

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4421707号
(P4421707)

(45) 発行日 平成22年2月24日(2010.2.24)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R

請求項の数 8 外国語出願 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平11-252064	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成11年8月4日(1999.8.4)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
(65) 公開番号	特開2000-122296 (P2000-122296A)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
(43) 公開日	平成12年4月28日(2000.4.28)	(74) 代理人	100102668
審査請求日	平成18年8月3日(2006.8.3)		弁理士 佐伯 憲生
(31) 優先権主張番号	129113	(72) 発明者	ジェームズ・エフ・キャメロン
(32) 優先日	平成10年8月4日(1998.8.4)		アメリカ合衆国02115マサチューセッツ州ボストン コモンウェルス・アベニュー 362
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物、その方法及びそれらを含む工業製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 光酸遊離基を含む成分、
(2) アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルスルフィド基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、又はアルキルアミノ基から選ばれる少なくとも4個の炭素原子を有する基の1個又はそれ以上で置換されているトリフェニルスルホニウム、及び、

i) 1又はそれ以上の電子吸引基で置換されているアリアルスルホネートカウンターアニオン、又は、

ii) 1又はそれ以上の電子吸引基で置換されている脂環式スルホネートカウンターアニオン、

からなるスルホニウム光酸発生化合物、並びに、

(3) プロピレングリコールメチルエーテル酢酸エステル、
からなる、ヒドロキシリック溶媒の含有量が組成物の全重量に対して10重量%以下である、ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

光酸発生化合物が、トリフェニルスルホニウムの1又はそれ以上のフェニル基が置換されている化合物である請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

光酸発生化合物が、5又はそれ以上の炭素原子を有する基で置換されている化合物であ

る請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

光酸発生化合物が、6 又はそれ以上の炭素原子を有する基で置換されている化合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

光酸発生化合物が、1 又はそれ以上のアルコキシ基で置換されている化合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

光酸発生化合物が、1 又はそれ以上のアルキル基で置換されている化合物である請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 7】

(a) 基板上に、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物のコーティング層を形成させる工程、

(b) フォトレジスト組成物のレリーフ画像を形成させるために、前記フォトレジストコーティング層に光を照射し、現像する工程、

からなる基板上にフォトレジストレリーフ画像を形成させる方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物でコーティングされた基板を含有してなる工業製品。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は貯蔵寿命 (shelf life) およびリソグラフ特性が著しく改良された新規なフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトレジストは画像を基板に転写するための感光性被膜であり、ポジおよびネガ画像を生成する。基板上にフォトレジストを被覆した後、型取ったフォトマスクを通して被膜を赤外線などの活性化エネルギー源に露光してフォトレジスト被膜に潜像を形成させる。フォトマスクはその下に横たわる基板に転写される所望の画像を画定する活性化照射に不透明域および透明域を有する。レジスト被膜内の潜像を現像してレリーフ像が得られる。フォトレジストの利用に関しては、例えば、デフォレスト (Deforest) : 「フォトレジスト材料およびプロセス (Photoresist Materials and Processes)」 (McGraw Hill Book Company, New York, 1975)、モロー (Moreau) : 「半導体リソグラフィー、原理、実際および材料 (Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials)」 (Plenum Press, New York, 1988) に一般的な記述がある。

30

【0003】

最近になって、ある種の「化学増幅」フォトレジスト組成物が報告された。かかるフォトレジストはネガ型またはポジ型であり、光発生酸単位当たりの多重架橋の結果 (ネガ型レジストの場合) または脱保護反応 (ポジ型レジストの場合) に基づく。言い換えると、光発生した酸が触媒的に作用する。化学増幅ポジ型レジストの場合には、フォトレジスト結合剤からある種の保護基ペンダントの開裂を誘導するために、或いはフォトレジスト結合剤の骨格を形成するある種の原子団の開裂を誘導するために、ある種の陽イオン性感光開始剤 (cationic photoinitiators) が用いられてきた (例えば、米国特許第 5,075,199 号、同第 4,968,851 号、同第 4,883,740 号、同第 4,810,613 号および同第 4,491,628 号、カナダ国特許出願第 2,001,348 号を参照)。かかるレジスト被膜層を露光して保護基を選択的に開裂することで、カルボキシル、フェノールまたはイミド基などの極性官能基が生じてレジスト

40

50

被膜層の露光域、或いは未露光域での溶解特性に差が生じる。

【0004】

高密度半導体デバイスの製造が要望されるに伴い、産業界では露光源の波長を短くし、深部UV照射を用いる動向がある。かかるフォトレジストでは、長波長露光で得られる画像よりも細かな造りの画像を生成することが可能になる。当業者に知られるように、「深部UV照射」は波長範囲が350nm未満、より標準的にはKrFエキシマレーザ光線(248nm)またはArFエキシマレーザ(193nm)で得られる照射などの300nm未満の露光照射を云う。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

フォトレジストの重要な特性は画像の解像度である。寸法がサブミクロン、或いはサブ・ハーフミクロンで側壁面角が垂直または実質的に垂直な線を含む細密に画定された線のフォトレジスト像を現像することは、回路パターンを下部基板へ正確に転写することを可能にするために、極めて囑望されている。しかしながら、現状の殆どのフォトレジストでは高度に解像された細密線画像は得られない。

【0006】

フォトレジストのその他の重要な特性は感光速度であり、光活性成分を活性化させる、例えば、フォトレジスト被膜層の露光域と未露光域との間に所望の溶解度差を与える十分量の光酸を発生させる、ために必要な露光エネルギーと対になった露光時間として定義される。

【0007】

レジストの感光速度が許容内であり、レジストを望み通りに加工できる値または範囲であることは極めて重要である。例えば、ステップ毎プロセスを反復して複数個のパターンを生成させるような数回の露光を必要とする場合、或いは照射強度を減じた活性化を採用する場合などの多くのプロセスでは、十分に大きな感光速度が重要である。十分に大きな感光速度は照射に敏感なフォトレジスト成分の濃度を減少させることもできる。一方、感光速度があまりにも大きな「速すぎる」レジストは望ましくない。例えば、極端に高い感光速度は型取ったレジスト像の解像度を損なうか、或いは露光装置がかかる高速レジスト像に十分に適応できないこともある。

【0008】

さらに、レジストの安定した感光速度は重要であり、これによってデバイスの製作者が同じ結像条件を用いることができ、特にレジストの大量生産プロセスで頻出するレジスト製品(光酸発生部またはポリマーの正確な量および/または特質など)のロット差にもかかわらず、安定した結果が得られる。しかしながら、現状のレジストの多くはかかる安定した感光速度を示さない。その結果、デバイスの製作者はレジスト配合のロット差による不安定な結果を許容するか、或いは新しいロットのレジストの感光速度を慎重に試験して露光装置のパラメータを調整することで安定した加工を得ることを強いられる。いずれの選択肢も望ましくないことは明白である。

【0009】

貯蔵中における感光速度の変化はレジスト劣化の指標である。例えば、貯蔵によるレジスト感光速度の低下は光活性化化合物またはレジスト成分の劣化を示す。貯蔵安定性は標準的にフォトレジストにとって極めて重要である。一般的にフォトレジストは製造後に使用されるまで、デバイスの製作者によって数ヶ月またはそれ以上貯蔵される。レジストの貯蔵時におけるいかなる劣化も通常リソグラフ特性を損なうだけである。

【0010】

したがって、高度に解像された細密線を与える新規なフォトレジストが望まれる。さらに、かかる新規なフォトレジスト組成物が安定した感光速度を示すことも望まれる。貯蔵安定性が良好な、例えばある程度の時間にわたって感光速度が安定している、新規なフォトレジストが特に望まれる。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、優れたリソグラフィ特性を有しかつ十分に貯蔵安定性が強化された新規な化学増幅ポジ活性型フォトレジスト組成物を見出した。

より詳細には、本発明は、ヒドロキシ基を有さない溶媒（例えば、非ヒドロキシリック溶媒）、樹脂バインダー及び当該溶媒に十分な溶解度を有するスルホニウム光酸発生化合物（photoacid generator compound）（PAG）を含有してなるフォトレジスト組成物を提供する。これらのレジストは非常に優れた貯蔵安定性を有する。例えば、長期間に亘って貯蔵された後においても感光速度（photospeed）がほとんど変化しない。

【0012】

プロピレングリコールメチルエーテル酢酸エステル（PMA）又は他のグリコールアルキルエーテル酢酸エステルのような非ヒドロキシリック溶媒は、一般に、乳酸エチルのようなヒドロキシリックなフォトレジスト溶媒に比べて、特にオニウム塩のPAG類に対してその溶解度特性が減少する。しかし、本発明のレジストは、PMAや他の非ヒドロキシリック溶媒（non-hydroxylic solvent）を用いて調製された場合に、優れた溶解度特性及び貯蔵安定性を示す。

【0013】

非ヒドロキシリック溶媒と共に用いられる本発明の光酸発生化合物（photoacid generator compound）としては、疎水性基を含有するスルホニウム塩が挙げられる。このような疎水性基は、光活性化合物（photoactive compound）の溶解度特性を部分的に改善し、PAGを含有するレジストの貯蔵安定性を増すことが見出された。このことは、以下に示す実施例の結果からも示された。本発明の好ましい疎水性基を有するPAG類としては、2個又はそれ以上の炭素原子、より好ましくは3個又はそれ以上の炭素原子、さらに好ましくは約4、5、6、7、8、9、10、11若しくは12又はそれ以上の炭素原子を有するアルキル又はヘテロアルキル基を、1又はそれ以上有するものである。アルコキシ基は好ましいヘテロアルキル基の例であるが、アルキルスルフィド基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基などの他のヘテロアルキル基を用いることもできる。

【0014】

非ヒドロキシリック溶媒と共に用いられる、本発明の好ましい光酸発生化合物としては、置換基を有してもよいアリアルスルホネートカウンターアニオン（対アニオン）、置換基を有してもよい環式脂肪族スルホネートカウンターアニオン（対アニオン）、又は置換基を有してもよい脂肪族スルホネートカウンターアニオン（対アニオン）を有するトリアルリアルスルホニウム塩が挙げられる。

【0015】

好ましいアリアルスルホネートカウンターアニオンとしては、八口又は八口アルキル置換アリアルスルホネートアニオン類、又はニトロ基、シアノ基などの、電子吸引基で置換されているアリアルスルホネートアニオン類が挙げられる。好ましいカウンターアニオン類としては、例えば、3,5-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート及び他のパーフルオロアルキルアリアルスルホネートなどのフルオロ（C₁₋₁₆）ベンゼンスルホネート、パーフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ（4-エチルシクロヘキサン）スルホネート、パーフルオロブタンスルホネートなどのようなパーフルオロアルキルスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートを含むフルオロベンゼンスルホネートなどのような八口ベンゼンスルホネート、2,4-ジニトロベンゼンスルホネートなどのようなニトロベンゼンスルホネートなどが挙げられる。

好ましい環式脂肪族スルホネートカウンターアニオンとしては、シクロヘキシルスルホネート、シクロヘプチルスルホネートのような置換基を有してもよい単環式基のものが挙げられるが、置換基を有してもよい多環式基のものがより好ましい。多環式基のものとしては、樟脳スルホネート、アダマンチルスルホネートなどのような約2、3又は4個の架橋

10

20

30

40

50

又は他のタイプで結合しているものが挙げられる。置換された脂環式基の置換基としては、ケト基（例えば、樟脳スルホネートのように、ケト基の炭素原子が環の炭素原子となっていてよい。）、炭素数1～約16のアルキル基、炭素数2～約16のアルケニル基若しくはアルキニル基（例えば、カンフェン基）などが挙げられる。

【0016】

一般にフェニル基はアリールスルホネートアニオンの好ましいアリール基であるが、ナフチル基のような他のアリール基も好適なものである。

フェニル基は、トリアリールスルホニウム化合物のアリール基としても好ましいものである。例えば、トリフェニルスルホニウムPAG類、とりわけ、前記してきた置換基を有してもよいスルホネートカウンターアニオンと組み合わせて用いられるトリフェニルスルホニウムPAG類が好ましい。

10

【0017】

本発明のレジストの樹脂バインダー成分としては、種々の物質を用いることができる。好ましいものとしては、光で酸を遊離する基（光酸遊離基（photoacid labile groups））を含有する樹脂からなる化学増幅ポジ型樹脂（chemically amplified positive-acting resists）が挙げられる。このような樹脂としては、例えば、シップレー社の欧州特許出願第0829766A2号に開示されているような光酸遊離のアセタール又はケタール基を含有する樹脂、シップレー社の欧州特許出願第0783136A2号に開示されているコポリマーのような他の樹脂などが挙げられる。アセタール基やケタール基は、非ハイドロキシリック溶媒と共に用いられる光酸遊離基として一般に好ましいものであるが、酸に感受性のあるエステル、カーボネート、エーテル、イミドなどのような他の酸遊離基もまた好ましい。一般にこのような光酸遊離基はポリマー骨格に懸垂されているが、ポリマー骨格に組み込まれているものであってもよい。

20

【0018】

本発明における好ましい溶媒成分は、実質的、本質的又は完全に1種又は2種以上の非ハイドロキシリック溶媒からなるものであるが、少量の乳酸エチルのようなヒドロキシ溶媒を含有することもできる。さらにここで言及するように、溶媒成分（即ち、レジスト組成における全ての非固体添加物）は実質的に、非ハイドロキシリック溶媒の含有量が溶媒成分の全重量に対して少なくとも約80重量%又は85重量%である、1種又は2種以上の非ハイドロキシリック溶媒からなるものである。溶媒成分は本質的に、非ハイドロキシリック溶媒の含有量が溶媒成分の全重量に対して少なくとも約90重量%、92重量%、95重量%、又は97重量%である、1種又は2種以上の非ハイドロキシリック溶媒からなる。溶媒成分が1種又は2種以上の非ハイドロキシリック溶媒のみからなる場合には、非ハイドロキシリック溶媒の含有量は溶媒成分の全重量に対して少なくとも約98重量%又は99重量%である。

30

【0019】

本発明の他の側面は、本発明は、乳酸エチルのようなヒドロキシ基を含有する溶媒、樹脂バインダーのような光による酸によって脱ブロック化成分、及び1種又は2種以上のアリールスルホニウム化合物からなるポジ型化学増幅フォトレジスト組成物の長期安定性を増強させるための方法を提供する。ここにおけるアリールスルホニウム化合物としては、特にアリールスルホニウムPAG類、例えば、前記で述べてきたような同じ又は異なるトリアリールスルホニウムPAG類、より好ましくは前述してきたアリール、脂環式又は脂肪族スルホネートカウンターアニオンのようなスルホネートカウンターアニオンとのコンプレックスを形成しているものである。本発明者らは、ジアリールヨードニウムPAGなどの他のPAGを含有するレジストに比べて、前述したアリールスルホネート化合物を用いたものが長期安定性を顕著に増強するという驚くべきことを見出した。このことについては、後述する実施例3及び3aの結果を参照されたい。

40

【0020】

さらに、本発明は、フォトレジストレリーフ画像を形成する方法、及び本発明のフォトレ

50

ジスト組成物でコーティングされた、マイクロエレクトロニクス用又はフラットパネルディスプレイ用の基板などの基板を含有してなる新規な工業製品を提供する。また、本発明のその他の側面は本明細書の開示されているとおりである。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細な開示は以下のとおりである。

前述してきたように、本発明の好ましいフォトレジストは、PMAのような非ハイドロキシリック溶媒、樹脂バインダー及び溶媒に十分に溶解する光酸発生化合物(PAG)からなる。

このPAGは、ひとつ又はそれ以上の疎水性部分を含有していてもよい。この疎水性部分としては、より詳細には、2又はそれ以上の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキル基又はヘテロアルキル基、好ましくは置換基を有してもよいC₂-C₂₀アルキル基又はC₂-C₂₀ヘテロアルキル基、さらに好ましくは置換基を有してもよいC₂-C₁₆アルキル基又はC₂-C₁₆ヘテロアルキル基が挙げられる。好ましいヘテロアルキル基としては、一般に1個又はそれ以上、好ましくは1~3個の酸素原子を含有する結合を有するアルコキシ基である。

10

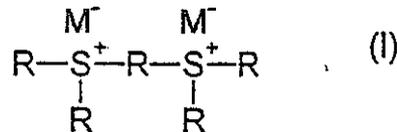
【0022】

ひとつ又はそれ以上の疎水性部分を有する好ましいPAGとしては、スルホニウム化合物、特にフェニルスルホニウム化合物のようなアリールスルホニウム化合物が挙げられる。より好ましいPAGとしては、例えば、次式(I)~(V)で示されるいずれかの化合物などが挙げられる。

20

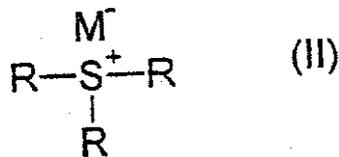
【0023】

【化2】



【0024】

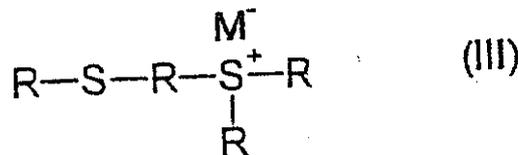
【化3】



30

【0025】

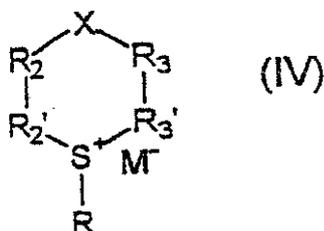
【化4】



40

【0026】

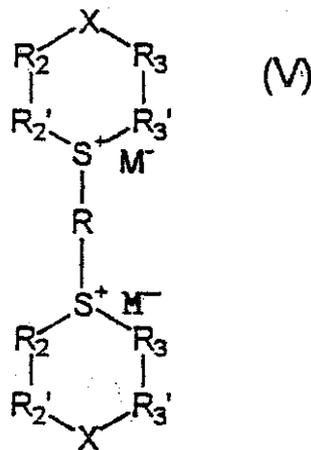
【化5】



50

【 0 0 2 7 】

【 化 6 】



10

【 0 0 2 8 】

上記の式 (I) ~ (V) における各々の R は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基であり、好ましくはいずれかの R のうちの少なくとも 1 個は、2 又はそれ以上の炭素原子、好ましくは 3 又はそれ以上の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキル基又はヘテロアルキル基の 1 又はそれ以上の基で置換されたアリール基である。

式 (I V) 及び (V) における、 R_2 及び R_2' は第一の縮合アリール環を示し、 R_3 及び R_3' は第二の縮合アリール環を示し、これらの第一及び第二の縮合アリール環は 1 又はそれ以上の前記した置換基 R で置換されていてもよい。

20

各々の X はそれぞれ独立してヘテロ原子 (N 、 O 又は S 、特に O 又は S) 、 C_{1-3} のアルキレン基又はヘテロ原子を有する基で置換された C_{1-3} のアルキレン基を示し、各々の M は同一又は異なるカウンターアニオンを示す。

【 0 0 2 9 】

これらの式 (I) ~ (V) における置換基 R としては、フェニル基がこのましいが、ナフチル基、アセナフチル基などの他のアリール基も好適なものとして挙げられる。これらの式 (I) ~ (V) で表される好ましい P A G 類としては、長鎖のアルキル基又はヘテロアルキル基で置換された R 基を 2 又はそれ以上有するものが挙げられる。好ましい R 基としては、3 若しくは 4 又はそれ以上の炭素原子、より好ましくは 5 若しくは 6 又はそれ以上の炭素原子、さらに好ましくは 7 若しくは 8 又はそれ以上の炭素原子を有するものが挙げられる。アルキル基やアルコキシ基は一般に好ましい R 基の例である。

30

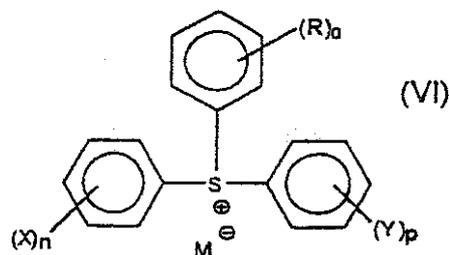
【 0 0 3 0 】

非ハイドロキシリック溶媒を有するレジストを使用する場合の好ましい P A G 類としては、少なくとも 1 個のアリール基が長鎖の基を有しており、かつ他のアリール基の 1 個又は両方が他の置換基で置換されているトリアリールスルホネート化合物、即ち非対称的に置換されているトリアリールスルホネート化合物を追加して挙げるができる。このような化合物の好ましい例として次式 (V I) で表される非対称トリフェニルスルホニウム P A G 類が挙げられる。

40

【 0 0 3 1 】

【 化 7 】



【 0 0 3 2 】

50

式中、各々のRは、それぞれ独立して、2又はそれ以上の炭素原子、好ましくは3若しくは4又はそれ以上の炭素原子を有するアルキル基又はヘテロアルキル基を示し、

【0033】

式中、各々のRは、それぞれ独立して、2又はそれ以上の炭素原子、好ましくは3若しくは4又はそれ以上の炭素原子を有するアルキル基又はヘテロアルキル基を示し、

各々のX及びYは、それぞれ独立して、水素原子、又は、ハロゲン、ニトロ、シアノ、スルホニル、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキル基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルコキシ基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキルアミノ基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキルチオ基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基などのアリーロキシ基、置換基を有してもよいベンジル基などのアリールアルキル基、好ましくは1から約20の炭素原子を有する置換基を有してもよいアルカノイル基、好ましくはアセチル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基などの炭素環式アリール基、又は3～8員の環中に1～3個のヘテロ原子を有する1個～3個の環からなる置換基を有してもよいヘテロ芳香族基若しくはヘテロ脂環式基などのような非水素原子の置換基を示す。但し、少なくとも1個のX及びYは、水素原子以外の基（すなわち、非水素原子の置換基）であり、かつ置換基Rとは異なる基である。

Mはカウンターアニオンを示し、

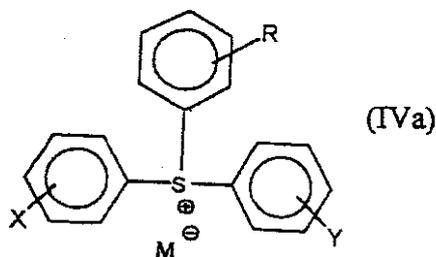
n、o及びpは各々独立に1～5の整数を示す。好ましくは1～4、より好ましくは1、2または3である。

【0034】

式(VI)で表される好ましい化合物としては、各々のフェニル環に1または2以上の非水素原子の置換基を有するものが挙げられ、より好ましい化合物としては次式(VIa)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化8】



【0036】

式中、R及びMは前記の式VIで定義したものと同一であり、X及びYは前記の式VIで定義した非水素原子の置換基と同じか異なるものであり、そしてX及びYは各々置換基Rとは異なるものである。置換基R、X及びYのフェニル環における置換は、オルト又はメタ位であってもよいが、一般にはパラ位が好ましい。

【0037】

式(VIa)で表される特に好ましいPAG類としては、ビス-(メチルフェニル)-(C₁₋₂₀アルコキシフェニル)スルホニウム塩、特にビス-(メチルフェニル)-(C₁₋₁₂アルコキシフェニル)スルホニウム塩などのビス-(C₁₋₂₀アルキルフェニル)-(C₁₋₂₀アルコキシフェニル)スルホニウム塩が挙げられる。さらに、フェニル基、好ましくは分枝したR基を有するもので各々が置換されたフェニル基を有する式(VIa)で表されるPAG類も好ましいものである。このような好ましいトリス(アルキルフェニル)スルホニウム塩としては、例えば、ビス-(メチルフェニル)-(t-ブチルフェニル)スルホニウム塩、特にビス-(4-メチルフェニル)-(4-t-ブチルフェニル)

エニル)スルホニウム塩などのビス-(C_{1-12} アルキルフェニル)-(分枝 C_{1-12} アルキルフェニル)スルホニウム塩が挙げられる。

【0038】

1又はそれ以上の長鎖の置換基を有するこのようなPAG類(例えば、前記した式(I)~(VI)及び(VIa)で表されるいずれかのPAG類)を使用することにより、PMAなどのような非ハイドロキシリック溶媒における安定性を著しく改善することができることを見出された。そして、フォトレジストの貯蔵寿命(shelf-life)を実質的に増加させることができるようになる。とりわけ、本発明のレジストの感光速度(photospeeds)は、ある貯蔵期間を越えても実質的な変化は見られなかった。これに対して、長鎖の基を有するPAGを含有しないレジストの場合には、ある貯蔵期間を越えると感光速度が変化し、レジストの分解がみられるようになる。このことは、例えば、後述する実施例の結果を参照されたい。

10

【0039】

前記の式で表された化合物のM基としては、種々のものを使用することができる。例えば、アルキルスルホネート、好ましくはメシレートなどのような C_{1-12} のアルキルスルホネートなどのようなスルホネート及び以下に示すようなアニオンを挙げることができる。好ましいM基としては、後述するようなアリールスルホネート及び脂環式スルホネートカウンターアニオン類が挙げられ、これにより非ハイドロキシリック溶媒における溶解度を大きく上げることができる。

【0040】

20

前記の式におけるR、R1、X及びY部分を含むこれまでに述べられてきたPAG類及び樹脂における種々の置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。このような置換基は1又はそれ以上の置換可能な位置において置換することができ、具体的には例えば、F、Cl、Br及びI又はHなどのハロゲン、 C_{1-16} 、好ましくは C_{1-8} のアルキル基、 C_{1-16} 、好ましくは C_{1-8} の1又はそれ以上の酸素原子に結合するアルコキシ基、 C_{2-12} 、好ましくは C_{2-8} のアルケニル基、 C_{2-12} 、好ましくは C_{2-8} のアルキニル基、アミノアルキル基好ましくは1又はそれ以上のアミノ結合を有する C_{1-8} のアミノアルキル基、アルキルアミノ基好ましくは1又はそれ以上のアミノ結合を有する C_{1-8} のアルキルアミノ基、アルキルチオ基好ましくは1又はそれ以上の硫黄結合を有する炭素数1~約8のアルキルチオ基、同様にフェニルチオ基のようなアリールチオ基、フェニル基やナフチル基のようなアリール基、及びハロゲン、前記した炭素数を有するアルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、及びI又はアルキル基などで置換された置換アリール基などが挙げられる。

30

【0041】

前述してきたように、非ハイドロキシリック溶媒と共に用いられる本発明の別の好ましい光活性化化合物(photoactive compounds)としては、アリールスルホネートカウンターアニオン、好ましくはハロ-若しくはハロアルキル置換アリールスルホネートアニオン、又はニトロ、シアノなどの電子吸引基で置換されたアリールスルホネートアニオンを有するトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

さらに別の非ハイドロキシリック溶媒と共に用いられる本発明の別の好ましい光活性化化合物(photoactive compounds)としては、脂環式スルホネートカウンターアニオン、好ましくはアダマンチル基などの多環式の脂環式基を有する脂環式スルホネートカウンターアニオンを有するトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

40

【0042】

さらに詳細には、より好ましくはカウンターアニオンとしては、フルオロ(C_{1-16})ベンゼンスルホネートのようなフルオロアルキルアリールスルホネート、より好ましくは3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートや4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートなどのパーフルオロアルキルアリールスルホネート、同様に、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロヘキサンスルホン酸から誘導されるパーフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)スルホン酸から

50

誘導されるパーフルオロ(4-エチルシクロヘキサン)スルホネート、パーフルオロブタンスルホン酸から誘導されるパーフルオロブタンスルホネートなどのようなパーフルオロアルキルスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートを含むフルオロベンゼンスルホネートなどのようなハロベンゼンスルホネートなどが挙げられる。

一般にフェニル基はアリールスルホネートアニオンの好ましいアリール基であるが、ナフチル基のような他のアリール基も好適なものである。

【0043】

好ましい環式脂肪族スルホネートカウンターアニオンとしては、シクロヘキシルスルホネート、シクロヘプチルスルホネートのような単環式基のものが挙げられるが、樟脳スルホネート、アダマンチルスルホネートなどのような約2、3又は4個の架橋又は他のタイプで結合している多環式基のものがより好ましい。置換された脂環式基の置換基としては、ケト基、ハロゲン、特にフッ素原子、 C_{1-16} アルキル基、 C_{1-16} アルケニル基若しくは C_{1-16} アルキニル基、又はアリールスルホネートアニオンについて前述してきた各種の置換基などが挙げられる。

好ましくは脂肪族スルホネートカウンターアニオンとしては、 C_{1-16} アルキルスルホネート、より好ましくは C_{3-12} アルキルスルホネートなどのアルキルスルホネート化合物が挙げられ、これらのアルキル基は前記の脂環式基において述べてきたような置換基で置換されていてもよい。脂肪族スルホネートカウンターアニオンにおける好ましくは置換基としては、1又はそれ以上のハロゲン、特にフッ素原子であり、パーフルオロアルキルスルホネートは特に好ましい例である。

【0044】

前記の式で表されるPAG類は、公知の方法により製造することができる。そして、本明細書においても記載され、例えば下記の実施例4及び5にも記載されている。公知の合成方法としては、例えば、米国特許第5,731,364号、アクハターらの文献(S. R. Akhtar, et al., Chem. Mater., (1990) 2: 732; S. R. Akhtar, et al., J. Org. Chem., (1990) 55: 4222)、及びミラーらの文献(Miller, et al., J. Org. Chem., (1988) 53: 5571)などを参照されたい。

【0045】

さらに、本発明は、乳酸エチルなどのヒドロキシ基含有溶媒、樹脂バインダー、及び1又はそれ以上のアリールスルホニウム化合物からなるフォトレジスト組成物の貯蔵安定性を改善し増強する方法を提供する。前述してきたアリールスルホニウム化合物はこの目的のためにも好ましいものである。特に、前記の式(I)~(VI)及び(VIa)のいずれかで表されるPAG類が好ましい。

【0046】

前述してきたように、本発明のフォトレジストは、脱ブロック成分(deblocking component)、好ましくはレジストの樹脂バインダー部に存在する成分を含有することもできる。当該脱ブロック成分は、酸感受性のエステル、アセタール、ケタールなどの各種の酸遊離基(acid labile groups)のいずれかとして含有することができる。そしてこれらの基は、好ましくはポリマー骨格に懸垂されているが、ポリマー骨格に組み込まれている酸遊離基も同様に使用することができる。

好ましい脱ブロッキング樹脂バインダーは、欧州特許公報第0813,113号(EP, A1, 813, 331)及び欧州特許出願第97115532号(対応米国特許出願番号08/706,138号)、及びシンタ(Synta)らの米国特許第5,258,257号にすでに開示されている。好ましい脱ブロッキング樹脂及び化学増幅フォトレジストにおけるその使用についても、米国特許第4,968,581号、米国特許第4,883,740号、米国特許第4,810,613号、米国特許第4,491,628号、及び米国特許第5,492,793号に既に開示されている。

【0047】

本発明のレジストに使用される好ましい脱ブロッキング樹脂としては、フェノール及び非

10

20

30

40

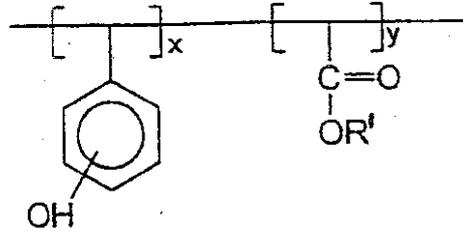
50

フェノールユニットの両者を含有するポリマーが挙げられる。例えば、このようなポリマーの好ましい例としては、ポリマーの非フェノールユニット上のみを実質的に、本質的に又は完全に酸遊離基を有するものが挙げられる。

ポリマーバインダーの好ましい一例としては、次式で表される x 及び y の繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0048】

【化9】



10

【0049】

式中、水酸基は、ポリマーに対してオルト、メタ又はパラ位に各々存在しており、 R' は炭素数 1 ~ 約 18、好ましくは 1 ~ 約 6 又は 8 の置換又は非置換ある基を示す。tert-ブチル基は一般に好ましい R' 基である。 R' 基は、例えば、1 又はそれ以上のハロゲン（特に、F、Cl 又は Br）、 C_{1-18} アルコキシ基、 C_{2-8} アルケニル基などで置換されていてもよい。式中のポリマーのフェノール部分もこのような置換基によって置換されていてもよい。 x 及び y の単位はポリマー中で規則的に繰り返すか、又はポリマー中においてランダムに出現してもよい。このようなコポリマーも容易に調製することができる。例えば、前記下式で表される樹脂の場合には、ビニルフェノール及び t-ブチルアクリレートなどの置換又は非置換のアルキルアクリレートとを公知の反応条件下でフリーラジカルの存在下で縮合することができる。アクリレートの置換エステル部分、即ち $R'-O-C(=O)-$ 基は、樹脂の酸遊離基としての機能を有し、当該樹脂を含有するフォトレジストのコーティング層に光が照射されたときに、分解して光酸 (photoacid) (光の照射によって発生する酸) の発生を誘導する。好ましいコポリマーの分子量 M_w は、約 3,000 ~ 約 50,000、好ましくは約 10,000 ~ 約 30,000 であり、分子量分布 (molecular weight distribution) は約 3 以下、好ましくは約 2 以下である。このようなコポリマーは、フリーラジカル重合又は公知の他の方法により調製することができ、好ましくは分子量 M_w が約 3,000 ~ 約 50,000 で分子量分布が 3 以下、より好ましくは分子量分布が 3 以下のものである。

20

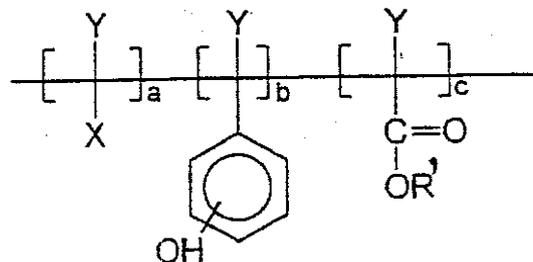
30

【0050】

さらに、別の好ましい脱ブロック樹脂としては、ポリマーのフェノールユニット及び非フェノールユニットの両方に酸遊離基を有するものである。好ましいポリマーバインダーの例として、 a 、 b 及び c の繰り返し単位を有する次式、

【0051】

【化10】



40

【0052】

式中、 R' 基は光酸遊離基であり、好ましい他のポリマーとして前述してきた定義と同じである。 X は、光酸遊離基を含有してもしなくてもよい他の繰り返し単位である。 Y は、

50

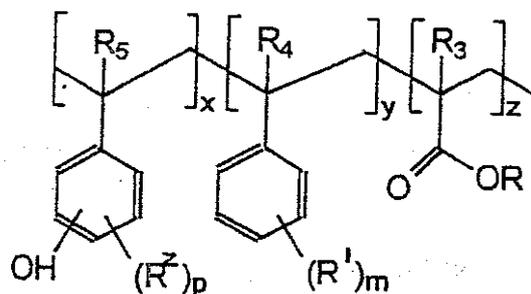
各々独立に水素原子又は C_{1-6} アルキル基、好ましくは水素又はメチル基である。a、b及びcの値は、ポリマーの繰り返し単位数を示す。これらのポリマー単位は、ポリマー中で規則的に繰り返すか、又はポリマー中においてランダムに出現してもよい。好ましいX基としては、フェニル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、イソボルニル基、置換基を有してもよい酸遊離基などの脂肪族基又は芳香族基が挙げられる。このようなポリマーは前記したポリマーと同様の方法により調製することができ、そして、ポリマー部分を調製した後にフェノール性の酸遊離基を導入するための反応を行う。

【0053】

さらに、別の好ましい脱ブロッキング樹脂としては、少なくとも3個の異なる繰り返し単位、(1)酸を遊離する基を含有する単位、(2)ヒドロキシ基と同様に反応に関与しない単位、(3)樹脂バインダーとしてのポリマーを含有するフォトレジストの水性現像性に寄与する芳香族又は他の単位を含むものである。このタイプの特に好ましい脱ブロッキングポリマーとしては、次の式(I)

【0054】

【化11】



I

【0055】

式中、単位(1)のRは、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約10、より好ましくは炭素数1から約6のアルキル基を示す。tert-ブチルのような分枝状のアルキル基は好ましいR基である。また、このポリマーとしてR基の種類が異なるものの混合物とすることもできる、例えば、ポリマーを合成する際に、種々のR基を有するアクリレートモノマーを用いることにより、このような混合物とすることができる。

前記の式(I)中の単位(2)のR¹基は、各々独立して、例えば、ハロゲン(特にF、Cl、及びBr)、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約8のアルキル基、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約8のアルコキシ基、置換又は非置換の好ましくは炭素数2から約8のアルケニル基、置換又は非置換の好ましくは炭素数2から約8のアルキニル基、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約8のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基などの基を示す。

mは、0(この場合は無置換のフェニル基である。)から5の整数、好ましくは1、2又は3である。

ふたつの隣接する炭素原子に結合している2個のR¹基は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、環の員数が4から約8である芳香族又は脂環式の1、2又はそれ以上の環からなる縮合環系を形成してもよい。例えば、2個のR¹基と一緒にあって、図示されているフェニル環と共にナフチル環やアセナフチル環を形成することもできる。また、前記した単位(1)のときと同様に、このポリマーとしてR¹基の種類が異なるものやR¹基が無いもの(即ち、m=0)の混合物とすることもできる、例えば、ポリマーを合成する際に、種々のR¹基を有する置換又は非置換のビニルフェニルモノマーを用いることにより、このような混合物とすることができる。

【0056】

前記式(I)中の単位(3)のR²基は、各々独立して、例えば、ハロゲン(特にF、Cl、及びBr)、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約8のアルキル基、置換又は非置換の好ましくは炭素数1から約8のアルコキシ基、置換又は非置換の好ましくは炭素数2から約8のアルケニル基、メシル基(CH₃SO₂O-)などのような置換又は非置

10

20

30

40

50

換の好ましくは炭素数 1 から約 8 のアルキルスルホニル基、式 RCOO- で示されるような置換又は非置換のアルキルエステル基（式中、R は、好ましくは炭素数 1 から約 10 のアルキル基である。）、置換又は非置換の好ましくは炭素数 2 から約 8 のアルキニル基、置換又は非置換の好ましくは炭素数 1 から約 8 のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基などの基を示す。

p は、0（この場合はフェニル基は唯 1 個の水酸基で置換されている。）から 4 の整数、好ましくは 0、1 又は 2 である。

【0057】

ふたつの隣接する炭素原子に結合している 2 個の R^2 基は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、環の員数が 4 から約 8 である芳香族又は脂環式の 1、2 又はそれ以上の環からなる縮合環系を形成してもよい。例えば、2 個の R^2 基と一緒にあって、図示されているフェノール環と共にナフチル環やアセナフチル環を形成することもできる。また、前記した単位（1）のときと同様に、このポリマーとして R^2 基の種類が異なるものや R^2 基が無いもの（即ち、 $p = 0$ ）の混合物とすることもできる、例えば、ポリマーを合成する際に、種々の R^1 基を有する置換又は非置換のビニルフェノールモノマーを用いることにより、このような混合物とすることができる。上記式（I）に示されるように、単位（3）の水酸基は、ポリマーに対してオルト、メタ又はパラ位に各々存在しており、パラ又はメタ位が一般に好ましい。

10

【0058】

R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立して、水素原子、又は好ましくは炭素数 1 から約 8、より好ましくは炭素数 1 から約 6、さらに好ましくは炭素数 1 から約 3 の置換又は非置換のアルキル基を示す。

20

【0059】

上記の置換基（即ち、上記式（I）の置換基 R 及び置換基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 。）は、ハロゲン（特に F、Cl、及び Br）、 C_{1-8} アルキル基、 C_{1-8} アルコキシ基、 C_{2-8} アルケニル基、 C_{2-8} アルキニル基、フェニル基のようなアリール基、アシル基のような C_{1-6} アルカノイル基などのような適当な置換基の 1 個又はそれ以上の基で、適当な置換位置において置換されていてもよい。好ましい置換体は、1、2 又は 3 個の置換基で置換可能な位置に置換されたものである。

30

【0060】

前記式（I）中の x、y 及び z はそれぞれ、コポリマーの繰り返し単位（3）、（2）及び（1）のモル分率又はモル%を示す。これらのモル分率は広い範囲で変化させることができる。例えば、x は好ましくは約 10 ~ 90%、より好ましくは約 20 ~ 90%、y は好ましくは約 1 ~ 75%、より好ましくは約 2 ~ 60%、z は好ましくは約 1 ~ 75%、より好ましくは約 2 ~ 60% である。

【0061】

前記式（I）で表される好ましいコポリマーは、前記一般式で示される単位（1）、（2）及び（3）に対応する単位のみを有するものであり、この場合にはモル% x、y 及び z の合計が 100 になる。しかしながら、さらに他の繰り返し単位を有するものも好ましいものである。この場合には x、y 及び z の合計は 100 よりも小さくなるが、繰り返し単位（1）、（2）及び（3）がコポリマーの主体をなすほうが好ましい。例えば、x、y 及び z の合計が少なくとも約 50 である（即ち、繰り返し単位（1）、（2）及び（3）からなるポリマーのモル%が少なくとも約 50 である。）、より好ましくは x、y 及び z の合計が少なくとも約 70、さらに好ましくは x、y 及び z の合計が少なくとも約 80 又は 90 である。前記式（I）のコポリマーのフリーラジカルによる合成方法についての開示の詳細は、欧州特許公報第 0813113A1 号（EP, A1, 813, 113）を参照されたい。

40

【0062】

PMA のような非ハイドロキシリック溶媒において、本発明のレジストを調製する際の好ましい樹脂バインダーとしては、アセタールエステル及び/又はケタールエステルからな

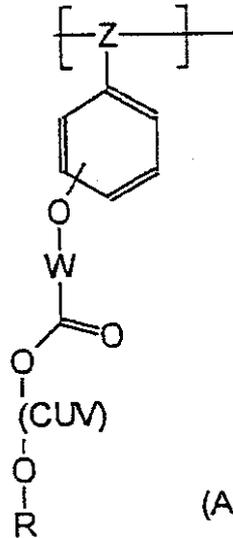
50

る脱ブロッキング基を有するものが挙げられる。このような樹脂は、シップレー社とユー・クマール (U. Kumar) との欧州特許第 0 8 2 9 7 5 5 A 2 号を参照されたい。例えば、好ましい樹脂としては、ヒドロキシスチレン、スチレン、及び 1 - プロポキシ - 1 - エチルメタクリレートなどのような酸遊離成分から製造されるターポリマーが挙げられる。このような樹脂については、欧州特許第 0 8 2 9 7 6 6 A 2 号の実施例及び本明細書の実施例を参照されたい。

加えて、好ましいアセタール又はケタールを含有するポリマーとしては、次式 (A)、(B)、(C) 又は (D)、

【 0 0 6 3 】

【 化 1 2 】

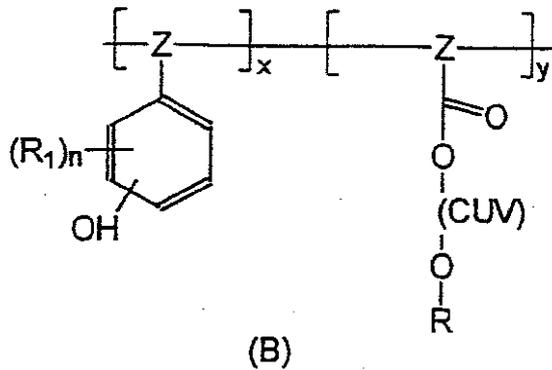


10

20

【 0 0 6 4 】

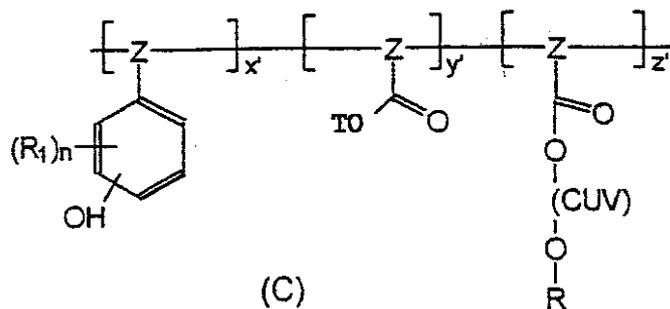
【 化 1 3 】



30

【 0 0 6 5 】

【 化 1 4 】

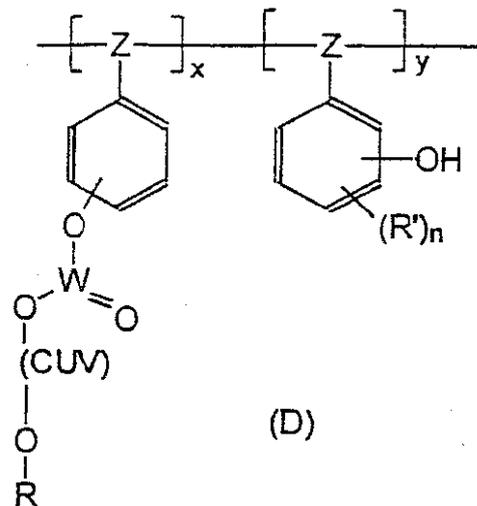


40

【 0 0 6 6 】

【 化 1 5 】

50



10

【0067】

前記式(A)中のWはリンカーであり、例えば、1個の化学結合；1から約12個の炭素原子を有するのが好ましい置換もしくは非置換のアルキレン基；3から約12個の炭素原子を有するのが好ましい置換もしくは非置換のアルケニレン基；3から約12個の炭素原子を有するのが好ましい置換もしくは非置換のアルキニレン基などが挙げられる。

前記式(A)、(B)、(C)及び(D)中のZは、各々独立して、ポリマー単位間の橋架け基(bridge group)であって、例えば、1ないし約6個の炭素原子、更に典型的には1ないし約3個の炭素を有し、必要に応じてC₁₋₂アルキル基によって置換されていてもよい置換もしくは非置換のアルキレン結合などである。

20

【0068】

そして、前記式(A)、(B)、(C)及び(D)中のU、Vの各々は、各々独立して、水素；ハロゲン；好ましくは1から約20個の炭素原子、より好ましくは1から約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基；好ましくは2から約20個の炭素原子、より好ましくは2から約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル基；好ましくは2から約20個の炭素原子、より好ましくは2から約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキニル基；好ましくは1から約12個の炭素原子、より好ましくは1から約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカノイル基；好ましくは6から約24個の炭素原子を有する、例えばフェニル基のような置換もしくは非置換の炭素環式アリール基；好ましくは7から約24個の炭素を有する、例えばベンジル基のような置換もしくは非置換のアラルキル基；又は、1ないし3個の環でかつ1ないし約3個のヘテロ原子を有する置換もしくは非置換の複素環式基若しくは芳香複素環式基等でもよい。好ましくはU及びVの少なくとも一つは水素以外の基である。

30

【0069】

Rは、好ましくは1から約20個の炭素原子、より好ましくは1から約15個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基；好ましくは2から約20個の炭素原子、より好ましくは2から約15個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル基若しくはアルキニル基；好ましくは1から約20個の炭素原子、より好ましくは1から約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルカノイル基；好ましくは6から約24個の炭素原子を有する、例えばフェニル基のような置換もしくは非置換の炭素環式アリール基；好ましくは7から約24個の炭素原子を有する、例えばベンジル基のような置換もしくは非置換のアラルキル基；又は、1ないし3個の環を有しかつ1ないし約3個のヘテロ原子を有する置換もしくは非置換の複素環式基又は芳香族複素環式基等である。

40

【0070】

また、R、並びに、U及びVの少なくとも一つの基が一緒になって、隣接する酸素原子と一緒に、好ましくは1個、2個又はそれ以上の環を有する脂環式構造であり、各環は4ないし約10員環を有する環構造体を形成してもよく、そしてその際にU又はV、及

50

びR基は置換もしくは非置換のアルキレン基又はヘテロアルキレン基（例えば、N、O又はSの結合を持つアルキレン）であってもよい。例えば、R、並びに、U及びVの少なくとも一つが隣接する酸素（即ち、C U V基とR基の間にある酸素）と一緒にあって、例えば、テトラヒドロピラニル基又はテトラヒドロフラニル基、即ち、式 - C (= O) - O - (2 - テトラヒドロピラニル) 又は - C (= O) - O - (2 - テトラヒドロフラニル) で示される基が、ポリマー骨格に懸吊するアセタールエステル/ケタールエステル基を形成してもよい。

【 0 0 7 1 】

前記式 (B)、(C) 及び (D) 中の R¹ 基は、各々独立して、ハロゲン、好ましくは 1 ないし約 1 2 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、好ましくは 1 ないし約 1 2 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、好ましくは 2 ないし約 1 2 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル基、好ましくは 2 ないし約 1 2 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキニル基、好ましくは 1 ないし約 1 2 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、等であり、或いは隣接の炭素原子上の 2 個の R¹ 基と一緒にあって (R¹ 基が結合している環の炭素と)、環当たり 4 から約 8 員環を有する 1 個、2 個又はそれ以上の縮合芳香環又は結合脂環式環を形成してもよい (例えば、隣接するフェニル基と一緒にあって、置換もしくは非置換のナフチル環又はアセナフチル環を形成する)。n は、0 (各フェニル環が水素のみで置換されている場合) から 4 までの整数であって、好ましくは 0、1 又は 2 である。

【 0 0 7 2 】

前記式 (C) 中の T は、高炭素含量部分であり、例えば、約 4 ないし 2 0 個の炭素を有する置換もしくは非置換のアルキル基でもよく、また、アダマンチル、ノルボルニル、イソボルニル等のような環状基であってもよく；又は、フェニル、ナフチル、アセナフチル、アントラセニル、フェナントラセニル等のような置換もしくは非置換のアリール基、特に炭素環式アリール基；又は、ベンジル、ベンズヒドリル等のような置換もしくは非置換のアラルキル基；又は、1 ないし 3 個の環でかつ 1 ないし約 3 個のヘテロ原子を有する置換もしくは非置換の複素環又は芳香複素環が好ましい。

x 及び y は、前記式 (B) 及び (D) のポリマーにおける繰り返し単位のモルパーセントである。好ましくは x 及び y の各々は約 5 から 9 0 モルパーセント、より好ましくは x は約 5 0 ないし 9 5 モルパーセントの範囲である。

そして、x'、y' 及び z' は、前記式 (C) のポリマーにおける繰り返し単位のモルパーセントであり、好ましくは、x' は約 6 0 から 8 0 パーセントであり、そして y' 及び z' は各々、約 1 0 から 3 0 パーセントである。

【 0 0 7 3 】

本発明のレジストにおいて必要に応じて加えられるもう 1 つの好ましい添加物としては、塩基が挙げられる。特にテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (T B A H) が好ましく、このものはレジストのレリーフ画像の現像時の解像度を高めることができる。T B A H の酢酸塩が多くの場合好ましく、特に P M A を用いたレジストの場合に好ましい。添加される塩基の量は、比較的少量、例えば感光性成分 (P A G) に対して約 1 ないし 1 0 重量パーセント、好ましくは約 1 ないし 5 重量パーセントで使用するのが適当である。他の好ましい塩基としては、ピペリジニウム - p - トルエンスルホン酸塩やジシクロヘキシルアンモニウム - p - トルエンスルホン酸塩などのアンモニウム - スルホン酸塩類、トリプロピルアミンやドデシルアミンなどのアルキルアミン類、ジフェニルアミンやトリフェニルアミンやアミノフェノールや 2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンなどのアリールアミン類などが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

本発明のフォトレジストは、必要に応じて他の物質も含んでもよい。例えば、必要に応じて入れる他の添加剤としては、線条防止剤 (a n t i - s t r i a t i o n a g e n t s)、可塑剤、増速度剤 (s p e e d e n h a n c e r s) 等が挙げられる。このよう

10

20

30

40

50

な必要に応じて入れられる添加剤は、比較的高濃度で用いられる増量剤 (fillers) や染料を除き、比較的低濃度で用いられるのが普通である。例えば、レジストの全乾燥重量の約5から30重量パーセント程度である。

【0075】

本発明の組成物は、当業者には容易に調製することができる。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、前述してきたような適当な溶媒にフォトレジスト成分を溶解することにより調製することができる。

前述してきた本発明の特徴点によれば、レジストを調製する際の溶媒として、非ハイドロキシリック溶媒が使用される。非ハイドロキシリック溶媒としては、例えば、PMA、EEP (ethyl ethoxy propionate)、又は2-メトキシエチルエーテル (ジグリム) などの他のグリコールエーテル類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。一般にPMAが好ましい。前述してきたように、本発明は乳酸エチルや乳酸メチルなどの水酸基を含有する溶媒を用いたポジ型化学増幅フォトレジスト組成物の貯蔵安定性を増加させる方法を提供するものでもある。この場合の水酸基を含有する溶媒としては、前記のもの他にエチレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0076】

本発明のフォトレジスト組成物の固形分は、一般にこの組成物の全重量の約5と35重量パーセントの間である。樹脂バインダー及びPAG成分は、膜状の塗布層を形成し、高品質の潜像とレリーフ画像を形成するのに十分な量で含まれていなければならない。レジスト成分の好ましい量の例については後記の実施例を参照されたい。

【0077】

本発明のレジストは、公知の一般的な方法に従って使用することができる。本発明の液状塗布組成物は、例えばスピニング、浸漬、ローラコーティング又は従来からの塗布技術によって基板に塗布される。スピニングの場合、塗布液の固形分を調節すると、使用する特定のスピニング装置、塗布液の粘度、スピナーの速度及びスピニングに要する時間によって所望の膜厚にすることができる。

【0078】

本発明のレジスト組成物は、フォトレジストを使う塗装作業が含まれるプロセスにおいて従来から使用されている基板に塗布されるのに適している。例えば、この組成物は、マイクロプロセッサ及び他の集積回路部品を製造するためのシリコン又は二酸化シリコンウェハーに塗布できる。アルミニウム-酸化アルミニウム、ヒ素化ガリウム、セラミック、石英又は銅基板も使用できる。液晶ディスプレイ、及び例えばガラス基板、インジウム酸化錫被覆型基板等の他のフラットパネルディスプレイ用基板にも使用するのに適している。

【0079】

フォトレジストを表面に塗布した後、好ましくはフォトレジストの塗膜が粘着しなくなるまで塗膜を加熱によって乾燥して溶媒を取り除く。それが終わると、従来の方法でマスクを通してその塗膜に画像形成を行う。露光は、フォトレジスト系の感光性成分を効果的に活性化して、パターン化された画像をレジスト塗布層に形成するほど充分にするのであって、更に詳しくは、露光装置、及びフォトレジスト組成物の成分にもよるが、露光エネルギーは、一般的には約1から300 mJ/cm²の範囲である。

【0080】

本発明のレジスト組成物の塗布層は、遠紫外領域、即ち350 nm以下、更に一般的には約300 nm以下で、一般的には、約150ないし300又は350 nmの領域の露光波長によって光活性化されるのが好ましい。特に好ましい露光波長は約248 nmである。露光に続いて、この組成物の膜状層を約50 から約160 の範囲の温度でベーキングするのが好ましい。これにより、露光された部分と露光されない部分のレジスト層の溶解度の差を大きくすることができる。

【0081】

それが終わると、この膜を現像する。露光されたレジスト膜は、好ましくは無機アルカリ性物質のような塩基性水溶液の現像液を使用して現像する。塩基性物質としては、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、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液のような第四級アンモニウムヒドロキシド溶液；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、トリエチルアミン又はメチルジエチルアミンなどのような種々のアミン類；ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンなどのようなアルコールアミン類；ピロール、ピリジンのような環式アミン類等が挙げられる。一般的には、現像処理は当業者に公知の手順によって行うことができる。

【0082】

基板上的フォトレジスト塗膜を現像した後は、例えば当業者に公知の手順に従って、レジストが消失された基板領域を化学的にエッチングするか、或いはメッキすることによって、現像された基板はレジストが消失された基板領域をより選択的に加工することができる。例えば、マイクロエレクトロニクス用基板の製造の場合には、プラズマガスエッチング（例えば、酸素プラズマエッチング）やフッ化水素酸エッチング溶液などを用いて処理するのが好ましい。

このような加工の後、レジストは公知の剥離手段により加工済みの基板から取り除かれる。

【0083】

本明細書において記載された文献の内容は、これを引用することにより本明細書に組み入れられている。次の実施例は本発明をより具体的に説明するものであり、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0084】

一般的な説明：

下記の実施例において、全固形物（total solid）という用語は溶媒以外のレジスト生成物のすべての成分を表す。レジスト試料は、調整後直ちに0.2 μmのフィルターにかけられた。感光速度 E_0 は、現像上にてイメージングされたレジスト層を除去するのに必要な露光量（ mj/cm^2 ）として計算された。下記の実施例1及び1aのそれぞれのレジスト生成物において、樹脂バインダーは、（1）ポリ（4-ヒドロキシスチレン-コ-4-*t*-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン）と（2）フェノール及び/又はシクロヘキサノールの-OH基の部位を保護しているエトキシエチルに修飾され、部分的に水素化されたポリ（4-ヒドロキシスチレン）との同量の混合物である。下記の実施例2及び2aのそれぞれのレジスト生成物において、樹脂バインダーは、（1）ポリ（4-ヒドロキシスチレン-コ-4-*t*-ブチルアクリレート）と（2）フェノール及び/又はシクロヘキサノールの-OH基の部位を保護しているエトキシエチルに修飾され、部分的に水素化されたポリ（4-ヒドロキシスチレン）との同量の混合物である。下記の実施例3及び3aのそれぞれのレジスト生成物において、樹脂バインダーは、（1）ポリ（4-ヒドロキシスチレン-コ-4-*t*-ブチルアクリレート）と（2）フェノール及び/又はシクロヘキサノールの-OH基の部位を保護しているエトキシエチルに修飾され、部分的に水素化されたポリ（4-ヒドロキシスチレン）との同量の混合物である。実施例1、1a、2及び2aにおいて、各レジストは添加剤の水酸化テトラブチルアンモニウムを含有しており、その添加剤は樹脂バインダー中に0.25重量%で存在し、そして、実施例3及び3aにおいて、添加剤は樹脂バインダー中に0.22重量%で存在している。実施例1、1a、2及び2aにおいて、さらに各レジストは市販により入手できる表面均展剤（surface leveling agent）（3M社製、FC430）を添加剤として含有しており、その添加剤は樹脂バインダー中に0.13重量%で存在し、そして、実施例3及び3aにおいて、添加剤は樹脂バインダー中に0.50重量%で存在している。実施例3では、トリアリルスルホニウムPAGとはトリアリルスルホニウム化合物の混合物であり、米国特許第5,731,364号の実施例1aの手順により得られるものである。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0085】

実施例 1

既に記述した指定量の添加物とつぎの成分を混合してフォトレジスト配合物を調製した。

成分	量	
1. 樹脂バインダー	18.41g	
2. PAG		
ジ- (4-トリル) -4-オクチル オキシフェニルスルホニウムカンファ スルホネート	樹脂バインダーの3.23重量%	10
3. 溶媒		
PMA	固形物19重量%で溶液が得られる ように添加	

レジスト配合物の試料を温度40、20および40で褐色ガラス瓶に、調整後0日（
対照）、7日および14日間貯蔵した。

それぞれのレジスト配合物をシリコンウェーハ基板に厚み6990オングストロームでス
ピン塗布し、真空ホットプレート上90で90秒軟焼成した。次に、乾燥レジスト層
をCymerKrFレーザ（GCA XLS 7800DUVステッパー0.53NA、
0.74シグマ）で露光し、110で90秒露光後焼成し、0.26N水酸化テトラメ
チルアンモニウム液で45秒SSP（単回噴霧パッドル現像）現像した。

レジストの配合試料（すなわち、上記の指定温度で調整した0、7、14日間貯蔵した試
料）につき、温度を変えた0、7、14日貯蔵試料の間に感光速度の差は観察されなかつ
た。これはこのフォトレジスト配合物の貯蔵安定性が良好であることを示す。

【0086】

実施例 1 a（ヨードニウム型PAGを用いた比較例）

上述した指定量の添加物と次の成分を混合して比較フォトレジスト配合物を調製した。

成分	量	
1. 樹脂バインダー	18.43グラム	
2. PAG		
ジ- (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート	樹脂バインダーの3.10重量% (実施例1のPAGと同じモル量)	40
3. 溶媒		
PMA	全固形物19重量%で溶液が得られ るように添加	

実施例 1 a のレジスト試料を実施例 1 の方法と同じ方法で処理、加工した。実施例 1 a の
レジスト試料の間に、貯蔵時間による著しい感光速度の差が観察された。

具体的には、20で貯蔵したレジスト試料につき、E0値（mj/cm²）は次の通り
。

調製直後試験した試料 : E₀ = 4.6、

調整後7日で試験した試料 : $E_0 = 4.0$ 、
 調整後14日で試験した試料 : $E_0 = 3.5$
 40 で貯蔵したレジスト試料につき、 E_0 値 (mJ/cm^2) は次の通り。
 調製直後試験した試料 : $E_0 = 4.6$ 、
 調整後7日で試験した試料 : $E_0 = 2.2$ 、
 調整後14日で試験した試料 : $E_0 = 1.7$

【0087】

実施例2

既に記述した指定量の添加物とつぎの成分を混合してフォトレジスト配合物を調製した。

成分	量	
1. 樹脂バインダー	18.59グラム	10
2. PAG		
トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート	樹脂バインダーの2.21重量%	
3. 溶媒		
PMA	固形物19重量%で溶液が得られるように添加	20

レジスト配合物実施例2の試料を実施例1に記述した方法と同じ方法で処理、加工した。レジストの配合試料(すなわち、上記の指定温度で調整した0、7、14日間貯蔵した試料)につき、温度を変えた0、7、14日間貯蔵試料の間に本質的な感光速度の差は観察されなかった。これはこのフォトレジスト配合物の貯蔵安定性が良好であることを示す。

【0088】

実施例2a (ヨードニウム型PAGを用いた比較例)

上述した指定量の添加物と次の成分を混合して比較フォトレジスト配合物を調製した。

成分	量	
1. 樹脂バインダー	18.41グラム	30
2. PAG		
ジー(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート	樹脂バインダーの3.18重量%(実施例2のPAGと同じモル量)	
3. 溶媒		
PMA	全固形物19重量%で溶液が得られるように添加	40

実施例2aのレジスト試料を実施例1の方法と同じ方法で処理、加工した。実施例2aのレジスト試料の間で貯蔵時間による著しい感光速度の差が観察された。

具体的には、20 で貯蔵したレジスト試料につき、 E_0 値 (mJ/cm^2) は次の通り。

調製直後試験した試料 : $E_0 = 3.5$ 、
 調整後7日で試験した試料 : $E_0 = 3.1$ 、
 調整後14日で試験した試料 : $E_0 = 2.9$

40 で貯蔵したレジスト試料につき、 E_0 値 (mJ/cm^2) は次の通り。

調製直後試験した試料 : $E_0 = 3.5$ 、

調整後7日で試験した試料 : $E_0 = 2.0$ 、

調整後14日で試験した試料 : $E_0 = 1.5$

【0089】

実施例3

既に記述した指定量の添加物とつぎの成分を混合してフォトレジスト配合物を調製した。

成分	量	
1. 樹脂バインダー	16.22グラム	10
2. PAG トリアリルスルホニウムカンファー スルホネート	樹脂バインダーの3.58重量%	
3. 溶媒 乳酸エチル	固形物16.8重量%で溶液が得られるように添加	

レジスト配合物の試料を温度 -10 および 40 で、褐色瓶に調整後10日保存した。それぞれのレジスト配合物をシリコンウエーハ基板に層の厚み7250オングストロームでスピン塗布し、135 で60秒真空ホットプレート上で軟焼成した。次ぎに乾燥レジスト層をCymerKrFレーザ(GCA XLS 7800 DUVステッパー0.53NA、0.74シグマ)で露光し、140 で90秒間露光後焼成し、0.26N水酸化テトラメチルアンモニウム液で45秒SSP(単回噴霧パッドル現像)現像した。試料の感光速度に貯蔵時の本質的な感光速度の差は観察されなかった。これはこのフォトレジスト配合物の貯蔵安定性が良好であることを示す。

【0090】

実施例3a(ヨードニウム型PAGを用いた比較例)

上述した指定量の添加物と次の成分を混合して比較フォトレジスト配合物を調製した。30

成分	量	
1. 樹脂バインダー	16.15グラム	
2. PAG ジー(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート	4.0重量% (実施例1のPAGと同じモル量)	
3. 溶媒 乳酸エチル	全固形物19重量%で溶液が得られるように添加	40

実施例3aのレジスト配合物試料を4 および 50 で、褐色ガラス瓶にレジスト調整後7日および14日間貯蔵した。これらの実施例3aレジスト試料を実施例3の方法と同じ方法で加工した。

レジスト試料間で貯蔵時間および温度による著しい感光速度の差が観察された。具体的には、

調整後14日4 で貯蔵したレジスト試料 : E_0 値 = 3.43、50

調製後後7日50 で貯蔵した試料 : E_0 値 = 2.22、
調整後14日50 で貯蔵試験した試料 : E_0 値 = 1.81、
であった。貯蔵時間および温度による感光速度の変化はレジスト配合物の貯蔵安定性を示している。

【0091】

PAGの合成を実施例4及び5に示す。

実施例4

ジ-(4-トリル)-4-オクチルオキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートの合成

温度計、窒素排出口および機械式攪拌機を装着した三口フラスコに五酸化燐(8.64 g)、続いてメタンスルホン酸(85.20 g)を装填する。得られた混合物を室温で30分攪拌してから50 で2~3時間加熱して均一な懸濁が得られた。混合物を氷-水浴で10 以下に冷却し、n-オクチルフェニルエーテル(21.66 g、0.106モル)を加える。次に、p-トリルスルホオキシド(20.03 g、0.10モル)をよく攪拌しながら加え、この間反応温度を10 以下に保持する。1時間攪拌した後、冷浴を取り除き、室温で16時間攪拌して反応させる。その後、反応混合物を氷-水混合物(500 mL)中に激しく攪拌しながら滴下する。水溶性混合物をトルエン/ヘキサン(3×100 mL、1:)で洗浄しジクロロメタン(3×200 mL)で抽出する。有機層を一緒にしてアンモニウム10-カンファースルホネート(10-カンファースルホン酸(29.04 g、0.125モル)を水酸化アンモニア水溶液(14.53 M、8.6 mL、0.125モルで中和して調製する)で処理する。2相溶液を室温で16時間攪拌する。層を分離し水溶液相をジクロロメタン(3×200 mL)で抽出する。有機層を一緒にして水(3×200 mL)で洗浄し、真空濃縮して褐色油を得た。この油を放置して固化させ、淡く着色した固形物単位65 gが得られた。固形物をエーテル-酢酸エチル中で18時間研和して吸引濾過で収集し真空中で乾燥して標題の化合物、ジ-(4-トリル)-4-オクチルオキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートが白色固形物として得られた。

【0092】

実施例5

4-t-ブチル-ジ-(4-トリル)スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成

第1部: 4-t-ブチル-ジ-(4-トリ)スルホニウム臭化物の合成

温度計、窒素排出口および機械式攪拌機を装着した三口フラスコにp-トリルスルホオキシド(11.52 g、50.0ミリモル)を装填する。ジクロロメタン(100 mL)を加え、得られた溶液を-78 に冷却する。臭化トリメチルシリル(9.19 g、60.0ミリモル)を加え、得られた溶液を-78 で15分攪拌してから0 に戻す。混合物を0 で45分攪拌し、-78 に再冷却し4-t-ブチルフェニルマグネシウム臭化物(2Mのジエチルエーテル溶液50 mL、0.10モル)を滴下する。1時間、78 で攪拌の後、混合物を0 に加温し、この温度で1.5時間攪拌する。3%臭化水素酸水溶液で反応を止めジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン抽出物を一緒にして真空乾燥し、残留油をジエチルエーテル中で研和して固形物が得られた。この固形物を吸引濾過で単離し、真空乾燥して4-t-ブチル-ジ-(4-トリ)スルホニウム臭化物を白色粉体として得た。

【0093】

第2部: 4-t-ブチル-ジ-(4-トリ)スルホニウム臭化物のメタノリシスによる4-t-ブチル-ジ-(4-トリル)スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成

ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(2.40 g、9.7ミリモル)の水溶液に水酸化アンモニウム(14.53 M、0.67 mL、9.7ミリモル)を添加して中和する。この溶液に4-t-ブチル-ジ-(4-トリ)スルホニウム臭化物(3.52 g、8.5ミリ

10

20

30

40

50

モル、第1部で合成したものを直接使用した)のジクロロメタン(75 mL)溶液を加える。得られた2相混合物を室温で一晩攪拌する。相を分離し、水溶液相をジクロロメタン(2×50 mL)を加えて抽出する。有機層を一緒にして水で洗浄し、真空乾燥する。残渣をt-ブチルメチルエーテル中で18時間研和して吸引濾過で固形物を収集し、真空乾燥して4-t-ブチル-ジ-(4-トリル)スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの白色固形物が得られた。

【0094】

上記の本発明の記載はその単なる説明であって、請求項に記載された本発明の精神または範囲から逸脱することなく変形および修飾が為され得るものと理解すべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェームズ・マイケル・モリ
アメリカ合衆国02118マサチューセッツ州ボストン ユニオン・パーク・ストリート 14
エイ・ビー・ティ 4
- (72)発明者 ジョージ・ダブリュー・オルスラ
アメリカ合衆国01451マサチューセッツ州ハーバード メッタコメット・パース 29
- (72)発明者 ガンギユ・シュウ
アメリカ合衆国01532マサチューセッツ州ノースポロ スクール・ストリート 54 パーラ
メント・コート・コンドミニウムス ビー14
- (72)発明者 山本 よしひろ
新潟県新潟市真砂一丁目12番21号

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平10-010715(JP,A)
特開平09-222732(JP,A)
特開平10-039500(JP,A)
特開平10-048814(JP,A)
特開平10-087724(JP,A)
特開平11-167200(JP,A)
特開2000-029215(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42