

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

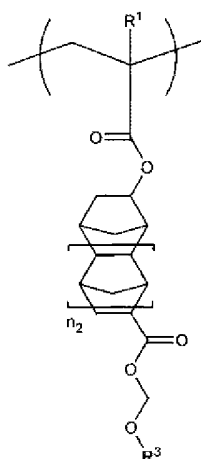
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/123655 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 69/757, (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).
C08F 20/28, G03F 7/039, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011067
- (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)
- (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2004-182299 2004 年 6 月 21 日 (21.06.2004) 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): 緒方 寿幸 (OGATA, Toshiyuki) [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). 松丸 省吾 (MATSUMARU, Syogo) [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). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [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).
- (84) 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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: COMPOUND, POLYMER COMPOUND, POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 化合物、高分子化合物、ポジ型レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法



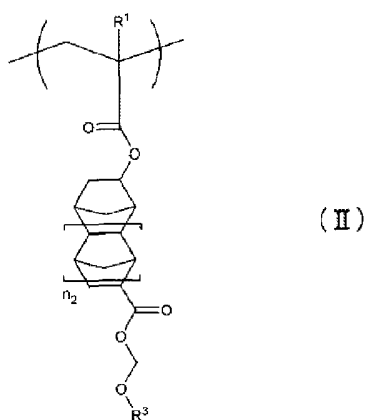
(57) Abstract: Disclosed is a positive resist composition with excellent resolution which enables to form a good resist pattern even when there is used an acid generator which generates a weak acid. Such a positive resist composition contains a polymer compound having a constitutional unit (a1) represented by the general formula (II) below and an acid generator component (B) which generates an acid when exposed to light. (II) [In the formula, R¹ represents a hydrogen atom or a lower alkyl group; R³ represents an alkyl group having 1-15 carbon atoms or an alicyclic group, and may have one or more substituents selected from the group consisting of ether bonds, hydroxyl group, carbonyl groups, ester groups and amino group; and n₂ represents 0 or an integer of 1-3.]



(57) 要約:

優れた解像性を有するとともに、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を用いても良好にレジストパターンを解像できるポジ型レジスト組成物を提供する。本発明のポジ型レジスト組成物は、下記一般式(II)で表される構成単位(a1)を有する高分子化合物、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有する。

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。 R^3 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であつて、エーテル結合、水酸基、カルボニル基、エステル基、およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい。 n_2 は0又は1～3の整数を表す。)

明 細 書

化合物、高分子化合物、ポジ型レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な化合物、該化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物、該高分子化合物を用いたポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 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。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。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(248nm)が導入され、さらに、ArFエキシマレーザ(193nm)が導入され始めている。

[0003] KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザ等の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。このような条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が知られている。

KrFエキシマレーザを用いて露光する方法に好適なレジスト材料として提案されている化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、一般に、ベース樹脂として、ポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護したものが用いられている(例えば、特許文献1参照)。

また、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又は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三級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基に代表される第三級アルコキシカルボニル基等が主に用いられている。

[0004] 下記特許文献2には、テトラシクロデカンから誘導される基と酸解離性溶解抑制基と

を備えた側鎖を有する(メタ)アクリレート、これをモノマーとして用いた重合体、該重合体と酸発生剤を含有するフォトレジスト組成物が開示されているが、本発明にかかる特定の酸解離性溶解抑制基「 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^3$ 」については記載されていない。

特許文献1:特開平4-211258号公報

特許文献2:特許第2856116号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、レジストパターンの微細化はますます進み、さらなる解像性の向上が求められている。また、従来のポジ型レジスト組成物にあっては使用できる酸発生剤の種類が限られるという問題もある。すなわち、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を用いた場合、第三級アルキル基等の酸解離性溶解抑制基が十分に解離せず、レジストパターンが十分に解像しないおそれがある。そのため、現在、酸発生剤としては、発生する酸の強度が強い、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオン部に有するオニウム塩が最も一般的に用いられている。

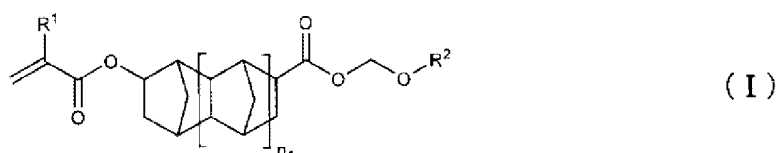
[0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、優れた解像性を有するとともに、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を用いても良好にレジストパターンを解像できるポジ型レジスト組成物を構成できる高分子化合物、および該高分子化合物を製造するのに好適な化合物を提供することを目的とする。また該高分子化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

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。

本発明は、下記一般式(I)で表される化合物を提供する。

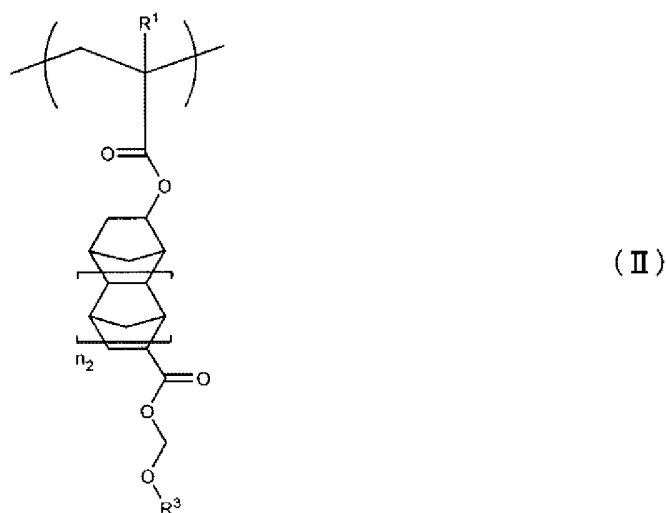
[0008] [化1]



[0009] (式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。 R^2 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であって、エーテル結合、水酸基、カルボニル基、エステル基、およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい。 n_1 は0又は1～3の整数を表す。)

[0010] また本発明は、下記一般式(II)で表される構成単位(a1)を有する高分子化合物を提供する。

[0011] [化2]



[0012] (式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。 R^3 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であって、エーテル結合、水酸基、カルボニル基、エステル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい。 n_2 は0又は1～3の整数を表す。)

[0013] また本発明は、本発明の高分子化合物(A1)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物を提供する。

[0014] また本発明は、基板上に、本発明のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに現像処理を施してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法を提供する。

- [0015] 本発明において「構成単位」とは、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。また、「低級」とは、炭素原子数が1～5であることを意味する。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、優れた解像性を有するとともに、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を用いても良好にレジストパターンを解像できるポジ型レジスト組成物および該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法が得られる。またかかるポジ型レジスト組成物の製造に好適に用いられる新規な高分子化合物および新規化合物が得られる。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] <化合物>

本発明にかかる新規化合物(以下、化合物(a)ということもある。)は上記一般式(I)で表される。

化合物(a)は、後述するように、ポジ型レジスト組成物の樹脂成分として有用な、本発明にかかる高分子化合物(A1)の製造に好適に用いられる。また、化合物(a)は、溶解抑制剤としてポジ型レジスト組成物に含有させて用いることもできる。

- [0018] 一般式(I)において、 n_1 は0～3の整数を表す。 n_1 は好ましくは1～2であり、さらに好ましくは1である。

一般式(I)において、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。低級アルキル基は炭素原子数1～5のアルキル基であり、具体的には、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の低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

R^1 として好ましいのは、水素原子又はメチル基である。

R^2 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であって、親水性を示す置換基を有していてもよい。前記アルキル基の具体例としては、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の、炭素原子数1～5の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。)

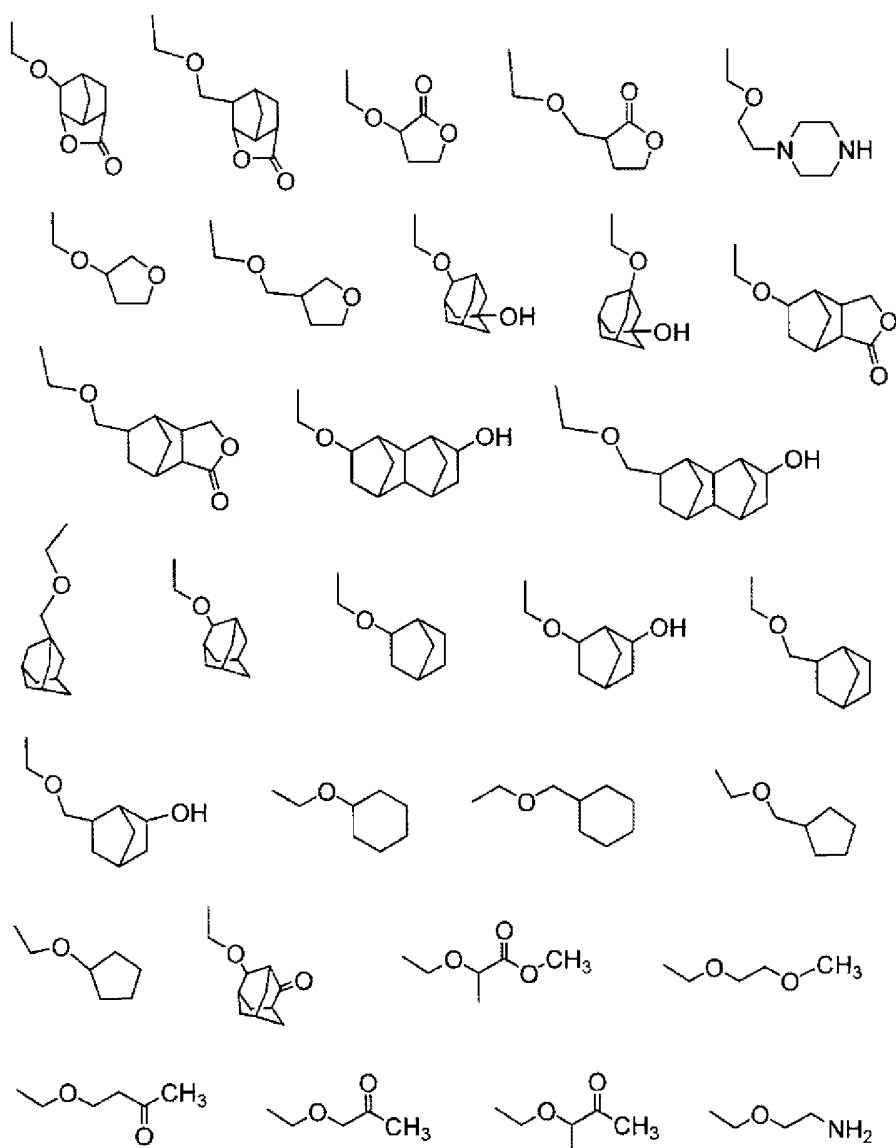
[0019] 本発明における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基(脂環式基)であることを意味し、このとき「脂肪族環式基」は炭素、及び水素からなる基であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。好ましくは多環式基(脂環式基)である。

このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、アダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、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から誘導される1価の基を挙げることができる。中でもアダマンチル基がより好ましい。

R^2 が置換基を有する場合、該置換基はエーテル結合($-O-$)、水酸基、カルボニル基、エステル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

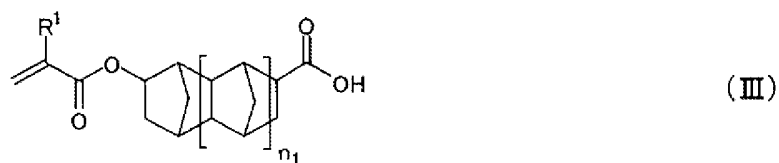
これらの中で、一般式(I)中の $-CH_2-O-R^2$ として好ましいのは下記化学式で示される。

[0020] [化3]



[0021] 本発明にかかる化合物(a)は、下記一般式(III)で表される、カルボキシ基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸の誘導体と、ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて、前記アクリル酸誘導体のカルボキシ基の水素原子を「 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2$ 」で表される基で置換することにより製造することができる。

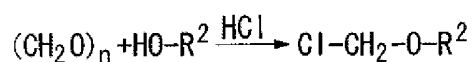
[0022] [化4]



[0023] $[R^1$ と n_1 は前記(I)に同じである。]

[0024] 前記ハロゲン化メチルエーテル化合物は、塩素、臭素などのハロゲン原子を含有したアルコール化合物を用いて公知の方法により合成できる。例えばクロロメチルエーテル化合物は、下記反応式に示すような公知の方法により合成することができる。すなわち、アルコール化合物にパラホルムアルデヒドを加え、該アルコール化合物に対し、2.0～3.0当量の塩化水素ガスを吹き込み、塩酸酸性下、40～100℃にて反応する。反応終了後、生成物を減圧蒸留することにより、目的のクロロメチルエーテル化合物を得ることができる。下記反応式において、 R^2 は一般式(I)で表される化合物における R^2 に対応する。

[0025] [化5]



[0026] <高分子化合物>

・構成単位(a1)

本発明にかかる高分子化合物(以下、高分子化合物(A1)ということもある。)は上記一般式(II)で表される構成単位(a1)を必須の構成単位として有する。

高分子化合物(A1)は、ポジ型フォトレジスト組成物の樹脂成分として有用である。

[0027] 該構成単位(a1)は、本発明にかかる化合物(a)のエチレン二重結合が開裂して形成される構成単位である。

一般式(II)において、 R^1 は前記一般式(I)における R^1 と同じである。 n_2 は前記一般式(I)における n^1 と同じである。 R^3 は前記一般式(I)における R^2 と同じである。

[0028] 高分子化合物(A1)をポジ型フォトレジスト組成物に用いた場合、構成単位(a1)の置換基「 $-CH_2-O-R^3$ 」が酸解離性溶解抑制基として作用する。これはアセター

ル基タイプの酸解離性溶解抑制基($-R-O-R'$; アルコキシアルキル基)であり、例えば第三級アルキル基タイプの酸解離性溶解抑制基と比べて酸の作用により解離しやすい傾向がある。従って、酸発生剤から発生する酸が弱いもの(後述するジアゾメタン系酸発生剤やオキシムスルホネート系酸発生剤やアニオン部にカンファースルホン酸を有するオニウム塩等)でも十分に酸解離性溶解抑制基を解離させることができる。

[0029] ・構成単位(a2)

高分子化合物(A1)は、前記構成単位(a1)の他に、ラクトン含有単環又は多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

ここで、「(α -低級アルキル)アクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルと α -低級アルキルアクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。また「(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」は(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して形成される構成単位を意味する。

構成単位(a2)において、 α -位の置換基としての低級アルキル基は、前記一般式(I)および(II)における R^1 としての低級アルキル基と同じである。

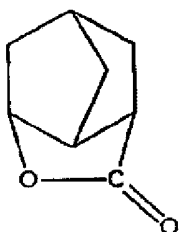
[0030] 構成単位(a2)のラクトン含有単環又は多環式基は、本発明の高分子化合物をフォトリジスト膜の形成に用いた場合には、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。

なお、ここでのラクトンとは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環を示し、これをひとつ目の環として数える。したがって、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

構成単位(a2)としては、このようなラクトンの構造($-O-C(O)-$)と環式基とを共に持てば、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられ、また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。特に、以下のような構造式(IV)、または構造式(V)を有するラクトン含有トリシクロアルカン

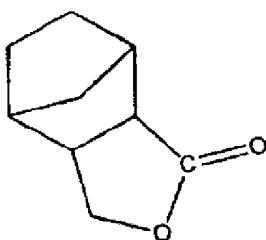
から水素原子1つを除いた基が、工業上入手し易いなどの点で有利である。

[0031] [化6]



(IV)

[0032] [化7]



(V)

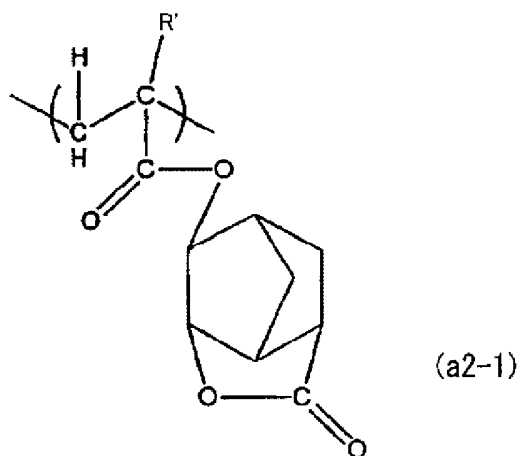
[0033] 構成単位(a2)の例としては、ラクトン含有モノシクロアルキル基またはトリシクロアルキル基を含む(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位等が挙げられる。

なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を意味する。

構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

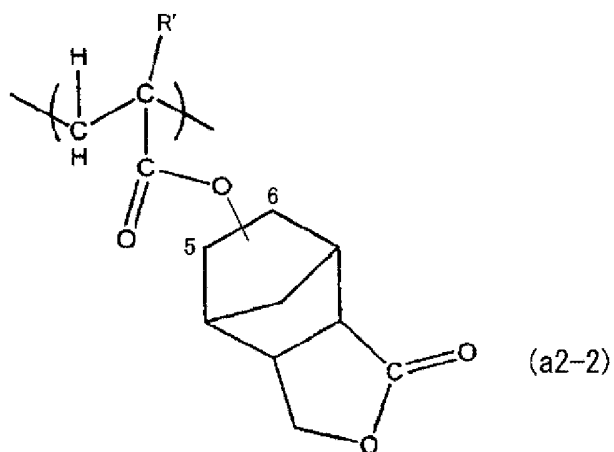
なお、下記一般式(a2-1)～(a2-5)におけるR'は、前記一般式(I)および(II)におけるR¹と同じである。

[0034] [化8]



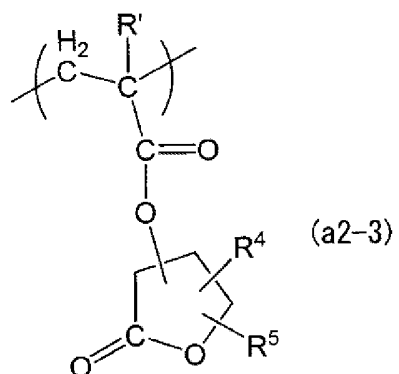
[0035] (式中、R'は水素原子または低級アルキル基である)

[0036] [化9]



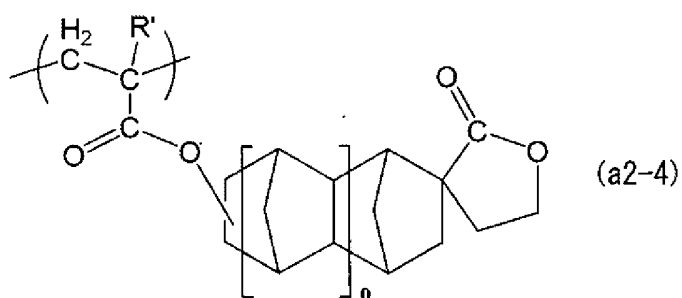
[0037] (式中、R'は水素原子または低級アルキル基である)

[0038] [化10]



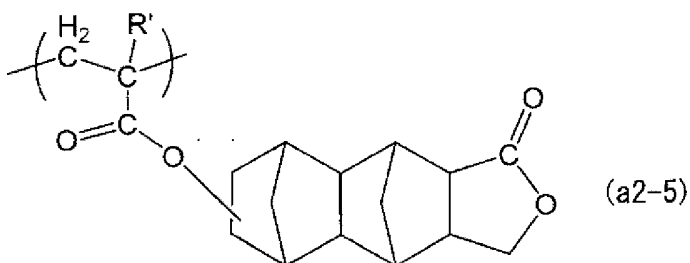
[0039] (式中、R' は前記と同じである。R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。)

[0040] [化11]



[0041] (式中、R' 前記と同じであり、oは0又は1である。)

[0042] [化12]



[0043] (式中、R' 前記と同じである)

[0044] 一般式(a2-3)中、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキ

ル基であり、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R'としての低級アルキル基は、直鎖でも分岐でもよく、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、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、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

- [0045] また、このような一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位の中では、レジスト組成物に用いた場合に近接効果の抑制・低減についての効果が優れる等の点で、ラクトン骨格上の α 炭素にエステル結合を有する一般式(a2-3)で表される(メタ)アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル、すなわち γ -ブチロラクトンの(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

また、一般式(a2-1)、(a2-2)で表される(メタ)アクリル酸のノルボルナンラクトンエステル、すなわちノルボルナンラクトンの(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位は、レジスト組成物に用いた場合に得られるレジストパターンの形状、例えば矩形性がさらに良好であるため、好ましい。特に、一般式(a2-2)で表される構成単位はその効果が極めて高く、好ましい。

- [0046] 高分子化合物(A1)において、構成単位(a2)は、1種だけを用いてもよいし、相互に異なる2種以上を組み合わせることも可能である。高分子化合物(A1)の骨格中に相互に異なる2種以上のラクトン骨格を導入することによりフォトレジスト膜の基板への密着性やアルカリ現像液親和性及びエッチング耐性が更に向上するため好ましい。

より好ましい組合せとして、単環式のラクトンと多環式のラクトンを組み合わせる用いることが好ましい。

- [0047] 高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対する構成単位(a1)の割合は10モル%以上であることが、本発明の効果をj得るうえで好ましい。(A1)の全構成単位に対する構成単位(a1)の好ましい割合は10～80モル%であり、より好ましくは20～70モル%である。

高分子化合物(A1)が構成単位(a1)と構成単位(a2)を有する共重合体である場合、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対する構成単位(a1)の割合が10～80モル%、構成単位(a2)の割合が20～90モル%であることが好ましい。構成単

位(a2)の割合が上記範囲内である場合、構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られる。より好ましくは、構成単位(a1)の割合が20～70モル%、構成単位(a2)の割合が30～80モル%である。

なお、高分子化合物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(a1)、(a2)以外のその他の構成単位を有していてもよい。

[0048] ・その他の構成単位

その他の構成単位として、次の構成単位(a3)が挙げられる。

構成単位(a3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。かかる構成単位を有することにより、高分子化合物(A1)の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

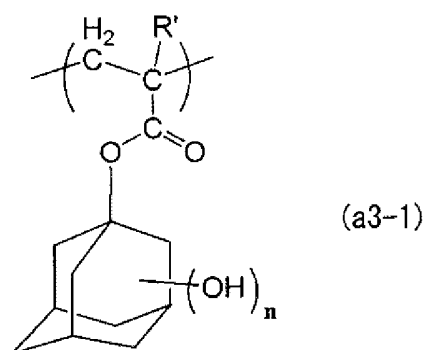
脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基(アルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

その中でも、水酸基、シアノ基又はカルボキシル基含有脂肪族多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、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個以上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個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー(樹脂成分)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。これらの多環式基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い。

[0049] 構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1～10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基のときは、(メタ)アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基の

ときは、下記式(a3-1)、(a3-2)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

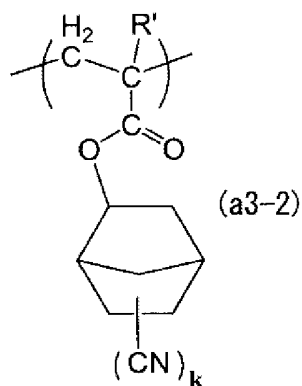
[0050] [化13]



[0051] (式中、R'は前記に同じであり、*n*は1～3の整数である。)

[0052] これらの中でも、*n*が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

[0053] [化14]



[0054] (式中、R'は前記に同じであり、*k*は1～3の整数である。)

[0055] これらの中でも、*k*が1であるものが好ましい。これらは異性体の混合物として存在する(シアノ基がノルボルナニル基の4位又は5位に結合している化合物の混合物)。

[0056] 構成単位(a3)は(A1)成分の必須成分ではないが、これを(A)成分に含有させる際には、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは

10～40モル％含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、LER(ラインエッジラフネス)の向上効果が良好となり、上限値以下とすることにより、他の構成単位のバランスを保ち、レジストパターン形状が劣化することを防ぐことができる。

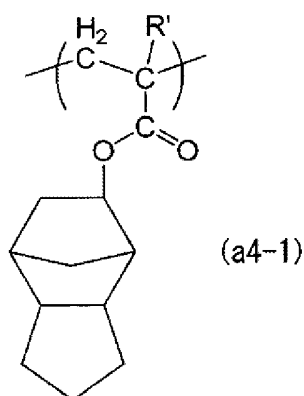
[0057] また、高分子化合物(A1)が、上述の構成単位(a1)ないし(a3)に分類されない他の構成単位(a4)、すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン官能基、極性基を含有しない構成単位を有していてもよい。例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。このような構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン(ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン)の解像性に優れ、好ましい。

[0058] 該多環式基は、例えば、前記の構成単位(a3)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものから適宜選択して使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

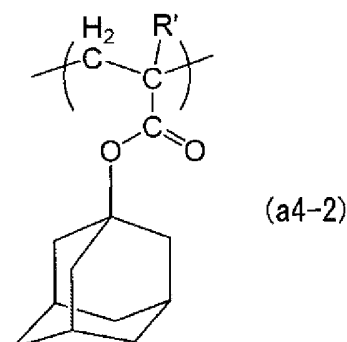
特に下記一般式(a4-1)～(a4-3)であることが好ましい。

[0059] [化15]



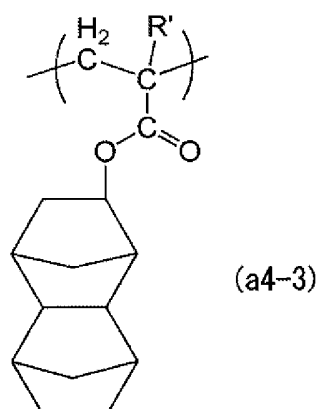
[0060] [式中、R'は前記と同じである。]

[0061] [化16]



[0062] [式中、R'は前記と同じである。]

[0063] [化17]



[0064] [式中、R'は前記と同じである。]

[0065] かかる構成単位(a4)は(A)成分の必須成分ではないが、これを(A)成分に含有させる際には、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a4)を1～30モル%、好ましくは10～20モル%含有させると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性において良好な向上効果が得られるので好ましい。

[0066] また、前述の(a1)単位以外にも、公知の酸解離性基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 高分子化合物(A1)の質量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算、以下同様)は特に限定するものではないが、ポジ型レジスト組成物に用いるうえで、2000～50000が好ましく、より好ましくは5000～40000とされ

る。

高分子化合物(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを、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り得ることができる。

[0068] <ポジ型レジスト組成物>

本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、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、酸発生剤成分(B)を含有するものであり、該樹脂成分(A)としては、本発明の高分子化合物(A1)が用いられる。

そのようなポジ型レジスト組成物にあつては、露光により酸発生剤成分(B)から酸が発生すると、その酸の作用により酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって樹脂成分(A)全体のアルカリ可溶性が増大する。

したがって、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると、または露光に加えて露光後加熱(PEB)を行うと、露光部においてアルカリ可溶性が増大するので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0069] 本発明のポジ型レジスト組成物は、高分子化合物(A1)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を必須の成分として含有するものである。樹脂成分(A)として、高分子化合物(A1)の他に、ポリヒドロキシスチレン樹脂、(メタ)アクリル樹脂等の、ポジ型レジスト組成物に用い得る他の樹脂成分を適宜配合することもできるが、本発明の効果のためには、ポジ型レジスト組成物に含まれる樹脂成分(A)中、高分子化合物(A1)が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上がより好ましく、最も好ましくは100質量%である。

ポジ型レジスト組成物中の、樹脂成分(A)の割合は、目的とするレジスト膜厚によって適宜調製することができる。

[0070] ・酸発生剤成分(B) (以下、(B)成分ということもある)

本発明のポジ型レジスト組成物に用いる酸発生剤成分(B)としては、公知の露光または放射線の照射により酸を発生する化合物中から任意のものを適宜選択して用いることができる。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

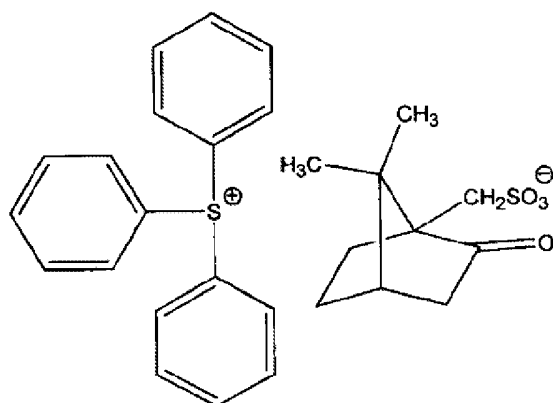
たはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

- [0071] 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、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などが挙げられる。

これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

- [0072] 前記オニウム塩系酸発生剤の中でも、酸の強度が弱い、アニオン部にカンファースルホン酸イオンを有するオニウム塩も用いることができる。具体的には下記化学式(B-1)で表される化合物等を例示できる。

- [0073] [化18]



(B-1)

[0074] 前記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

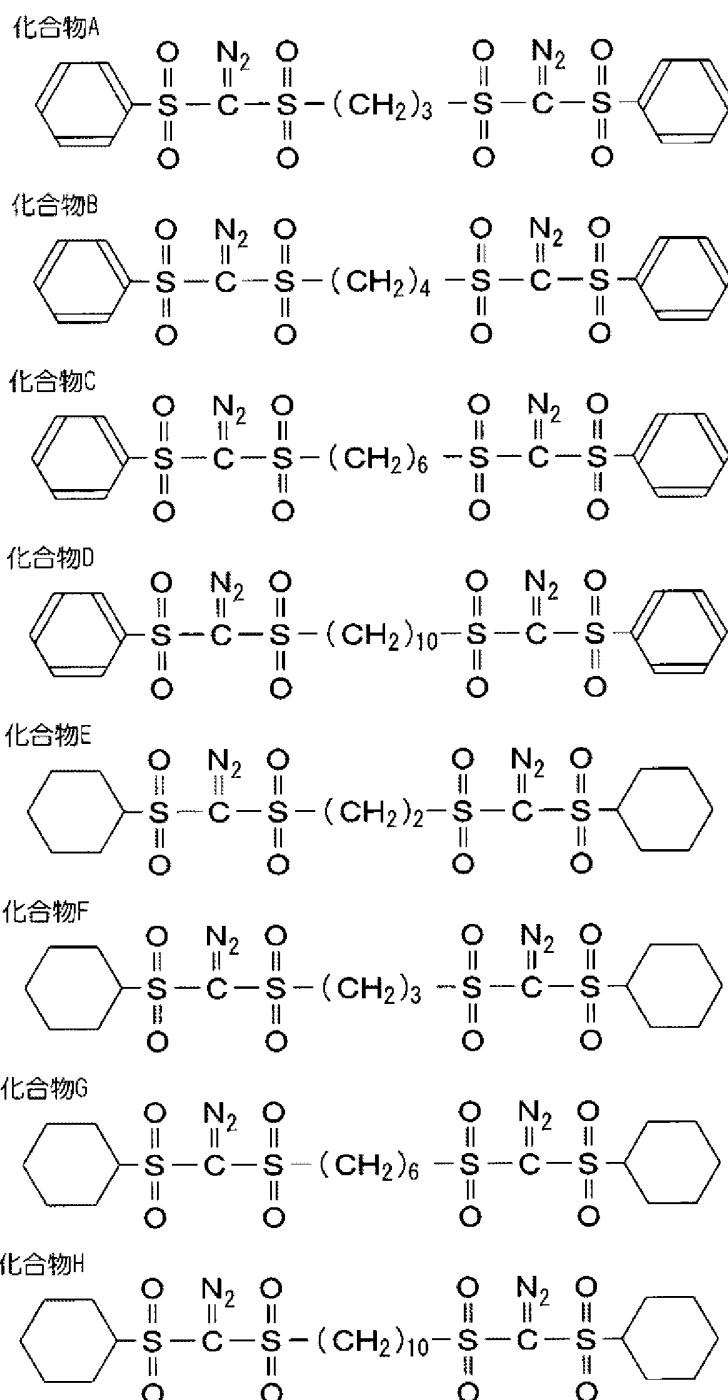
アセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプ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romoフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 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が好ましい。

[0075] 前記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、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ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(化合物A、分解点135°C)、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(化合物B、分解点147°C)、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(化合物C、融点132°C、分解点145°C)、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(化合物D、分解点147°C)、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(化合物E、分解点149°C)、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(化合物F、分解点153℃)、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(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、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(化合物H、分解点116℃)などを挙げることができる。

[0076] [化19]



[0077] (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て用いてもよい。

(B)成分の含有量は、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分(A)100質量部に對し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。下限値以上とすることにより、パターン形成を十分に行うことができ、上限値以下とすることにより、均一な溶液が得られ、保存安定性の低下を防ぐことができる。

[0078] ・含窒素有機化合物(C) (以下、(C)成分ということもある)

本発明にかかるポジ型レジスト組成物には、必要に応じ、さらに含窒素有機化合物(C)を含有することができる。化学増幅型レジスト組成物に含窒素化合物を酸拡散防止剤などとして少量配合することはすでに公知である。本発明においても、このような公知の含窒素有機化合物を添加することができる。そのような含窒素有機化合物としては、アミンやアンモニウム塩が挙げられる。

[0079] 前記アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミンなどの脂肪族第二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなどの脂肪族第三級アミン(トリアルキルアミン、なお、上記における窒素に結合する3つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)、N, N-ジメチルモノエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、N, N-ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどの第三級アルカノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N, N-ジメチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミンなどを挙げることができる。

[0080] 前記アンモニウム塩としては、アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の第4級アルキルアンモニウム

イオンと乳酸のような水酸基を有する有機カルボン酸のイオンとの塩を挙げることができる。

これらの中でも、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミンなどの低級の第3級アルカノールアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなど炭素原子数6以上15以下のトリアルキルアミンが微細なレジストパターンのトップ部分の膜減りの低減効果に優れることから、好ましい。

[0081] 前記含窒有機素化合物(C)は、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分(A)100質量部に対し、通常0.01～5質量部の範囲で用いられる。この範囲内である場合、露光により発生した酸の拡散抑止作用によるパターンの形状改善効果が得られる。

[0082] ・酸成分(D) (以下、(D)成分ということもある)

また、本発明においては、前記含窒有機素化合物(C)の添加による感度劣化防止等の目的で、さらに任意の酸成分(D)として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。

前記有機カルボン酸としては、例えば、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。

[0083] 前記リンのオキソ酸もしくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、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などのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(D)成分は、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分(A)100質量部に対し、0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0084] ・有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、前記高分子化合物(A1)を含む樹脂成分(A)、前記酸発生剤(B)、および含窒有機化合物(C)、さらに必要に応じて添加される

任意成分を有機溶剤に均一に溶解させることにより製造することができる。

有機溶剤としては、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。

[0085] 前記有機溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、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、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、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテート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またはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、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、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。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)と極性溶剤との配合比は、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。

[0086] より具体的には、極性溶剤として乳酸エチル(EL)を配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは2:8~8:2であり、より好ましくは3:7~7:3である。また、有機溶剤として、その他には、PGMEA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。(E)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜圧に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはフォトレジスト組成物の固形分濃度2~20質量%、好ましくは5~15質量%の範囲内とされる。

[0087] ・その他成分

また、本発明のフォト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、公知の溶解抑制剤、フォト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、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

[0088] また、本発明にかかる化合物(a)を溶解抑制剤としてポジ型レジスト組成物に含有させることもできる。ポジ型レジスト組成物において、該化合物(a)は、露光前はアルカリ現像液への溶解抑止作用を発現し、露光プロセス後では脱保護されてアルカリ溶解性を発現する。これにより、レジストパターンのパターン膜べりが防止でき、高解像性の微細パターンを提供することができる。

[0089] 従来の化学増幅型レジストにあつては、解像性を向上させるために酸解離性溶解抑制基の導入率を増やそうとしても、それによってディフェクトのリスクが高まるという問題がある。一方、従来は酸解離性溶解抑制基として第三級アルキル基が広く用いられているが、使用できる酸発生剤の種類が限られるという問題がある。すなわち、発生する酸の強度が強い酸発生剤、例えばフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオン部に有するオニウム塩等を適用しないと、該酸解離性溶解抑制基(第三級アルキル基)が十分に脱離せず良好な解像性が得られない。言い換えると、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を使用すると感度が不十分になる。

[0090] これに対して本発明のポジ型レジスト組成物によれば、酸解離性溶解抑制基の導入率を増やさずに解像性を向上させることができ、良好な感度を得ることもできる。また、ラインエッジラフネス(LER)の向上、現像欠陥の低減を実現することもできる。

このことは、高分子化合物(A1)の構成単位(a1)が、酸の作用による解離が生じやすい酸解離性溶解抑制基を有することが大きく寄与していると考えられる。すなわち、高分子化合物(A1)の構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基が、酸の作用によって解離が生じやすい基であるので、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、酸発生剤より発生する酸が弱い場合にも十分に酸解離性溶解抑制基が解離する。また、使用できる酸発生剤の選択の幅も広がる。

[0091] またジアゾメタン系酸発生剤のような非イオン性の酸発生剤を用いても十分な解像性が得られる。したがって、特に、露光時にレンズとレジスト層との間を空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒で満たす浸漬露光工程など、溶媒の汚染の問題が

ら非イオン性の酸発生剤を用いることが好ましい方法に、本発明のポジ型レジスト組成物を好適に用いることができる。

[0092] さらに、本発明のポジ型レジスト組成物において、構成単位(a1)のR³に親水性基が導入されている場合および／または構成単位(a2)が含まれている場合には、レジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥が低減するという効果を得ることができる。

[0093] 本発明のポジ型レジスト組成物はリソグラフィーによる半導体集積回路のパターニング等に好適に用いることができる。特に、波長300nm以下の光源、中でもKrF、ArF、F₂エキシマレーザーを用いた微細パターニングにおいて優れた解像特性を達成できる。その中でも、ArFエキシマレーザーであることが最も好ましい。更には電子線に対しても有効である。

[0094] <レジストパターン形成方法>

次に、本発明のレジストパターン形成方法について説明する。

まずシリコンウェーハ等の基板の上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベークを行う。次いで、露光装置などを用い、ポジ型レジスト組成物の塗膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行った後、PEB(露光後加熱)を行う。続いて、アルカリ現像液を用いて現像処理した後、リンス処理を行って、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流し、乾燥させる。

これらの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

露光工程で用いる光源としては、限定されるものではないが、波長300nm以下の遠紫外光、具体的にはKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)など、電子線、軟X線、X線などを使用することができる。特に、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、およびF₂エキシマレーザーが好ましい。

なお、場合によっては、上記アルカリ現像後ポストベーク工程を含んでもよいし、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設け

てもよい。

- [0095] プレバークにおける加熱温度および露光後加熱(PEB)における加熱温度は、一般に90℃以上でよいが、矩形性の良好なレジストパターンを形成するためには、特にそれぞれ90～140℃、好ましくは90～130℃が好ましい。また、この温度範囲とすることにより、マイクロブリッジの発生を効果的に抑制することができる。

実施例

- [0096] (合成例1)

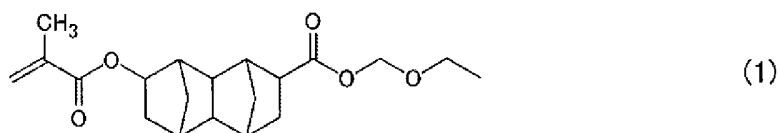
本発明にかかる化合物(a)の一例として、下記化学式(1)で表される化合物1を合成した。

29gの9-メタクリロイルテトラシクロデカン-4-カルボン酸を300mLのテトラヒドロフランに溶解し、トリエチルアミン12.1gを加えた。室温で攪拌した後、9.5gのクロロメチルエチルエーテルを溶解させたテトラヒドロフラン100mLを滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を溶媒留去し、酢酸エチルに200mLに溶解させた後、100mLの純水を用いた洗浄処理を3回行い、溶媒留去して無色油状物(化合物1)を得た。得られた化合物1の赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定した結果を示す。

IR(cm^{-1}): 3049、2957(C-H伸縮)、1717(C=O伸縮)、1637(C=C伸縮)

^1H -NMR(CDCl_3 、内部標準:テトラメチルシラン)ppm: 1.05～2.70(m, 21H)、3.64～3.75(m, 2H)、4.55～4.62(m, 1H)、5.20～5.38(m, 2H)、5.48～5.51(m, 1H)、6.02～6.08(m, 1H)

- [0097] [化20]



- [0098] (合成例2)

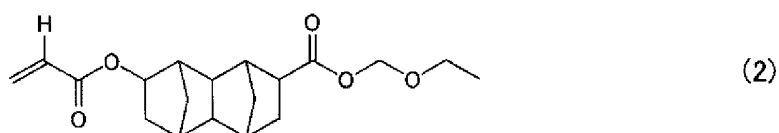
本発明にかかる化合物(a)の一例として、下記化学式(2)で表される化合物2を合成した。

上記合成例1において「29gの9-メタクリロイルテトラシクロデカン-4-カルボン酸」に代えて「27.6gの9-アクリロイルテトラシクロデカン-4-カルボン酸」を用いた他は同様にして無色油状物(化合物2)を得た。得られた化合物2の赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定した結果を示す。

IR(cm^{-1}): 3049、2958(C-H伸縮)、1722(C=O伸縮)、1635(C=C伸縮)

^1H -NMR(CDCl_3 、内部標準:テトラメチルシラン)ppm: 1.05~2.70(m, 18H)、3.65~3.73(m, 2H)、4.58~4.62(m, 1H)、5.20~5.38(m, 2H)、5.75~5.80(m, 1H)、6.02~6.10(m, 1H)、6.30~6.38(m, 1H)

[0099] [化21]



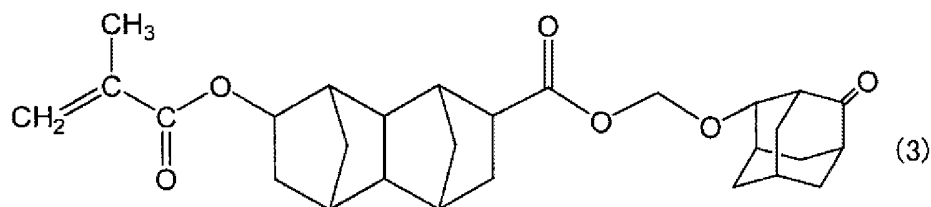
[0100] (合成例3)

本発明にかかる化合物(a)の一例として、下記化学式(3)で表される化合物3を合成した。

14gの9-メタクリロイルテトラシクロデカン-4-カルボン酸を300mLのテトラヒドロフランに溶解し、トリエチルアミン5.6gを加えた。室温で攪拌した後、10.7gの4-オキソ-2-アダマンチルクロロメチルエーテルを溶解させたテトラヒドロフラン100mLを滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を溶媒留去し、酢酸エチルに200mLに溶解させた後、100mLの純水を用いた洗浄処理を3回行い、溶媒留去して無色油状物(化合物3)を得た。得られた化合物3の赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定した結果を示す。

IR(cm^{-1}): 3049、2938(C-H伸縮)、1717(C=O伸縮)、1636(C=C伸縮) ^1H -NMR(CDCl_3 、内部標準:テトラメチルシラン)ppm: 1.05~2.80(m, 30H)、4.15~4.25(m, 1H)、4.56~4.62(m, 1H)、5.25~5.38(m, 2H)、5.48~5.52(m, 1H)、6.0~6.02(m, 1H)

[0101] [化22]



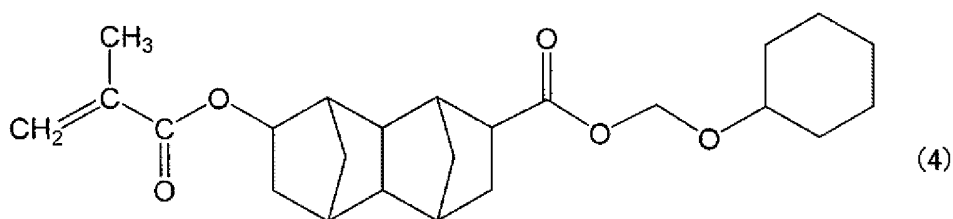
[0102] (合成例4)

本発明にかかる化合物(a)の一例として、下記化学式(4)で表される化合物4を合成した。

14gの9-メタクリロイルテトラシクロデカン-4-カルボン酸を300mLのテトラヒドロフランに溶解し、トリエチルアミン5.6gを加えた。室温で攪拌した後、9.9gのクロロメキシシクロヘキサンを溶解させたテトラヒドロフラン100mLを滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を溶媒留去し、酢酸エチルに200mLに溶解させた後、100mLの純水を用いた洗浄処理を3回行い、溶媒留去して無色油状物(化合物4)を得た。得られた化合物4の赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定した結果を示す。

IR(cm^{-1}): 3049, 2936(C-H伸縮)、1717(C=O伸縮)、1637(C=C伸縮) ^1H -NMR(CDCl_3 、内部標準:テトラメチルシラン) ppm: 1.05~2.70(m, 28H)、3.50~3.6225(m, 1H)、4.58~4.62(m, 1H)、5.25~5.38(m, 2H)、5.48~5.52(m, 1H)、6.0~6.02(m, 1H)

[0103] [化23]



[0104] (合成例5)

本発明にかかる高分子化合物(A1)の一例として、下記化学式(6)で表される高分子化合物1を合成した。

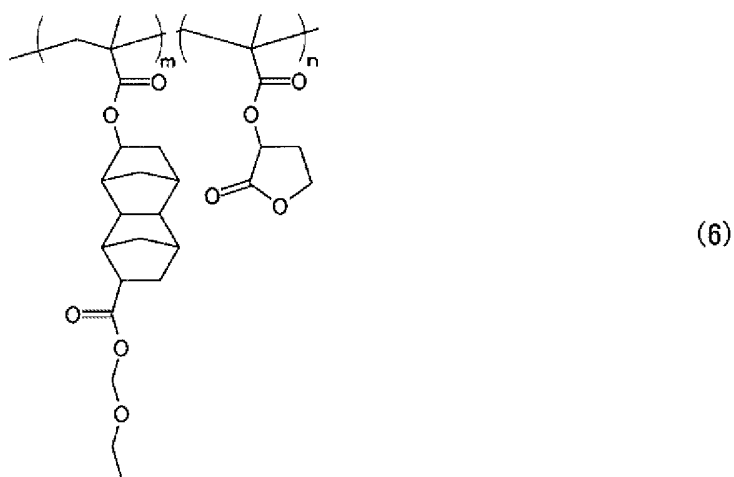
6. 8gの上記合成例1で得られた化合物1と、3.0gの下記化学式(5)で表される化合物とを50mLのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.30gを加えた。6時間還流した後、反応溶液を1リットルのn-ヘプタンに滴下した。

析出した高分子化合物を濾別し、減圧乾燥を行って白色の粉体(高分子化合物1)を得た。該高分子化合物1の分子量(Mw)は31200であった。また、カーボン13(質量数13のカーボンの意、以下同様。)核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定した結果、化学式(6)における組成比(m:n)は0.29:0.71であった。

[0105] [化24]



[0106] [化25]



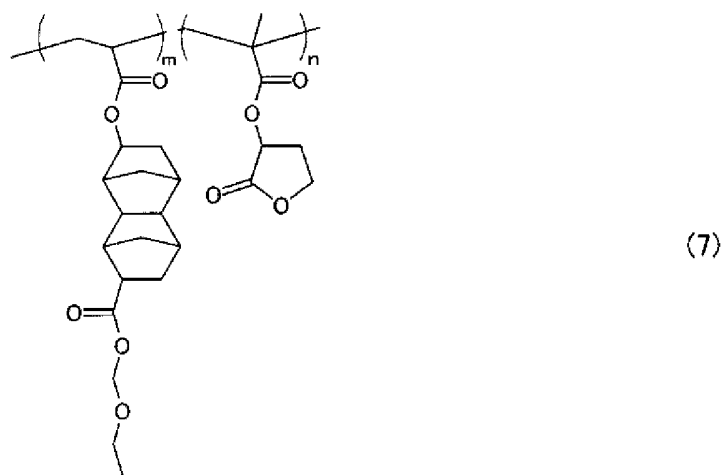
[0107] (合成例6)

本発明にかかる高分子化合物(A1)の一例として、下記化学式(7)で表される高分子化合物2を合成した。

7. 1gの上記合成例2で得られた化合物2と、3. 0gの上記化学式(5)で表される化合物とを50mLのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0. 32gを加えた。6時間還流した後、反応溶液を1リットルのn-ヘプタンに滴下した。

析出した高分子化合物を濾別し、減圧乾燥を行って白色の粉体(高分子化合物2)を得た。該高分子化合物2の分子量(Mw)は13800であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定した結果、化学式(7)における組成比(m:n)は0. 33:0. 67であった。

[0108] [化26]



[0109] (合成例7)

本発明にかかる高分子化合物(A1)の一例として、前記化学式(6)で表される高分子化合物3を合成した。

6. 0gの上記合成例1で得られた化合物1と、2. 0gの上記化学式(5)で表される化合物とを50mLのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0. 24gを加えた。6時間還流した後、反応溶液を1リットルのn-ヘプタンに滴下した。

析出した高分子化合物を濾別し、減圧乾燥を行って白色の粉体(高分子化合物3)を得た。該高分子化合物3の分子量(Mw)は13900であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定した結果、化学式(6)における組成比(m:n)は0. 59:0. 41であった。

[0110] (比較合成例1)

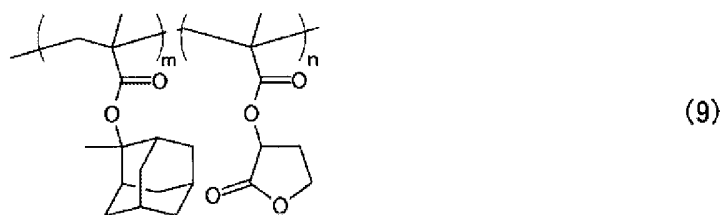
比較例として、下記化学式(9)で表される高分子化合物4を合成した。

9. 9gの下記化学式(8)で表される化合物(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)と、6. 0gの上記化学式(5)で表される化合物とを140mLのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0. 63gを加えた。12時間還流した後、反応溶液を2リットルのn-ヘプタンに滴下した。析出した高分子化合物を濾別し、減圧乾燥を行って白色の粉体(高分子化合物4)を得た。該高分子化合物4の分子量(Mw)は8700であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定した結果、化学式(9)における組成比(m:n)は0. 41:0. 59であった。

[0111] [化27]



[0112] [化28]



[0113] (実施例1)

有機反射防止膜組成物「ARC-29」(ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で205℃で60秒間焼成して乾燥させることにより、77nmの有機反射防止膜を形成した。そして、後述する表1の組成のポジ型フォトリソグレイ組成物を、スピナーを用いて上記有機反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレバーク(PAB)し、乾燥することにより、膜厚250nmのレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン

社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、110℃、90秒間の条件で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60秒間パドル現像し、その後60秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。特性の評価を表2に示す。なお実施例2ではPAB/PEBを120℃/120℃とした。比較例1ではPAB/PEBを120℃/120℃とした。

下記表1に示す酸発生剤としての化合物(B-1)は前記化学式(B-1)で表される化合物である。

[0114] [表1]

	(A) 樹脂	(B) 酸発生剤	(D) 含窒素有機化合物	有機溶剤
実施例1	高分子化合物1 (100質量部)	TPS-PFBS (3質量部)	トリエタノールミン (0.35質量部)	PGMEA (1250質量部)
実施例2	高分子化合物2 (100質量部)	化合物(B-1) (4.7質量部)	トリエタノールミン (0.35質量部)	PGMEA (1250質量部)
比較例1	高分子化合物4 (100質量部)	化合物(B-1) (4.7質量部)	トリエタノールミン (0.35質量部)	PGMEA (1250質量部)

TPS-PFBS: トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

[0115] [表2]

	解像性 (L/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例1	110nm	24
実施例2	130nm	41
比較例1	解像せず	—

[0116] <感度>

130nmのラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感度(EOP)としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定した。

＜解像性＞

上記EOPにおける極限解像度をSEM写真により判断した。

[0117] このように、本発明の高分子化合物の1例である高分子化合物1、2を含むポジ型フォトリソ組成物は、使用した酸発生剤の種類にかかわらず、高解像性のレジストパターンを解像できた。

一方、酸発生剤として、発生する酸の強度がTPS－PFBSに比べて弱い上記化学式(B－1)の化合物を用いた比較例1のポジ型フォトリソ組成物は、レジストパターンが解像しなかった。

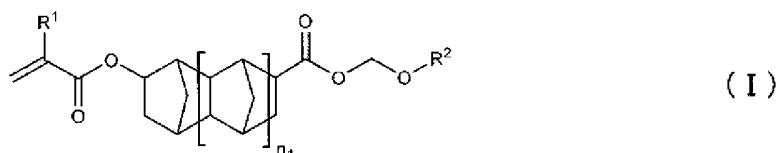
産業上の利用可能性

[0118] 以上のように、本発明の新規化合物および新規な高分子化合物は、発生する酸の強度が弱い酸発生剤を用いても、優れた解像性を有するレジストパターンを形成できるため、産業上有用である。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(I)で表される化合物。

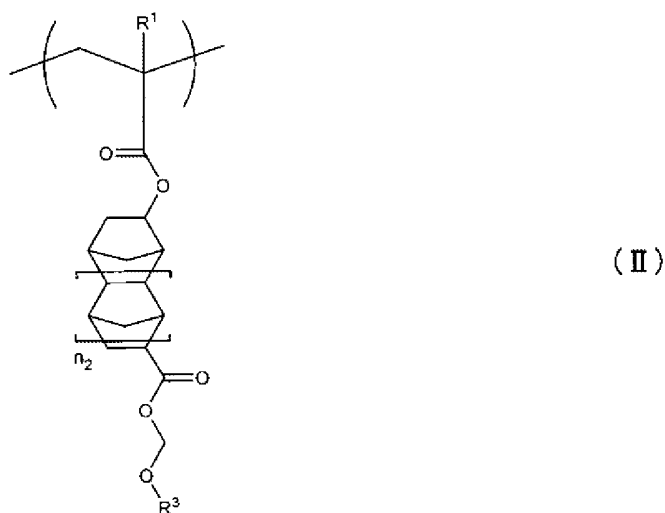
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。 R^2 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であって、エーテル結合、水酸基、カルボニル基、エステル基、およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい。 n_1 は0又は1～3の整数を表す。)

- [2] 下記一般式(II)

[化2]



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。 R^3 は炭素原子数1～15のアルキル基又は脂肪族環式基であって、エーテル結合、水酸基、カルボニル基、エステル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい。 n_2 は0又は1～3の整数を表す。)で表される構成単位(a1)を有する高分子化合物。

- [3] 前記構成単位(a1)の割合が10モル%以上である請求項2記載の高分子化合物。

- [4] さらに、ラクトン含有単環又は多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項2記載の高分子化合物。
- [5] 前記構成単位(a1)の割合が10～80モル%、前記構成単位(a2)の割合が20～90モル%である請求項4記載の高分子化合物。
- [6] 質量平均分子量が2000～50000である請求項2に記載の高分子化合物。
- [7] 請求項2に記載の高分子化合物(A1)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物。
- [8] 前記酸発生剤成分(B)が、ジアゾメタン系酸発生剤およびオニウム塩系酸発生剤からなる群から選ばれる1種以上を含有する請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。
- [9] さらに含窒素有機化合物(C)を含む請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。
- [10] 基板上に、請求項7に記載のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに現像処理を施してレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C69/757, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027

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)

Int.Cl.⁷ C07C69/757, C08F20/28, 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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

CAOLD (STN), CApplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-182393 A (JSR Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0017], [0064], [0084] (Family: none)	1-10
Y	JP 11-30864 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. Nos. [0115], [0117], [0119] (Family: none)	1-10



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

12 August, 2005 (12.08.05)

Date of mailing of the international search report

06 September, 2005 (06.09.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C69/757, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027

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.⁷ C07C69/757, C08F20/28, 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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

CAOLD (STN), Caplus (STN), REGISTRY (STN)

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
Y	JP 2002-182393 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.06.26, 特許請求の範囲, [0017], [0064], [0084] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 11-30864 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.02.02, 特許請求の範囲, [0115], [0117], [0119] (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ 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

12.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443