

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3901342号

(P3901342)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(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 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平10-132291	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成10年5月14日(1998.5.14)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開平11-327145		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(43) 公開日	平成11年11月26日(1999.11.26)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成16年3月24日(2004.3.24)		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】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

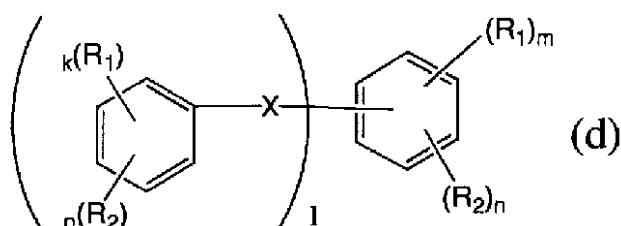
(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 下記一般式(d)で表される分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物、

(D) 含窒素塩基性化合物、及び

(E) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、  
を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



一般式 (d) 中、

$R_1$  は、下記一般式で表されるいずれかの基を表す。

$R_2$  は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、アミノ基又は  $-SO_2NH_2$  基を表し、複数の  $R_2$  が互いに結合して環を形成してもよい。

X は、単結合、あるいは、 $-C(R_3)(R_4)-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2NH-$  又は  $-SO_2NHSO_2-$  を表す。 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立に、水素原子、水酸基、メチル基、又はエチル基を表す。

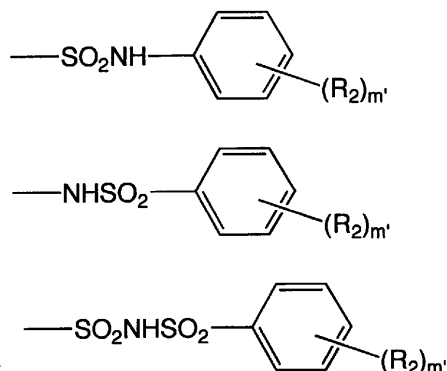
m 及び n は、各々独立に、1 又は 2 を表す。

k は、0、1 又は 2 を表す。

l は、0、1、2 又は 3 を表す。

10

## 【化 2】



20

式中、

$R_2$  は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、アミノ基又は  $-SO_2NH_2$  基を表し、複数の  $R_2$  が互いに結合して環を形成してもよい。

$m'$  は、1 又は 2 を表す。

## 【請求項 2】

更に (F) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が 2000 以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

30

## 【請求項 3】

露光光源として、220 nm 以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物により膜を形成し、当該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

40

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソグラフィケーション工程に使用されるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。

50

そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。

例えば64M ビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi 線(365nm)が光源として使用され、256MビットDRAMの量産プロセスには、i 線に変わりKrF エキシマレーザー(248nm)が露光光源として実用化されてきた。また1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、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、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSI に向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

10

#### 【0003】

特にArF エキシマレーザーが次世代の露光光源として注目され、ArF エキシマレーザー露光用の高感度、高解像力で、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。

従来のi 線及びKrF エキシマレーザー露光用のレジスト材料においては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。

しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香族ポリマーを含有するレジストは、ArF エキシマレーザー光の波長域ではほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

20

#### 【0004】

また、レジストの透明性を改良するために芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いる方法が知られている(J.Vac.Sci. Technol., B9, 3357 (1991))。しかしながら、これらのポリマーを用いる時には、ドライエッチング耐性が十分でなく、実用的でない。ArF エキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性が良好で、高いドライエッチング耐性の両方を有することが最大の課題とされている。

#### 【0005】

30

一方近年、脂環式炭化水素基を含有するレジストが、芳香族基と同様のドライエッチング耐性を示し、且つArF エキシマレーザー光の吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、注目されるようになってきた。

脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。

また、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステル共重合体が、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカンジメチレン基、トリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基が、また、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

40

更に、特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が、特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、W097-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル

50

基またはメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが記載されている。

【0006】

また、リソグラフィプロセスに起因する欠陥が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。

例えば、現像欠陥は一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存気体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われており（平野ら；第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996)）、ウエファーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良（サイエンスフォーラム社出版、ULSI製造コンタミネーションコントロール技術、41(1992)、参照）や溶存気体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。

10

【0007】

また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の濡れ性を向上させ気泡脱離を促進する工夫や、ノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた（薄島ら；第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996)）。

しかし、これらの方法では非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストの現像欠陥を低減することは、十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処していいのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親和性を向上させると残膜率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

20

【0008】

さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたKrF用ポジ型化学増幅系レジストでは、例えばProoc.SPIE 1672,46,(1992)、Prooc.SPIE 2438,551,(1995)、Prooc.SPIE 2438,563(1995)、Prooc.SPIE 1925,14,(1993)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,535(1995)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.5.No.1,207(1992)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,561(1995)、Jpn.J.Appl.Phys.33,7023(1994)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学増幅系レジストにアミンを添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667938号等に多く開示されており公知である。

30

しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

40

【0009】

他方、感度向上やレジストパターンの形状改善を目的として、KrFエキシマレーザー光用の化学増幅レジスト組成物にカルボン酸化合物やスルホン酸アミド化合物を添加することが特開平7-92679号、特開平5-181279号、特開平5-181263号、特開平7-92680号に開示され、特開平6-214391号、特開平9-5987号、W094/01805号にはアミド化合物やイミド化合物を添加することが開示され公知である。

また、特開平9-6001号公報にはアミンとカルボン酸化合物を添加し、感度、解像力に優れ

50

、露光からPEB の間の引置経時安定性を改良することが、提案されている。

【0010】

ところが、特開平9-6001号で好ましいものとして開示されている強塩基性で低沸点のアミン（例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン）と芳香族カルボン酸（例えばサリチル酸、ニトロ安息香酸、フタル酸）を環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF エキシマレーザー光用の化学増幅系レジスト組成物に添加すると、KrF エキシマレーザー光用の化学増幅レジスト組成物の場合と同様、露光からPEB の間の引置経時安定性に対して効果がみられるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となり、その対策が望まれていた。また、低沸点のアミンはPEB の間に蒸発しやすい傾向のためアミンの添加効果が全く発現しなくなったり、ホットプレートなどの半導体製造に用いられる装置をアミンで汚染してしまうなどのプロセス上の問題があった。

10

【0011】

同様に、特開平5-181263号、特開平7-92680 号に開示されているスルホン酸アミド化合物を環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF エキシマレーザー光用の化学増幅系レジスト組成物に添加すると、確かに表面難溶化層の形成は抑制されるものの、現像欠陥が発生してしまうという問題点を有していた。

【0012】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は深紫外線、特にArF エキシマレーザー光に対して、特に残膜率、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体製造プロセス上安定性の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

20

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型感光性樹脂組成物の構成材料を鋭意検討した結果本発明に至った。即ち、本発明は下記構成によって達成される。

（１）（Ａ）環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

30

（Ｃ）分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物、

（Ｄ）含窒素塩基性化合物、及び

（Ｅ）フッ素系及び／またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

（２）更に（Ｆ）酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記（１）に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

（３）露光光源として、220nm 以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする上記（１）又は（２）に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0014】

40

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記の現像欠陥に対し特異的に優れた効果を有する。その理由は明白ではないが、（Ｃ）スルホンアミド化合物と、（Ｄ）含窒素塩基性化合物と、（Ｅ）特定の界面活性剤との組み合わせにより得られたものと思われる。例えば（Ｃ）スルホンアミド化合物と、（Ｅ）特定の界面活性剤だけの組み合わせでは、本発明の効果は実現できなかった。

【0015】

【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。

まず、本発明における(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体としては、従来知られているものを用いることができるが、

50

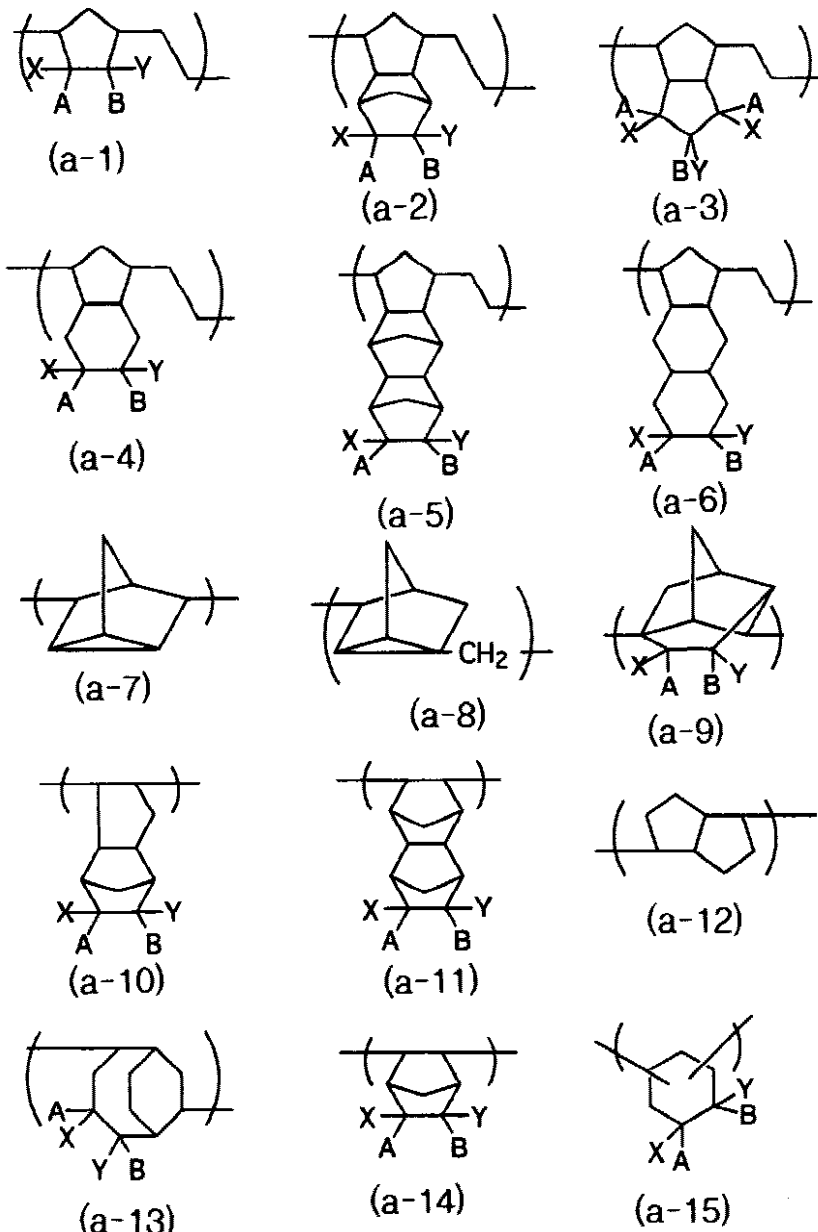
その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する重合体や、側鎖に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-7)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。

【0016】

また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位以外に、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。

【0017】

【化1】



【0018】

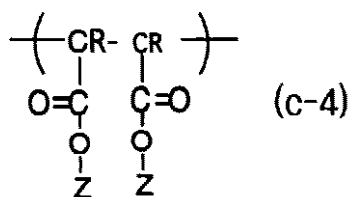
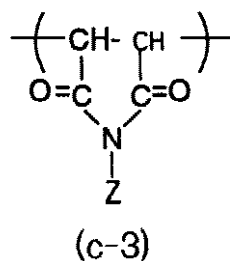
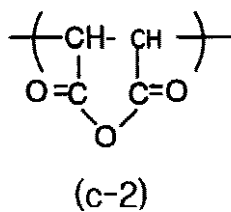
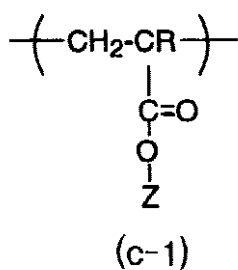
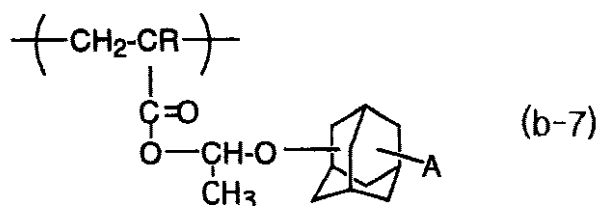
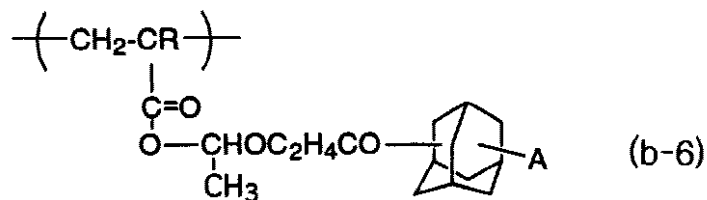
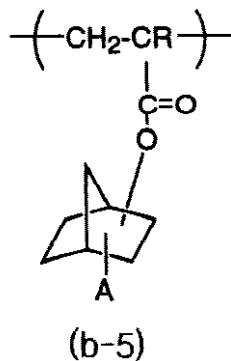
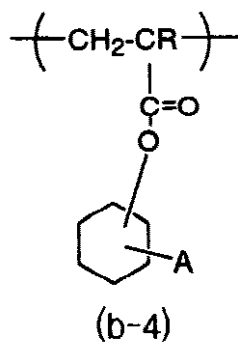
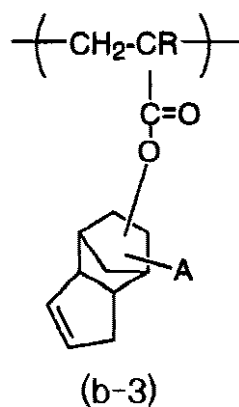
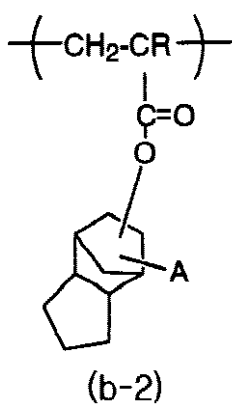
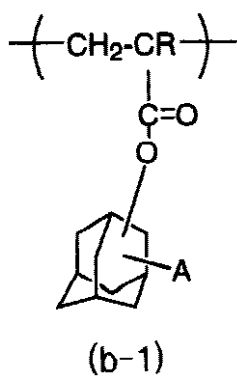
【化2】

10

20

30

40



【 0 0 1 9 】

前記 (a-1) ~ (a-15)、(b-1) ~ (b-7) で表される構造単位において、A、B は各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が 1 ~ 10 個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアリル基を表し、A と B とが結合して環

10

20

30

40

50

を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。

前記式(b-1)～(b-7)、(c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。)

#### 【0020】

上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的には、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、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

炭素数が1～10個のアリル基としては、2-プロベニル基等が挙げられる。

AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して

- C(=O) - O - C(=O) - 、
- C(=O) - NH - C(=O) - 、
- CH<sub>2</sub> - C(=O) - O - C(=O) - 、

等を形成して環となったものが挙げられる。

#### 【0021】

酸の作用により分解する基としては、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOR<sub>a</sub>基もしくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCOR<sub>b</sub>基が挙げられる。ここでR<sub>a</sub>は、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、t-ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。R<sub>b</sub>としては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。nは0又は1を表す。

#### 【0022】

上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

#### 【0023】

前記(a-1)～(a-6)で表される構造単位を有する重合体は、例えば、環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環(共)重合は例えば、W.L.Truettら;J.Am.Chem.Soc.,82,2337(1960)やA.Pacreau;Macromol.Chem.,188,2585(1987)および特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP0789278号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子学会編:高分子の合成と反応(1),共立出版p375-381(1992)や特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/またはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

#### 【0024】

上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステンおよびタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキサイドおよびトリエチルアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化

10

20

30

40

50



合物が挙げられ、タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1~20モルの割合で使用される。

#### 【0025】

開環（共）重合における重合温度は-40 ~ +150 が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンの様な脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンの様なハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル系化合物が挙げられる。

10

#### 【0026】

このような開環（共）重合により得られた樹脂を水素化反応により、本発明に用いられる重合体を得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。

20

水素添加反応は、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガス雰囲気下において、0~200、好ましくは20~180で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

#### 【0027】

所定時間反応後、得られた本発明の重合体と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。

30

この様にして得られた本発明の樹脂は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィーで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

#### 【0028】

前記(a-7)~(a-15)で表される重合体は、例えば、フリーラジカル開始剤の有効量の存在下環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル（共）重合により通常合成できる。具体的には、J. Macromol. Sci. Chem. A-5(3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym. Lett. Vol. 2, 469(1964)、US3143533号、US3261815号、US3510461号、US3793501号、US3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。

40

ラジカル（共）重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。通常、開始剤の濃度は単量体の総重量に対して約0.01から10重量%、好ましくは約0.1から5重量%の範囲になる。反応温度は高範囲に変えられ、通常室温から250の範囲、好ましくは40から200の範囲、さらに好ましくは60から160の範囲である。

#### 【0029】

重合もしくは共重合は有機溶剤中に行なうのが好ましい。所定の温度で出発物質を溶解し、また生成物の混合物をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエンのような芳香族炭化水素類、酢酸エチルのような脂肪族または芳香族エステル類、およびテトラヒドロフランのような脂肪族エーテル類

50

が挙げられる。

所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。

この様にして得られた本発明に用いられる重合体は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

#### 【0030】

(b-1)~(b-7)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)~(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。

10

本発明に用いられる重合体中、環状脂肪族炭化水素骨格構造を含む繰り返し単位の含有量は全単量体の繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。

また、本発明に用いられる重合体中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は全単量体の繰り返し単位中10~90モル%であり、好ましくは15~85モル%、更に好ましくは20~80モル%である。

また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)~(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰り返し単位中3~60モル%が好ましく、より好ましくは5~55モル%、更に好ましくは10~50モル%である。

#### 【0031】

20

本発明で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500~100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000~70000の範囲、特に好ましくは3000~50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、本発明で用いられる重合体の分散度(Mw/Mn)は好ましくは1.0~6.0、より好ましくは1.0~4.0であり、小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

#### 【0032】

本発明において、上記(A)の重合体の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。本発明においては、上記本発明における重合体以外に、必要により他のポリマーを併用することもできる。そのような他のポリマーとしては、上記(A)の重合体と相溶するものであればよく、例えばポリp-ヒドロキシスチレン、水素化ポリp-ヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂等が挙げられる。本発明の組成物において、他のポリマーの好ましい使用範囲は、本発明における重合体100重量部あたり、30重量部以下、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下の割合で混合できる。

30

#### 【0033】

次に、本発明のポジ型感光性組成物における(B)の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)について説明する。

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、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、あるいは紫外線、遠紫外線、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、分子線またはイオンビームにより酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤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

#### 【0034】

これらのうち本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の波長の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の(A)の重合体との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであればいかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.43,N0.15,3055(1978)に記載

50

のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩（スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩）も用いることができる。

オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨード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ナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)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、ビス(t-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等を挙げることができる。

10

#### 【0035】

また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号で表されるジアゾジスルホン類やジアゾケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-692 63号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができるし、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ.Photospolym.Sci.,Tech.,Vol.7,No.3,423(1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

20

#### 【0036】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20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0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また、添加量が40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劣化やプロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

#### 【0037】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる（C）分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物について説明する。

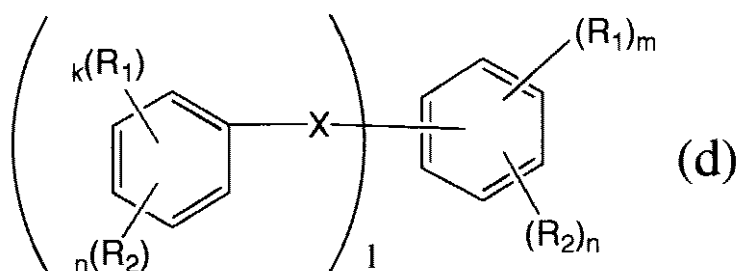
30

（C）の化合物の分子量は、好ましくは200～900であり、より好ましくは300～800である。

上記スルホンアミド構造を含む化合物としては、例えば下記一般式（d）で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0038】

#### 【化3】



40

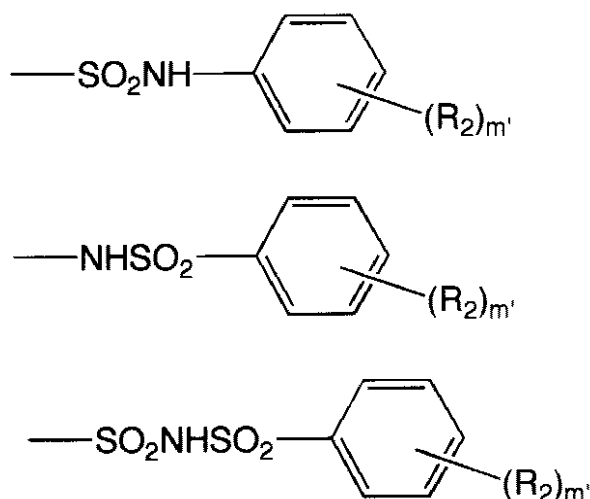
#### 【0039】

（式中、 $R_1$  は、

#### 【0040】

#### 【化4】

50



10

## 【0041】

を表し、 $R_2$  は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、低級アルキル基、アミノ基、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  基を表し、複数の  $R_2$  が互いに結合して環を形成してもよい。 $X$  は単結合あるいは、 $-\text{C}(R_3)(R_4)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$  又は  $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$  を表し、 $R_3$  又は  $R_4$  は各々独立に水素原子、水酸基、メチル基、又はエチル基を表す。 $m$ 、 $m'$ 、 $n$  は各々 1 又は 2 を表し、 $k$  は、0、1 又は 2 を表し、 $l$  は 0、1、2 又は 3 のいずれかを表す。）

20

上記において、低級アルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基が好ましく具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

## 【0042】

また、 $R_2$  において、複数の  $R_2$  のうち 2 つが結合して形成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

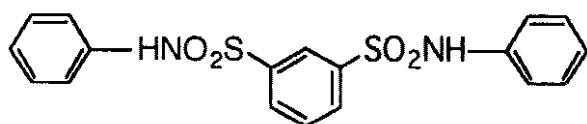
## 【0043】

上記一般式で表される化合物の具体例としては、例えば、次の化合物を挙げることができ、これらは 2 種以上を混合して用いることもできる。

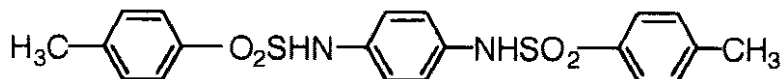
30

## 【0044】

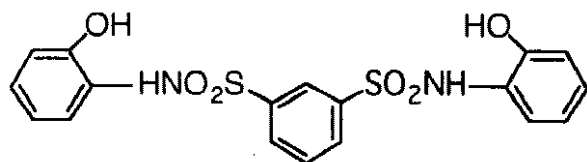
## 【化 5】



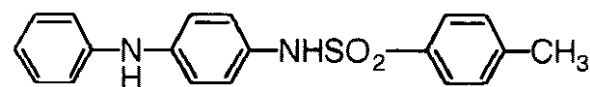
(d-1)



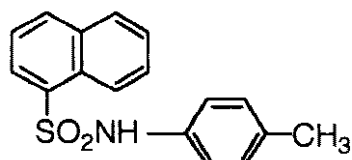
(d-2)



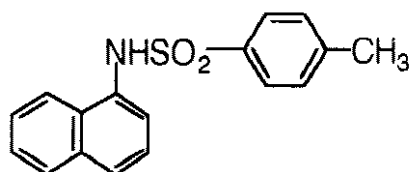
(d-3)



(d-4)



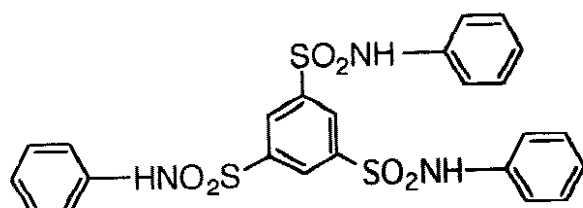
(d-5)



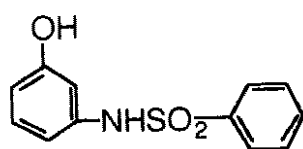
(d-6)

【0045】

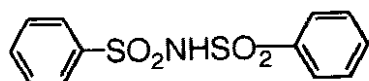
【化6】



(d-7)



(d-8)



(d-9)

【0046】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる上記スルホンアミド構造を含む化合物の使用量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～15重量部、好ましくは0.01～10重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が十分に得られず、15重量部を超えると残膜率が低下するので好ましくない。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、低分子脂肪族非環状カルボン酸や芳香族カルボン酸を混合してもよいが、カルボキシル基を有する重合体、例えばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体及びカルボキシル基置換ノルボルネン重合体などのオリゴマー添加は、レジストプロファイルを劣化させるので好ましくない。

【0047】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる（D）含窒素塩基性化合物について説

10

20

30

40

50

明する。

含窒素塩基性化合物としては、有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150 のアミンが好ましく、固体アミンであれば融点が100 以上のものが特に好ましい。

#### 【0048】

即ち、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667938号等、に記載 の有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150 のアミンが好ましく、固体アミンであれば、融点が100 以上のものが特に好ましい。

10

#### 【0049】

具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ピペラジン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、トリス(ヒドロキシメチルアミノメタン)、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクテート等が挙げられる。

20

含窒素塩基性化合物の使用量は、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。0.001重量部未満では本発明の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。これら化合物は、単独で用いても良いし、2種以上混合して用いることもできる。

30

#### 【0050】

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(E)フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤について説明する。

フッ素系界面活性剤及び/またはシリコン系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する界面活性剤、ケイ素原子を含有する界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子の両方を含有する界面活性剤を挙げることができ、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号記載の公知のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を挙げることができるし、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

40

#### 【0051】

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、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤のうち、本発明ではフッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

#### 【0052】

50

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.01重量部～2重量部、好ましくは0.01重量部～1重量部の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で使用しても良いし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0053】

本発明のポジ型感光性組成物は必要に応じて酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことができる。

例えばProc.SPIE,2724,355(1996)や特開平8-15865号、US5310619号、US5372912号、J.Photo Polym.Sci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997))に記載されているような酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体やアビエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなもの、または、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物も用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

#### 【0054】

本発明において、上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常1～50重量%の範囲で用いられ、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～30重量%の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性の改良にも効果があることがわかった。

#### 【0055】

本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

#### 【0056】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

#### 【0057】

本発明の感光性組成物は塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で下記界面活性剤を併用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えば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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

#### 【0058】

露光による酸発生率を向上させる為、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、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、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、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1,2-ナフトキノ等であるがこれらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

#### 【0059】

10

20

30

40

50

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05  $\mu\text{m}$  ~ 0.2  $\mu\text{m}$ 程度のフィルターで濾過することによって溶液として調整される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して用いられる。溶媒の選択は、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。

10

#### 【0060】

さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

#### 【0061】

上記感光性組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク(露光前加熱)し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB(露光後ベーク)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。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていても良い。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化处理されていても良い。適当な疎水化处理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)などが挙げられる。

20

#### 【0062】

基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1.5  $\mu\text{m}$ 厚が推奨される。

30

基板上に塗布されたレジスト膜は、約60 ~ 160 の温度で約30 ~ 300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短ければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

#### 【0063】

プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。

40

露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60 ~ 160 、好ましくは約90 ~ 150 である。

#### 【0064】

本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、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

50



、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0065】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

10

【0066】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

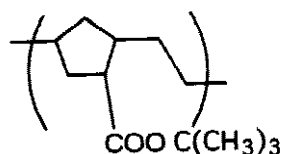
合成例1：重合体Aの合成

特開平9-244247号、第4例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体を、EP0789278号記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、22000であった。

20

【0067】

【化7】



【0068】

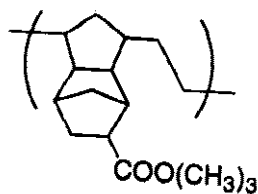
合成例2：重合体Bの合成

特開平9-244247号、第1例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体を、EP0789278号記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、17000であった。

30

【0069】

【化8】



40

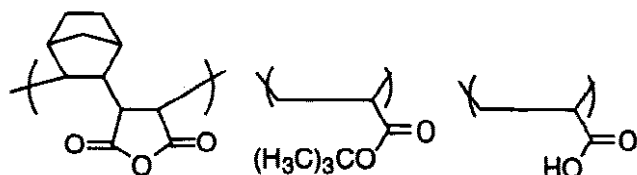
【0070】

合成例3：重合体Cの合成

ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸t-ブチルおよびアクリル酸の共重合体を、特開平10-10739号、第7例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、74000であり、各繰り返し単位のモル比は(下記式の左から)50/25/25であった。

【0071】

【化9】



## 【 0 0 7 2 】

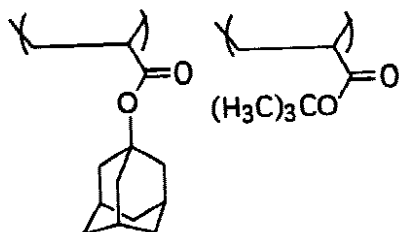
合成例 4 : 重合体 D の合成

メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸 t-ブチルの共重合体の特開平7-234511号、第1例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、5 0 0 0 であり、各繰り返し単位の

10

## 【 0 0 7 3 】

【 化 1 0 】



20

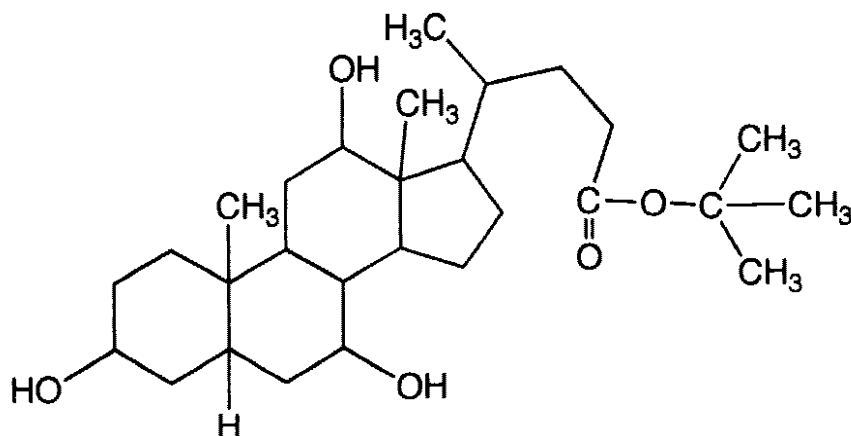
## 【 0 0 7 4 】

合成例 5 : 酸分解性低分子化合物 a の合成

コール酸122.7g(0.3モル)とチオニルクロライド120mlの混合物を1時間還流した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム-t-ブトキシド40g(0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流し、冷却し次いで水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この精製物をn-ヘキサンで再結晶し70%の収率でコール酸-t-ブチル(下記式)を得た。

## 【 0 0 7 5 】

【 化 1 1 】



30

40

## 【 0 0 7 6 】

実施例、比較例(現像欠陥数の評価)

前記合成例1~4で得られた樹脂

10g、

光酸発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート)

0.06g、

スルホンアミド化合物

0.25g、

酸分解性低分子化合物

0.5g、

含窒素塩基性化合物

0.10g、

50

界面活性剤

0.05g、

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート57.4g

を表-1における割合で配合した感光性樹脂組成物を $0.1\ \mu\text{m}$ のテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、 $0.50\ \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に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23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルをKLA テンコール(株)製KLA2112機により現像欠陥数を測定(Threshold12, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数-I)。

10

なお、比較のために露光しないで現像、リンスしたサンプルについても同様にして現像欠陥数を測定(Threshold12, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数-II)。結果を表-2に示す。表-2の結果から明らかなように本発明の組成物は、いづれも現像欠陥が極めて少なかった。

【0077】

【表1】

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

	重合体	光酸発生 剤	スルホン アミド 化合物	酸分解性 低分子化合 物	合璧素塩基 性化合物	界面 活性 剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	SA-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	SA-2	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	SA-3	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	SA-4	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	SA-3	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	SA-2	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	SA-5	---	---	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	SA-6	---	---	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	SA-5	---	N-5	---	S-1
比較例5	A	PAG-1	SA-5	---	N-5	W-4	S-1
比較例6	A	PAG-1	SA-1	---	---	W-1	S-1

## 【 0 0 7 8 】

PAG-1: トリフェニルスルホニウムトリフレート

SA-1: 式 (d-1) 化合物

SA-2: 式 (d-2) 化合物

SA-3: 式 (d-5) 化合物

SA-4: 式 (d-6) 化合物

SA-5: ベンゼンスルホン酸アミド

SA-6: 4-メチルベンゼンスルホン酸アミド

N-1: ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-3: 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

N-4: 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2] オクタン

N-5: トリエチルアミン

W-1: メガファックF176 (大日本インキ(株)製) (フッ素系界面活性剤)

W-2: メガファックR08 (大日本インキ(株)製) (フッ素系及びシリコン系界面活性剤)

10

20

30

40

50

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系界面活性剤)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

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

【0079】

【表2】

表-2 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数-I	現像欠陥数-II
実施例1	3	4
実施例2	2	4
実施例3	2	5
実施例4	3	6
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	55	121
比較例3	39	66
比較例4	27	31
比較例5	23	32
比較例6	14	12

【0080】

【発明の効果】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像欠陥が極めて少なく、特にArFエキシマレーザー光などの220 nm以下の遠紫外光を露光光源とする半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 河辺 保雅  
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 佐藤 健一郎  
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 青合 利明  
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 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平07-092680(JP,A)  
特開平09-211863(JP,A)  
特開平10-111569(JP,A)  
特開平07-092678(JP,A)  
特開平09-062006(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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