(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年8 月9 日 (09.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/088884 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051589

(22) 国際出願日: 2007 年1 月31 日 (31.01.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-025770 2006 年2 月2 日 (02.02.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新堀 博 (SHIMBORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 増島 正宏 (MASUJIMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 山口 敏弘 (YAMAGUCHI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 吉澤 佐智子 (YOSHIZAWA, Sachiko) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP).

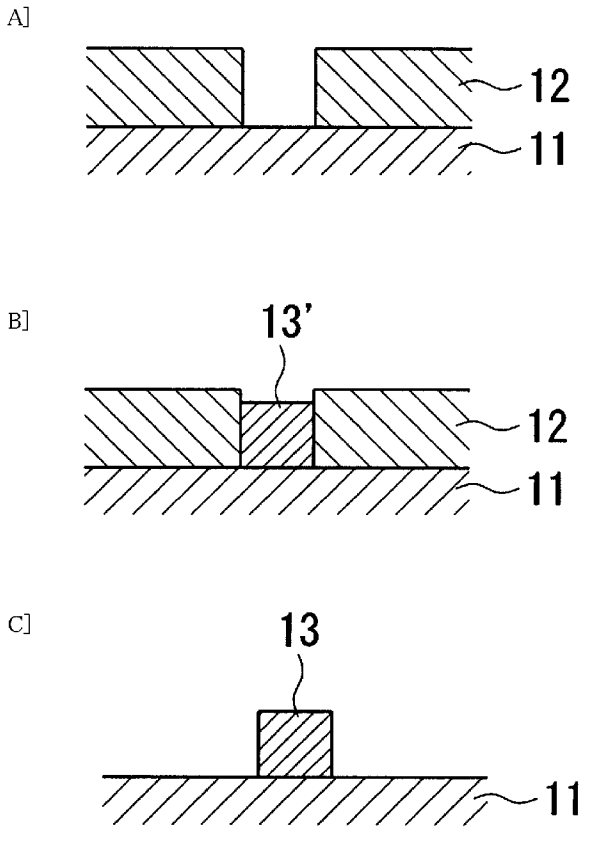
(74) 代理人: 棚井 澄雄 , 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲２丁目３番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,

[続葉有]

(54) **Title:** POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR FORMING THICK RESIST FILM, OBJECT COATED WITH THICK RESIST, AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) **発明の名称:** 厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法



(57) **Abstract:** A positive resist composition which is for forming a thick resist film having a thickness of 1-15 μm. The positive resist composition comprises: a resin ingredient (A) comprising a polymer (A1) having a mass-average molecular weight of 20,000-50,000 and having a structural unit (a1) derived from hydroxystyrene and a structural unit (a2) containing an acid-dissociable dissolution-inhibitive group and derived from an acrylic ester; an acid generator ingredient (B) which comprises an onium salt type acid generator having an anionic part represented by the general formula (I): R^{4}"SO_3^- (wherein R^{4}" represents linear or branched, C_4 alkyl or fluoroalkyl) and which generates an acid upon exposure to light; and a nitrogenous organic compound (D) comprising a tertiary aliphatic amine.

(57) 要約: このポジ型レジスト組成物は、膜厚１～１５μｍの厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物であって、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位（ａ１）と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ２）とを有する質量平均分子量２０００～５００００の高分子化合物（Ａ１）を含有する樹脂成分（Ａ）と、一般式（Ｉ）：R^{4}" SO_3^-（式中、R^{4}" は、炭素数４の直鎖または分岐状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す）で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤を含有し、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）と、第３級脂肪族アミンを含有する含窒素有機化合物（Ｄ）とを含む。

WO 2007/088884 A1

KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2006年2月2日に、日本に出願された特願2006－025770号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フォトリソグラフィー技術においては、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、前記レジスト膜に対し、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、リソグラフィー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F_2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。

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。

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)。

[0004] 半導体素子等の製造においてレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、通常、100～800nm程度の薄膜であるが、レジスト組成物は、それよりも厚い膜厚、たとえば膜厚1μm以上の厚膜レジスト膜を形成するためにも使用されている。

たとえば、LSI(Large Scale Integration)などを電子機器に搭載するために、基板などの支持体の上面に突起電極からなる接続端子を設ける多ピン薄膜実装方法においては、支持体から突出するバンプからなる接続端子や、支持体から突出するメタルポストと呼ばれる支柱と、その上に形成されたハンダボールとからなる接続端子などを形成するために厚膜レジスト膜が用いられている。具体例を挙げると、たとえば、支持体上に厚膜レジスト膜を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像して、バンプやメタルポストを形成する部分が選択的に除去(剥離)されたレジストパターンを形成し、この除去された部分(非レジスト部)に銅、金、ニッケル、ハンダなどの導体をメッキによって埋め込んだ後、その周囲のレジストパターンを除去することにより形成することができる。

かかる厚膜レジスト膜形成用途に用いられるレジスト組成物としては、たとえば、バンプ形成用や配線形成用として用いられるキノンジアジド基含有化合物を有するポジ型感光性樹脂組成物が公開されている(例えば特許文献2参照)。

[0005] 上述のようにして形成されるレジストパターンは、前記レジストパターンをフレームとしたメッキ工程、レジストパターンをマスクとしたエッチング工程やハイエナジーインプランテーション工程等に利用できる。そのため、これらの工程が行われるMEMS(Mi

cro Electro Mechanical Systems)の製造等に用いることができる。

MEMSは、マイクロマシニング技術により支持体上に様々な微細構造体(センサ等の機能素子、配線、接続用端子等の導体構造体など)を集積化した高度な小型システムであり、たとえば、特許文献3には、ノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト組成物等を用いて形成した特定の形状のレジストパターンを用いて磁気ヘッド等のマイクロデバイスを製造する方法が記載されている。

特許文献1:特開2002－341538号公報

特許文献2:特開2002－258479号公報

特許文献3:特開2002－110536号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 現在、微細化の要求はますます高まっている。たとえば、磁気記録媒体の記録密度向上のためには、上述したような磁気記録媒体へ打ち込む磁気面積の微細化を達成することが要求され、磁気面積の微細化のためには、微細なレジストパターンを形成し、これにより微細な磁性膜パターンを形成することが必要である。

しかし、特許文献2, 3等に記載されるような従来用いられている非化学増幅型のポジ型レジスト組成物では、充分な微細加工ができず、微細なレジストパターン、たとえば400nm以下の寸法のレジストパターンを形成することは困難である。

そこで、半導体素子等の製造等に用いられている化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いることが考えられる。しかし、上記のような従来の化学増幅型ポジ型レジスト組成物では、現像後に得られるレジストパターン側壁の垂直性が悪かったり、トップ形状が丸みを帯びたり、逆に裾引き形状になるなど、矩形性が低い。また、パターン倒れが生じたり、レジスト膜が膜減るなど、形状がよく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、形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できる厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、前記ポジ型レジスト組成物を用いた厚膜レジスト積層体および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。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様(aspect)は、膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物であって、

酸解離性溶解抑制基を有し、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、含窒素有機化合物(D)とを含有し、

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、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)とを有する質量平均分子量20000～50000の高分子化合物(A1)を含有し、

前記酸発生剤成分(B)が、一般式(I):$R^{4''}SO_3^-$[式中、$R^{4''}$は、炭素数4の直鎖または分岐状のアルキル基、または炭素数4の直鎖または分岐状のフッ素化アルキル基を表す]で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤を含有し、

前記含窒素有機化合物(D)が鎖状の第3級脂肪族アミンを含有するポジ型レジスト組成物である。

本発明の第二の態様(aspect)は、支持体上に、前記第一の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物からなる膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜が積層されている厚膜レジスト積層体である。

本発明の第三の態様(aspect)は、支持体上に、前記第一の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜を形成する工程、前記厚膜レジスト膜を選択的に露光する工程、および前記厚膜レジスト膜をアルカリ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。

[0008] なお、本明細書および請求の範囲において、「構成単位」とは、樹脂成分(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。

「ヒドロキシスチレン」とは、狭義のヒドロキシスチレン、および狭義のヒドロキシスチレンのα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。なお、ヒドロキシスチレンから誘導される構成

単位のα位(α位の炭素原子)」とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことである。

「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する。「アクリル酸エステル」は、α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のほか、α位に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位のα位(α位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

「(メタ)アクリル酸」は、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方を言う。

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

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「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

[0009] 本発明によれば、形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できる厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、前記ポジ型レジスト組成物を用いた厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]レジストパターンをフレームとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する工程において、基材上面にメッキシード層を形成し、その上に上記した従来のリソグラフィーにより、スリット状のレジストパターンを得る工程を説明するための模式図である。

[図1B]レジストパターンをフレームとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する工程において、得られたレジストパターンで囲まれたトレンチ部(凹部)内にメッキを施して磁性膜を形成する工程を説明するための模式図である。

[図1C]レジストパターンをフレームとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する工程において、レジストパターンを除去することによって、磁性膜パターンが得られる

工程を説明するための模式図である。

符号の説明

[0011] 11…メッキシード層、12…レジストパターン、13'…磁性膜、13…磁性膜パターン

発明を実施するための最良の形態

[0012] ≪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、膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜形成用として用いられるものであり、酸解離性溶解抑制基を有し、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、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)とを含む。

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、前記酸が(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、支持体上に形成された前記ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜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。

[0013] ＜(A)成分＞

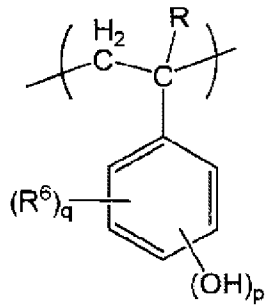
(A)成分は、前記樹脂成分(A)が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)とを有する質量平均分子量20000～50000の高分子化合物(A1)を含有する必要がある。

[0014] ・高分子化合物(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。構成単位(a1)と後述する構成単位(a2)とを有する高分子化合物(A1)を含有し、特定範囲の質量平均分子量を有することにより、前記ポジ型レジスト組成物を用いて形成される厚膜レジスト膜に良好な形状のレジストパターンが形成できるものとなる。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。

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

[0015] [化1]



(a1−1)

[上記式中、Rは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、ハロゲン原子または炭素数1～5のハロゲン化低級アルキル基を表し;R^6は炭素数1～5の低級アルキル基を表し;pは1～3の整数を表し;qは0～2の整数を表す。]

[0016] 一般式(a1－1)中、Rは水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化低級アルキル基を表す。

Rの低級アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基であり、直鎖または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、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。

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。

ハロゲン化低級アルキル基は、上述した炭素数1～5の低級アルキル基の一部または全部の水素原子がハロゲン原子で置換されたものである。本発明においては水素原子が全部ハロゲン化されていることが好ましい。ハロゲン化低級アルキル基としては、直鎖または分岐鎖状のハロゲン化低級アルキル基が好ましく、特に、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等のフッ素化低級アルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基(－CF_3)が最も好ましい。

Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0017] R^6の炭素数1～5の低級アルキル基としては、Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

qは0～2の整数である。これらのうち、q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。

R^6の置換位置は、qが1である場合には、o－位、m－位、p－位のいずれでもよく、さらに、q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。

pは1～3の整数であり、好ましくは1である。

水酸基の置換位置は、p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、p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。

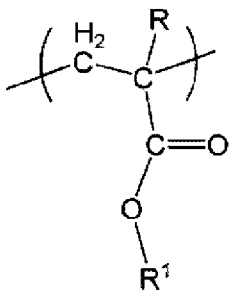
[0018] 構成単位(a1)は1種または2種以上を混合して用いることができる。

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、10～95モル%であることが好ましく、20～85モル%がより好ましく、30～80モル%がさらに好ましく、60～70モル%が特に好ましい。前記範囲内であると、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。

[0019] 構成単位(a2)は、酸解離性溶解抑制基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位(a2)としては、たとえば、下記一般式(a2－1)で表される構成単位が例示できる。

[0020] [化2]



(a2－1)

[式中、Rは上記(a1－1)のRと同様であり、R^1は酸解離性溶解抑制基又は酸解離性溶解抑制基を有する有機基を表す。]

[0021] ここで、「酸解離性溶解抑制基」とは、上述したように、露光により(B)成分から酸が発生した際に、前記酸により解離し、露光後に(A)成分から脱離する基を意味する。

また、「酸解離性溶解抑制基を有する有機基」とは、酸解離性溶解抑制基と、酸で解離しない基又は原子(すなわち酸により解離せず、酸解離性溶解抑制基が解離した後も(A)成分に結合したままの基または原子)とから構成される基を意味する。

以下、酸解離性溶解抑制基と、酸解離性溶解抑制基を有する有機基とを総称して「酸解離性溶解抑制基含有基」ということがある。

[0022] 酸解離性溶解抑制基としては、特に限定されず、例えばKrFエキシマレーザー用、ArFエキシマレーザー用等のレジスト組成物用の樹脂において、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る。具体的には、下記酸解離性溶解抑制基(I)及び(II)、ならびに酸解離性溶解抑制基含有基(IV)に例示する鎖状第3級アルコキシカルボニル基、鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基を有する有機基としては、特に限定されず、例えばKrFエキシマレーザー用、ArFエキシマレーザー用等のレジスト組成物用の樹脂において、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る。具体的には、上記で挙げた酸解離性溶解抑制基を有する有機基等が挙げられ、たとえば酸解離性溶解抑制基(II)を有する有機基として、下記酸解離性溶解抑制基を有する有機基(III)等が挙げられる。

[0023] ・酸解離性溶解抑制基(I)

酸解離性溶解抑制基(I)は、鎖状または環状の第3級アルキル基である。

鎖状の第3級アルキル基の炭素数は4～10が好ましく、4～8がより好ましい。鎖状第3級アルキル基として、より具体的には、tert－ブチル基、tert－アミル基等が挙げられる。

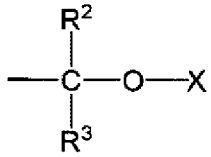
環状の第3級アルキル基は、環上に第3級炭素原子を含む単環または多環式の1価の飽和炭化水素基である。環状の第3級アルキル基の炭素数は4～12が好ましく、5～10がより好ましい。環状第3級アルキル基として、より具体的には、1－メチルシクロペンチル基、1－エチルシクロペンチル基、1－メチルシクロヘキシル基、1－エチルシクロヘキシル基、2－メチル－2－アダマンチル基、2－エチル－2－アダマンチル基等が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基(I)としては、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れる点で、鎖状の第3級アルキル基が好ましく、特にtert－ブチル基が好ましい。

[0024] ・酸解離性溶解抑制基(II)

酸解離性溶解抑制基(II)は、下記一般式(II)で表される基である。

[0025] [化3]



(II)

[式中、Xは脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または炭素数1～5の低級アルキル基を表し、R^2は水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表し、もしくはXおよびR^2がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であってXの末端とR^2の末端とが結合していてもよく、R^3は炭素数1～5の低級アルキル基または水素原子を表す。]

[0026] 式(II)中、Xは脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。

ここで、本明細書および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し、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。

Xにおける脂肪族環式基は1価の脂肪族環式基である。脂肪族環式基は、例えば、従来のArFレジスト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る。脂肪族環式基の具体例としては、例えば、炭素数5～7の脂肪族単環式基、炭素数10～16の脂肪族多環式基が挙げられる。炭素数5～7の脂肪族単環式基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が例示でき、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンなどから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。炭素数10～16の脂肪族多環式基としては、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などから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、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のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

Xの芳香族環式炭化水素基としては、炭素数10～16の芳香族多環式基が挙げられる。具体的には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、1－ナフチル基、2－ナフチル基、1－アントラセニル基、2－アントラセニル基、1－フェナントリル基、2－フェナントリル基、3－フェナントリル基、1－ピレニル基等が挙げられ、2－ナフチル基が工業上特に好ましい。

Xの低級アルキル基としては、上記式(a1－1)のRの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

[0027] 式(II)中、R^2の低級アルキル基としては、上記式(a1－1)のRの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

R^3は低級アルキル基または水素原子を表す。R^3の低級アルキル基としては、R^2の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。R^3は、工業的には水素原子であることが好ましい。

[0028] また、式(II)においては、XおよびR^2がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であって、Xの末端とR^2の末端とが結合していてもよい。

この場合、式(II)においては、R^2と、Xと、Xが結合した酸素原子と、前記酸素原子およびR^2が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。前記環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。前記環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0029] 酸解離性溶解抑制基(II)としては、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、R^3が水素原子であり、且つR^2が水素原子または低級アルキル基であることが好ましい。

具体例としては、たとえばXが低級アルキル基である基、すなわち1－アルコキシア

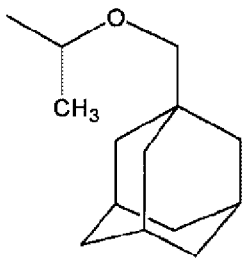
ルキル基としては、1－メトキシエチル基、1－エトキシエチル基、1－iso－プロポキシエチル基、1－n－ブトキシエチル基、1－tert－ブトキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、iso－プロポキシメチル基、n－ブトキシメチル基、tert－ブトキシメチル基等が挙げられる。

また、Xが脂肪族環式基である基としては、1－シクロヘキシルオキシエチル基、1－(2－アダマンチル)オキシメチル基、下記式(II－a)で表される1－(1－アダマンチル)オキシエチル基等が挙げられる。

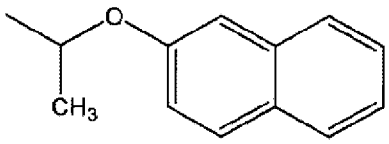
Xが芳香族環式炭化水素基である基としては、下記式(II－b)で表される1－(2－ナフチル)オキシエチル基等が挙げられる。

これらの中でも特に、1－エトキシエチル基が好ましい。

[0030] [化4]



(II－a)

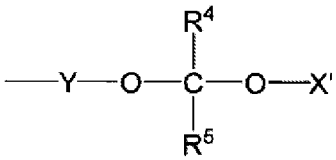


(II－b)

[0031] ・酸解離性溶解抑制基を有する有機基(III)

酸解離性溶解抑制基を有する有機基(III)は、下記一般式(III)で表される基である。かかる構造を有する有機基(III)においては、露光により(B)成分から酸が発生すると、前記酸により、Yに結合した酸素原子と、R^4およびR^5が結合した炭素原子との間の結合が切れて、－C(R^4)(R^5)－OX'が解離する。

[0032] [化5]



(III)

[式中、X'は脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または炭素数1～5の低級アルキル基を表し、R^4は水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表し、もしくは

X'およびR[4]がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であってX'の末端とR[4]の末端とが結合していてもよく、R[5]は炭素数1～5の低級アルキル基または水素原子を表し、Yは脂肪族環式基を表す。]

[0033] 式(III)中、X'の脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または炭素数1～5の低級アルキル基としては、上記式(II)中のXの脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または炭素数1～5の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

R[4]の炭素数1～5の低級アルキル基は、R[2]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。

R[5]の炭素数1～5の低級アルキル基は、R[3]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。

Yの脂肪族環式基としては、上記Xにおける脂肪族環式基からさらに水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

[0034] ・酸解離性溶解抑制基含有基(IV)

酸解離性溶解抑制基含有基(IV)は、上記酸解離性溶解抑制基(I)～(II)および酸解離性溶解抑制基を有する有機基(III)(以下、これらをまとめて「酸解離性溶解抑制基等(I)～(III)」ということがある。)に分類されない酸解離性溶解抑制基含有基である。

酸解離性溶解抑制基含有基(IV)としては、従来公知の酸解離性溶解抑制基含有基のうち、上記酸解離性溶解抑制基等(I)～(III)に分類されない任意の酸解離性溶解抑制基含有基が使用できる。

具体的には、たとえば酸解離性溶解抑制基等(I)～(III)に分類されない酸解離性溶解抑制基としては、鎖状第3級アルコキシカルボニル基、鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

鎖状第3級アルコキシカルボニル基の炭素数は4～10が好ましく、4～8がより好ましい。鎖状第3級アルコキシカルボニル基として、具体的には、tert－ブトキシカルボニル基、tert－アミルオキシカルボニル基等が挙げられる。

鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基の炭素数は4～10が好ましく、4～8がより好ましい。鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基として、具体的には、te

rt－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等が挙げられる。

[0035] 構成単位(a2)における酸解離性溶解抑制基含有基としては、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、酸解離性溶解抑制基等(I)～(III)からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、特に、酸解離性溶解抑制基(I)を含むことが好ましい。

[0036] 構成単位(a2)は1種または2種以上を混合して用いることができる。

高分子化合物(A1)中、構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、1～80モル%であることが好ましく、1～60モル%がより好ましく、1～50モル%がさらに好ましく、1～40モル%が特に好ましく、2～35モル%が最も好ましい。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。

[0037] [他の構成単位]

高分子化合物(A1)は、前記構成単位(a1)および(a2)に加えて、さらに、前記構成単位(a1)および(a2)以外の他の構成単位を含有してもよい。他の構成単位として具体的には、たとえば下記構成単位(a3)～(a5)等が挙げられる。

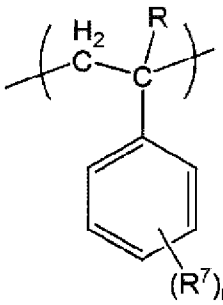
[0038] ・構成単位(a3)

構成単位(a3)は、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、高分子化合物(A1)は、構成単位(a3)を有することが好ましい。構成単位(a3)を含有させ、その含有量を調整することにより、高分子化合物(A1)のアルカリ現像液に対する溶解性を調整でき、それによって、厚膜レジスト膜のアルカリ溶解性をコントロールでき、形状をさらに向上させることができる。

ここで、「スチレン」とは、狭義のスチレン、および狭義のスチレンのα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。「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の低級アルキル基等の置換基で置換されていても良い。

構成単位(a3)としては、下記一般式(a3－1)で表される構成単位が例示できる。

[0039] [化6]



(a3－1)

[式中、Rは上記(a1－1)のRと同様であり、R^7は炭素数1～5の低級アルキル基を表し、rは0～3の整数を表す。]

[0040] 式(a3－1)中、Rとしては、それぞれ、上記式(a1－1)中のRと同様のものが挙げられる。

R^7の炭素数1～5の低級アルキル基としては、上記式(a1－1)中のR^6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。

rは、0～3の整数である。これらのうち、r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。

R^7の置換位置は、rが1～3である場合にはo－位、m－位、p－位のいずれでもよく、r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。

[0041] 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て用いてもよい。

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%が特に好ましい。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。

[0042] ・構成単位(a4)

構成単位(a4)は、前記構成単位(a1)における水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基含有基で置換されてなる構成単位である。かかる構成単位(a4)を有することにより、エッチング耐性および解像性が向上する。

構成単位(a4)における酸解離性溶解抑制基含有基としては、前記構成単位(a2)において挙げたものと同様のものが挙げられる。なかでも、酸解離性溶解抑制基等(I)～(III)からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れるため好ましく、特に酸解離性溶解抑制基(I)または(II)を含むことが好ましい。

[0043] 構成単位(a4)は1種または2種以上を混合して用いることができる。

高分子化合物(A1)が構成単位(a4)を有する場合、高分子化合物(A1)中、構成単位(a4)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～45モル%がより好ましく、10～40モル%がさらに好ましく、15～40モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a4)を配合することによる本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果が高く、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。

[0044] ・構成単位(a5)

構成単位(a5)は、アルコール性水酸基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。かかる構成単位(a5)を有することにより、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果がさらに向上する。

好ましい構成単位(a5)としては、アルコール性水酸基を有する鎖状または環状アルキル基を有する構成単位が例示できる。すなわち、構成単位(a5)は、アルコール性水酸基含有鎖状または環状アルキル基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位であることが好ましい。

構成単位(a5)が、アルコール性水酸基含有環状アルキル基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、単に「水酸基含有環状アルキル基を有する構成単位」ということがある。)を有すると、解像性が高まるとともにエッチング耐性も向上する。

また、構成単位(a5)が、アルコール性水酸基含有鎖状アルキル基を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、単に「水酸基含有鎖状アルキル基を有する構成単位」ということがある。)を有すると、(A)成分全体の親水性が高まり、現

像液との親和性が高まって解像性が向上する。

[0045] 「水酸基含有環状アルキル基を有する構成単位」

水酸基含有環状アルキル基を有する構成単位としては、例えば、アクリル酸エステルのエステル基[－C(O)O－]に水酸基含有環状アルキル基が結合している構成単位等が挙げられる。ここで、「水酸基含有環状アルキル基」とは、環状アルキル基に水酸基が結合している基である。

水酸基は例えば1～3個結合していることが好ましく、さらに好ましくは1個である。

環状アルキル基は、単環でも多環でもよいが、多環式基であることが好ましい。また、環状アルキル基の炭素数は5～15であることが好ましい。

環状アルキル基の具体例としては以下のものが挙げられる。

単環式の環状アルキル基としては、シクロアルカンから1個～4個の水素原子を除いた基等が挙げられる。より具体的には、単環式の環状アルキル基としては、シクロペンタン、シクロヘキサンから1個～4個の水素原子を除いた基が挙げられ、これらのなかでもシクロヘキシル基が好ましい。

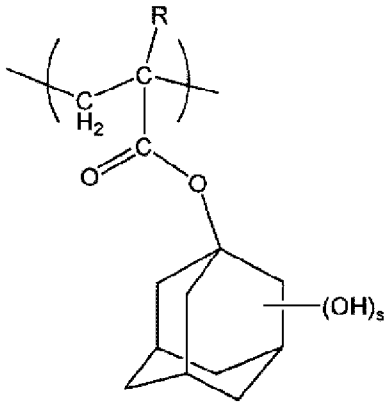
多環式の環状アルキル基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個～4個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個～4個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

なお、この様な環状アルキル基は、例えばArFエキシマレーザープロセス用のホトレジスト組成物用樹脂において、酸解離性溶解抑制基を構成するものとし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る。これらの中でもシクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上入手しやすく、好ましい。

これら例示した単環式基、多環式基の中でも、シクロヘキシル基、アダマンチル基が好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

水酸基含有環状アルキル基を有する構成単位の具体例として、たとえば下記一般式(a5－1)で表される構成単位(a5－1)が好ましい。

[0046] [化7]



（ａ５－１）

[式中、Rは上記(a1－1)のRと同様であり、sは1～3の整数である。]

[0047] 式(a5－1)中、Rとしては、上記式(a1－1)におけるRと同様のものが挙げられる。

sは1～3の整数であり、1が最も好ましい。

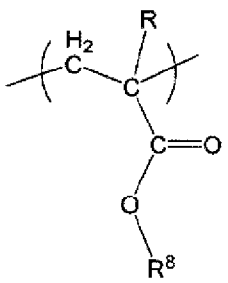
水酸基の結合位置は、特に限定しないが、アダマンチル基の3位の位置に水酸基が結合していることが好ましい。

[0048] 「水酸基含有鎖状アルキル基を有する構成単位」

水酸基含有鎖状アルキル基を有する構成単位としては、例えば、アクリル酸エステルのエステル基[－C(O)O－]に鎖状のヒドロキシアルキル基が結合している構成単位等が挙げられる。ここで、「鎖状のヒドロキシアルキル基」とは、鎖状(直鎖または分岐鎖状)のアルキル基における水素原子の一部または全部が水酸基で置換されてなる基を意味する。

水酸基含有鎖状アルキル基を有する構成単位としては、特に、下記一般式(a5－2)で表される構成単位(a5－2)が好ましい。

[0049] [化8]



（ａ５－２）

[式中、Rは上記(a1－1)のRと同様であり、R^8は鎖状のヒドロキシアルキル基である。]

[0050] 式(a5－2)中のRは、上記一般式(a4－1)のRと同様である。

R^8の鎖状のヒドロキシアルキル基は、好ましくは炭素数が1～10の低級ヒドロキシアルキル基であり、より好ましくは炭素数2～8の低級ヒドロキシアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数2～4の直鎖状の低級ヒドロキシアルキル基である。

ヒドロキシアルキル基における水酸基の数、結合位置は特に限定するものではないが、通常は水酸基の数は1つであり、また、結合位置はアルキル基の末端が好ましい。

[0051] 構成単位(a5)は1種または2種以上を混合して用いることができる。

高分子化合物(A1)が構成単位(a5)を有する場合、高分子化合物(A1)中、構成単位(a5)の割合は、高分子化合物(A1)の全構成単位の合計に対して、5～50モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましく、10～40モル%がさらに好ましく、15～40モル%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であることにより構成単位(a5)を含有することによる効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果が高く、上限値以下であることにより他の構成単位とのバランスが良好である。

[0052] 高分子化合物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)～(a5)以外の他の構成単位(a6)を含んでいてもよい。

構成単位(a6)は、上述の構成単位(a1)～(a5)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、ArFエキシマレーザー用、KrFポジエキシマレーザー用(好ましくはArF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。

[0053] 本発明において、高分子化合物(A1)は、少なくとも構成単位(a1)および(a2)を含む共重合体であることが好ましい。

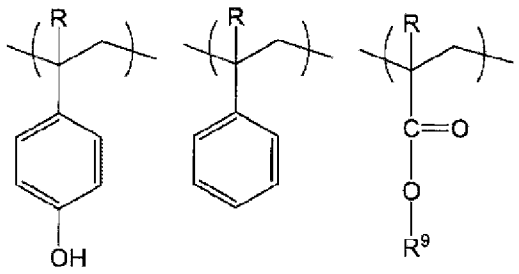
かかる共重合体としては、構成単位(a1)および(a2)からなる共重合体であってもよく、また、構成単位(a1)および(a2)を有し、さらに構成単位(a3)、(a4)、(a5)のうちの少なくとも1つとを有する共重合体であってもよい。本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、構成単位(a1)および(a2)からなる2元共重合体(A1－2);構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる3元共重合体(A1－3);構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる4元

共重合体(A1－4－1);構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a5)からなる4元共重合体(A1－4－2)等が好ましく、特に、3元共重合体(A1－3)が好ましい。

[0054] 3元共重合体(A1－3)中、構成単位(a1)の割合は、3元共重合体(A1－3)を構成する全構成単位に対して、10～95モル%であることが好ましく、20～85モル%がより好ましく、30～80モル%がさらに好ましく、60～70モル%が特に好ましい。構成単位(a2)の割合は、1～80モル%が好ましく、1～60モル%がより好ましく、1～50モル%が特に好ましく、2～35モル%が最も好ましい。構成単位(a3)の割合は、1～20モル%であることが好ましく、3～15モル%がより好ましく、5～15モル%が特に好ましい。

[0055] 高分子化合物(A1)としては、特に、下記一般式(A－11)に示す3つの構成単位を含む共重合体が好ましい。

[0056] [化9]



(A－11)

[式中、Rは上記(a1－1)のRと同様であり、R^9は炭素数4～12の第3級アルキル基である。]

[0057] 高分子化合物(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを常法、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)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。その一例としては、例えば、ヒドロキシスチレンの水酸基をアセチル基等の保護基で保護したモノマーと、構成単位(a2)に相当するモノマーとを調製し、これらのモノマーを常法により共重合させた後、加水分解により、前記保護基を水素原子で置換して構成単位(a1)とすることによって製造できる。

[0058] 高分子化合物(A1)は、質量平均分子量(Mw;ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算、以下同様。)が20000～50000の範囲内であ

る。

質量平均分子量が20000以上であることにより本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果が得られ、たとえばレジストパターン形状の矩形性の向上、膜減りの低減等の効果が得られる。また、前記ポジ型レジスト組成物を用いて得られる厚膜レジスト膜の耐熱性の向上、エッチング耐性の向上等の効果も得られる。

質量平均分子量が50000以下であることにより、レジスト溶剤に対する溶解性を充分に確保できる。そのため、ディフェクトの発生も抑制できる。ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、レジストパターン間のブリッジ、色むら、析出物等である。ディフェクトの改善は、高解像性のレジストパターンが要求されるようになるにつれて重要となる。

Mwは、20000～40000が好ましく、20000～30000がより好ましい。

また、高分子化合物(A1)の分散度(Mw／Mn(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。

[0059] 高分子化合物(A1)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(A1)の割合は、本発明の効果のためには、好ましくは50～100質量%、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0060] 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(A1)に加えて、PHS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。

[0061] 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。

[0062] ＜(B)成分＞

(B)成分は、一般式(I):$R^{4''}SO_3^-$[式中、$R^{4''}$は、炭素数4の直鎖または分岐状の

アルキル基またはフッ素化アルキル基を表す]で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤(以下、(B1)成分ということがある。)を含有する。これにより、レジストパターン形状が向上する。かかる効果が得られる理由としては、定かではないが、(B)成分から発生した酸が、$R^{4''}$の炭素数が3以下、たとえば$R^{4''}$の炭素数が1であるものに比べて、レジスト膜中を拡散しにくいためではないかと推測される。また、$R^{4''}$の炭素数が5以上のものに比べて、環境等に対する影響が少なく、安全性に優れている。

[0063] $R^{4''}$のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、特に、直鎖状アルキル基(すなわちn－ブチル基)が好ましい。

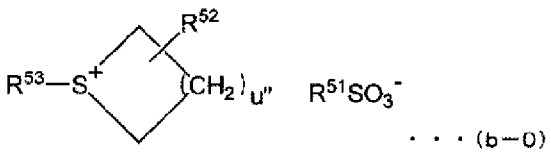
$R^{4''}$のフッ素化アルキル基は、前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基である。前記フッ化アルキル基のフッ素化率(フッ素原子で全く置換されていない状態のアルキル基の全水素原子の個数に対する、前記フッ素化アルキル基中のフッ素原子の個数の割合)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に、アルキル基の水素原子の全部がフッ素で置換されたパーフルオロアルキル基(すなわちノナフルオロブチル基)が、酸の強度が強くなるので好ましい。

$R^{4''}$としては、直鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基が好ましく、直鎖状のフッ素化アルキル基がより好ましく、特にノナフルオロ－n－ブチル基が好ましい。

[0064] (B1)成分としては、上記一般式(I)で表されるアニオン部を有するものであれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用のオニウム塩系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。

好ましい(B1)成分としては、例えば下記一般式(b－0)で表される酸発生剤(b－0)が挙げられる。

[0065] [化10]



・・・(b－0)

[式中、R^{51}は、上記$R^{4''}$と同様の炭素数4の直鎖または分岐状のアルキル基または

フッ素化アルキル基であり;R^{52}は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり;R^{53}は置換基を有していてもよいアリール基であり;u"は1～3の整数である。]

[0066] R^{52}は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

R^{52}において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R^{52}において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5であり、特に1～4がさらに好ましく、さらには1～3であることが最も望ましい。

R^{52}において、直鎖または分岐鎖状のハロゲン化アルキル基は、上記直鎖または分岐鎖状のアルキル基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記R^{52}における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記R^{52}における「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の50～100%がハロゲン原子で置換されていることが望ましく、全て置換されていることがより好ましい。

R^{52}において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5、特に1～4、さらには1～3であることが望ましい。

R^{52}としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

[0067] R^{53}は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環(母体環)の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果やArFエキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。

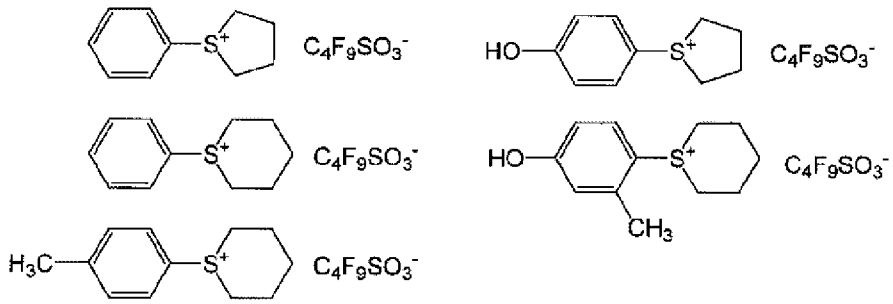
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は1～5であり、特にメチル基が好ましい)などを挙げることができる。

R^{53}のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

u"は1～3の整数であり、2または3であることが好ましく、特に3であることが望ましい。

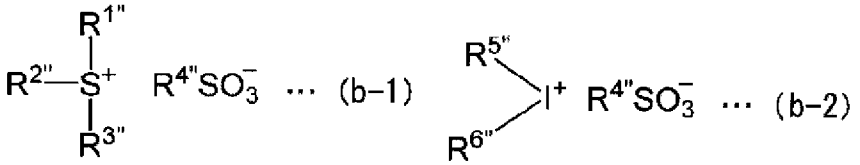
[0068] 酸発生剤(b－0)の好ましいものとしては、以下の様なものを挙げることができる。

[0069] [化11]



[0070] 上記の酸発生剤(b－0)の他の(B1)成分として、好ましいものとしては、例えば下記一般式(b－1)で表される酸発生剤(b－1)、下記一般式(b－2)で表される酸発生剤(b－2)が挙げられる。

[0071] [化12]



[式中、$R^{1"}$～$R^{3"}$, $R^{5"}$～$R^{6"}$は、それぞれ独立に、アリール基または直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を表し;$R^{4"}$は上記と同様の炭素数4の直鎖または分岐状のアルキル基またはフッ素化アルキル基であり;$R^{1"}$～$R^{3"}$のうち少なくとも1つはアリール基を表し、$R^{5"}$～$R^{6"}$のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0072] 式(b－1)中、$R^{1"}$～$R^{3"}$はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。$R^{1"}$～$R^{3"}$のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。$R^{1"}$～$R^{3"}$のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、$R^{1"}$～$R^{3"}$のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{1"}$～$R^{3"}$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、前記アリール基は、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。

$R^{1"}$～$R^{3"}$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、$R^{1"}$～$R^{3"}$は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

[0073] 式(b－2)中、$R^{5"}$～$R^{6"}$はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。$R^{5"}$～$R^{6"}$のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。$R^{5"}$～$R^{6"}$のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{5"}$～$R^{6"}$のアリール基としては、$R^{1"}$～$R^{3"}$のアリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{5"}$～$R^{6"}$のアルキル基としては、$R^{1"}$～$R^{3"}$のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、$R^{5"}$～$R^{6"}$はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0074] 酸発生剤(b－1)の具体例としては、トリフェニルスルホニウム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)スルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1－ナフチル)フェニルスルホニウム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n－ブタンスルホネートに置換されたオニウム塩も用いることができる。

酸発生剤(b－2)の具体例としては、ジフェニルヨードニウムの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n－ブタンスルホネートに置換されたオニウム塩も用いることができる。

[0075] (B1)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て用いてもよい。

(B)成分中、(B1)成分の割合は、本発明の効果のためには、好ましくは10～100質量%、より好ましくは50～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0076] 本発明においては、(B)成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、(B1)成分以外の酸発生剤(以下、(B2)成分という。)を含有してもよい。

(B2)成分としては、(B1)成分に相当しないものであれば特に限定されず、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(ただし(B1)成分を除く。)、オキシムスルホネート系酸発生剤、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。

[0077] (B1)成分以外のオニウム塩系酸発生剤としては、例えば、上記一般式(I)におけ

る$R^{4''}$が、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基(ただし炭素数4の直鎖または分岐鎖状のアルキル基は除く。)、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基(ただし炭素数4の直鎖または分岐鎖状のフッ素化アルキル基は除く。)であるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤が挙げられる。

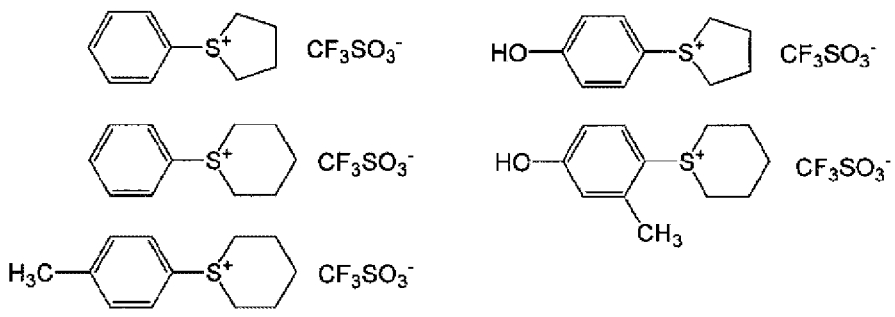
前記直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基は、炭素数1～3，5～10であることが好ましく、炭素数1～3，5～8であることがさらに好ましく、炭素数1～3であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基は、炭素数4～12であることが好ましく、炭素数5～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基のフッ素化率は、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。

かかる酸発生剤の好ましいものとしては、上記一般式(b－0)におけるR^{51}や、上記一般式(b－1)または(b－2)における$R^{4''}$が上記アルキル基またはフッ素化アルキル基(上述の(B1)成分以外のオニウム塩系酸発生剤で説明したアルキル基またはフッ素化アルキル基)であるものが例示でき、具体的には以下の様なものを挙げることができる。

[0078] [化13]

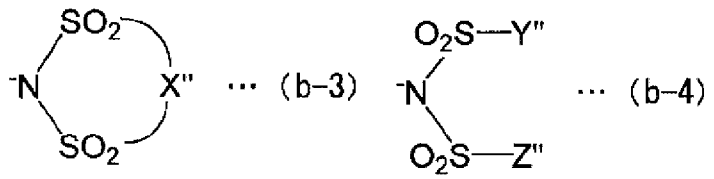


[0079] ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4－tert－ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、トリ(4－

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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、(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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、(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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、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またはそのヘプタフルオロプロパンスルホネート、ジ(1－ナフチル)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またはそのヘプタフルオロプロパ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－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。

[0080] 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オニウム塩系酸発生剤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)。

[0081] [化14]



[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。]

[0082] 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、前記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。

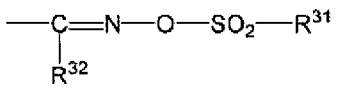
Y"、Z"は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

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。

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200nm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。前記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。

[0083] 本明細書において、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。

[0084] [化15]



・・・(B－1)

(式(B－1)中、R^{31}、R^{32}はそれぞれ独立に有機基を表す。)

[0085] R^{31}、R^{32}の有機基は、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^{31}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ール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。前記置換基

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ー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。

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。

アリール基は、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。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

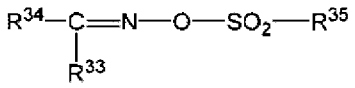
R^{31}としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0086] R^{32}の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。R^{32}のアルキル基、アリール基としては、前記R^{31}で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32}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。

[0087] 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。

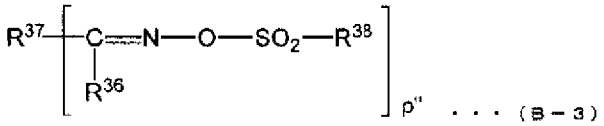
[0088] [化16]



・・・（B－2）

[式(B－2)中、R^{33}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^{34}はアリール基である。R^{35}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。]

[0089] [化17]



・・・（B－3）

[式(B－3)中、R^{36}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^{37}は2または3価の芳香族炭化水素基である。R^{38}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。]

[0090] 前記一般式(B－2)において、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好ましい。

[0091] R^{34}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(fluorenyl)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^{34}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。前記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、前記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。

[0092] R^{35}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^{35}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^{35}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。

[0093] 前記一般式(B－3)において、R^{36}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^{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と同様のものが挙げられる。

R^{37}の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記R^{34}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^{38}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^{35}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。

[0094] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、α－(p－トルエンスルホニルオキシイミノ)－ベンジルシアニド、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(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、α－(4－ドデシルベンゼンスルホ

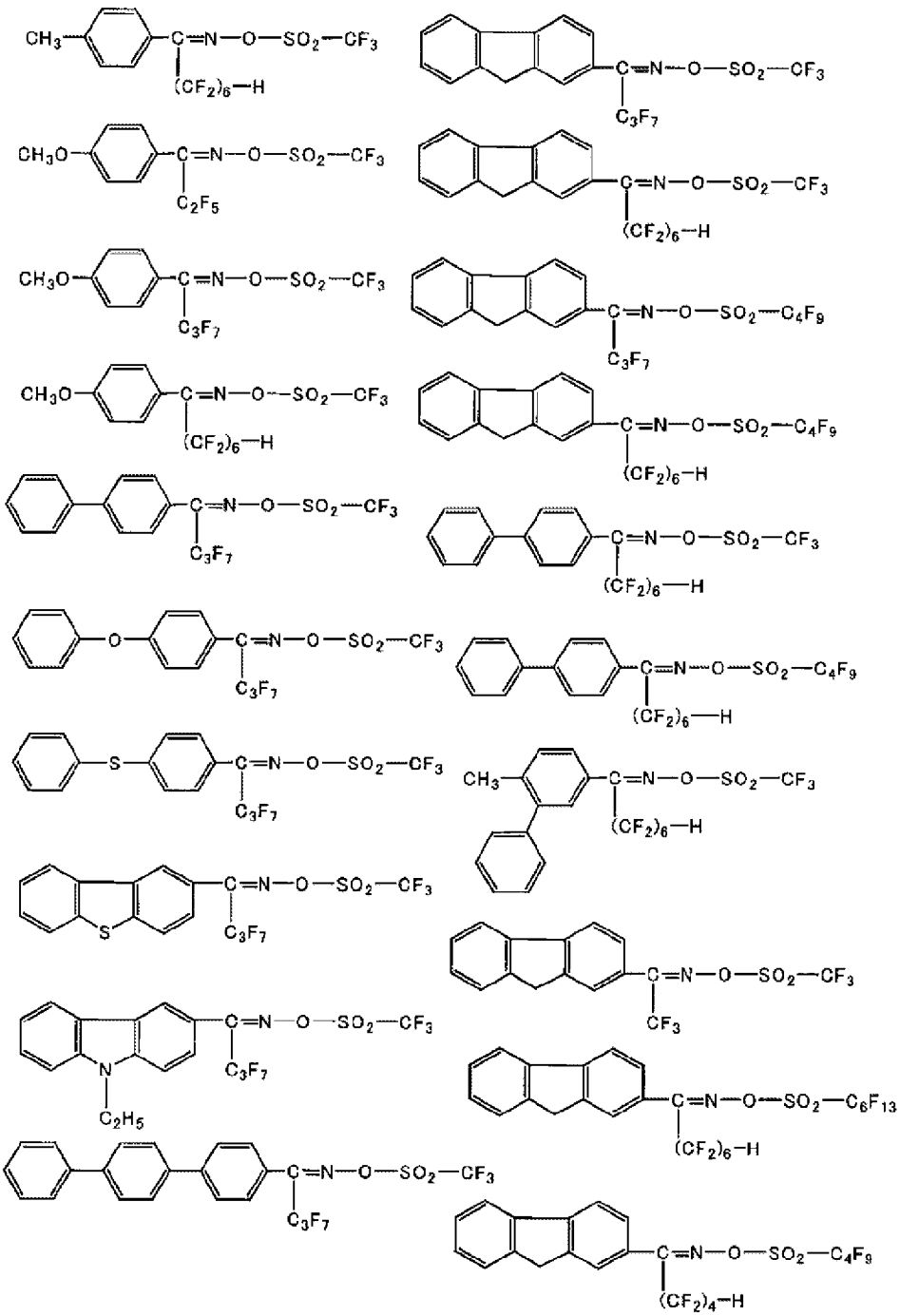
ニルオキシイミノ）－ベンジルシアニド、α－[（p－トルエンスルホニルオキシイミノ）－4－メトキシフェニル]アセトニトリル、α－[（ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）－4－メトキシフェニル]アセトニトリル、α－（トシルオキシイミノ）－4－チエニルシアニド、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－1－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－1－シクロヘキセニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－1－シクロヘプテニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－1－シクロオクテニルアセトニトリル、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－1－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（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、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－エチルアセトニトリル、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（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、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－p－ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9－208554号公報（段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19]）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004／074242A2（65～8

5頁目のExample1～40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

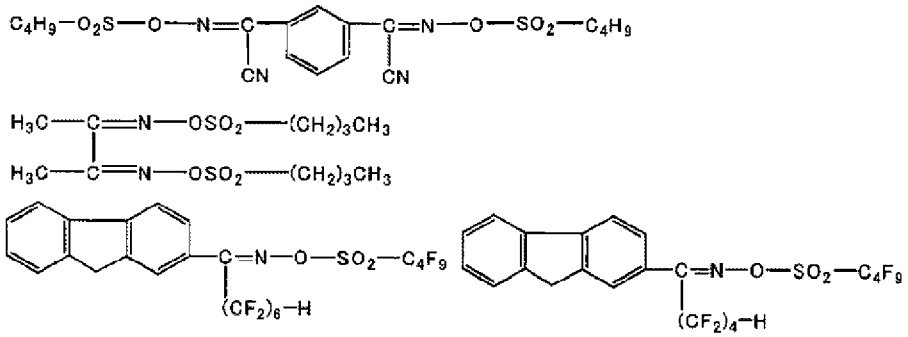
また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0095] [化18]



[0096] 上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

[0097] [化19]



[0098] 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、特開平11－035551号公報、特開平11－035552号公報、特開平11－035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

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、特開平11－322707号公報に開示されている、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、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、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、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、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、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、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、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)デカンなどを挙げることができる。

[0099] (B2)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て用いてもよい。

[0100] 本発明のポジ型レジスト組成物中の(B)成分の含有量は、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、(A)成分100質量部に対し、0．1～10質量部の範囲内であることが好ましく、0．1～5質量部がより好ましく、0．3～3質量部がさらに好ましい。上記範囲とすることで良好な形

状のレジストパターンを形成できる。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。

[0101] ＜(D)成分＞

本発明のポジ型レジスト組成物は、さらに(D)成分を含有し、(D)成分として、鎖状の第3級脂肪族アミンを含有する必要がある。これにより、レジストパターン形状が向上し、たとえば側壁の垂直性が高く、矩形性に優れたレジストパターンが得られる。かかる効果が得られる理由としては、定かではないが、第3級脂肪族アミンはレジスト膜中で均一に分散し、(B)から発生した酸の拡散を効果的に抑制できるためではないかと推測される。また、第3級脂肪族アミン等の(D)成分を含有することにより、レジスト組成物の引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)等も向上する。

[0102] 鎖状の第3級脂肪族アミンとしては、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く、たとえばアンモニア(NH_3)の3つの水素原子のすべてが炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換されたアミン(トリアルキルアミンまたはトリ(アルキルアルコール)アミン)が挙げられる。

トリアルキルアミンの具体例としては、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－ドデシルアミン等が挙げられる。

トリ(アルキルアルコール)アミンの具体例としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ－n－オクタノールアミン等が挙げられる。

[0103] 鎖状の第3級脂肪族アミンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(D)成分中、鎖状の第3級脂肪族アミンの割合は、本発明の効果のためには、好ましくは10～100質量%、より好ましくは50～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0104] 本発明においては、(D)成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、第3級脂肪族アミン以外の含窒素有機化合物を含有してもよい。

第3級脂肪族アミン以外の含窒素有機化合物としては、特に制限はなく、公知のものから任意に用いれば良い。具体的には、環式アミン、第3級脂肪族アミン以外の脂肪族アミン等が挙げられる。

[0105] ここで、本発明において、本発明において、「脂肪族アミン」とは、アンモニア(NH_3)の3つの水素原子のうち、少なくとも1つが1価の脂肪族基で置換された構造を有し、かつ分子内に環構造を有さない鎖状のアミンを意味する。前記脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

「環式アミン」は、分子内に環構造を有するアミンを意味し、脂肪族であっても芳香族であってもよいものとする。

[0106] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。前記複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1,5－ジアザビシクロ[4.3.0]－5－ノネン、1,8－ジアザビシクロ[5.4.0]－7－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

第3級脂肪族アミン以外の脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニアNH_3の水素原子の1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(モノアルキルアミンまたはモノ(アルキルアルコール)アミン);アンモニアNH_3の水素原子の2つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(ジアルキルアミンまたはジ(アルキルアルコール)アミン)等が挙げられる。

モノアルキルアミンの具体例としては、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－デシルアミン等が挙げられる。

ジアルキルアミンの具体例としては、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が挙げられる。

ジ(アルキルアルコール)アミンの具体例としては、ジエタノールアミン、ジイソプロパ

ノールアミン、ジ－ｎ－オクタノールアミン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0107] ポジ型レジスト組成物中、(D)成分の含有量は、(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、特に、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、0．01～0．3質量部の範囲内であることが好ましく、0．01～0．2質量部がより好ましい。

[0108] ＜任意成分＞

本発明のポジ型レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the patte rn-wise exposure of the resist layer)等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、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。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、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等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

[0109] (E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

ポジ型レジスト組成物中、(E)成分の含有量は、(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、特に、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果に優れることから、0.01～0.3質量部の範囲内であることが好ましく、0.01～0.15質量部がより好ましい。

[0110] 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。

[0111] 本発明においては、特に、溶解抑制剤を含有させることが、本発明の効果、即ち形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるという効果がさらに向上するため好ましい。溶解抑制剤を用いることで、露光部と未露光部の溶解性の差(溶解コントラスト)が向上して、解像性やレジストパターン形状が良好となる。

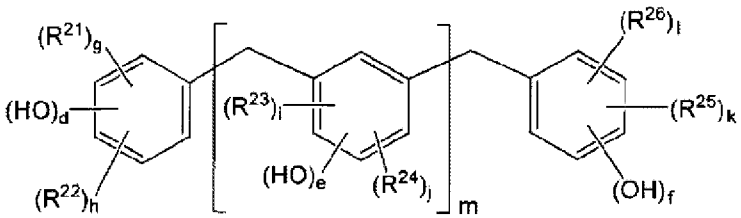
溶解抑制剤としては、特に限定されず、従来、例えばKrFエキシマレーザー用、ArFエキシマレーザー用等のレジスト組成物用の溶解抑制剤として提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

[0112] 溶解抑制剤として、具体的には、たとえば、2以上のフェノール性水酸基を有する多価フェノール化合物におけるフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で置換されている化合物(フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されている化合物)が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基としては、上記構成単位(a2)で挙げたものと同様のものが挙げられる。

フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない状態の多価フェノール化合物としては、たとえば、下記一般式(f－1)で表される化合物が挙げられる。

[0113] [化20]



(f－1)

[式(f－1)中、R^{21}～R^{26}はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく;d、gはそれぞれ独立に1以上の整数であり、hは0または1以上の整数であり、かつd＋g＋hが5以下であり;eは1以上の整数であり、i、jはそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつe＋i＋jが4以下であり;f、kはそれぞれ独立に1以上の整数であり、lは0または1以上の整数であり、かつf＋k＋lが5以下であり;mは1～20の整数である]

[0114] R^{21}～R^{26}におけるアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数1～5の直鎖状または分岐状低級アルキル基、または炭素数5～6の環状アルキル基が好ましい。

R^{21}～R^{26}における芳香族炭化水素基は、炭素数6～15であることが好ましく、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。

前記アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

これらの中でもR^{21}～R^{26}が全て炭素数1～5の低級アルキル基であることが好ましい。

[0115] d、gはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、hは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつd＋g＋hが5以下である。

eは1以上、好ましくは1～2の整数であり、iは0または1以上の整数であり、jは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつe＋i＋jが4以下である。

f、kはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、lは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつf＋k＋lが5以下である。

mは1～20、好ましくは2～10の整数である。

[0116] また、溶解抑制剤としては、架橋性ポリビニルエーテル化合物が挙げられる。

架橋性ポリビニルエーテル化合物は、ビニルオキシ基(CH_2＝CH－O－)の酸素原子が炭素原子に結合したビニルエーテル基を2以上有する化合物である。かかる化合物を含有することにより、レジストパターンの矩形性がさらに向上する。

架橋性ポリビニルエーテル化合物は、前記(A)成分に対して架橋剤として作用す

ることによって上記効果を発揮すると推測される。すなわち架橋性ポリビニルエーテル化合物は、プレベーク時の加熱により(A)成分との架橋反応が進行し、基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成する。その後、露光時に(B)成分から発生した酸の作用により前記架橋が分解され、露光部はアルカリ可溶性へ変化し、未露光部はアルカリ不溶のまま変化しないため、溶解コントラストが向上すると推測される。

[0117] 架橋性ポリビニルエーテル化合物として、具体的には、特開平6－148889号公報、特開平6－230574号公報等に多数列挙されており、これらの中から任意に選択して使用することができる。特に、熱架橋性と酸による分解性に起因するレジストプロファイル形状、及び露光部と未露光部のコントラストの特性を考慮すると、下記一般式(f－2)で表されるアルコールの水酸基の一部又は全部を、その水素原子をビニル基で置換することにより、エーテル化した化合物が好ましい。

$$Rb-(OH)_b \quad \cdots(f-2)$$

一般式(f－2)中、Rbは、直鎖基、分岐基又は環基のアルカンからb個の水素原子を除いた基であり、置換基を有していてもよい。また、アルカン中には酸素結合(エーテル結合)が存在していてもよい。

bは2、3または4の整数を示す。

具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1，3－ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1，4－シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましい。

[0118] 架橋性ポリビニルエーテル化合物としては、下記一般式(f－3)で示すものも好ましい。

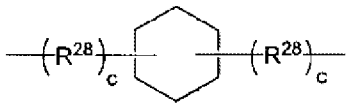
$$CH_2=CH-O-R^{27}-O-CH=CH_2 \quad \cdots(f-3)$$

一般式(f－3)において、R^{27}は、炭素数1～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン

基、または下記一般式(f－4)で表される基である。

R^{27}は、置換基を有していてもよく、また、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。

[0119] [化21]



(f－4)

[0120] 一般式(f－4)中、R^{28}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、前記アルキレン基は、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。

cは、それぞれ独立に、0または1である。

[0121] R^{27}としては、$-C_4H_8-$、$-C_2H_4OC_2H_4-$、$-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$、及び一般式(f－4)で表される基等が好ましく、中でも一般式(f－4)で表される基が好ましく、特に一般式(f－4)におけるR^{28}が炭素数が1のアルキレン基(メチレン基)で、cが1のもの(シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル[以下、CHDVEと略記する])が好ましい。

[0122] 本発明のポジ型レジスト組成物は、上記材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある)に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、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、γ－ブチロラクトン等のラクトン類;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル－n－アミルケトン、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、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類及びその誘導体;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モノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物;前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物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等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体;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;アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤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。

中でも、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)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ELが好ましい。

また、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の質量比は、好ましくは1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2であり、最も好ましくは5:5～8:2である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA、PGME及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ－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。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等の支持体に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはポジ型レジスト組成物中の固形分濃度が2～50質量%、好ましくは10～40質量%、特に好ましくは15～40質量%の範囲内となる様に用いられる。

[0123] ＜厚膜レジスト膜＞

本発明のポジ型レジスト組成物は、支持体上に、膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜

を形成するために用いられるものであり、膜厚15μm以下の厚膜レジスト膜であれば、形状の良好なレジストパターンを形成できる。また、膜厚1μm以上の厚膜レジスト膜に形成されるレジストパターンは、後述するMEMSの製造等の種々の用途に利用できる。

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成される厚膜レジスト膜の膜厚は、好ましくは2～10μmであり、より好ましくは3～8μmである。

本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、後述する本発明の厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法に好適に用いられる。

[0124] ≪厚膜レジスト積層体≫

本発明の厚膜レジスト積層体は、支持体上に、上記本発明のポジ型レジスト組成物からなる膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜が積層されているものである。

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。前記基板としては、例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、チタンタングステン、銅、クロム、鉄、アルミニウム、金、ニッケルなどの金属製の基板やガラス基板などが挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金などが用いられる。

また、支持体としては、上記のような基板の表面（基板とポジ型レジスト組成物の塗布層との間）に、有機系または無機系の反射防止膜が設けられているものを用いることもできる。

本発明のポジ型レジスト組成物は、厚膜レジスト膜が形成される支持体表面の材質が、上記に挙げた材質であっても、例えばパターンと支持体との界面における裾引き現象などが生じにくく、形状の垂直性に優れたレジストパターンが得られる。

[0125] 厚膜レジスト積層体の製造は、上記本発明のポジ型レジスト組成物を用いる以外は従来公知の方法を用いて行うことができ、例えば、ポジ型レジスト組成物の溶液を、支持体上に、所望の厚膜となるよう塗布して塗膜を形成し、加熱処理（プレベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理）して塗膜中の有機溶剤を除去することによって製造できる。

ポジ型レジスト組成物の溶液を支持体上へ塗布する方法としては、特に制限はなく、スピンコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などの方法を採用することができる。

本発明のポジ型レジスト組成物を支持体上に塗布した後のプレベーク処理の条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は、60～150℃(好ましくは70～140℃)で、0．5～60分間(好ましくは1～50分間)程度である。

厚膜レジスト積層体における厚膜レジスト膜の膜厚は上述したとおりである。

[0126] ≪レジストパターン形成方法≫

支持体上に、上記本発明のポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜を形成する工程、前記厚膜レジスト膜を選択的に露光する工程、および前記厚膜レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

[0127] 本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

まず、支持体上に厚膜レジスト膜を形成する。本工程は、上記厚膜レジスト積層体の製造方法に示したのと同様の方法で行うことができる。

つぎに、形成した厚膜レジスト膜を選択的に露光(例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光)した後、PEB(露光後加熱)を施す。PEB処理の条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は、60～150℃(好ましくは70～140℃)で、0．5～60分間(好ましくは1～50分間)程度である。

つぎに、PEB処理後の厚膜レジスト積層体を、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。

[0128] 露光に用いる波長は、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、F_2エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、特に、KrFエキシマレーザーに対して有効である。

[0129] 本発明によれば、1～15μmの範囲内の膜厚の厚膜レジスト膜に形状の良好なレ

ジストパターンを形成できる。

そのため、上記のようにして得られたレジストパターンは、矩形性に優れたものであり、メッキを行う際のフレーム、エッチングを行う際のマスク等として有用である。そのため、本発明のポジ型レジスト組成物、厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法は、種々の用途に利用できる。

かかる用途の1つとして、たとえば、メッキ工程やエッチング工程が行われるMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の製造等が挙げられる。

MEMSは、上述したように、マイクロマシニング技術により、基板上に様々な微細構造体(センサ等の機能素子、配線、接続用端子等の導体構造体など)を集積化した高度な小型システムである。

MEMSとして、具体的には、磁気記録媒体の磁気ヘッド、垂直磁気ヘッド、MRAM[(Magnetic Random Access Memory):磁気抵抗効果をもつGMR(giant magnetoresistive)膜やTMR(tunnel magnetoresistive)膜を記憶素子に用いた不揮発性メモリ。]、CCD(電荷結合素子(charge coupled device))、マイクロレンズ等が例示できる。

[0130] また、MEMSの製造等においては、その後工程で、例えば後述するイオンミリング等の種々のエッチングが行われるため、その際に負荷される熱に対する耐熱性等も求められる。

上述したような従来の化学増幅型のポジ型レジスト組成物を用いた場合、高温、たとえば130℃で加熱した際に、レジストパターンが熱ダレを起こすなど形状が悪化する問題がある。これに対し、本発明において用いられる高分子化合物(A1)は、Mwが高いことから耐熱性に優れており、特に、高分子化合物(A1)が構成単位(a3)を含むと更に耐熱性が向上する。そのため、本発明により形成されるレジストパターンは、耐熱性にも優れており、上記のようなプロセスに有用である。

[0131] また、本発明のポジ型レジスト組成物、厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法は、形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できることから、イオンインプランテーションプロセス用としても有用である。

半導体素子や液晶表示素子、MEMS等の製造においては、支持体表面に不純

物拡散層を形成することが行われている。不純物拡散層の形成は、通常、不純物を導入と拡散の二段階で行われており、導入の方法の1つとして、リンやホウ素などの不純物を真空中でイオン化し、高電界で加速して支持体表面に打ち込むイオンインプランテーション(以下、インプランテーションという)プロセスがある。

レジストパターンは、インプランテーションにより支持体表面に選択的に不純物イオンを打ち込む際のマスクとして利用される。そのため、前記インプランテーションプロセスに用いられるレジストパターンには、支持体の所望の箇所にイオンを注入するために、形状特性に優れることが求められる。特に、通常のインプランテーション工程よりも高いエネルギーで行うハイエナジーインプランテーションプロセスにおいて用いられるレジストパターンには、前記プロセスに対する耐性のために、厚膜化が求められる。

しかし、上述したように、従来の化学増幅型レジスト組成物を用いて形成される厚膜レジスト膜にレジストパターンを形成した場合、レジストパターンの形状が悪いという問題がある。

これに対し、本発明は、形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できるため、インプランテーションプロセス用、特にハイエナジーインプランテーションプロセス用として有用である。

[0132] 以下に、本発明を用いたMEMSの製造プロセスの一例を図1A～図1Cを用いて説明する。

図1A～図1Cは、磁気ヘッドのライト部(書き込み用ヘッド部)製造の各工程を示す模式図(側断面図)である。

図1A～図1Cに示すように、磁気記録媒体の磁気ヘッドのライト部製造工程では、微細なトレンチ型レジストパターンを形成し、前記レジストパターンをフレームとしてメッキを行うことによって微細な磁性膜パターンを形成する手法が用いられている。

より具体的には、まず図1Aに示すように、基板上に所望の積層構造が形成された基材(図示略)上面にメッキシード層11を形成し、その上に上記した従来のリソグラフィーにより、断面がほぼ矩形状の、スリット状のレジストパターン12を得る。

次に、図1Bに示すように、得られたレジストパターン12で囲まれたトレンチ部(凹部

)内にメッキを施して磁性膜13'を形成する。

その後、図1Cに示すように、レジストパターン12を除去することによって、断面が矩形の磁性膜パターン13が得られる。

実施例 1

[0133] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

以下の実施例および比較例で用いた材料を以下に示す。

[(A)成分]

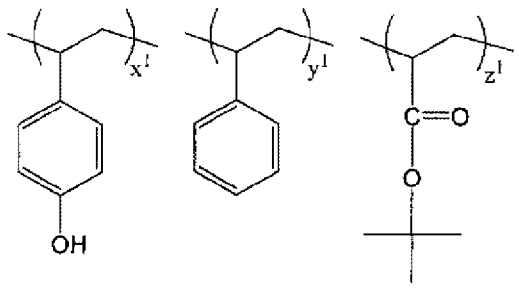
・(A)－1:下記一般式(1)において、$x^1:y^1:z^1$＝66．5:8．5:25(モル比)である共重合体。Mw＝22，000。Mw／Mn＝2．1。

・(A)－2:下記一般式(2)において、$x^1:y^1:z^1$＝60:15:25(モル比)である共重合体。Mw＝12，000。Mw／Mn＝2．1。

・(A)－3:下記一般式(3)において$x^3:y^3$＝75:25(モル比)である共重合体。Mw＝11，000。Mw／Mn＝1．5。

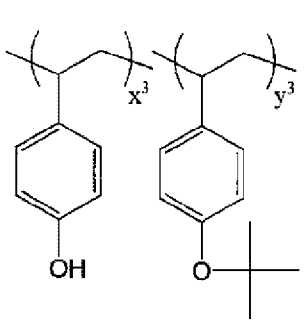
・(A)－4:下記一般式(4)において$x^4:y^4$＝62:38(モル比)である共重合体。Mw＝18，000。Mw／Mn＝1．5。

[0134] [化22]

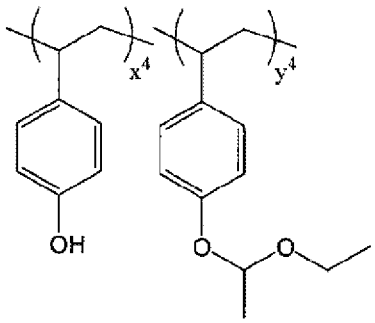


(1，2)

[0135] [化23]



(3)

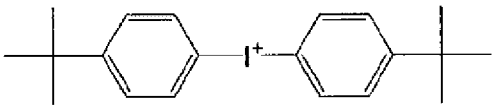


(4)

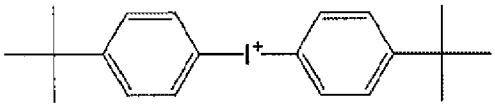
[0136] [(B)成分]

・(B)－1～(B)－6:それぞれ、下記化学式で表される化合物。

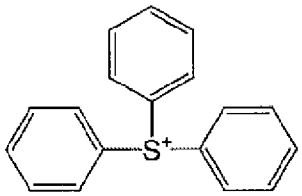
[0137] [化24]



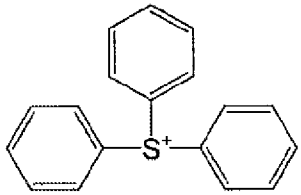
(B)－1



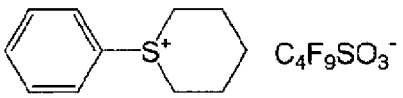
(B)－2



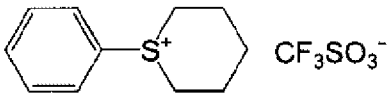
(B)－3



(B)－4



(B)－5



(B)－6

[0138] [(D)成分]

・(D)－1:トリエチルアミン。

・(D)－2:トリエタノールアミン。

・(D)－3:トリイソプロパノールアミン。

・(D)－4:ヘキサメチレンテトラミン。

[(E)成分]

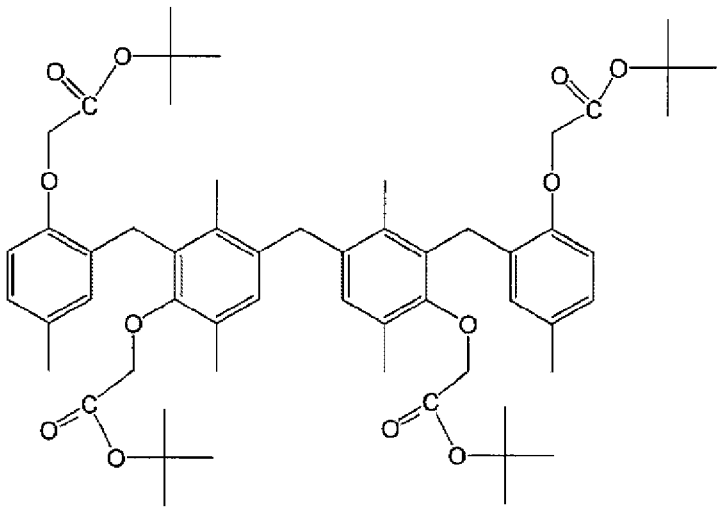
・(E)－1:サリチル酸。

[その他の成分]

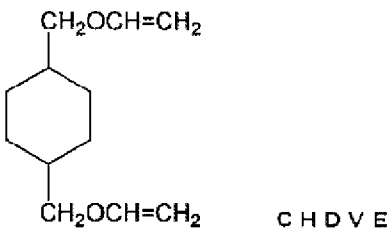
・DI－22:下記に示す化合物。

・CHDVE:下記に示す化合物。

[0139] [化25]



DI－22



CHDVE

[0140] [実施例1～8, 比較例1～8]

表1～5に示す各成分と、(S)成分としてPGMEとPGMEAの混合溶剤(質量比8:2)とを混合、溶解して固形分濃度28質量%のポジ型レジスト組成物を調製した。

表1～5中、[ ]内に示す配合量の単位は質量部である。

[0141] [表1]

	(A)成分 [配合量]	(B)成分 [配合量]	(D)成分 [配合量]	(E)成分 [配合量]	PAB温度 (℃)	PEB温度 (℃)
実施例1	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例1	(A)－2 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例2	(A)－3 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例3	(A)－4 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	110	100

[0142] [表2]

	(A)成分 [配合量]	(B)成分 [配合量]	(D)成分 [配合量]	(E)成分 [配合量]	PAB温度 (℃)	PEB温度 (℃)
比較例4	(A)－1 [100]	(B)－2 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
実施例2	(A)－1 [100]	(B)－3 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例5	(A)－1 [100]	(B)－4 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
実施例3	(A)－1 [100]	(B)－5 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例6	(A)－1 [100]	(B)－6 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110

[0143] [表3]

	(A)成分 [配合量]	(B)成分 [配合量]	(D)成分 [配合量]	(E)成分 [配合量]	PAB温度 (℃)	PEB温度 (℃)
実施例4	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－2 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
実施例5	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－3 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110
比較例7	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－4 [0.068]	(E)－1 [0.09]	140	110

[0144] [表4]

	(A)成分 [配合量]	(B)成分 [配合量]	(D)成分 [配合量]	(E)成分 [配合量]	その他の成分 [配合量]	PAB温度 (℃)	PEB温度 (℃)
実施例6	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	DI－22 [5.0]	140	110
実施例7	(A)－1 [100]	(B)－1 [2]	(D)－1 [0.068]	(E)－1 [0.09]	CHDVE [5.0]	140	110

[0145] [表5]

	(A)成分 [配合量]	(B)成分 [配合量]	(D)成分 [配合量]	(E)成分 [配合量]	PAB温度 (℃)	PEB温度 (℃)
実施例8	(A)－1 [100]	(B)－1 [1]	(D)－1 [0.034]	(E)－1 [0.045]	140	110

[0146] [レジストパターン形状の評価]

表面にヘキサメチルシラザン(HMDS)処理を施したSi基板上に、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、表1～5に示すPAB温度で150秒間プレベーク処理して乾燥させることにより膜厚5000nmのレジスト膜を形成した。

ついで、KrF露光装置NSR－S203B(Nikon社製、NA(開口数)＝0．55，σ＝0．49)により、KrFエキシマレーザー(248nm)をマスク(バイナリー)を介して選択的に照射した。

そして、表1～5に示すPEB温度で150秒間PEB処理し、さらに23℃にて2．38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で120秒間現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃で60秒間加熱して乾燥させてレジストパターンを形成した。

[0147] このようにしてレジストパターンを形成した基板を、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

その結果、実施例1～8は、すべて、ライン幅750nm、ピッチ1500nmのラインアンドスペース(L／S)パターンが解像していた。

[0148] また、(A)成分の種類を変えた実施例1と比較例1～3とを比較すると、高分子化合物(A1)に相当する(A)－1を用いた実施例1は、パターン側壁の垂直性が高く、矩形性の高い断面形状のL／Sパターンが形成された。

一方、(A)－1と同じ構成単位を有しているものの、分子量が20000未満の(A)－2を用いた比較例1は、トップ部分が丸みを帯びた形状であり、パターン側壁が若干テーパー形状となっており、また、膜減りが生じていた。

(A)－3を用いた比較例2は、断面形状は裾引き形状となっており、また、トップ部分が丸みを帯びていた。

(A)－4を用いた比較例3の断面形状は裾引き形状となっており、また、トップ部分が丸みを帯び、パターン中程が細くなっていた。

[0149] (B)成分の種類を変えた実施例1～3と比較例4～6とを比較すると、アニオン部がノナフルオロブタンスルホネートイオン($C_4F_9SO_3^-$)である(B)－1，(B)－3，(B)－

5を用いた実施例1，2，3は、いずれも、側壁の垂直性が高く、矩形性が高かった。

一方、アニオン部がトリフルオロメタンスルホネートイオン（$CF_3SO_3^-$）である（B）－2，（B）－4，（B）－6を用いた比較例4，5，6は、いずれも、断面形状が裾引き形状となっており、パターン上部が非常に細くなっていた。

[0150] （D）成分の種類を変えた実施例1，4，5と比較例7とを比較すると、鎖状の第3級脂肪族アミンを用いた実施例1，4，5は、パターン側壁の垂直性が高く、矩形性の高い断面形状であった。これらの中では、使用した第3級脂肪族アミンの分子量が小さいほど形状が良好であった。

一方、環式アミンを用いた比較例7は、トップ部分が丸みを帯びていた。

[0151] さらに、実施例1，6，7を比較すると、いずれも良好な形状であったが、DI－22を添加した実施例6、およびCHDVEを添加した実施例7が、実施例1よりも良好な形状であり、特に実施例7の形状が、非常に矩形性の高い良好なものであった。

また、実施例1，8を比較すると、（B）成分、（D）成分および（E）成分の配合量が実施例1の半分である実施例8の方が、より矩形性が高く良好な形状であった。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明によれば、形状の良好な厚膜のレジストパターンを形成できる厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物、前記ポジ型レジスト組成物を用いた厚膜レジスト積層体およびレジストパターン形成方法を提供できる。

請求の範囲

[1] 膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜形成用のポジ型レジスト組成物であって、

酸解離性溶解抑制基を有し、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、含窒素有機化合物(D)とを含有し、

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、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)とを有する質量平均分子量20000～50000の高分子化合物(A1)を含有し、

前記酸発生剤成分(B)が、一般式(I):$R^{4"}SO_3^-$(式中、$R^{4"}$は、炭素数4の直鎖または分岐状のアルキル基、または炭素数4の直鎖または分岐状のフッ素化アルキル基を表す)で表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤を含有し、

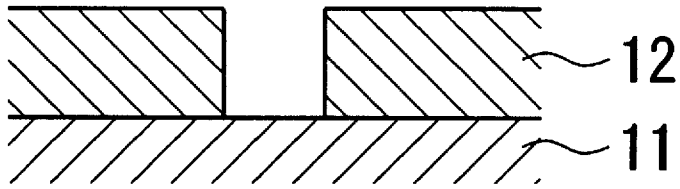
前記含窒素有機化合物(D)が鎖状の第3級脂肪族アミンを含有するポジ型レジスト組成物。

[2] 前記樹脂成分(A)が、さらに、スチレンから誘導される構成単位(a3)を有する請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

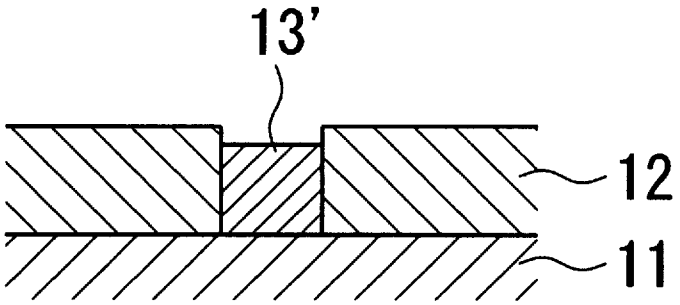
[3] 支持体上に、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物からなる膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜が積層されている厚膜レジスト積層体。

[4] 支持体上に、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1～15μmの厚膜レジスト膜を形成する工程、前記厚膜レジスト膜を選択的に露光する工程、および前記厚膜レジスト膜をアルカリ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。

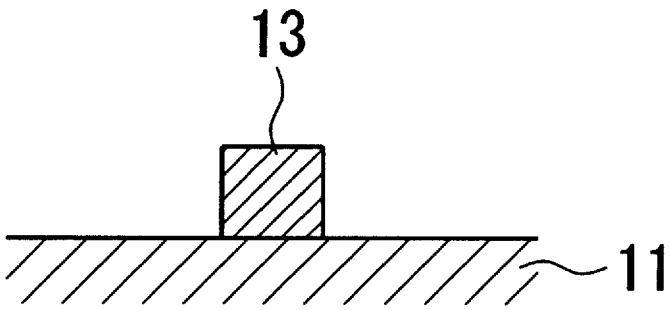
[図1A]



[図1B]



[図1C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/039(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/039, G03F7/004, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-18015 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims; Par. Nos. [0072] to [0077] & WO 2006/3819 A1	1,2 3,4
X A	JP 11-143079 A (JSR Corp.), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; Par. Nos. [0051], [0058] to [0059] & EP 901043 A1 & US 6120972 A	1,2 3,4
X A	JP 2001-166478 A (JSR Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims; Par. Nos. [0099] to [0102] (Family: none)	1 2-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 February, 2007 (14.02.07)	20 February, 2007 (20.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-18017 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 January, 2006 (19.01.06), Full text; all drawings & WO 2006/3824 A1	1-4
A	JP 2006-3861 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 January, 2006 (05.01.06), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2004-302434 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 October, 2004 (28.10.04), Full text & CN 1759348 A & GB 2415515 A & TW 255969 B & US 2006/194140 A1 & WO 2004/81665 A1	1-4
A	JP 11-305441 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text & US 6387587 B1 & US 2003/152865 A1 & US 2002/90570 A1 & US 2002/90571 A1 & US 2002/94489 A1 & US 2002/28407 A1 & US 2005/42544 A1	1-4
A	JP 11-72920 A (JSR Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５１５８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039, G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	ＪＰ ２００６－１８０１５ Ａ（東京応化工業株式会社） ２００６．０１．１９，【特許請求の範囲】，【００７２】－【００７７】 ＆ ＷＯ ２００６／３８１９ Ａ１	1,2 3,4
X A	ＪＰ １１－１４３０７９ Ａ（ジェイエスアール株式会社） １９９９．０５．２８，【特許請求の範囲】，【００５１】， 【００５８】－【００５９】 ＆ ＥＰ ９０１０４３ Ａ１ ＆ ＵＳ ６１２０９７２ Ａ	1,2 3,4

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０２．２００７	２０．０２．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	倉持　俊輔	２Ｈ　３２０９
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１	

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ａ	ＪＰ　２００１－１６６４７８　Ａ（ジェイエスアール株式会社） ２００１．０６．２２，【特許請求の範囲】，【００９９】－【０１０２】 （ファミリーなし）	1 2-4
Ａ	ＪＰ　２００６－１８０１７　Ａ（東京応化工業株式会社） ２００６．０１．１９，全文，全図 ＆ ＷＯ　２００６／３８２４　Ａ１	1-4
Ａ	ＪＰ　２００６－３８６１　Ａ（三井化学株式会社） ２００６．０１．０５，全文（ファミリーなし）	1-4
Ａ	ＪＰ　２００４－３０２４３４　Ａ（東京応化工業株式会社） ２００４．１０．２８，全文 ＆ ＣＮ　１７５９３４８　Ａ ＆ ＧＢ　２４１５５１５　Ａ ＆ ＴＷ　２５５９６９　Ｂ ＆ ＵＳ　２００６／１９４１４０　Ａ１ ＆ ＷＯ　２００４／８１６６５　Ａ１	1-4
Ａ	ＪＰ　１１－３０５４４１　Ａ（東京応化工業株式会社） １９９９．１１．０５，全文 ＆ ＵＳ　６３８７５８７　Ｂ１ ＆ ＵＳ　２００３／１５２８６５　Ａ１ ＆ ＵＳ　２００２／９０５７０　Ａ１ ＆ ＵＳ　２００２／９０５７１　Ａ１ ＆ ＵＳ　２００２／９４４８９　Ａ１ ＆ ＵＳ　２００２／２８４０７　Ａ１ ＆ ＵＳ　２００５／４２５４４　Ａ１	1-4
Ａ	ＪＰ　１１－７２９２０　Ａ（ジェイエスアール株式会社） １９９９．０３．１６，全文（ファミリーなし）	1-4