

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年9月27日 (27.09.2007)

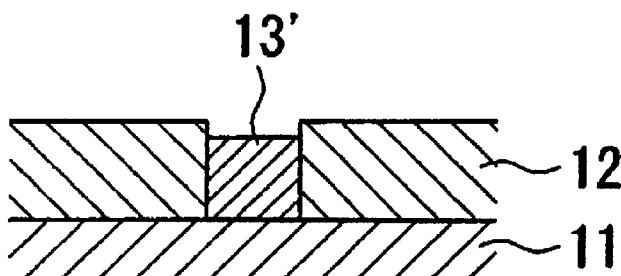
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/108253 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052555
- (22) 国際出願日: 2007年2月14日 (14.02.2007)
- (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2006-070927 2006年3月15日 (15.03.2006) 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, 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。

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR FORMATION OF THICK RESIST FILM, THICK RESIST LAMINATE, AND METHOD FOR FORMATION OF 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: Disclosed is a positive resist composition for use in the formation of a thick resist film having a film thickness of 1 to 15 μ m. The composition comprises a resin component (A) whose alkali solubility can be increased by the action of an acid and an acid generator component (B) which can generate an acid when exposed to light, both dissolved in an organic solvent (S). In the composition, the organic solvent (S) is a mixture of 10 to 95% by mass of propylene glycol monomethyl ether and 5 to 90% by mass of another solvent (S2).

(57) 要約: 膜厚1～15 μ m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、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)が有機溶剤(S)に溶解してなり、前記有機溶剤(S)が、プロピレングリコールモノメチルエーテル10～95質量%と、その他の溶剤(S2)5～90質量%との混合溶剤であるポジ型レジスト組成物。

WO 2007/108253 A1

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、支持体上に、厚膜レジスト膜を形成するために用いられる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3月15日に日本に出願された、特願2006-070927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技術においては、例えば基板の上にレジスト組成物からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト組成物をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト組成物をネガ型という。

[0003] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手段としては露光光の短波長化が一般的に行われており、具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)が導入され、さらに、ArFエキシマレーザー(193nm)が導入され始めている。また、それより短波長のF₂エキシマレーザー(157nm)や、EUV(極紫外線)、電子線、X線などについても検討が行われている。

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1 μ m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ジア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、当該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 (Micro 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、十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、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1~15 μ mの厚膜レジスト膜を形成しようとした場合、支持体上に形成されるレジスト膜の膜厚のバラツキが大きく、膜厚の面内均一性が悪いという問題がある。

[0007] さらに、厚膜レジスト膜形成用途に用いられるレジスト組成物には、低粘度化も求められる。

すなわち、厚膜を形成するために用いられるレジスト組成物溶液は、厚い塗膜を形成するために、ある程度の粘度の高さが必要となる。

しかし、量産装置(レジスト膜の形成に用いられるコーター等)においては、レジスト組成物溶液を供給する配管、ポンプ、ノズル等の関係上、レジスト組成物溶液として高粘度のものを使用できないという制約がある。

そのため、厚膜を形成するために高い粘度のレジスト組成物溶液を用いようとすると、ポンプや配管、ノズル等を特注仕様とする必要がある。

したがって、低粘度化が可能で、かつ厚膜レジスト膜を形成できるレジスト組成物に対する要求がある。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、低粘度化が可能であり、かつ膜厚面内均一性の良好な膜厚1～15 μ mの厚膜レジスト膜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、当該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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定量のプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有する混合溶剤を用いることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第一の態様(aspect)は、膜厚1～15 μ m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、

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)が有機溶剤(S)に溶解してなり、

前記有機溶剤(S)が、プロピレングリコールモノメチルエーテル10～95質量%と、その他の溶剤(S2)5～90質量%との混合溶剤であるポジ型レジスト組成物である。

本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のポジ型レジスト組成物からなる膜厚1～15 μ m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は、支持体上に、前記第一の態様のポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1～15 μ m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。

[0010] ここで、本明細書および請求の範囲において、「露光」と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

[0011] 本発明によれば、低粘度化が可能であり、かつ膜厚面内均一性の良好な膜厚1～15 μ mの厚膜レジスト膜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、当該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

[0012] [図1A]レジストパターンをフレイムとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する方法における、レジストパターンを形成す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イムとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する方法における、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イムとして、メッキ法により磁性膜パターンを形成する方法における、磁性膜パターンを得る工程を説明するための模式図である。
[図2]厚膜レジスト膜厚の面内均一性の評価方法を説明するための模式図である。

符号の説明

[0013] 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

[0014] ≪厚膜レジスト膜形成用の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1～15 μ m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)および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)が有機溶剤(S) (以下、(S)成分という)に溶解してなるものである。

かかるポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、露光前はアルカリ不溶性であり、露光により(B)成分から酸が発生すると、該酸が(A)成分の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、ポジ型レジスト組成物を用い

て得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

[0015] <(S)成分>

本発明において、(S)成分は、プロピレングリコールモノメチルエーテル(以下、PGMEという。)10～95質量%と、その他の溶剤(S2)5～90質量%との混合溶剤である。

[0016] PGMEは、沸点121℃、20℃における粘度が1.9センチポアズ(cp)の溶剤である。

[0017] 溶剤(S2)としては、当該溶剤(S2)を含む(S)成分が、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。

溶剤(S2)としては、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;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(ただしPGMEを除く);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。

これらの溶剤(S2)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0018] 溶剤(S2)としては、本発明の効果に優れることから、沸点が約121℃であるPGMEよりも沸点の高い溶剤が好ましく、特に、沸点が125～200℃の範囲内のものが好ましく、沸点が125～150℃の範囲内のものがより好ましい。

なかでも、溶剤(S2)としては、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; 沸点約146℃)、酢酸ブチル(沸点約126℃)および酢酸アミル(沸点約142℃)からなる群から選択される1種以上が好ましい。特に、PGMEAは、塗布性が良好であることから好ましい。また、酢酸ブチルは、レジストパターンの断面形状の矩形性が高いため好ましい。

- [0019] (S)成分中のPGMEの割合は、10～95質量%であり、30～95質量%がより好ましく、50～95質量%が特に好ましい。

また、(S)成分中の溶剤(S2)の割合は、5～90質量%であり、5～70質量%がより好ましく、5～50質量%が特に好ましい。

(S)成分中のPGMEの割合が10質量%以上(すなわち溶剤(S2)の割合が90質量%以下)であることにより、当該ポジ型レジスト組成物(溶液)を低粘度化でき、しかも膜厚1～15 μ mの厚膜レジスト膜を形成できる。また、当該厚膜レジスト膜に形成されるレジストパターンの形状も、矩形性が高く良好なものとなる。

また、(S)成分中のPGMEの割合が95質量%以下(すなわち溶剤(S2)の割合が5質量%以上)であることにより、支持体上に、膜厚の面内均一性に優れた厚膜レジスト膜を形成できる。そのため、形成されるレジストパターンの高さも均一なものとなり、形状が良好となる。

- [0020] (S)成分中、PGMEと溶剤(S2)との比率は、ポジ型レジスト組成物の所望の粘度、塗布性、膜厚面内均一性、ストリエーション(レジスト膜の中央から放射状に発生する筋)の抑制等を考慮して適宜決定すればよく、たとえばPGMEの割合が高いほど、ポジ型レジスト組成物の粘度を低くすることができる。

本発明においては、特に、本発明の効果に優れることから、PGME:溶剤(S2)=10:90～95:5(質量比)の範囲内であることが好ましく、50:50～95:5(質量比)の範

囲内であることがより好ましい。

- [0021] (S)成分の使用量は特に限定されず、基板等の支持体に塗布可能な濃度であればよく、形成しようとするレジスト膜厚、使用する量産装置への適用しやすさ等を考慮して適宜設定される。

たとえば、膜厚1～15 μm の厚膜レジスト膜を形成するのに適していることから、(S)成分は、通常、ポジ型レジスト組成物中の固形分濃度が15～60質量%、好ましくは20～60質量%、特に好ましくは25～55質量%の範囲内となる量で用いられる。

- [0022] <(A)成分>

(A)成分としては、特に限定されず、一般的に化学増幅型ポジ型レジスト組成物用として用いられているベース樹脂が使用できる。

ポジ型レジスト組成物用のベース樹脂としては、通常、酸解離性溶解抑制基を有する樹脂が用いられる。

酸解離性溶解抑制基は、露光時に(B)成分から発生する酸により(A)成分から解離可能な基であり、解離前は(A)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものである。

酸解離性溶解抑制基については、後述する構成単位(a2)においてより詳細に説明する。

- [0023] 酸解離性溶解抑制基を有する樹脂として、好ましいものとしては、たとえば、ポリヒドロキシスチレン(PHS)系樹脂の水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護された樹脂が挙げられる。かかる樹脂を用いることにより、高解像性のパターンが形成できる。また、厚膜とした場合でも微細加工ができるため、高アスペクト比のパターンを形成でき、結果、ドライエッチング等に対する耐性が向上する。

ここで、PHS系樹脂とは、後述する構成単位(a1)(ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位)を有する樹脂であり、具体的には、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体、ヒドロキシスチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

- [0024] PHS系樹脂として、より具体的には、たとえば、構成単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位とを有する樹脂が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基を有する構成単位としては、後述する構成単位(a2)(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)、構成単位(a4)(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)等が挙げられる。

また、かかるPHS系樹脂は、上記の構成単位以外の構成単位、たとえば後述する構成単位(a3)(スチレンから誘導される構成単位)、構成単位(a5)(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)など、これまで、レジスト用樹脂の構成単位として提案されている任意の構成単位を含有してもよい。

[0025] ここで、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(重合体)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(好ましくは炭素数1～5のアルキル基)、ハロゲン化アルキル基(好ましくは炭素数1～5の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」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(好ましくは炭素数1～5のアルキル基)、ハロゲン化アルキル基(好ましくは炭素数1～5のハロゲン化アルキル基)等が挙げられる。

「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。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。

「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。

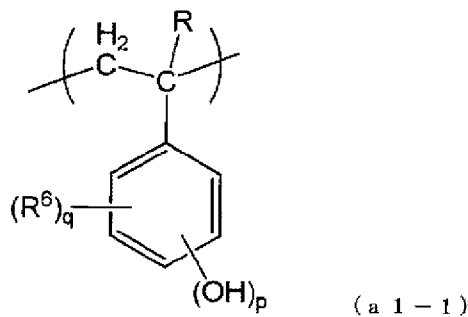
[0026] 以下、上記各構成単位についてより詳細に説明する。

[構成単位(a1)]

構成単位(a1)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位である。

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。

[0027] [化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ハロゲン化低級アルキル基を表し；R⁶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。]

[0028] 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($-\text{CF}_3$)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。

[0029] 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。

[0030] 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。

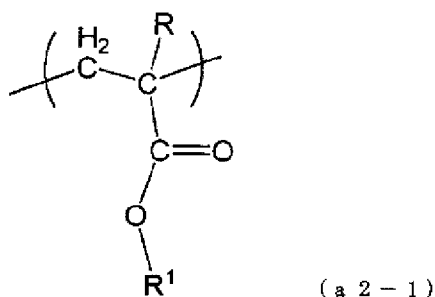
(A)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位に対し、10～95モル%であることが好ましく、20～85モル%がより好ましく、30～80モル%がさらに好ましく、60～70モル%が特に好ましい。該範囲内であると、適度なアルカリ溶解性が得られるとともに、他の構成単位とのバランスが良好である。

[0031] [構成単位(a2)]

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。

[0032] [化2]



[式中、Rは上記一般式(a1-1)のRと同様であり、R¹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。]

[0033] 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、該酸により解離し、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。

[0034] 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(I II)等が挙げられる。

[0035] ・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。

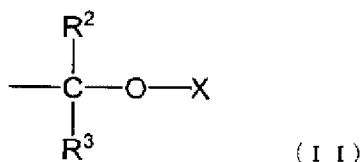
環状の第3級アルキル基は、環上に第3級炭素原子を含む単環または多環式の1価の飽和炭化水素基である。環状の第3級アルキル基の炭素数は4～12が好ましく、5～10がより好ましい。環状第3級アルキル基として、より具体的には、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

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。

[0036] ・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。

[0037] [化3]



[式中、Xは脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表し、 R^2 は水素原子または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 は低級アルキル基または水素原子を表す。]

[0038] 式(II)中、Xは脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表す。

ここで、本明細書および特許請求の範囲における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを意味し、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。

[0039] 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。

[0040] 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、該酸素原子および 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。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該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。

[0041] 酸解離性溶解抑制基(II)としては、本発明の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。

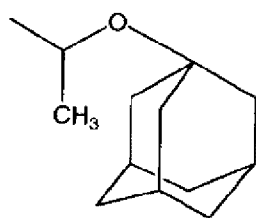
具体例としては、たとえばXが低級アルキル基である基、すなわち1-アルコキシアルキル基としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-iso-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、iso-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、tert-ブトキシメチル基等が挙げられる。

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。

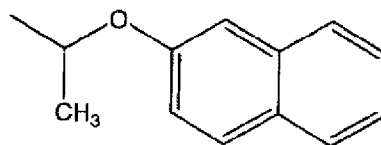
Xが芳香族環式炭化水素基である基としては、下記式(II-b)で表される1-(2-ナフチル)オキシエチル基等が挙げられる。

これらの中でも特に、1-エトキシエチル基が好ましい。

[0042] [化4]



(II-a)

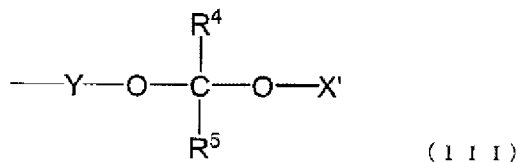


(II-b)

[0043] ・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、該酸により、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。

[0044] [化5]



[式中、X'は脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表し、R⁴は水素原子または低級アルキル基を表し、もしくはX'およびR⁴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R⁴の末端とが結合していてもよく、R⁵は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。]

[0045] 式(III)中、X'としての脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基及び低級アルキル基は、上記式(II)中のXとしての脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基及び低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

R⁴としての低級アルキル基は、上記式(II)中のR²としての低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

R⁵としての低級アルキル基は、上記式(II)中のR³として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。

[0046] ・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、tert-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。

[0047] 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。

[0048] 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。

(A)成分中、構成単位(a2)の割合は、(A)成分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。

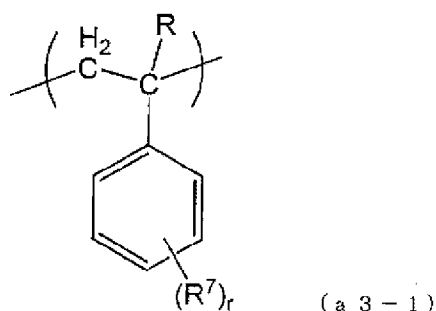
[0049] [構成単位(a3)]

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、(A)成分は、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、(A)成分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、レジストパターン形状を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。

[0050] [化6]



[式中、Rは上記式(a1-1)のRと同様であり、R⁷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。]

[0051] 式(a3-1)中、Rとしては、上記式(a1-1)中のRと同様のものが挙げられる。

R⁷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R⁶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。

R⁷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。

[0052] 構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A)成分が構成単位(a3)を有する場合、構成単位(a3)の割合は、(A)成分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。

[0053] [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。

[0054] 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。

(A)成分が構成単位(a4)を有する場合、(A)成分中、構成単位(a4)の割合は、(A)成分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。

[0055] [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。

[0056] 「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。

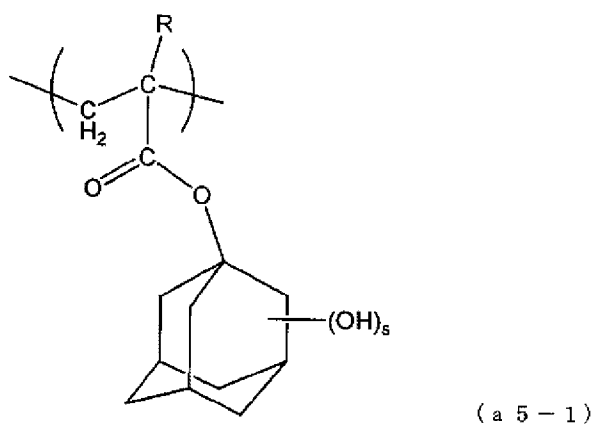
多環式の環状アルキル基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個～4個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個～4個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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的具体例として、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。

[0057] [化7]



[式中、Rは上記式(a1-1)のRと同様であり、sは1～3の整数である。]

[0058] 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。

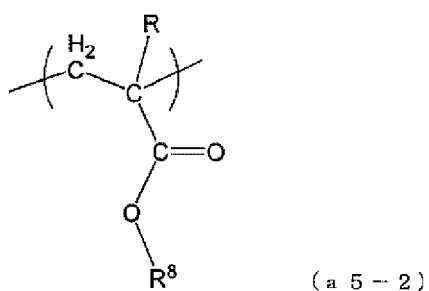
水酸基の結合位置は、特に限定しないが、アダマンチル基の3位の位置に水酸基が結合していることが好ましい。

[0059] 「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。

[0060] [化8]



[式中、Rは上記一般式(a4-1)のRと同様であり、R⁸は鎖状のヒドロキシアルキル基

である。]

[0061] 式(a5-2)中のRは、上記一般式(a4-1)のRと同様である。

R⁸の鎖状のヒドロキシアルキル基は、好ましくは炭素数が10以下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。

[0062] 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。

(A)成分が構成単位(a5)を有する場合、(A)成分中、構成単位(a5)の割合は、(A)成分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。

[0063] (A)成分は、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エキシマレーザ用、KrFポジエキシマレーザ用(好ましくはArFエキシマレーザ用)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。

[0064] 本発明において、(A)成分は、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。これにより、本発明の効果がさらに向上する。また、当該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形成されるレジストパターンの形状が良好なものとなる。

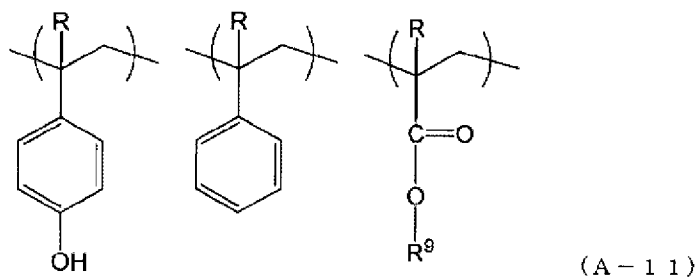
かかる共重合体としては、構成単位(a1)および(a2)からなる共重合体(2元共重合体)であってもよく、また、構成単位(a1)および(a2)を有し、さらに構成単位(a3)、(a4)、(a5)のうちの少なくとも1つとを有する共重合体(3～5元共重合体)であってもよい。

本発明の効果に優れることから、(A)成分は、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。

[0065] 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。

[0066] (A)成分としては、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。

[0067] [化9]



[式中、Rは上記式(a1-1)中のRと同様であり、R⁹は炭素数4～12の第3級アルキル基である。]

[0068] (A)成分は、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。

[0069] (A)成分は、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20,000~50,000の範囲内であることが好ましく、20,000~40,000が好ましく、20,000~30,000がより好ましい。

質量平均分子量が20,000以上であることにより、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高まり、レジストパターン形状が向上する。また、当該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50,000以下であることにより、レジスト溶剤に対する溶解性が良好となり、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。

また、(A)成分の分散度(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。

[0070] (A)成分は、1種単独であつてもよく、2種以上を併用してもよい。

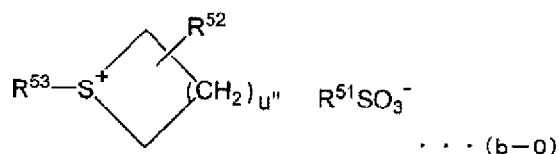
本発明のポジ型レジスト組成物において、(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。

[0071] <(B)成分>

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

[0072] オニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式(b-O)で表される酸発生剤が挙げられる。

[0073] [化10]



[式中、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し; 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。]

[0074] 一般式(b-O)において、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

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

前記環状のアルキル基としては、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としては、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。また、該フッ化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中全水素原子の個数に対する置換した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。

R^{51} 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であることが最も好ましい。

[0075] 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、特に1～4、さらには1～3であることが望ましい。

R^{52} において、ハロゲン化アルキル基は、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。

[0076] R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基、好ましくは炭素数6～20のアリール基であり、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。

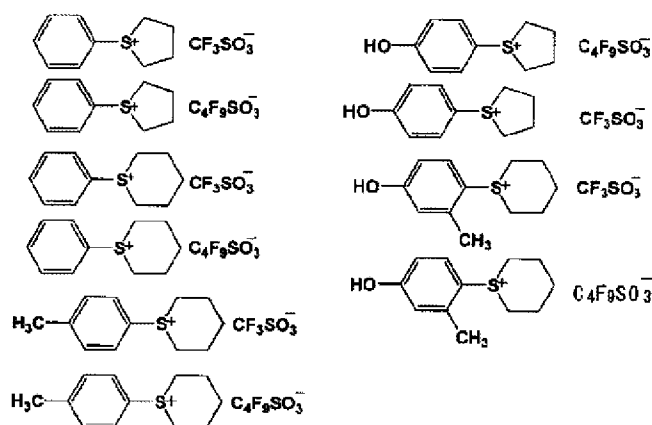
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は5以下であり、特にメチル基が好ましい)などを挙げることができる。

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。

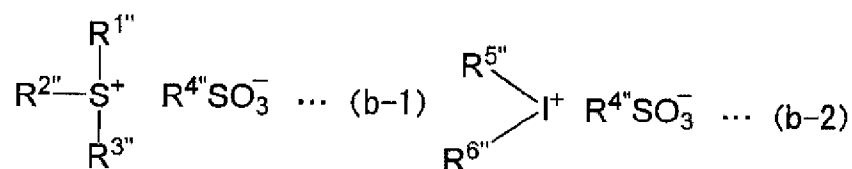
[0077] 一般式(b-0)で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げることができる。

[0078] [化11]



[0079] また一般式(b-0)で表される酸発生剤の他のオニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物が挙げられる。

[0080] [化12]



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

[0081] 式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

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

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1

～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

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

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

$R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ 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。

[0082] $R^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

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

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

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

$R^{4''}$ としては、直鎖または環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0083] 式(b-2)中、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ 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''}及びR^{6''}のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R^{5''}及びR^{6''}の両方がアリール基であることが好ましい。

R^{5''}及び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''}及び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''}及びR^{6''}は両方ともフェニル基であることが最も好ましい。

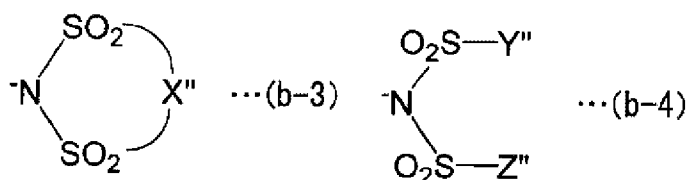
式(b-2)中のR^{4''}としては上記式(b-1)のR^{4''}と同様のものが挙げられる。

[0084] 式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネ

ートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、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、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、*n*-プロパンスルホネート、*n*-ブタンスルホネート、*n*-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0085] 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)。

[0086] [化13]



[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。]

[0087] X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

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

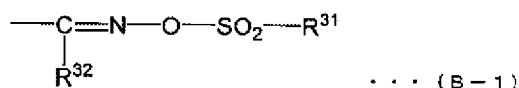
X''のアルキレン基の炭素数またはY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

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。該アルキレン基または

アルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0088] 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。

[0089] [化14]



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

[0090] 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。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリ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。

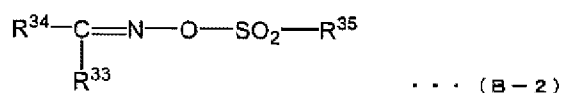
R³¹としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0091] R³²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。R³²のアルキル基、アリール基としては、前記R³¹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。

R³²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。

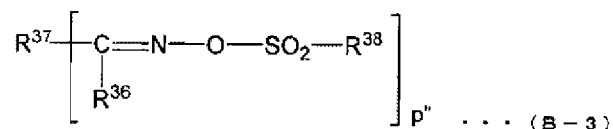
[0092] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0093] [化15]



[式(B-2)中、R³³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。R³⁴はアリール基である。R³⁵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。]

[0094] [化16]



[式(B-3)中、R³⁶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。]

[0095] 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。

[0096] 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。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

[0097] 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、部分的又は完全にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

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。

[0098] 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。

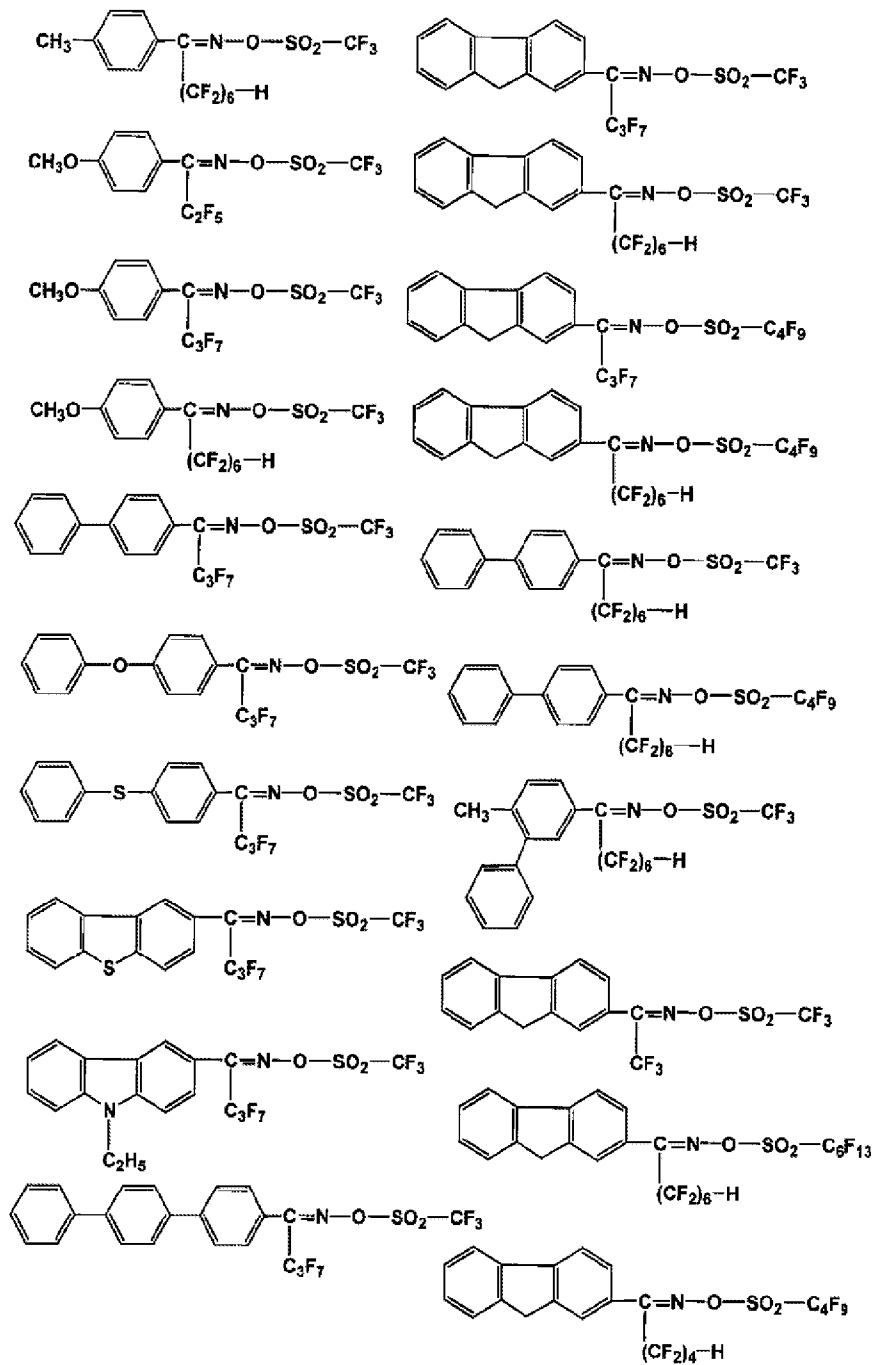
[0099] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(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(65～85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。

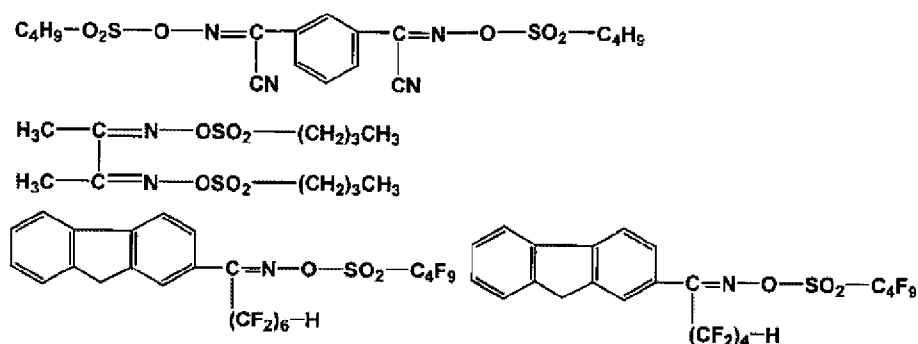
また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0100] [化17]



[0101] 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。

[0102] [化18]



[0103] 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。

[0104] (B)成分としては、これらの酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において、(B)成分は、一般式(I)： $R^{4''}SO_3^-$ [式(I)中、 $R^{4''}$ は直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す]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。)を含有することが好ましい。とりわけ上記一般式(I)の $R^{4''}$ が炭素数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る(B1)成分は、レジストパターン形状が向上するので特に好ましい。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。

(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。

[0105] 本発明のポジ型レジスト組成物中の(B)成分の含有量は、本発明の効果が優れることから、(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。

[0106] <任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、さらに、任意の成分として、含窒素有機化合物(D) (以下、(D)成分という。)を含有することが好ましい。これにより、本発明の効果がさらに向上する。また、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)などが向上する。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも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(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)、環式アミン等が挙げられる。

[0107] アルキルアミンおよびアルキルアルコー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*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチ

ルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。

これらの中でも、トリアルキルアミン、トリ(アルキルアルコール)アミン等の第3級脂肪族アミンが好ましく、特に、トータルの炭素数が5～10のトリアルキルアミンおよび／またはトータルの炭素数が5～10のトリ(アルキルアルコール)アミンが好ましい。

[0108] 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。該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)であつても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であつてもよい。

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。

[0109] 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。

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。

[0110] 本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに、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。

[0111] (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。

[0112] 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。

[0113] 本発明においては、特に、溶解抑制剤を含有させることが好ましい。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。

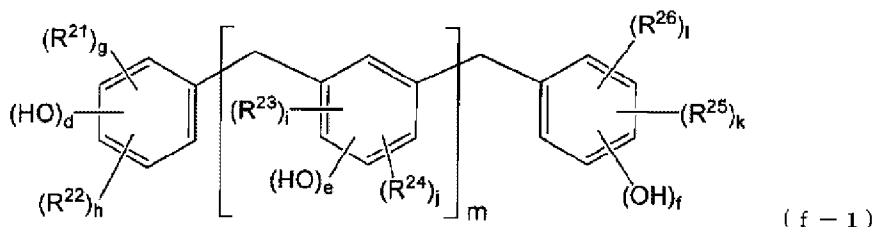
溶解抑制剤としては、特に限定されず、従来、例えばKrFエキシマレーザー用、ArFエキシマレーザー用等のレジスト組成物用の溶解抑制剤として提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

[0114] 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。

[0115] [化19]



[式(f-1)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ 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]

[0116] $R^{21} \sim R^{26}$ 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。

$R^{21} \sim R^{26}$ 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。

該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 $R^{21} \sim R^{26}$ が全て低級アルキル基であることが好ましい。

[0117] 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、jはそれぞれ独立に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。

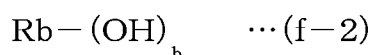
mは1～20、好ましくは2～10の整数である。

[0118] 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($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$)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、プレバ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該架橋が分解され、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。

[0119] 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。

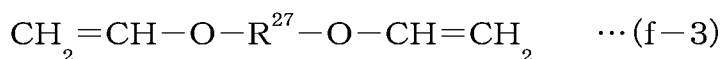


式中、Rbは、直鎖基、分岐基又は環基のアルカン(好ましくは炭素数1～10のアルカン)からb個の水素原子を除いた基であり、置換基を有していてもよい。また、アルカン中には酸素結合(エーテル結合)が存在していてもよい。

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、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサ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。

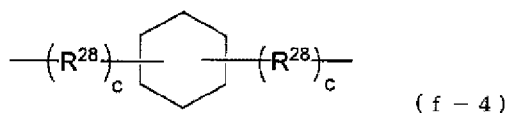
[0120] 架橋性ポリビニルエーテル化合物としては、下記一般式(f-3)で示すものも好ましい。



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)を含んでも良い。

[0121] [化20]



[0122] 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、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでも良い。

cは、それぞれ独立に、0または1である。

[0123] R^{27} としては、 $\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$ 、 $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{---}$ 、 $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{---}$ 、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。

[0124] 本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を(S)成分に溶解させて製造することができる。

本発明においては、粘度の好ましい範囲は工程上必要とされる膜厚によるが、高粘度対応の装置になればなるほど装置の価格が高価になり、より低粘度で高厚膜が形成できるレジスト組成物が求められることから、量産装置への適用しやすさを考慮すると、ポジ型レジスト組成物(溶液)の粘度が、500cp以下であることが好ましく、200cp以下がより好ましく、150cp以下がさらに好ましい。

ポジ型レジスト組成物の粘度の下限は、特に制限はないが、膜厚1～15 μ mの厚膜レジスト膜の形成しやすさ、製造効率等を考慮すると、30cp以上が好ましく、50cp以上がより好ましく、80cp以上がさらに好ましい。

ポジ型レジスト組成物(溶液)の粘度は、使用する(S)成分の組成(PGMEの含有量、(S2)の種類および/または含有量)、および(S)成分の使用量等を調整することにより調整でき、たとえば(S)成分中のPGMEの割合が高いほど、または固形分濃度を低くするほど、得られるポジ型レジスト組成物(溶液)の粘度を低くすることができる。

[0125] <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1～15 μ m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15 μ m以下の厚膜レジスト膜であれば、膜厚面内均一性に優れた厚膜レジスト膜を形成できる。また、当該厚膜レジスト膜の膜厚面内均一性が良好であることから、当該厚膜レジスト膜に形成されるレジストパターンは、形状の良好なものである。また、膜厚1 μ m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2～10 μ mであり、より好ましくは3～8 μ mである。

本発明のポジ型レジスト組成物は、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。

[0126] 《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1～15 μ m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。該基板としては、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、チタタンングステン、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。

本発明においては、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。

[0127] 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(プレバーク(post applied bake (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PLICエ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バーク処理の条件は、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1～30分間、さらに好ましくは1～10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。

[0128] 《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 $1\sim 15\mu\text{m}$ 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。

[0129] 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、 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $70\sim 140^{\circ}\text{C}$)で、 $0.5\sim 60$ 分間(好ましくは $1\sim 50$ 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 $0.1\sim 10$ 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。

[0130] 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。

[0131] 本発明のポジ型レジスト組成物は、量産装置で利用できる程度の低粘度の溶液とすることができ、また、かかる低粘度の溶液とした場合でも、膜厚 $1\sim 15\mu\text{m}$ の厚膜レジスト膜を形成できる。また、本発明においては、膜厚の面内均一性に優れた(支持体(たとえばシリコンウェーハ)上にポジ型レジスト組成物を塗布した際に、当該支持体上に形成されるレジスト膜の膜厚のバラツキが少ない)厚膜レジスト膜を形成できる。

かかる効果が得られる理由は、定かではないが、(S)成分として、特定の含有量のPGMEを含有することにより低粘度化が可能となっており、かつPGMEと溶剤(S2)とを併用することにより、PAB時に塗膜中の(S)成分が完全に揮発してしまうのを防

止できるためと推測される。

すなわち、まず、PGMEは、従来レジスト組成物に一般的に用いられている有機溶剤(たとえばPGMEA)に比べて、同じ量の(A)成分を溶解した際に得られる溶液の粘度を低減する作用を有していると推測される。また、溶剤(S2)は、PGMEを単独で用いる場合に発生する不具合(たとえばレジスト膜厚にバラツキが生じる、ストリーション等)を改善する効果を有すると推測される。そして、かかるPGMEと溶剤(S2)とを併用することにより、低粘度を維持しつつ、厚膜レジスト膜を形成するのに適した濃度とすることができると推測される。

また、PGMEの揮発性が高いため、PGMEを単独で用いると、レジストパターン形成時において、支持体上にポジ型レジスト組成物を塗布して加熱するPABした際に、従来用いられている有機溶剤を用いる場合よりも急速に、塗膜中に残存する有機溶剤量が減少し、塗布ムラが生じて膜厚均一性が損なわれると推測されるが、本発明においては(S)成分としてPGMEと溶剤(S2)とを併用することにより、PAB時に塗膜中の(S)成分が完全に揮発してしまうのを防止できると推測される。

[0132] さらに、本発明のポジ型レジスト組成物は、形成されるレジストパターンも、側壁の垂直性が高く、矩形性に優れたものであり、また、パターンの高さ(すなわちレジスト膜の膜厚)も均一性が高いなど、形状が良好なものである。

その理由は定かではないが、その一因として、特定の含有量の溶剤(S2)を含有する(S)成分が用いられることにより、上述のように膜厚面内均一性に優れた厚膜レジスト膜が形成でき、そのため、当該厚膜レジスト膜に形成されるレジストパターンの高さが均一性に優れたものとなることが考えられる。また、比較的揮発しやすいPGMEを含有することにより、露光後に露光部を加熱する(PEB)時にレジスト膜中に残存する(S)成分の量が低減され、レジスト膜の露光部で(B)成分から発生した酸の拡散が抑制され、これにより、露光部においては、より確実に酸解離性溶解抑制基が解離してアルカリ溶解性が増大し、かつ、未露光部にまで酸が拡散することを抑制でき、レジストパターン形状を向上させると推測される。

[0133] このように良好な形状のレジストパターンは、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。

[0134] 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、たとえば約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、たとえば(A)成分として、上述した構成単位(a1)、(a3)等のスチレン系の構成単位を含むもの、またはMwが20000以上のものを用いると、本発明により形成されるレジストパターンの耐熱性が向上し、上記のようなプロセスに有用である。

[0135] 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、当該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、当該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。

[0136] 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1B及び図1Cに参照して説明する。

図1A、図1B及び図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1B及び図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、該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、断面が矩形状の磁性膜パターン13が得られる。

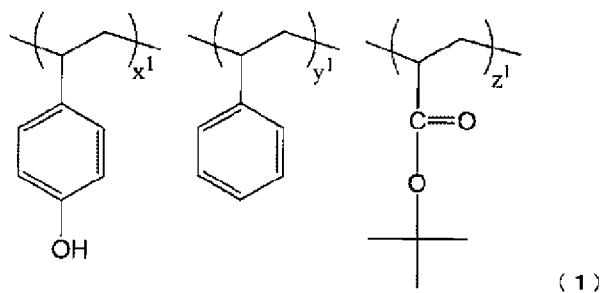
実施例

[0137] 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。

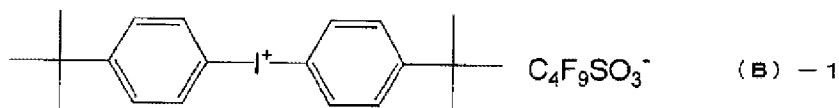
以下の実施例および比較例で用いた材料を以下に示す。

- ・(A)－1：下記一般式(1) [$x^1:y^1:z^1=66.5:8.5:25$ (モル比)。]で表される共重合体。 $M_w=22,000$ 。 $M_w/M_n=2.1$ 。
- ・(B)－1：下記化学式で表される化合物。
- ・(D)－1：トリエチルアミン。
- ・(E)－1：サリチル酸。
- ・(S)－1：PGME。
- ・(S)－2：PGMEA。

[0138] [化21]



[0139] [化22]



[0140] [実施例1～3, 比較例1]

表1に示す各成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を調製した。

表1中、[]内に示す配合量の単位は質量部である。また、(S)成分の()内の数値は、(S)成分中の各溶剤の比率(質量%)を示す。

[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]	(S)成分 (%)
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [2]	(D)-1 [0.068]	(E)-1 [0.09]	(S)-1/(S)-2 (80/20) [250]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [2]	(D)-1 [0.068]	(E)-1 [0.09]	(S)-1/(S)-2 (40/60) [250]
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [2]	(D)-1 [0.068]	(E)-1 [0.09]	(S)-1 (100) [250]
比較例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [2]	(D)-1 [0.068]	(E)-1 [0.09]	(S)-2 (100) [250]

[0142] 次に、実施例1および比較例1～2のポジ型レジスト組成物について、または実施例2および比較例2のポジ型レジスト組成物について、(S)成分の配合量を変化させ、下記のレジスト膜の形成条件で膜厚 $5.0\mu\text{m}$ または $9.0\mu\text{m}$ の厚膜レジスト膜を形成し、その面内均一性の評価を行った。

(レジスト膜の形成条件)

ポジ型レジスト組成物溶液を、 25°C の温度条件下で、8インチのSi基板上に、スピナーを用い、2,000rpmの回転数で30秒間の塗布条件で塗布し、ホットプレート上で、 130°C で150秒間プレバーク処理して乾燥させた。

このとき、膜厚 $5.0\mu\text{m}$ または $9.0\mu\text{m}$ の厚膜レジスト膜を形成されたときのポジ型レジスト組成物の粘度(25°C)を、それぞれ、自動粘度測定装置VMC-252(離合社製)を用いて測定した。その結果をそれぞれ表2～3に示す。

[0143] [(1)膜厚 $5.0\mu\text{m}$ におけるレジスト膜厚の面内均一性の評価]

上記レジスト膜の形成条件で膜厚 $5.0\mu\text{m}$ のレジスト膜が形成できた粘度のポジ型レジスト組成物を用い、Si基板上に、スピナーを用いて、上記レジスト膜の形成条件と同じ条件でレジスト膜を形成した。

形成されたレジスト膜について、図2に示す10ヶ所の測定点のレジスト膜厚(nm)を、レジスト膜厚測定装置ナノスペック(Nanometrics社製)を用いて測定した。その結果から、平均膜厚(nm)、最小膜厚～最大膜厚(nm)の範囲、および 3σ を求めた。その結果を表2に示す。ここで、 3σ は、10ヶ所の測定結果から算出した標準偏差(σ)の3倍値(3σ)である。この 3σ は、その値が小さいほど膜厚の面内バラツキが小

さく、面内均一性の高いレジスト膜が得られたことを意味する。

[0144] [表2]

	ポジ型レジスト組成物 (S)成分	粘度	面内均一性		
			平均膜厚 (nm)	最小膜厚～最大膜厚 (nm)	3 σ (nm)
実施例1	(S)-1/(S)-2 (80/20)	116cp	5007	4986～5060	41
比較例1	(S)-1 (100)	106cp	4992	4959～5035	80
比較例2	(S)-2 (100)	155cp	4993	4980～5023	38

[0145] 表2の結果より、実施例1は、上記条件で膜厚5.0 μ mのレジスト膜が形成される粘度が116cpと低く、量産装置、たとえば市販のコーター等をそのまま使用できる程度の粘度であった。また、膜厚のバラツキが少なく、面内均一性が高かった。

一方、比較例2は、レジスト膜の面内均一性は高かったものの、上記条件で膜厚5.0 μ mのレジスト膜が形成される粘度が155cpと非常に高かった。比較例1は、低粘度化は達成できるものの、レジスト膜の面内均一性は不十分であった。

[0146] [(2)膜厚9.0 μ mにおけるレジスト膜厚の面内均一性の評価]

実施例2および比較例2のポジ型レジスト組成物について、形成するレジスト膜の膜厚を9.0 μ mとした以外は上記(1)と同様の評価を行った。その結果を表3に示す。

[0147] [表3]

	ポジ型レジスト組成物 (S)成分	粘度	面内均一性		
			平均膜厚 (nm)	最小膜厚～最大膜厚 (nm)	3 σ (nm)
実施例2	(S)-1/(S)-2 (40/60)	379cp	9087	8976～9321	319
比較例2	(S)-2 (100)	475cp	8998	8789～9125	349

[0148] 表3の結果より、実施例2は、上記条件で膜厚9.0 μ mのレジスト膜が形成される粘度が低かった。また、膜厚のバラツキも少なく、面内均一性が高かった。

一方、比較例2は、レジスト膜の面内均一性は高かったものの、上記条件で膜厚9.0 μ mのレジスト膜が形成される粘度が475cpと非常に高かった。

[0149] 上記結果から明らかなように、PGMEとそれ以外の溶剤(S2)との混合溶剤を用いた本発明のポジ型レジスト組成物は、たとえばPGMEAを1種単独で用いる場合に

比べて低粘度であっても、膜厚 $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ の厚膜レジスト膜を形成できた。

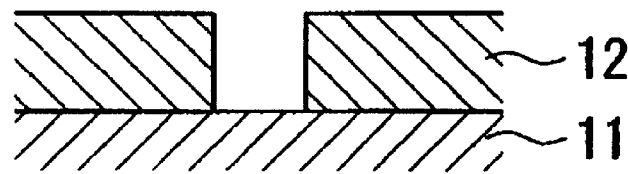
また、該厚膜レジスト膜は、膜厚の面内均一性も良好であり、いずれの例においても、最小膜厚および最大膜厚と平均膜厚との差は、平均膜厚の $\pm 3\%$ の範囲内であった。

このように、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は、面内均一性に優れたものであり、その結果として、当該厚膜レジスト膜に形成されるレジストパターンは、パターン寸法のバラツキが抑制され、レジストパターン形状、焦点深度幅も良好となる。

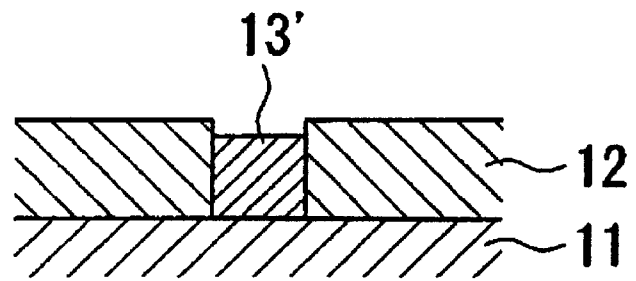
請求の範囲

- [1] 膜厚1～15 μ m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、
酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)が有機溶剤(S)に溶解してなり、
前記有機溶剤(S)が、プロピレングリコールモノメチルエーテル10～95質量%と、
その他の溶剤(S2)5～90質量%との混合溶剤であるポジ型レジスト組成物。
- [2] 前記溶剤(S2)が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチルおよび酢酸アミルからなる群から選択される1種以上である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [3] 支持体上に、請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物からなる膜厚1～15 μ m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または2に記載のポジ型レジスト組成物を用いて膜厚1～15 μ m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。

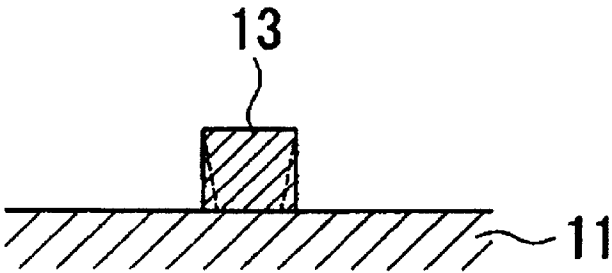
[図1A]



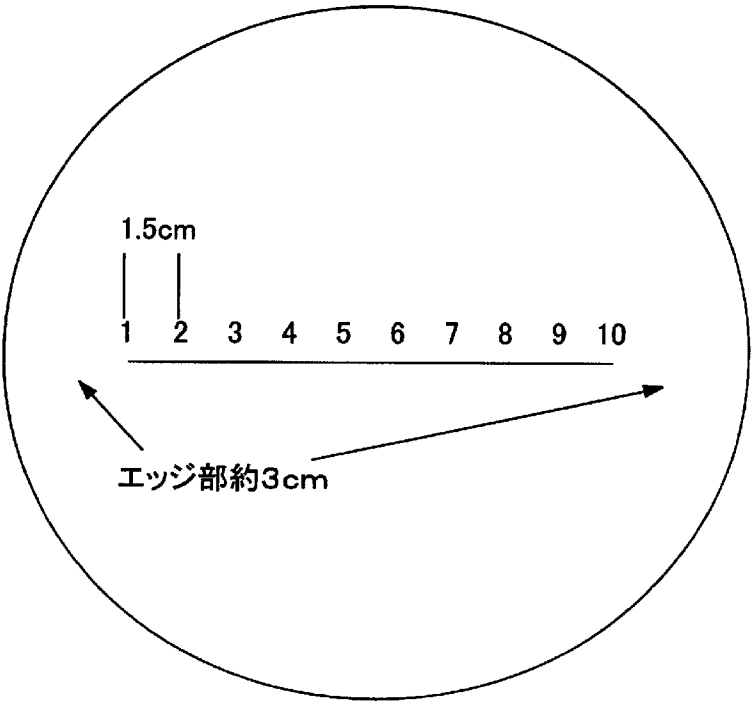
[図1B]



[図1C]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(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)

G03F7/004, G03F7/039, 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	JP 2003-206315 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Par. Nos. [0051], [0069], [0073], [0082] to [0084] (Family: none)	1-4
A	JP 2001-183837 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text & TW 237161 B & US 2001/8739 A1	1-4
A	JP 2001-356478 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Full text (Family: none)	1-4



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
02 March, 2007 (02.03.07)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2007 (13.03.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052555

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 2001-42533 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-91433 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text (Family: none)	1-4
A	WO 2006/3824 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Full text; all drawings & JP 2006-18017 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(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（I P C）） Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039, 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	J P 2 0 0 3 - 2 0 6 3 1 5 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003.07.22, 【0051】, 【0069】, 【0073】, 【0082】 - 【0084】 (ファミリーなし)	1-4	
A	J P 2 0 0 1 - 1 8 3 8 3 7 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.07.06, 全文 & T W 2 3 7 1 6 1 B & U S 2 0 0 1 / 8 7 3 9 A 1	1-4	
☒ 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 02.03.2007		国際調査報告の発送日 13.03.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3209

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
A	J P 2 0 0 1 - 3 5 6 4 7 8 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 1 . 1 2 . 2 6 , 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2 0 0 1 - 4 2 5 3 3 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 1 . 0 2 . 1 6 , 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2 0 0 5 - 9 1 4 3 3 A (三井化学株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 0 7 , 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	W O 2 0 0 6 / 3 8 2 4 A 1 (東京応化工業株式会社) 2 0 0 6 . 0 1 . 1 2 , 全文, 全図 & J P 2 0 0 6 - 1 8 0 1 7 A	1-4