

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003908.2

[51] Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1748181A

[22] 申请日 2004.2.5

[21] 申请号 200480003908.2

[30] 优先权

[32] 2003.2.10 [33] JP [31] 032339/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001203 2004.2.5

[87] 国际公布 WO2004/070473 日 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.10

[71] 申请人 飞索有限责任公司

地址 美国加利福尼亚

共同申请人 AZ 电子材料(日本)株式会社

[72] 发明人 村上健一 佐佐卓 吉川雄裕

西川雅人 木村健 木下义章

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

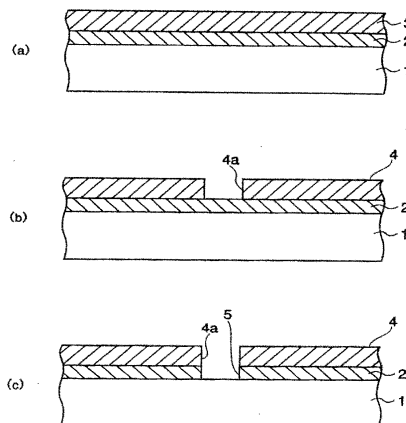
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 3 页

[54] 发明名称

放射线敏感性树脂组合物、其制造法以及使用
其的半导体装置的制造方法

[57] 摘要

使用至少含有(1)根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算的重均分子量聚苯乙烯换算值大于等于100万的超高分子量成分小于等于1ppm的,由碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂构成的基体树脂;(2)由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂及(3)溶剂的化学放大型放射线敏感性树脂组合物,将其在被加工对象2上涂布而形成光敏抗蚀剂膜3后,通过曝光、显影,形成小于等于0.2 μ m的微细抗蚀剂图案4。接着进行干式蚀刻,进行半导体装置的栅电极和孔形状、沟槽形状等的图案形成。由此,可以实现极少发生微桥等图案缺陷的图案形成。



1. 一种化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其是至少含有（1）基体树脂：碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂；（2）由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂及（3）溶剂的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其特征是，所述碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的重均分子量的聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算，在该组合物中小于等于 0.2ppm。

2. 如权利要求 1 所述的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其特征是，所述基体树脂或用酸解离性保护基保护之前的原料碱可溶性树脂为，聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算，在树脂成分中小于等于 1ppm。

3. 一种化学放大型放射线敏感性树脂组合物的制造法，其特征是，在如权利要求 1 或 2 所述的化学放大型放射线敏感性树脂组合物的制造中，包含根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算并除去聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分的工序。

4. 一种半导体装置的制造方法，其特征是，包含在被加工对象上涂布化学放大型放射线敏感性树脂组合物而形成光敏抗蚀剂膜，将所述光敏抗蚀剂膜加工成为所希望形状的工序，和以由所述得到的抗蚀剂图案为掩模来蚀刻所述被加工对象的工序；形成所述光敏抗蚀剂膜的化学放大型放射线敏感性树脂组合物至少含有（1）基体树脂：碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂；（2）由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂及（3）溶剂，所述碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的重均分子量聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算，在该组合物中小于等于 0.2ppm。

5. 如权利要求 4 所述的半导体装置的制造方法，其特征是，所述化学放大型放射线敏感性树脂组合物的所述基体树脂或用酸解离性保护基保护之前的原料碱可溶性树脂，由聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算，在树脂成分中小于等于 1ppm 的物质组成。

放射线敏感性树脂组合物、其制造法 以及使用其的半导体装置的制造方法

技术领域

本发明涉及在制造半导体等电子零件和微型机器等三维微细结构物时的微细加工中，可以适宜地用作光敏抗蚀剂的化学放大型放射线敏感性树脂组合物及其制造法以及使用其的半导体装置的制造方法。

背景技术

以往，在制造半导体等电子零件和三维微细结构物时的微细加工中，一般利用光刻法。在光刻法中，为了形成抗蚀剂图案而使用正型或负型的放射线敏感性树脂组合物。在这些放射线敏感性树脂组合物中，作为正型光敏抗蚀剂，广泛使用着例如由碱可溶性树脂与感光性物质苯醌二迭氮化合物组成的放射线敏感性树脂组合物。

但是，近年来随着 LSI 的高集成化与高速度化，在微细电子装置制造业中，设计规则却在要求四分之一微米或其以下的微细化。为了应对于设计规则的这种进一步的微细化，作为曝光光源，至今使用的可见光线或近紫外线（波长 400~300nm）等就不够充分，需要使用 KrF 准分子激光（248nm）、ArF 准分子激光（193nm）、F₂ 准分子激光（157nm）等远紫外线进而 X 射线、电子射线等更短波长的放射线，从而提出了使用这些曝光光源的平版印刷术工艺，正在走向实用化。另外，为了应对于该设计规则的微细化，对于在微细加工时用作光敏抗蚀剂的放射线敏感性树脂组合物也要求进一步的高清晰度。进而，对于放射线敏感性树脂组合物，除了高清晰度外，同时也要求提高敏感度、图象尺寸的正确度等性能。作为满足这种要求的、对短波长放射线具有感光性的高清晰度放射线敏感性树脂组合物，提出了“化学放大型放射线敏感性树脂组合物”。该化学放大型放射线敏感性树脂组合物，是含有由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂，并由放射线的照射从该光酸产生化合物产生酸，且由所产生酸的催化性作用而形成图象的物质。该化学放大型放

射线敏感性树脂组合物，在可以由酸的催化作用得到高敏感度等方面是有利的，所以正在取代以往的放射线敏感性树脂组合物而被使用。

化学放大型放射线敏感性树脂组合物也和以往的放射线敏感性树脂组合物同样地有正型与负型，作为化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物，已知有由基体树脂、光酸产生剂组成的二成分体系，以及由基体树脂、光酸产生剂、具有酸解离性基团的阻溶剂组成的三成分体系。并且，作为这些化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物，报道有很多由以聚羟基苯乙烯树脂为主要成分的基体树脂等组成的放射线敏感性树脂组合物。作为该以聚羟基苯乙烯树脂为主要成分的基体树脂，报道有例如，树脂的酚性羟基被部分地或全部地由可由酸开裂的保护基如叔丁氧基羰基(例如参照美国专利第 4491628 号说明书、美国专利第 5403695 号说明书)、叔丁基、三甲基甲硅烷基、四氢吡喃基(例如参照美国专利第 5350660 号说明书)、2-(烷氧基乙基)基(例如参照美国专利第 5468589 号说明书)或这些的组合所保护的物质等。另外，由羟基苯乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸组成的二元或三元共聚树脂，并且其羧酸被部分地或全部地由可由酸开裂的保护基如叔丁基(例如参照美国专利第 4491628 号说明书、美国专利第 5482816 号说明书)、戊基或四氢吡喃基所保护的物质等也被报道为有用的物质。在特开平 11-125907 号公报中，作为化学放大型正型抗蚀剂的含酸解离性基树脂的酸解离性基，也报道有叔丁基、叔丁氧基羰基甲基、叔丁氧基羰基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基等。

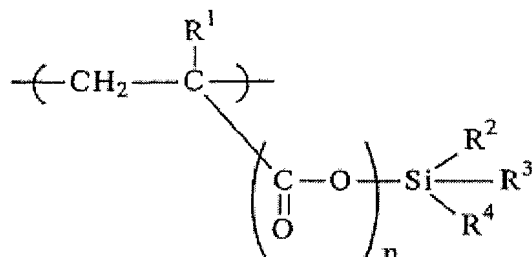
进而，已知作为 ArF 准分子激光曝光用正型化学放大抗蚀剂用聚合物，从 ArF 准分子激光的透过性与耐干式蚀刻性的观点来看，优选具有脂环式环的物质。作为这样的脂环式环，可以列举例如蒎烷环、降蒎烷环、三环癸烷环、四环癸烷环、金刚烷环等。作为具体的聚合物，可以列举例如具有来自(甲基)丙烯酸的脂环式酯的聚合单元的聚合物、具有来自脂环式羧酸的乙烯酯或异丙烯酯的聚合单元的聚合物等(例如参照 D.C. Hofer 等，《光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology)》，第 9 卷，第 3 号(1996)，387~398 页)、在由酸解离的基团中引入脂环式基的聚合物(例如参照 S.Iwasa 等，《光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology)》，第 9 卷，第 3 号(1996)，447~456 页)、含有 2

—降冰片烯与马来酸酐的交替共聚物结构的聚合物（例如参照 T.I.Wallow 等，《Proc. SPIE 1996》，2724，355~364）。

这些之外，也有在主链具有降冰片烯环等的脂环式结构的单体（单体 1）与马来酸酐、具有羧基的乙烯基单体（单体 2）的聚合物（例如参照特开平 10-10739 号公报）、或上述单体与作为第 3 单体用保护基保护的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物、在酯部分具有金刚烷骨架的丙烯酸酯聚合物（例如参照特开平 4-39665 号公报）和具有金刚烷骨架的丙烯酸酯与甲基丙烯酸、甲羟戊酸内酯—甲基丙烯酸酯等的共聚物（例如参照特开 2000-338676 号公报）、还有在侧链具有 γ -丁内酯这种含氧杂环基的芸香酸的聚乙烯基苯酚酯等为重复单元含有的聚合物（例如参照特开平 7-181677 号公报）等。

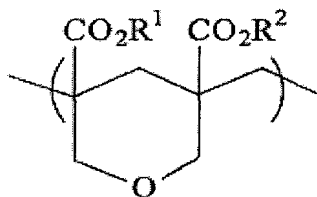
进而，已知对于 F_2 准分子激光照射用化学放大型抗蚀剂用聚合物，也优选以含氟聚合物为首的各种聚合物。例如，可以举出，含有具有至少具有 1 个氟原子的烷基的重复单元的高分子化合物（例如参照特开 2001-174997 号公报）；被酸不稳定基团取代了部分酚性羟基并且苯酚核进一步被氟原子或三氟甲基取代的酚醛树脂（例如参照特开 2001-163945 号公报）；至少 1 个主链的碳原子被氟原子或三氟甲基取代并且部分羟基也可以被酸不稳定基取代的聚乙烯醇类（例如参照特开 2001-133979 号公报）；被氟化的丙烯酸与具有氟化烷基的硅烷化亚烷基醇的酯为重复单元的高分子化合物（例如参照特开 2001-226432 号公报）；在基体聚合物中的酸解离性单元中引入具有含氟芳香环的酯基的聚合物（例如参照特开 2002-249520 号公报）；由用 2 种不同的酸不稳定基团保护的被氟化的 2 种丙烯酸衍生物及碳原子数 1~20 的直链状、支链状、或环状的 1 价烃基或被氟化的 1 价烃基作为醚单元来含有的氟化乙烯基组成的高分子化合物（例如参照特开 2002-293840 号公报）；用酸不稳定基团保护的羧基或氰基与碳原子数 3~20 的 2 价或 (C+1) 价 (C 是 1~4 的整数) 的环状烃基结合的聚硅氧烷（例如参照特开 2002-332353 号公报）；具有在聚合物骨架的主链和/或侧链上取代了氟原子的结构，并且具有根据酸的作用而分解，增大对于碱显影液的溶解度的基团的含氟树脂（例如参照特开 2002-333715 号公报）；被氟原子取代的芳基直接或是用碳原子数 1~10 的烃基结合的聚硅氧烷（例如参照特开 2002-338690 号公报）等。

另外，作为电子射线照射用化学放大型抗蚀剂用聚合物，可以列举例如含有
用通式 (1)：



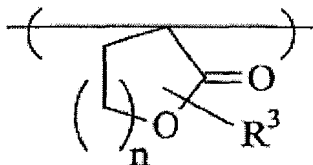
(式中， R^1 表示氢原子、氟原子、氯原子或烷基或甲硅烷基， R^2 、 R^3 、 R^4 表示氟原子、氯原子或烷基或烷氧基， n 表示 0 或 1。) 表示的单体单元的树脂 (例如参照特开 2001-22073 号公报)；由乙酰氧基、叔丁基、四氢吡喃基、甲基金刚烷基等来保护对羟基苯乙烯的羟基或共聚单体的羧基的对羟基苯乙烯或其衍生物的共聚树脂 (例如参照特开 2001-27806 号公报)；

选自通式 (2)：



(式中 R^1 与 R^2 表示氢原子、烷基或酸脱离性的保护基。)

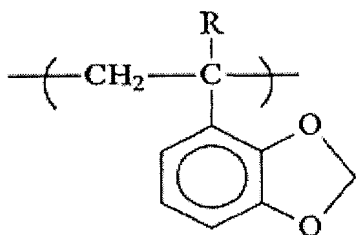
或通式 (3)：



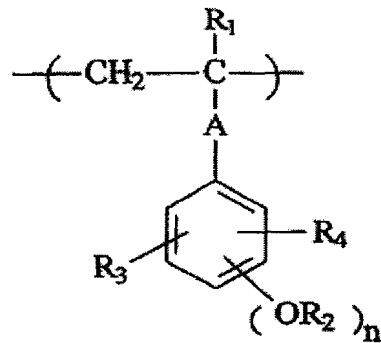
(式中， R^3 表示 1 或 2 或其以上的氢原子、烷基或酸脱离性的保护基， n 表示 0 至 4 的整数。) 的至少 1 种单体单元的树脂 (例如参照特开 2001-81139 号公报)；含有具有至少约 125 立方埃的分子体积的叔酯脂环式基，并且含有含有光酸不稳定酯基与酚性的重复单元的聚合物的树脂 (例如参照特开 2001-194792 号公报) 等。这些电子射线照射用化学放大型抗蚀剂用聚合物也可

以适合作为远紫外照射用化学放大型抗蚀剂用树脂。

另一方面，作为化学放大型负型放射线敏感性树脂组合物，报道有由基体树脂、光酸产生剂、交联剂组成，例如由六甲氧基甲基三聚氰胺等交联剂与碱可溶性酚醛类树脂的组合构成的物质（例如参照美国专利第 5376504 号说明书、美国专利第 5389491 号说明书）等。另外，作为适合负型化学放大型抗蚀剂的碱可溶性树脂，已知有酚醛清漆型酚醛树脂、变窄分子量分布的聚乙烯基酚醛树脂、通过加氢变化为部分环状醇结构的酚醛树脂、用烷基保护了部分聚乙烯基苯酚的 OH 基的树脂、具有酰基等对酸没有活性的保护基的聚乙烯基酚醛树脂，与苯乙烯或（甲基）丙烯酸酯共聚的聚乙烯基酚醛树脂、由具有羧基的树脂等交联剂交联的各种碱可溶性树脂，这些树脂被用作紫外线、远紫外线、电子射线或 X 射线用负型化学放大型抗蚀剂用基体树脂（例如参照特开 2001-337452 号公报）。另外，作为电子射线或 X 射线照射用负型化学放大型光敏抗蚀剂用基体树脂，可以举出例如，把在对位具有羟基，邻位具有烷氧基的对羟基苯乙烯作为单体单元来含有的树脂（例如参照特开 2001-114825 号公报）；含有用通式（4）：



（式中，R 表示氢原子或甲基。）表示的结构单元的碱可溶性树脂（例如参照特开 2001-174994 号公报）；含有在侧链具有苯环、联苯环、联三苯环、或萘环、蒽环等缩环，并且这些环被酚性羟基和烷氧基取代的重复单元的碱可溶性树脂（例如参照特开 2001-174995 号公报）；酚性羟基部分地被烷基醚化、芳基醚化、链烯基醚化的聚乙烯基苯酚或加氢聚乙烯基苯酚等碱可溶性树脂（例如参照特开 2001-242625 号公报）；具有用通式（5）：



(式中, R₁ 表示氢原子等, R₂、R₃、R₄ 表示氢原子、可以具有取代基的烷基等, A 表示单键、亚烷基、-O-、-SO₂-、-COOR-、-OCOR-、-CONHR- (R 是单键或连结基) 等键, n 表示 1~3 的整数。) 表示的重复单元的碱可溶性树脂 (例如参照特开 2001-337452 号公报)。

另外, 作为用于化学放大型正型及负型光敏抗蚀剂的光酸产生剂, 报道有离子性的镧盐、特别是六氟铈酸盐及三氟甲烷磺酸盐 (例如参照美国专利第 5569784 号说明书), 或是如脂肪族性/芳香族性磺酸盐 (例如参照美国专利第 5624787 号公报) 等强非亲核性阴离子的碘镧盐或铈盐 (例如参照美国专利第 4058400 号说明书、美国专利第 4933377 号说明书) 等。另外, 也提出了产生某种卤化氢的光酸产生剂对负型光敏抗蚀剂是有效的 (例如参照美国专利第 5599949 号说明书)。还提出了使用由“通过照射放射线而产生沸点大于等于 150℃ 的羧酸的化合物”与“产生羧酸以外的酸的化合物”组成的光酸产生剂 (例如参照特开平 11-125907 号公报)。

这样, 化学放大型放射线敏感性树脂组合物, 从基体树脂、光酸产生剂、及交联剂等的观点考虑, 进行了多种改进, 得以实用化。

但是, 半导体元件集成电路的集成度却年年都在提高, 随之要求高清晰度, 尤其是在小于等于四分之一微米的微细图案中, 产生被认为是显影时由于没有去除掉图案之间的抗蚀剂并残留而引起的微桥等, 包括这些的图案缺陷成为了大问题。如果产生这样的图案缺陷, 不仅得不到按照设计的图案, 而且得不到能够供于实用的优异的图案形状, 在半导体制造等的制造工艺中导致非常低的合格率而成为需要解决的重要课题。

上述图案缺陷的问题, 在最近的微细化、特别是小于等于 0.2 μm 的图案形成中成为越来越显著的问题, 实际状况是至今没有举出能够解决这些课题

的具体方法。

鉴于上述状况，本发明的目的在于，提供一种化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其为用于制造半导体等的化学放大型光敏抗蚀剂且具有良好的敏感度与清晰度，同时图案形状优异，工艺裕度、工艺稳定性优异，尤其在微细图案中的微桥等图案缺陷少；还提供其制造法；以及使用其的半导体装置的制造方法。

发明内容

本发明人们深入研讨的结果，发现在制造半导体装置等时，对于作为光敏抗蚀剂有效的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，通过（a）使根据使用多角光散射（Multi Angle Laser Light Scattering，以下有时称为“MALS”）检测器的凝胶渗透色谱（GPC）法、即根据由多角光散射法（MALS 法）的凝胶渗透色谱法计算的聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分的含量，在组合物中规定在给定量范围内；或（b）作为构成化学放大型放射线敏感树脂组合物的基体树脂，使用由上述方法计算的聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分在给定量范围内的树脂，来形成上述（a）的化学放大型放射线敏感性树脂组合物；或（c）作为成为基体树脂的原料的碱可溶性树脂，使用由上述方法计算的聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分在给定量范围内的树脂，并且把从该树脂制造出的用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂用作为基体树脂，来形成上述（a）的化学放大型放射线敏感性树脂组合物；以及，（d）根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱（GPC）法计算基体树脂或基体树脂的原料树脂的超高分子量成分量，筛选并使用上述超高分子量成分量在给定量范围内的物质，从而达到上述目的，以至完成了本发明。

即，本发明涉及化学放大型放射线敏感性树脂组合物，是至少含有（1）基体树脂：碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂；（2）由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂及（3）溶剂的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其特征是，所述碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的重均分子量的聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱法计算出，在该

组合中占 0.2ppm 或其以下。

另外，本发明涉及化学放大型放射线敏感性树脂组合物，其特征是，上述的化学放大型放射线敏感性树脂组合物中，所述基体树脂或用酸解离性保护基保护之前的碱可溶性树脂为，聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱法计算，在树脂成分中占 1ppm 或其以下。

进而，本发明涉及化学放大型放射线敏感性树脂组合物的制造法，在上述各化学放大型放射线敏感性树脂组合物的制造中，包含把聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱法计算并除去的工序。

另外，本发明还涉及半导体装置的制造方法，其特征是，包含在被加工对象上涂布化学放大型放射线敏感性树脂组合物而形成光敏抗蚀剂膜，将所述光敏抗蚀剂膜加工成为所希望形状的工序，和以由上述得到的抗蚀剂图案为掩模来蚀刻所述被加工对象的工序；所述抗蚀剂是至少含有（1）基体树脂：碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂；（2）由放射线的照射而产生酸的光酸产生剂及（3）溶剂的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，所述碱可溶性树脂或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的重均分子量的聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱（GPC）法计算，在该组合物中占 0.2ppm 或其以下。

另外，本发明涉及半导体装置的制造方法，其特征是，在上述半导体装置的制造方法中，所述化学放大型放射线敏感性树脂组合物的所述基体树脂或用酸解离性保护基保护之前的碱可溶性树脂，由聚苯乙烯换算重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分，根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱（GPC）法计算，在树脂成分中占 1ppm 或其以下的物质组成。

附图说明

图 1 是表示使用本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，形成凹状图案的例子的概略截面图。

图 2 是表示使用本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，形成凸

状图案的例子的概略截面图。

图 3 是表示从上面观察没有缺陷的图案的 SEM 照片的图。

图 4 是表示形成有图案缺陷即微桥的图案的 Tilt-SEM 照片的图。

图中，1 是硅半导体基板，2 是被加工对象，3、13 是光敏抗蚀剂膜，4、14 是抗蚀剂掩模，4a 是沟槽状图案，5 是沟槽，11 是栅绝缘膜，12 是多晶硅膜，5 是栅电极，16 是源极/漏极。

具体实施方式

下面，更详细地说明本发明。

在本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物中，作为基体树脂，使用碱可溶性树脂、或用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂并且当该酸解离性保护基解离时就会变成碱可溶性的树脂。作为这些基体树脂，可以使用在本说明书中作为以往技术已经例示过的化学放大型放射线敏感性树脂组合物、以及用作以往化学放大型放射线敏感性树脂组合物的基体树脂的碱可溶性树脂、用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂中的任意物质。

这些基体树脂中，作为在化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物中使用的用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂，可以列举例如碱可溶性树脂被部分性地由酸解离性保护基保护的物质。作为这样的碱可溶性树脂被部分性地由酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的例子，代表性地可以列举 (i) (a) 羟基苯乙烯类的均聚物或其与其它单体的共聚物或酚醛树脂、和 (b) 乙烯基醚化合物或二烷基二碳酸酯（烷基的碳原子数是 1~5）的反应产物，(ii) 羟基苯乙烯类与乙烯基醚化合物或二烷基二碳酸酯（烷基的碳原子数是 1~5）的反应产物的均聚物或其与其它单体的共聚物，或 (iii) 根据需要用酸解离这些具有由保护基保护的基团的均聚物或共聚物的部分保护基的物质。

作为用于制造这些聚合物的羟基苯乙烯类，优选 4-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯及 2-羟基苯乙烯。这些 4-、3-或 2-羟基苯乙烯，如上所述可以通过均聚而成为聚（4-羟基苯乙烯）、聚（3-羟基苯乙烯）及聚（2-羟基苯乙烯），或者，4-、3-、或 2-羟基苯乙烯与其它单体共聚而成为二元

或三元共聚物等后导入保护基，或者通过共聚它们与其它单体而成为碱不溶性树脂。进而，也可以把这样制造的具有保护基的碱不溶性树脂的部分保护基用酸解离来制造。

作为用于制造上述共聚物的与羟基苯乙烯类共聚的其它单体，可以列举例如苯乙烯、4-、3-或2-乙酰氧基苯乙烯、4-、3-或2-烷氧基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-、3-或2-烷基苯乙烯、3-烷基-4-羟基苯乙烯、3,5-二烷基-4-羟基苯乙烯、4-、3-或2-氯苯乙烯、3-氯-4-羟基苯乙烯、3,5-二氯-4-羟基苯乙烯、3-溴-4-羟基苯乙烯、3,5-二溴-4-羟基苯乙烯、乙烯基苄基氯、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基苯胺、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸酯类、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、4-或2-乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基内酰胺、9-乙烯基咪唑、丙烯酸与丙烯酸酯及其衍生物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸酯及其衍生物、例如甲基丙烯酸甲酯及其衍生物、甲基丙烯酰胺及其衍生物、丙烯腈、甲基丙烯腈、4-乙烯基苯氧基醋酸及其衍生物、例如4-乙烯基苯氧基醋酸酯类、马来酰亚胺及其衍生物、N-羟基马来酰亚胺及其衍生物、马来酸酐、马来酸或富马酸及其衍生物、例如马来酸或富马酸酯、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、或乙烯基降冰片烯及其衍生物等。

进而，作为其它单体的优选例子，可以列举异丙烯基苯酚、丙烯基苯酚、(4-羟基苯基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、(3-羟基苯基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、(2-羟基苯基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、N-(4-羟基苯基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、N-(3-羟基苯基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、N-(2-羟基苯基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、N-(4-羟基苄基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、N-(3-羟基苄基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、N-(2-羟基苄基)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、3-(2-羟基-六氟丙基-2)-苯乙烯、4-(2-羟基-六氟丙基-2)-苯乙烯等。

另外，作为用酸解离性保护基保护之前的碱可溶性树脂，除了上述羟基苯乙烯类的均聚物或其与其它单体的共聚物或酚醛树脂以外，也可以使用作为上述其它单体而列举的单体中，在侧链或作为侧链具有酚性羟基或羧基的乙烯基单体的均聚物、或其与在侧链没有酚性羟基或羧基的乙烯基单体的共

聚物。

作为改性赋予碱可溶性的基团、形成能够由酸解离的保护基的乙烯基醚化合物，可以列举作为优选物质的正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚等。这些乙烯基醚化合物，可以单独或组合2种或其以上使用。

另外，作为改性赋予碱可溶性的基团、形成能够由酸解离的保护基的化合物二烷基碳酸酯，可以举出例如作为优选化合物的二叔丁基二碳酸酯。

另外，作为酸解离性保护基，除了上述例示的具体例子外，可以列举叔丁基、叔丁氧基羰基及叔丁氧基羰基甲基这种叔碳结合于氧原子的基团：四氢-2-吡喃基、四氢-2-呋喃基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-(2-甲基丙氧基)乙基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基、1-(2-(1-金刚烷氧基)乙氧基)乙基与1-(2-(1-金刚烷羰基氧基)乙氧基)乙基这种乙缩醛型的基团：3-氧代环己基、4-甲基四氢-2-吡喃酮-4-基及2-甲基-2-金刚烷基这种非芳香族环状化合物的残基等各种基团。由于这些只不过是仅仅例示酸解离性保护基的具体例子，所以在本发明中使用的含酸解离性保护基树脂的酸解离性保护基并不限于这些具体例示的基团。

另外，作为在本发明的化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物中使用的碱可溶性树脂，优选的物质可以举出与用所述酸解离性保护基保护之前的碱可溶性树脂相同的物质。

用作上述基体树脂的碱可溶性树脂、用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂、以及成为用于制作用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂的原料的碱可溶性树脂，由多角光散射(MALS)检测器检测的聚苯乙烯换算重均分子量大于等于100万的超高分子量成分在树脂成分中不一定必须小于等于1ppm，但优选小于等于1ppm，更优选小于等于0.1ppm，进一步优选小于等于0.01ppm。具有这种适宜特性的树脂，可以从以往用于化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物的碱可溶性树脂及赋予碱可溶性的基团被可以由酸开裂的保护基部分地保护的碱不溶性或碱难溶性树脂中，例如根据使用MALS检测器的凝胶渗透色谱(GPC)法计算、筛选获取聚苯乙烯换算重均分子量大于等于100万的超高分子量成分，或者也可以使用溶剂

萃取法、过滤分离法、溶剂洗净法等公知的方法配制上述树脂，并根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱 (GPC) 法计算、筛选获取重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分在树脂中的含有率处于上述给定值范围内的物质。

另一方面，光酸产生剂是由放射线产生酸的化合物，作为光酸产生剂的例子，可以列举以镧盐、含卤化合物、重氮甲烷化合物、砷化合物、磺酸化合物等为首，作为以往例如化学放大型放射线敏感性树脂组合物中的光酸产生剂使用的物质中的任意物质。作为这些光酸产生剂的优选物质，镧盐可以列举例如与三氟甲磺酸或六氟甲磺酸的碘镧盐、铊盐、重氮镧盐、铵盐、吡啶镧盐等，含卤化合物可以列举含卤烷基烃化合物或含卤烷基杂环化合物，例如苯基—双(三氯甲基)均三嗪、甲氧基苯基—双(三氯甲基)均三嗪等(三氯甲基)均三嗪衍生物、以及三溴新戊醇、六溴己烷等溴化物，六碘己烷等碘化物等。另外，重氮甲烷化合物可以列举例如双(三氟甲基铊)重氮甲烷、双(环己基铊)重氮甲烷等。砷化合物可以列举例如 β -酮砷、 β -磺酰砷等，磺酸化合物可以列举烷基 ($C_{1\sim 12}$) 磺酸酯、卤烷基 ($C_{1\sim 12}$) 磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸盐等。

这些光酸产生剂，可以单独地或混合 2 种或其以上使用，其配合量是相对于每 100 重量份碱不溶性或难溶性树脂，通常为 0.1~10 重量份、优选为 0.5~5.0 重量份。

进而，在本发明的化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物中使用碱可溶性树脂时，还可以同时使用阻溶剂。另外，即使是使用被酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂时，如果需要也可以使用阻溶剂。作为该阻溶剂，可以列举例如用可根据酸的作用而开裂的基团保护了酚类化合物的酚性羟基的化合物。阻溶剂是，在由光酸产生剂生成的酸开裂保护基之前对于碱显影液是不溶性或难溶性，但保护基开裂后在显影液是可溶性，即成为碱可溶性的化合物。该阻溶剂在保护基开裂前、对碱可溶性树脂具有抑制溶解能力，但由酸的作用而被开裂后，该能力就会消失，通常起到促进溶解的作用。作为由于阻溶剂的酸的作用而开裂的基团，可以列举例如作为上述酸解离性保护基而列举过的叔丁氧基羰基等。作为阻溶剂的具体例子，可以列举例如 2,2-双(4-叔丁氧基羰基氧代苯基)丙烷、双(4-叔丁氧基羰基氧

代苯基) 砜、3, 5-双(4-叔丁氧基羰基氧代苯基)-1, 1, 3-三甲基茛满等。

另外, 本发明的化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物中, 作为添加剂, 优选配合碱性化合物。该碱性化合物可以控制由曝光从光酸产生剂产生的酸在抗蚀剂膜中的扩散现象, 提高清晰度, 增加曝光裕度等。作为这样的碱性化合物, 可以列举脂肪族的伯、仲或叔胺类、芳香族胺类、杂环胺类、具有烷基或芳基等的氮化物、含有酰胺基或酰亚胺基的化合物等。

另一方面, 本发明的化学放大型负型放射线敏感性树脂组合物, 含有其自身是碱可溶性的树脂(碱可溶性树脂)、光酸产生剂, 该碱可溶性树脂不是酸感应型自交联性树脂时还含有交联剂。在化学放大型负型放射线敏感性树脂组合物中, 根据从光酸产生剂产生的酸, 所述自交联性树脂被交联, 或根据交联剂而碱可溶性树脂被交联, 从而放射线照射部对于碱显影液成为不溶性。

作为在上述化学放大型负型放射线敏感性树脂组合物中使用的碱可溶性树脂与光酸产生剂, 作为优选的物质可以列举与先前在化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物中例示的物质相同的物质。另外, 交联剂只要是在放射线照射部受产生的酸的作用、而使碱可溶性树脂交联、使之固化的就可以, 没有特别的限定, 但作为优选的物质可以列举三聚氰胺类、苯鸟粪胺类、尿素类等各种交联剂, 例如六羟甲基三聚氰胺、五羟甲基三聚氰胺、四羟甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、五甲氧基甲基三聚氰胺及四甲氧基甲基三聚氰胺这种羟甲基化三聚氰胺或其烷基醚化物、四羟甲基苯鸟粪胺、四甲氧基甲基苯鸟粪胺及三甲氧基甲基苯鸟粪胺这种羟甲基化苯鸟粪胺或其烷基醚化物、N, N-二羟甲基尿素或其二烷基醚化物、3, 5-双(羟基甲基)全氢化-1, 3, 5-氧杂二嗪-4-酮(二羟甲基糖醛酸内酯)或其烷基醚化物、四羟甲基甘脲或其四甲基醚化物、2, 6-双(羟基甲基)4-甲基苯酚或其烷基醚化物、4-叔丁基-2, 6-双(羟基甲基)苯酚或其烷基醚化物、5-乙基-1, 3-双(羟基甲基)全氢化-1, 3, 5-三嗪-2-酮(N-乙基二羟甲基三嗪)或其烷基醚化物等。另外, 还优选烷氧基烷基化三聚氰胺树脂和烷氧基烷基化尿素树脂等烷氧基烷基化氨基树脂, 例如甲氧基甲基化三聚氰

胺树脂、乙氧基甲基化三聚氰胺树脂、丙氧基甲基化三聚氰胺树脂、丁氧基甲基化三聚氰胺树脂、甲氧基甲基化尿素树脂、乙氧基甲基化尿素树脂、丙氧基甲基化尿素树脂、丁氧基甲基化尿素树脂等。

这些交联剂，可以单独地或混合 2 种或其以上使用，其配合量为，相对于每 100 重量份碱可溶性树脂，通常是 2~50 重量份，优选是 5~30 重量份。

本发明中，构成化学放大型放射线敏感性树脂组合物的碱可溶性树脂、用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂、光酸产生剂、阻溶剂、交联剂及在下面记载的任意成分的添加剂等，是溶解在溶剂中，来用作化学放大型放射线敏感性树脂组合物。作为本发明中使用的溶剂，优选的物质可以列举乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等乙二醇单烷基醚类，乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯等乙二醇单烷基醚乙酸酯类，丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等丙二醇单烷基醚类，丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等丙二醇单烷基醚乙酸酯类，乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸酯类，甲苯、二甲苯等芳香族烃类，甲乙酮、2-庚酮、环己酮等酮类，N，N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类， γ -丁内酯等内酯类等。这些溶剂，可以单独地或混合 2 种或其以上使用。

进而，本发明的放射线敏感性树脂组合物中，可以根据需要配合染料、粘合剂与表面活性剂等。作为染料的例子，可以列举甲基紫、结晶紫、孔雀绿等；作为粘结助剂的例子，可以列举六甲基二硅氮烷、氯甲基硅烷；作为表面活性剂的例子，可以列举非离子型表面活性剂，例如聚乙二醇类及其衍生物、即聚丙二醇或聚氧乙烯十二烷基醚，含氟表面活性剂，例如 Fluorad（商品名，住友 3M 公司生产）、Megafac（商品名，大日本油墨化学工业公司生产）、Surflon（商品名，旭硝子公司生产）、及有机硅氧烷表面活性剂，例如 KP341（商品名，信越化学工业公司生产）等。

另外，本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱法计算的重均分子量按照聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分在组合物中的含有量为，小于等于 0.2ppm，优选小于等于 0.02ppm，更优选小于等于 0.002ppm。为了制造本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，如上所述，作为基体树脂自身或为了制造用酸解离性保

护基保护的碱不溶性或难溶性树脂而使用的碱可溶性树脂，优选使用根据由 MALS 法的凝胶渗透色谱（GPC）法计算的重均分子量按照聚苯乙烯换算值大于等于 100 万的超高分子量成分在树脂中的含有量小于等于 1ppm 的物质。即，如果使用所述超高分子量成分在树脂中的含有量小于等于 1ppm 的成分，则可以直接得到组合物中的该超高分子量成分的含有率小于等于 0.2ppm 的放射线敏感性树脂组合物，或者即使是得到的放射线敏感性树脂组合物的该超高分子量成分的含有率大于等于 0.2ppm 的情况，也可以通过过滤放射线敏感性树脂组合物等方法，以简便而短时间的处理分出超高分子量成分，能够容易地调制该超高分子量在组合物中的含有量小于等于 0.2ppm。对这样得到的组合物，通过由 MALS 法的凝胶渗透色谱（GPC）法确认组合物中的超高分子量成分成为小于等于 0.2ppm，而筛选并用作为本发明的放射线敏感性树脂组合物。另外，作为基体树脂使用所述超高分子量成分的含有量在树脂中大于等于 1ppm 的物质时，大多需要在组合物阶段调制组合物中的所述超高分子量成分的含有量小于等于 0.2ppm，但此时也可以把得到的放射线敏感性树脂组合物，利用过滤分离法等分离所述超高分子量成分，把组合物中的所述超高分子量成分的含有量调制处于上述给定范围来筛选。

另外，关于碱可溶性树脂、用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂、光酸产生剂、阻溶剂、交联剂、任意成分的添加剂等，如果进一步有必要的话，可以参照作为现有技术而例示的文献等。

本发明中，正型或负型化学放大型放射线敏感性树脂组合物中的基体树脂的聚苯乙烯换算值按照重均分子量大于等于 100 万的超高分子量成分，只要是根据由多角光散射法的凝胶渗透色谱法计算时，在该组合物中小于等于 0.2ppm 即可，如果满足该要件，只要是作为基体树脂而已知的碱可溶性树脂、用酸解离性保护基保护的碱不溶性或碱难溶性树脂，则与树脂的种类无关，哪一种都可以使用，另外，该组合物可以是紫外线、KrF 准分子激光、ArF 准分子激光、F₂ 准分子激光等远紫外线、X 射线、电子射线照射用的任一种物质。

下面，举出一例使用上述本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，使用 KrF 准分子激光作为曝光光源的半导体装置的制造方法，参照附图更加

详细地说明半导体装置的制造方法。

在图 1 表示使用本发明的化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物，在基板上的被加工对象上形成凹状的沟槽状抗蚀剂图案的方法。首先，在硅片等硅半导体基板 1 上形成多晶硅膜等导电膜和硅氧化膜等绝缘膜等被加工对象 2，在该被加工对象上旋涂本发明的化学放大型正型放射线敏感性树脂组合物，根据需要进行预烘（例如，烘烤温度：70~150℃、1 分钟左右）、形成光敏抗蚀剂膜 3（图 1（a））。接着，虽然未图示，但是对光敏抗蚀剂膜 3 通过网线等曝光用掩模，以 KrF 准分子激光作为曝光光源进行图案曝光。曝光后，根据需要进行曝光后烘烤（PEB）（例如，烘烤温度：50~150℃）后，进行显影，如果需要则进行显影后烘烤（例如，烘烤温度：60~120℃），形成具有沟槽状图案 4a 的抗蚀剂掩模 4（图 1（b））。然后，使用抗蚀剂掩模 4 干式蚀刻被加工对象 2，形成仿照沟槽状图案 4a 的宽度小于等于 0.2 μm、在这里是 0.15 μm 的沟槽 5（图 1（c））。

另外，图 2 表示在被加工对象上作为凸状图案形成栅电极的方法。首先，在硅半导体基板 1 上形成由薄的硅氧化膜组成的栅绝缘膜 11 后，形成被加工对象的多晶硅膜 12，在该多晶硅膜 12 上旋涂上述本发明的化学放大型负型放射线敏感性树脂组合物，根据需要进行预烘而形成负型的光敏抗蚀剂膜 13（图 2（a））。接着，通过掩模曝光后显影，根据需要进行 PEB，由此形成电极形状的抗蚀剂掩模 14（图 2（b））。再使用该抗蚀剂掩模 14 干式蚀刻多晶硅膜 12 与栅绝缘膜 11，形成仿照抗蚀剂掩模 14 的形状的栅长小于等于 0.2 μm、在这里是 0.15 μm 的栅电极 15（图 2（c））。如果是 MOS 晶体管，就由灰化处理等除去抗蚀剂掩模后，打入杂质离子，形成源极和漏极区域 16（图 2（d））。形成该栅电极时，也可以与栅电极同时形成用于在栅电极上施加电压的配线。

在上述例子中，作为放射线敏感性树脂组合物的涂布方法，使用了旋涂法，但放射线敏感性树脂组合物的涂布不限于所述旋涂法，也可以使用辊涂法、提拉涂布法、流延涂布法、浸涂法等以往公知的涂布方法。另外，作为被加工对象 2，例示了硅膜、氧化硅膜，但也可以将如铝、钼、铬等金属膜，ITO 等金属氧化膜，磷硅酸盐玻璃（PSG）这种绝缘膜等，在半导体装置中

使用的其它膜作为被加工对象膜。硅膜也不限于多晶硅膜，也可以是无定形硅膜、单晶硅膜，这些硅膜还可以含有杂质离子。进而，在本发明的半导体装置的制造方法中，抗蚀剂图案的形成不限于上述例示的方法，也可以使用以往公知的光刻法的任意方法。例如作为曝光光源，在 KrF 准分子激光之外，也可以是 ArF 准分子激光、F₂ 准分子激光等远紫外线、紫外线、X 射线、电子射线等，而且使用的掩模、曝光法、显影法、显影剂、预烘条件、PEB 条件等也可以使用以往公知的方法或材料。另外，蚀刻法也可以采用湿式蚀刻取代上述的干式蚀刻，半导体制造工序也可以采用以往公知方法的任意方法。本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，在半导体装置的形成中，可以用作为使用光刻技术的所有部位的蚀刻抗蚀剂、离子注入掩模等，从而，通过本发明的半导体装置的制造方法，可以形成例如半导体的源极和漏极区域、栅电极、源电极和漏电极的接触孔、沟槽、金属配线等半导体装置的各种部位。因此，所形成的抗蚀剂图案除了上述凹状或凸状细线形状之外也可以形成凹状或凸状的平面状、孔状等任意所希望形状的图案，进而在形成金属配线时还可以制成配线形状。

实施发明的最佳方式

用以下实施例说明本发明，但本发明在任何意义上都不限定于这些实施例。

实施例 1

由多角光散射检测器进行树脂的超高分子量成分测定

在二甲基甲酰胺（以下称为“DMF”）中溶解 5.00g 聚羟基苯乙烯（以下称为“PHS”），制成 100g。使用将溴化锂溶解成 5 毫摩尔/L 的 DMF 为洗脱液的 GPC（凝胶渗透色谱），根据分子量分离该 PHS 的 DMF 5wt% 溶液，由多角光散射检测器检测超高分子量成分。求出峰面积，通过与聚苯乙烯样品面积比较而算出浓度。

另外，在下面，对于通过 GPC 根据分子量进行分离，并由多角光散射检测器检测超高分子量成分而算出浓度的方法，有时简单地称为“MALS 法”。

原料树脂的准备

使用通常的过滤分离法，将含有 50ppm 超高分子量成分的 PHS 制成超高

分子量成分小于等于 1ppm 的物质而作为原料来备用。

放射线敏感性树脂组合物的配制

使用上述 PHS 作为原料、使用樟脑磺酸作为催化剂、由乙基乙烯基醚保护羟基，此后，进一步对以二甲基氨基吡啶为催化剂、由二叔丁基二碳酸酯保护羟基的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对叔丁氧基羰基-对羟基苯乙烯]，采用 MALS 法确认超高分子量成分小于等于 3ppm，并且对于其固体组分 100g，把三苯基磺酰基三氟甲磺酸 0.567g、二环己基磺酰基重氮甲烷 3.0g、0.1 毫摩尔/g 的三苯基铈乙酸酯 (TPSA) 的丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 溶液 7.9g、二环己基甲基胺 0.04g、N,N-二甲基乙酰胺 4.0g、Megafac (商品名：涂布抗蚀剂时的成膜、与基板的亲和性的改进剂) 0.06g，由丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 调整固体组分的比率为 12.0%，来得到放射线敏感性树脂组合物。该组合物是通过进行过滤分离至能够由 MALS 法确认超高分子量成分小于等于 0.2ppm 来配制。

放射线敏感性树脂组合物的超高分子量成分量的测定 (浓缩 MALS 法)

用直径 47mm、孔径 0.05 μm 的超高分子量聚乙烯制过滤器过滤 200g 上述得到的放射线敏感性树脂组合物 A 后，在 5g DMF 中浸入该过滤器而制成样品溶液。以与上述“由多角光散射检测器进行树脂的超高分子量成分量测定”同样的方法测定该样品溶液，得到放射线敏感性树脂组合物中的超高分子量成分量。此时，由过滤器的超高分子量成分的回收效率算出是 10%。得到的超高分子量成分量是 0.2ppm。

另外，在上述中，测定 GPC 时，装置使用 Waters 公司的 Millennium 系统 (999 泵、410RI 检测器、700 自动采样器、分析软件 (软件名称: Millennium) 搭载计算机)，并且，串联 2 根昭和电工公司的 Shodex KD-806M 用作柱子。

另外，采用多角光散射检测器的测定中，检测器使用 Wyatt Technology 公司的 DAWN EOS。

抗蚀剂图象的形成

在半导体基板的多晶硅片上旋涂上述超高分子量成分量为 0.2ppm 的放射线敏感性树脂组合物，通过在 90℃ 直接热板烘 90 秒，形成膜厚 0.450 μm 的光敏抗蚀剂膜。进而在该光敏抗蚀剂膜上以 44nm 膜厚涂布形成水溶性有

机膜作为防反射膜。由 248.4nm 的 KrF 准分子激光，通过网板相移掩模选择性地曝光该光敏抗蚀剂膜，在 120℃ 由直接热板进行曝光后烘烤（PEB）90 秒后，通过用碱显影液（2.38 重量%氢氧化四甲基铵（TMAH）水溶液）搅拌显影 60 秒，在多晶硅片上得到沟道图案。

得到的沟道图案的尺寸，通过选择曝光量而形成比掩模尺寸小（使其偏置），形成为 160nm。由表面缺陷检查计（例如 KLA Tencole 公司生产的 KLA-2115 或 KLA-2135），测量基板上的 160nm 沟道内的缺陷数的结果，得到了在 8 英寸基板上是 500 个的良好结果。变化曝光量形成 180nm 的沟道的结果没有观察到缺陷。在图 3 表示此时没有缺陷的沟槽状图案的 SEM（扫描型电子显微镜）照片的图，另外，在图 4 表示被认为是图案缺陷的微桥的 SEM 照片的图。

比较例 1

放射线敏感性树脂组合物的配制

直接使用超高分子量成分量为 50ppm 的 PHS，催化剂使用樟脑磺酸，用乙基乙烯基醚保护羟基，然后，进一步以二甲基氨基吡啶作为催化剂，用二叔丁基二碳酸酯保护羟基，得到聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对叔丁氧基羰基-对羟基苯乙烯]。将此用作为组成材料，除了不进行组合物的过滤分离处理以外，与实施例 1 同样操作，配制放射线敏感性树脂组合物 B。

放射线敏感性树脂组合物的超高分子量成分量的测定

与实施例 1 同样操作，由多角光散射检测器测定上述放射线敏感性树脂组合物 B 的超高分子量成分量的结果，其值是 2ppm。

抗蚀剂图象的形成

在半导体基板多晶硅基板上旋涂上述超高分子量成分 2ppm 的放射线敏感性树脂组合物，在 90℃ 由直接热板烘烤 90 秒，形成膜厚 0.450 μm 的抗蚀剂膜。进而，在该抗蚀剂膜上以 44nm 膜厚涂布形成水溶性有机膜作为防反射膜。由 248.4nm 的 KrF 准分子激光，通过网板相移掩模选择性地曝光该抗蚀剂膜，在 120℃ 由直接热板进行曝光后烘烤（PEB）90 秒后，通过用碱显影液（2.38 重量%氢氧化四甲基铵（TMAH）水溶液）搅拌显影 60 秒，在多晶硅片上得到沟道图案。

得到的沟道图案的尺寸，通过选择曝光量而形成比掩模尺寸小（使其偏置），形成为 160nm。由表面缺陷检查计测量基板上的 160nm 沟道内的缺陷数的结果，在 8 英寸基板上观察到了 7000 个。如果沟道尺寸为 180nm，该缺陷就减少到 100 个。

实施例 2

除了使用聚 [对 - (1 - 乙氧基乙氧基) 苯乙烯 - 对叔丁氧基羰基 - 对羟基苯乙烯] 的原料 PHS 的超高分子量成分量为 9ppm 的物质以外，与实施例 1 同样操作，得到放射线敏感性树脂组合物 C。得到的组合物 C 的组合物中的超高分子量成分量是 0.1ppm。使用该组合物 C，与实施例 1 同样地进行图象形成及 160nm 沟道图案的缺陷数测定。将结果示于表 1。

比较例 2

除了使用聚 [对 - (1 - 乙氧基乙氧基) 苯乙烯 - 对叔丁氧基羰基 - 对羟基苯乙烯] 的原料 PHS 的超高分子量成分量为 9ppm 的物质以外，与比较例 1 同样操作，得到放射线敏感性树脂组合物 D。该组合物 D 的组合物中的超高分子量成分量是 1ppm。使用组合物 D，与实施例 1 同样地进行图象形成及 160nm 沟道图案的缺陷数测定。将结果示于表 1。

实施例 3

除了聚 [对 - (1 - 乙氧基乙氧基) 苯乙烯 - 对叔丁氧基羰基 - 对羟基苯乙烯] 的原料 PHS 使用超高分子量成分量为 0.2ppm 的物质以外，与实施例 1 同样操作，得到放射线敏感性树脂组合物 E。组合物 E 的超高分子量成分量是 0.01ppm。使用该组合物 E，与实施例 1 同样地进行图象形成及 160nm 沟道图案的缺陷数测定。将结果示于表 1。

实施例 4

除了使用超高分子量成分量为 0.2ppm 的 PHS，使用以其为原料配制的聚 [对 - (1 - 乙氧基乙氧基) 苯乙烯 - 对叔丁氧基羰基 - 对羟基苯乙烯]，由过滤分离法处理所得组合物，由 MALS 法配制成组合物中的超高分子量成分量为 0.02ppm 以外，与实施例 1 同样操作，得到放射线敏感性树脂组合物 F。使用组合物 F，与实施例 1 同样地进行抗蚀剂图象形成及 160nm 沟道图案的缺陷数测定。将结果示于表 1。

实施例 5

由过滤分离法处理比较例 1 的放射线敏感性树脂组合物 B 至能够由 MALS 法确认超高分子量成分量小于等于 1ppm，配制放射线敏感性树脂组合物 G。该组合物 G 的组合物中的超高分子量成分量是 0.1ppm。使用组合物 G，与实施例 1 同样地进行抗蚀剂图象形成及 160nm 沟道图案的缺陷数测定。将结果示于表 1。

表 1

	PHS 超高分子量成分量 (ppm)	放射线敏感性树脂组合物超高 分子量成分量 (ppm)	缺陷数 (个/片)	有无 PHS 处理
实施例 1	50	0.2	500	有
实施例 2	9	0.1	250	有
比较例 1	50	2	7000	无
比较例 2	9	1	4000	无
实施例 3	0.2	0.1	5	有
实施例 4	0.2	0.02	10	无
实施例 5	50	0.1	300	无

由以上可知，本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，在 180nm、160nm 或其以下的沟道图案形成中，可以大幅度地减少微桥等缺陷。

发明的效果

如上所述，根据本发明，可以提供具有高敏感度、高清晰度，并且图案形状优异、缺陷少的化学放大型放射线敏感性树脂组合物及其制造法。由此，在制造半导体等电子零件和三维微细结构物的微细加工中，可以高精度及高生产率地按照设计时的设计规则形成图案。

产业上利用的可能性

本发明的化学放大型放射线敏感性树脂组合物，在制造半导体等电子零件和微型机器等三维微细结构物时的微细加工中，可以适宜地用作为光敏抗蚀剂。

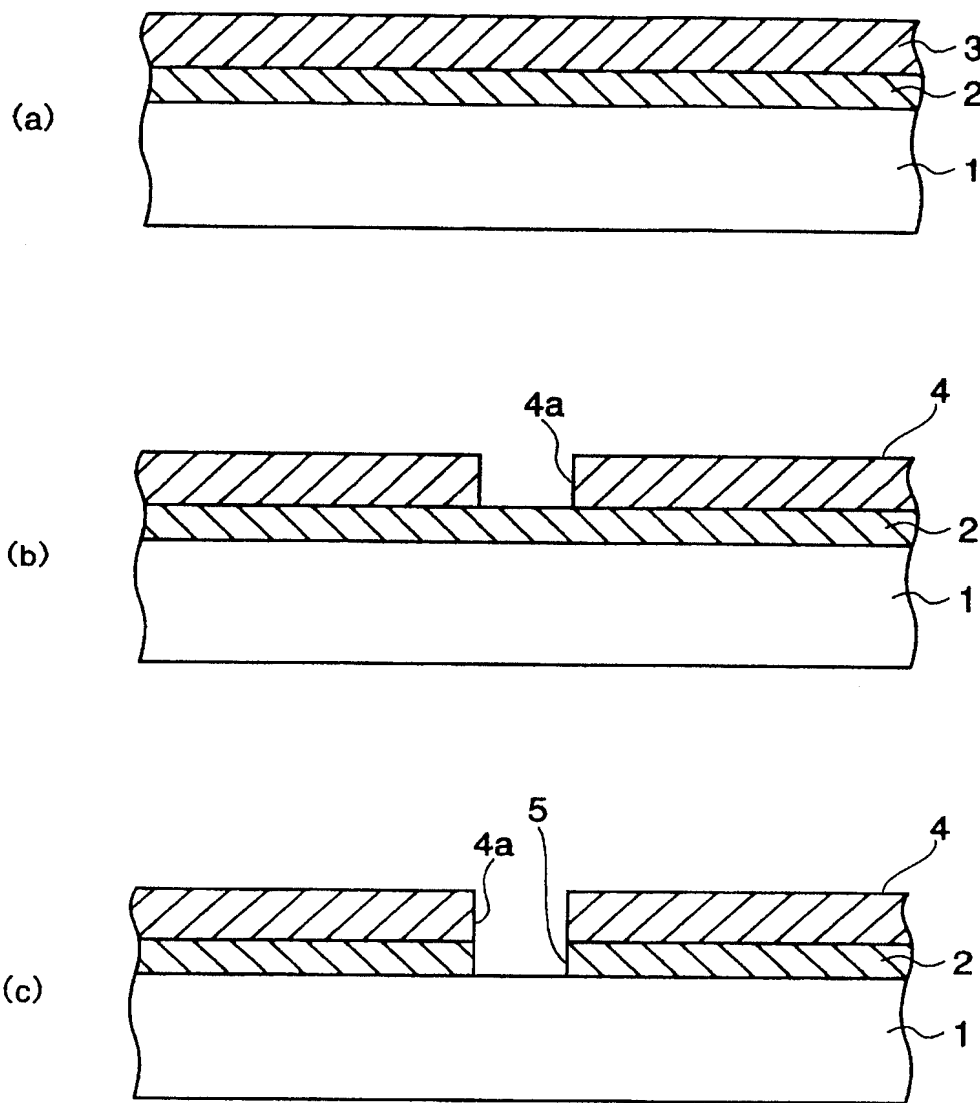


图 1

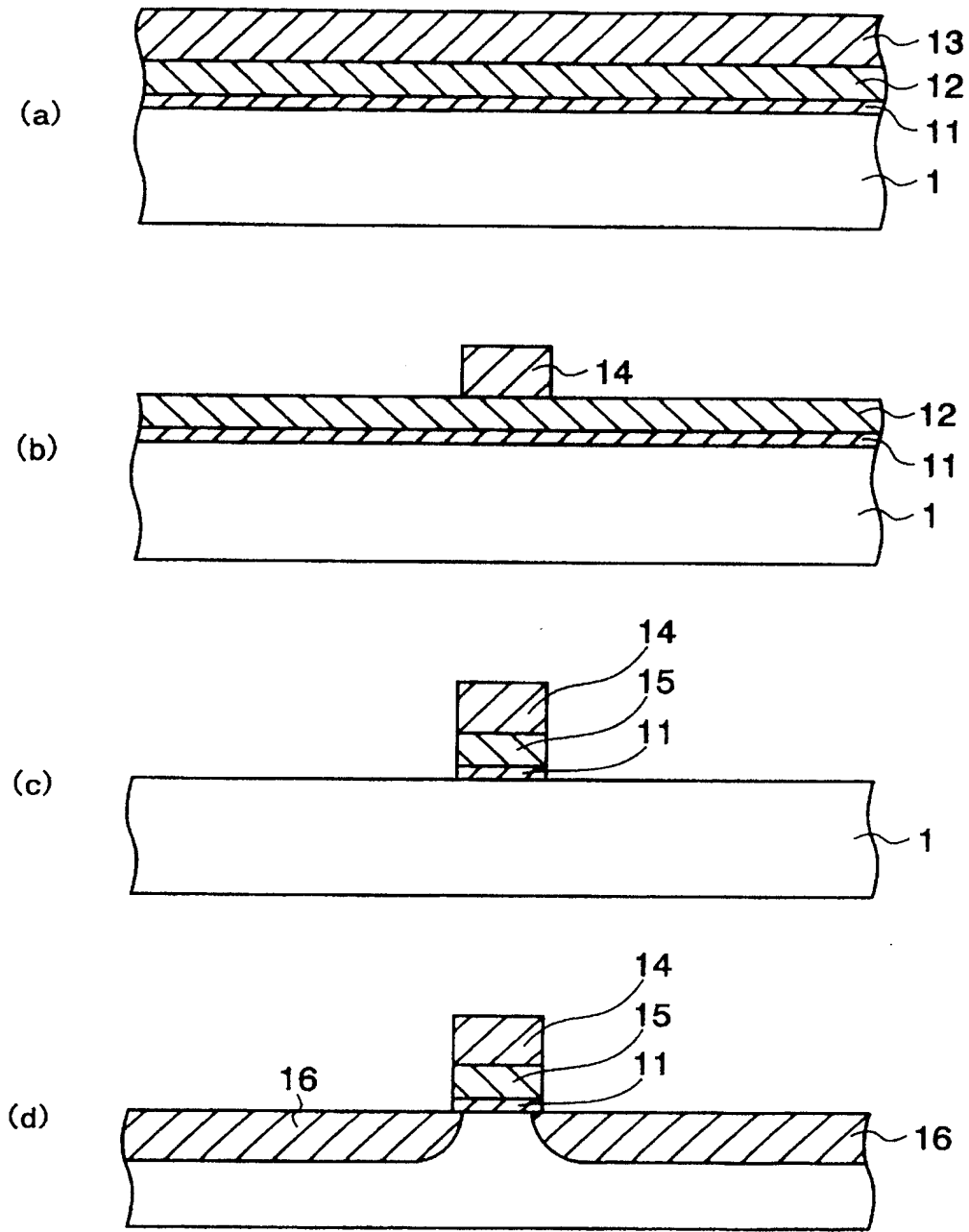


图 2

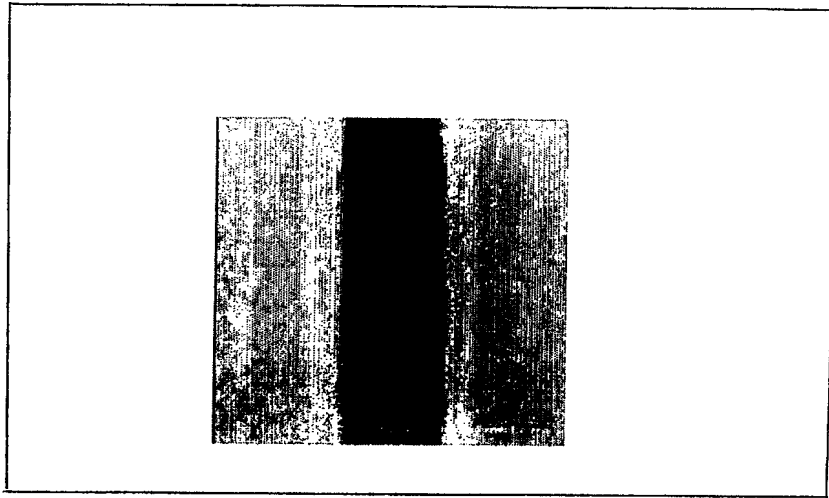


图 3

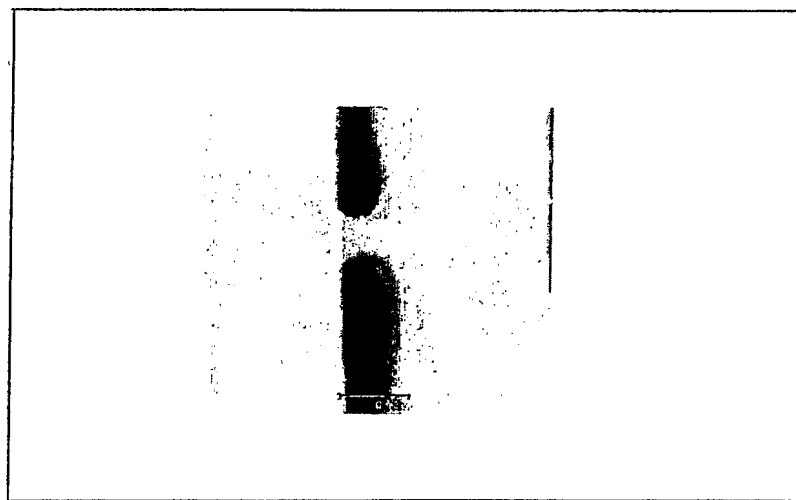


图 4