

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3638086号  
(P3638086)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

G O 3 F 7/004  
G O 3 F 7/039  
G O 3 F 7/09  
H O 1 L 21/027

G O 3 F 7/004 5 O 1  
G O 3 F 7/039 6 O 1  
G O 3 F 7/09 5 O 1  
H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-235453	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成10年8月21日(1998.8.21)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-66401(P2000-66401A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成12年3月3日(2000.3.3)	(74) 代理人	100071825
審査請求日	平成14年8月6日(2002.8.6)		弁理士 阿形 明
		(74) 代理人	100095153
			弁理士 水口 崇敏
		(72) 発明者	湯川 博人
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	大森 克実
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸の作用によりアルカリ性水溶液への溶解度が增大する酸解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位を含む共重合体、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生成分及び(C) アミンクエンチャーの組合せを含有する放射線感応性ポジ型レジストに対し、リンのオキソ酸又はそのエステル類を添加したことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】

リンのオキソ酸又はそのエステル類の添加量が、樹脂成分の重量に基づき0.01~5重量%である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

リンのオキソ酸又はそのエステル類がリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、フェニルホスホン酸及びこれらのエステル類の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

酸発生成分がフルオロアルキルスルホネートをアニオンとするオニウム塩である請求項1、2又は3記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】

酸解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位を含む共重合体が、ヒドロキシスチレン単位50~85モル%、スチレン単位10~30モル%及び第

三級アルキルアクリレート又は第三級アルキルメタクリレート単位 2 ~ 20 モル% からなる共重合体である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

薄膜を設けた基板上に、ポジ型レジスト組成物の塗膜を設け、マスクパターンを介して該塗膜を露光したのち加熱し、次いで現像処理するレジストパターン形成方法において、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を用いることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 7】

薄膜が、窒素を含有する薄膜又はリンとホウ素の少なくとも一方を含有する薄膜である請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 8】

薄膜が、窒素を含有する薄膜である場合、これが一窒化ケイ素 (SiN)、四窒化三ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、酸窒化ケイ素 (SiON) 及び窒化チタン (TiN) の中から選ばれた窒化物の薄膜である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

薄膜が、リンとホウ素の少なくとも一方を含有する薄膜である場合、これがリンケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス及びホウ素 - リンケイ酸ガラスの中から選ばれたガラスの薄膜である請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、0.2 μm 以下の微細なレジストパターンを用いるリソグラフィプロセスに好適な、感度及び解像性が優れ、各種薄膜が設けられた基板に対して、断面に裾引きがなく、かつテーパ形状とならない、垂直なレジストパターンを形成しうる化学増幅型のポジ型レジスト組成物、及びこの組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、化学増幅型レジスト、例えば化学増幅型ポジ型レジストを用いた 0.25 μm 付近の解像性を必要とするリソグラフィプロセスの実用化が図られる一方、半導体素子の微細化への要求は益々高まり、0.20 μm 以下の微細化を必要とする半導体素子の開発も進められている。

30

【0003】

化学増幅型レジストは、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少ないという利点を有している。

この化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の 2 つのタイプがあり、これらは、一般に、酸発生剤と、発生する酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分としている。

【0004】

40

前記ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常 tert - ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレンやその共重合体などが用いられている。

【0005】

ところで、半導体素子は、一般に、基板として、シリコンウエーハ上に、種々の機能をもつ多数の種類薄膜を設けたものが用いられている。例えば、リンケイ酸ガラス (PSG: phosphosilicate glass) のようなリン含有薄膜、ホウケイ酸ガラス (BSG: borosilicate glass) のようなホウ素含有薄膜、ホウ素 - リンケイ酸ガラス (BPSG: boro-phosphosilicate glass) のようなリンとホウ素含有薄膜及び SiON、SiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などの窒化ケイ

50

素系薄膜が、層間絶縁膜や配線保護膜として設けられ、また、多結晶シリコン(Poly-Si)のような半導体薄膜が、ゲート電極や抵抗として設けられる。さらに、アルミニウム、アルミニウム-ケイ素-銅合金、窒化チタン、タングステン、チタン-タングステン合金などの金属系薄膜が電極や配線として設けられる。

#### 【0006】

半導体素子の製造に際しては、このような多種多様の薄膜が設けられた基板上に、リソグラフィプロセスにより、レジストパターンが形成されるが、例えば前記の窒化ケイ素系薄膜やTiN薄膜などの窒素含有薄膜が設けられた基板上に化学増幅型のポジ型レジストを用いてレジストパターンを形成した場合、レジストパターンの断面には薄膜界面部分にわずかな裾引きが発生する。また、PSG膜、BSG膜、BPSG膜が設けられた基板上にレジストパターンを形成すると、通常断面が若干テーパ形状となるのを免れない。

10

そして、このような裾引きが発生したり、テーパ形状になると、0.20μm以下の微細なレジストパターンを必要とするリソグラフィプロセスにおいては、後続工程で重要な支障をきたすおそれがあり、その改善が強く望まれていた。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、0.2μm以下の微細なレジストパターンを用いるリソグラフィプロセスに好適な、感度及び解像性が優れ、各種薄膜が設けられた基板に対して、断面に裾引きがなく、かつテーパ形状とならない、垂直なレジストパターンを形成しうる化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

20

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、優れた性能を有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、各種の薄膜が設けられた基板上に、化学増幅のポジ型レジストを用いてレジストパターンを形成した場合に生じる裾引きやテーパ形状は、該薄膜中の窒素、リン、ホウ素などの原子が有する非共有電子対と酸発生剤から生じた酸が結びつき、酸が失活することに原因があることに着目し、化学増幅型のポジ型レジストに対し、リンのオキソ酸やそのエステル類を添加することにより、上記の酸が失活するのが防止され、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

#### 【0009】

すなわち、本発明は、(A)酸の作用によりアルカリ性水溶液への溶解度が增大する酸解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位を含む共重合体、(B)放射線の照射により酸を発生する酸発生成分及び(C)アミンクエンチャーの組合せを含有する放射線感応性ポジ型レジストに対し、リンのオキソ酸又はそのエステル類を添加したことを特徴とするポジ型レジスト組成物、及び薄膜を設けた基板上に、ポジ型レジスト組成物の塗膜を設け、マスクパターンを介して該塗膜を露光したのち加熱し、次いで現像処理するレジストパターン形成方法において、上記のポジ型レジスト組成物を用いることを特徴とするレジストパターン形成方法を提供するものである。

#### 【0010】

40

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポジ型レジスト組成物において用いられる(A)酸の作用によりアルカリ性水溶液への溶解度が增大する樹脂成分としては、従来の化学増幅型のポジ型レジストにおいて使用される公知の樹脂、すなわちアルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基やカルボキシル基の水酸基が、酸解離性の溶解抑制基で保護された樹脂の中から適宜選択して用いることができる。このような樹脂は、酸解離性の溶解抑制基で上記水酸基が保護されることによりアルカリ不溶性となり、そして酸発生剤から生じた酸の作用により、該溶解抑制基が解離して、アルカリ性水溶液への溶解度が增大して、アルカリ可溶性に変化する。

#### 【0011】

ここで、酸解離性の溶解抑制基としては、従来知られているこの種の基の中から任意に

50

選んで用いることができる。このような基としては例えば、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などの第三級アルキルオキシカルボニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基などの第三級アルキル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基などの第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状アセタール残基、アルコキシアルキル基などの鎖状アセタール残基、トリメチルシリル基のようなシリルエーテル基などが挙げられる。

これらの中でも、特に第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基、環状アセタール残基、鎖状アセタール残基が感度、解像性、レジストパターンプロフィルが優れるので好ましい。

#### 【0012】

このような酸解離性の溶解抑制基で保護された樹脂としては、例えば(a)水酸基の10~50モル%、好ましくは15~35モル%がtert-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシステレン、(b)水酸基の10~50モル%、好ましくは15~35モル%がtert-ブトキシカルボニルメチル基で保護されたポリヒドロキシステレン、(c)水酸基の10~50モル%、好ましくは15~35モル%がテトラヒドロピラニル基やテトラヒドロフラニル基などの環状アセタール残基で保護されたポリヒドロキシステレン、(d)水酸基の10~50モル%、好ましくは15~35モル%が1-エトキシエチル基や1-メトキシ-n-プロピル基などの鎖状アセタール残基であるアルコキシアルキル基で保護されたポリヒドロキシステレン、(e)ヒドロキシステレン単位50~85モル%とステレン単位10~30モル%と酸解離性の溶解抑制基、好ましくはtert-ブチル基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位2~20モル%とからなる共重合体などがある。この(e)におけるヒドロキシステレン単位とは、ヒドロキシステレン又はメチルヒドロキシステレン或いはこの両者から誘導される単位を意味する。

#### 【0013】

この樹脂成分は単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。この中で前記(a)と(d)との組合せ、(c)と(d)との組合せ、特に(e)単独がレジストパターン形状及び解像性が優れ、かつエッジラフネス(レジストパターンを真上から観察したときのレジストパターントップエッジ部分のむら)が少なく、好適である。組み合わせる場合には、その使用割合は、(a)又は(c)の樹脂と(d)の樹脂との重量比が、5:95ないし50:50、好ましくは10:90ないし30:70になるように選ぶのがよい。また(e)単独のものとしては、(e)の各単位のモル%を満たすものである限り、各単位のモル%の異なる樹脂の2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0014】

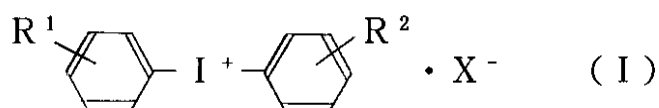
一方、本発明組成物において用いられる(B)放射線の照射により酸を発生する酸発生成分としては、従来化学増幅型レジストに使用されている公知の各種酸発生成分を用いることができるが、オニウム塩及びジアゾメタン化合物が、発生する酸の強度、前記樹脂成分中の溶解抑制基の解離性及び露光光に対する透明性などの点から好ましい。

ジアゾメタン化合物としては、例えばビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンを挙げることができる。

#### 【0015】

オニウム塩としては、特に一般式

#### 【化1】



10

20

30

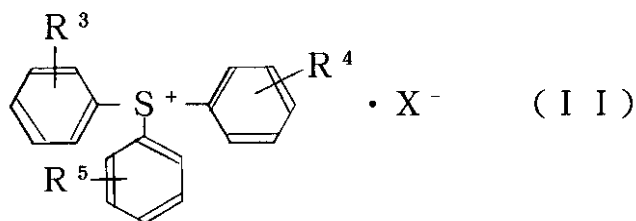
40

50

(式中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、 $X^-$ は炭素数1～10のフルオロアルキルスルホン酸イオンである)

で表わされるジフェニルヨードニウム塩、及び一般式

【化2】



10

(式中の $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、 $X^-$ は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるトリフェニルスルホニウム塩などのフルオロアルキルスルホネートをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0016】

前記一般式(I)及び(II)で表わされるオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられるが、これらの中で、特にビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムやトリフェニルスルホニウムのメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートがレジストパターン形状及び解像性がよいので好ましい。

20

【0017】

本発明のポジ型レジストにおいては、この(B)成分の酸発生成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、前記樹脂成分100重量部当り、通常1～10重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満では像形成ができにくいし、10重量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する原因となる。

30

【0018】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の(A)成分及び(B)成分とともに(C)成分としてアミンクエンチャーを含むことが必要である。

このアミンクエンチャーとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチルアミン、トリエタノールアミンなどの第二級又は第三級アミンが用いられる。

本発明のポジ型レジスト組成物においては、上記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の組合せに対して、リンのオキソ酸又はそのエステル類を加えることが必要である。

40

$SiN$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiON$ などの窒化ケイ素系薄膜や $TiN$ 薄膜などの窒素含有薄膜、PSG膜などのリン含有薄膜、BSG膜などのホウ素含有薄膜、BPSG膜などのリン及びホウ素含有薄膜などの薄膜が設けられた基板上に、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成した場合、断面に裾引きが生じたり、断面がテーパー形状になりやすい。これは、上記薄膜中の窒素、リン、ホウ素などの原子が有する非共有電子対と酸発生剤から生じた酸が結びつき、酸が失活することに原因があると考えられる。したがって、リンのオキソ酸やそのエステル類を添加することにより、感度及び解像性に悪影響を及ぼすことなく、前記したような酸が失活するのを有効に防止することができる。

【0019】

50

本発明のポジ型レジスト組成物に添加するリンのオキソ酸又はそのエステル類の例としては、リン酸、亜リン酸、リン酸ジ $n$  ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又は亜リン酸あるいはそれらのエステル、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ $n$  ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステル、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルなどが挙げられる。

#### 【0020】

これらのリンのオキソ酸やそのエステル類は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その添加量は、前記樹脂成分の重量に基づき、0.01～5重量%の範囲が好ましい。この量が0.01重量%未満ではレジストパターンの断面の裾引きやテーパー形状の改善効果が十分に発揮されないし、5重量%を超えるとレジストパターンの膜減りが起こる。裾引きやテーパー形状の改善効果及びレジストパターンの膜減りの抑制などの点から、リンのオキソ酸やそのエステル類のより好ましい添加量は0.1～2.0重量%の範囲である。

10

#### 【0021】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じ、基板からの反射を防止するベンゾフェノンなどの反射防止剤を添加することができる。

#### 【0022】

本発明のポジ型レジスト組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

20

30

#### 【0023】

本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

#### 【0024】

次に、本発明のレジストパターン形成方法においては、各種薄膜を設けた基板の上に、前記ポジ型レジスト組成物の塗膜を設け、マスクパターンを介して露光したのち加熱し、次いで現像処理することにより、所望のレジストパターンを形成する。

#### 【0025】

本発明方法においては、基板として、窒素を含有する薄膜又はリンとホウ素の少なくとも一方を含有する薄膜を設けた基板を用いるのが好ましい。ここで、窒素を含有する薄膜としては、一窒化ケイ素(SiN)、四窒化三ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、酸窒化ケイ素(SiON)及び窒化チタン(TiN)の中から選ばれた窒化物の薄膜を挙げることができ、また、リンとホウ素の少なくとも一方を含有する薄膜としては、リンケイ酸ガラス(PSG)、ホウケイ酸ガラス(BSG)及びホウ素-リンケイ酸ガラス(BPSG)の中から選ばれたガラスの薄膜を挙げることができる。

40

#### 【0026】

本発明のレジストパターン形成方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まず前記の薄膜が設けられたシリコンウ

50

エー八のような基板上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して塗膜を形成させ、これに例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光(248nm)を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。これにより、マスクパターンに忠実で、かつ裾引きが発生せず、しかもテーパ形状とならず垂直な形状のレジストパターンが形成する。また、本発明のレジストパターン形成方法は、KrFエキシマレーザー光だけでなく、X線、電子線を光源とした場合でも適用することができる。

【0027】

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度及び解像性が優れ、各種薄膜が設けられた基板に対して、断面に裾引きがなく、かつ断面がテーパ形状とならない、垂直なレジストパターンを形成することができ、0.2μm以下の微細なレジストパターンを用いるリソグラフィプロセスに好適に用いられる。

【0028】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0029】

実施例1

ヒドロキシスチレン単位65モル%とスチレン単位20モル%とtertブチルアクリレート単位15モル%とからなる重量平均分子量10,000の共重合体60重量部、ヒドロキシスチレン単位65モル%とスチレン単位30モル%とtertブチルアクリレート単位5モル%とからなる重量平均分子量10,000の共重合体40重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート5重量部、フェニルホスホン酸0.29重量部及びトリエタノールアミン0.27重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート800重量部に溶解した後、孔径0.2μmのメンブレンフィルターを通してろ過し、ポジ型レジスト溶液を調製した。

【0030】

次に、一窒化ケイ素(SiN)膜が設けられた6インチシリコンウエー八上に上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上130℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.7μmのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置FPA-3000EX3(キャノン社製)により、KrFエキシマレーザー光を選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱処理後、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で65秒間パドル現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

【0031】

このようにして0.18μmのラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は裾引きはなく、基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。また、0.18μmのレジストパターンを得るのに要する最小露光量(感度)は40mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0032】

実施例2

実施例1において、基板をリンケイ酸ガラス(PSG)膜が設けられた6インチシリコンウエー八に代えた以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンニングを行った。

その結果、0.18μmのラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、0.18μmのレジストパターンを得るのに要する最小露光量(感度)は40mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0033】

実施例3

10

20

30

40

50

実施例 1 において、基板をホウケイ酸ガラス ( B S G ) 膜が設けられた 6 インチシリコンウエーハに代えた以外は、実施例 1 と同様なレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 4 】

##### 実施例 4

実施例 1 において、基板をホウ素 - リンケイ酸ガラス ( B P S G ) 膜が設けられた 6 インチシリコンウエーハに代えた以外は、実施例 1 と同様なレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 5 】

##### 実施例 5

実施例 1 において、フェニルホスホン酸をリン酸に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、実施例 1 に用いた基板に対し、以下実施例 1 と同様にしてレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 実施例 6

実施例 5 において、基板をリンケイ酸ガラス ( P S G ) 膜が設けられた 6 インチシリコンウエーハに代えた以外は、実施例 5 と同様なレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 7 】

##### 実施例 7

実施例 5 において、基板をホウケイ酸ガラス ( B S G ) 膜が設けられた 6 インチシリコンウエーハに代えた以外は、実施例 5 と同様なレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 実施例 8

実施例 5 において、基板をホウ素 - リンケイ酸ガラス ( B P S G ) 膜が設けられた 6 インチシリコンウエーハに代えた以外は実施例 5 と同様なレジストパターンニングを行った。

その結果、 $0.18 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターンの断面形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。

また、 $0.18 \mu\text{m}$  のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 ( 感度 ) は  $40 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【 0 0 3 9 】

##### 比較例 1

10

20

30

40

50



実施例 1 において、フェニルホスホン酸を除いたポジ型レジスト溶液を調製し、実施例 1 で用いた基板に、同様にレジストパターニングを行った。

その結果、 $0.25\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが解像されたが、そのレジストパターンの断面形状には裾引きが発生した。

また、 $0.25\ \mu\text{m}$ のレジストパターンを得るのに要する最小露光量（感度）は  $30\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0040】

比較例 2

実施例 1 において、フェニルホスホン酸  $0.29$  重量部をマロン酸  $0.19$  重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、実施例 1 で用いた基板に、同様にレジストパターニングを行った。

その結果、 $0.22\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが解像されたが、そのレジストパターンの断面形状には裾引きが発生した。

また、 $0.22\ \mu\text{m}$ のレジストパターンを得るのに要する最小露光量（感度）は  $35\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0041】

比較例 3

実施例 1 において、フェニルホスホン酸  $0.29$  重量部を *p*-トルエンスルホン酸  $0.28$  重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、実施例 1 で用いた基板に、同様にレジストパターニングを行った。

その結果、膜減りが大きく、半円形状のレジストパターンであった。

【0042】

比較例 4

実施例 1 において、フェニルホスホン酸を除いたポジ型レジスト溶液を調製し、実施例 4 で用いた基板に、同様にレジストパターニングを行った。

その結果、 $0.25\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが解像されたが、そのレジストパターンの断面形状はテーパ形状になった。

また、 $0.25\ \mu\text{m}$ のレジストパターンを得るのに要する最小露光量（感度）は  $30\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 内田 竜介  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 沢柳 幸弘  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開平05-181281(JP,A)  
特開平07-036180(JP,A)  
特開平08-101509(JP,A)  
特開平07-209868(JP,A)  
特開平06-035206(JP,A)  
特開平10-083989(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
G03F 7/004-7/18