/S5(=60/40 重量比)
19	B-5(95.6 重量%)	D-2(2 重量%)	E-1	F-1	S1/S5(=90/10 重量比)

\* : 界面活性剤の添加量は、レジスト溶液全体に対し100ppmである。

(\*2): 混合比=1:1(重量比)

【 0 1 1 5 】

【 表 2 】

10

20

30

40

## (レジスト処方)

比較例	アルカリ可溶性樹脂	光酸発生剤	添加剤 (0.4 重%)	界面活 性剤 *	溶 剤
1	B-1(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	なし	S1 のみ
2	B-1(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	なし	S1 のみ
3	B-2(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	なし	S1 のみ
4	B-3(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	なし	S1 のみ
5	B-4(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1 のみ
6	B-5(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-1	S1 のみ
7	B-5(95.6 重量%)	D-3(4 重量%)	E-2	F-2	S1 のみ
8	B-6(97.6 重量%)	D-1(2 重量%)	E-2	F-2	S1 のみ

\* : 界面活性剤の添加量は、レジスト溶液全体に対し100ppmである。

## 【 0 1 1 6 】

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 2 : 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

S 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 5 : エトキシエチルプロピオネート

S 6 :     - プチロラクトン

S 7 : エチレンカーボネート

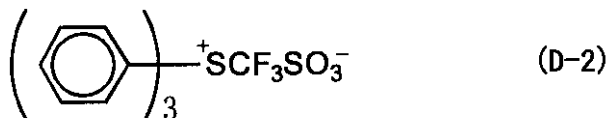
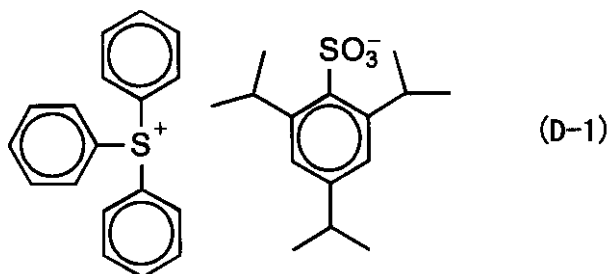
S 8 : プロピレンカーボネート

界面活性剤 ( F - 1 ) : メガファック R 0 8 ( 大日本インキ ( 株 ) 製 )

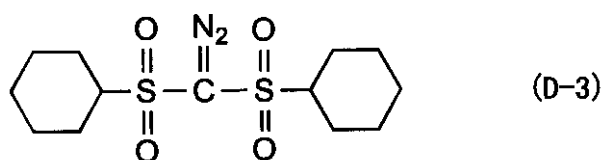
界面活性剤 ( F - 2 ) : トロイゾル S - 3 6 6 ( トロイケミカル ( 株 ) 製 )

## 【 0 1 1 7 】

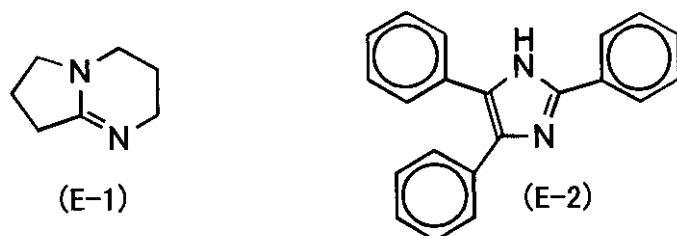
## 【 化 3 5 】



10



20



## 【 0 1 1 8 】

これらについて、ラインエッジラフネス、マイクログレイン、液中パーティクル、成膜均一性を下記手法により評価した。

30

## 〔ラインエッジラフネス〕

0.16 μmラインパターンの長手方向5 μmを50ポイント測定（日立製S-8840）し3 を算出した。値が小さいほど良好性能であることを示す。

## 〔マイクログレイン〕

0.16 μmのラインパターン表面を日立製測長SEM（S-8840）で、倍率8万倍で観測した。パターン表面に異物（マイクログレイン；現像後の100 μm以下の粒状異物）が観測される程度を下記3段階にて評価分類した。

：観測されなかった、：ある程度観測された、×：多発していた

## 【 0 1 1 9 】

40

## 〔液中パーティクル〕

濾過後の液中パーティクル（0.25 μm以上）をリオン社製のKL-22で測定した。表記数値はレジスト1 ml中の値を示す。

## 〔成膜均一性〕

6インチのBare Si基板の上にレジストをスピン塗布および加熱後、基板表面全体に渡りレジスト膜厚を合計50ポイント測定した（大日本スクリーン社製ラムダエースVM-8200）。

数値は膜厚の面内バラツキ幅（最大値－最小値）で示した。

## 【 0 1 2 0 】

## 【表3】

50

## 評価結果

実施例	ラインエッジラフネス (nm)	マイクログレイン	液中パーティクル (個/ml)	成膜均一性 (Å)
1	5	△	5	10
2	7	○	6	9
3	5	△	8	13
4	4	△	5	7
5	6	△	6	9
6	5	△	4	7
7	4	△	4	5
8	3	○	3	5
9	3	○	2	4
10	4	△	4	8
11	3	○	3	5
12	3	○	3	5
13	4	△	4	6
14	4	○	3	5
15	4	○	3	5
16	4	○	4	7
17	4	○	5	6
18	4	○	4	5
19	5	○	6	6
比較例				
1	14	×	15	18
2	12	×	17	19
3	17	×	19	25
4	14	×	10	15
5	12	×	11	17
6	16	×	8	15
7	21	△	18	14
8	19	△	17	16

## 【 0 1 2 1 】

上記表 3 に示すように、本発明のレジスト組成物は、ラインエッジラフネス、マイクログレイン、基板面内の塗布均一性ならびに液中パーティクルのいずれにおいても満足いく結果が得られた。

## 【 0 1 2 2 】

## 【 発明の効果 】

本発明は、遠紫外光、特に KrF エキシマレーザー光に好適で、ラインエッジラフネス、マイクログレインが改善され、基板面内の塗布均一性が優れ、液中パーティクルが軽減されたポジ型レジスト組成物を提供できる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 西山 文之  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 藤森 亨  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2000-231193(JP,A)  
特開2000-267269(JP,A)  
特開平11-305436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039  
G03F 7/004  
H01L 21/027