

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3579946号
(P3579946)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 F 2/50

C O 8 F 2/50

C O 8 K 5/04

C O 8 K 5/04

G O 3 F 7/004

G O 3 F 7/004 5 O 3

G O 3 F 7/038

G O 3 F 7/004 5 O 6

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/038 5 O 5

請求項の数 4 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-46672
(22) 出願日 平成7年2月13日(1995.2.13)
(65) 公開番号 特開平8-217815
(43) 公開日 平成8年8月27日(1996.8.27)
審査請求日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(73) 特許権者 000004178
J S R 株式会社
東京都中央区築地五丁目6番10号
(74) 代理人 100100985
弁理士 福沢 俊明
(72) 発明者 山近 幹雄
東京都中央区築地二丁目11番24号 日
本合成ゴム株式会社内
(72) 発明者 日馬 征智
東京都中央区築地二丁目11番24号 日
本合成ゴム株式会社内
(72) 発明者 小林 泰隆
東京都中央区築地二丁目11番24号 日
本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

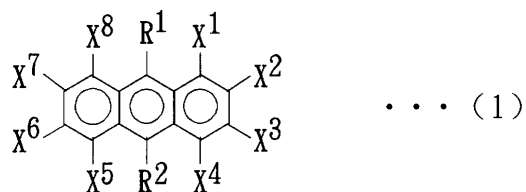
(54) 【発明の名称】 化学増幅型感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有し、放射線の照射により発生した酸の触媒作用による化学反応によって、放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成する化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、下記式(1)で表される少なくとも1種のアントラセン誘導体を含有することを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

【化1】



〔式(1)において、 $X^1 \sim X^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはニトロ基を示し、 R^1 は $-(CH_2)_n-COO-R^4$ (ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。)を示し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、 $-(CH_2)_n-O-R^3$ (ここで、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。)または $-(CH_2)_n-COO-R^4$ (ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基

またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。)を示し、 R^1 と R^2 の $-(CH_2)_n-COO-R^4$ とは相互に同一でも異なってもよい。]

【請求項2】

(a) 酸分解性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂からなり、酸の存在下、該酸分解性基が分解されたとき、アルカリ可溶性となる樹脂、(b) 酸発生剤および(c) 請求項1に記載の少なくとも1種のアントラセン誘導体を含有することを特徴とするポジ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

(a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 酸発生剤、(c) アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失させる作用を有するか、またはアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物および(d) 請求項1に記載の少なくとも1種のアントラセン誘導体を含有することを特徴とするポジ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

10

【請求項4】

(a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 酸発生剤、(c) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋させる化合物および(d) 請求項1に記載の少なくとも1種のアントラセン誘導体を含有することを特徴とするネガ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【産業上の利用分野】

本発明は、化学増幅型感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に好適な化学増幅型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、線幅0.5 μm 以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィー技術の開発が強く進められており、そのためのレジストにおいても、線幅0.5 μm 以下のレ

30

ジストパターンを精度よく形成することが求められている。そして、このようなリソグラフィー技術に対応して、より短波長の放射線を用いるリソグラフィー技術が検討されている。

前記短波長の放射線としては、例えばi線(波長365nm)に代表される紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が用いられており、これらの放射線に対応するレジストが種々提案されているが、近年、特に「化学増幅型レジスト」が注目されている。

40

この化学増幅型レジストは、放射線の照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト皮膜内で化学変化(例えば極性変化、化学結合の開裂、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が放射線照射部において変化する現象を利用して、レジストパターンを形成するものである。

このような化学増幅型レジストのうち、比較的良好なレジスト性能を示すものに、例えばアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を t -ブチル基あるいは t -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(例えば特公平2-27660号公報参照)、同様のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂(例えば特公平3-44290号公報参照)、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂(例えば特開平4-39665号公報参照)等を用いたレジストが提案されている。

しかしながら、これらの従来の化学増幅型レジストは、シリコン基板上ではレジストパターンをほぼ再現できるが、アルミニウム基板に代表される反射率の高い基板上では、放射

50

線照射時に基板上で反射された放射線が、放射線を照射していない領域へ回り込み（この現象をハレーションという）、その部分も感応させる。特に基板の段差構造の部分でこの現象が顕著であり、ポジ型レジストにおいては、段差部分にノッチングと呼ばれるパターンの細り等を、またネガ型レジストにおいては、段差部分にパターンの太り等を生じるため、レジストパターンを正確に再現できず、その結果、解像度、パターン形状、フォーカス許容性等が損なわれるという問題がある。

ここで図面を参照して、ポジ型レジストの場合について、ハレーション現象を説明する。図1において、1はレジスト組成物の被膜、2は照射した放射線、3は基板上で反射した放射線、4は基板の段差構造部における傾斜面、5は基板である。

この場合、レジスト組成物の被膜1に入射した放射線は、基板5の傾斜面4で反射して、図1の右側に回り込み、その部分のレジスト組成物の被膜を感応させる。その結果、段差部分近辺が過剰に感応することとなり、図2に示すように、レジストパターン6の段差部分近辺に、ノッチングと呼ばれるパターンの細り7を生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規な化学増幅型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、感度、解像度、現像性、パターン形状等に優れた化学増幅型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、特に反射率が高い基板においても、微細なレジストパターンを正確に再現できるのみならず、保存安定性に優れ、組成物の調製後長時間を経過しても、良好な感度およびパターン形状を保持しうる化学増幅型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

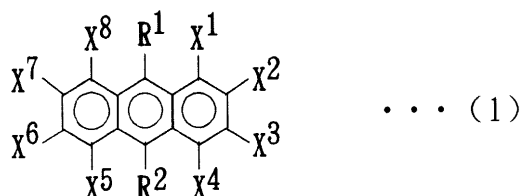
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有し、放射線の照射により発生した酸の触媒作用による化学反応によって、放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成する化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、下記式（1）で表される少なくとも1種のアントラセン誘導体を含むことを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0005】

【化1】



【0006】

〔式（1）において、 $X^1 \sim X^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはニトロ基を示し、 R^1 は $-(CH_2)_n-COO-R^4$ （ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。）を示し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、 $-(CH_2)_n-O-R^3$ （ここで、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。）または $-(CH_2)_n-COO-R^4$ （ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 n は0～3の整数である。）を示し、 R^1 と R^2 の $-(CH_2)_n-COO-R^4$ とは相互に同一でも異なってもよい。〕

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

10

20

30

40

50

アントラセン誘導体

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、前記式(1)で表されるアントラセン誘導体を含むことを特徴とする。以下、該アントラセン誘導体について説明する。

本発明のアントラセン誘導体は、照射される波長領域の放射線を吸収する化合物であり、該化合物を化学増幅型感放射線性樹脂組成物に添加することにより、レジスト被膜の透過率を下げるるとともに、基板上で反射し、感応させることが望ましくない領域のレジスト被膜に拡散する放射線を減衰させる作用を示すものである。この結果、放射線に感応させることが望ましくない領域への放射線の回り込み現象を有効に抑制でき、安定したハレーション防止効果を達成することができる。

前記式(1)において、 $X^1 \sim X^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはニトロ基を示すが、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

また、 $X^1 \sim X^8$ のアルキル基としては、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、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基等を挙げることができる。

また、 $X^1 \sim X^8$ のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

また、 $X^1 \sim X^8$ のアリール基としては、例えばフェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

前記式(1)において、 R^1 は $-(CH_2)_n-COO-R^4$ （ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、*n*は0～3の整数である。）を示し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、 $-(CH_2)_n-O-R^3$ （ここで、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、*n*は0～3の整数である。）または $-(CH_2)_n-COO-R^4$ （ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、*n*は0～3の整数である。）を示すが、 R^2 のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、例えば $X^1 \sim X^8$ について例示した対応する原子あるいは基を挙げることができ、 R^3 および R^4 のアルキル基およびアリール基としては、例えば $X^1 \sim X^8$ について例示した対応する基を挙げることができる。

【0010】

本発明における式(1)で表されるアントラセン誘導体としては、特に $X^1 \sim X^8$ がすべて水素原子である化合物が好ましい。さらに、特に好ましいアントラセン誘導体としては、アントラセン-9-カルボキシエチル、アントラセン-9-カルボキシ-*n*-ブチル等を挙げることができる。

前記アントラセン誘導体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0011】

化学増幅型感放射線性樹脂組成物

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」という。）を含むし、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応によって、露光部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するものであるが、このような化学増幅型感放射線性樹脂組成物の代表的なものとしては、例えば次のレジスト組成物（イ）～（ハ）を挙げることができる。

（イ）（a）酸分解性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂からなり、酸の存在下、該酸分解性基が分解されたとき、アルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸分解性基含有樹脂」という。）、

（b）酸発生剤および

（c）式(1)で表されるアントラセン誘導体

を含むポジ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物（イ）」という。）。

10

20

30

40

50

(ロ) (a) アルカリ可溶性樹脂、

(b) 酸発生剤、

(c) アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失させる作用を有するか、またはアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物（以下、「溶解制御剤」という。）および

(d) 式(1)で表されるアントラセン誘導体

を含有するポジ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物(ロ)」という。）。

(ハ) (a) アルカリ可溶性樹脂、

(b) 酸発生剤、

(c) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋させる化合物（以下、「架橋剤」という。）および

(d) 式(1)で表されるアントラセン誘導体

を含有するネガ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物(ハ)」という。）。

以下、前記レジスト組成物(イ)～(ハ)の構成する成分のうち、式(1)で表されるアントラセン誘導体以外の成分について、順次説明する。

【0012】

酸分解性基含有樹脂

レジスト組成物(イ)において使用される酸分解性基含有樹脂は、例えば後述するアルカリ可溶性樹脂中のフェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を、酸の存在下で分解することによりアルカリ可溶性を発現しうる1種以上の置換基（以下、「酸分解性基」という。）で保護した、それ自体はアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、レジスト組成物(イ)を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸分解性基含有樹脂のみを用いて形成した被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

このような酸分解性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸分解性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ト-ブトキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基等を挙げることができる。

前記1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、 α -メチルフェナシル基等を挙げることができる。

前記1-分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソブ

10

20

30

40

50

ロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、 ϵ -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- ϵ -ブチルシリル基、トリ- ϵ -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、 ϵ -ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ- ϵ -ブチルゲルミル基、トリ- ϵ -ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 ϵ -ブトキシカルボニル基、 ϵ -ペンチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、 p -トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

前記環式酸分解性基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、オキソシクロヘキシニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基、2-1, 3-ジオキソラニル基、2-1, 3-ジチオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジチオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジチオキソラニル基等を挙げることができる。

これらの酸分解性基のうち、 ϵ -ブチル基、ベンジル基、 ϵ -ブトキシカルボニルメチル基、 ϵ -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、トリメチルシリル基等が好ましい。

酸分解性基含有樹脂中における酸分解性基の導入率（酸分解性基含有樹脂中の酸性官能基と酸分解性基との合計数に対する酸分解性基の数の割合）は、好ましくは15～100%、さらに好ましくは15～80%、特に好ましくは15～60%である。

酸分解性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「 M_w 」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

酸分解性基含有樹脂は、例えば1種以上のアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、1種以上の酸分解性基で置換することによって製造することができ、また、1種以上の酸分解性基を有する単量体の（共）重合あるいは1種以上の酸分解性基を有する重縮合成分の（共）重縮合によって製造することができる。

レジスト組成物（イ）において、酸分解性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、レジスト組成物（イ）に使用される酸分解性基含有樹脂は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、アルカリ可溶性樹脂に対するアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失させるか、またはアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進させる作用を有するものであり、レジスト組成物（ロ）における

10

20

30

40

50

溶解制御剤の範疇に入るものである。

【0013】

アルカリ可溶性樹脂

次に、レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有し、アルカリ現像液に可溶の樹脂である限り、特に限定されるものではない。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、ヒドロキシ- α -メチルスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも1種の単量体の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を有するビニル系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を含有する縮合系繰返し単位を有する縮合系樹脂等を挙げることができる。

アルカリ可溶性樹脂が前記ビニル系樹脂である場合、該樹脂は前記酸性官能基を有する単量体の重合性二重結合が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

前記ビニル系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、例えば酸性官能基を有する1種以上の単量体を、場合により1種以上の他の単量体とともに、（共）重合することにより製造することができ、また酸性官能基が保護された単量体の1種以上を、場合により他の単量体とともに、（共）重合したのち、（共）重合体中の保護された基を酸性官能基に変換することにより製造することができる。

これらの（共）重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

また、アルカリ可溶性樹脂が前記縮合系樹脂である場合、該樹脂は酸性官能基を含有する縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような縮合系樹脂は、例えば1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で（共）重縮合することによって製造することができる。

前記フェノール類としては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等を挙げることができる。

アルカリ可溶性樹脂中における酸性官能基を有する繰返し単位の含有率は、場合により含有される他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、通常、15～100モル%、好ましくは20～100モル%である。

10

20

30

40

50

アルカリ可溶性樹脂のMwは、レジスト組成物（ロ）あるいはレジスト組成物（ハ）の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

アルカリ可溶性樹脂は、炭素－炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、繰返し単位中に含まれる炭素－炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0014】

酸発生剤

レジスト組成物（イ）、レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）において使用される酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤の具体例としては、下記に示すものを挙げることができる。

オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩化合物は、ジ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、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、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等である。

20

ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

好ましいハロゲン含有化合物は、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、メトキシフェニル－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、ナフチル－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン等の（トリクロロメチル）－s－トリアジン誘導体や、1,1－ビス（4－クロロフェニル）－2,2,2－トリクロロエタン等である。

30

スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えばβ－ケトスルホン、β－スルホニルスルホン、これらのα－ジアゾ化合物等を挙げることができる。

好ましいスルホン化合物は、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、4－トリスフェナシルスルホン等である。

スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート、イミドスルホネート等を挙げることができる。

40

好ましいスルホン酸エステル化合物は、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレート、ニトロベンジル－9,10－ジエトキシアントラセン－2－スルホネート、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）マレイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－ビスシクロ[2.2.1]ヘプト－5－エン－2,3－ジカルボキシミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N－（カンファニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド等である。

キノンジアジド化合物

キノンジアジド化合物としては、例えばポリヒドロキシ化合物の1,2－キノンジアジド

50

スルホン酸エステル化合物、ジアゾベンゾキノノン化合物、ジアゾナフトキノノン化合物等を挙げることができる。

キノンジアジド化合物の例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物等を挙げることができ、特に1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および/または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基を有する化合物等が好ましい。

このようなキノンジアジド化合物の具体例としては、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等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリアルケトンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類；4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1, 1-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)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン等の(ポリ)ヒドロキシトリフェニルアルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類；2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 5', 6, 7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

これらのキノンジアジド化合物のうち、好ましい化合物は、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等である。

レジスト組成物(イ)、レジスト組成物(ロ)およびレジスト組成物(ハ)において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0015】

溶解制御剤

次に、レジスト組成物(ロ)において使用される溶解制御剤は、前述したアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解、例えば加水分解されることにより、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失させる作用を有するか、またはアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物である。

このような溶解制御剤としては、例えば酸の存在下でフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に分解しうる1種以上の置換基(以下、「酸分解性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。

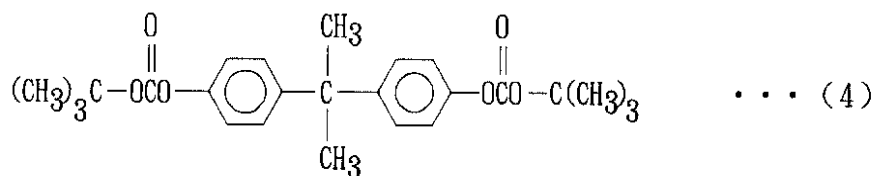
このような酸分解性置換基としては、例えば前記酸分解性基含有樹脂について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸分解性基等と同様の基を挙げることができる。

溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、好ましい溶解制御剤は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール性化合物、あるいはヒドロキシフェニル酢酸等のカルボン酸化合物に、前記酸分解性置換基を導入した化合物である。

好ましい低分子溶解制御剤の具体例としては、下記式(4)、(5)で表される化合物である。

【0016】

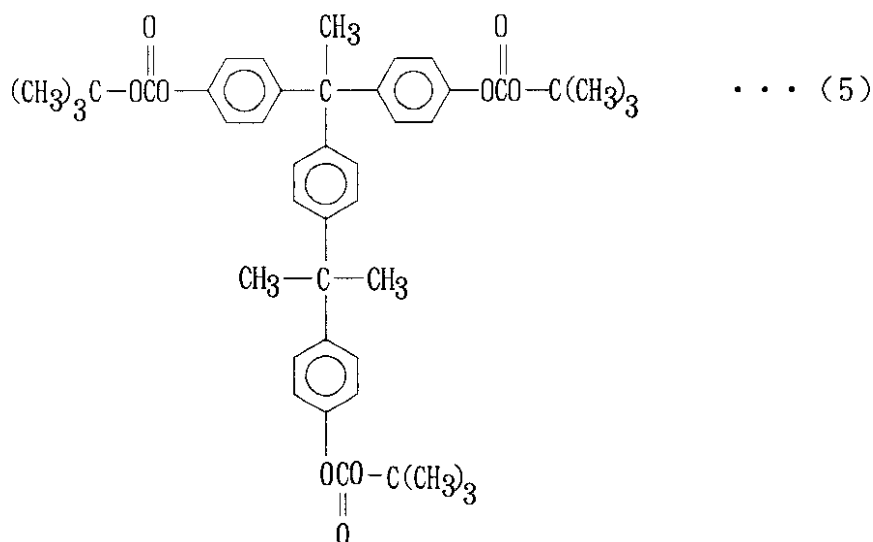
【化4】



【0017】

【化5】

10



20

【0018】

また、高分子溶解制御剤としては、例えば前記酸分解性基含有樹脂を使用することができる。

レジスト組成物（ロ）において、溶解制御剤は、低分子化合物および高分子化合物（即ち、酸分解性基含有樹脂）それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

30

【0019】

架橋剤

次に、レジスト組成物（ハ）において使用される架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋させる化合物である。

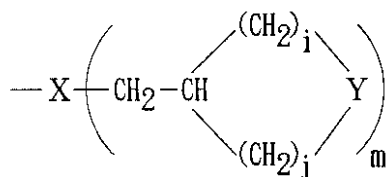
このような架橋剤としては、例えば前述したアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基（以下、「架橋性置換基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

前記架橋性置換基としては、例えば下記式で表される基を挙げることができる。

40

【0020】

【化6】



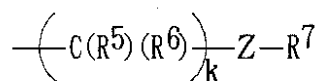
（ここで、mは1または2であり、Xは、m=1のとき、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ もしくは $-\text{NH}-$ を示すか、またはm=2のとき、3価の窒素原子を示し、

50

Yは—O— または—S— を示し、iは0～3の整数、jは1～3の整数で、i+j=1～4である。）

【0021】

【化7】

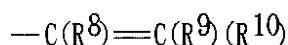


【0022】

（ここで、kは1以上の整数であり、 R^5 および R^6 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、Zは—O—、—COO— または—CO—を示し、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～14のアラルキル基を示す。） 10

【0023】

【化8】

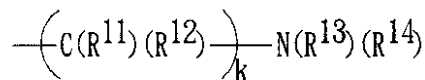


【0024】

（ここで、 R^8 、 R^9 および R^{10} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。） 20

【0025】

【化9】

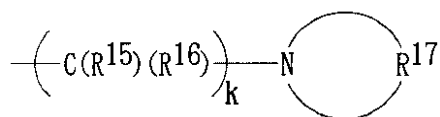


【0026】

（ここで、kは1以上の整数であり、 R^{11} および R^{12} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{13} および R^{14} は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～5のアルキロール基を示す。） 30

【0027】

【化10】



【0028】

（ここで、kは1以上の整数であり、 R^{15} および R^{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{17} は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有する、3～8員環を形成する2価の有機基を示す。） 40

このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ビス（メトキシメチル）アミノ基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。

前記架橋性置換基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA系エポキシ化合物、 50

ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

10

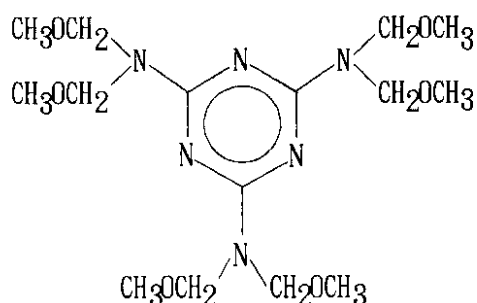
これらの架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有尿素化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、アセトキシメチル基含有フェノール化合物等が好ましい。

前記架橋性置換基を有する化合物のうち、メトキシメチル基含有メラミン化合物の市販品には、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305（商品名、三井サイアナミッド製）等が、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物の市販品には、CYMEL 1174（商品名、三井サイアナミッド製）等が、またメトキシメチル基含有尿素化合物の市販品には、MX-290（三和ケミカル製）等があり、具体的には、下記式（6）、（7）、（8）で表される化合物を挙げることができる。

20

【0029】

【化11】

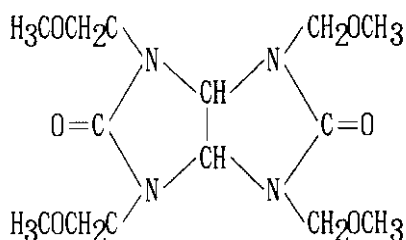


... (6)

30

【0030】

【化12】

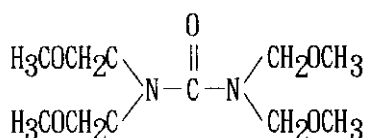


... (7)

40

【0031】

【化13】



... (8)

【0032】

50

さらに、架橋剤として、前述したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した樹脂も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%に調節される。架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、架橋反応を十分生起させることが困難となり、残膜率の低下、レジストパターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなり、また60モル%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性の低下を招き、現像性が低下する傾向がある。レジスト組成物（ハ）において、架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

添加剤

レジスト組成物（イ）、レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光によって酸発生剤から生成された酸のレジスト被膜中での拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することにより、形成されるパターンの形状、特にパターン上層部における底発生、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。

酸拡散制御剤としては、例えば露光後あるいは加熱後においても塩基性を保持しうる窒素化合物を好適に使用することができる。

このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、2-ベンジルピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

これらの酸拡散制御剤のうち、特にトリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ベンズイミダゾール、4-フェニルピリジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、その種類、酸発生剤との組合せ等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

前記界面活性剤は、各レジスト組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す。

このような界面活性剤としては、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レイルエーテル、ポリオキシエチ

10

20

30

40

50

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のほか、以下商品名で、K P 3 4 1（信越化学工業製）、ポリフローN o. 7 5, N o. 9 5（共栄社油脂化学工業製）、エフトップE F 3 0 1, E F 3 0 3, E F 3 5 2（トーケムプロダクツ製）、メガファックスF 1 7 1, F 1 7 2, F 1 7 3（大日本インキ化学工業製）、フロラードF C 4 3 0, F C 4 3 1（住友スリーエム製）、アサヒガードA G 7 1 0, サーフロンスー3 8 2, S Cー1 0 1, S Cー1 0 2, S Cー1 0 3, S Cー1 0 4, S Cー1 0 5, S Cー1 0 6（旭硝子製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、各レジスト組成物の全樹脂成分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。 10

また前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、各レジスト組成物から形成されるレジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する。

好ましい増感剤としては、ケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、各レジスト組成物の全樹脂成分100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。 20

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響をさらに緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、他の添加剤として、アゾ化合物、アミン化合物等のハレーション防止剤や、形状改良剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0034】

化学増幅型感放射線性樹脂組成物の配合組成

レジスト組成物（イ）、レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）における各成分の配合組成を、下記に例示する。即ち、

レジスト組成物（イ）においては、酸分解性基含有樹脂100重量部当たり、酸発生剤が 30、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～15重量部、特に好ましくは0.2～10重量部であり、また式（1）で表されるアントラセン誘導体が、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

レジスト組成物（イ）において、酸発生剤の配合量が0.05重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学変化を有効に生起させることが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（イ）を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等が発生するおそれがある。また式（1）で表されるアントラセン誘導体の配合量が0.05重量部未満では、基板表面から反射される放射線を十分吸収することができず、本発明の主要な作用効果であるハレーション防止効果を十分発現すること 40が困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（イ）の放射線吸収能が大きくなりすぎて、基板付近まで到達する放射線量が減少し、その結果、解像度等が低下する傾向がある。なお、レジスト組成物（イ）には、前記低分子溶解制御剤を、酸分解性基含有樹脂100重量部当たり、好ましくは50重量部以下の量で、配合することもできる。

レジスト組成物（ロ）においては、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、酸発生剤が、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～15重量部、特に好ましくは0.5～10重量部であり、また溶解制御剤が、好ましくは5～150重量部、さらに好ましくは5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部であり、さらに式（1）で表されるアントラセン誘導体が、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは 50

0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

レジスト組成物（ロ）において、酸発生剤の配合量が0.05重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学変化を有効に生起させることが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（ロ）を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等が発生するおそれがある。また溶解制御剤の配合量が5重量部未満では、溶解制御剤に基づく所要の効果が十分発現されないおそれがあり、一方150重量部を超えると、レジスト組成物（ロ）の成膜性、膜強度等が低下する傾向がある。さらに式（1）で表されるアントラセン誘導体の配合量が0.05重量部未満では、基板表面から反射される放射線を十分吸収することができず、本発明の主要な作用効果であるハレーション防止効果を十分発現することが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（ロ）の放射線吸収能が大きくなりすぎて、基板付近まで到達する放射線量が減少し、その結果、解像度等が低下する傾向がある。

10

レジスト組成物（ハ）においては、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、酸発生剤が、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～15重量部、特に好ましくは0.5～10重量部であり、架橋剤が、好ましくは3～85重量部、さらに好ましくは5～75重量部、特に好ましくは10～65重量部であり、さらに式（1）で表されるアントラセン誘導体が、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

レジスト組成物（ハ）において、酸発生剤の配合量が0.05重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学変化を有効に生起させることが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（ハ）を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等が発生するおそれがある。また、架橋剤の配合量が3重量部未満では、一般に架橋反応が不十分となりやすく、残膜率の低下、レジストパターンの蛇行や膨潤等を来すおそれがあり、一方85重量部を超えると、スカムが増加して、現像性が低下する傾向がある。さらに式（1）で表されるアントラセン誘導体の配合量が0.05重量部未満では、基板表面から反射される放射線を十分吸収することができず、本発明の主要な作用効果であるハレーション防止効果を十分発現することが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、レジスト組成物（ハ）の放射線吸収能が大きくなりすぎて、基板付近まで到達する放射線量が減少し、その結果、解像度等が低下する傾向がある。

20

【0035】

30

ここで、レジスト組成物（イ）、レジスト組成物（ロ）およびレジスト組成物（ハ）における主要成分の好ましい配合組成を、より具体的に下記に例示する。好ましいレジスト組成物（イ）は、酸分解性基含有樹脂100重量部、酸発生剤0.05～20重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.05～20重量部からなり、

さらに好ましいレジスト組成物（イ）は、酸分解性基含有樹脂100重量部、酸発生剤0.1～15重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.1～10重量部からなり、

特に好ましいレジスト組成物（イ）は、酸分解性基含有樹脂100重量部、酸発生剤0.5～10重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.2～5重量部からなる。

40

好ましいレジスト組成物（ロ）は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.05～20重量部、溶解制御剤5～150重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.05～20重量部からなり、

さらに好ましいレジスト組成物（ロ）は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.1～15重量部、溶解制御剤5～100重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.1～10重量部からなり、

特に好ましいレジスト組成物（ロ）は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.5～10重量部、溶解制御剤5～50重量部、および式（1）で表されるアントラセン誘導体0.2～5重量部からなる。

好ましいレジスト組成物（ハ）は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.05

50

～20重量部、架橋剤3～85重量部、および式(1)で表されるアントラセン誘導体0.05～20重量部からなり、
 さらに好ましいレジスト組成物(ハ)は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.1～15重量部、架橋剤5～75重量部、および式(1)で表されるアントラセン誘導体0.1～10重量部からなり、
 特に好ましいレジスト組成物(ハ)は、アルカリ可溶性樹脂100重量部、酸発生剤0.5～10重量部、架橋剤10～65重量部、および式(1)で表されるアントラセン誘導体0.2～5重量部からなる。

【0036】

溶液の調製

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5～50重量%、好ましくは15～40重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。

前記レジスト溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば

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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル等の乳酸エステル類；

ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エ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、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル(β-メトキシ酪酸メチル)、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メ

10

20

30

40

50

トキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

本発明におけるレジスト溶液の溶剤使用量は、酸分解性基含有樹脂、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、溶解制御剤、架橋剤、添加剤等の全固形分100重量部に対して、通常、20～3,000重量部、好ましくは50～3,000重量部、さらに好ましくは100～2,000重量部である。

【0037】

レジストパターンの形成

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製されたレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布し、必要に応じて加熱処理（以下、「プレバーク」という。）を行なうことにより、レジスト被膜を形成し、その後所定のパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。露光に使用する放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えばi線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を適宜選択する。また、露光量等の露光条件は、化学増幅型感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

また、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「露光後バーク」という。）を行うことが好ましい。露光後バークの加熱条件は、化学増幅型感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペペリジン、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-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

以上、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物並びに該組成物を用いてレジストパターンを形成する方法について詳細に説明したが、本発明は、その技術思想に立脚しかつその技術的範囲内において、前記以外の種々の変形および変法を採用することができる。

【0038】

【実施例】

以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、これらの実

施例は、単に本発明の好ましい実施態様を例示するためのものであり、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、Mwの測定およびレジストの評価は、下記の手順により実施した。

Mw

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL}：2本、G3000H_{XL}：1本、G4000H_{XL}：1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

感度

0.4μmのライン・アンド・スペースパターン（1L／1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度（単位mJ／cm²）を評価した。 10

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（単位μm）を、解像度とした。

現像性

アルカリ現像後に、現像残り、スカム等が認められない場合を、現像性が“良好”であるとし、これらの要件の少なくとも1つが満たされない場合を、現像性が“不良”であるとした。

ハレーション防止効果

20

図1に示すように、段差構造を有するアルミニウム基板を用い、得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡を用いて上部から観察した際に、パターンの細り（ノッチング）あるいは太り等が認められなかった場合を、ハレーション防止効果が“良好”であるとし、パターンの細り（ノッチング）あるいは太り等が認められた場合を、ハレーション防止効果が“不良”であるとした。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.4μmの1L／1Sの方形状断面の下辺寸法Laと上辺寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、

$$0.85 \leq L_a / L_b \leq 1.0$$

を満足し、かつパターン側壁のガタツキが小さく、基板付近のパターンのえぐれ、パターン頂部のオーバーハングおよびパターン頭部の細りが認められない場合を、パターン形状が“良好”であるとし、これらの条件の少なくとも1つが満たされない場合を、パターン形状が“不良”であるとした。 30

【0039】

酸分解性基含有樹脂の製造

合成例1

p-イソプロペニルフェノール67g（0.5モル）とアクリル酸t-ブチル64g（0.5モル）とをプロピレングリコールモノメチルエーテル131g中に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル8gを添加したのち、窒素雰囲気下で、反応温度を60℃に保持して、10時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン5リットル中に滴下して樹脂を凝固させ、回収した樹脂を分離後、各回毎にヘキサン1リットルを用いて5回洗浄した。その後、共重合体をアセトン中に再溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させて、白色の樹脂（収率56%）を得た。 40

この樹脂は、Mw=12,400であり、¹³C-NMRによる分析の結果、p-イソプロペニルフェノールとアクリル酸t-ブチルとの共重合比（モル比）が50：50であった。この樹脂を、樹脂（A）とする。

合成例2

ポリ（p-ビニルフェノール）12gとトリエチルアミン5gとをジオキサン50g中に溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-t-ブチルカーボネート11gを添加し、室温でさらに6時間攪拌したのち、シュウ酸を添加してトリエチルアミンを中和した。次いで、反応溶 50

液を大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、回収した樹脂を純水で数回洗浄して、白色の樹脂（収率85%）を得た。

得られた樹脂は、 $M_w = 9,200$ であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ による分析の結果、ポリ（p-ビニルフェノール）中のフェノール性水酸基の水素原子の85%がt-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂（B）とする。

合成例3

アクリル酸テトラヒドロピラニル78g（0.5モル）とメタクリル酸メチル42g（0.5モル）とを、プロピレングリコールモノメチルエーテル80gに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル3gを添加したのち、反応温度を80℃に保持しつつ窒素雰囲気下で、10時間重合させた。重合後、反応溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、回収した樹脂を50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥して、白色微粉末状のアクリル酸テトラヒドロピラニル/メタクリル酸メチル共重合樹脂96gを得た。

得られた樹脂は、 M_w が25,400であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果、アクリル酸テトラヒドロピラニルとメタクリル酸メチルとの共重合比（モル比）が50：50であった。この樹脂を、樹脂（C）とする。

合成例4

p-ビニルフェノール20重量%、p-エチルフェノール65重量%およびその他の成分15重量%（水10重量%、p-クレゾール4重量%、フェノール1重量%）の組成のビニルフェノール混合物120gと、アクリル酸t-ブチル17gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル50gとを混合して均一溶液とした。次いで、窒素ガスで30分間バブリングを行い、ラジカル開始剤として2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）1.9g（全モノマーに対して2モル%）を添加したのち、バブリングを継続しつつ、反応温度を40℃に保持して、7時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して樹脂を凝固させた。回収した樹脂をアセトンに溶解したのち、再度ヘキサン中で凝固させる操作を繰り返して、未反応モノマーを完全に除去し、減圧下50℃で樹脂を乾燥して、白色の樹脂（収率55%）を得た。

この樹脂は、 $M_w = 31,000$ であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ による分析の結果、p-ビニルとアクリル酸t-ブチルとの共重合比（モル比）が60：40であった。この樹脂を、樹脂（D）とする。

【0040】

アルカリ可溶性樹脂の製造

合成例5

p-t-ブトキシスチレン88gをプロピレングリコールモノメチルエーテル80gに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル2gを添加したのち、反応温度を80℃に保持しつつ窒素雰囲気下で、10時間重合させた。重合後、硫酸水溶液を添加し、80℃で8時間加水分解反応を行なった。次いで、反応溶液に酢酸エチルを添加し、水洗したのち、溶媒をアセトンに置換した。得られた樹脂溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、回収した樹脂を50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥して、白色微粉末状のポリ（p-ヒドロキシスチレン）48gを得た。

得られた樹脂は、 M_w が10,000であった。この樹脂を、樹脂（E）とする。

【0041】

溶解制御剤の合成

合成例6

ビスフェノールA15gをテトラヒドロフランに溶解したのち、ビスフェノールA中のフェノール性水酸基の全モル数に対して2倍量のジ-t-ブチルジカーボネートと0.3倍量のトリエチルアミンを添加し、還流下で6時間反応させた。次いで、反応溶液を水中に滴下し、生じた沈澱を回収して、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥させて、前記式（4）の溶解制御剤（a）を得た。

合成例7

ビスフェノールA15gに代えて、前記式（5）の化合物のt-ブトキシカルボニル基が

10

20

30

40

50

水素原子である化合物 18.6 g を用いた以外は、合成例 5 と同様にして、前記式 (5) の溶解制御剤 (b) を得た。

【0042】

実施例 1～5、比較例 1～4

表 1 に示す各成分 (部は重量に基づく。) を混合したのち、孔径 0.2 μm のフィルターで精密ろ過して異物を除去し、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液をシリコンウエハー上にスピコートして、表 2 に示す条件でプレベークを行なって、膜厚 1 μm のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、パターンマスクを介して、表 2 に示す放射線で露光したのち、表 2 に示す条件で露光後ベークを行なった。次いで、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒間、アルカリ現像を行なったのち、水洗して、レジストパターンを形成し、レジストの評価を行なった。

評価結果を、表 3 に示す。

【0043】

【表 1】

表 1

	樹 脂 (部)	酸発生剤 (部)	アントラセン 誘導体 (部)	溶解制御剤 又は架橋剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	B (100)	β (5)	イ (0.6)	—	—	PGMEA (350)
実施例 2	B (100)	α/γ (3/2)	ウ (0.5)	—	—	PGMEA (350)
実施例 3	E (100)	α (5)	イ (0.7)	a (30)	い (1.2)	PGMEA (400)
実施例 4	E (100)	ε (5)	ウ (0.5)	b (30)	—	PGMEA (400)
実施例 5	E (100)	α (3)	ウ (0.6)	e (25)	—	EL (400)
比較例 1	A (100)	α (5)	—	—	—	PGMEA (350)
比較例 2	B (100)	β (5)	—	—	—	PGMEA (350)
比較例 3	C (100)	γ (3)	—	—	—	EL (400)
比較例 4	D (100)	δ (2)	—	—	—	MMP (380)

【0044】

ここで、樹脂 (A) ～ (E) と溶解制御剤 (a) および (b) 以外の成分は、下記の通りである。

アントラセン誘導体

(イ) : アントラセン-9-カルボキシエチル

(ウ) : アントラセン-9-カルボキシ-n-ブチル

酸発生剤

(α) : N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

(β) : N-(カンファニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド

(γ) : トリフェニルスルホニウムトリフレート

(δ) : 2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

(ε) : ビス(シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

架橋剤

(e) : テトラ (メトキシメチル) グリコールウリア

酸拡散制御剤

(い) : トリー n - ブチルアミン

溶剤

EL : 乳酸エチル

MMP : 3 - メトキシプロピオン酸メチル

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

【 0 0 4 5 】

【表 2】

10

表 2

	プレバーク		露光に使用した 放射線 (波長)	露光後バーク	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例 1	110	120	KrFエキシマレーザー (248nm)	110	120
実施例 2	90	120	同 上	90	120
実施例 3	90	120	同 上	90	120
実施例 4	110	90	同 上	110	90
実施例 5	110	60	同 上	110	60
比較例 1	150	120	KrFエキシマレーザー (248nm)	150	120
比較例 2	90	120	同 上	110	120
比較例 3	90	120	同 上	90	120
比較例 4	90	120	同 上	110	120

20

30

【 0 0 4 6 】

【表 3】

表 3

	感度 (J/m ²)		解像度 (μ m)	ハレーション 防止効果	パターン 形状
	調整直後	30日後			
実施例 1	400	400	0.26	良好	良好
実施例 2	220	220	0.26	良好	良好
実施例 3	380	380	0.24	良好	良好
実施例 4	400	400	0.26	良好	良好
実施例 5	380	380	0.26	良好	良好
比較例 1	360	360	0.28	不良	不良 (*)
比較例 2	420	420	0.30	不良	不良 (*)
比較例 3	400	400	0.30	不良	不良 (*)
比較例 4	340	340	0.28	不良	不良 (*)

(*) 側壁のガタツキが顕著。

【0047】

【発明の効果】

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、特にハレーション防止効果が高く、アルミニウム基板に代表される反射率の高い基板上においても、微細なレジストパターンを正確に再現することができるとともに、保存安定性に優れ、組成物の調製後長時間経過しても、良好な感度およびパターン形状を保持することができ、かつ感度、解像度、現像性、パターン形状にも優れている。しかも、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種の放射線に有効に感応しうるものである。

したがって、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポジ型レジストのハレーション現象を説明する縦断面図である。

【図2】レジストパターンの細りを例示する平面図である。

【符号の説明】

- 1 レジスト組成物の被膜
- 2 照射した放射線
- 3 基板上で反射した放射線
- 4 傾斜面
- 5 基板
- 6 レジストパターン
- 7 パターンの細り

【図 1】

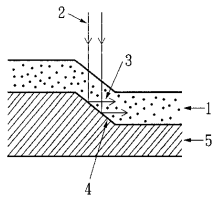


図 1

【図 2】

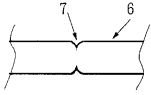


図 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
H01L 21/027 G03F 7/039 501
H01L 21/30 502R

(72)発明者 辻 昭
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開平05-249680 (JP, A)
特開平06-317907 (JP, A)
特開平03-237106 (JP, A)
特開平06-308729 (JP, A)
特開平06-266105 (JP, A)
特開平05-142774 (JP, A)
特開平07-319155 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G08F 2/00-2/60, 299/00-299/08
G03F 7/004-7/04