

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4074825号
(P4074825)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl.

G 0 3 F 7/039 (2006.01)
H 0 1 L 21/027 (2006.01)

F 1

G 0 3 F 7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 2 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2003-94330 (P2003-94330)
 (22) 出願日 平成15年3月31日 (2003.3.31)
 (65) 公開番号 特開2004-302079 (P2004-302079A)
 (43) 公開日 平成16年10月28日 (2004.10.28)
 審査請求日 平成17年4月21日 (2005.4.21)

(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 西山 文之
 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 倉持 俊輔

最終頁に続く

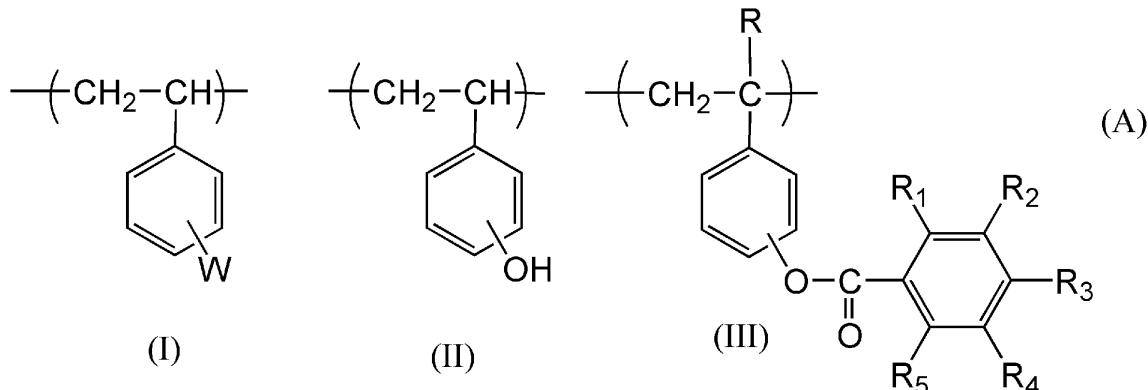
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

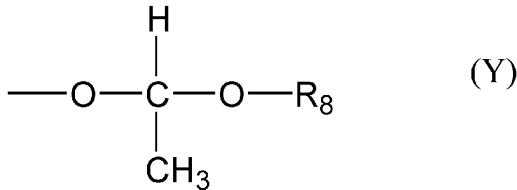
(a) 下記一般式(I)、(II)及び(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)、
 下記一般式(I')、(II')及び(IV)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)、及び
 (b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物
 を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



式(I)～(III)中、
Rは水素原子またはメチル基を表す。
R₁～R₅は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または水酸基を表す。
Wは下記一般式(Y)で示される基を表す。

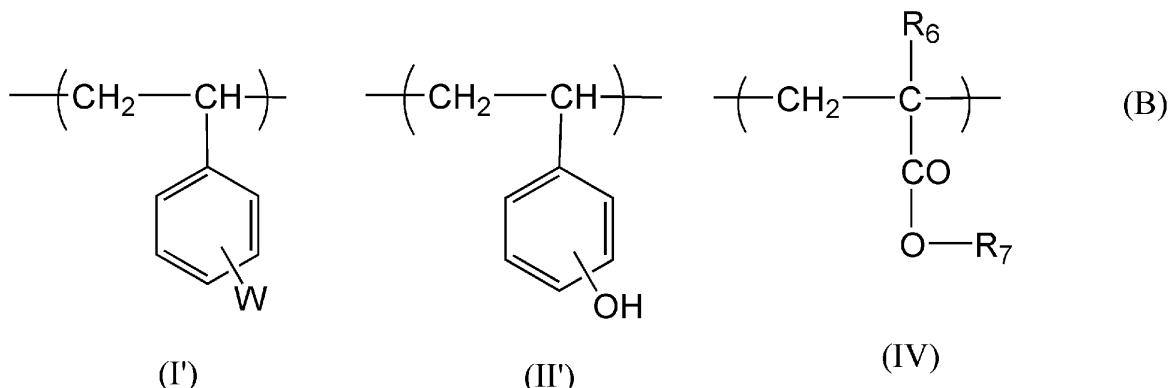
【化2】



10

式(Y)中、R₈はアルキル基を表す。

【化3】



20

式(I')、(II')、(IV)中、
R₆は水素原子またはメチル基を表す。
R₇はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。
Wは前記一般式(Y)で示される基を表す。

【請求項2】

請求項1に記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いる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】

ポジ型レジスト組成物として、特許文献1(米国特許第4,491,628号明細書)、特許文献2(欧州特許第29,139号明細書)等に記載されている化学增幅系レジスト組成物がある。化学增幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等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。

40

【0003】

上記化学增幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有する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、更に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、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

50

また特許文献3(特開平11-271977号公報)には、特定の構造をもつ3成分系の樹脂を用いて、反射率の高い基盤において使用するためにレジストの透過率を低下させ、パターン形状の向上を目指すことが記載されている。

【0004】

【特許文献1】

米国特許第4,491,628号明細書

【特許文献2】

欧州特許第29,139号明細書

【特許文献3】

特開平11-271977号公報

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような化学増幅型ポジレジスト組成物において使用する酸の作用により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(酸分解性樹脂)を2種以上混合して性能改良をする技術は種々知られている。

しかしながら、このような技術でも凹凸のある高反射基板(ペアシリコン基盤、ポリシリコン基盤等)上でのレジスト膜厚変動による線幅変動率性能に於いて問題を抱えていた。従って、本発明の目的は、上記線幅変動率がより小さく、凹凸のある高反射基板上でも実害のない性能を有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

20

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する樹脂2種を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

【0007】

(1)

(a)下記一般式(I)、(II)及び(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)、

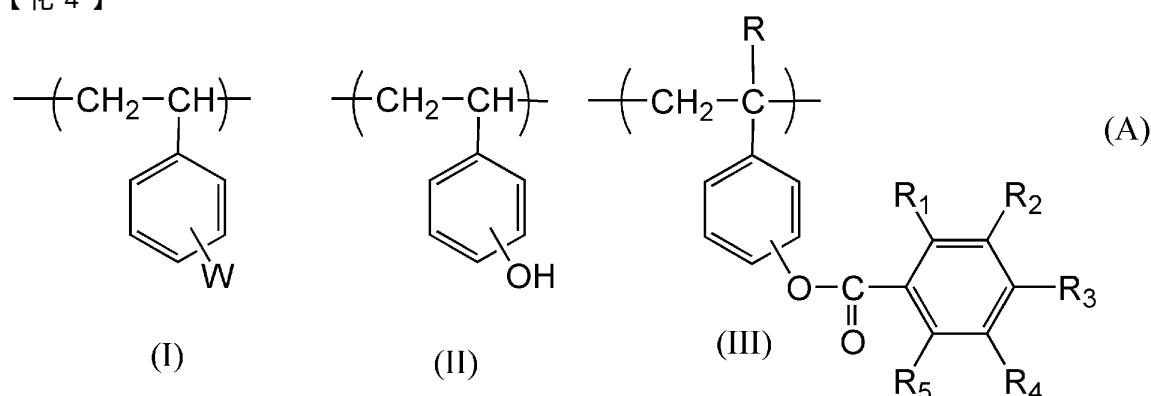
下記一般式(I')、(II')及び(IV)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)、及び

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

30

【0008】

【化4】



【0009】

式(I)～(III)中、

Rは水素原子またはメチル基を表す。

R₁～R₅は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または水酸基を表す。

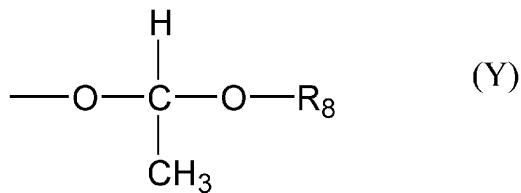
40

50

Wは下記一般式(Y)で示される基を表す。

【0010】

【化5】



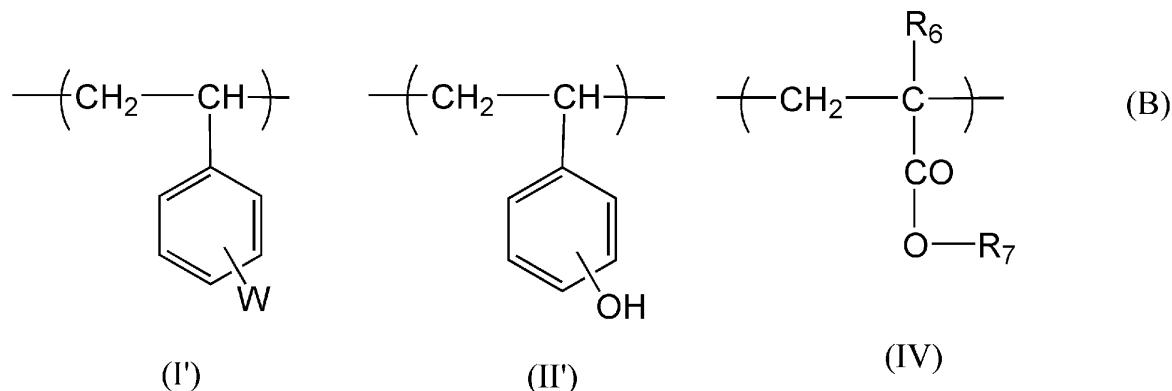
【0011】

10

式(Y)中、R₈はアルキル基を表す。

【0012】

【化6】



20

【0013】

式(I')、(II')、(IV)中、

R₆は水素原子またはメチル基を表す。

R₇はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。

Wは前記一般式(Y)で示される基を表す。

【0014】

30

(2)(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物又はジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

(3)(b)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

40

【0017】

(1)下記一般式(I)、(II)及び(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)

【0018】

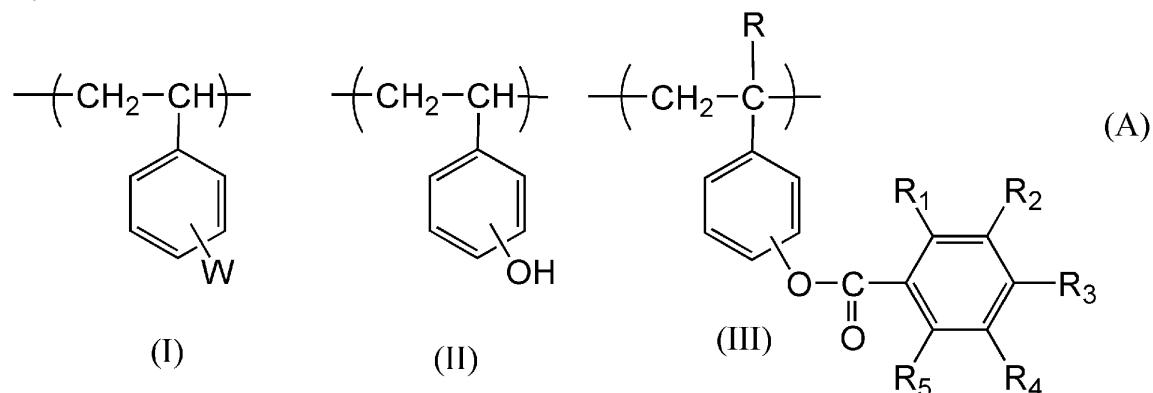
本発明のレジスト組成物は、下記一般式(I)、(II)及び(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(A)(樹脂(A)あるいは(A)成分とも呼ぶ)を含有する。

樹脂(A)は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(Y)で示される酸分解性基(酸の作用により分解し、アルカリ可溶性となる基)を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物である。

50

【0019】

【化7】



【0020】

式(I)~(III)中、

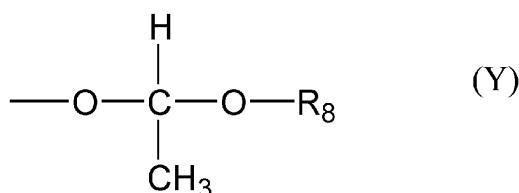
 R は水素原子またはメチル基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は互いに独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または水酸基を表す。

Wは下記一般式(Y)で示される基を表す。

【0021】

【化8】

20



【0022】

式(Y)中、 R_8 は炭素数1~4の低級アルキル基を表す。

【0023】

一般式(I)~(III)において、

30

 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のアルキル基は、置換基を有していてもよい。また、直鎖でも分岐していてもよく、環状でも良い。好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。

直鎖の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、ヘキシリル基、2-エチルヘキシリル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

環状アルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3~8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキシリルブチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。

【0024】

 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ アルコキシ基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1~8のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

40

有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシリル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基

50

、二トロ基等が挙げられる。

【0025】

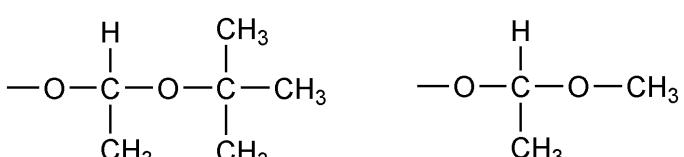
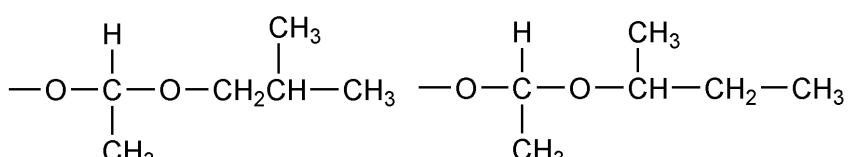
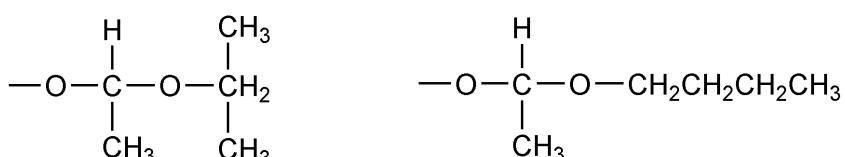
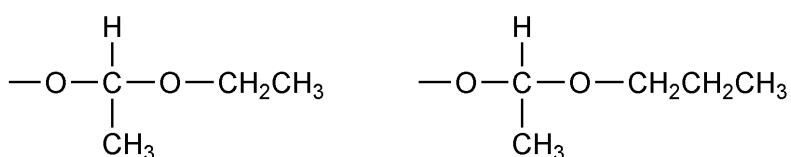
一般式(Y)におけるR₈は、好ましくは炭素数1～4の低級アルキル基を表す。

炭素数1～4の低級アルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

一般式(Y)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0026】

【化9】



【0027】

本発明における樹脂(A)は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(Y)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

一般式(Y)で示される基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、一般式(Y)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(Y)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

次に、一般式(Y)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH、好ましくは-R⁰-COOHもしくは-Ar-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、-R⁰-は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0028】

本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン(これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ-メチルスチレン(これらを総称してヒドロキシ-メ

チルスチレンと言う)に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ-*m*-メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、*m*-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレンがより好ましい。

10

【0029】

本発明では、このような樹脂中における一般式(Y)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%~70モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。

【0030】

本発明において一般式(Y)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(Y)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0031】

樹脂(A)は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。

20

また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルは*t*-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

30

【0032】

以下に樹脂(A)の好ましい具体的構造を以下に例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0035】

樹脂(A)の分子量は、質量平均(Mw)で2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~3.5、特に好ましくは1.0~3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0036】

40

本発明において、樹脂(A)は、一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される構造単位の他に共重合成分として他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0037】

(A)成分の樹脂中、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、通常3~95モル%、好ましくは5~80モル%、より好ましくは7~70モル%である。

(A)成分の樹脂中、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量は、通常3~90モル%、好ましくは5~80モル%、より好ましくは7~70モル%である。

(A)成分の樹脂中、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、通常1~80モル%、好ましくは3~70モル%、より好ましくは5~50モル%である。

【0038】

50

樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に 50 ~ 99.5 質量%、好ましくは 60 ~ 98 質量%、更に好ましくは 65 ~ 95 質量% の範囲で使用される。

【 0039 】

(2) 下記一般式(I')、(II')及び(IV)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B)

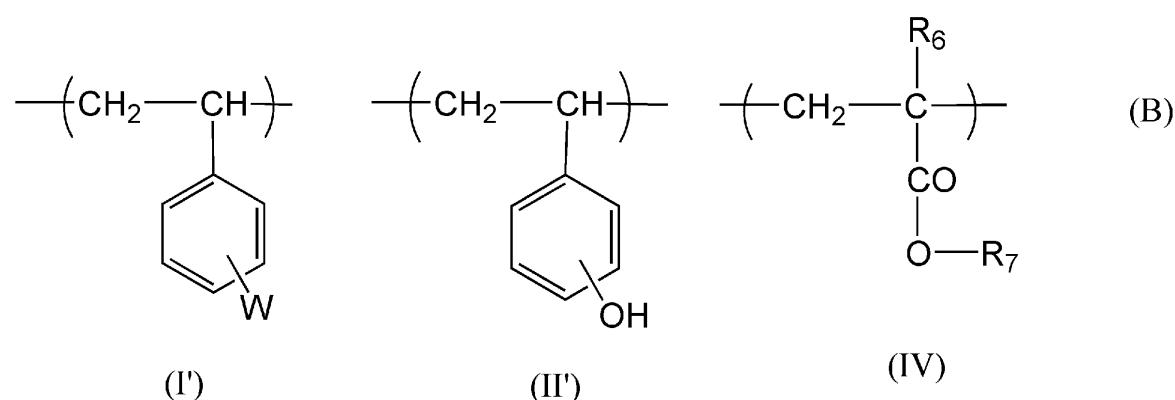
【 0040 】

本発明のレジスト組成物は、下記一般式(I')、(II')及び(IV)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(B) (樹脂(B)あるいは(B)成分とも呼ぶ)を含有する。

樹脂(B)は、モノマ - を重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(Y)で示される酸分解性基(酸の作用により分解し、アルカリ可溶性となる基)を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物である。 10

【 0041 】

【 化 12 】



【 0042 】

式(I')、(II')、(IV)中、

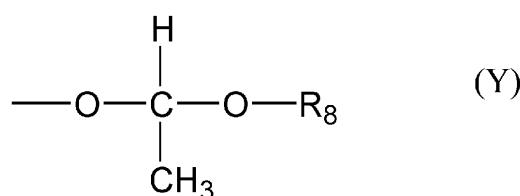
R₆は水素原子またはメチル基を表す。

R₇はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。

Wは下記一般式(Y)で示される基を表す。 30

【 0043 】

【 化 13 】



【 0044 】

式(Y)中、R₈はアルキル基を表す。 40

【 0045 】

式(Y)で表される基は、樹脂(B)におけるものと同様のものが挙げられる。

【 0046 】

式(IV)におけるR₇のアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれの形状でもよく、また置換基を有していてもよい。

【 0047 】

R₇の直鎖または分岐状アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは炭素数1~20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、 50

i - ヘプチル基、t - ヘプチル基、n - オクチル基、i - オクチル基、t - オクチル基、n - ノニル基、i - ノニル基、t - ノニル基、n - デカニル基、i - デカニル基、t - デカニル基、n - ウンデシル基、i - ウンデシル基、n - ドデシル基、i - ドデシル基、n - トリデシル基、i - トリデシル基、n - テトラデシル基、i - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、i - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、i - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、i - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、i - オクタデシル基、n - ノナデシル基、i - ノナデシル基等を挙げることができる。

【0048】

R₇の環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～20であり、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4 - シクロヘキシルシクロヘキシル基、4 - n - ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用できることができる。

【0049】

R₇のアリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、例えば、フェニル基、4 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、2 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、3 - エチルフェニル基、2 - エチルフェニル基、4 - n - プロピルフェニル基、3 - n - プロピルフェニル基、2 - n - プロピルフェニル基、4 - i - プロピルフェニル基、3 - i - プロピルフェニル基、2 - i - プロピルフェニル基、4 - シクロプロピルフェニル基、3 - シクロプロピルフェニル基、2 - シクロプロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、3 - n - ブチルフェニル基、2 - n - ブチルフェニル基、4 - i - ブチルフェニル基、3 - i - ブチルフェニル基、2 - i - ブチルフェニル基、4 - t - ブチルフェニル基、3 - t - ブチルフェニル基、2 - t - ブチルフェニル基、4 - シクロブチルフェニル基、3 - シクロブチルフェニル基、2 - シクロブチルフェニル基、4 - シクロペンチルフェニル基、4 - シクロヘプテニルフェニル基、4 - シクロオクタニルフェニル基、2 - シクロペンチルフェニル基、2 - シクロヘキシルフェニル基、2 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロオクタニルフェニル基、3 - シクロオクタニルフェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、4 - シクロオクタニルオキシフェニル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニル基、2 - シクロオクタニルオキシフェニル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニル基、3 - シクロヘキシルオキシフェニル基、3 - シクロオクタニルオキシフェニル基、4 - n - ペンチルフェニル基、4 - n - ヘキシルフェニル基、4 - n - ヘプテニルフェニル基、4 - n - オクタニルフェニル基、2 - n - ペンチルフェニル基、2 - n - ヘキシルフェニル基、2 - n - ヘプテニルフェニル基、2 - n - オクタニルフェニル基、3 - n - ペンチルフェニル基、3 - n - ヘキシルフェニル基、3 - n - ヘプテニルフェニル基、3 - n - オクタニルフェニル基、2 , 6 - ジ - イソプロピルフェニル基、2 , 3 - ジ - イソプロピルフェニル基、2 , 4 - ジ - イソプロピルフェニル基、3 , 4 - ジ - イソプロピルフェニル基、3 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル基、2 , 3 - ジ - t - ブチルフェニル基、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル基、3 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル基、2 , 6 - ジ - n - ブチルフェニル基、2 , 3 - ジ - n - ブチルフェニル基、2 , 4 - ジ - n - ブチルフェニル基、3 , 4 - ジ - n - ブチルフェニル基、2 , 6 - ジ - i - ブチルフェニル基、2 , 3 - ジ - i - ブチルフェニ

10

20

30

40

50

ル基、2,4-ジ-i-ブチルフェニル基、3,4-ジ-i-ブチルフェニル基、2,6-ジ-t-アミルフェニル基、2,3-ジ-t-アミルフェニル基、2,4-ジ-t-アミルフェニル基、3,4-ジ-t-アミルフェニル基、2,6-ジ-i-アミルフェニル基、2,3-ジ-i-アミルフェニル基、2,4-ジ-i-アミルフェニル基、3,4-ジ-i-アミルフェニル基、2,6-ジ-n-ペンチルフェニル基、2,3-ジ-n-ペンチルフェニル基、2,4-ジ-n-ペンチルフェニル基、3,4-ジ-n-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオキシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシフェニル基、3-n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェニル基、2,6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2,3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2,4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3,4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2,6-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2,3-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2,4-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、3,4-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2,3-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2,4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、3,4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2,6-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2,3-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2,4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、3,4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2,6-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2,3-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2,4-ジ-t-アミルオキシフェニル基、3,4-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2,6-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2,3-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2,4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、3,4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2,6-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2,3-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2,4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

【0050】

R₇のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、さらに好ましくは炭素数7～20であり、例えば、フェニルエチル基、4-メチルフェニルエチル基、3-メチルフェニルエチル基、2-メチルフェニルエチル基、4-エチルフェニルエチル基、3-エチルフェニルエチル基、2-エチルフェニルエチル基、4-n-プロピルフェニルエチル基、3-n-プロピルフェニルエチル基、2-n-プロピルフェニルエチル基、4-i-プロピルフェニルエチル基、3-i-プロピルフェニルエチル基、2-i-プロピルフェニルエチル基、4-シクロプロピルフェニルエチル基、3-シクロプロピルフェニルエチル基、2-シクロプロピルフェニルエチル基、4-n-ブチルフェニルエチル基、3-n-ブチルフェニルエチル基、2-n-ブチルフェニルエチル基、4-i-ブチルフェニルエチル基、3-i-ブチルフェニルエチル基、2-i-ブチルフェニルエチル基、4-t-ブチルフェニルエチル基、3-t-ブチルフェニルエチル基、2-t-ブチルフェニルエチル基、4-シクロブチルフェニルエチル基、3-シクロブチルフェニルエチル基、2-シ-

-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-t-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-n-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2,6-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2,3-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2,4-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、3,4-ジ-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。
10

【0051】

また、上記基の更なる置換基としては、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、バ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。
20

【0052】

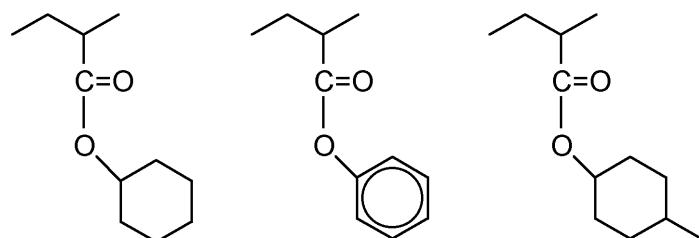
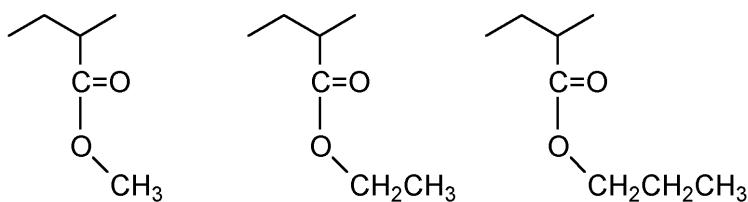
上記R₇の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。
30

【0053】

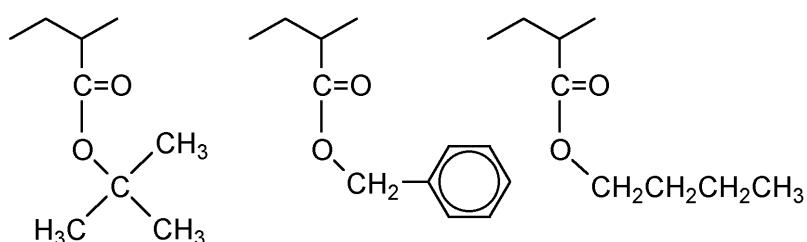
このような一般式(IV)で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

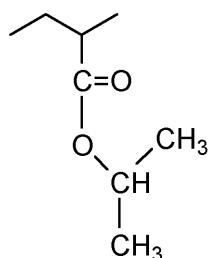
【化14】



10



20



30

【0055】

これら一般式(I-V)で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

【0056】

本発明において、樹脂(B)は、一般式(I')、一般式(II')又は一般式(I-V)で表される構造単位の他に共重合成分として他のモノマー単位を含んでいてもよい。

また本発明のポジ型感光性組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

40

【0057】

(B)成分の樹脂中、一般式(I')で表される繰り返し単位の含有量は、通常3~95モル%、好ましくは5~80モル%、より好ましくは7~70モル%である。

(B)成分の樹脂中、一般式(II')で表される繰り返し単位の含有量は、通常3~90モル%、好ましくは5~80モル%、より好ましくは7~70モル%である。

(B)成分の樹脂中、一般式(I-V)で表される繰り返し単位の含有量は、通常1~80モル%、好ましくは3~70モル%、より好ましくは5~50モル%である。

【0058】

上記樹脂(B)の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000

50

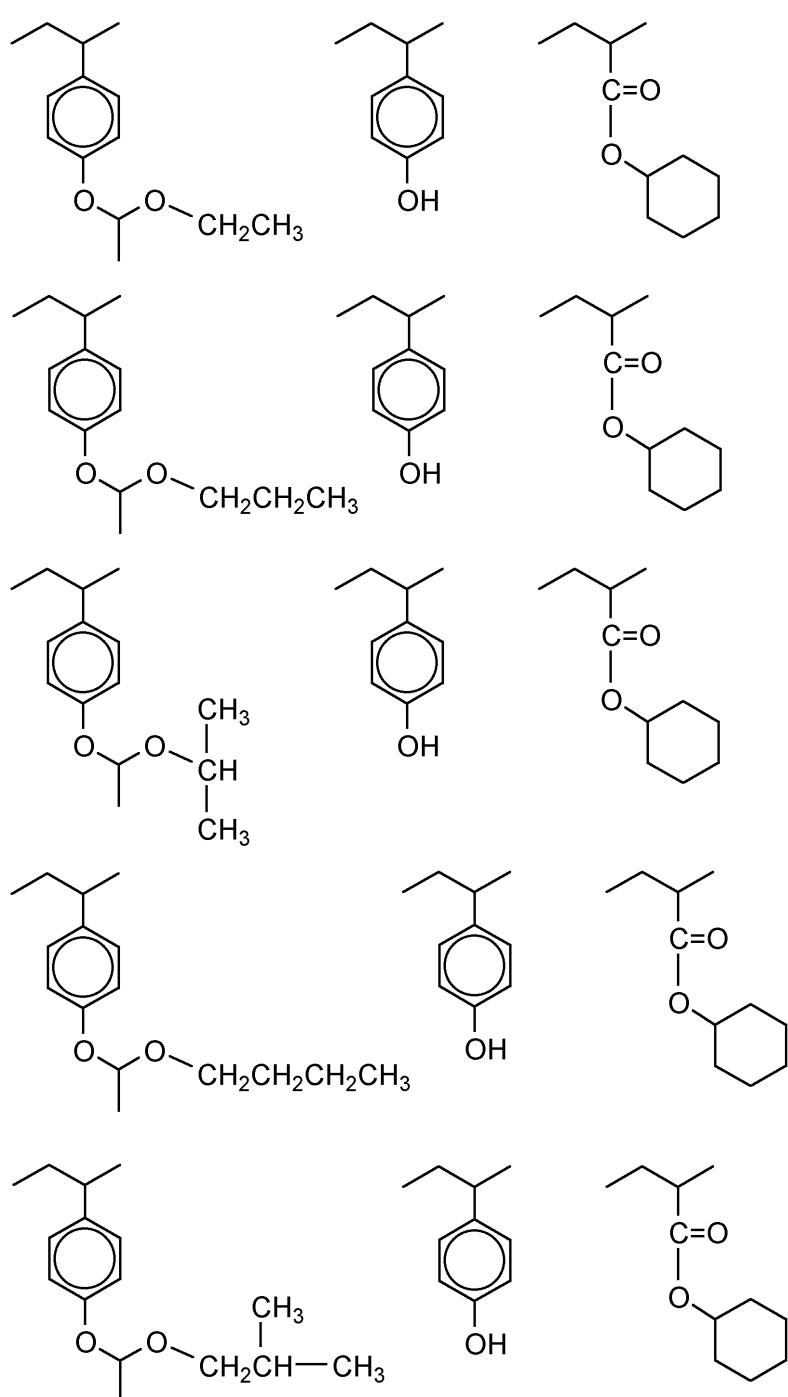
である。また、分散度 (M_w / M_n) は、好ましくは 1.0 ~ 4.0、より好ましくは 1.0 ~ 3.5、特に好ましくは 1.0 ~ 3.0 であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。

上記樹脂（B）のポジ型感光性組成物中（塗布溶媒を除く）の含有量は、好ましくは 30 ~ 99 質量%、更に好ましくは 40 ~ 97 質量%、特に好ましくは 50 ~ 95 質量% である。

樹脂（B）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。

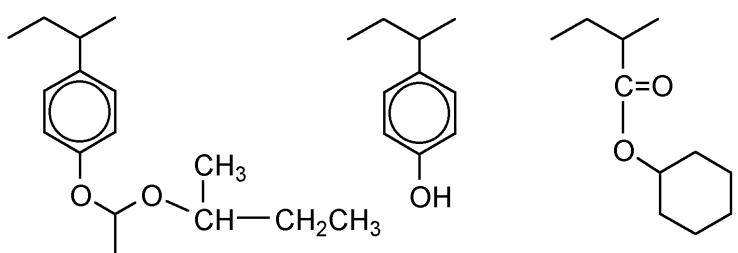
【0059】

【化15】

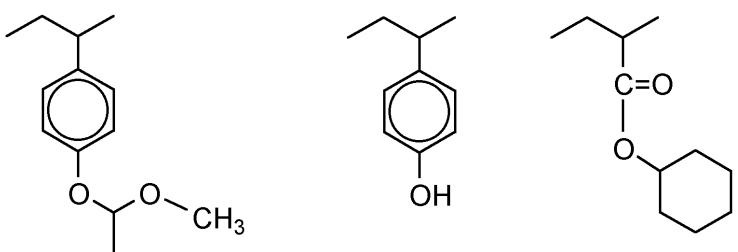


【0060】

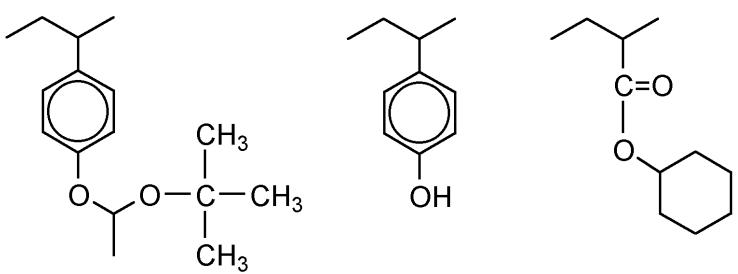
【化16】



10

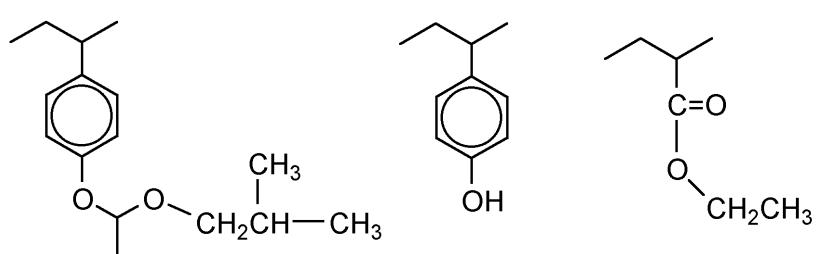
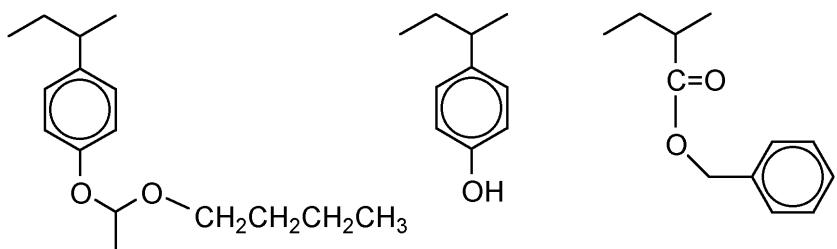
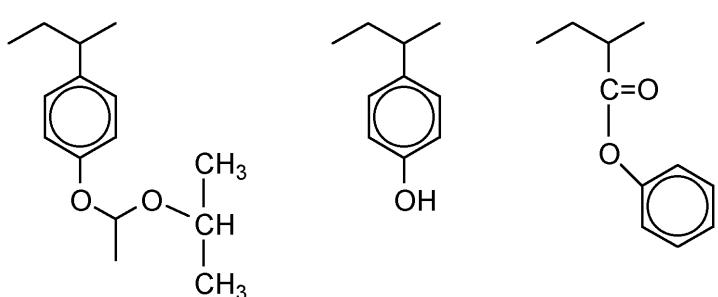
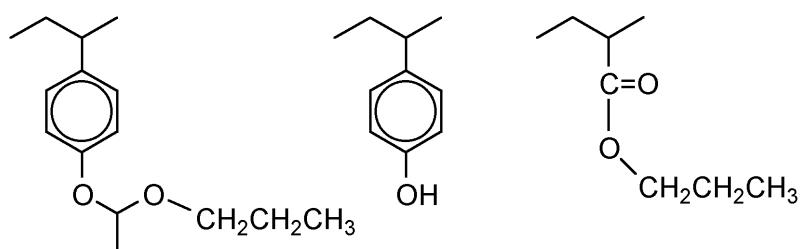
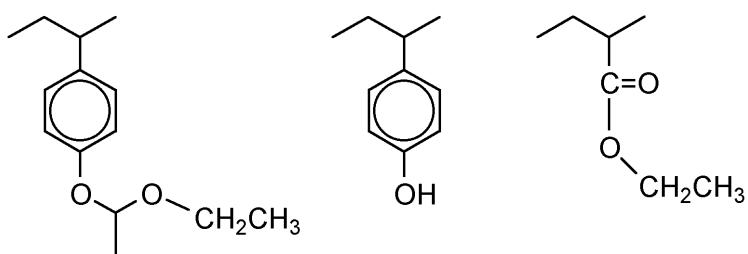


20



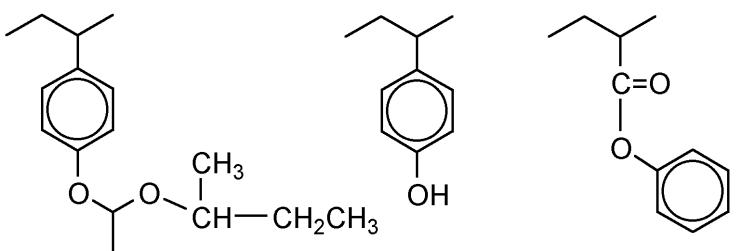
【0 0 6 1】

【化 1 7】

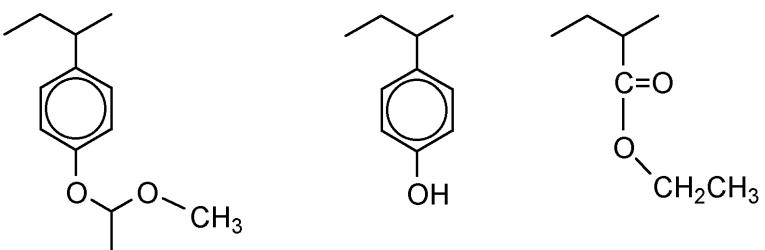


【 0 0 6 2 】

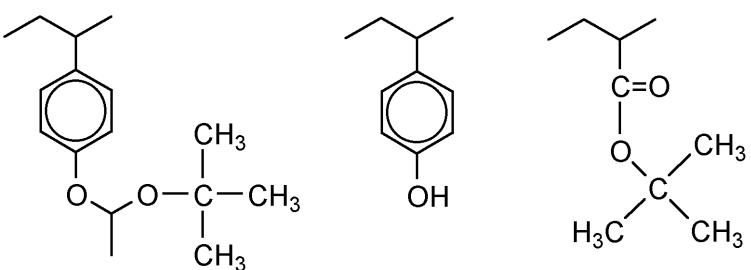
【 化 1 8 】



10



20

**【0063】**

本発明において樹脂(A)と(B)との混合比は

$$0.05 \text{ (A)} / \{ (A) + (B) \} = 0.9 \text{ (質量比)}$$

より好ましくは

$$0.1 \text{ (A)} / \{ (A) + (B) \} = 0.8 \text{ (質量比)}$$

30

更に好ましくは

$$0.2 \text{ (A)} / \{ (A) + (B) \} = 0.7 \text{ (質量比)}$$

樹脂(A)の割合を上記範囲とすることで、凹凸のある高反射基板上においても、レジスト膜厚変動による仕上がり線幅変動率が低減され、好ましい。

【0064】

(3)(b)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(b)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。

40

【0065】

また、その他の本発明で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、ジアゾケトルホン、ジアゾジス

50

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。

【0066】

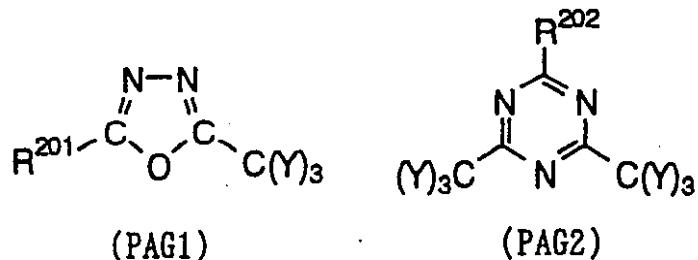
さらにV.N.R.Pillai,Synthesis,(1),1(1980)、A.Abad et al,TetrahedronLett.,(47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al,J.Chem.Soc.,(C),329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0067】

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。

【0068】

【化19】



【0069】

式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

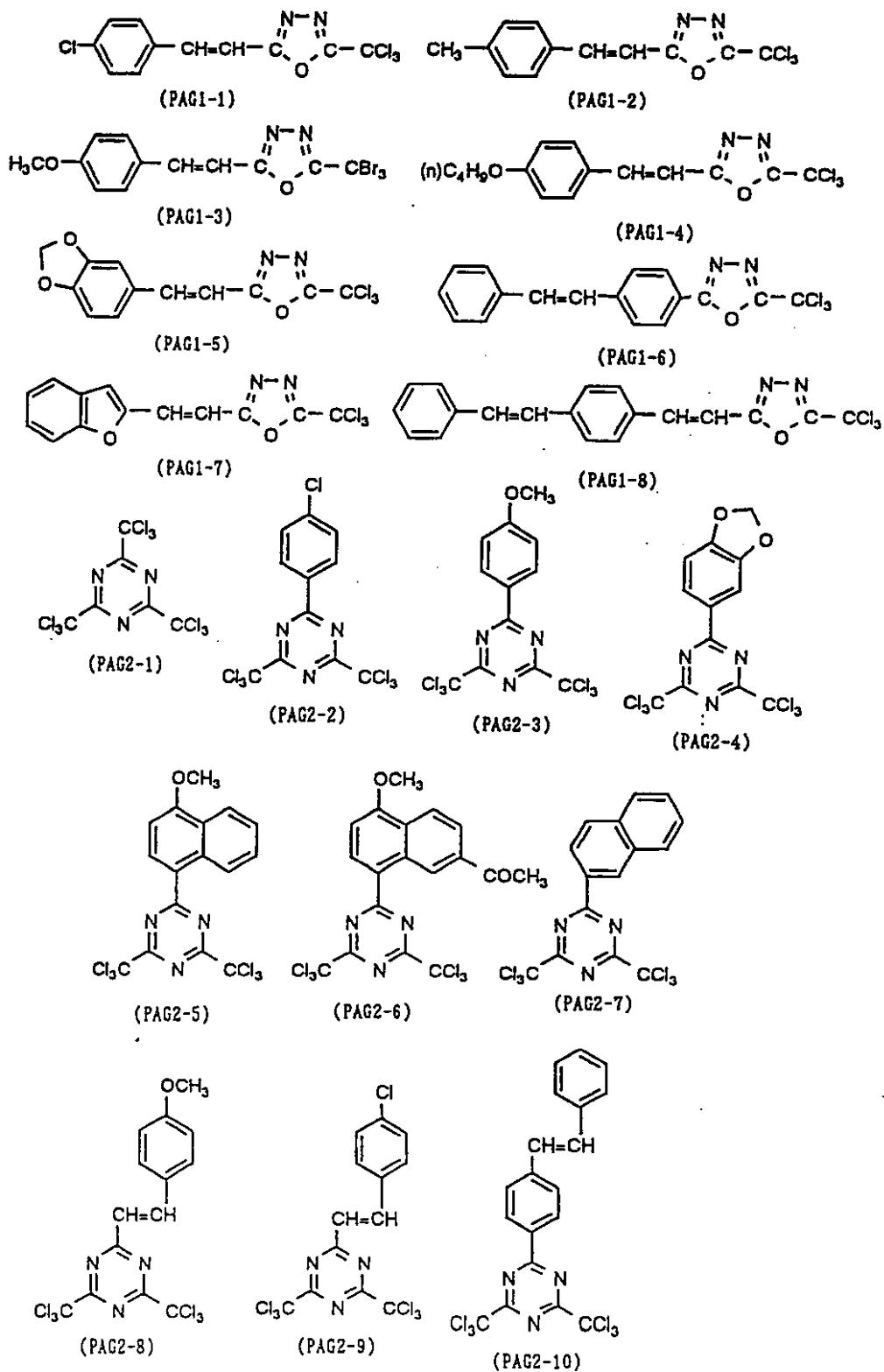
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0070】

【化20】

10

20

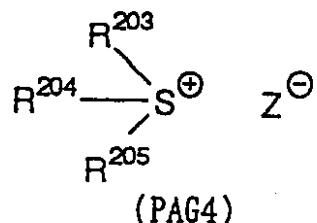
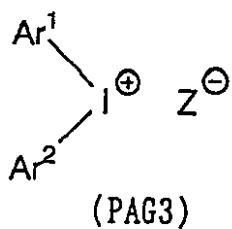


【0071】

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

【0072】

【化21】



【0073】

ここで式 Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²₁₀
R²⁰⁴、R²⁰⁵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。

【0074】

Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻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

【0075】

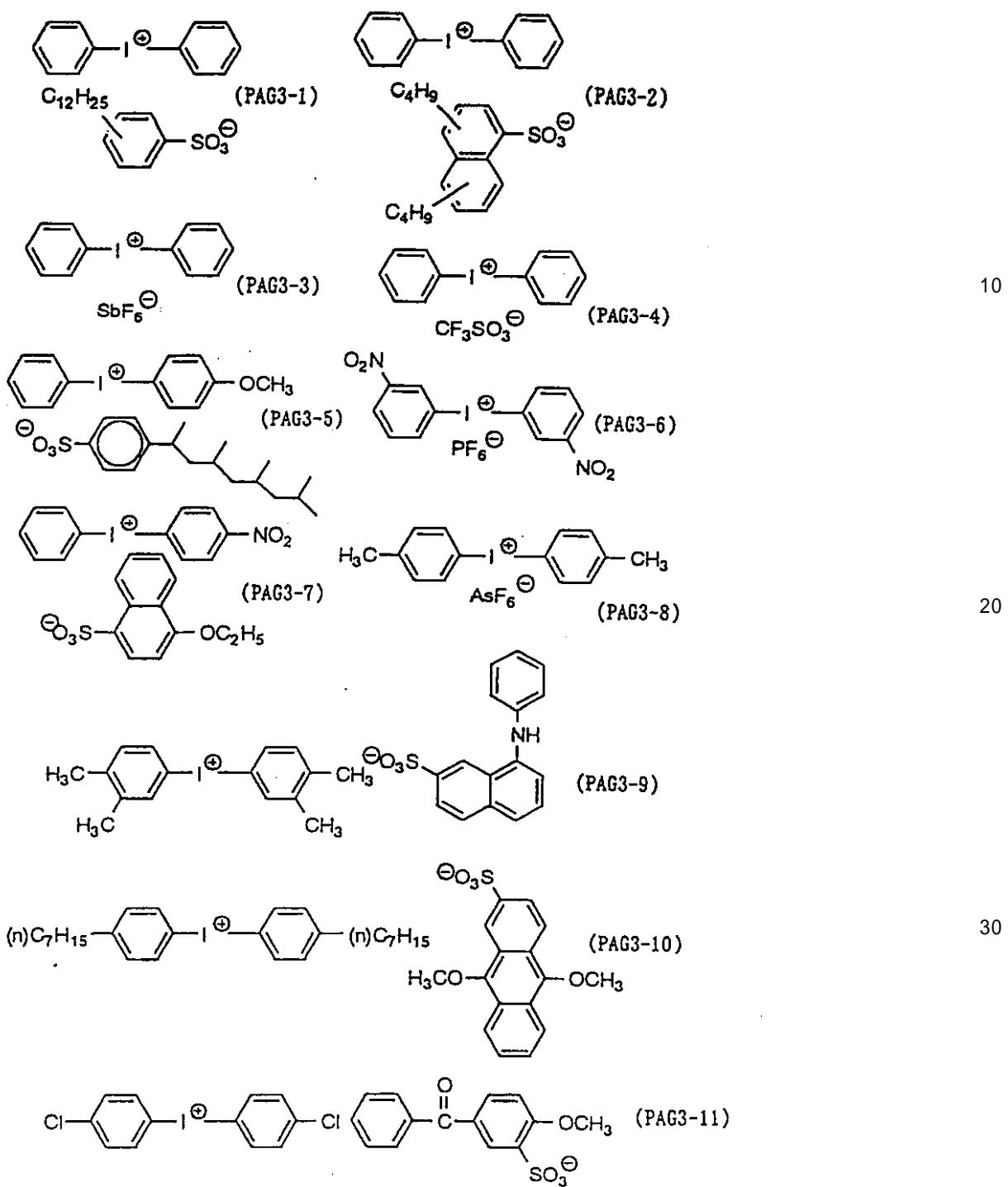
またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0076】

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。

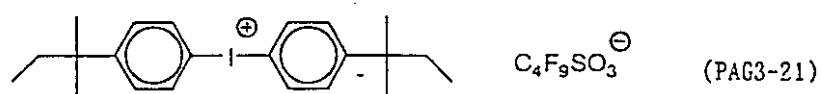
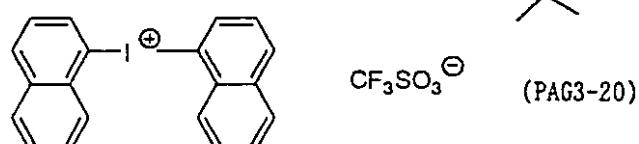
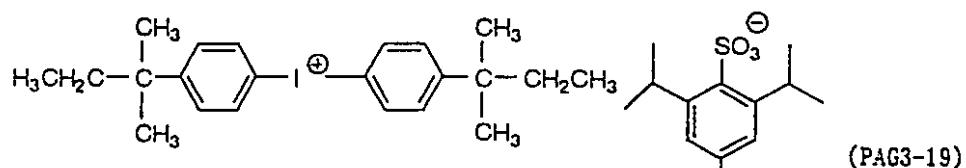
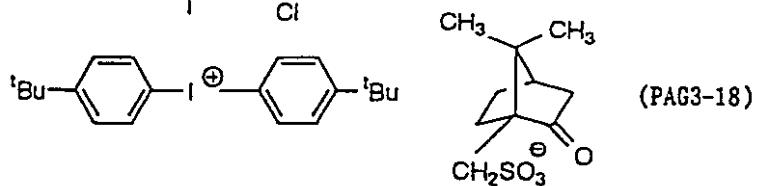
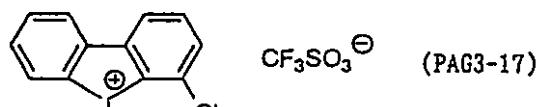
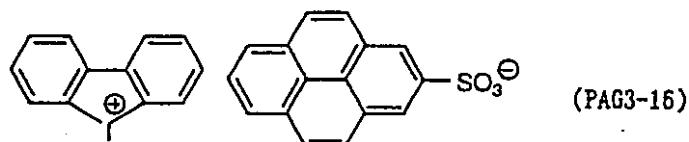
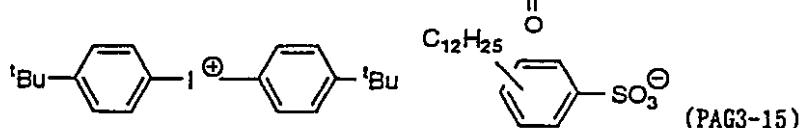
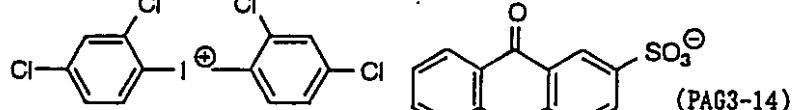
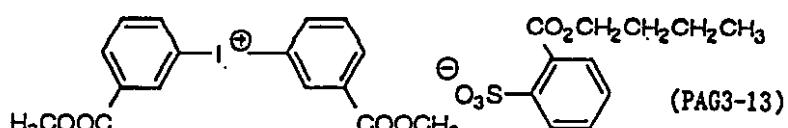
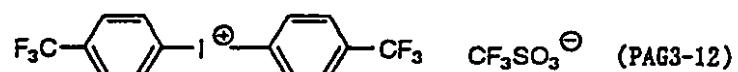
【0077】

【化22】

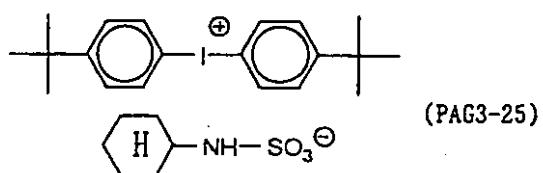
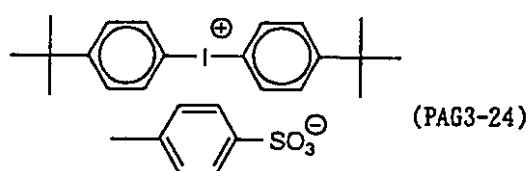
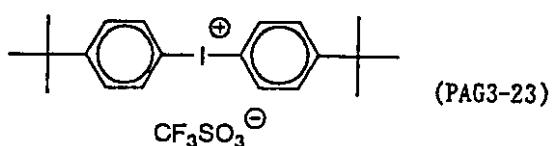
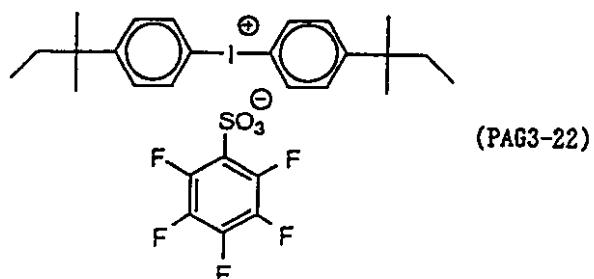


【0078】

【化23】

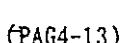
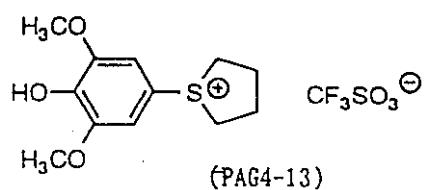
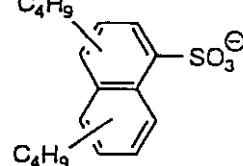
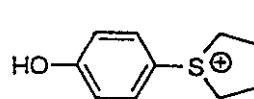
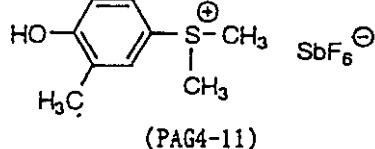
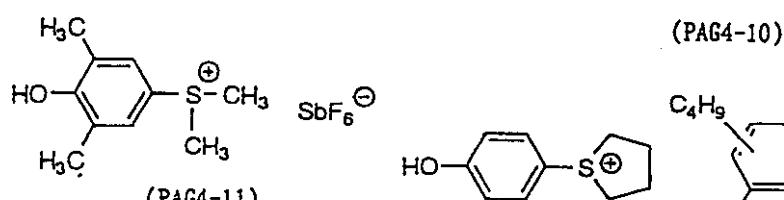
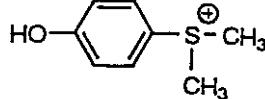
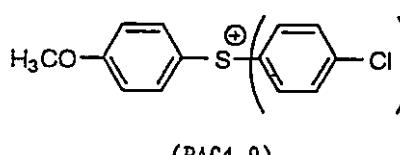
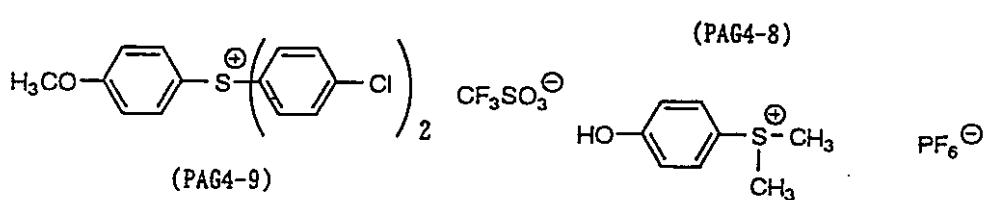
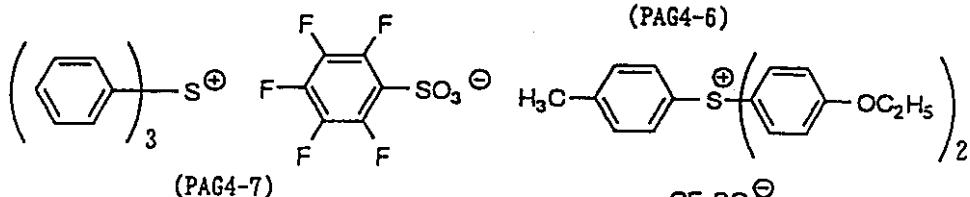
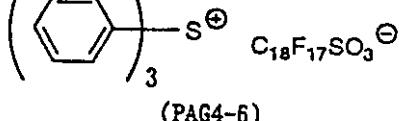
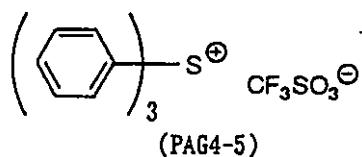
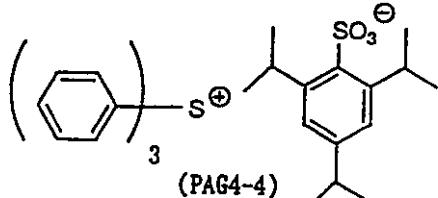
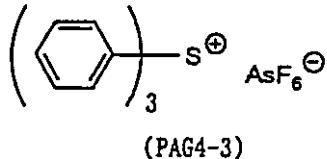
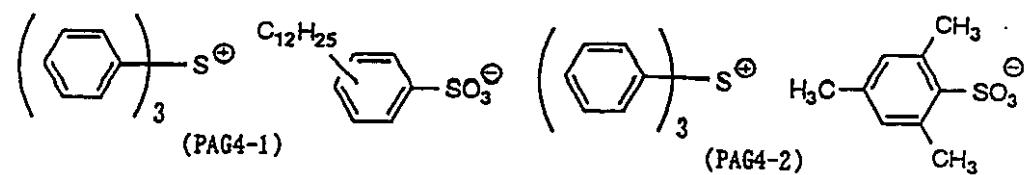


【 0 0 7 9 】
【 化 2 4 】



【 0 0 8 0 】

【 化 2 5 】



【0081】

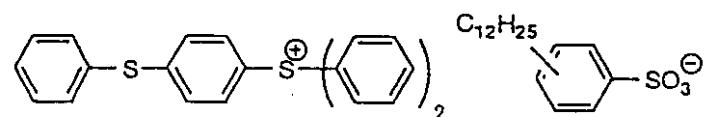
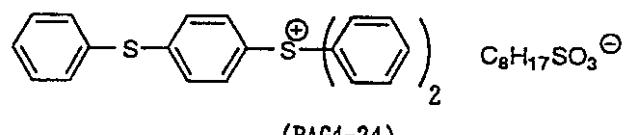
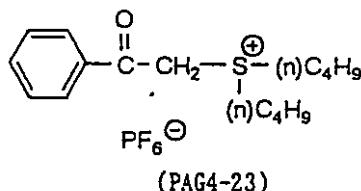
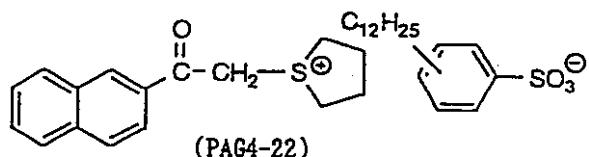
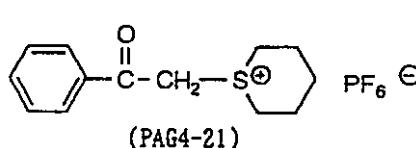
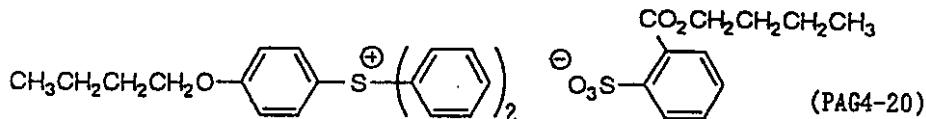
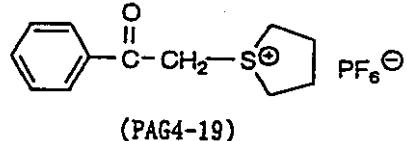
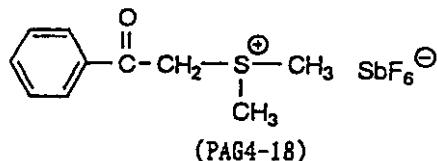
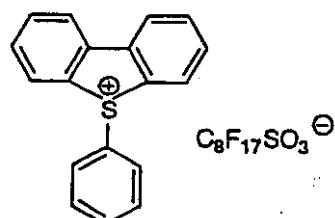
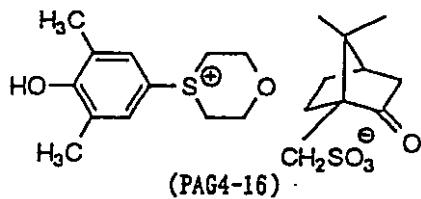
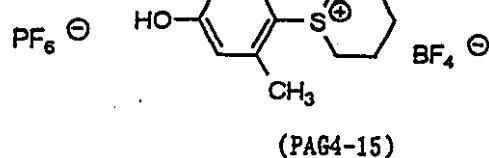
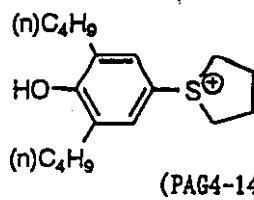
【化26】

10

20

30

40



【 0 0 8 2 】

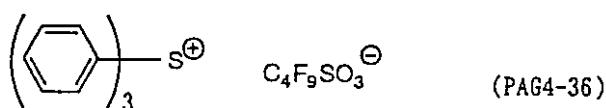
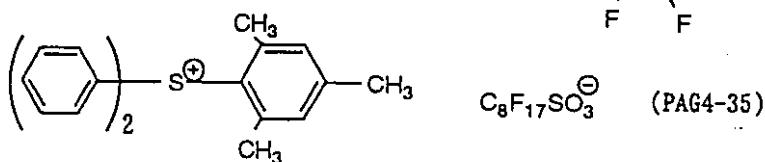
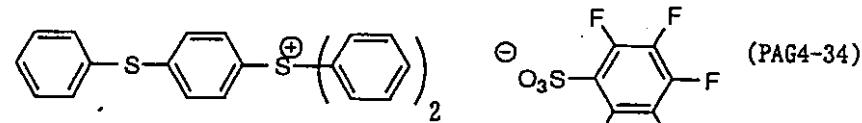
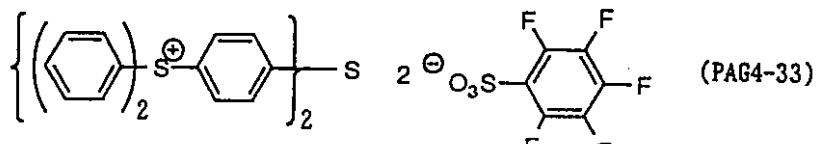
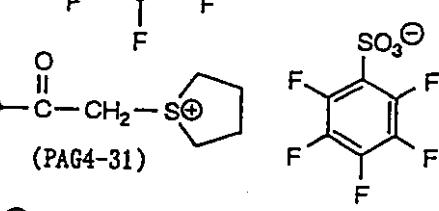
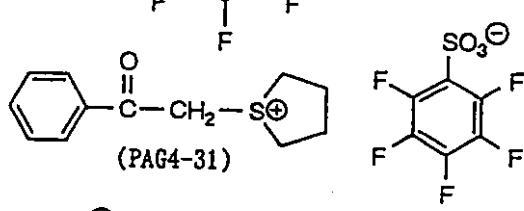
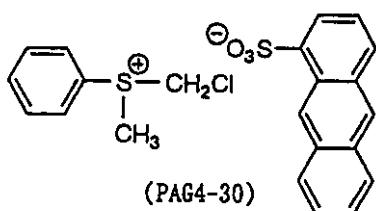
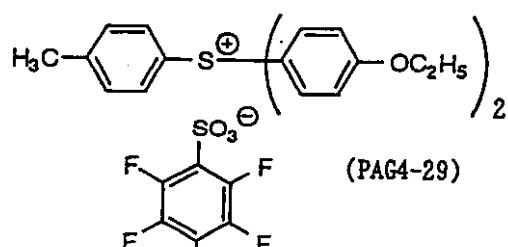
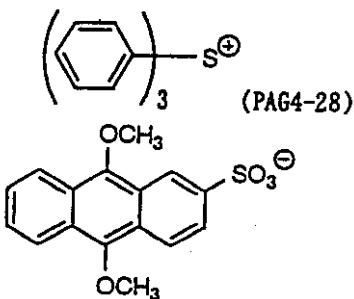
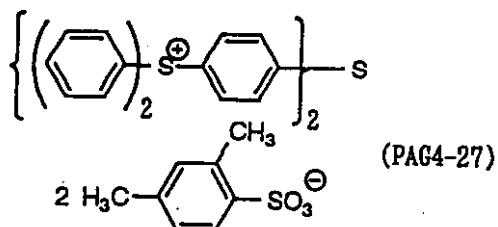
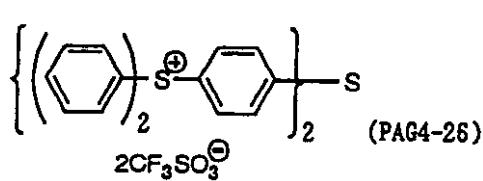
【 化 2 7 】

10

20

30

40



【 0 0 8 3 】

【 化 2 8 】

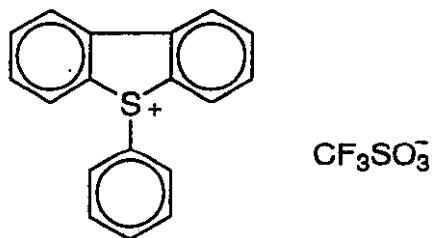
10

20

30

40

PAG4-37



【0084】

10

一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyketal,J.Am.Chem.Soc.,91,145(1969)、A.L. Maycock etal, J.Org.Chem.,35,2532,(1970)、E.Goethasetal, Bull. Soc. Chem. Belg.,73,546,(1964)、H.M.Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J.V.Crivelloetal, 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。

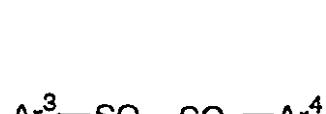
【0085】

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

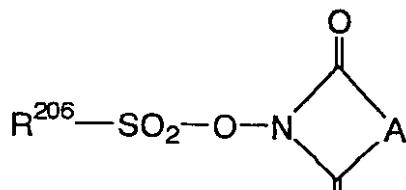
【0086】

20

【化29】



(PAG5)



(PAG6)

【0087】

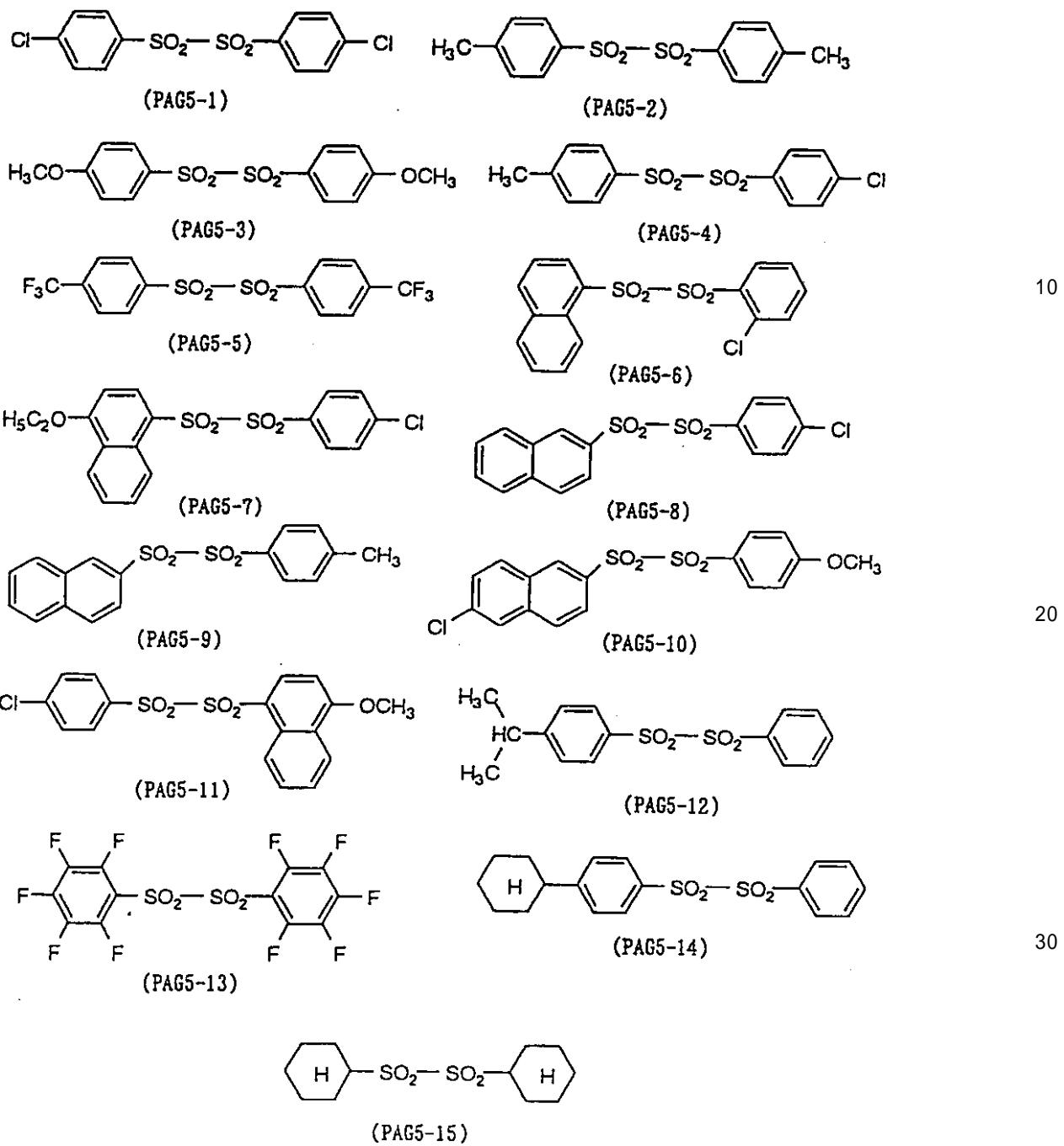
30

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

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

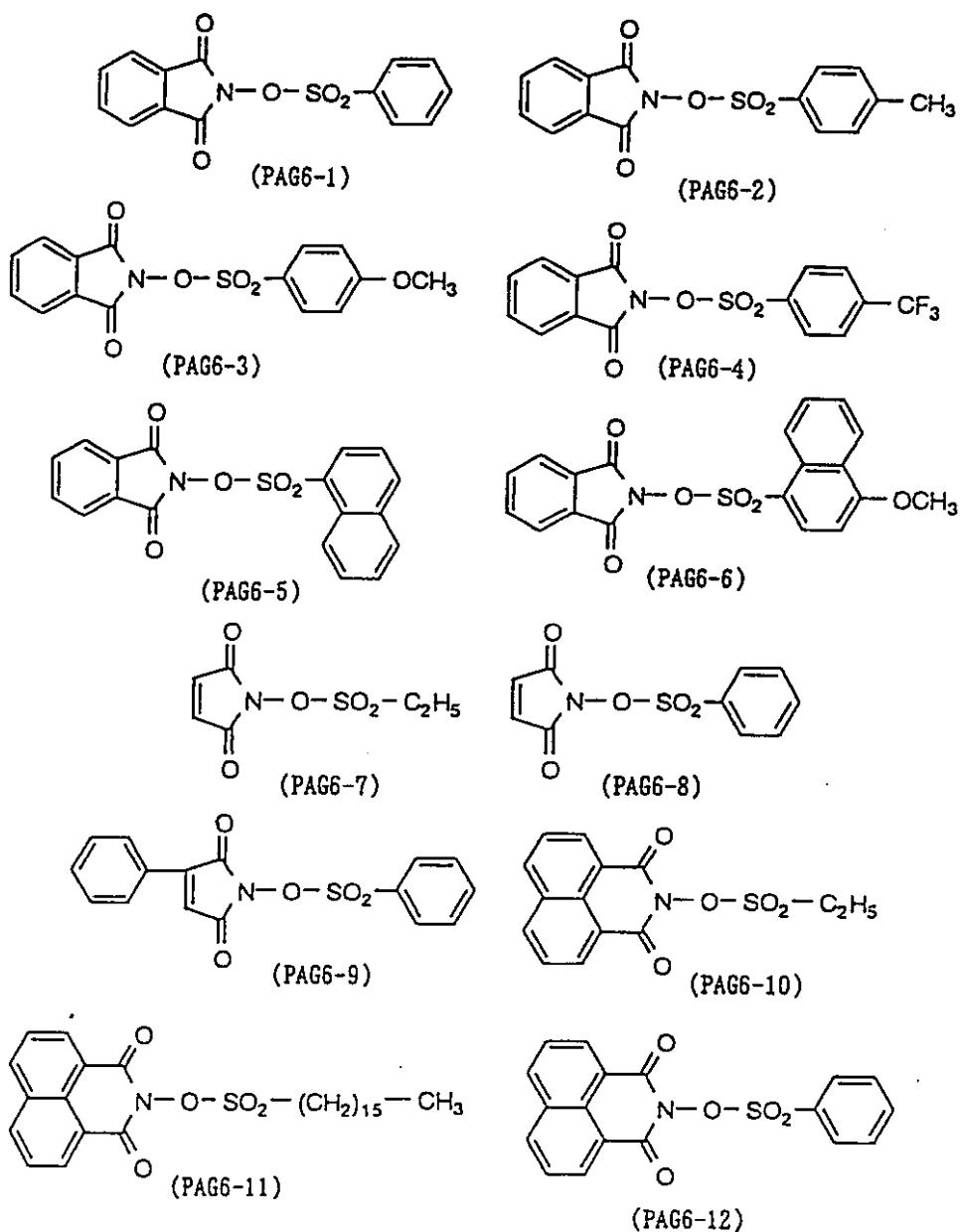
【0088】

【化30】



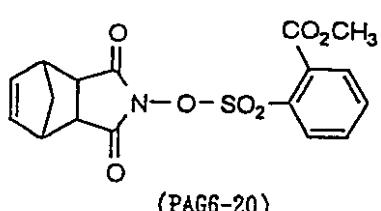
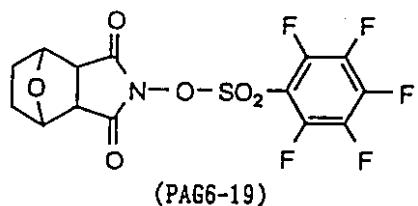
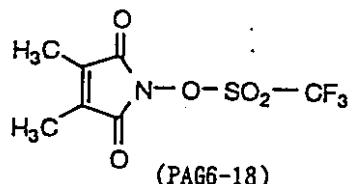
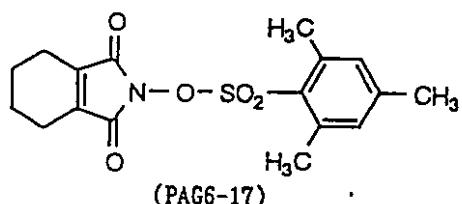
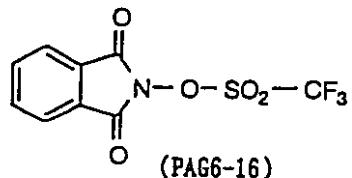
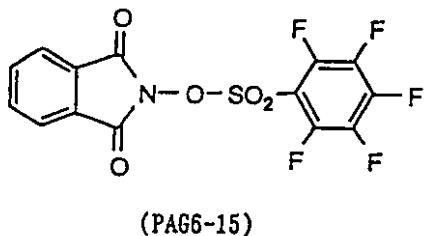
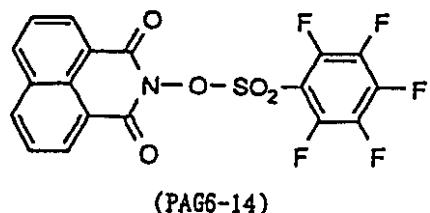
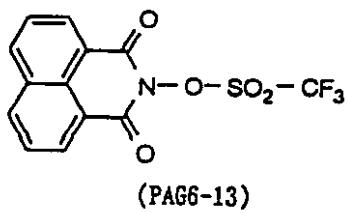
【 0 0 8 9 】

【 化 3 1 】



【 0 0 9 0 】

【 化 3 2 】



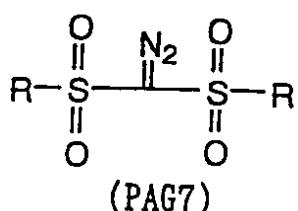
【0091】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

30

【0092】

【化33】



【0093】

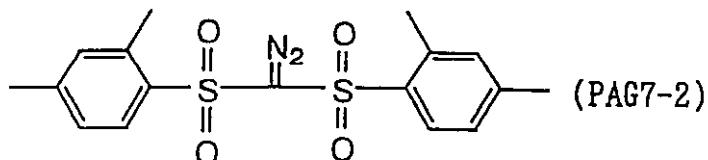
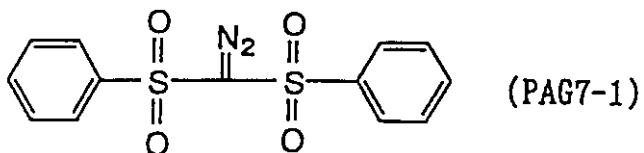
ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

40

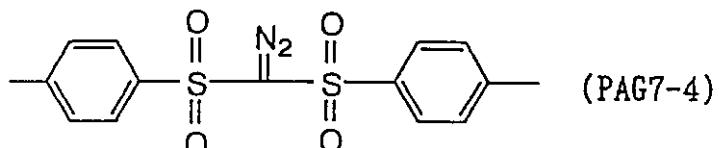
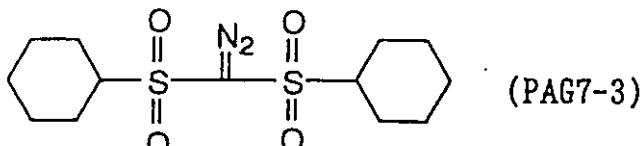
具体的例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0094】

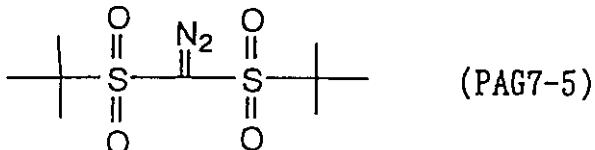
【化34】



10



20



【0095】

(b) の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物のうち少なくとも 1 種であることが好ましく、より好ましくはスルホニウム塩構造を有する化合物及びジアゾジスルホン構造を有する化合物の両方を併用することが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

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 0.001 ~ 40 質量 % の範囲で用いられ、好ましくは 0.01 ~ 20 質量 %、更に好ましくは 0.1 ~ 5 質量 % の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が少なすぎると感度が低くなることがあり、また添加量が多すぎるとレジストの光吸收が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にピーク）マージンが狭くなることがあり好ましくない。

【0096】

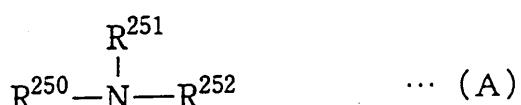
本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上了し、かつ P E D による線巾変化が更に少なくなるため好ましい。

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

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) 構造を挙げることができる。

【0097】

【化 35】



【0098】

30

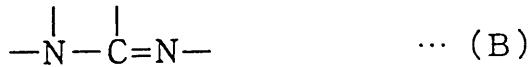
40

50

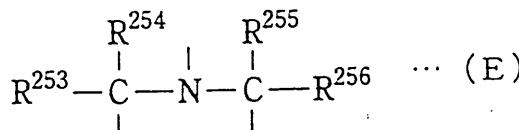
ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一又は異なり、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基、炭素数1～12個のアルコキシアルキル基、炭素数1～12個のアルコキシアルコキシアリル基または炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0099】

【化36】



10



20

【0100】

式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一又は異なり、炭素数1～6個のアルキル基を示す。

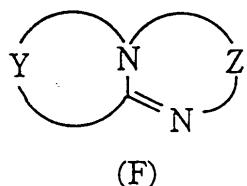
【0101】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物（環状アミン化合物ともいう）あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

【0102】

【化37】



【0103】

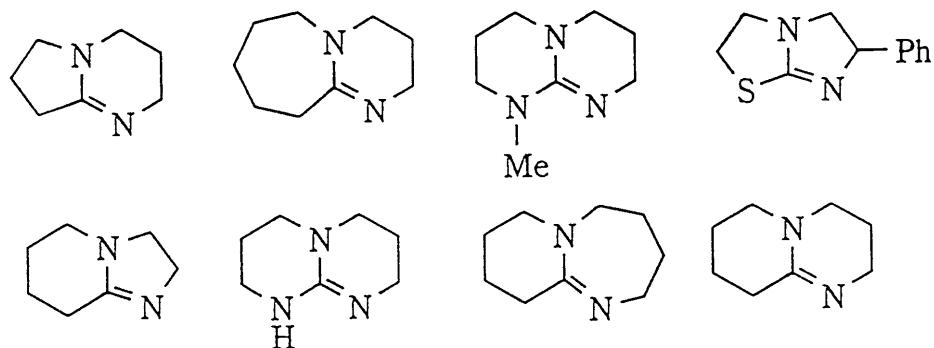
40

式（F）中、Y、Z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（F）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。

【0104】

【化38】



10

【0105】

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。

【0106】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、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ーゾール、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。

20

【0107】

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。

30

【0108】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100質量部に対し、通常、0.001~10質量部、好ましくは0.01~5質量部である。0.001質量部未満では上記効果が得られない。一方、10質量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

40

【0109】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料

50

、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0110】

本発明のポジ型レジスト組成物は、更にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書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(大日本インキ化学工業(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。

【0111】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもののにテロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合してもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₈F₁₇基を有

10

20

30

40

50

するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0112】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0113】

また、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、本発明の化学增幅型ポジレジストをi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。10

【0114】

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、-,',''-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)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。20

【0115】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。30

【0116】

上記化学增幅型ポジレジスト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)上にスピナー、コーダ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。

【0117】

本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えは、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、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナ40

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1アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第2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3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、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2 - ヒドロキシエチル)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、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブ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等のアルカリ類の水溶液等がある。
10

現像液のアルカリ濃度は、通常0 . 1 ~ 2 0質量%である。

現像液のpHは、通常10 . 0 ~ 15 . 0である。

【0118】

【実施例】

以下、実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例)

合成例 - 1 (樹脂A - 1)

20

日本曹達製、VP - 15000(500g)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(PGMEA)(2400g)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(60 . 6g)にp - トルエンスルホン酸(0 . 8g)を加えて、室温にて1時間攪拌した。

そこへ、ピリジン(39 . 9g)及び無水安息香酸(95g)を加えて室温にて2時間攪拌した。反応液に水(1 . 5リットル)と酢酸エチル(3リットル)を添加、分液し、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、樹脂A - 1を得た。

得られた樹脂は、重量平均分子量17、000、分散度(Mw/Mn)1 . 1であった。保護率は、アセタール化されたヒドロキシスチレンユニットが20%、ベンゾイルオキシスチレンユニットが10%であった。
30

【0119】

合成例 - 2 (樹脂A - 2)

日本曹達製、VP - 8000(500g)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(PGMEA)(2400g)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(60 . 6g)にp - トルエンスルホン酸(0 . 8g)を加えて、室温にて1時間攪拌した。そこへ、ピリジン(39 . 9g)及び無水安息香酸(95g)を加えて室温にて2時間攪拌した。反応液に水(1 . 5リットル)と酢酸エチル(3リットル)を添加、分液し、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、樹脂A - 2を得た。
40

得られた樹脂は、重量平均分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1 . 09であった。保護率は、アセタール化されたヒドロキシスチレンユニットが20%、ベンゾイルオキシスチレンユニットが10%であった。

【0120】

合成例 - 3 (樹脂B - 1の合成)

p - アセトキシスチレンモノマー(又はp - t - ブトキシスチレンモノマー)とシクロヘキシリクリレートモノマーを2 , 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル(AIBN)を開始剤として用いて重合、さらに塩酸などで脱保護し、p - ヒドロキシスチレン / シクロヘキ

50

シリアクリレート共重合体(90/10)R-2を得た。

樹脂R-2(100g)と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)(400g)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(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。

反応液にトリエチルアミン(0.03g)を添加、反応を停止させ、水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、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(30%PGMEA溶液)を得た。

【0121】

合成例-4(比較樹脂C-1の合成)

日本曹達製VP15000(100g)と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)(400g)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(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.03g)を添加、反応を停止させ、水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、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C-1(30%PGMEA溶液)を得た。

【0122】

実施例1~12、比較例1~3

表1に記載した各成分を、樹脂97.8%、光酸発生剤2.0%、有機塩基性化合物0.2%の質量比で、濃度が12質量%になるようにPGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)/PGME(プロピレングリコールモノメチルエーテル)(=8/2質量比)の混合溶剤に溶解し、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1~12、比較例1~3のポジ型レジスト液を調整した。

【0123】

【表1】

表1

	樹脂		光酸発生剤		有機塩基性化合物	
	種類(質量比)	添加量(質量%)	種類(質量比)	添加量(質量%)	種類	添加量(質量%)
実施例 1	(A-1)/(B-1)=3/7	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 2	(A-1)/(B-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 3	(A-1)/(B-1)=5/5	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 4	(A-1)/(B-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-6	0.2
実施例 5	(A-1)/(B-1)=4/6	97.8	PAG4-4/PAG7-3(5/5)	2.0	E-6	0.2
実施例 6	(A-1)/(B-1)=4/6	97.8	PAG4-5/PAG7-4(5/5)	2.0	E-6	0.2
実施例 7	(A-2)/(B-1)=3/7	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 8	(A-2)/(B-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 9	(A-2)/(B-1)=5/5	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
実施例 10	(A-2)/(B-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-6	0.2
実施例 11	(A-2)/(B-1)=4/6	97.8	PAG4-4/PAG7-3(5/5)	2.0	E-6	0.2
実施例 12	(A-2)/(B-1)=4/6	97.8	PAG4-5/PAG7-4(5/5)	2.0	E-6	0.2
比較例 1	(A-1)/(C-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
比較例 2	(A-2)/(C-1)=4/6	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2
比較例 3	(C-1)単独	97.8	PAG7-3	2.0	E-5	0.2

【0124】

有機塩基性化合物として下記構造の(E-5)、(E-6)を使用した。

10

20

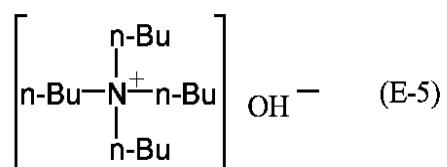
30

40

50

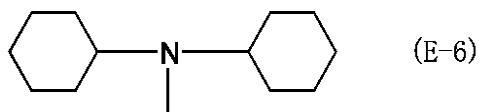
【0125】

【化39】



【0126】

【化40】



【0127】

作成したレジスト液を用いて、下記の評価を行った。

<線幅変動率>

得られたポジ型レジスト液をスピンドルコーター（東京エレクトロン社製Mark 8）を使用し、ペアシリコン基板上に塗布し、90°で90秒間乾燥し、約0.495 μm及び約0.530 μmのレジスト膜をそれぞれ形成した。続いて、KrFエキシマレーザー（波長248 nm、NA = 0.60、= 0.75のキャノン製FPA-3000EX5）で露光した。露光後に110°で90秒間加熱処理を行い、2.38%のTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液で現像し、続いて純水でリノス後、スピンドル乾燥を行い、レジストパターンを得た。

この際、上記プロセスにより基板上に転写したレジストパターンは、0.25 μmのライン幅とスペース幅との比が1対1の周期性を有する5本ラインよりなる。初めに、レジスト膜厚が約0.495 μm基板で上記0.25 μmラインを再現（CD0）する最適露光量を日立製CD-SEM（S-9220）により求め、続いて、ここで求めた同一最適露光量に於けるレジスト膜厚が約0.530 μm基板上に転写した0.25 μmのライン幅と同じくS-9220により求めた（CD1）。

上記測定値に基づき線幅変動率を下式により定義した。

$$\text{線幅変動率} = (CD_0 - CD_1) / CD_0 \times 100\%$$

結果を表2に示す。

【0128】

【表2】

10

20

30

表2

	線幅変動率 (%)
実施例 1	24
実施例 2	25
実施例 3	24
実施例 4	23
実施例 5	24
実施例 6	23
実施例 7	25
実施例 8	23
実施例 9	23
実施例 10	25
実施例 11	24
実施例 12	26
比較例 1	45
比較例 2	47
比較例 3	50

10

20

30

【0129】

表2に示すように、本発明の組成物は、比較例に比べて線幅変動率が著しく抑制されていることが判る。

【0130】

【発明の効果】

本発明により、線幅変動が顕著に抑制されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-207294(JP,A)
特開2000-284482(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

H01L 21/027