【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17年9月22日(2005.9.22)

【公開番号】特開2004-101811(P2004-101811A)
【公開日】平成16年4月2日(2004.4.2)
【年通号数】公開・登録公報2004-013
【出願番号】特願2002-262775(P2002-262775)
【国際特許分類第７版】
　Ｇ０３Ｆ　 7/038
　Ｃ０８Ｆ 297/02
　Ｇ０３Ｆ　 7/033
　Ｈ０１Ｌ　21/027
【ＦＩ】
　Ｇ０３Ｆ　 7/038　 ６０１
　Ｃ０８Ｆ 297/02
　Ｇ０３Ｆ　 7/033
　Ｈ０１Ｌ　21/30　 ５０２Ｒ

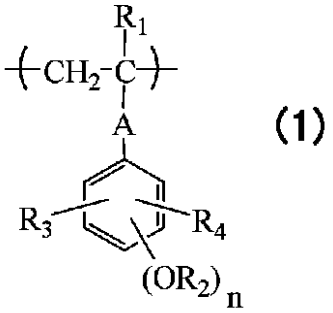
【手続補正書】
【提出日】平成17年4月13日(2005.4.13)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、
（Ｂ）活性放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、
（Ｃ）酸の作用により架橋する架橋剤を含有するレジスト組成物において、
　該アルカリ可溶性樹脂がブロック単位Ａとブロック単位Ｂを有するブロックコポリマーであり、ブロック単位Ａ及びブロック単位Ｂはともにアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有するものであり、かつ、下記の条件のうちいずれか１つを満たすものであることを特徴とするネガ型レジスト組成物。
（ａ）ブロック単位Ａとブロック単位Ｂのアルカリ可溶性基の種類が異なる。
（ｂ）ブロック単位Ａとブロック単位Ｂのアルカリ可溶性基の含有量が異なる。
（ｃ）ブロック単位Ａとブロック単位Ｂは、いずれもアルカリ可溶性基を有しない繰り返し単位を有し、ブロック単位Ａにおけるアルカリ可溶性基を有しない繰り返し単位とブロック単位Ｂにおけるアルカリ可溶性基を有しない繰り返し単位とで親疎水性が異なる。
【請求項２】
　該アルカリ可溶性樹脂が、ブロック単位Ａ－ブロック単位Ｂ－ブロック単位Ａの順で構成されるＡＢＡ型ブロックコポリマーであり、ブロック単位Ａの含有するアルカリ可溶性基含有繰り返し単位は、架橋剤（Ｃ）と反応しうる構造を有することを特徴とする請求項１に記載のネガ型レジスト組成物。
【請求項３】
　該アルカリ可溶性樹脂が、ブロック単位Ａ－ブロック単位Ｂ－ブロック単位Ａ順で構成されるＡＢＡ型ブロックコポリマーであり、ブロック単位Ａ及びブロック単位Ｂがともに架橋剤（Ｃ）と反応しうる構造を有しする繰り返し単位を有し、ブロック単位質量当たりの架橋剤（Ｃ）と反応する構造を有する繰り返し単位の含有量について、ブロック単位Ｂ

よりもブロック単位Ａが大きいことを特徴とする請求項１または２記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項４】

ブロックコポリマーである該アルカリ可溶性樹脂が、下記一般式（１）で表わされる構造単位を含み、重量平均分子量が２，０００～３００，０００であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【化１】



(1)

式中、Ｒ$_1$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。Ｒ$_2$は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

Ａは単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｏ－ＣＯ－Ｒ$_5$－、－ＣＯ－Ｏ－Ｒ$_6$－、又は－ＣＯ－Ｎ（Ｒ$_7$）－Ｒ$_8$－を表す。

Ｒ$_5$、Ｒ$_6$、及びＲ$_8$は、同じでも異なっていても良く、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも二つの組み合わせ、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群より選択される少なくとも１種が一緒になって形成した２価の基を表す。

Ｒ$_7$は同じでも異なっていても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

ｎは１～３の整数を表す。また複数のＲ$_2$、又はＲ$_2$とＲ$_3$もしくはＲ$_4$が結合して環を形成しても良い。

【請求項５】

ブロックコポリマーである該アルカリ可溶性樹脂が、重量平均分子量が２，０００～３００，０００であって、下記条件（ａ）および（ｂ）を満たすことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

（ａ）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。

（ｂ）該芳香環のπ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)

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{1one} \geqq 10$$

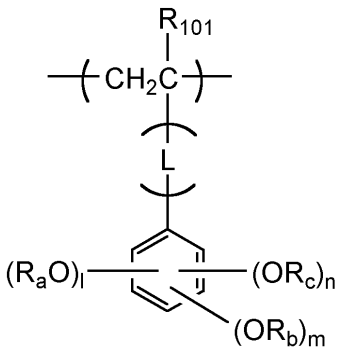
（ここで、Ｎπは、π電子総数を表し、Ｎ$_{1one}$は該置換基としての炭素数１以上１２以下

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。）

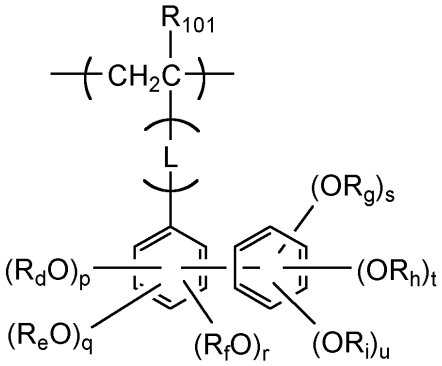
【請求項６】

ブロックコポリマーである該アルカリ可溶性樹脂が、以下の一般式（３）～（７）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に記載のネガ型レジスト組成物。

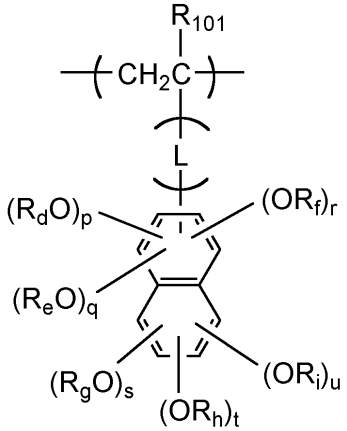
【化２】



(3)

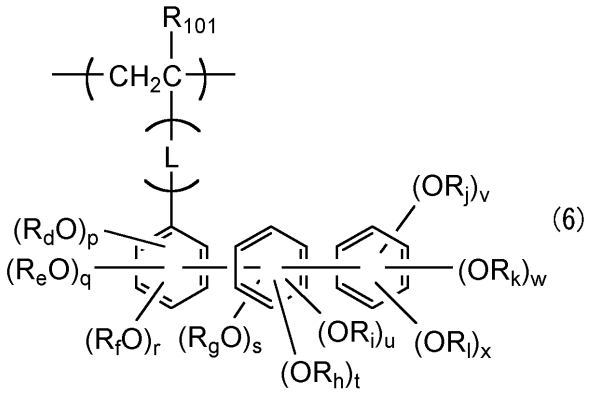


(4)

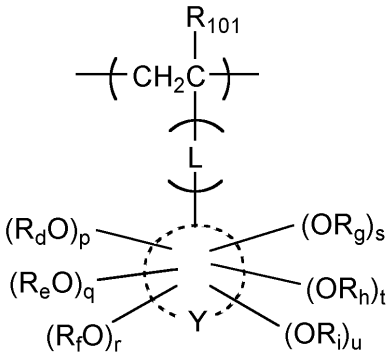


(5)

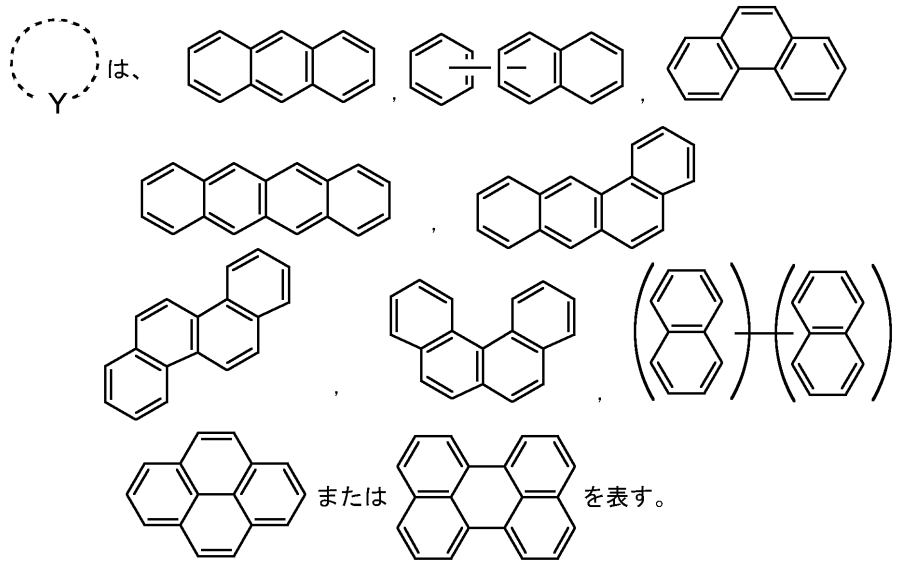
【化３】



(6)



(7)



一般式（３）～（７）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。Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rlはそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１から１２のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。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。

【請求項７】

請求項１～６のいずれかに記載のネガ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。