(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3771739号
(P3771739)
(45)発行日　平成18年4月26日(2006.4.26)　(24)登録日　平成18年2月17日(2006.2.17)

(51)Int.Cl.　　F I
G03F 7/039 (2006.01)　　G03F 7/039 601
H01L 21/027 (2006.01)　　H01L 21/30 502R

請求項の数 1　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-74097
(22)出願日　平成11年3月18日(1999.3.18)
(65)公開番号　特開2000-267283(P2000-267283A)
(43)公開日　平成12年9月29日(2000.9.29)
審査請求日　平成15年6月12日(2003.6.12)

(73)特許権者　000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
(74)代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(74)代理人　100095153
弁理士　水口　崇敏
(72)発明者　佐藤　和史
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内
(72)発明者　前盛　諭
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型レジスト組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンと、それとは異なる保護率で酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンの混合物を含む樹脂成分、及び（Ｂ）放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型レジスト組成物において、（Ａ）成分が、その中の水酸基の３０～６０％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、その中の水酸基の５～２５％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンとの重量比１：９ないし９：１の範囲の混合物を含む樹脂成分であって、かつその中に含まれる重合体中の最大重量平均分子量（$Mw_{max}$）と最小重量平均分子量（$Mw_{min}$）との比（$Mw_{max}$／$Mw_{min}$）が１．５未満であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、感度、解像性、耐熱性、焦点深度幅特性、レジストパターン断面形状、引置経時安定性、基板依存性など多種多様のレジスト特性についてのユーザーの要求に十分にこたえ、かつ規格外ロスを生じないように品質が均一化された化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。
【０００２】

【従来の技術】
化学増幅型のレジストは、従来のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを感光成分とし、ノボラック樹脂を樹脂成分とするレジストに比べ、解像性及び感度が優れていることから、最近注目されるようになり、その特性を改良する研究が行われた結果、多種多様の組成物が提案され、その中のいくつかは既に実用に供されている。
この化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の２つのタイプがあり、これらはいずれも放射線例えば光の照射により酸を発生する酸発生成分と、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とからなっている。
【０００３】
そして、ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、ｔｅｒｔ‐ブトキシカルボニル基のような第三級アルコキシカルボニル基や、テトラヒドロピラニル基のような環状エーテル基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレンが用いられており、ネガ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常上記保護基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレン又はポリヒドロキシスチレンやノボラック樹脂などの樹脂成分に、メラミン樹脂や尿素樹脂などの酸架橋性物質を組み合わせたものが用いられている。
【０００４】
ところで、この化学増幅型レジストの各成分については、感度、解像性、耐熱性、焦点深度幅特性、レジストパターン断面形状、引置経時安定性及び基板依存性などの塗膜特性を改善するために、これまで種々の提案がなされている。
例えば、酸解離性基の異なる２種の樹脂を混合して被膜形成成分としたポジ型レジスト組成物（特開平８－１５８６４号公報、特開平８－２６２７２１号公報、特開平９－１６０２４４号公報、特開平９－１７９３０１号公報、特開平９－２２２７３２号公報、特開平９－２２２７３３号公報、特開平１０－３１３０９号公報、特開平１０－４８８２６号公報）、ある酸解離性基を有するヒドロキシスチレン単位とこれとは異なる酸解離性基を有するヒドロキシスチレン単位と未置換のヒドロキシスチレン単位の三元共重合体を用いたポジ型レジスト組成物（特開平９－１６０２４６号公報、特開平９－２１１８６８号公報、特開平９－２７４３２０号公報、特開平９－３１１４５２号公報）、重量平均分子量が６０００～６００００であり、分子量４０００未満の成分が１０重量％以下、分子量４０００～７００００の成分が８０重量％以上のフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂を用いたポジ型感光性組成物（特開平９－２３６９２１号公報）、酸解離性基を有する分子量分布１．５以下の高分子量ポリマーと酸解離性基を有する分子量分布５．０以下の低分子量ポリマーの混合物であり、該高分子量ポリマーと該低分子量ポリマーの重量平均分子量の比が１．５以上であるポジ型レジスト材料（特開平９－９０６３９号公報）、分子の極性が小さくアルカリ溶解速度が遅い成分と、分子の極性が大きくアルカリ溶解速度が速い成分とを含む感光性組成物（特開平７－１９９４６８号公報）などが提案されている。
【０００５】
しかしながら、化学増幅型ポジ型レジスト組成物が実用化され、大量に生産されるようになると、品質管理上、ユーザーのニーズに広く対応するために解決しなければならない多くの問題が発生してきた。
【０００６】
例えば、ポジ型レジスト組成物において重要な役割を果たす被膜形成成分である基剤樹脂について、同じ製造条件によって製造したとしても、製造ロット間に品質のバラツキを生じ、ユーザーの要求に合致しないものが得られることがある。また、最近ユーザー各社で採用している表面欠陥観察装置（商品名「ＫＬＡ」）による現像後のディフェクトが発生するという問題も現れている。
そのほか、ユーザーによっては、半導体素子の微細化に伴い、照明系、基板種類、アイソレートパターンなどの相違により、同じポジ型レジスト組成物についても微妙に要求特性が異なり、それらに対応するための多種類の基剤樹脂を用意しなければならなくなってきた。

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、このような事情のもとで、基剤樹脂の製造ロットに起因する品質のバラツキを容易に調整することができ、それによりユーザーのニーズに広く対応可能な物性をもつ化学増幅型ポジ型レジストを提供することを目的としてなされたものである。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、化学増幅型ポジ型レジストの実用化に際し、ユーザーによる要求特性を満たし、かつ規格外ロスを生じない均一化された品質を有する製品を提供することについて種々研究を重ねた結果、保護率の異なる２種以上の特定の重合体を混合して、被膜形成成分として用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。
【０００９】
すなわち、本発明は、（Ａ）酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンと、それとは異なる保護率で酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンの混合物を含む樹脂成分、及び（Ｂ）放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型レジスト組成物において、（Ａ）成分が、その中の水酸基の３０～６０％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、その中の水酸基の５～２５％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンとの重量比１：９ないし９：１の範囲の混合物を含む樹脂成分であって、かつその中に含まれる重合体中の最大重量平均分子量（$Mw_{max}$）と最小重量平均分子量（$Mw_{min}$）との比（$Mw_{max}$／$Mw_{min}$）が１．５未満であることを特徴とするポジ型レジスト組成物を提供するものである。
【００１０】
【発明の実施の形態】
本発明のポジ型レジスト組成物においては、（Ａ）成分として酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンと、それとは異なる保護率で酸解離性基により保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンとの混合物を含む樹脂成分を、また（Ｂ）成分として放射線の照射により酸を発生する化合物を用いるが、上記の酸解離性基で保護された水酸基をもつポリヒドロキシスチレンとは、酸解離性基がアルカリに対する溶解抑制能を有し、露光前はアルカリに対して不溶であるが、露光後、露光部では酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離し、アルカリ水溶液への溶解度が増大する性質をもつ重合体であって、その中の少なくとも一部の水酸基が酸解離性基で保護されたポリヒドロキシスチレンである。
【００１１】
このようなポリヒドロキシスチレンは、ポジ型レジストの被膜形成成分や溶解抑制ポリマーとして様々のものが知られているが、本発明においては、特にその中の水酸基の３０～６０％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、その中の水酸基の５～２５％がテトラヒドロピラニル基又は１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンとの重量比１：９ないし９：１の範囲の混合物を含む樹脂成分を用いることが必要である。
【００１２】
樹脂成分にこのような混合物を含ませることにより、適度なアルカリ溶解性、基板との密着性、耐熱性を有するレジスト被膜を与えるポジ型レジストが得られる。
【００１４】
そして、これらの（Ａ）成分で用いられる保護基をもつポリヒドロキシスチレンの重量平均分子量としては、一般に２０００～５００００、好ましくは５０００～１５０００の範囲内で選ばれ、分子量分布［重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）比］は、通常１．０～５．０の範囲内で選ばれるが、分子量分布が小さいほど、解像性、耐熱性が向上することから、１．０～２．０の範囲内のものが好ましい。

【００１５】
本発明のポジ型レジスト組成物においては、（Ａ）成分として保護基を有する２種以上のポリヒドロキシスチレンの混合物が用いられるが、これらの保護基を有するポリヒドロキシスチレンの中の最大重量平均分子量（$Mw_{max}$）と最小重量平均分子量（$Mw_{min}$）との比（$Mw_{max}$／$Mw_{min}$）は１．５未満であることが必要である。
【００１６】
このようにすることにより、各保護基を有するポリヒドロキシスチレンの重量平均分子量を均一化することができる。そして、この比（$Mw_{max}$／$Mw_{min}$）はなるべく小さい方が好ましく、その値としては１．３以下、特に１．０近傍が好ましい。
【００１７】
また、本発明の（Ａ）成分については、各混合物におけるポリヒドロキシスチレン中に存在する酸解離性基は、すべて同一であることが必要であり、かつ各混合物における各ポリヒドロキシスチレン中に存在する同一の水酸基の酸解離性基の保護率がそれぞれ異なることが必要である。このように保護率が異なることによって、各ポリヒドロキシスチレンにおけるアルカリに対する溶解レートが異なり、したがって、このようなポリヒドロキシスチレンを２種混合することにより、現像時に露光部が均質に現像され、ディフェクトが抑制されることになる。
【００１８】
一方、本発明の（Ａ）成分については、酸解離性基の保護率が３０～６０％の第一重合体と、酸解離性基の保護率が５～２５％の第二重合体との保護率の差が大きいほど、ディフェクトが十分に抑制されるので、第一重合体として酸解離性基の保護率が３５～６０％の範囲にあるものを、また第二重合体として、酸解離性基の保護率が５～１５％の範囲にあるものを用いるのが好ましい。
【００１９】
また、本発明の（Ａ）成分においては、このような酸解離性基を有する各ポリヒドロキシスチレンの中の最大重量平均分子量（$Mw_{max}$）と最小重量平均分子量（$Mw_{min}$）との比（$Mw_{max}$／$Mw_{min}$）が１．５未満であって、そして、このように各ポリヒドロキシスチレンの酸解離性基が同一であり、かつその保護率がそれぞれ異なるという条件を同時に満たすことにより、感度、解像性、レジストパターン断面形状などのレジスト特性を劣化させずに現像後のディフェクトを十分に抑制することができる。
【００２０】
本発明組成物の（Ａ）成分における２種以上の重合体の配合割合は、アルカリに対する溶解速度をファクターとして簡単に定めることができる。すなわち、適当な基板上に（Ａ）成分の塗膜を形成させ、これを２．３８重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸せきし、単位時間当りの膜減り量を測定し、これが１０００Å以下になるような範囲内で選択する。
例えば、（Ａ）成分として、溶解速度０～５００Å／分の第一重合体と、溶解速度１０００～３０００Å／分の第二重合体を用いる場合、それらを混合して、混合物の溶解速度が０～１０００Å／分の範囲になるように混合割合を選択する。
同様に（Ａ）成分として、溶解速度が０～５００Å／分の第一重合体と、溶解速度１０００～３０００Å／分の第二重合体を用いた場合、混合物の溶解速度が０～１０００Å／分の範囲になるようにして混合物を調製すればよい。
このようにして調製された混合物においてディフェクトの発生を効率的に抑制するという点では、第一重合体と第二重合体との重量比が１：９ないし９：１の範囲、特に４：６ないし１：９の範囲にあるのが好ましい。
また、感度、解像度、レジストパターン断面形状などのレジスト特性が向上するという点において、上記の水酸基の３０～６０％が１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、水酸基の５～２５％が１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレンとの混合物に対し、水酸基の３０～６０％がｔｅｒｔ‐ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、水酸基の５～２５％がｔｅｒｔ‐ブトキシカ

ルボニル基で保護されたポリヒドロキシスチレンとの混合物、又は水酸基の３０～６０％がテトラヒドロピラニル基で保護されたポリヒドロキシスチレンと、水酸基の５～２５％がテトラヒドロピラニル基で保護されたポリヒドロキシスチレンの混合物を加えたものを用いるのが好ましい。

【００２１】

本発明のポジ型レジスト組成物においては、（Ａ）成分と組み合わせて用いる（Ｂ）成分の放射線の照射により酸を発生する化合物、すなわち酸発生剤としては、従来化学増幅型の酸発生剤として用いられている公知のものの中から、任意のものを選択して用いることができる。このような酸発生剤としては、例えばジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、スルホン酸エステル類、オニウム塩類、ベンゾイントシレート類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類などが挙げられるが、これらの中でジアゾメタン類及び炭素数１～１５のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類が好適である。

【００２２】

このジアゾメタン類の例としては、ビス（ｐ‐トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，１‐ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４‐ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタンなどがあり、炭素数１～１５のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類の例としては、ビス（４‐メトキシフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（ｐ‐ｔｅｒｔ‐ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４‐メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（ｐ‐ｔｅｒｔ‐ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどがある。

【００２３】

本発明においては、これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、前記（Ａ）成分のレジスト用基剤樹脂１００重量部に対し、通常０．５～３０重量部、好ましくは１～１０重量部の範囲内で選ばれる。酸発生剤の配合量が上記範囲より少ないと像形成ができにくいし、上記範囲より多いと均一な塗布液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

【００２４】

本発明のポジ型レジスト組成物は、適当な有機溶剤中に、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を溶解させて、溶液の形で用いるのが有利である。この際、使用する有機溶剤としては、特に制限はなく、従来化学増幅型のポジ型レジストにおいて慣用されている各種溶剤の中から、適宜選択して用いることができるが、ディフェクト低減性及び塗布性などの点から、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、及びこのものと乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸ペンチルなどの乳酸の低級アルキルエステルやプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールのモノ低級アルキルエーテルとの混合物などが好適である。

【００２５】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じ、引置経時安定性を向上させたり、酸の過度拡散を防止する有機アミン、感度を向上させる有機カルボン酸、さらにはハレーション防止剤などの公知の添加剤を、本発明の目的が損なわれない範囲で適宜配合することができる。

【００２６】

本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成するには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、ｄｅｅｐ－ＵＶ、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば１～１０重量％テトラメチルアンモニ

ウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【００２７】

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像性、耐熱性、焦点深度幅特性、レジストパターン断面形状、引置経時安定性及び基板依存性などのレジスト特性が良好である上、規格外ロスを生じない、品質が均一化された製品を容易に効率よく製造することができる。さらに現像後のディフェクトの発生を抑制する優れた効果を示す。

【００２８】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、ポジ型レジスト塗布液の諸物性は次のようにして求めた。

【００２９】

（１）感度：

試料をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で９０℃、９０秒間乾燥して膜厚０．７μｍのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置ＮＳＲ－２００５ＥＸ８Ａ（ニコン社製）を用いて、１ｍＪ／ｃｍ$^2$ずつドーズ量を加え露光したのち、１１０℃で９０秒間加熱し、次いで２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で２３℃にて６０秒間現像処理し、さらに３０秒間水洗後、乾燥した。この際、現像後の露光部の膜厚が０となる最小露光量を感度としてｍＪ／ｃｍ$^2$（エネルギー量）単位で測定した。

（２）レジストパターン形状：

上記（１）と同様の操作により得られたラインアンドスペース０．２５μｍレジストパターンをＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをＡ、テーパー形状をＢ、トップが丸みを帯び、裾引きの形状をＣとして評価した。

（３）解像度：

上記（１）と同様の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度で示した。

（４）ディフェクトの有無：

上記（１）と同様の操作により得られたレジストパターンをＫＬＡ社の表面欠陥観察装置（商品名「ＫＬＡ」）により観察し、ウエーハ１枚当りのディフェクトの個数を調べた。

（５）耐熱性

上記（１）と同様の操作により得られたラインアンドスペース０．２５μｍレジストパターンを１２０℃のホットプレート上で加熱した後、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをＡ、熱によりフローしているものをＢとして評価した。

【００３０】

参考例１

水酸基の４５％がｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度０Å／分）４０重量部と、水酸基の２０％がｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１５００Å／分）６０重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。

なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は３００Å／分であった。

【００３１】

参考例２
水酸基の５０％がテトラヒドロピラニル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度０Å／分）３０重量部と、水酸基の１５％がテトラヒドロピラニル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１７００Å／分）７０重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。
なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は２００Å／分であった。

【００３２】
参考例３
水酸基の４５％が１‐エトキシエチル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度５０Å／分）４５重量部と、水酸基の２５％が１‐エトキシエチル基で保護された重量平均分子量１０，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１３００Å／分）５５重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。
なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は４００Å／分であった。

【００３３】
参考例４
参考例１と同じ水酸基の４５％がｔｅｒｔ‐ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシスチレン４５重量部と水酸基の２０％がｔｅｒｔ‐ブトキシカルボニル基で保護された重量平均分子量５，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１６００Å／分）５５重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。
なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は３００Å／分であった。

【００３４】
参考例５
参考例２と同じ水酸基の５０％がテトラヒドロピラニル基で保護されたポリヒドロキシスチレン３５重量部と、水酸基の１５％がテトラヒドロピラニル基で保護された重量平均分子量５，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１８００Å／分）６５重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。
なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は２００Å／分であった。

【００３５】
参考例６
参考例３と同じ水酸基の４５％が１‐エトキシエチル基で保護されたポリヒドロキシスチレン５０重量部と、水酸基の２５％が１‐エトキシエチル基で保護された重量平均分子量５，０００、分散度１．２のポリヒドロキシスチレン（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度１５００Å／分）５０重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４００重量部に溶解し、混合して、レジスト用基剤樹脂溶液を調製した。
なお、該溶液を基板に塗布し、樹脂膜を形成した。その２．３８重量％テトラメチルア

ンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度は４００Å／分であった。

【００３６】

実施例１

参考例１で調製したレジスト用基剤樹脂（２種の樹脂の混合物で溶剤を含まず、以下同様）３０重量部と参考例３で調製したレジスト用基剤樹脂７０重量部、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン７重量部、トリエチルアミン０．１重量部、及びサリチル酸０．５重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４９０重量部に溶解したのち、このものを孔径０．２μｍのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を表１に示す。

【００３７】

実施例２

実施例１において、参考例１で調製したレジスト用基剤樹脂の代わりに、参考例２で調製したレジスト用基剤樹脂を用いた以外は、実施例１と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を表１に示す。

【００３８】

比較例１

参考例４で調製したレジスト用基剤樹脂３０重量部と参考例６で調製したレジスト用基剤樹脂７０重量部、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン７重量部、トリエチルアミン０．１重量部、及びサリチル酸０．５重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４９０重量部に溶解したのち、このものを孔径０．２μｍのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を表１に示す。

【００３９】

比較例２

比較例１において、参考例４で調製したレジスト用基剤樹脂の代わりに、参考例５で調製したレジスト用基剤樹脂を用いた以外は、比較例１と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を表１に示す。

【００４０】

【表１】

| | | 感度（mJ／cm²） | レジストパターン形状 | 解像度（μm） | ディフェクトの個数 | 耐熱性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例 | 1 | １５ | A | ０．２０ | 5 | A |
| | 2 | １６ | A | ０．２０ | 7 | A |
| 比較例 | 1 | １５ | A | ０．２０ | １０００ | B |
| | 2 | １６ | A | ０．２０ | １５００ | B |

フロントページの続き

(72)発明者　中緒　卓
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　新田　和行
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内

審査官　中澤　俊彦

(56)参考文献　特開平０５－２３２７０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００６００２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/039
H01L 21/027