

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-219555

(P2006-219555A)

(43) 公開日 平成18年8月24日(2006.8.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 212/14 (2006.01)	CO8F 212/14	2H025
CO8F 220/28 (2006.01)	CO8F 220/28	4J100
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 601	
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2005-33008 (P2005-33008)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成17年2月9日(2005.2.9)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 解像性に優れたパターンを形成できるポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物用として好適な高分子化合物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシシスチレンから誘導される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 2 - 1) または (a 2 - 2) [式中、Z は脂肪族環式基を表し；n は0または1～3の整数を表し；m は0または1を表し；R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し；R¹、R² はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。] で表される構成単位 (a 2) とを含むこと特徴とする高分子化合物。

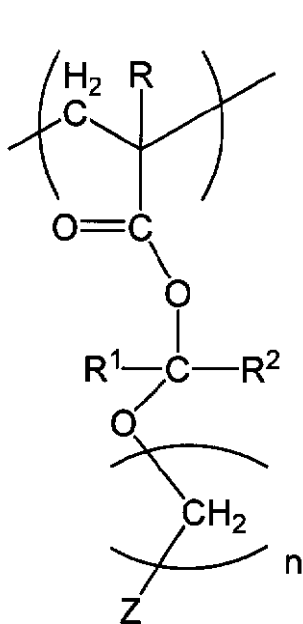
【化1】

【特許請求の範囲】

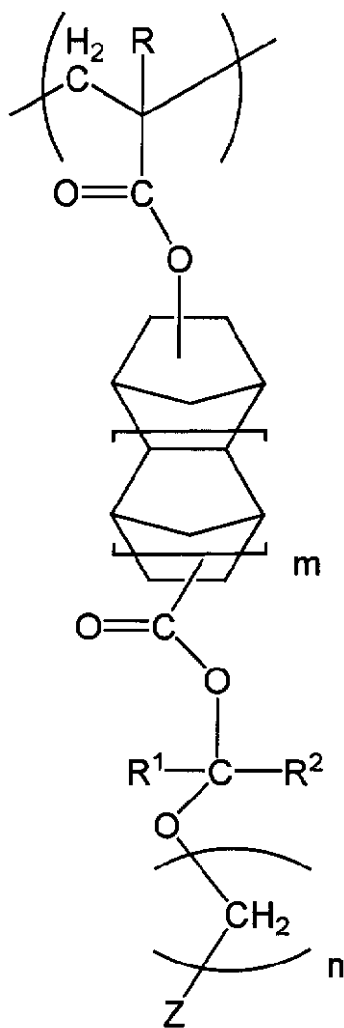
【請求項 1】

ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 2 - 1) または (a 2 - 2)

【化 1】



(a2-1)



(a2-2)

10

20

30

[式中、Z は脂肪族環式基を表し；n は 0 または 1 ~ 3 の整数を表し；m は 0 または 1 を表し；R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し； R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を表す。]

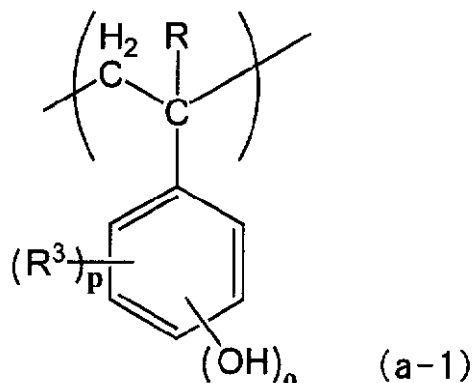
で表される構成単位 (a 2) とを含むこと特徴とする高分子化合物。

40

【請求項 2】

前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (a - 1)

【化 2】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し； R^3 は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を表し； o は 1 ~ 3 の整数を表し； p は 0 または 1 ~ 2 の整数を表す。]

である請求項 1 に記載の高分子化合物。

【請求項 3】

さらに、スチレンから誘導される構成単位 (a 3) を含む請求項 1 または 2 に記載の高分子化合物。

20

【請求項 4】

質量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【請求項 5】

前記構成単位 (a 1) の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、1 0 ~ 8 0 モル%である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【請求項 6】

前記構成単位 (a 2) の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、5 ~ 5 0 モル%である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【請求項 7】

前記構成単位 (a 3) の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、1 ~ 2 0 モル%である請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

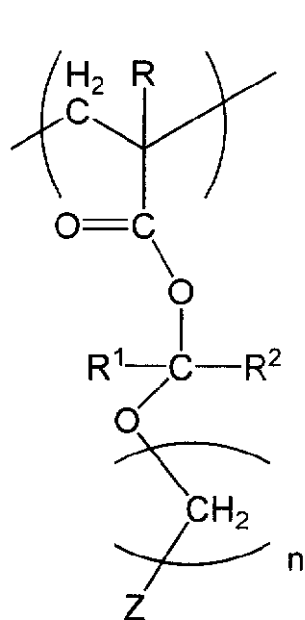
30

【請求項 8】

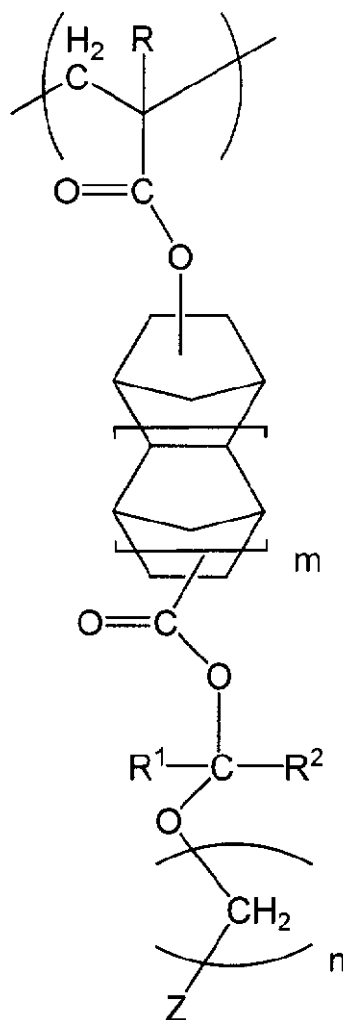
酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分 (A) が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 2 - 1) または (a 2 - 2)

【化 3】



(a2-1)



(a2-2)

10

20

30

[式中、Zは脂肪族環式基を表し；nは0または1～3の整数を表し；mは0または1を表し；Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し； R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

で表される構成単位(a2)とを含む高分子化合物を含有すること特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項9】

含窒素有機化合物(D)を含有する請求項8に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】

請求項8または9に記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子化合物、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

フォトリソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト組成物からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト組成物をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト組成物をネガ型という。

【0003】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手段としては露光光の短波長化が一般的に行われており、具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)が導入され、さらに、ArFエキシマレーザー(193nm)が導入され始めている。また、それより短波長のF₂エキシマレーザー(157nm)や、EUV(極紫外線)、電子線、X線などについても検討が行われている。

10

【0004】

また、微細な寸法のパターンを再現するためには、高解像性を有するレジスト材料が必要である。かかるレジスト材料として、ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型のレジスト組成物が用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ可溶性となる。

20

化学増幅型ポジ型レジスト組成物の樹脂成分としては、ポリヒドロキシスチレン(PHS)系樹脂の水酸基を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂や、(メタ)アクリル酸から誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)のカルボキシ基を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂などが一般的に用いられている。

酸解離性溶解抑制基としては、1-エトキシエチル基に代表される鎖状エーテル基やテトラヒドロピラニル基に代表される環状エーテル基等のいわゆるアセタール基；tert-ブチル基に代表される第3級アルキル基；tert-ブトキシカルボニル基に代表される第3級アルコキシカルボニル基等が用いられている(例えば、特許文献1参照)。

30

【特許文献1】特開2002-341538号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、酸解離性溶解抑制基として第3級アルキル基や第3級アルコキシカルボニル基を有するPHS系樹脂を用いた従来のレジストは、露光部と未露光部とのアルカリ溶解性の差(溶解コントラスト)が小さく、解像性が充分でないという問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、解像性に優れたパターンを形成できるポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物用として好適な高分子化合物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

40

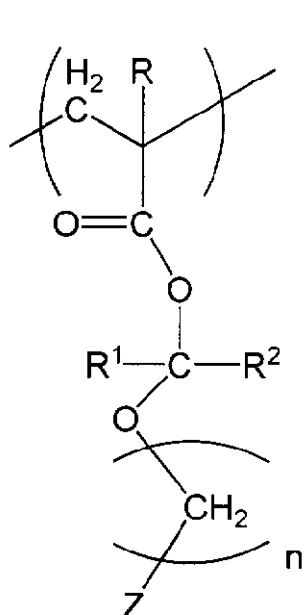
【課題を解決するための手段】

【0006】

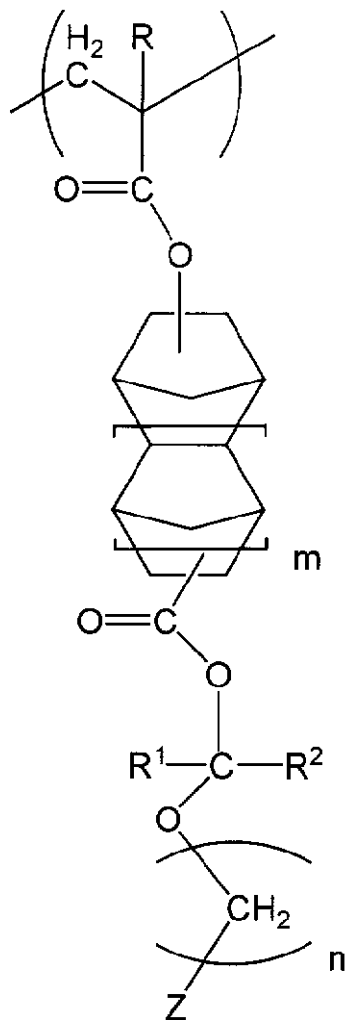
上記課題を解決する本発明の第一の態様は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a1)と、下記一般式(a2-1)または(a2-2)

【0007】

【化 1】



(a2-1)



(a2-2)

10

20

30

[上記式中、Zは脂肪族環式基を表し；nは0または1～3の整数を表し；mは0または1を表し；Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し； R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

で表される構成単位(a2)とを含むこと特徴とする高分子化合物である。

【0008】

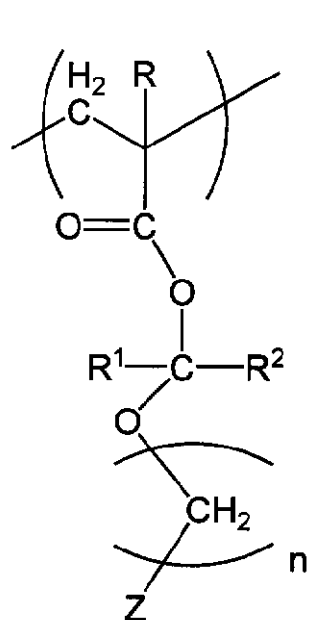
本発明の第二の態様は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a1)と、下記一般式(a2-1)または(a2-2)

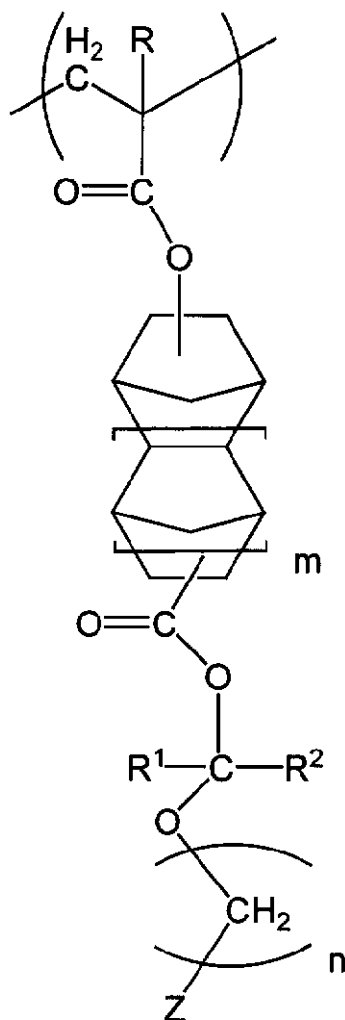
40

【0009】

【化 2】



(a2-1)



(a2-2)

10

20

30

[上記式中、Zは脂肪族環式基を表し；nは0または1～3の整数を表し；mは0または1を表し；Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し；R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

で表される構成単位(a2)とを含む高分子化合物を含有すること特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0010】

本発明の第三の態様は、前記第二の態様のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

40

【0011】

なお、本明細書および特許請求の範囲において、「構成単位」とは、高分子化合物を構成するモノマー単位(単量体単位)を意味する。

また、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状または環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「露光」は放射線の照射全般を含む概念とし、電子線の照射も含まれる。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、解像性に優れたパターンを形成できるポジ型レジスト組成物、該ポジ型

50

レジスト組成物用として好適な高分子化合物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

<高分子化合物>

本発明の高分子化合物（以下、高分子化合物（A1）という）は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位（a1）と、上記一般式（a2-1）または（a2-2）で表される構成単位（a2）とを含むこと特徴とする。

【0014】

構成単位（a1）

構成単位（a1）は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位である。

本発明においては、構成単位（a1）を有することが必要である。構成単位（a1）と後述する構成単位（a2）との組み合わせにより、レジストパターンを形成する際の露光マージンが大きく、且つ解像性に優れたパターンを形成できる。また、構成単位（a1）を有することによりドライエッチング耐性が向上する。さらに原料であるヒドロキシスチレンが容易に入手可能で低価格である等の利点も有する。

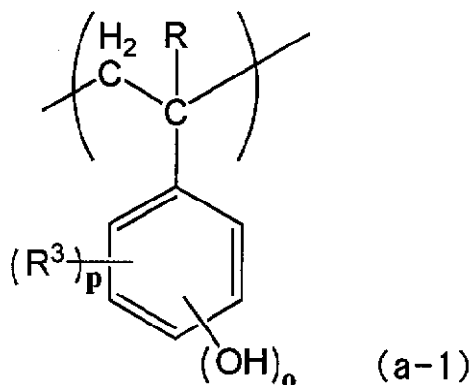
ここで、「ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレン、およびヒドロキシスチレンの位の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、ならびにそれらの誘導体を含む概念とする。「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成

される構成単位を意味する。

構成単位（a1）としては、下記一般式（a-1）で表される構成単位が例示できる。

【0015】

【化3】



[上記式中、Rは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し；R³は炭素数1～5の低級アルキル基を表し；oは1～3の整数を表し；pは0または1～2の整数を表す。]

【0016】

一般式（a-1）中、Rは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表す。

フッ素化低級アルキル基は、アルキル基の一部または全部の水素原子がフッ素原子で置換されたものであって、いずれでもよいが、全部フッ素化されていることが好ましい。

Rとしての低級アルキル基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基が好ましい。

炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が好ましく、トリフルオロメチル基であることがより好ましい。

R^3 の炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基としては、 R の炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

o は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 1 である。水酸基の位置は、 o が 1 である場合、 o - 位、 m - 位、 p - 位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることから p - 位が好ましい。さらに、 o が 2 または 3 の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

p は 0 または 1 ~ 2 の整数である。これらのうち、 p は 0 または 1 であることが好ましく、特に工業上 0 であることが好ましい。なお、 p が 1 である場合には、 R^3 の置換位置は o - 位、 m - 位、 p - 位のいずれでもよく、さらに、 p が 2 の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

10

【0017】

高分子化合物 (A1) 中、構成単位 (a1) の割合は、高分子化合物 (A1) を構成する全構成単位に対し、10 ~ 80 モル% であることが好ましく、20 ~ 75 がより好ましく、40 ~ 70 モル% がさらに好ましく、50 ~ 65 モル% が最も好ましい。該範囲内であると、適度なアルカリ溶解性が得られるとともに、他の構成単位とのバランスが良好である。

【0018】

構成単位 (a2)

本発明の高分子化合物 (A1) は、前記一般式 (a2-1) または (a2-2) で表される構成単位 (a2) を有する。

20

構成単位 (a2) は、アクリル酸から誘導される構成単位であって、カルボキシ基に由来するカルボニルオキシ基 (-C(O)-O-) の末端の酸素原子に、アセタール基 (アルコキシアルキル基) タイプの酸解離性溶解抑制基 [-C(R¹R²)-O-(CH₂)_n-Z] が結合している構造を有する。したがって、酸が作用すると該酸解離性溶解抑制基と前記末端の酸素原子との間で結合が切断される。

したがって、本発明の高分子化合物 (A1) は、酸を作用させる前はアルカリ不溶であり、酸を作用させると上記の酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって高分子化合物 (A1) 全体がアルカリ可溶性へ変化し得る。

また、かかるアセタール基 (アルコキシアルキル基) タイプの酸解離性溶解抑制基の脱保護エネルギーは、第 3 級エステルタイプの酸解離性溶解抑制基に比べて低いため、構成単位 (a2) を有することにより、酸強度が弱くても、前記酸解離性溶解抑制基を脱離させて、アルカリ可溶性を増大させて、微細パターンを解像することが可能であるといったメリットがある。また、脱保護エネルギーが低いことから、触媒となる酸強度を弱くする事ができるため、酸発生剤の選択範囲を広げることができるという利点がある。具体的には、例えばジアゾメタン系酸発生剤や、アニオン部にカンファースルホン酸イオンを有する酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤等でも解離させることができる。

30

【0019】

ここで、「アクリル酸から誘導される構成単位」とは、アクリル酸のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味し、「アクリル酸から誘導される構成単位」には、位の炭素原子に結合する水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換された構成単位や、位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルから誘導される構成単位等も含まれる。

40

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味し、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」には、位の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含まれる。

なお、「アクリル酸から誘導される構成単位」、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」において、「位 (位の炭素原子)」という場合は、特に断りがない限り、カルボキシ基が結合している炭素原子のことである。

【0020】

50

一般式 (a 2 - 1) および (a 2 - 2) において、R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基であり、R としては、上記一般式 (a - 1) 中の R と同様のものが挙げられる。

R¹、R² はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基である。R¹、R² の低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。低級アルキル基は、工業上入手しやすい点で、メチル基、エチル基が好ましい。R¹、R² は、本発明の効果に優れることから、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

10

n は好ましくは 0 または 1 ~ 3 の整数であり、0 または 1 であることが好ましく、1 であることが最も好ましい。

m は 0 または 1 であり、好ましくは 1 である。

【 0 0 2 1 】

Z は脂肪族環式基を表し、炭素数 2 0 以下の脂肪族環式基が好ましく、炭素数 5 ~ 1 2 の脂肪族環式基がより好ましい。ここで、本明細書および特許請求の範囲における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを意味する。脂肪族環式基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

20

Z は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基、親水性基等が挙げられる。親水性基としては、= O、- C O O R (R はアルキル基)、アルコール性水酸基、- O R (R はアルキル基)、イミノ基、アミノ基等が挙げられ、入手が容易であることから、= O またはアルコール性水酸基が好ましい。

脂肪族環式基における置換基を除いた基本の環 (基本環) の構造は、炭素および水素からなる環 (炭化水素環) であってもよく、また、炭化水素環を構成する炭素原子の一部が硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素環であってもよい。本発明の効果のためには、Z における基本環が、炭化水素環であることが好ましい。

炭化水素環としては、K r F レジスト、A r F レジスト等において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができ、具体的には、モノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンが例示できる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどが挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン、シクロペンタン、アダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、テトラシクロドデカンが工業上好ましく、アダマンタンがさらに好ましい。

30

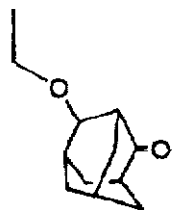
【 0 0 2 2 】

式 - C (R¹ R²) - O - (C H₂)_n - Z で表される酸解離性溶解抑制基としては、例えば、下記式 (4) ~ (1 5) で表される基が挙げられる。

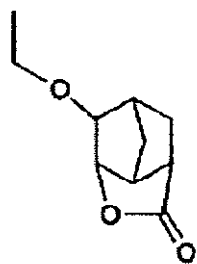
40

【 0 0 2 3 】

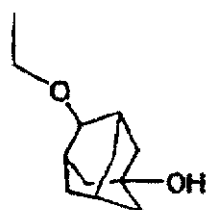
【化 4】



(4)



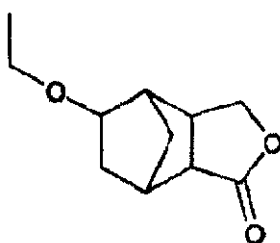
(5)



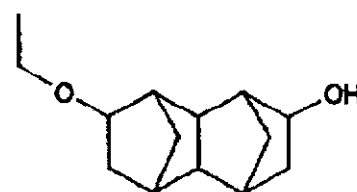
(6)



(7)



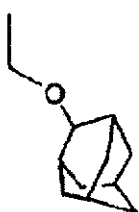
(8)



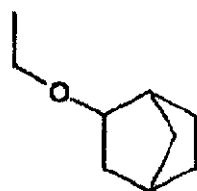
(9)



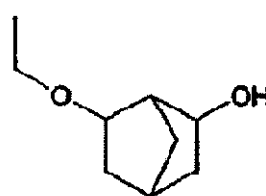
(10)



(11)



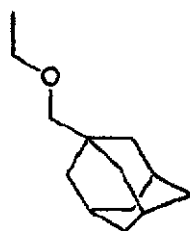
(12)



(13)



(14)



(15)

10

20

30

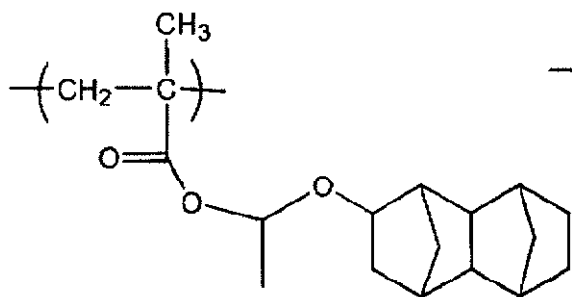
40

【 0 0 2 4 】

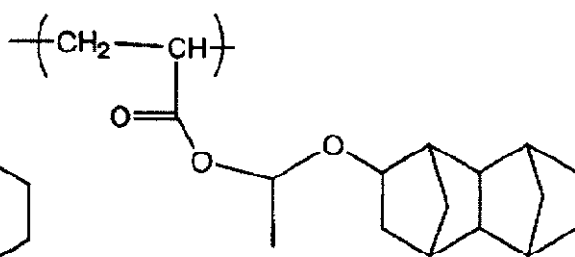
構成単位 (a 2) として、より具体的には、たとえば下記一般式 (a 2 - 1 - 1) ~ (a 2 - 1 - 16)、(a 2 - 2 - 1) ~ (a 2 - 1 - 22) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

【化5】

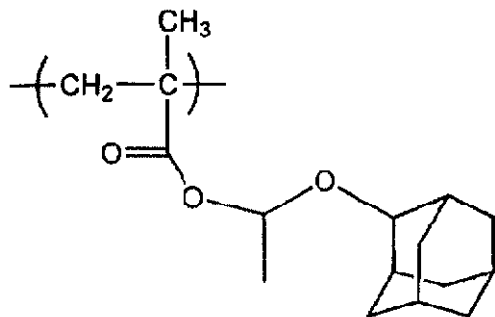


(a2-1-1)

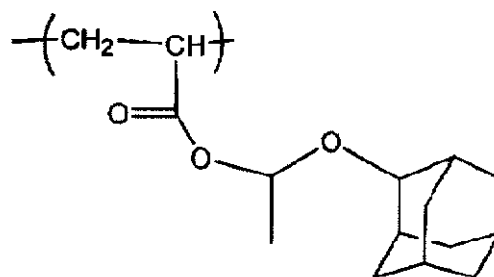


(a2-1-2)

10

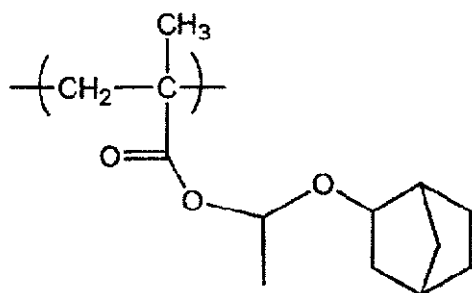


(a2-1-3)

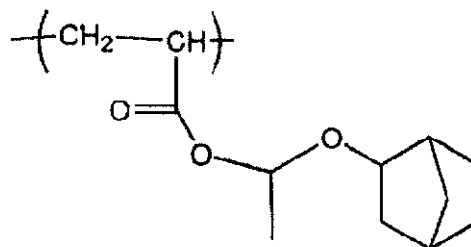


(a2-1-4)

20



(a2-1-5)

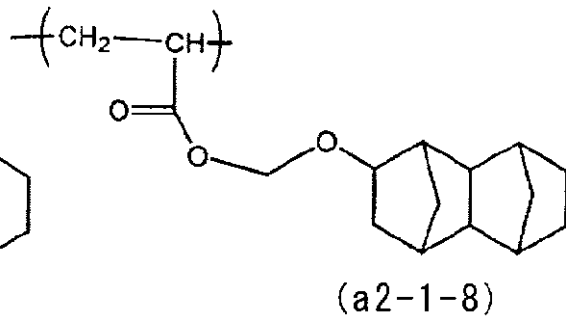
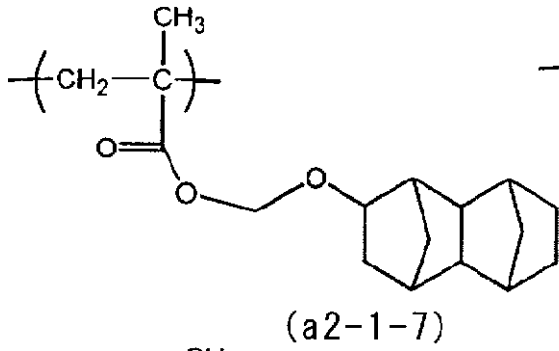


(a2-1-6)

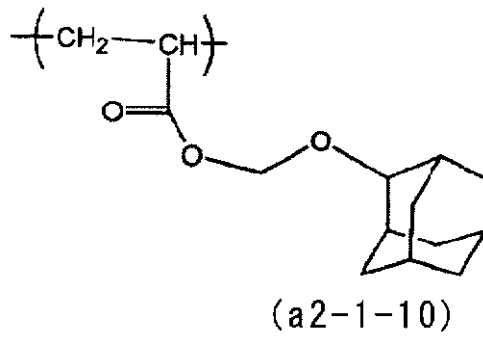
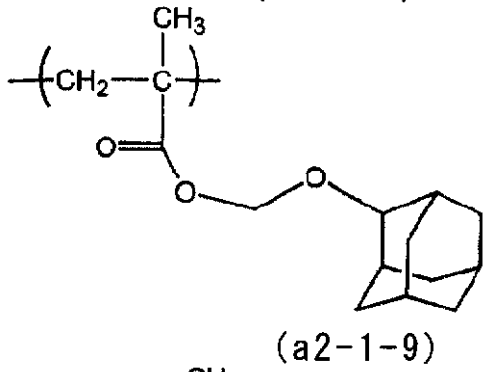
30

【0026】

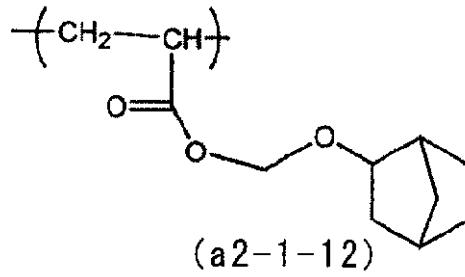
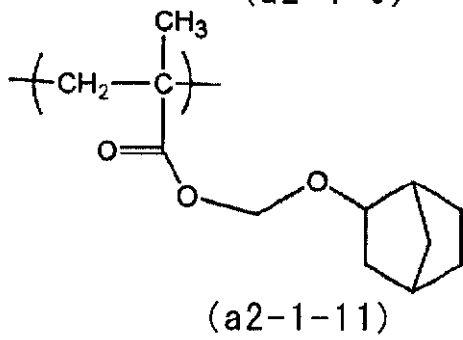
【化 6】



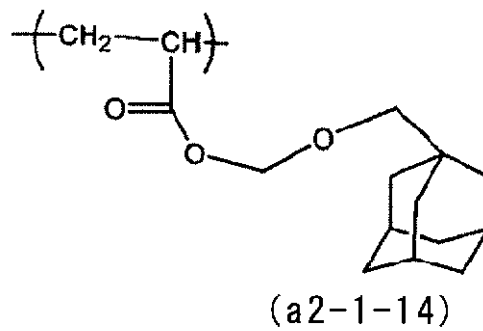
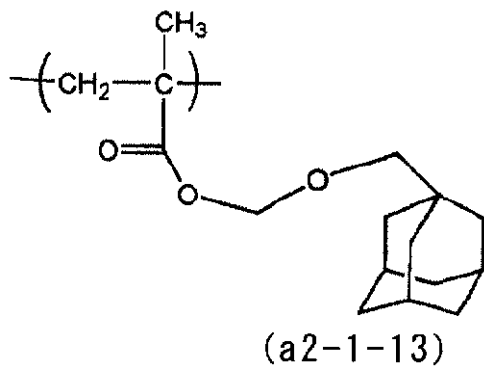
10



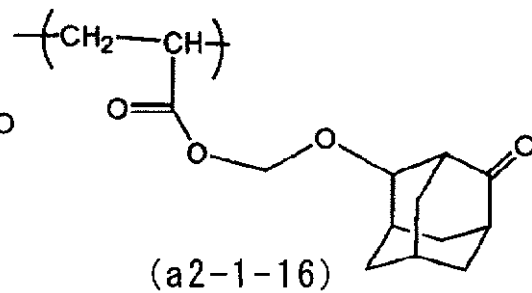
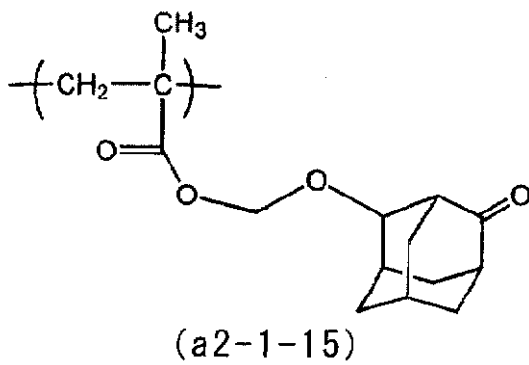
20



30



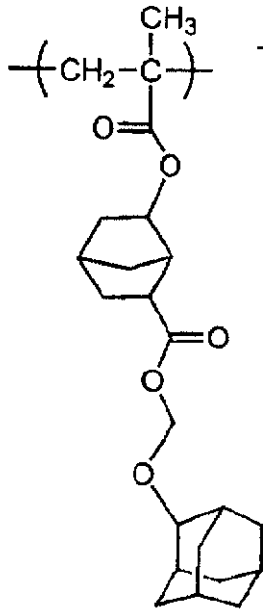
40



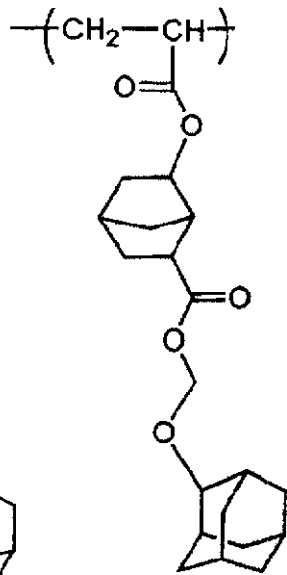
【 0 0 2 7 】

50

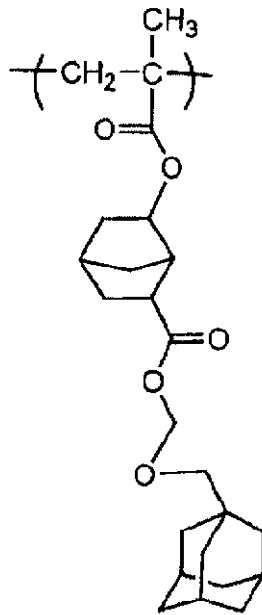
【化7】



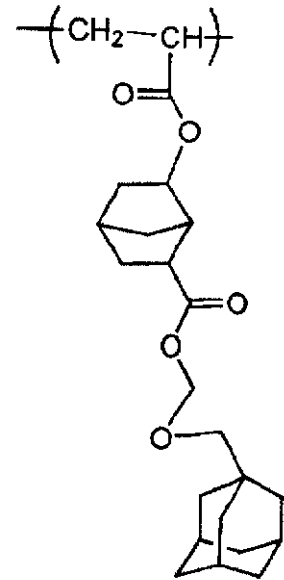
(a2-2-1)



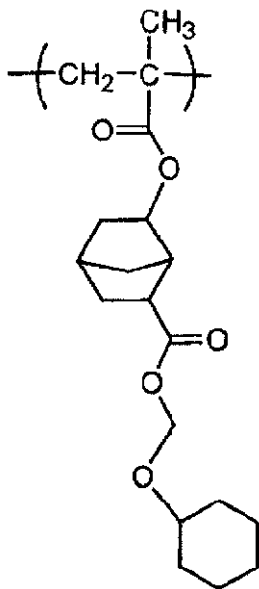
(a2-2-2)



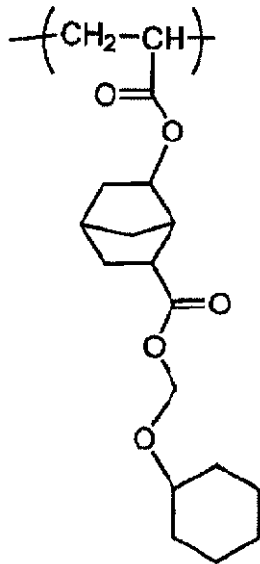
(a2-2-3)



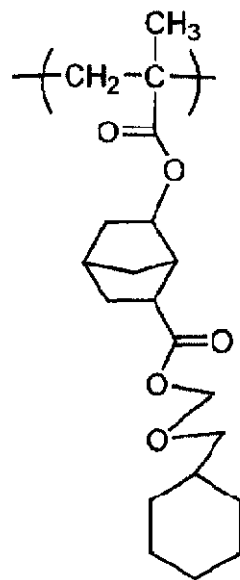
(a2-2-4)



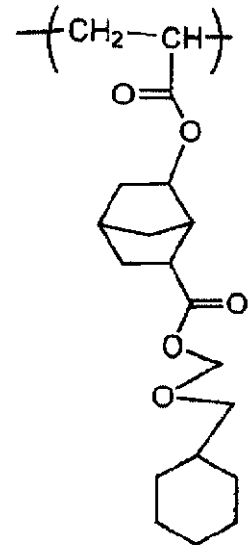
(a2-2-5)



(a2-2-6)



(a2-2-7)



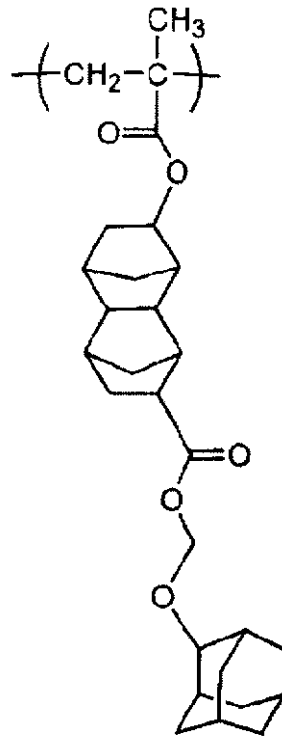
(a2-2-8)

10

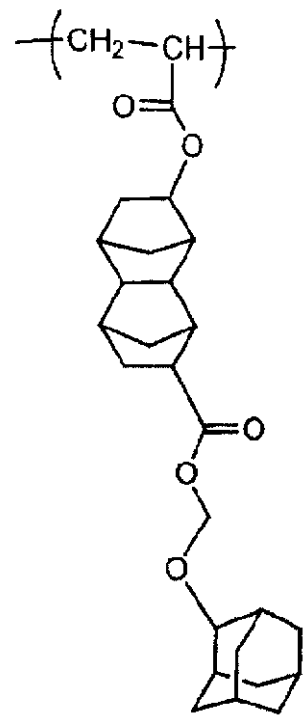
20

30

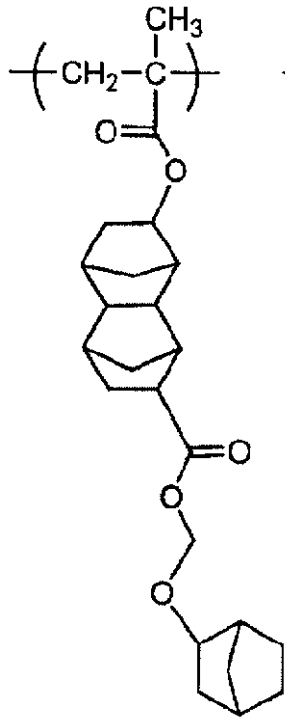
【化 8】



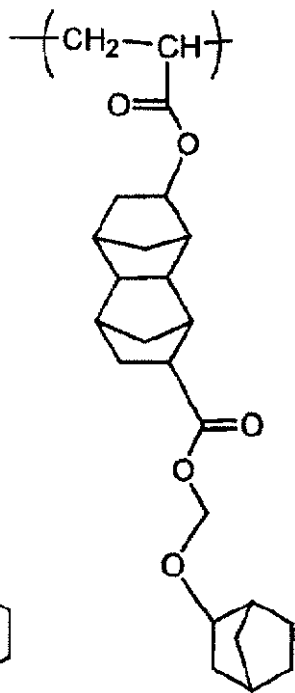
(a2-2-9)



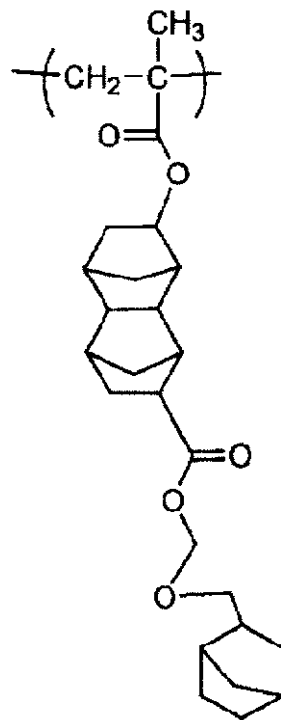
(a2-2-10)



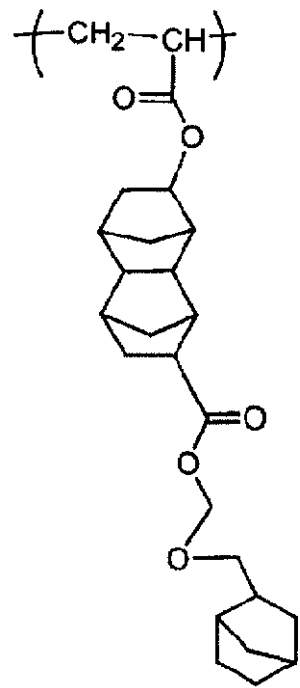
(a2-2-11)



(a2-2-12)



(a2-2-13)



(a2-2-14)

10

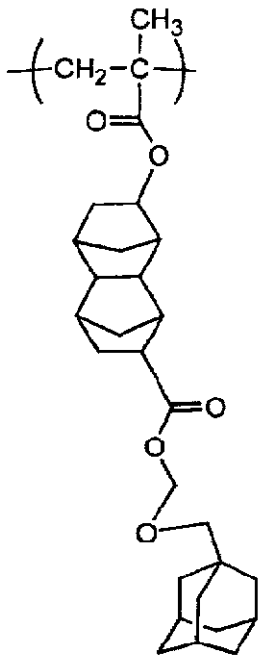
20

30

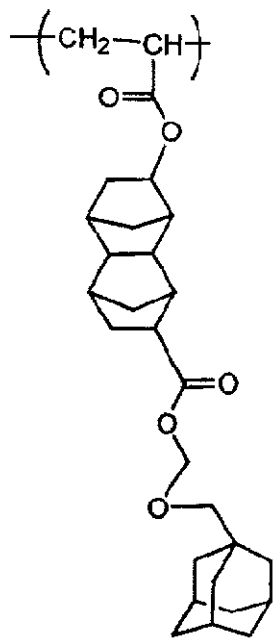
40

【 0 0 2 9 】

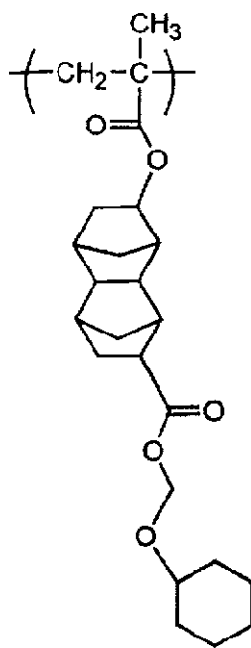
【化9】



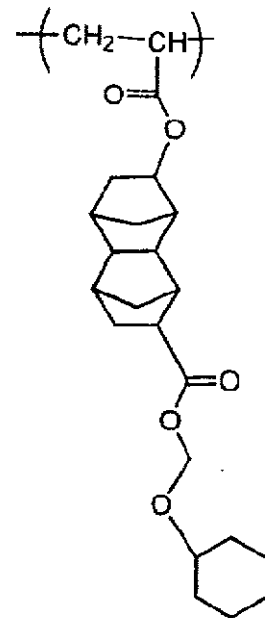
(a2-2-15)



(a2-2-16)



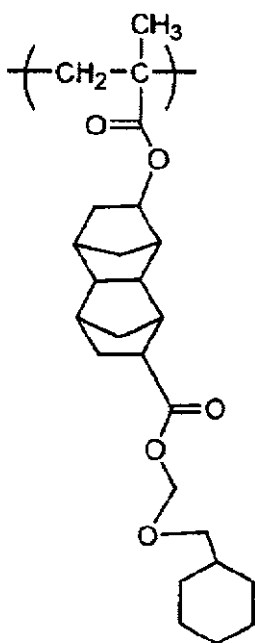
(a2-2-17)



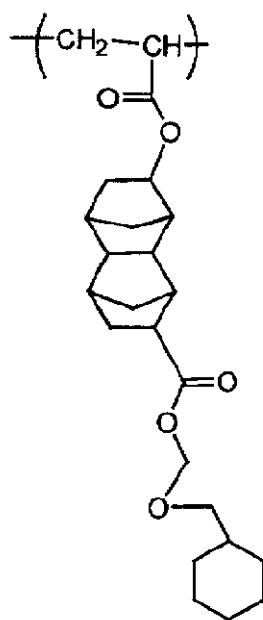
(a2-2-18)

10

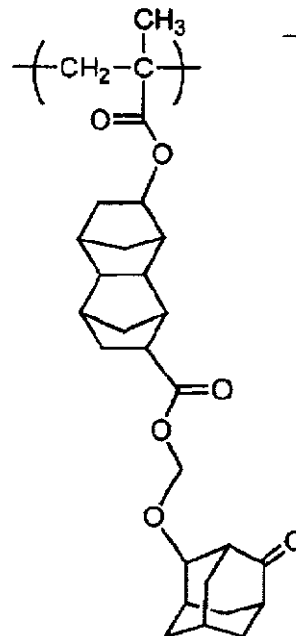
20



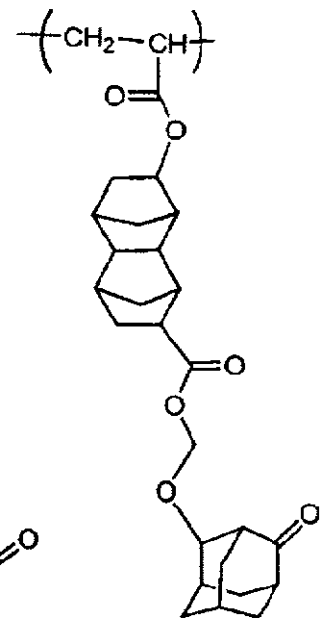
(a2-2-19)



(a2-2-20)



(a2-2-21)



(a2-2-22)

30

40

【0030】

本発明においては、構成単位(a2)として、特に構成単位(a2-1)を有することが、本発明の効果に優れ、好ましい。中でも、式(a2-1-9)、式(a2-1-10)、式(a2-1-13)、式(a2-1-14)、式(a2-1-15)、式(a2-1-16)で表される構成単位は、本願発明の効果に優れる為好ましい。

【0031】

高分子化合物(A1)中、構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A1)を構成す

50

る全構成単位に対し、5～50モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましく、15～35モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによりレジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスが良好である。また、上記範囲内とすることで露光マージンに優れる。

【0032】

高分子化合物(A1)は、前記構成単位(a1)、(a2)のほかに、さらに、スチレンから誘導される構成単位(a3)を有していてもよい。

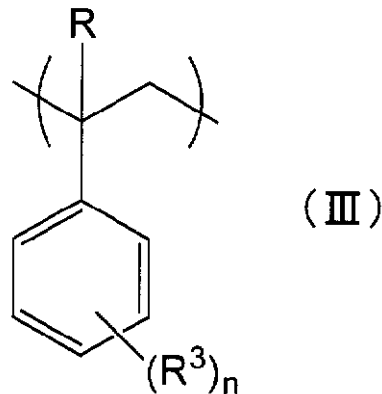
本発明において、構成単位(a3)は必須ではないが、これを含有させると、現像液に対する溶解性を調整でき、露光マージンがさらに向上する。また、焦点深度が向上する、耐ドライエッチング性が向上するなどの利点が見られる。

ここで、「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの位の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。スチレンは、フェニル基の水素原子が炭素数1～5のアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

構成単位(a3)としては、下記一般式(III)で表される構成単位が例示できる。

【0033】

【化10】



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基を表し；R³は炭素数1～5の低級アルキル基を表し；nは0または1～3の整数を表す。]

【0034】

式(III)中、RおよびR³としては上記式(a-1)中のRおよびR³と同様のものが挙げられる。

nは、0または1～3の整数である。これらのうち、nは0または1であることが好ましく、特に工業上0であることが好ましい。なお、nが1～3である場合には、R³の置換位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよく、さらに、nが2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

【0035】

構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

高分子化合物(A1)が構成単位(a3)を有する場合、構成単位(a3)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、1～20モル%が好ましく、3～15モル%がより好ましく、5～15モル%がさらに好ましい。この範囲内であると、構成単位(a3)を有することによる効果が高く、他の構成単位とのバランスも良好である。

【0036】

本発明において、高分子化合物(A1)は、これらの構成単位(a1)～(a3)を全て有する共重合体であることが、本発明の効果に優れることから好ましく、特に構成単位

(a 1) ~ (a 3) からなる共重合体であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

高分子化合物 (A 1) は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでいてもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、A r F エキシマレーザー用、K r F ポジエキシマレーザー用 (好ましくは A r F エキシマレーザー用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

【 0 0 3 8 】

高分子化合物 (A 1) は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

【 0 0 3 9 】

高分子化合物 (A 1) の質量平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算、以下同様。) は、3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、5 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 がさらに好ましい。質量平均分子量が 5 0 0 0 0 以下であると、レジスト溶剤に対する溶解性を十分に確保でき、ラフネスを低減できる。また、3 0 0 0 以上であると、現像液に対する溶解性を調整しやすい。また、ドライエッチング耐性が向上し、膜減りが改善される。

また、高分子化合物 (A 1) の分散度 (M_w / M_n (数平均分子量)) が小さいほど (単分散に近いほど) 、解像性に優れ、好ましい。分散度は 1 . 0 ~ 5 . 0 が好ましく、1 . 0 ~ 3 . 0 がより好ましく、1 . 0 ~ 2 . 5 が最も好ましい。

【 0 0 4 0 】

< ポジ型レジスト組成物 >

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) (以下、(A) 成分という) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (以下、(B) 成分という) とを含むポジ型レジスト組成物である。

かかるポジ型レジスト組成物においては、露光により (B) 成分から酸が発生すると、該酸が (A) 成分の酸解離性溶解抑制基を解離させ、アルカリ可溶性を増大させる。そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたレジスト組成物に対して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

【 0 0 4 1 】

< (A) 成分 >

(A) 成分は、上記本発明の高分子化合物 (A 1) を含有する必要がある。

高分子化合物 (A 1) は、1 種単独であってもよく、2 種以上を併用してもよい。

(A) 成分中、高分子化合物 (A 1) の割合は、本発明の効果のためには、好ましくは 5 0 質量 % 以上、より好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 質量 % であり、最も好ましくは 1 0 0 質量 % である。

【 0 0 4 2 】

本発明においては、(A) 成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、高分子化合物 (A 1) に加えて、P H S 系樹脂、アクリル系樹脂等の、一般に化学増幅型ポジ型レジスト用樹脂として用いられている樹脂を含有してもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明のポジ型レジスト組成物において、(A) 成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。

【 0 0 4 4 】

< (B) 成分 >

(B) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート

10

20

30

40

50

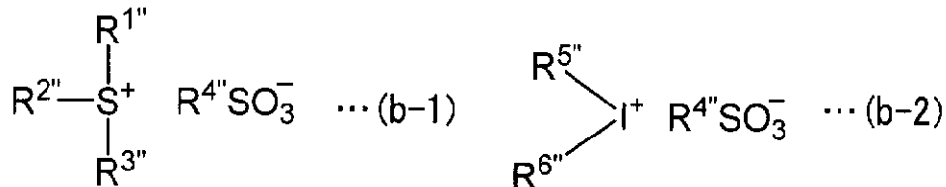
系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビスルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0045】

オニウム塩系酸発生剤としては、下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物が挙げられる。

【0046】

【化11】



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し； $R^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0047】

式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6~10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1~5であることが好ましい。具体的には、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、n-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

【0048】

$R^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖のアルキル基としては、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 $R^{1''}$ で示したような環式基であって、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~10であることがさらに好ましく、炭素数6~

10

20

30

40

50

10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

R⁴ ” としては、直鎖または環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0049】

式 (b - 2) 中、R⁵ ” ~ R⁶ ” はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵ ” ~ R⁶ ” のうち、少なくとも 1 つはアリール基を表す。R⁵ ” ~ R⁶ ” のうち、2 以上がアリール基であることが好ましく、R⁵ ” ~ R⁶ ” のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

R⁵ ” ~ R⁶ ” のアリール基としては、R¹ ” ~ R³ ” のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵ ” ~ R⁶ ” のアルキル基としては、R¹ ” ~ R³ ” のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵ ” ~ R⁶ ” はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式 (b - 2) 中の R⁴ ” としては上記式 (b - 1) の R⁴ ” と同様のものが挙げられる。

【0050】

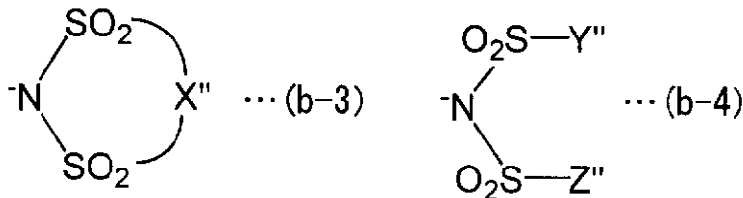
オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジ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、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジ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、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)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、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0051】

また、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、アニオン部を下記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオン部に置き換えたものも用いることができる（カチオン部は (b - 1) 又は (b - 2) と同様）。

【0052】

【化 1 2】



[式中、X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を表し；Y''、Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。] 10

【 0 0 5 3】

X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は 2 ~ 6 であり、好ましくは炭素数 3 ~ 5、最も好ましくは炭素数 3 である。

Y''、Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は 1 ~ 10 であり、好ましくは炭素数 1 ~ 7、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。

X'' のアルキレン基の炭素数または Y''、Z'' のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。 20

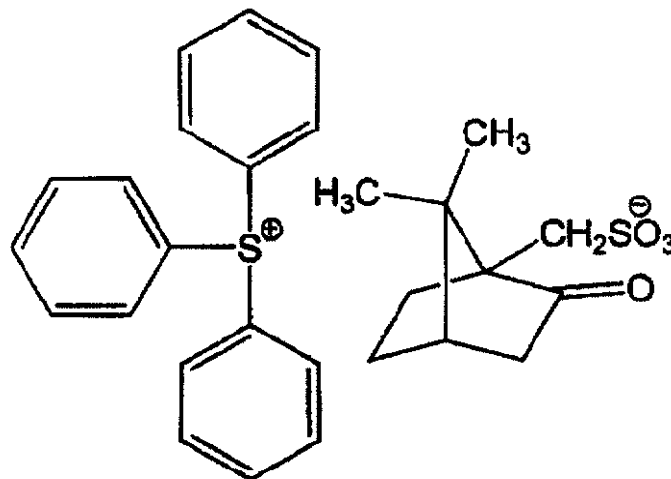
また、X'' のアルキレン基または Y''、Z'' のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは 70 ~ 100 %、さらに好ましくは 90 ~ 100 % であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【 0 0 5 4】

また、本発明においては、オニウム塩系酸発生剤の中で比較的酸の強度が弱い、アニオン部にカンファースルホン酸イオンを有するオニウム塩も用いることができる。そのカチオン部は前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) で示されるものと同様である。具体的には下記化学式で表される化合物等を例示できる。 30

【 0 0 5 5】

【化 1 3】



40

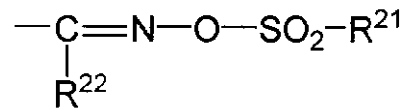
【 0 0 5 6】

本発明において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B - 1) で表さ 50

れる基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0057】

【化14】



10

(式(B-1)中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0058】

本発明において、有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等)を有していてもよい。

R^{21} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアリアル基が好ましい。これらのアルキル基、アリアル基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1~6の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリアル基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

20

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリアル基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリアル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリアル基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリアル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリアル基を意味し、完全にハロゲン化されたアリアル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリアル基を意味する。

30

R^{21} としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0059】

R^{22} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリアル基またはシアノ基が好ましい。 R^{22} のアルキル基、アリアル基としては、前記 R^{21} で挙げたアルキル基、アリアル基と同様のものが挙げられる。

40

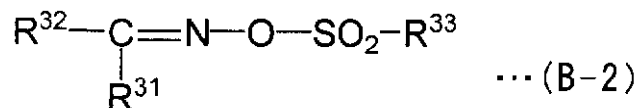
R^{22} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1~8のアルキル基、または炭素数1~8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0060】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

【0061】

【化15】

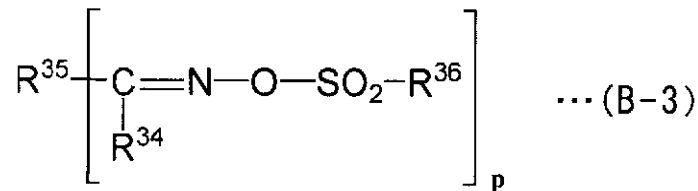


[式(B-2)中、 R^{31} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{32} はアリール基である。 R^{33} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0062】

10

【化16】



[式(B-3)中、 R^{34} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{35} は2または3価の芳香族炭化水素基である。 R^{36} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p は2または3である。]

20

【0063】

前記一般式(B-2)において、 R^{31} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{31} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{31} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが好ましい。

30

【0064】

R^{32} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントラセル(anthracyl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{32} のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

40

【0065】

R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、部分的にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

50

【0066】

前記一般式(B-3)において、 $R^{3,4}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{3,1}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^{3,5}$ の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記 $R^{3,2}$ のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

$R^{3,6}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^3 の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

pは好ましくは2である。

10

【0067】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、(p トルエンスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、(p クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、(4 ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、(4 ニトロ 2 トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) 4 クロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) 2,4 ジクロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) 2,6 ジクロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) 4 メトキシベンジルシアニド、(2 クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) 4 メトキシベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) チエン 2 イルアセトニトリル、(4 ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、[(p トルエンスルホニルオキシイミノ) 4 メトキシフェニル]アセトニトリル、[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) 4 メトキシフェニル]アセトニトリル、(トシルオキシイミノ) 4 チエンルシアニド、(メチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロオクテニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) シクロヘキシルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ) エチルアセトニトリル、(プロピルスルホニルオキシイミノ) プロピルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) シクロペンチルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) シクロヘキシルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(イソプロピルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(n ブチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、(イソプロピルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、(n ブチルスルホニルオキシイミノ) 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、-(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、-(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、-(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、-(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、-(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、-(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、-(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

20

30

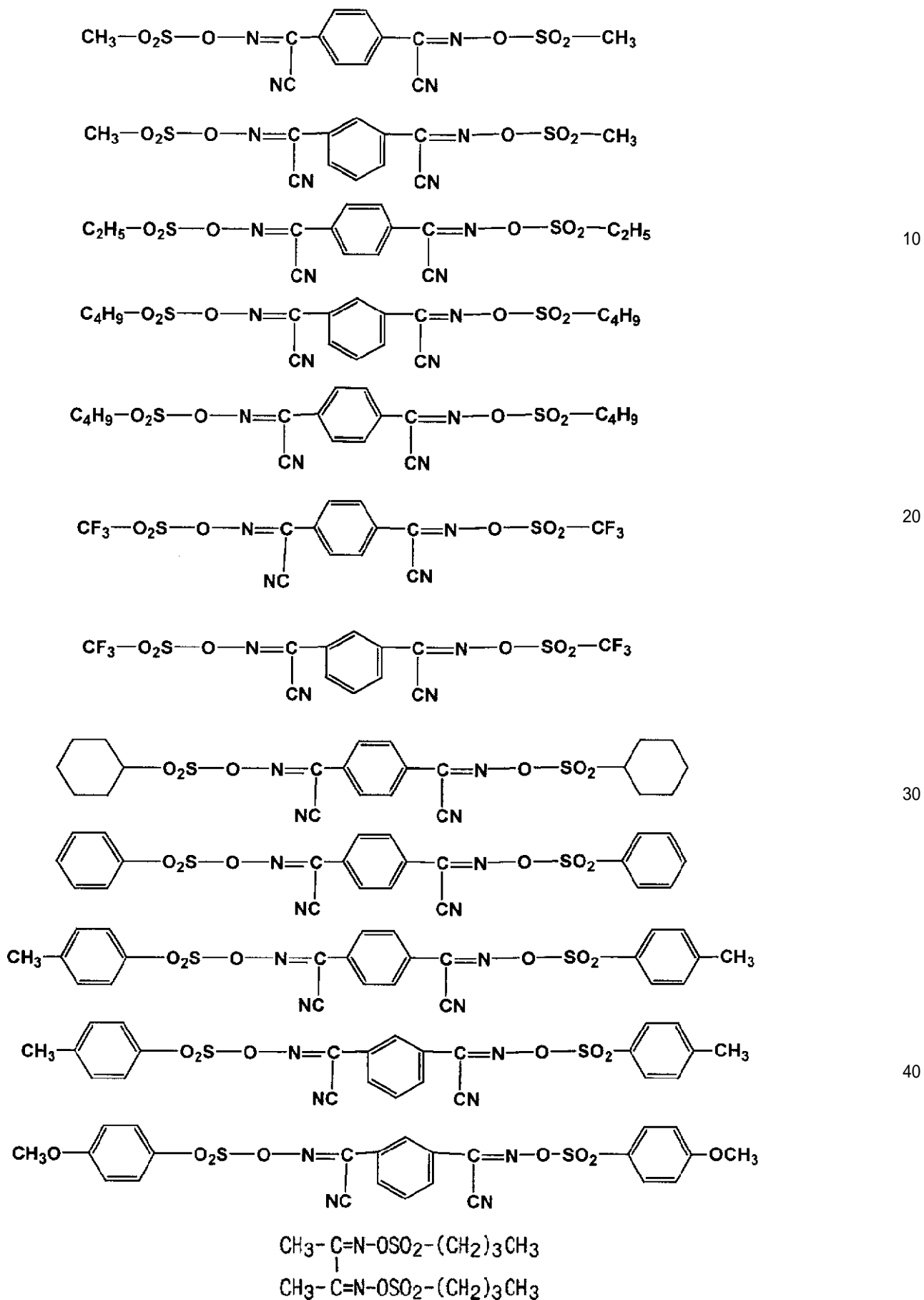
40

また、下記化学式で表される化合物が挙げられる。

【0068】

50

【化 17】



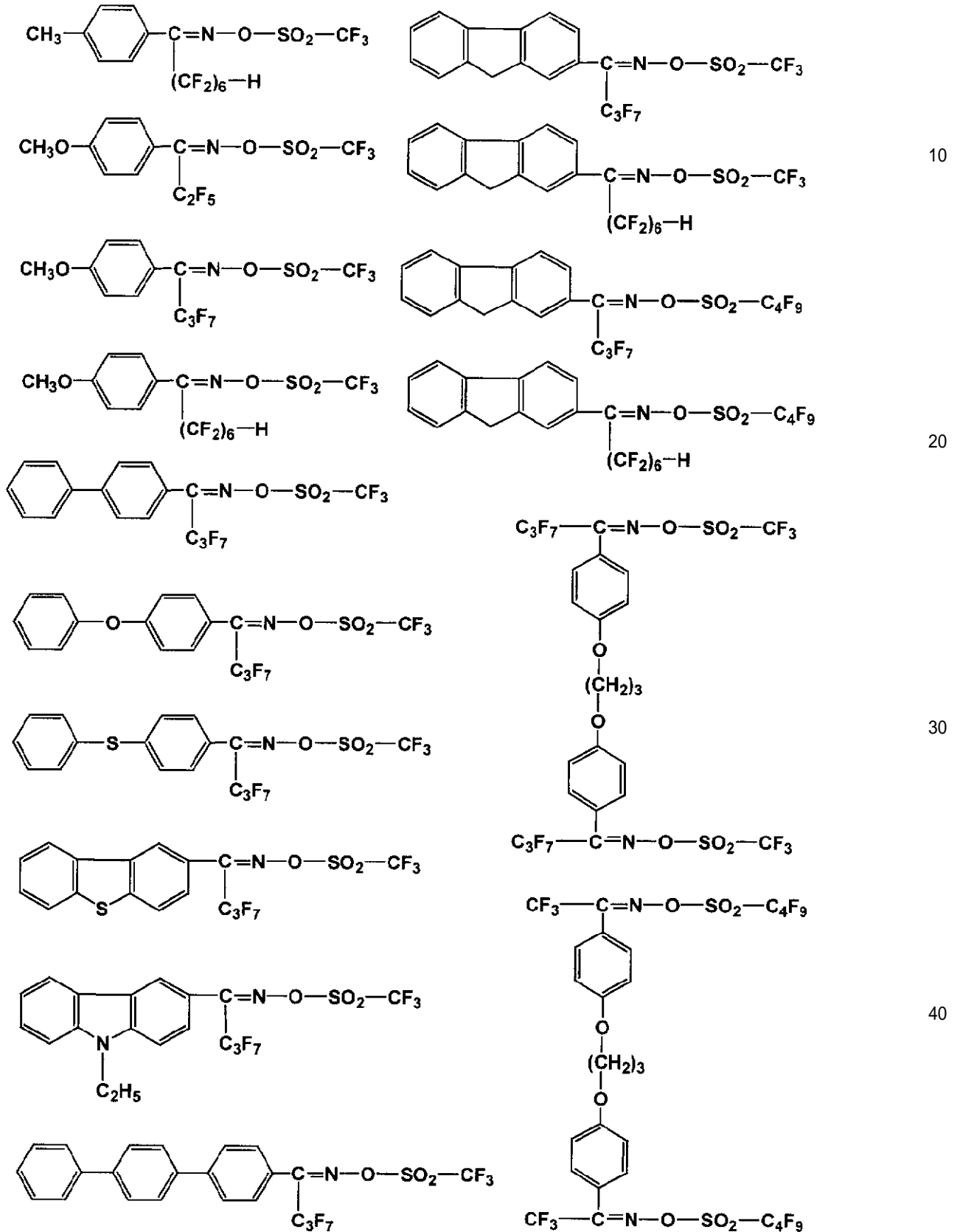
【0069】

50

また、前記一般式 (B - 2) または (B - 3) で表される化合物のうち、好ましい化合物の例を下記に示す。

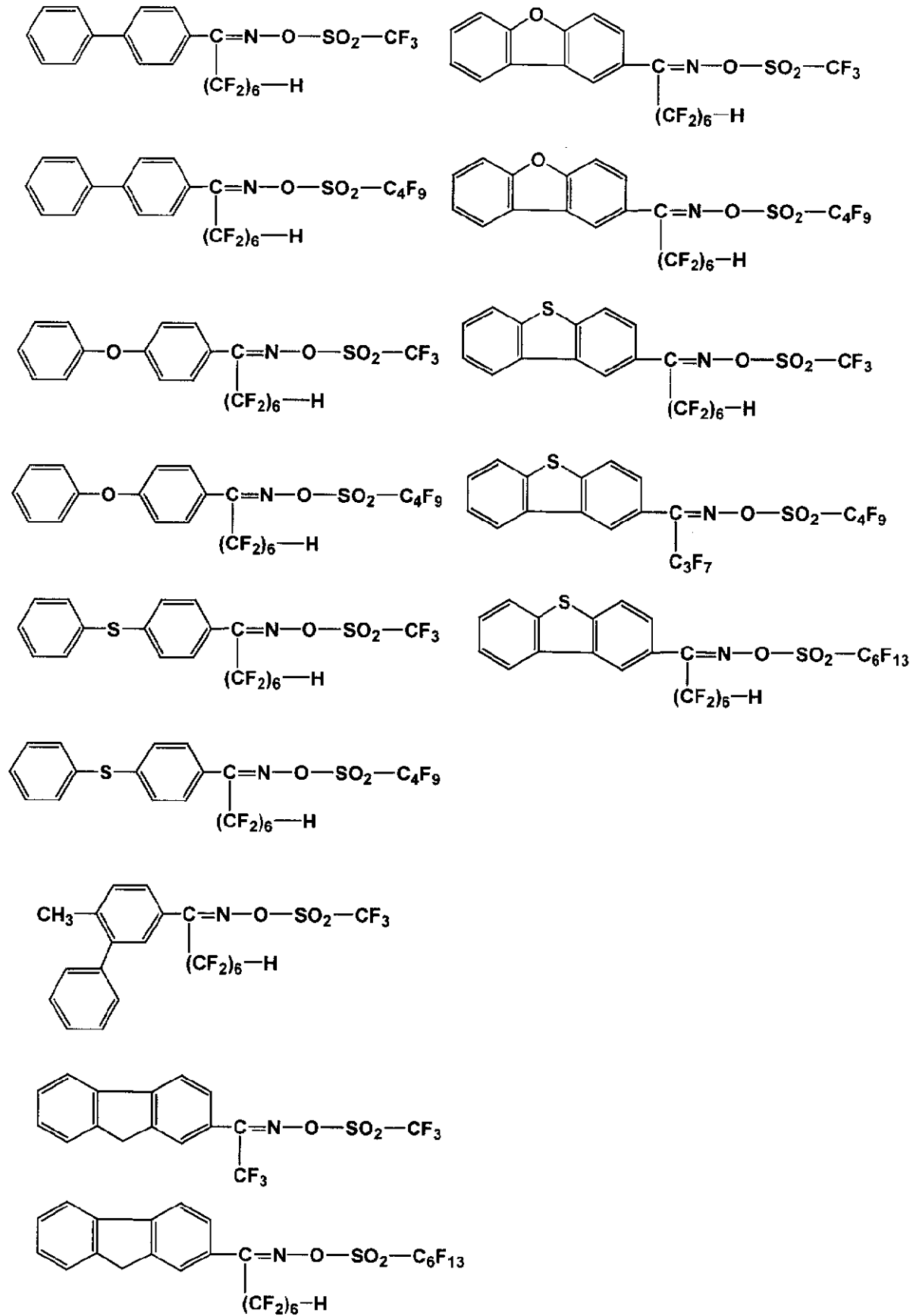
【 0 0 7 0 】

【 化 1 8 】



【 0 0 7 1 】

【化 1 9】



【 0 0 7 2 】

上記例示化合物の中でも、下記の3つの化合物が好ましい。

【 0 0 7 3 】

10

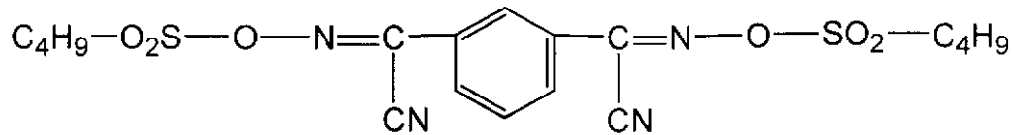
20

30

40

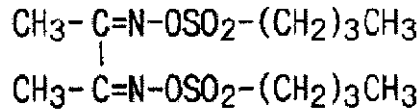
50

【化20】



【0074】

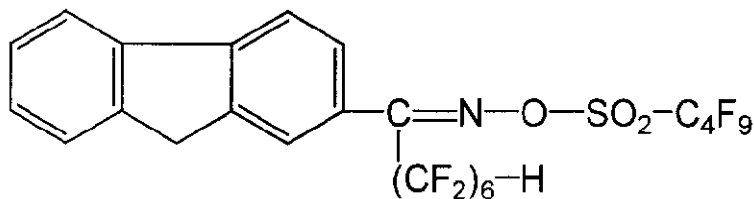
【化21】



10

【0075】

【化22】



20

【0076】

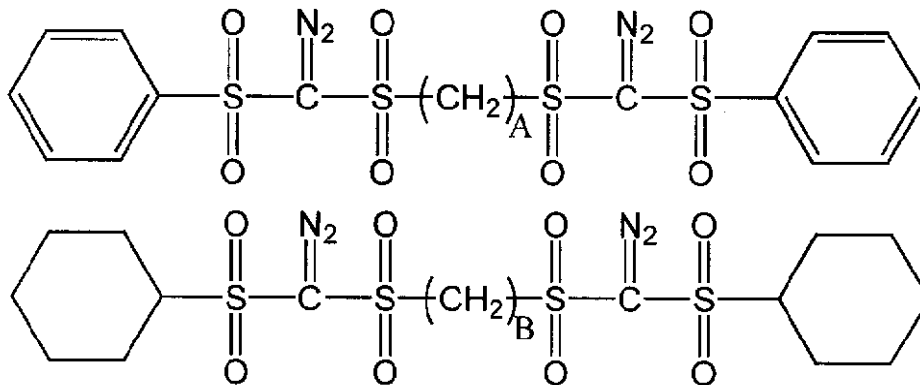
ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリーールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(A=3の場合)、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(A=4の場合)、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(A=6の場合)、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(A=10の場合)、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(B=2の場合)、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(B=3の場合)、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(B=6の場合)、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(B=10の場合)などを挙げるができる。

30

【0077】

【化 2 3】



10

【0078】

本発明においては、(B)成分として、オキシムスルホネート系酸発生剤および/またはフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

【0079】

(B)成分としては、これらの酸発生剤を1種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。

20

本発明のネガ型レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が十分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0080】

[任意の成分]

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(ただし(B)成分を除く)(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良い。かかる(D)成分としては、たとえばn-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン;ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。これらの中でも、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましく、炭素数5~10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-オクチルアミンが最も好ましい。

30

40

また、(D)成分として、芳香族アミンも好ましく使用できる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、フェニルアミン、フェネチルアミン等の第1級アミン;ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジフェネチルアミン等の第2級アミン;トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、トリフェネチルアミン等の第3級アミンが挙げられる。これらの中でも、トリベンジルアミンが本発明の効果に優れ好ましい。

これら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。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

50

【0081】

また、本発明のポジ型レジスト組成物には、前記(D)成分の配合による感度劣化の防止、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、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それらのエステルのような誘導体、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のような誘導体、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のような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

【0082】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0083】

[有機溶剤]

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる。

有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、-ブチロラクトン等のラクトン類や、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、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、また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またはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、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(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、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などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2であると好ましい。

また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

有機溶剤の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて

10

20

30

40

50

適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度 2 ~ 20 質量%、好ましくは 5 ~ 15 質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0084】

上述したように、本発明の高分子化合物(A1)を含有するポジ型レジスト組成物によれば、解像性に優れたパターンを形成できる。

解像性の向上は、高分子化合物(A1)において、アルカリ可溶性の構成単位である構成単位(a1)と、アクリル酸の側鎖部分に式 $-C(R^1R^2)-O-(CH_2)_n-Z$ で表される酸解離性溶解抑制基を有する構成単位(a2)とを有することにより、酸解離性溶解抑制基の解離後におけるレジストのアルカリ溶解性が向上し、溶解コントラストが大きくなるためであると考えられる。すなわち、式 $-C(R^1R^2)-O-(CH_2)_n$ - Z で表される酸解離性溶解抑制基は、脱保護反応における活性化エネルギーが低く、解離しやすい。そのため、露光時に、露光部に存在する酸解離性溶解抑制基の解離する割合(脱保護率)が高く、露光部のアルカリ溶解性が大幅に増大する。また、該酸解離性溶解抑制基は、Z(脂肪族環式基)を有することから溶解抑制効果が高い。そのため、未露光部と露光部とのアルカリ溶解性の差(溶解コントラスト)が大きくなり、結果、解像性が向上する。

10

【0085】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、露光量マージンが大きい。露光量マージンが小さいと、露光量のわずかなずれにより、形成されるレジストパターンの寸法が大きく変動してしまうが、本発明においては、露光量マージンが大きいいため、形成されるレジストパターンの寸法変動も小さい。

20

【0086】

また、本発明においては、露光部におけるアルカリ溶解性の向上により、ラインエッジラフネス(LER)が低減される。LERはレジストパターン側壁表面の荒れであり、ホールパターンにおけるホール周囲の歪みや、ラインアンドスペースパターンにおけるライン幅のばらつき等の原因となるため、微細な半導体素子の形成等に悪影響を与えるおそれがあり、近年、その改善が重要な課題となっている。

【0087】

さらに、本発明においては、酸解離性溶解抑制基が解離しやすいことから、オキシムスルホネート系酸発生剤やアニオン部にカンファースルホン酸イオンを有するオニウム塩のような発生する酸の強度の弱い酸発生剤を用いた場合であっても容易に解離するため良好にレジストパターンを解像でき、酸発生剤の選択の幅が広いという利点を有する。

30

また、このことから、本発明においては、環境安定性が高いことが期待される。すなわち、化学増幅型レジストを用いる場合、特に電子線やEUVによるリソグラフィーにおいては、感度の低下やレジストパターンの形状劣化、解像性の低下等の不具合が生じるという問題がある。このような不具合の原因の1つとして、環境中に存在するアミン等の塩基性物質のレジスト層へのコンタミネーション(環境影響)が挙げられる。すなわち、化学増幅型レジストは、酸の作用を利用するという反応機構上、塩基性物質のコンタミネーションにより酸が失活し、その性能(感度や形状、解像性等)が影響を受ける。また、このような環境影響は、工程遅延の長さ、たとえばレジストの塗布後、露光を行うまでの時間や、露光後、露光後加熱(PEB)を行うまでの時間等の長さによってもその程度が異なり、このことがロット間の性能の違いを生じさせ、感度や形状、解像性の変動等を生じさせてしまう。特に、電子線やEUVによるリソグラフィーにおいては、露光は通常、減圧環境下で行われるため、減圧操作やパーズ操作等を行う必要があることから工程遅延が長く、環境影響が重大な問題となる。このような問題に対し、本発明においては、酸発生剤の選択の幅が広いため、環境影響を受けにくい酸発生剤を任意に選択して用いることにより、環境安定性を向上させることができると推測される。

40

さらに、同様の理由により、基板依存性が低いことも期待される。すなわち、どのような基板を用いた場合でも、たとえばシリコン基板上や反射防止膜上、特殊基板(SOG(spin-on-glass))、Si含有ハードマスク、クロム基板)上においても、

50

良好なレジストパターンを形成できる。すなわち、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、基板の影響により、基板との界面部分で、酸発生剤から発生した酸が失活してしまい、たとえばポジ型の場合であればその部分がアルカリ不溶性のまま変化せず、現像後、基板との界面部分のレジストが除去されずに残ってしまうなどして矩形のパターンが形成できないという問題がある。これに対し、本発明のポジ型レジスト組成物は、基板の影響を受けにくい酸発生剤を任意に選択して用いることにより、環境安定性を向上させることができる。

【0088】

<レジストパターン形成方法>

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下のように行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80～150の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えば電子線描画装置などにより、電子線やその他遠紫外線等を所望のマスクパターンを介してまたは介さずに選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、またはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画した後、80～150の温度条件下、加熱処理（ポストエクスポージャーベーク（PEB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

【0089】

露光に用いる上記電子線やその他遠紫外線等の波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。

本発明のポジ型レジスト組成物は、真空下での安定性が高いことから、真空下での露光工程を含むレジストパターン形成に好適に用いることができ、KrFエキシマレーザー、電子線またはEUV（極紫外線）用として好ましく、特に電子線用として好適である。

【実施例】

【0090】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例1 2-アダマンチルククロメチルエーテルの合成

2-ヒドロキシアダマンタンにパラホルムアルデヒドを加え、2-ヒドロキシアダマンタンに対し2.5当量の塩化水素ガスを吹き込み、50にて12時間反応させた。反応終了後、生成物を減圧蒸留し、2-アダマンチルククロメチルエーテルを得た。

【0091】

合成例2 2-アダマンチルオキシメチルメタクリレートの合成

6.9gのメタクリル酸を200mLのテトラヒドロフランに溶解し、トリエチルアミン8.0gを加えた。室温で攪拌した後、15gの2-アダマンチルククロメチルエーテルを溶解させたテトラヒドロフラン100mLを滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を溶媒留去し、酢酸エチルに200mLに溶解させた後、純粋（100mL×3）で洗浄し、溶媒留去した。氷冷下放置後、得白色固体を得た。

赤外吸収スペクトル（IR）、プロトン核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）を測定した結果を示す。IR（cm⁻¹）：2907、2854（C-H伸縮）、1725（C=O伸縮）、1638（C=C伸縮）¹H-NMR（CDCl₃、内部標準：テトラメチルシラン）ppm：1.45～2.1（m、17H）、3.75（s、1H）、5.45（s、2H）、5.6（s、1H）、6.12（s、1H）

10

20

30

40

50

上記測定の結果、2-アダマンチルオキシメチルメタクリレートであると認められた。

【0092】

合成例3

(1) 樹脂の合成

窒素吹き込み管と還流器と、滴下ロートと温度計を取り付けた4口フラスコにイソプロピルアルコール48g、4-アセトキシスチレン0.4g、スチレン0.04gと2-アダマンチルオキシメチルメタクリレート0.3gを入れ、窒素置換した後、攪拌しながら83に昇温した。その温度を維持しつつ、4-アセトキシスチレン39g、スチレン4g、2-アダマンチルオキシメチルメタクリレート30gと2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)5gをイソプロピルアルコール24gに溶解させた溶解液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、その温度を維持しつつ3時間攪拌を続けた。その後、25に冷却し、析出物を沈降させ上澄み液を除去後、沈降している析出物をテトラヒドロフラン74gに溶解した。その溶解液に80%ヒドラジン水溶液15gを滴下し、25で1時間攪拌後、反応を終了した。

得られた反応溶液を、大量の水中に滴下して析出物を得た。この析出物をろ別、洗浄、乾燥して白色固体のランダムコポリマー(以下、樹脂1という)を得た。

(2) 樹脂1の同定

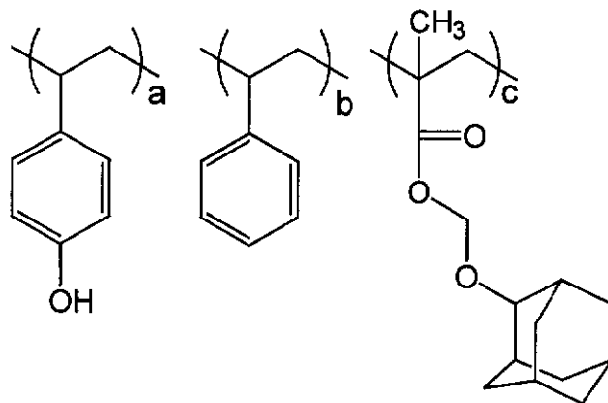
ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算で求めた質量平均分子量は8,800であり、分散度は1.80であった。

同位体炭素核磁気共鳴(^{13}C -NMR)分析による各モノマー由来の構成単位の組成比(モル比)は、p-ヒドロキシスチレン/スチレン/2-アダマンチルオキシメチルメタクリレート=60/10/30であった。

樹脂1の構造を下記に示す。

【0093】

【化24】



[a / b / c = 60 / 10 / 30 (モル比)]

【0094】

実施例1

表1に示す組成でポジ型レジスト組成物溶液を調製した。該ポジ型レジスト組成物溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上に均一に塗布し、表2の条件にて90秒ベーク処理(PAB)を行って、300nm膜厚のレジスト膜を成膜した。得られたレジスト膜に対し、電子線描画機(日立製HL-800D、70kV加速電圧)にて描画を行い、表2の条件にて90秒ベーク処理(PEB)、23で2.38質量% TMAH水溶液にて60秒間の現像、純水にて30秒間のリンス、振り切り乾燥を行った後、100にて60秒ベーク処理を行い、レジストパターンを形成し、下記の評価を行った。その結果を表2にまとめた。

【0095】

評価項目

< 感度 >

1 : 1 の 200 nm ラインアンドスペースパターンが形成される際の感度 ($\mu\text{C} / \text{cm}^2$) を測定した。

< 解像性 >

前記感度における限界解像度を示した。

< 露光マージン >

1 : 1 の 200 nm ラインアンドスペースパターンにおける最適露光量から $\pm 5\%$ での $1 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ に対する寸法変化量を測定して露光マージンを算出した。

【 0096 】

【 表 1 】

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	その他	有機溶剤
実施例 1	樹脂 1 (100)	PAG1 (8)	AMINE1 (0.96)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
実施例 2	樹脂 1 (100)	PAG1 (8)	AMINE2 (0.78)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
実施例 3	樹脂 1 (100)	PAG2 (7)	AMINE1 (0.96)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
実施例 4	樹脂 1 (100)	PAG2 (7)	AMINE2 (0.78)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
比較例 1	樹脂 2 (100)	PAG2 (8)	AMINE1 (0.96)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
比較例 2	樹脂 3 (100)	PAG2 (7)	AMINE1 (0.96)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)
比較例 3	樹脂 3 (100)	PAG2 (7)	AMINE2 (0.78)	ADD1 (0.364)	ADD2 (0.05)	PGMEA (1150)

10

20

【 0097 】

表 1 の略語は以下の通り

PAG1 : - (メチルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル

PAG2 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

AMINE1 : トリ - n - オクチルアミン

AMINE2 : トリベンジルアミン

ADD1 : サリチル酸

ADD2 : 界面活性剤 XR - 104 (大日本インキ化学社製)

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

【 0098 】

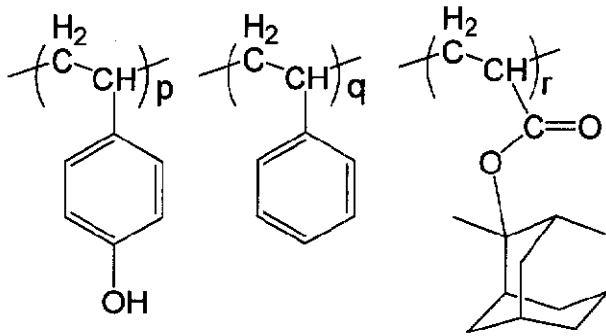
樹脂 2 : 下記式で表される重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0、p : q : r = 60 : 10 : 30 [モル比])

【 0099 】

30

40

【化 2 5】



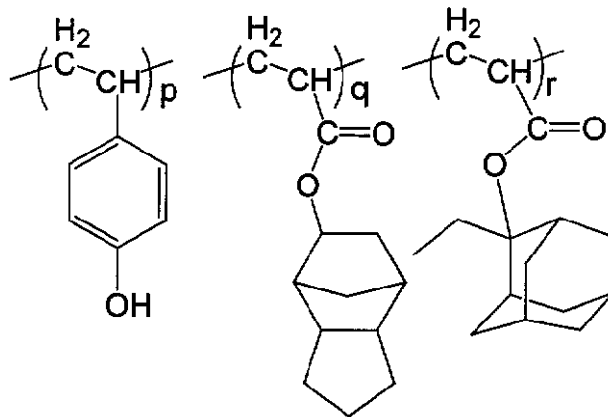
10

【0100】

樹脂 3 : 下記式で表される重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0、 $p : q : r = 50 : 20 : 30$ [モル比])

【0101】

【化 2 6】



20

【0102】

【表 2】

30

	レジスト 膜厚	PAB	PEB	解像性	感度	露光量 マージン
実施例 1	300nm	110°C	110°C	80nm	35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	-
実施例 2	300nm	110°C	110°C	80nm	35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	-
実施例 3	300nm	110°C	110°C	80nm	35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	-
実施例 4	300nm	110°C	110°C	80nm	28 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	15.3%
比較例 1	300nm	120°C	120°C	130nm	32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	5.2%
比較例 2	300nm	120°C	120°C	130nm	32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	7%
比較例 3	300nm	120°C	120°C	130nm	34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	8.2%

40

【0103】

50

上記の結果より、実施例 1 ~ 4 は比較例 1 ~ 3 に比べて解像性に優れていることがわかった。また、実施例 4 は比較例 1 ~ 4 にくらべて、露光マージン、感度ともに優れていた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) によりレジストパターン上空からパターンを観察したところ、実施例 1 ~ 4 のレジストパターンは比較例 1 ~ 3 と比べて、側壁の凹凸が少なく、LER も良好であることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 友之
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

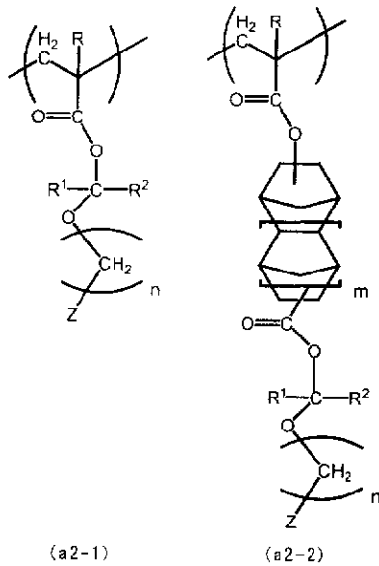
(72)発明者 廣崎 貴子
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 緒方 寿幸
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AB17 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE00 BG00
CC20 FA12

4J100 AB02R AB03R AB04R AB07P AC53P AC53R AL08Q AL26Q BA02Q BA03P
BA03Q BA04Q BA11Q BC04Q BC08Q BC09Q BC12Q BC43P BC43R BC53Q
CA05 DA01 JA38

【要約の続き】



【選択図】 なし