

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 18 年 1 月 19 日 (2006.1.19)

【公開番号】特開 2002-169295 (P2002-169295A)

【公開日】平成 14 年 6 月 14 日 (2002.6.14)

【出願番号】特願 2001-272097 (P2001-272097)

【国際特許分類】

**G 0 3 F 7/039 (2006.01)**

**C 0 8 F 212/02 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/004 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/033 (2006.01)**

**H 0 1 L 21/027 (2006.01)**

【F I】

G 0 3 F 7/039 6 0 1

C 0 8 F 212/02

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/033

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 11 月 29 日 (2005.11.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (1) 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、

(2) アルカリ可溶性樹脂及び酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、又は

(3) 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂及び 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

(C) テロメリゼーション法もしくはオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (A) (1) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、

(2) アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物、又は

(3) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂及び

酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、

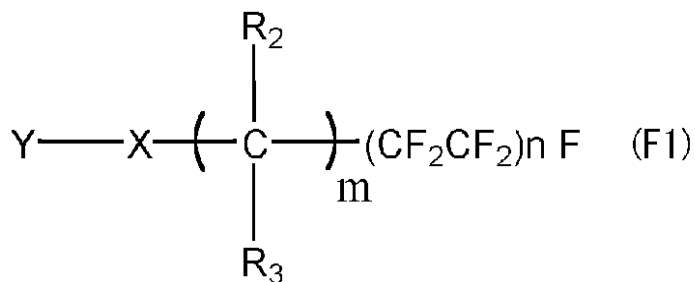
(C) 下記一般式 (F 1) で表されるフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物であり、かつ、該高分子化合物中に一般式 (F 1) における n が 3, 4, 5 及び 6 である基が混在し、この際、

n = 4 である基を有する成分が n = 3, 4, 5 及び 6 の成分の総和に対して 40 モル % 以上 97 モル % 以下であるか、もしくは、

$n = 3$  である基を有する成分が  $n = 3, 4, 5$  及び  $6$  の成分の総和に対して  $40$  モル % 以上  $97$  モル % 以下である高分子化合物

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



(一般式 (F1) において  $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は、各々独立に、水素原子、炭素数  $1 \sim 4$  個のアルキル基を表し、 $\text{X}$  は単結合もしくは  $2$  価の連結基を表し、 $\text{Y}$  は高分子主鎖を表し、 $m$  は  $0$  以上の整数、 $n$  は  $1$  以上の整数を表す。)

【請求項 3】 (a) 電子線又は X 線の照射により酸を発生する化合物

(b) 重量平均分子量が  $3,000$  を超え、 $300,000$  以下であり、更に、

下記条件 (1) および (2) を満たすアルカリ可溶性樹脂

(1) 炭素数  $6$  以上  $20$  以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること

(2) 該芳香環の電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成り立つこと

【数 1】

(式 1)

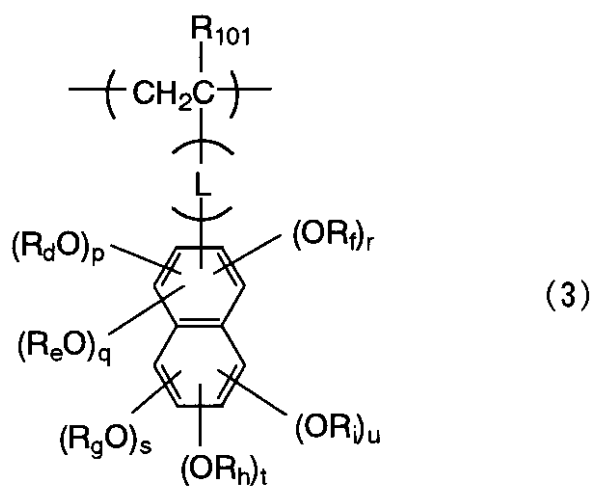
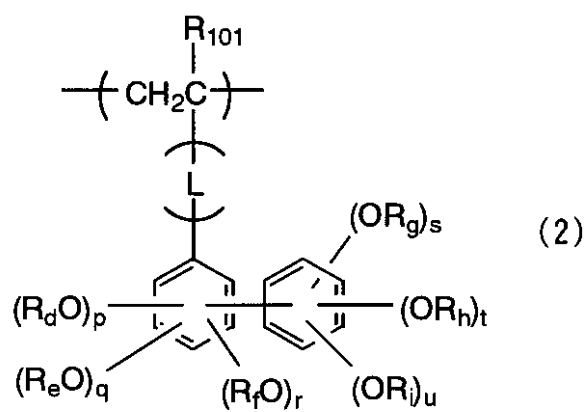
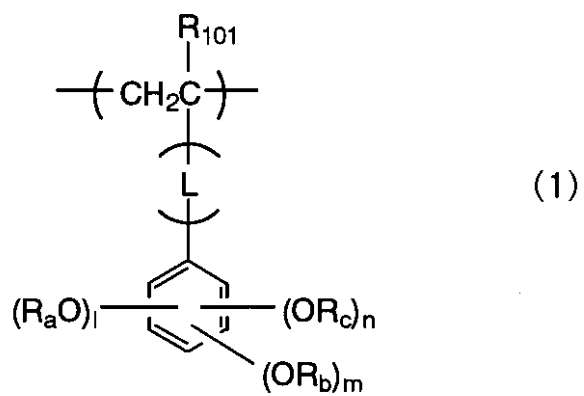
$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{ lone }} \geq 10$$

(ここで、 $N$  は、電子総数を表し、 $N_{\text{ lone }}$  は該置換基としての炭素数  $1$  以上  $12$  以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリアルオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2 つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して  $5$  員環以上の環構造を形成してもよい。ただしベンゾジオキソール構造は除く。また、 $N = 6$  の場合、該置換基は水酸基を含まない。)

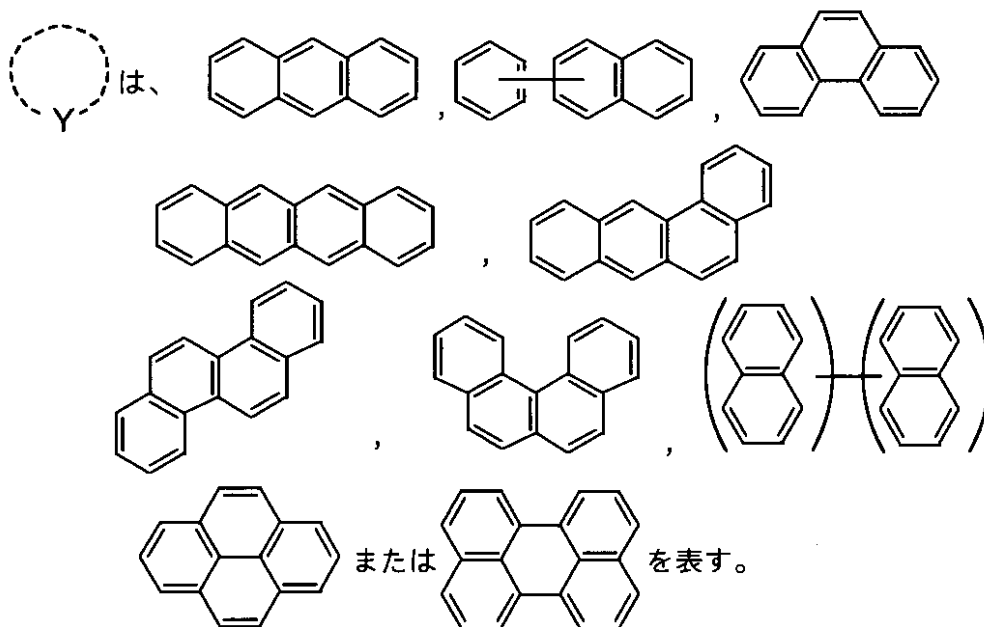
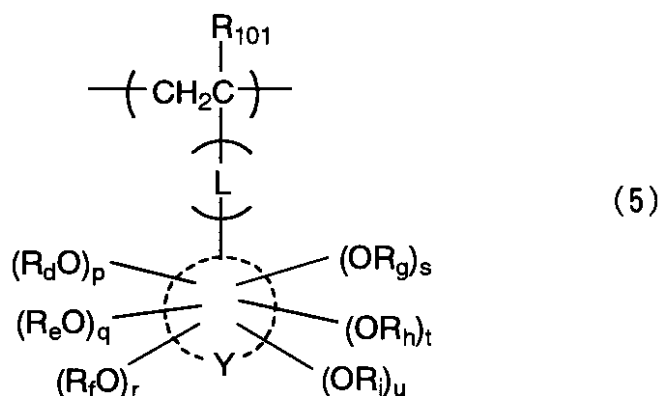
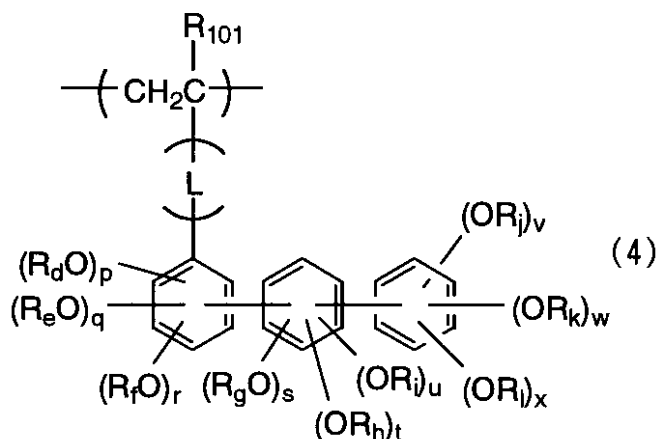
を含有することを特徴とする電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 (b) アルカリ可溶性樹脂が、以下の一般式 (1) ~ (5) で表される繰り返し単位の少なくとも一つを構成成分として有することを特徴とする請求項 3 記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【化 2】



【化 3】



一般式(1)～(5)において、 $R_{101}$ は、水素原子あるいはメチル基を表す。

Lは二価の連結基を表す。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ 、 $R_j$ 、 $R_k$ 、 $R_l$ はそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0～3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

但し、一般式(1)において、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ は水素原子とはならない。

また(1)において、ベンゾジオキソール構造を除く。

【請求項 5】 (a) 電子線又は X 線の照射により酸を発生する化合物

(b') 重量平均分子量が 3,000 を超え、300,000 以下であり、更に、下記条件 (1) および (2) を満たす酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

(1) 炭素数 6 以上 20 以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること

(2) 該芳香環の電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成り立つこと

【数 2】

(式 1)

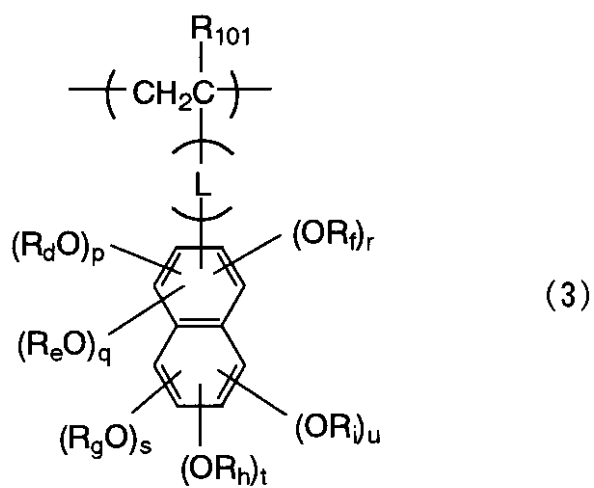
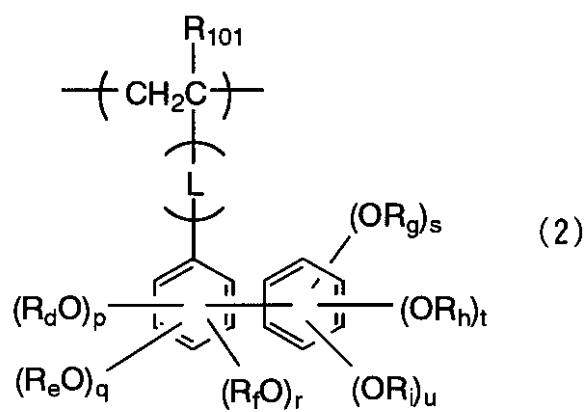
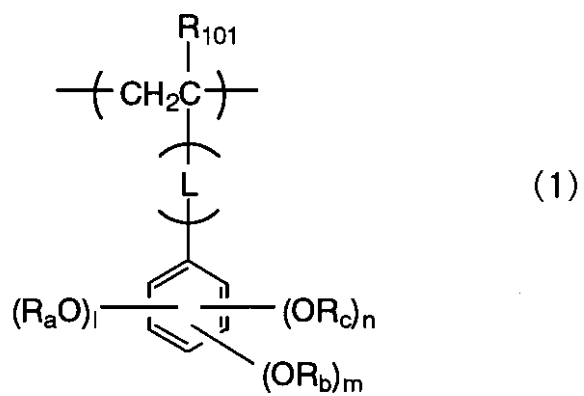
$$N_{\pi} + \frac{1}{2} N_{\text{one}} \geq 10$$

(ここで、 $N$  は、電子総数を表し、 $N_{\text{one}}$  は該置換基としての炭素数 1 以上 12 以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2 つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して 5 員環以上の環構造を形成してもよい。ただしベンゾジオキソール構造は除く。また、 $N = 6$  の場合、該置換基は水酸基を含まない。)

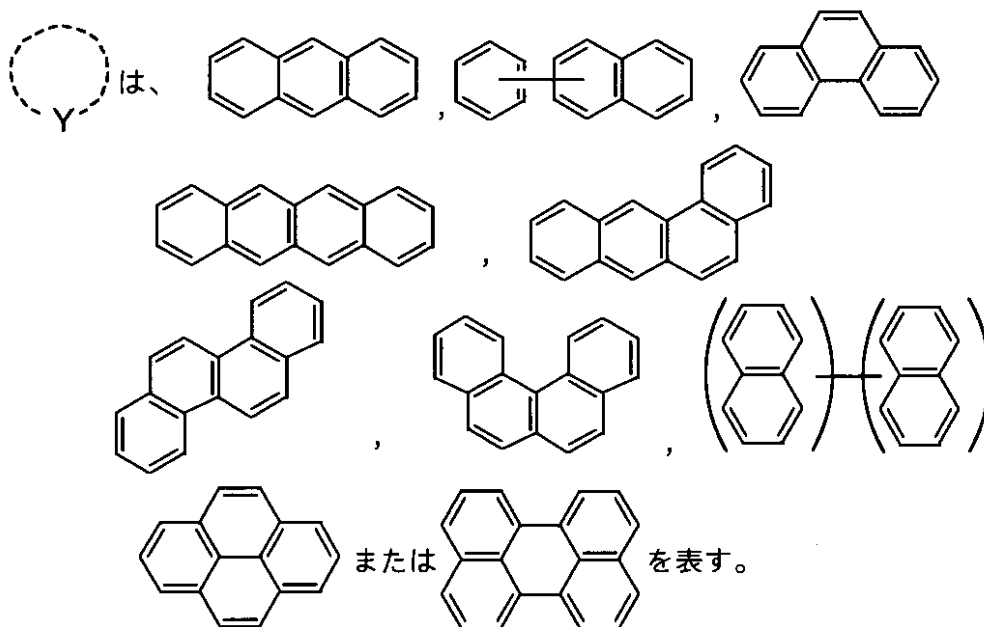
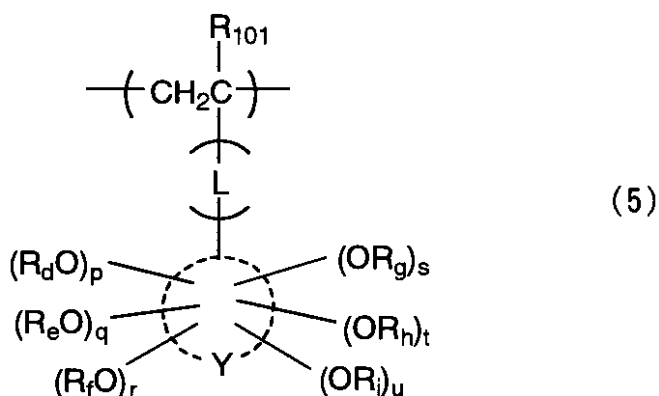
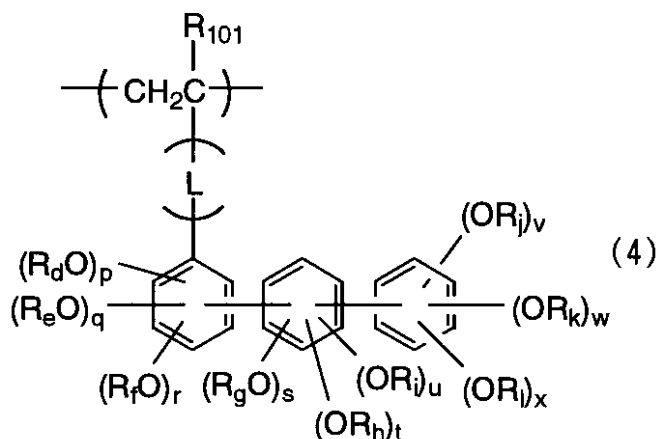
を含有することを特徴とする電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 (b') 成分の樹脂が、以下の一般式 (1) ~ (5) で表される繰り返し単位の少なくとも一つを構成成分として有することを特徴とする請求項 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【化 4】



【化 5】



一般式(1)～(5)において、 $R_{101}$ は、水素原子あるいはメチル基を表す。

Lは二価の連結基を表す。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ 、 $R_j$ 、 $R_k$ 、 $R_l$ はそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、水素原子又は酸分解性基を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0～3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

但し、一般式(1)において、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ は水素原子とはならない。

また(1)において、ベンゾジオキソール構造を除く。

【請求項 7】 (b) アルカリ可溶性樹脂の分子量分布が 1.0 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】 (b') 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂の分子量分布が 1.0 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】 (c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量 3000 以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

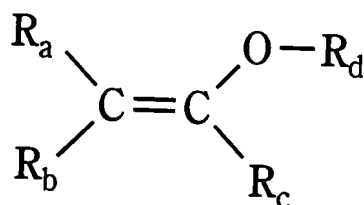
【請求項 10】 (d) カチオン重合性の機能を有する化合物を更に含有することを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】 (d') ビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【請求項 12】 前記 (d') の化合物が、一般式 (A) で表される化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【化 6】

一般式 (A)



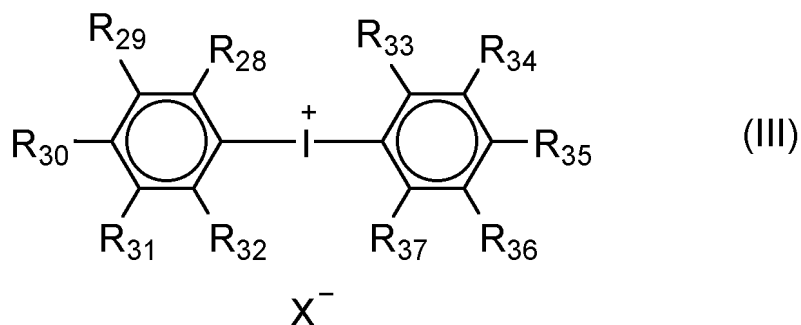
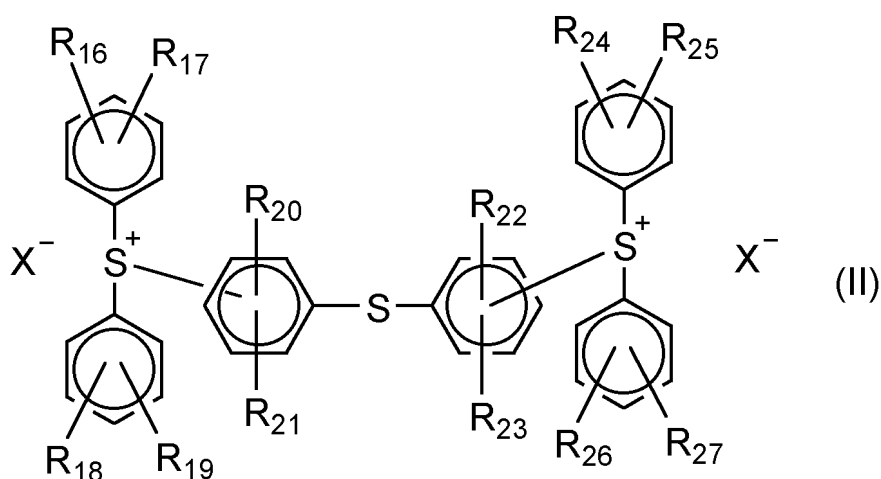
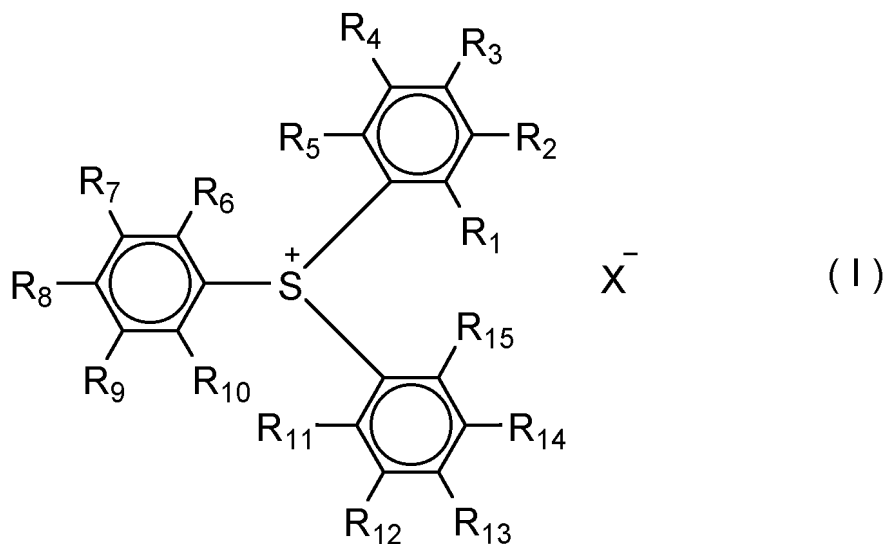
$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ ；同一又は異なっても良く、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表し、またそれらの内の 2 つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

$R_d$ ；アルキル基又は置換アルキル基を表す。

【請求項 13】 (a) 電子線又は X 線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物のうち少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の電子線または X 線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物。

【化 7】





式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は  $-S-R_{38}$  基を表す。 $R_{38}$ は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。

$X^-$ は、スルホン酸のアニオンを表す。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレ

ジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法  
。