

【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 12 日 (2006.1.12)

【公開番号】特開 2002-202606 (P2002-202606A)

【公開日】平成 14 年 7 月 19 日 (2002.7.19)

【出願番号】特願 2000-402245 (P2000-402245)

【国際特許分類】

G 0 3 F 7/039 (2006.01)

C 0 8 F 220/00 (2006.01)

C 0 8 F 222/00 (2006.01)

C 0 8 F 232/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/00 (2006.01)

C 0 8 L 33/00 (2006.01)

C 0 8 L 35/00 (2006.01)

C 0 8 L 45/00 (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 220/00

C 0 8 F 222/00

C 0 8 F 232/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 35/00

C 0 8 L 45/00

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 21 日 (2005.11.21)

【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】

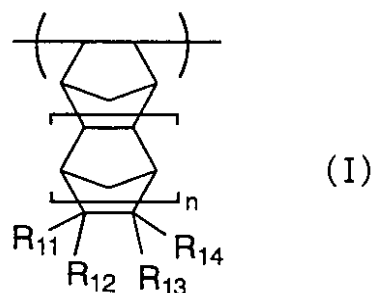
【請求項 1】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
(B) 下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位、一般式 (II) で示される繰り返し構造単位、及び一般式 (III) で示される繰り返し構造を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (C) 下記溶剤 A 群から選択される少なくとも 1 種と下記溶剤 B 群から選択される少なくとも 1 種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤 A 群から選択される少なくとも 1 種と下記溶剤 C 群から選択される少なくとも 1 種とを含有する混合溶剤

A 群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルアルコキシレート

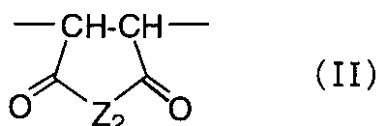
B 群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C 群： - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート
を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

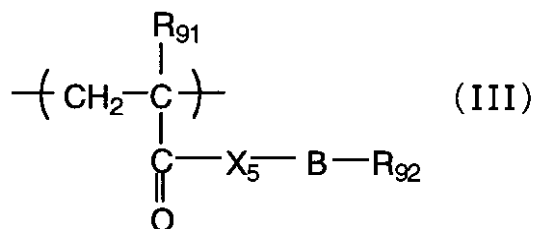
【化 1】



【化 2】



【化 3】

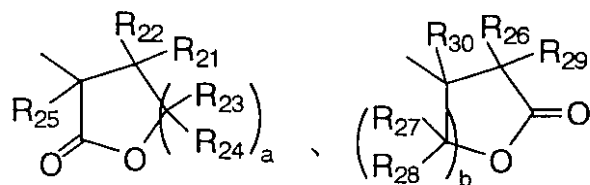


一般式 (I) 中：

$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、酸の作用により分解する基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{16}$ 、又はアルキル基或いは環状炭化水素基を表し、且つ $R_{11} \sim R_{14}$ の内少なくとも 1 つは酸の作用により分解する基を表す。また、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。ここで、 R_{15} は、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。 A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独或いは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{16} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_{17}$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 R_{17} は、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$-\text{Y}$ 基；

【化 4】



- Y 基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。a、b は、1 又は 2 を表す。

一般式 (I I) 中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

一般式 (I I I) 中：

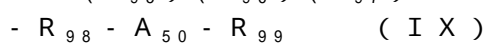
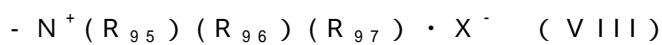
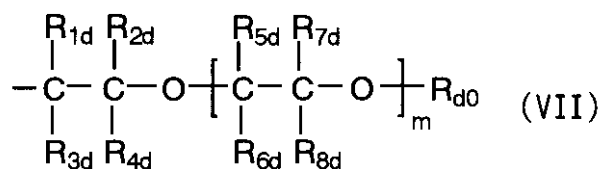
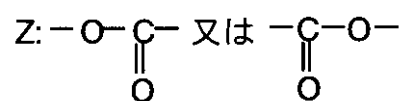
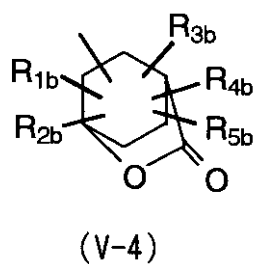
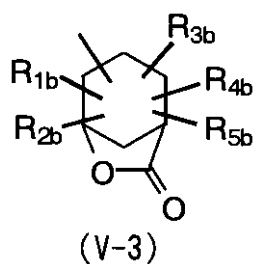
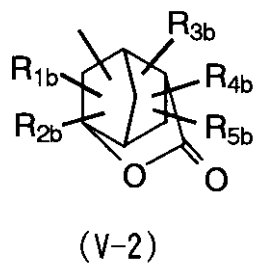
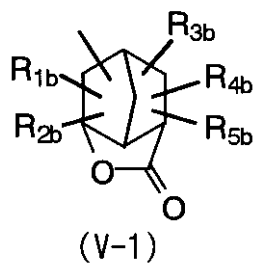
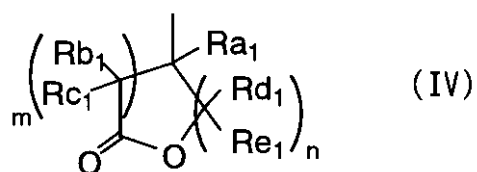
R_{91} は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。

X_5 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 R_{93} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

B は、単結合または連結基を表す。

R_{92} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{94}$ 、又は下記一般式 (I V) ~ (X) のいずれかで表される基を表す。 R_{94} は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

【化 5】



式 (IV) において、 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、及び Re_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

式 (V-1) ~ (V-4) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル

基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

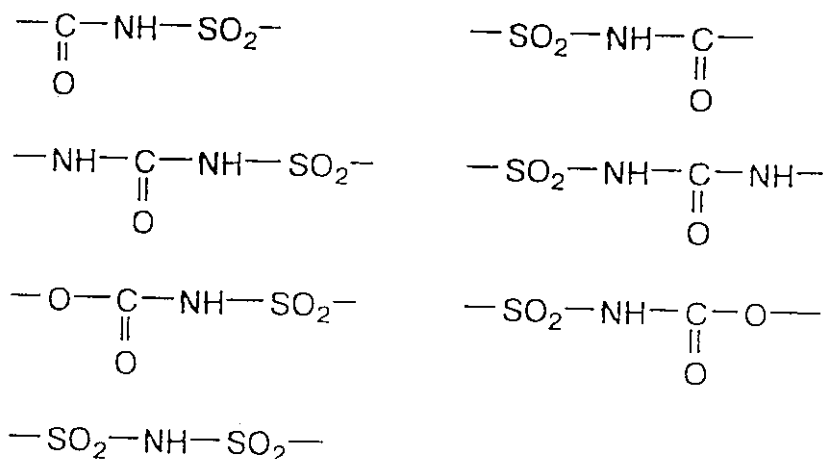
式(VII)において、 $R_{1d} \sim R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{d0} は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1～10の整数を表す。

式(VIII)中、 $R_{95} \sim R_{97}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95} \sim R_{97}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 X^- は、 $R-SO_3^-$ を表す。 R は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)中、 R_{98} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

A_{50} は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化6】



R_{99} は、水素原子またはアルキル基を表す。

式(X)中、 R_{100} は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【請求項2】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) 下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位、一般式(II)で示される繰り返し構造単位、及び一般式(III)で示される繰り返し構造を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び

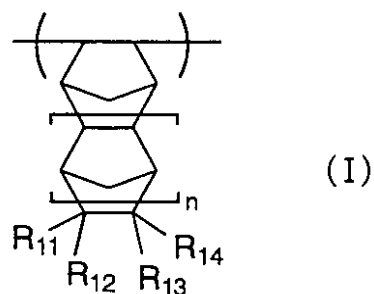
(C) 下記溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルアルコキシレート

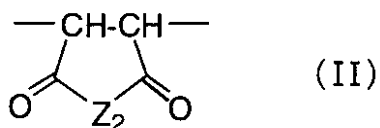
B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C群： - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

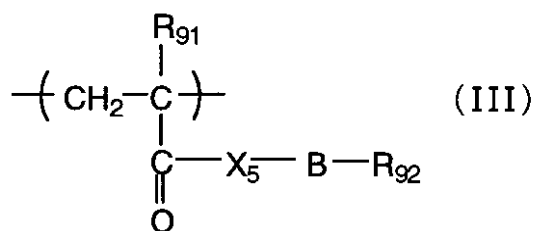
【化7】



【化 8】



【化 9】

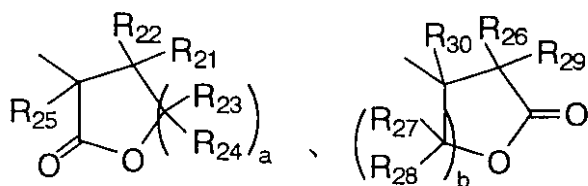


一般式 (I) 中：

$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、酸の作用により分解する基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{16}$ 、又はアルキル基或いは環状炭化水素基を表し、且つ $R_{11} \sim R_{14}$ の内少なくとも 1 つは酸の作用により分解する基を表す。また、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。ここで、 R_{15} は、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。 A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独或いは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{16} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_{17}$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 R_{17} は、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

- Y 基；

【化 10】



- Y 基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 a 、 b は、1 又は 2 を表す。

一般式 (II) 中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

一般式(III)中：

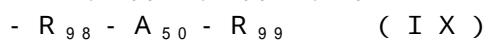
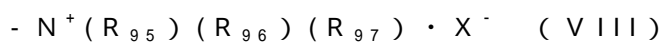
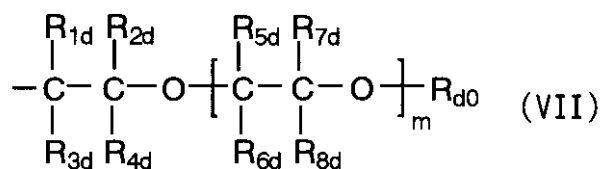
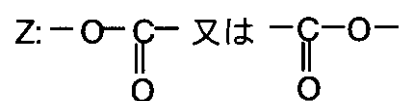
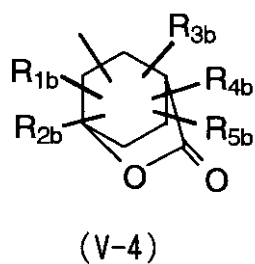
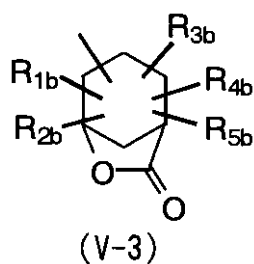
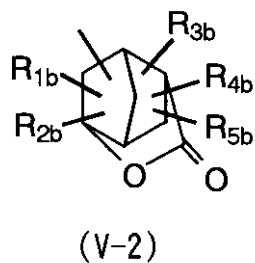
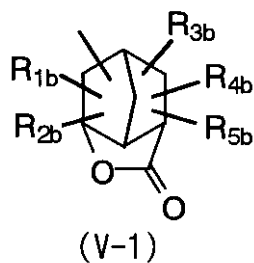
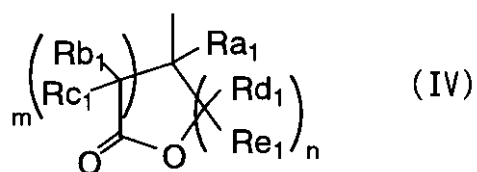
R_{91} は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。

X_5 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 R_{93} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

B は、単結合または連結基を表す。

R_{92} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{94}$ 、又は下記一般式(IV)～(X)のいずれかで表される基を表す。 R_{94} は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

【化11】



式 (IV) において、 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、及び Re_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

式 (V-1) ~ (V-4) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を

形成してもよい。

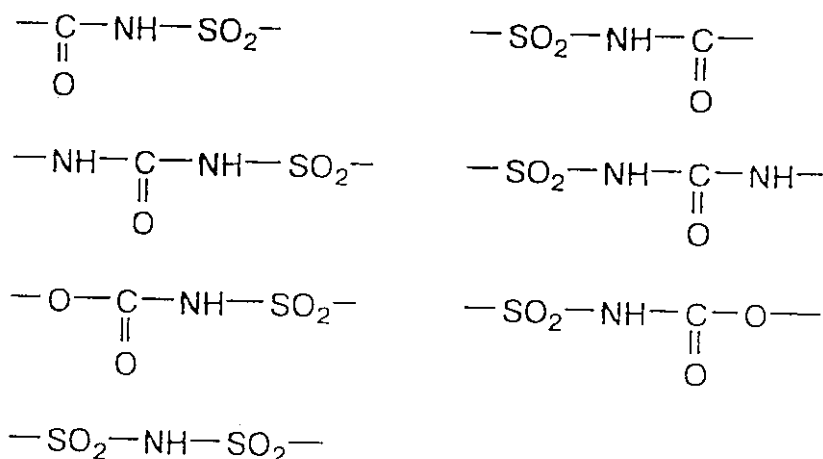
式(VII)において、 $R_{1d} \sim R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{d0} は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1～10の整数を表す。

式(VIII)中、 $R_{95} \sim R_{97}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95} \sim R_{97}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 X^- は、 $R-SO_3^-$ を表す。 R は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)中、 R_{98} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

A_{50} は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化12】

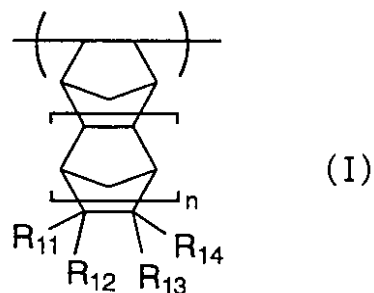


R_{99} は、水素原子またはアルキル基を表す。

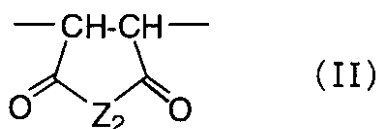
式(X)中、 R_{100} は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【請求項3】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位、一般式(II)で示される繰り返し構造単位、及び一般式(III)で示される繰り返し構造を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び
 (C) 乳酸アルキルのうち少なくとも1種と、エステル溶剤及びアルコキシプロピオン酸アルキルのうち少なくとも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

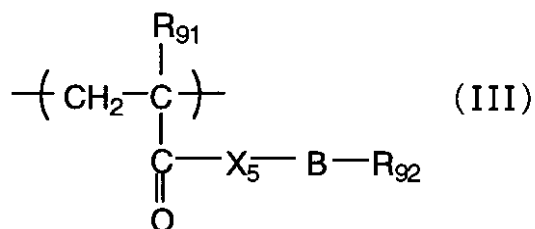
【化13】



【化14】



【化 1 5】



- Y 基中、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{30}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。a、b は、1 又は 2 を表す。

一般式 (I I) 中：

Z_2 は、- O - 又は - N (R_{41}) - を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は - O S O₂ - R_{42} を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

一般式 (I I I) 中：

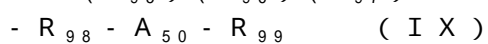
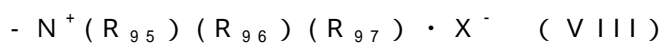
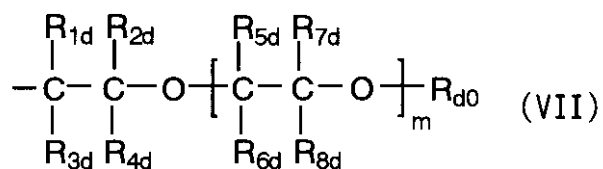
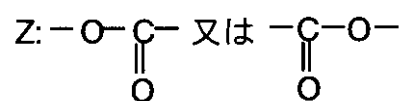
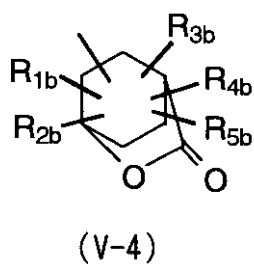
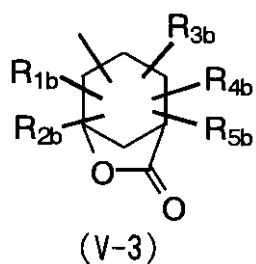
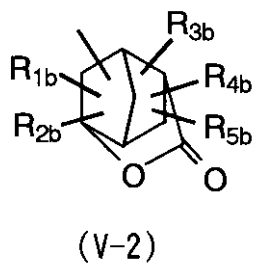
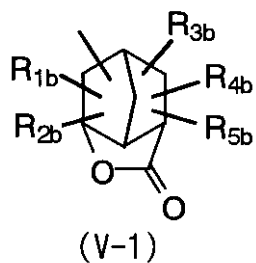
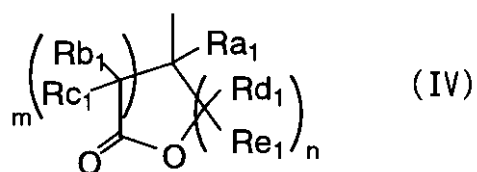
R_{91} は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は - C N を表す。

X_5 は、- O - 、- S - 、- N R_{93} - 、又は - N R_{93} S O₂ - を表す。 R_{93} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

B は、単結合または連結基を表す。

R_{92} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、- C O O R_{94} 、又は下記一般式 (I V) ~ (X) のいずれかで表される基を表す。 R_{94} は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

【化 1 6】



式 (IV) において、 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、及び Re_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

式 (V-1) ~ (V-4) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル

基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

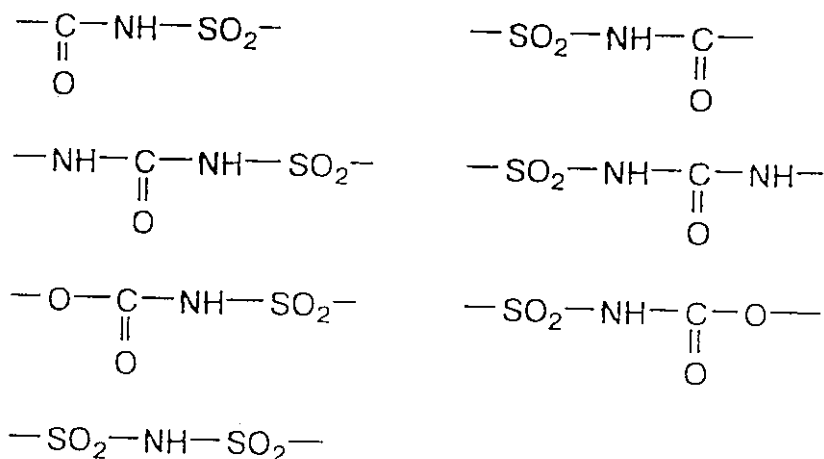
式(VII)において、 $R_{1d} \sim R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{d0} は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。 m は、1～10の整数を表す。

式(VIII)中、 $R_{95} \sim R_{97}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリアル基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95} \sim R_{97}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 X^- は、 $R-SO_3^-$ を表す。 R は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)中、 R_{98} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

A_{50} は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化17】



R_{99} は、水素原子またはアルキル基を表す。

式(X)中、 R_{100} は、鎖状又は環状アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。

【請求項4】

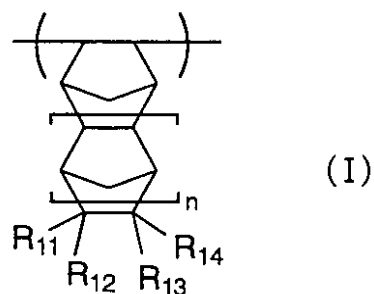
(C)の溶剤が、更に γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートのうち少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項3に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

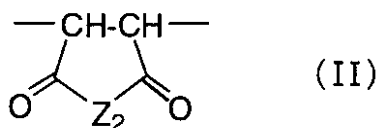
(B)下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位、一般式(II)で示される繰り返し構造単位、及び一般式(III)で示される繰り返し構造を含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び

(C)の溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキルのうち少なくとも1種とヘプタノン含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

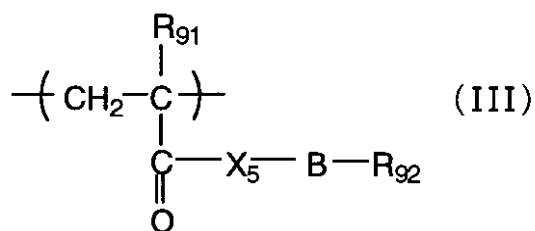
【化18】



【化 1 9】



【化 2 0】

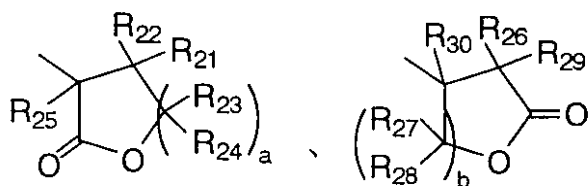


一般式 (I) 中：

$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、酸の作用により分解する基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{16}$ 、又はアルキル基或いは環状炭化水素基を表し、且つ $R_{11} \sim R_{14}$ の内少なくとも 1 つは酸の作用により分解する基を表す。また、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。ここで、 R_{15} は、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。 A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独或いは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{16} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{15}$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_{17}$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。 R_{17} は、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

- Y 基；

【化 2 1】



- Y 基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 a 、 b は、1 又は 2 を表す。

一般式 (I I) 中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

一般式(III)中：

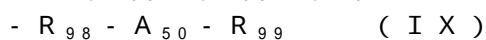
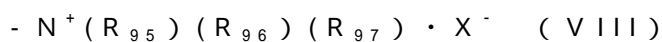
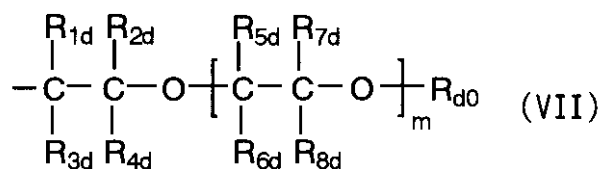
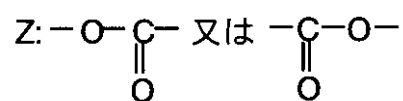
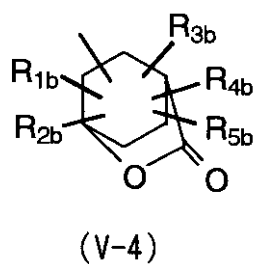
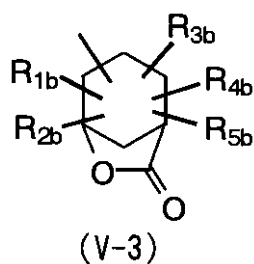
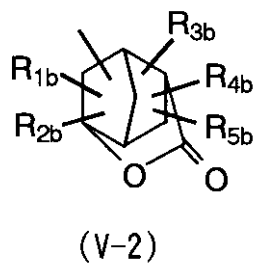
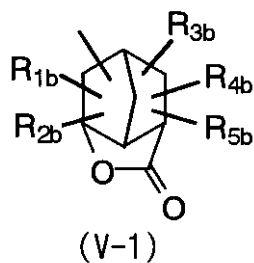
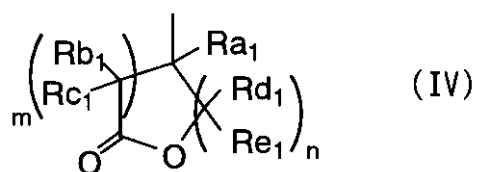
R_{91} は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。

X_5 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 R_{93} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

B は、単結合または連結基を表す。

R_{92} は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{94}$ 、又は下記一般式(IV)～(X)のいずれかで表される基を表す。 R_{94} は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

【化22】



式 (IV) において、 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、及び Re_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

式 (V-1) ~ (V-4) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を

形成してもよい。

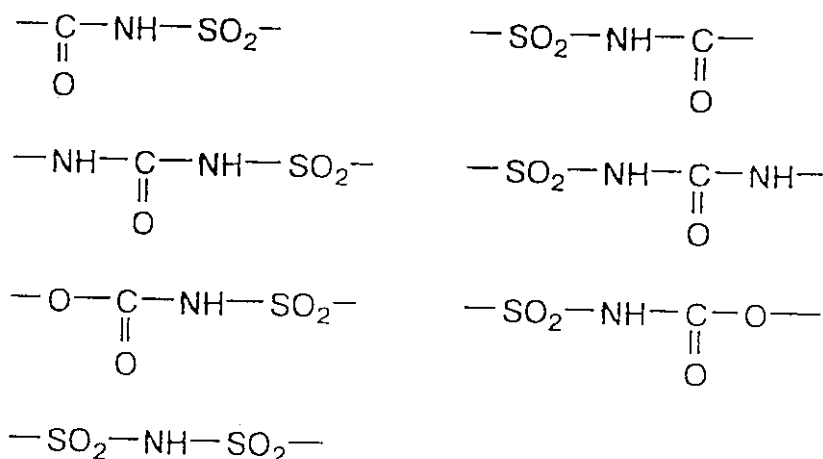
式 (VII) において、 $R_{1d} \sim R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{d0} は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1 ~ 10 の整数を表す。

式 (VIII) 中、 $R_{95} \sim R_{97}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95} \sim R_{97}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 X^- は、 $R-SO_3^-$ を表す。 R は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (IX) 中、 R_{98} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

A_{50} は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化 2 3】



R_{99} は、水素原子またはアルキル基を表す。

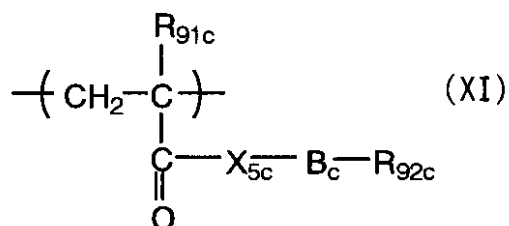
式 (X) 中、 R_{100} は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【請求項 6】

(C) の溶剤が、更に - ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートのうち少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 7】(B) 成分の樹脂が、更に下記式 (XI) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化 2 4】



一般式 (XI) 中：

R_{91c} は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は -CN を表す。

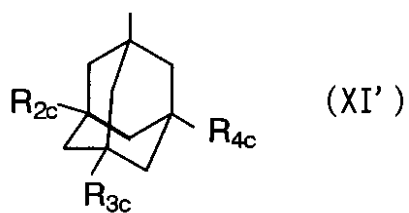
X_{5c} は、-O-、-S-、-NR_{93c}-、又は -NR_{93c}SO₂- を表す。 R_{93c} は、水素

原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

B cは、単結合または連結基を表す。

R_{g2c}は下記一般式 (X I ') で表される基を表す。

【化 2 5】



一般式 (X I ') において、R_{2c} ~ R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ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。