

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分
 【発行日】平成 17 年 4 月 7 日 (2005.4.7)

【公開番号】特開 2002-82440 (P2002-82440A)
 【公開日】平成 14 年 3 月 22 日 (2002.3.22)
 【出願番号】特願 2001-200816 (P2001-200816)
 【国際特許分類第 7 版】

G 0 3 F 7/039
 C 0 7 C 49/82
 C 0 7 C 49/84
 G 0 3 F 7/004
 H 0 1 L 21/027

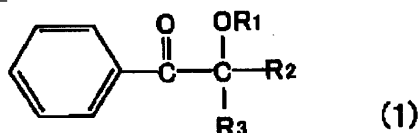
【F I】

G 0 3 F 7/039 6 0 1
 C 0 7 C 49/82
 C 0 7 C 49/84 A
 G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

【手続補正書】
 【提出日】平成 16 年 5 月 31 日 (2004.5.31)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

(a) フォトレジスト樹脂と、(b) 光酸発生剤と、(c) 下記式 (1) で示される光ラジカル発生剤 (photo radical generator) と、(d) 有機溶媒を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【化 1】



(前記式で、

R_1 は水素、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、 R_2 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、或いはフェニル基であり、 R_3 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、フェニル基、或いは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。)

【請求項 2】

前記式 (1) で示される化合物は、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ - ジメトキシ - $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ - フェニルアセトフェノン又は $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ - ヒドロキシ - $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - ジメチルアセトフェノンであることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート

、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ - t - ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートで成る群から選択されたものを一つ又は二つ以上含むことを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト樹脂に対し 0.05 ~ 10 重量% の比率で用いられることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記光ラジカル発生剤は、光酸発生剤に対し 10 ~ 300 モル% の比率で用いられることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

前記フォトレジスト樹脂は、シクロオレフィン系共単量体等が付加重合された反復単位 (repeating unit) を含む重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

前記フォトレジスト重合体は、ポリ (t - ブチルビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチルビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / ノルボニレン / 無水マレイン酸)、又はポリ (t - ブチルビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチルビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / ビシクロ [2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボン酸 / 無水マレイン酸)であることを特徴とする請求項 6 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

前記有機溶媒は、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、及びシクロヘキサノン、2 - ヘプタノンで成る群から選択されたことを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト樹脂に対し 200 ~ 800 重量% の比率で用いられることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

(a) 請求項 1 から 9 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被食刻層上部に塗布してフォトレジスト膜を形成する段階、(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階、及び(c) 前記結果物を現像して望むパターンを得る段階を含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 11】

前記 (b) 段階の露光前及び / 又は露光後に、それぞれベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 12】

前記ベーク工程は、70 ~ 200 °C で行われることを特徴とする請求項 11 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 13】

前記露光工程は、光源として ArF (193 nm)、KrF (248 nm)、VUV (157 nm)、EUV (13 nm)、E - ビーム、X - 線、又はイオンビームを利用して行われることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 14】

前記露光工程は、1 ~ 100 mJ/cm² の露光エネルギーで行われることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 15】

請求項 10 から 14 のいずれかに記載のフォトレジストパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴とする半導体素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

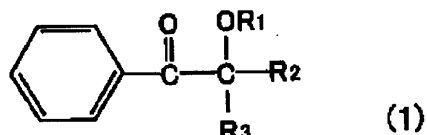
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち、請求項 1 記載の発明のフォトレジスト組成物は、(a) フォトレジスト樹脂と、(b) 光酸発生剤と、(c) 下記式 (1) で示される光ラジカル発生剤 (photo radical generator) と、(d) 有機溶媒を含むことを特徴としている。

【化 2】



(前記式で、

R_1 は水素、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、 R_2 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、或いはフェニル基であり、 R_3 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、フェニル基、或いは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、前記式 (1) で示される化合物は、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OR}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ - ジメトキシ - C_6H_5 - フェニルアセトフェノン又は $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OR}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ - ヒドロキシ - C_6H_5 - ジメチルアセトフェノンであることを特徴としている。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ - t - ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートで成る群から選択されたものを一つ又は二つ以上含むことを特徴としている。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

請求項4記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト樹脂に対し0.05～10重量%の比率で用いられることを特徴としている。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

請求項5記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記光ラジカル発生剤は、光酸発生剤に対し10～300モル%の比率で用いられることを特徴としている。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

請求項6記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記フォトレジスト樹脂は、シクロオレフィン系共単量体等が付加重合された反復単位(repeating unit)を含む重合体であることを特徴としている。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

請求項7記載の発明は、請求項6記載のフォトレジスト組成物において、前記フォトレジスト重合体は、ポリ(t-ブチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ノルボニレン/無水マレイン酸)、又はポリ(t-ブチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボン酸/無水マレイン酸)であることを特徴としている。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

請求項8記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロ

ピレングリコールメチルエーテルアセテート、及びシクロヘキサノン、2 - ヘプタノンで成る群から選択されたことを特徴としている。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

請求項 9 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトレジスト樹脂に対し 2 0 0 ~ 8 0 0 重量% の比率で用いられることを特徴としている。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

請求項 1 0 記載のフォトレジストパターン形成方法は、(a) 請求項 1 から 9 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被食刻層上部に塗布してフォトレジスト膜を形成する段階、(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階、及び(c) 前記結果物を現像して望むパターンを得る段階を含むことを特徴としている。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 1】

請求項 1 1 記載の発明は、請求項 1 0 記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記(b) 段階の露光前及び / 又は露光後に、それぞれベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴としている。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

請求項 1 2 記載の発明は、請求項 1 1 記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記ベーク工程は、7 0 ~ 2 0 0 で行われることを特徴としている。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 3】

請求項 1 3 記載の発明は、請求項 1 0 記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記露光工程は、光源として Ar F (1 9 3 nm)、Kr F (2 4 8 nm)、V U V (1 5 7 nm)、E U V (1 3 nm)、E - ビーム、X - 線、又はイオンビームを利用して行われることを特徴としている。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 4 】

請求項 1 4 記載の発明は、請求項 1 0 記載のフォトリソパターン形成方法において、前記露光工程は、 $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の露光エネルギーで行われることを特徴としている。

【手続補正 1 7 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 5 】

請求項 1 5 記載の半導体素子は、請求項 1 0 から 1 4 のいずれかに記載のフォトリソパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴としている。