【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8月31日(2006.8.31)

【公開番号】特開2001-22074(P2001-22074A)
【公開日】平成13年1月26日(2001.1.26)
【出願番号】特願平11-198163
【国際特許分類】
***Ｇ０３Ｆ　7/039　(2006.01)***
***Ｃ０８Ｆ 220/26　(2006.01)***
***Ｃ０８Ｆ 220/44　(2006.01)***
***Ｃ０８Ｆ 220/56　(2006.01)***
***Ｈ０１Ｌ　21/027　(2006.01)***
【ＦＩ】
Ｇ０３Ｆ　7/039　６０１
Ｃ０８Ｆ 220/26
Ｃ０８Ｆ 220/44
Ｃ０８Ｆ 220/56
Ｈ０１Ｌ　21/30　５０２Ｒ

【手続補正書】
【提出日】平成18年7月12日(2006.7.12)
【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】　Ｎ－メチロールアクリルアミドを単量体単位として含むことを特徴とする酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂。
【請求項２】　酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂が、脂環式骨格を有する単量体単位と、ラクトン骨格を有する単量体単位を含むことを特徴とする請求項１記載のレジスト用樹脂。
【請求項３】　請求項１記載のレジスト用樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。
【請求項４】　請求項３記載の化学増幅型レジスト組成物を用いてレジストを形成し、ドライエッチングを行う前にレジストに活性光線の照射および／または遠赤外線もしくは熱源による加熱処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
すなわち、本発明は、Ｎ－メチロールアクリルアミドを単量体単位として含むことを特徴とする酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂である。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更

【補正の内容】
【００１１】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳しく説明する。
まず、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂について説明する。酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂は、Ｎ－メチロールアクリルアミド単量体単位が含まれていなければならない。この単量体単位は樹脂中に０．５～２０モル％含まれていることが好ましく、特に１～１０モル％が好ましい。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
本願発明者らは、Ｎ－メチロールアクリルアミドを共重合することにより、ドライエッチング耐性を向上させることが可能となり、ドライエッチング後のレジスト表面の荒れが低減することを見出した。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４６】
（参考合成例１）
窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。ｐ－ｔ－ブトキシスチレン（略称：ＰＴＢＳＴ、分子量=176）２２．０部、ｐ－ヒドロキシスチレン（略称：ＨＳ、分子量=120）１３．５部、アクリロニトリル（略称：ＡＮ、分子量=53）０．７部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量の水中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ－１）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４８】
（合成例１）
参考合成例１のアクリロニトリル（略称：ＡＮ、分子量=53）０．７部を、Ｎ－メチロールアクリルアミド（略称：ＮＭＡＡ、分子量=１０１）１．３部に変更する以外は同様に合成し、共重合体Ａ－２を得た。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５０】
（参考合成例２）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン（略称：ＭＡｄＭＡ、分子量=234）２９．３部、β－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン（略称：ＨＧＢＭＡ、分子量=170）１９．１部、アクリロニトリル（略称：ＡＮ、分子量=53）０．７部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ－３）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５２】
（合成例２）参考合成例２のアクリロニトリル（略称：ＡＮ、分子量=53）０．７部を、Ｎ－メチロールアクリルアミド（略称：ＮＭＡＡ、分子量=１０１）１．３部に変更する以外は同様に合成し、共重合体Ａ－４を得た。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５８】
実施例１～２および比較例１～２
表１に示した各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径０．１μｍのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調整した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、１２０℃で６０秒間プリベークを行い、膜厚０．５μｍのレジスト膜を形成した。次いで、ＫｒＦエキシマレーザー露光機あるいはＡｒＦエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて１２０℃で６０秒間露光後ベークを行った。次いで、２．３８重量％水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表２および表３に示した。また、上述した条件にて各レジストのエッチング速度を測定した結果を表２および表３に示した。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６０】

【表１】

| | 共重合体（部） | 光酸発生剤（部） | 溶剤（注１）（部） |
|---|---|---|---|
| 実施例１ | A-2(100) | B-1(2) | 500 |
| 実施例２ | A-4(100) | B-1(2) | 500 |
| 比較例１ | AH-1(100) | B-1(2) | 500 |
| 比較例２ | AH-2(100) | B-1(2) | 500 |

注１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６１】
【表２】

ＫｒＦエキシマレーザー露光での評価

| | 感度（mJ/cm²） | 解像度（μm） | エッチング速度 | エッチング後の表面の荒れ |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 10.0 | 0.35 | 1.12 | ○ |
| 比較例１ | 10.1 | 0.35 | 1.20 | × |

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６２】
【表３】

ＡｒＦエキシマレーザー露光での評価

| | 感度（mJ/cm²） | 解像度（μm） | エッチング速度 | エッチング後の表面の荒れ |
|---|---|---|---|---|
| 実施例２ | 3.6 | 0.16 | 1.14 | ○ |
| 比較例２ | 3.6 | 0.16 | 1.26 | × |