

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5277203号  
(P5277203)

(45) 発行日 平成25年8月28日 (2013. 8. 28)

(24) 登録日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006. 01)

G O 3 F 7/038 6 O 1

G O 3 F 7/32 (2006. 01)

G O 3 F 7/32

請求項の数 2 (全 94 頁)

(21) 出願番号	特願2010-123583 (P2010-123583)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年5月28日 (2010. 5. 28)		富士フイルム株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-325915 (P2007-325915) の分割		東京都港区西麻布2丁目26番30号
原出願日	平成19年12月18日 (2007. 12. 18)	(74) 代理人	100115107
(65) 公開番号	特開2010-244062 (P2010-244062A)		弁理士 高松 猛
(43) 公開日	平成22年10月28日 (2010. 10. 28)	(74) 代理人	100151194
審査請求日	平成22年8月17日 (2010. 8. 17)		弁理士 尾澤 俊之
(31) 優先権主張番号	特願2006-347560 (P2006-347560)	(74) 代理人	100164758
(32) 優先日	平成18年12月25日 (2006. 12. 25)		弁理士 長谷川 博道
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	橋 英明
(31) 優先権主張番号	特願2007-103901 (P2007-103901)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(32) 優先日	平成19年4月11日 (2007. 4. 11)		士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	漢那 慎一
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる多重現像用ポジ型レジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ現像用リ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液であるポジ型現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤を含有するネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、前記ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、前記ネガ型現像液に対する溶解度が減少するレジスト膜を形成する樹脂組成物を、基板上に塗布することで、レジスト膜を形成し、

前記レジスト膜をEUV光により露光し、

露光後のレジスト膜を、前記有機溶剤を含有するネガ型現像液を用いて現像することを含むパターン形成方法であって、

前記樹脂が、ヒドロキシシスチレン系繰返し単位及び酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰返し単位を有する樹脂である、パターン形成方法。

【請求項 2】

前記酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰返し単位が、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート由来の繰返し単位である、請求項1に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さら

にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に使用される、パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる多重現像用ポジ型レジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ現像用リンス液に関するものである。特に波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とするArF露光装置および液浸式投影露光装置で露光するために好適な、パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる多重現像用ポジ型レジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ現像用リンス液に関するものである。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のバーク(PEB: Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

##### 【0003】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数(高NA)化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。これらは一般によく知れている様に次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\quad / NA)$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot \quad / NA^2$$

ここで  $\lambda$  は露光光源の波長、NAは投影レンズの開口数、 $k_1$ 及び $k_2$ はプロセスに係る係数である。

##### 【0004】

解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たす、所謂、液浸法が提唱されている。

この「液浸の効果」は  $\lambda_0$  を露光光の空気中での波長とし、 $n$  を空気に対する液浸液の屈折率、 $\theta$  を光線の収束半角とし  $NA_0 = \sin \theta$  とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $\lambda_0 / n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じNAの投影光学系の場合、液浸により、焦点深度をn倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

##### 【0005】

更に解像力を高める技術として、2重露光技術(Double Exposure Technology)や2重パターニング技術(Double Patterning Technology)が提唱されている。これは、前述の解像力の式において、 $k_1$ を小さくすることであり、解像力を高める技術として位置付けられている。

##### 【0006】

従来、半導体素子等の電子デバイスのパターン形成は、形成したいパターンサイズを4-5倍に拡大したマスク又はレチクルのパターンを、縮小投影露光装置を用いて、ウエハ等の被露光物体に縮小転写していた。

ところが、寸法の微細化に伴い、従来の露光方式では、近接するパターンに照射された光が相互に干渉し光学コントラストが減ってしまう、という問題点が生じるので、これらの技術では、露光マスクのデザインを2つ以上に分割し、それぞれのマスクを独立に露光し、イメージを合成する、という工夫を行っている。これらの2重露光方式では、露光マスクのデザインを分割し、そのデザインを被露光物体(ウエハー)上、再度イメージの合

10

20

30

40

50

成をする必要があり、レジクル上のパターンが、被露光物体上に忠実に再現するようにマスクのデザインの分割を工夫する必要がある。

これらの2重露光方式の効果を半導体素子の微細画像パターンの転写に検討した例が、特許文献1等にて紹介されている。

最近の2重露光技術進捗が、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3等で報告されている。

#### 【0007】

しかしながら、従来のレジスト組成物を、単純に従来のレジストプロセスに適用しパターン形成を行うのでは、これらの2重露光方式においてはレジストの解像限界付近でパターン形成を行う必要があるため、十分な露光マージンや焦点深度が得られない、という点が問題になる。

10

すなわち、特許文献2等で紹介されているような、ポジ型レジスト組成物を基板に塗布、露光、アルカリ現像液で現像するパターン形成プロセスや、特許文献3等で紹介されているような、ネガ型レジスト組成物を基板に塗布、露光、アルカリ現像液で現像するパターン形成プロセスを、2重露光のプロセスに適用するのでは、十分な解像性能を得ることができない。

#### 【0008】

現在、g線、i線、KrF、ArF、EB、EUVリソグラフィー用の現像液としては、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の水系アルカリ現像液が、ポジ型レジスト用現像液およびネガ型レジスト用現像液として用いられている。

20

上記以外の現像液としては、例えば、特許文献4には、スチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体を含むレジスト材料を現像するための、脂肪族直鎖状エーテル系溶剤または芳香族エーテル系溶剤と、炭素数5以上のケトン系溶剤とを含むポジ型レジスト現像液が記載されている。又、特許文献5には、放射線の照射により、ポリマー鎖が切断されて低分子化することにより、溶剤に対して溶解するレジスト材料の為の、酢酸基またはケトン基、エーテル基、フェニル基を少なくとも2つ以上有し、かつ分子量が150以上であることを特徴とするポジ型レジスト現像液が記載されている。又、特許文献6には、ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル(メタ)アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像するための、炭素数6~12の芳香族化合物もしくは炭素数6~12の芳香族化合物を50質量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特徴とするネガ型フォトレジスト用現像液が記載されている。

30

また、特許文献7には、フッ素を含む特定の樹脂を含むレジスト組成物を現像する為の、有機溶剤、特にハロゲン化有機溶剤、を含むポジ型レジスト用現像液が記載されている。又、特許文献8には、特定の多環式オレフィンポリマーを含むネガ型フォトレジスト組成物を現像する為の、プロピレングリコールメチルエーテルアセート、シクロヘキサノン、ブチロラクトート、およびエチルラクトートからなる群より選択される1種以上の溶媒を含むネガ型レジスト用現像液が記載されている。

また、特許文献9には、通常のポジ型レジストを用いて解像度を2倍に向上させる方法が、開示されている。

40

しかしながら、上述のレジスト組成物および、現像液の組み合わせでは、特定のレジスト組成物を、ポジ型現像液もしくは、ネガ型現像液の何れかの現像液と組み合わせ、パターン形成を実施するシステムを供しているにすぎない。

即ち、図1に示すように、ポジ型システム(レジスト組成物とポジ型現像液の組み合わせ)においては、光学空間像(光強度分布)のうち、光照射強度の強い領域を選択的に溶解・除去し、パターン形成を行う材料が提供されているにすぎない。反対に、ネガ型システム(レジスト組成物とネガ型現像液)の組み合わせにおいては、光照射強度の弱い領域を選択的に溶解・除去し、パターン形成を行う材料システムが提供されているにすぎない。

#### 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-156422号公報

【特許文献2】特開2001-109154号公報

【特許文献3】特開2003-76019号公報

【特許文献4】特開2001-215731号公報

【特許文献5】特開2006-227174号公報

【特許文献6】特開平6-194847号公報

【特許文献7】特表2002-525683号公報

【特許文献8】特表2006-518779号公報

【特許文献9】特開2000-199953号公報

10

## 【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】SPIE Proc 5754, 1508(2005)

【非特許文献2】SPIE Proc 5377, 1315(2004)

【非特許文献3】SPIE Proc 61531K-1(2006)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記課題を解決し、高集積かつ高精度な電子デバイスを製造するために、高精度な微細パターンを安定的に形成する方法を提供することを目的としている。

20

## 【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

## &lt; 1 &gt;

酸の作用によりアルカリ現像液であるポジ型現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤を含有するネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、前記ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、前記ネガ型現像液に対する溶解度が減少するレジスト膜を形成する樹脂組成物を、基板上に塗布することで、レジスト膜を形成し、

30

前記レジスト膜をEUV光により露光し、

露光後のレジスト膜を、前記有機溶剤を含有するネガ型現像液を用いて現像することを含むパターン形成方法であって、

前記樹脂が、ヒドロキシスチレン系繰返し単位及び酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰返し単位を有する樹脂である、パターン形成方法。

## &lt; 2 &gt;

前記酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰返し単位が、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート由来の繰返し単位である、上記< 1 >に記載のパターン形成方法。

尚、本発明は、上記< 1 >及び< 2 >に係る発明であるが、以下、その他についても参考のため記載した。

40

【0013】

(1) (ア)基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

(イ)露光工程、及び

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0014】

(2) さらに、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程

50

を含むことを特徴とする(1)に記載のパターン形成方法。

【0015】

(3) (ア) 基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

(イ) 露光工程、

(エ) ネガ型現像液を用いて現像する工程、及び

(ウ) ポジ型現像液を用いて現像する工程

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0016】

(4) さらに、(イ) 露光工程の後に、(オ) 加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程

を含むことを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0017】

(5) (イ) 露光工程を、複数回有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0018】

(6) (オ) 加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程を、複数回有することを特徴とする(4)又は(5)に記載のパターン形成方法。

【0019】

(7) (ア) 基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

(イ-1) 第1の露光工程、

(オ-1) 第1の加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程、

(ウ) ポジ型現像液を用いて現像する工程、

(イ-2) 第2の露光工程、

(オ-2) 第2の加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程、及び

(エ) ネガ型現像液を用いて現像する工程

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0020】

(8) (ア) 基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

(イ-1) 第1の露光工程、

(オ-1) 第1の加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程、

(エ) ネガ型現像液を用いて現像する工程、

(イ-2) 第2の露光工程、

(オ-2) 第2の加熱(ベーク、PEB (post exposure bake) ともいう) 工程、及び

(ウ) ポジ型現像液を用いて現像する工程、

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0021】

(9) 活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物が、脂環式炭化水素構造を有し、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂を含有することを特徴とする(7)又は(8)に記載のパターン形成方法。

【0022】

(10) (エ) ネガ型現像液を用いて現像する工程が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種

10

20

30

40

50

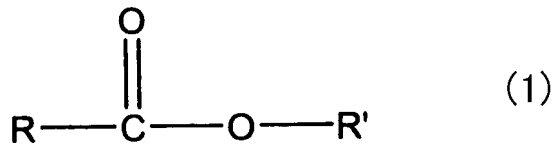
類の溶剤を含有する現像液を用いて行う工程であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0023】

(11) (エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程が、下記一般式(1)で表される溶剤を含有する現像液を用いて現像を行う工程であることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0024】

【化1】



10

【0025】

一般式(1)に於いて、

R及びR'は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R及びR'は、互いに結合して環を形成してもよい。

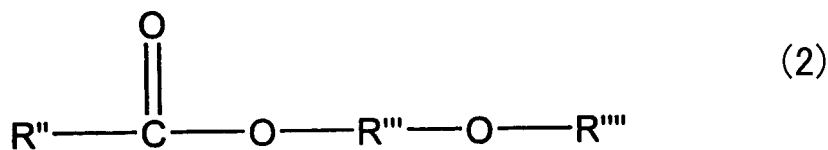
20

【0026】

(12) (エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程が、下記一般式(2)で表される溶剤を含有する現像液を用いて現像を行う工程であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0027】

【化2】



30

【0028】

一般式(2)に於いて、

R''及びR'''は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R''及びR'''は、互いに結合して環を形成してもよい。

40

R'''は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【0029】

(13) ネガ型現像液を用いて現像を行う工程が、酢酸ブチルを含有する現像液を用いて行う工程であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0030】

(14) (ウ)ポジ型現像を用いて現像する工程が、露光量が所定の閾値(a)以上の膜を選択的に溶解・除去する工程であり、(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程が、露光量が所定の閾値(b)以下の膜を選択的に溶解・除去する工程であることを特徴とする(2)～(13)のいずれかに記載のパターン形成方法。

50

## 【 0 0 3 1 】

( 1 5 ) さらに、( エ ) ネガ型現像液を用いて現像する工程の後に、( カ ) 有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことを特徴とする ( 1 ) ~ ( 1 4 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【 0 0 3 2 】

( 1 6 ) ( a ) 側鎖が分解することにより、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂、( b ) 光酸発生剤及び ( c ) 溶剤を含有することを特徴とする多重現像用ポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 3 3 】

( 1 7 ) ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用現像液。

10

## 【 0 0 3 4 】

( 1 8 ) 炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有することを特徴とする、ポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用リンス液。

## 【 0 0 3 5 】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

## 【 0 0 3 6 】

( 1 9 ) 閾値 ( a ) > 閾値 ( b ) であることを特徴とする ( 1 4 ) に記載のパターン形成方法。

20

## 【 0 0 3 7 】

( 2 0 ) ( イ - 1 ) 第 1 の露光工程に於ける露光量 (  $E_{o1}$  [mJ/cm<sup>2</sup>] ) と、( イ - 2 ) 第 2 の露光工程に於ける露光量 (  $E_{o2}$  [mJ/cm<sup>2</sup>] ) が、次式を満たすことを特徴とする ( 7 ) 又は ( 8 ) に記載のパターン形成方法。

$$E_{o1} < E_{o2} - 5$$

## 【 0 0 3 8 】

( 2 1 ) 有機溶剤を含むリンス液が、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有することを特徴とする ( 1 5 ) に記載のパターン形成方法。

30

## 【 0 0 3 9 】

( 2 2 ) ポジ型レジスト組成物が、下記成分を含有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 1 5 ) 及び ( 1 9 ) ~ ( 2 1 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

( A ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

( B ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

( C ) 溶剤。

## 【 0 0 4 0 】

( 2 3 ) ポジ型レジスト組成物の ( A ) 成分が、脂環式炭化水素構造を有することを特徴とする ( 2 2 ) に記載のパターン形成方法。

## 【 0 0 4 1 】

40

( 2 4 ) ポジ型レジスト組成物の ( A ) 成分の重量平均分子量が、1,000 ~ 100,000 であることを特徴とする ( 2 2 ) 又は ( 2 3 ) に記載のパターン形成方法。

## 【 0 0 4 2 】

( 2 5 ) ポジ型レジスト組成物の ( A ) 成分が、ラクトン構造を有する ( メタ ) アクリル系樹脂であることを特徴とする ( 2 2 ) ~ ( 2 4 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【 0 0 4 3 】

( 2 6 ) ポジ型レジスト組成物が、さらに、塩基性化合物を含有することを特徴とする、( 2 2 ) ~ ( 2 5 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【 0 0 4 4 】

50

( 2 7 ) ポジ型レジスト組成物が、さらに、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする ( 2 2 ) ~ ( 2 6 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 4 5 】

( 2 8 ) ポジ型レジスト組成物が、さらに、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂を含有することを特徴とする ( 2 2 ) ~ ( 2 7 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 4 6 】

( 2 9 ) 有機溶剤を含むリンス液が、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有することを特徴とする ( 1 5 ) 又は ( 2 1 ) に記載のパターン形成方法。

10

【 0 0 4 7 】

( 3 0 ) 有機溶剤を含むリンス液が、アルコール系溶剤及びエステル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有することを特徴とする ( 1 5 )、( 2 1 ) 又は ( 2 9 ) に記載のパターン形成方法。

【 0 0 4 8 】

( 3 1 ) 有機溶剤を含むリンス液が、炭素数 1 ~ 8 の 1 価アルコールを含有することを特徴とする ( 1 5 )、( 2 1 )、( 2 9 ) 及び ( 3 0 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 4 9 】

20

( 3 2 ) ( ア ) 基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

( イ - 1 ) 第 1 の露光工程、

( オ - 1 ) 第 1 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程、

( ウ ) ポジ型現像液を用いて現像する工程、

( イ - 2 ) 第 2 の露光工程、

( オ - 2 ) 第 2 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程、

( エ ) ネガ型現像液を用いて現像する工程及び

( カ ) 有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程、

30

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 5 0 】

( 3 3 ) ( ア ) 基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

( イ - 1 ) 第 1 の露光工程、

( オ - 1 ) 第 1 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程、

( エ ) ネガ型現像液を用いて現像する工程、

( カ ) 有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程、

( イ - 2 ) 第 2 の露光工程、

40

( オ - 2 ) 第 2 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程及び

( ウ ) ポジ型現像液を用いて現像する工程、

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 5 1 】

( 3 4 ) 2 0 0 n m 以下の波長を用いて露光を行うことを特徴とする ( 1 ) ~ ( 1 5 ) 及び ( 1 9 ) ~ ( 3 3 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 5 2 】

( 3 5 ) 波長 1 9 3 n m にて露光を行うことを特徴とする ( 1 ) ~ ( 1 5 ) 及び ( 1 9 ) ~ ( 3 4 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 5 3 】

50



( 3 6 ) 波長 1 9 3 n m にて液浸露光を行うことを特徴とする ( 1 ) ~ ( 1 5 ) 及び ( 1 9 ) ~ ( 3 5 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 5 4 】

( 3 7 ) ポジ型現像液を用いて現像を行う工程が、アルカリ現像液を用いて行う工程であることを特徴とする ( 2 ) ~ ( 1 5 ) 及び ( 1 9 ) ~ ( 3 6 ) のいずれかに記載のパターン形成方法。

【 0 0 5 5 】

( 3 8 ) 第 1 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程 ( オ - 1 ) に於ける温度が、第 2 の加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) 工程 ( オ - 2 ) に於ける温度より高いことを特徴とする ( 7 ) 又は ( 8 ) に記載のパターン形成方法。

10

【 0 0 5 6 】

( 3 9 ) ( a ) 成分が、脂環式炭化水素構造を有する樹脂であることを特徴とする ( 1 6 ) に記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 5 7 】

( 4 0 ) ( a ) 成分が、脂環式炭化水素構造を有するアクリル系樹脂及び / 又はメタクリル系樹脂であることを特徴とする ( 1 6 ) 又は ( 3 9 ) に記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 5 8 】

( 4 1 ) ( a ) 成分の重量平均分子量が、1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であることを特徴とする ( 1 6 ) 、( 3 9 ) 及び ( 4 0 ) のいずれかに記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

20

【 0 0 5 9 】

( 4 2 ) ( a ) 成分が、ラクトン構造を有する ( メタ ) アクリル系樹脂であることを特徴とする ( 1 6 ) 及び ( 3 9 ) ~ ( 4 1 ) のいずれかに記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 6 0 】

( 4 3 ) さらに、塩基性化合物を含有することを特徴とする ( 1 6 ) 及び ( 3 9 ) ~ ( 4 2 ) のいずれかに記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 6 1 】

30

( 4 4 ) さらに、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする ( 1 6 ) 及び ( 3 9 ) ~ ( 4 3 ) のいずれかに記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

【 0 0 6 2 】

( 4 5 ) さらに、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂を含有することを特徴とする ( 1 6 ) 及び ( 3 9 ) ~ ( 4 4 ) のいずれかに記載の多重現像用ポジ型レジスト組成物。

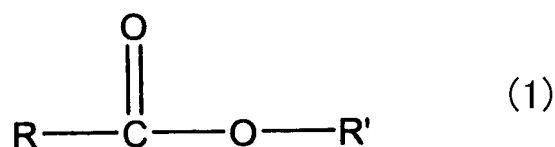
【 0 0 6 3 】

( 4 6 ) 下記一般式 ( 1 ) で表される溶剤を含有することを特徴とする ( 1 7 ) に記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用現像液。

40

【 0 0 6 4 】

【 化 3 】



## 【 0 0 6 5 】

一般式 ( 1 ) に於いて、

R 及び R ' は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R 及び R ' は、互いに結合して環を形成してもよい。

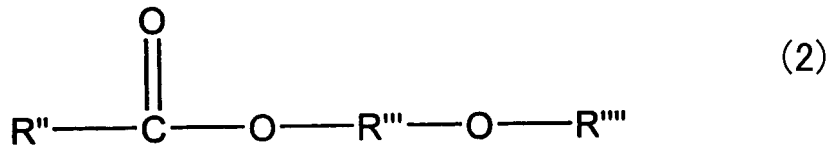
## 【 0 0 6 6 】

( 4 7 ) 下記一般式 ( 2 ) で表される溶剤を含有することを特徴とする ( 1 7 ) 又は ( 4 6 ) に記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用現像液。

## 【 0 0 6 7 】

【化 4】

10



## 【 0 0 6 8 】

一般式 ( 2 ) に於いて、

20

R ' ' 及び R ' ' ' ' は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R ' ' 及び R ' ' ' ' は、互いに結合して環を形成してもよい。

R ' ' ' は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

## 【 0 0 6 9 】

( 4 8 ) 酢酸ブチルを含有することを特徴とする、( 1 7 ) 及び ( 4 6 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用現像液。

## 【 0 0 7 0 】

( 4 9 ) 2 種類以上の溶剤を含有することを特徴とする ( 1 7 ) 及び ( 4 6 ) ~ ( 4 8 ) のいずれかに記載のネガ現像用現像液。

30

## 【 0 0 7 1 】

( 5 0 ) 炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有することを特徴とする、( 1 8 ) に記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用リンス液。

## 【 0 0 7 2 】

( 5 1 ) アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有することを特徴とする、( 1 7 ) 又は ( 5 0 ) に記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用リンス液。

## 【 0 0 7 3 】

( 5 2 ) 炭素数 6 ~ 8 の 1 価アルコールを含有することを特徴とする ( 1 7 )、( 5 0 ) 及び ( 5 1 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物に用いるネガ現像用リンス液

40

## 【 0 0 7 4 】

( 5 3 ) 2 種類以上の溶剤を含有することを特徴とする ( 1 7 ) 及び ( 5 0 ) ~ ( 5 2 ) のいずれかに記載のネガ現像用リンス液。

## 【 0 0 7 5 】

( 5 4 ) ネガ現像を行う工程に用いられる現像液成分の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする ( 1 7 ) 及び ( 5 0 ) ~ ( 5 3 ) のいずれかに記載のネガ現像用リンス液。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 7 6 】

50

本発明により、高精度な微細パターンを安定的に形成する方法、該方法に用いられる多重現像用ポジ型レジスト組成物、該方法に用いられるネガ現像用現像液及び該方法に用いられるネガ現像用リンス液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】従来の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

【図2】本発明の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

【図3】ポジ型現像液又はネガ型現像液を用いた場合の露光量と残膜曲線の関連を示したグラフである。

10

【図4】本発明の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

【図5】本発明の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

【図6】本発明の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

【図7】光学像の空間強度分布を示す図面である。

【図8】ポジ型現像、閾値(a)、光強度の関連を示す模式図である。

【図9】光学像の空間強度分布を示す模式図である。

20

【図10】ネガ型現像、閾値(b)、光強度の関連を示す模式図である。

【図11】2回の露光によりパターンを形成する状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0078】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

【0079】

30

本発明では、解像力を高める技術として、所定の閾値(b)以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ネガ型現像液)と、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)に対する溶解度が減少する膜を形成するポジ型レジスト組成物とを組合わせた、新しいパターン形成方法を提示する。

本発明では、解像力を高める技術として、より好ましくは、所定の閾値(a)以上の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ポジ型現像液)と、所定の閾値(b)以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ネガ型現像液)と、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液(好ましくはアルカリ現像液)に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)に対する溶解度が減少する膜を形成するポジ型レジスト組成物とを組合わせた、新しいパターン形成方法を提示する。

40

即ち、図2に示すように、露光マスク上のパターン要素を、光照射によって、ウエハー上に投影したときに、光照射強度の強い領域(所定の閾値(a)以上の露光部)を、ポジ型現像液を用いて溶解・除去し、光照射強度の弱い領域(所定の閾値(b)以下の露光部)を、ネガ型現像液を用いて溶解・除去することにより、光学空間像(光強度分布)の周波数の2倍の解像度のパターンを得ることができる。また、本発明の方法では、露光マスクのデザインを分割する必要がない。

【0080】

本発明を実施するのに、必要なパターン形成プロセスは、以下の工程を含む。

(ア)基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

50

(イ)露光工程、及び

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程。

【0081】

本発明のパターン形成方法は、さらに、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程を含むことが好ましい。

【0082】

本発明のパターン形成方法は、さらに、(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程の後に、(カ)有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

【0083】

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程の後に、(オ)加熱(ベーク、PEB(post exposure bake)ともいう)工程を有することが好ましい。

10

【0084】

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

【0085】

本発明のパターン形成方法は、(オ)加熱(ベーク、PEB(post exposure bake)ともいう)工程を、複数回有することができる。

【0086】

本発明を実施するには、(a)活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物及び(b)ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)が必要である。

20

本発明を実施するには、更に、(c)ポジ型現像液(好ましくはアルカリ現像液)を使用することが好ましい。

本発明を実施するには、更に、(d)有機溶剤を含むリンス液を使用することが好ましい。

【0087】

パターンを形成する方式としては、ポジ型とネガ型があり、何れも、光照射を契機とした化学反応によって、レジスト膜の現像液に対する溶解性が変化することを利用しているが、光照射部が現像液に溶解する場合をポジ型方式、非照射部が現像液に溶解する場合をネガ型方式と呼ばれる。ポジ型レジストは、現像液に対する溶解性を高めるために、極性変換等の化学反応を利用しており、ネガ型レジストでは、架橋反応や重合反応等の分子間の結合生成を利用している。

30

【0088】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB:Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

【0089】

本発明では、ひとつのポジ型レジスト組成物(a)が、同時に、ポジ型現像液に対してはポジ型として作用し、また、ネガ型現像液に対してはネガ型として作用する。

40

本発明では、ポジ型現像液として、アルカリ現像液(水系)を、ネガ型現像液として、有機溶剤を含む有機系現像液を用いることができる。

また、ポジ型レジスト組成物(a)は、「露光照射を契機とした化学反応の結果、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する膜を形成する樹脂組成物」である。

従来用いられてきたネガ型画像形成系(ネガ型レジスト+ネガ型現像液)では、専ら、分子間の結合により、分子量が増大し、現像液に対する溶解性が低減する機構を利用した材料系が提案されてきた。しかし、分子量の変化を利用した画像形成機構では、一つのレジスト材料系が、ある現像液に対してはポジ型に、また、別の現像液に対してはネガ型に

50

作用する様な系を構築するのが難しかった。

本発明に於いて、ポジ型レジスト組成物（a）は、ポリマー側鎖の極性変換反応により、ネガ型現像液に対する溶解性が低減するだけではなく、特に、特定の化学反応（ポリマー側鎖の極性変換反応）により、アルカリ現像液に対する溶解度の増大と、有機系現像液に対する溶解度の減少を同時にもたらすものである。

【0090】

本発明に於いては、ポジ型レジスト組成物とネガ型現像液の組み合わせ、又はポジ型レジスト組成物とネガ型現像液及びポジ型現像液の組み合わせにより、レジスト残渣が発生することなく、微細パターンを形成できる。

【0091】

本発明の好ましい別の態様は、先ずネガ型現像液（好ましくは、有機系現像液）を用いた第一の現像を行い、その後にポジ型現像液（好ましくは、アルカリ現像液）を用いた第二の現像を行うことである。これにより、さらに、レジストパターンの欠けを抑制できる。レジストパターンの欠けを抑制することで、基板上に転写される回路パターンの不良を抑制できる。

【0092】

Macromolecules, vol38, 1882-1898 (2005)、J. Photopolymer Science and Technology, vol12, 545-551 (1999)等が開示されている様に、良好な解像性能のパターンを得るためには、現像工程に於いて、レジスト膜への現像液の浸透をよりスムーズにすることが重要である。現像工程に於いて、まずネガ型現像液を用いた第一の現像を行い、次いでポジ型現像液を用いた第二の現像を行うことで、レジストパターンの欠けを抑制できる理由については明らかではないが、本発明のポジ型レジスト組成物、ポジ型現像液及びネガ型現像液の組み合わせが重要であると考えられる。すなわち、ネガ型現像液及びポジ型現像液を併用した2回の現像を行い、かつその2回の現像順序を前記順序とすることで、第二の現像工程に於いて、現像液（ポジ型現像液）がレジスト膜へよりスムーズに浸透し、その結果、現像の均一性が向上し、レジストパターンの欠けを生じることなくパターン形成できたと考えられる。

【0093】

本発明において、重要なのは、露光量の「閾値」（光照射領域の中で、膜が現像液に可溶化、あるいは不溶化する露光量）を制御することである。即ち、パターン形成を行うに際し、所望の線幅が得られるように、ポジ型現像液に対し可溶化する最小の露光量、および、ネガ型現像液に対し不溶化する最小の露光量、が「閾値」である。

「閾値」は、以下の様にして求めることが出来る。

即ち、パターン形成を行うに際し、所望の線幅が得られるように、ポジ型現像液に対し可溶化する最小の露光量、および、ネガ型現像液に対し不溶化する最小の露光量、が閾値である。

より厳密には、閾値は、以下の様に定義される。

レジスト膜の露光量に対する残膜率を測定した時に、図3にあるように、ポジ型現像液に対し、残膜率が0%となる露光量を、閾値（a）と、ネガ型現像液に対し、残膜率が100%となる露光量を、閾値（b）とする。

例えば、図4に示すように、ポジ型現像液に対し可溶化する最小の露光量の閾値（a）を、ネガ型現像液に対し不溶化する最小の露光量の閾値（b）より、高くすることにより、1回の露光で、パターン形成が可能となる。

【0094】

閾値を制御する方法としては、ポジ型レジスト組成物（a）および現像液の材料関連パラメータ、や、プロセスと関連するパラメータを制御する方法がある。

材料関連パラメータとしては、ポジ型レジスト組成物（a）の現像液、及び、有機溶剤に対する溶解性と関連する様々な物性値、即ち、SP値（溶解度パラメータ）、Log P値、等の制御が有効である。具体的には、ポジ型レジスト組成物（a）に含まれる、ポリマーの重量平均分子量、分子量分散度、モノマー組成比、モノマーの極性、モノマーシー

10

20

30

40

50

ケンス、ポリマーブレンド、低分子添加剤の添加、また、現像液については、現像液濃度、低分子添加剤の添加、界面活性剤の添加、等がある。

また、プロセス関連パラメータとしては、製膜温度、製膜時間、露光後加熱時の温度、時間、現像時の温度、現像時間、現像装置のノズル方式（液盛り方法）、現像後のリンス方法等が挙げられる。

#### 【 0 0 9 5 】

ポジ型現像液、ネガ型現像液の２種類の現像液を用いたパターン形成プロセスは、上記のように１回の露光でおこなってもよいし、以下のプロセスにより、２回以上の露光を行うプロセスで行ってもよい。即ち、１回目の露光を行った後、ポジ型現像液もしくはネガ型現像液を用いて現像を行い、次に、２回目の露光を行った後、最初の現像とは異なる現像液にて、ネガ型もしくはポジ型の現像を行う。

10

#### 【 0 0 9 6 】

（ア）基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

（イ - １）第１の露光工程、

（オ - １）第１の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）工程、

（ウ）ポジ型現像液を用いて現像する工程、

（イ - ２）第２の露光工程、

（オ - ２）第２の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）工程、及び

20

（エ）ネガ型現像液を用いて現像する工程

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

#### 【 0 0 9 7 】

図６に示す、

（ア）基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用ポジ型レジスト組成物を塗布する工程、

（イ - １）第１の露光工程、

（オ - １）第１の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）工程、

（エ）ネガ型現像液を用いて現像する工程、

30

（イ - ２）第２の露光工程、

（オ - ２）第２の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）工程、及び

（ウ）ポジ型現像液を用いて現像する工程、

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

#### 【 0 0 9 8 】

上記多重現像用ポジ型レジスト組成物としては、後述するポジ型レジスト組成物を使用することができる。

#### 【 0 0 9 9 】

露光を２回以上行うメリットとしては、１回目の露光後の現像における閾値の制御と、２回目の露光後の現像における閾値の制御の自由度が増大する、というメリットがある。２回以上露光を行う場合、２回目の露光量を１回目の露光量より大きくすることが望ましい。２回目の現像においては、１回目および２回目の露光量の履歴が加算された量を基に、閾値が決定されるが、２回目の露光量が１回目の露光量より十分大きい場合、１回目の露光量の影響は小さくなり、場合によっては無視できるからである。

40

１回目の露光を行う工程における露光量（ $E_{o1}$  [mJ/cm<sup>2</sup>]）は、２回目の露光を行う工程における露光量（ $E_{o2}$  [mJ/cm<sup>2</sup>]）より、5[mJ/cm<sup>2</sup>]以上小さい方が望ましい。これは、１回目の露光の履歴の影響が、２回目の露光によりパターン形成を行う過程に及ぼす影響を小さくすることができる。

#### 【 0 1 0 0 】

２回露光を行う場合においては、１回目の現像はポジ型に限らず、先にネガ型現像液を

50

用いて現像を行ってもよい。

【 0 1 0 1 】

1 回目の露光量と 2 回目の露光量を変更するには、前述の材料・プロセスの様々なパラメータを調整する方法が有効であるが、特に、1 回目の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）をする工程の温度と、2 回目の加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）をする工程の温度を制御することが有効である。即ち、1 回目の露光量を 2 回目の露光量より小さくするには、1 回目の加熱をする工程の温度を 2 回目の加熱をする工程の温度より高くすることが有効である。

【 0 1 0 2 】

ポジ型現像に於ける、閾値（ $a$ ）は、実際のリソグラフィ工程においては、以下の様に  
10 対応する。

基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物による膜を形成した後、所望の照明条件で、所望のパターンサイズのフォトリソマスクを介して露光を行う。この時、露光の焦点（フォーカス）を  $0.05[\mu\text{m}]$ 、露光量を  $0.5[\text{mJ}/\text{cm}^2]$  刻みで振りながら、露光を行う。露光後、所望の温度で、所望時間加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）を行い、所望の濃度のアルカリ現像液で、所望時間現像を行う。現像後、パターンの線幅を、C D - S E M を用いて計測し、所望の線幅を形成する露光量  $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、フォーカス位置を決定する。次に、特定露光量  $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、特定フォーカス位置で、先のフォトリソマスクを照射した時の光学像の強度分布を計算する。計算は、シミュレーションソフト  
20 トウェア（K L A 社製 Prolith ver.9.2.0.15）を用いて行うことができる。計算方法の詳細は、Inside PROLITH(Chris.A.Mack 著、FINLE Technologies, Inc., Chapter 2 Aerial Image Formation)に記載されている。

計算結果の一例として、図 7 に示す様な光学像の空間強度分布が得られる。

【 0 1 0 3 】

ここで、図 8 に示すように、光学像の空間強度分布の極小値から、得られたパターン線幅の  $1/2$  の分だけ空間位置をずらした位置における光強度が、閾値（ $a$ ）に対応する。

【 0 1 0 4 】

ネガ型現像に於ける、閾値（ $b$ ）は、実際のリソグラフィ工程においては、以下の様に  
30 対応する。

基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物による膜を形成した後、所望の照明条件で、所望のパターンサイズのフォトリソマスクを介して露光を行う。この時、露光の焦点（フォーカス）を  $0.05[\mu\text{m}]$ 、露光量を  $0.5[\text{mJ}/\text{cm}^2]$  刻みで振りながら、露光を行う。露光後、所望の温度で、所望時間加熱（ベーク、P E B（post exposure bake）ともいう）を行い、所望の濃度の有機系現像液で、所望時間現像を行う。現像後、パターンの線幅を、C D - S E M を用いて計測し、所望の線幅を形成する露光量  $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、フォーカス位置を決定する。次に、特定露光量  $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、特定フォーカス位置で、先のフォトリソマスクを照射した時の光学像の強度分布を計算する。計算はシミュレーションソフト  
40 ウェア（K L A 社製 Prolith）を用いて行う。

例えば、図 9 に示す様な光学像の空間強度分布が得られる。

【 0 1 0 5 】

ここで、図 10 に示すように、光学像の空間強度分布の極大値から、得られたパターン線幅の  $1/2$  の分だけ空間位置をずらした位置における光強度をしきい値（ $b$ ）とする。

【 0 1 0 6 】

閾値( $a$ )は、 $0.1 \sim 100[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。閾値( $b$ )は、 $0.1 \sim 100[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。閾値( $a$ )と( $b$ )との差は、 $0.1 \sim 80[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。  
50

## 【 0 1 0 7 】

本発明に於いて、基板上に形成する膜は、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、ポジ型レジスト組成物による膜である。

以下、本発明で使用し得るポジ型レジスト組成物について説明する。

## 【 0 1 0 8 】

( A ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（「酸分解性樹脂」、「酸分解性樹脂（ A ）」又は「樹脂（ A ）」とも呼ぶ）であり、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂であることがより好ましい。その理由は、活性光線又は放射線の照射の前後において、樹脂の極性が大きく変化し、ポジ型現像液（好ましくは、アルカリ現像液）及びネガ型現像液（好ましくは、有機溶剤）を用いて現像した場合の溶解コントラストが向上するためである。さらには、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂は一般に疎水性が高く、ネガ型現像液（好ましくは、有機溶剤）によりレジスト膜の光照射強度の弱い領域を現像する場合の現像速度が速く、ネガ型現像液使用時の現像性が向上する。

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基を有する基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホン酸基が挙げられる。

酸で分解し得る基（酸分解性基）として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

## 【 0 1 0 9 】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂を含有する本発明のポジ型レジスト組成物は、A r Fエキシマレーザー光を照射する場合に好適に使用することができる。

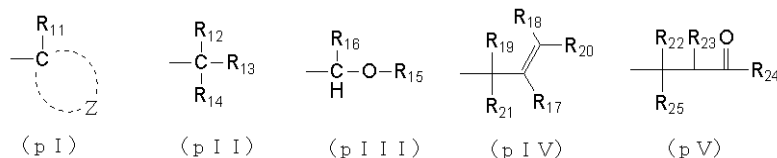
## 【 0 1 1 0 】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式（ p I ）～一般式（ p V ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（ I I - A B ）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。



【 0 1 1 1 】

【 化 5 】



【 0 1 1 2 】

一般式 ( p I ) ~ ( p V ) 中、

$R_{11}$  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、イソブチル基又は *sec*-ブチル基を表し、*Z* は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

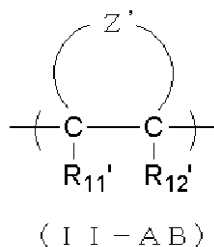
$R_{12} \sim R_{16}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  のいずれかはシクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$  のうち少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$  のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 $R_{23}$  と  $R_{24}$  は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 1 1 3 】

【 化 6 】



【 0 1 1 4 】

一般式 ( I I - A B ) 中、

$R_{11}'$  及び  $R_{12}'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

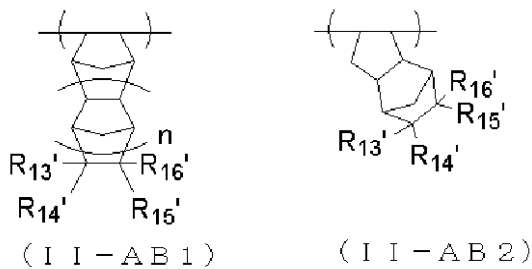
$Z'$  は、結合した 2 つの炭素原子 ( C - C ) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【 0 1 1 5 】

また、上記一般式 ( I I - A B ) は、下記一般式 ( I I - A B 1 ) 又は一般式 ( I I - A B 2 ) であることが更に好ましい。

【 0 1 1 6 】

## 【化 7】



10

## 【0117】

式 (II-AB1) 及び (II-AB2) 中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-R_{17}'$ 、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

ここで、 $R_5$  は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

$\text{X}$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$  又は  $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$  を表す。

$\text{A}'$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{17}'$  は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$  又はラクトン構造を有する基を表す。

20

$R_6$  は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$n$  は、0 又は 1 を表す。

## 【0118】

一般式 (pI) ~ (pV) において、 $R_{12} \sim R_{25}$  におけるアルキル基としては、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

## 【0119】

$R_{11} \sim R_{25}$  におけるシクロアルキル基或いは  $\text{Z}$  と炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

30

## 【0120】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。

## 【0121】

これらのアルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基 (炭素数 1 ~ 4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基 (炭素数 1 ~ 4)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (炭素数 2 ~ 6) が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

40

## 【0122】

上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pV) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

## 【0123】

50

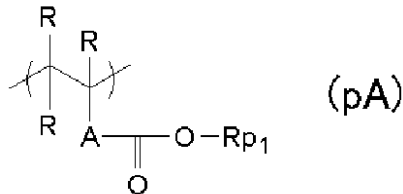
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式 ( p I ) ~ ( p V ) で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式 ( p I ) ~ ( p V ) で表される構造で置換された構造である。

【 0 1 2 4 】

一般式 ( p I ) ~ ( p V ) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 ( p A ) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 2 5 】

【 化 8 】



10

【 0 1 2 6 】

ここで、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

20

R p<sub>1</sub> は、上記式 ( p I ) ~ ( p V ) のいずれかの基を表す。

【 0 1 2 7 】

一般式 ( p A ) で表される繰り返し単位は、特に好ましくは、2 - アルキル - 2 - アダマンチル ( メタ ) アクリレート、ジアルキル ( 1 - アダマンチル ) メチル ( メタ ) アクリレートによる繰り返し単位である。

【 0 1 2 8 】

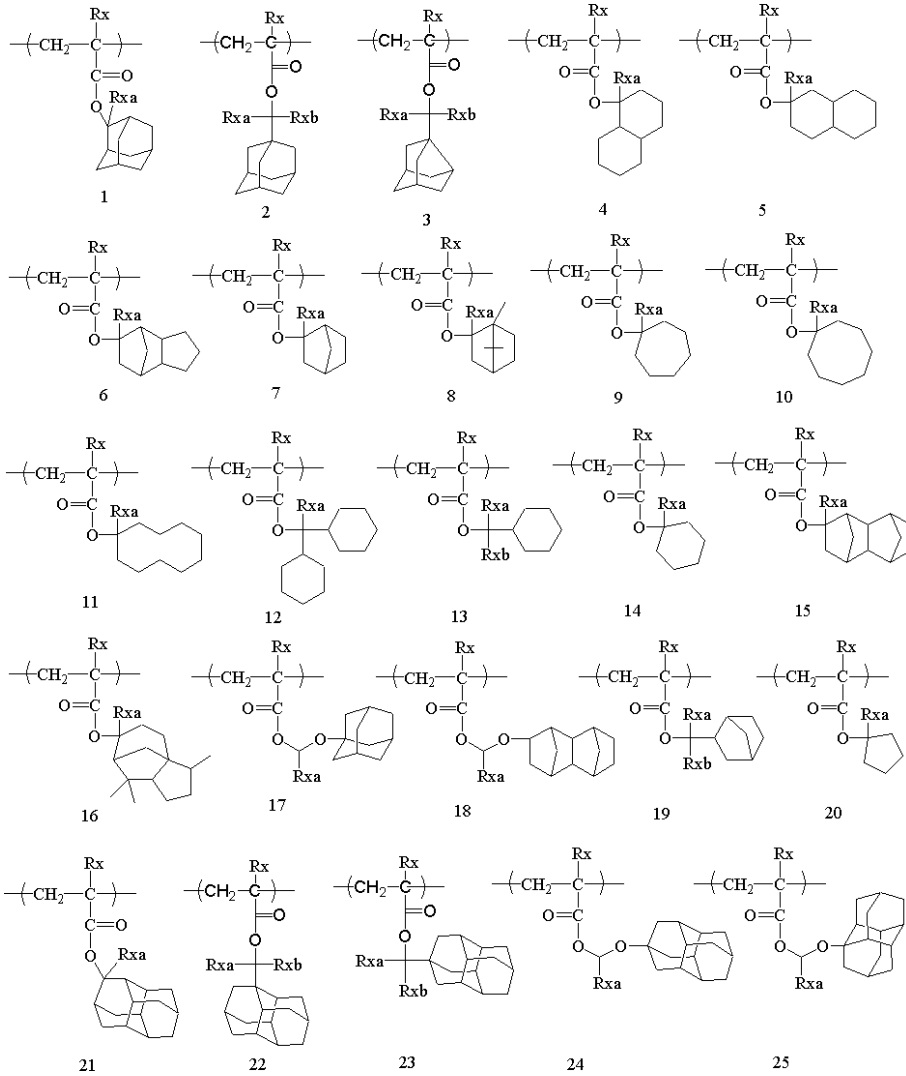
以下、一般式 ( p A ) で示される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

30

【 0 1 2 9 】

## 【化 9】

(式中R<sub>x</sub>はH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、R<sub>x</sub>a、R<sub>x</sub>bはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基)



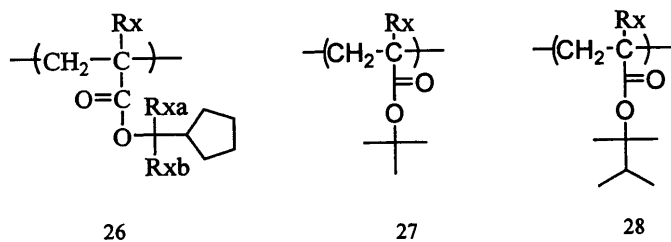
10

20

30

## 【 0 1 3 0 】

## 【化 1 0】



40

## 【 0 1 3 1 】

前記一般式 ( I I - A B )、R<sub>11</sub>'、R<sub>12</sub>'におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

## 【 0 1 3 2 】

上記R<sub>11</sub>'、R<sub>12</sub>'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が挙げられる。

## 【 0 1 3 3 】

上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の

50

繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

【0134】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V) に於ける  $R_{12} \sim R_{25}$  の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0135】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II - AB 1) あるいは (II - AB 2) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  を挙げることができる。

【0136】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II - AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。酸の作用により分解する基は、一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位に含まれることが好ましい。

10

【0137】

上記一般式 (II - AB 1) あるいは一般式 (II - AB 2) における  $R_{13}' \sim R_{16}'$  の各種置換基は、上記一般式 (II - AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団  $Z'$  の置換基ともなり得る。

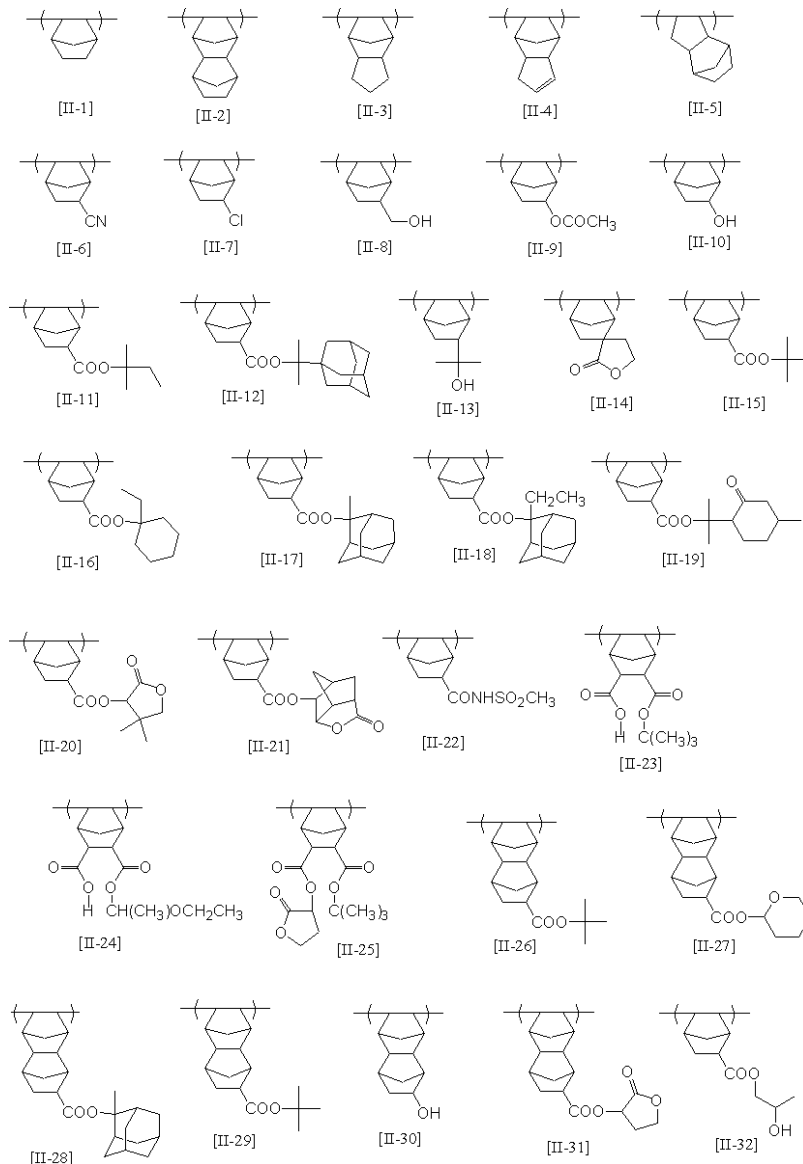
【0138】

上記一般式 (II - AB 1) あるいは一般式 (II - AB 2) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。

20

【0139】

## 【化 1 1】



10

20

30

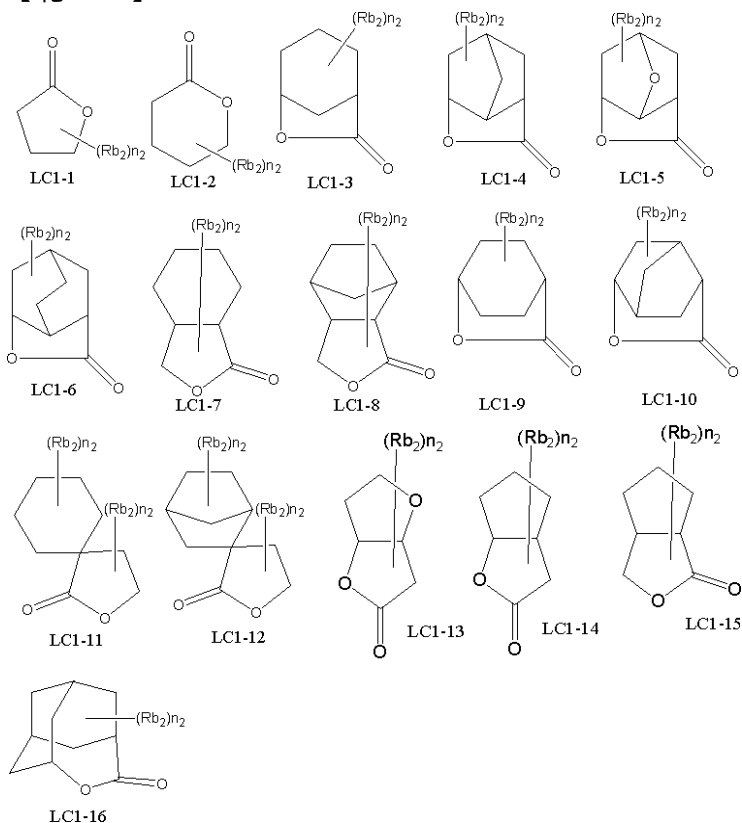
## 【 0 1 4 0 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を含有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)で表

40

## 【 0 1 4 1 】

## 【化 1 2】



10

20

## 【 0 1 4 2】

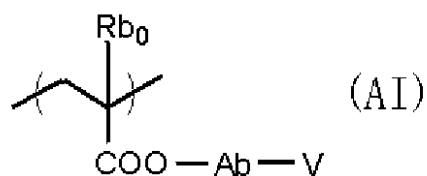
ラクトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 $n_2$  は、0 ~ 4 の整数を表す。 $n_2$  が 2 以上の時、複数存在する  $Rb_2$  は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する  $Rb_2$  同士が結合して環を形成してもよい。

## 【 0 1 4 3】

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-AB1) 又は (II-AB2) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも 1 つが一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を有するもの (例えば  $-COOR_5$  の  $R_5$  が一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【 0 1 4 4】

## 【化 1 3】



40

## 【 0 1 4 5】

一般式 (AI) 中、

$Rb_0$  は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

$Rb_0$  のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

$Rb_0$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げる

50

ことができる。

R b<sub>0</sub>は、水素原子又はメチル基が好ましい。

A bは、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合、-A b<sub>1</sub>-C O<sub>2</sub>-で表される連結基である。

A b<sub>1</sub>は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Vは、一般式(L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 16)のうちのいずれかで示される基を表す。

10

#### 【0146】

ラクトン構造を有する繰り返し単位は通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(e e)が90以上のものが好ましく、より好ましくは95以上である。

#### 【0147】

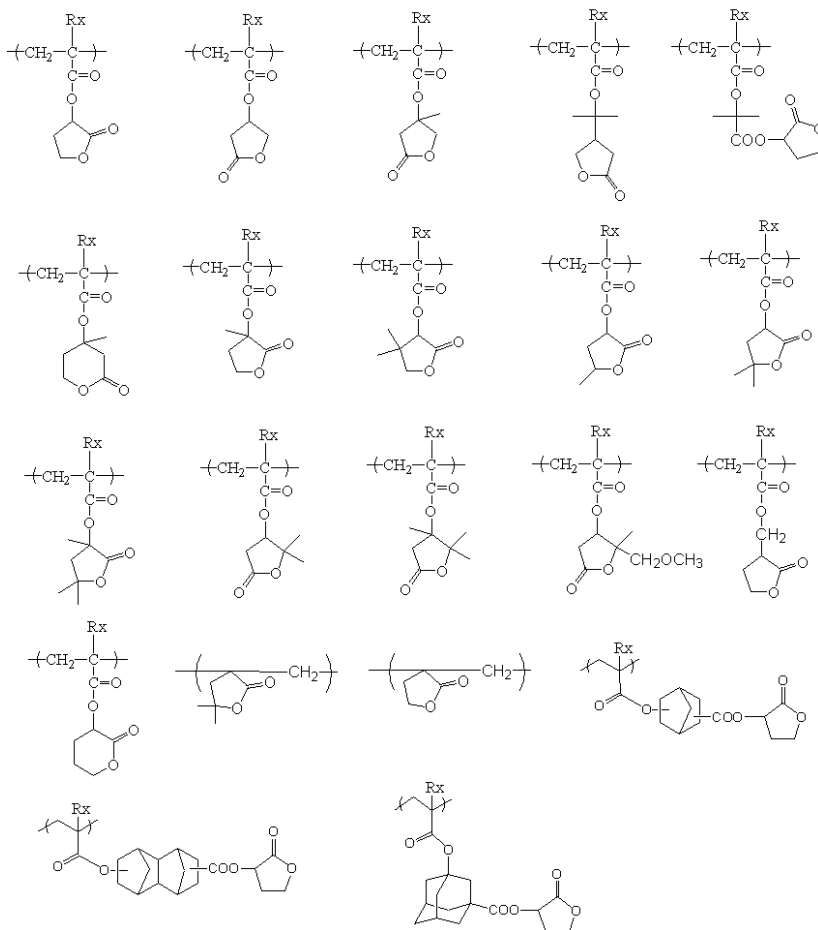
ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0148】

#### 【化14】

20

(式中R xはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)



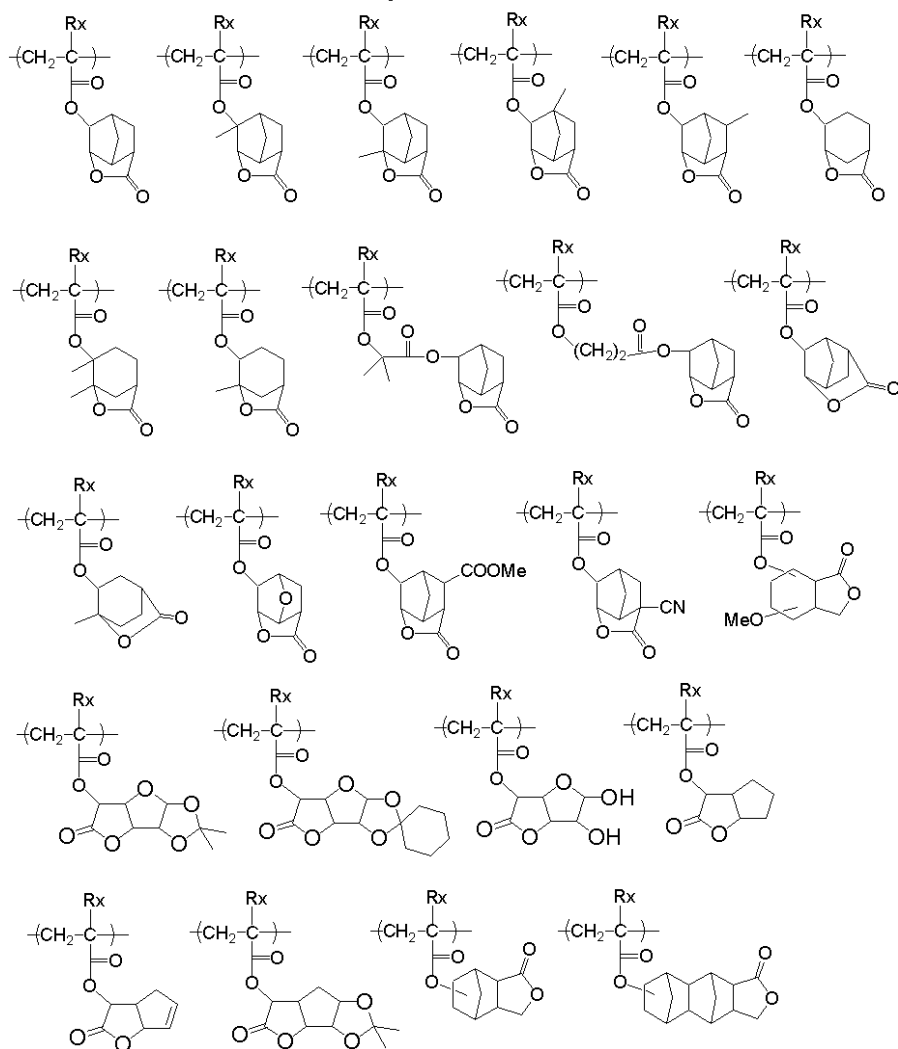
30

40

#### 【0149】



## 【化 1 5】

(式中 R x は H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、または CF<sub>3</sub>)

10

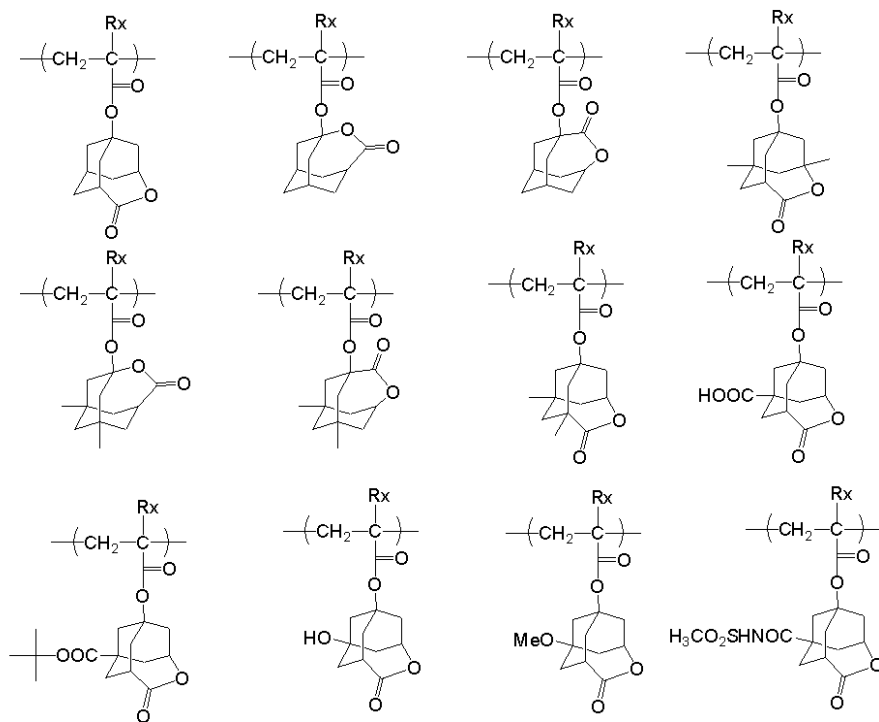
20

## 【 0 1 5 0 】

30

## 【化 16】

(式中RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)



10

20

## 【0151】

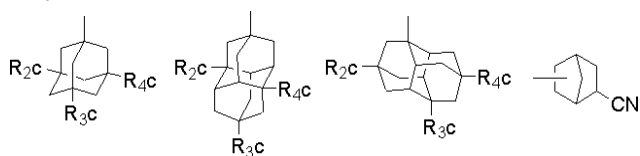
本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VII d)で表される部分構造が好ましい。

30

## 【0152】

## 【化 17】



(VIIa) (VIIb) (VIIc) (VII d)

## 【0153】

一般式(VIIa)~(VII c)中、

R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>は、各々独立に、水素原子又は水酸基、シアノ基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基、シアノ基を表す。好ましくはR<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>のうち1つまたは2つが水酸基で残りが水素原子である。

40

一般式(VIIa)において、更に好ましくはR<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>のうち2つが水酸基で残りが水素原子である。

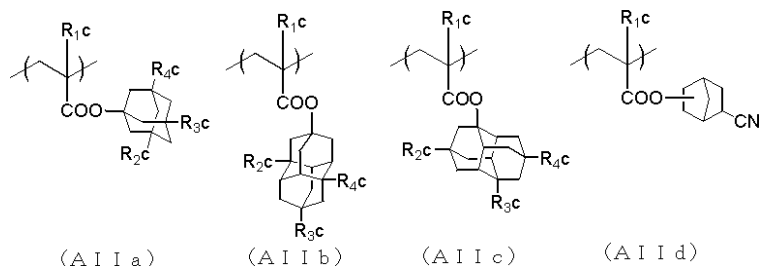
## 【0154】

一般式(VIIa)~(VII d)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中のR<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub>のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば、-COOR<sub>5</sub>におけるR<sub>5</sub>が一般式(VIIa)~(VII d)で表される基を表す)、又は下記一般式(AIIa)~(AII d)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

50

【 0 1 5 5 】

【 化 1 8 】



【 0 1 5 6 】

10

一般式 (AIIa) ~ (AIIId) 中、

$R_{1c}$  は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基、ヒドロキメチル基を表す。

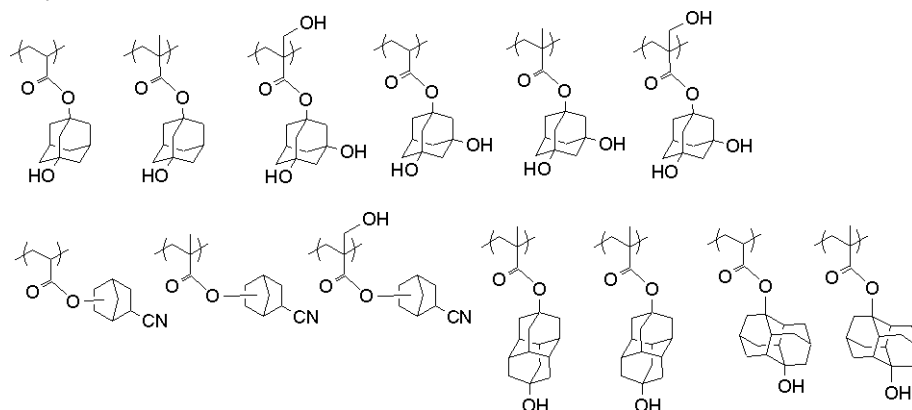
$R_{2c} \sim R_{4c}$  は、一般式 (VIIa) ~ (VIIc) における  $R_{2c} \sim R_{4c}$  と同義である。

【 0 1 5 7 】

一般式 (AIIa) ~ (AIIId) で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 5 8 】

【 化 1 9 】



20

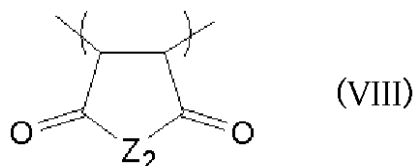
【 0 1 5 9 】

30

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VIIII) で表される繰り返し単位を有してもよい。

【 0 1 6 0 】

【 化 2 0 】



40

【 0 1 6 1 】

上記一般式 (VIIII) に於いて、

$Z_2$  は、 $-O-$  又は  $-N(R_{41})-$  を表す。 $R_{41}$  は、水素原子、水酸基、アルキル基又は  $-OSO_2-R_{42}$  を表す。 $R_{42}$  は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 $R_{41}$  及び  $R_{42}$  のアルキル基は、ハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子) 等で置換されていてもよい。

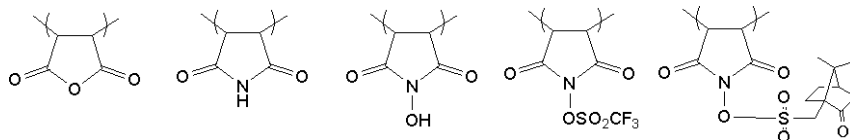
【 0 1 6 2 】

上記一般式 (VIIII) で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 6 3 】

50

## 【化 2 1】



## 【 0 1 6 4 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。これを含むことによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位である。

10

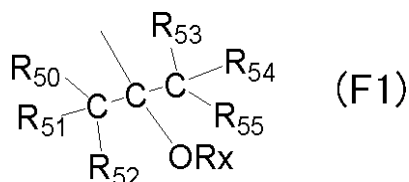
## 【 0 1 6 5 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に一般式 (F 1) で表される基を 1 ~ 3 個有する繰返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

## 【 0 1 6 6 】

20

## 【化 2 2】



## 【 0 1 6 7 】

一般式 (F 1) 中、

$R_{50} \sim R_{55}$  は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$  の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

30

$R_x$  は、水素原子または有機基 (好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基) を表す。

## 【 0 1 6 8 】

$R_{50} \sim R_{55}$  のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

$R_{50} \sim R_{55}$  は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

## 【 0 1 6 9 】

$R_x$  が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1 - アルコキシエチル基が好ましい。

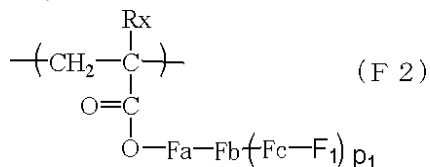
40

## 【 0 1 7 0 】

一般式 (F 1) で表される基を有する繰返し単位として好ましくは下記一般式 (F 2) で表される繰返し単位である。

## 【 0 1 7 1 】

## 【化 2 3】



## 【 0 1 7 2 】

一般式 ( F 2 ) 中、

R x は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。R x のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

10

F a は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基 ( 好ましくは単結合 ) を表す。

F b は、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

F c は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基 ( 好ましくは単結合、メチレン基 ) を表す。

F<sub>1</sub> は、一般式 ( F 1 ) で表される基を表す。

p<sub>1</sub> は、1 ~ 3 を表す。

F b における環状炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

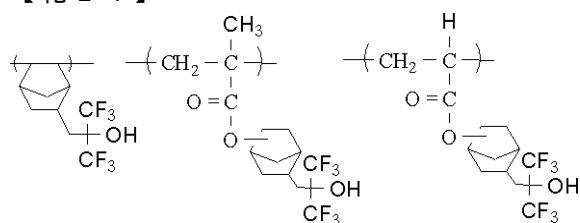
## 【 0 1 7 3 】

20

一般式 ( F 1 ) で表される基を有する繰り返し単位 of の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

## 【 0 1 7 4 】

## 【化 2 4】



30

## 【 0 1 7 5 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば 1 - アダマンチル ( メタ ) アクリレート、トリシクロデカニル ( メタ ) アクリレート、シクロヘキシル ( メタ ) アクリレートなどが挙げられる。

## 【 0 1 7 6 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

40

## 【 0 1 7 7 】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 1 7 8 】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

( 1 ) 塗布溶剤に対する溶解性、

( 2 ) 製膜性 ( ガラス転移温度 ) 、

( 3 ) ポジ型現像液及びネガ型現像液に対する溶解性、

( 4 ) 膜べり ( 親疎水性、アルカリ可溶性基選択 ) 、

50

- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、
- 等の微調整が可能となる。

【0179】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0180】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

10

【0181】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0182】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)。

20

好ましくは(pI)~(pV)の構造を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有するもの。

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)。

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)。

【0183】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

30

【0184】

酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0185】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20~70モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0186】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

40

【0187】

酸分解性樹脂中、ラクトン環を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~70モル%が好ましく、より好ましくは20~60モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

酸分解性樹脂中、極性基を有する有機基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中1~40モル%が好ましく、より好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

50

## 【0188】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

## 【0189】

本発明のポジ型レジスト組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

10

## 【0190】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが (メタ) アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位 / アクリレート系繰り返し単位の混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の 50 mol% 以下であることが好ましい。

## 【0191】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、少なくとも、ラクトン環を有する (メタ) アクリレート系繰り返し単位、水酸基及びシアノ基の少なくともいずれかで置換された有機基を有する (メタ) アクリレート系繰り返し単位、並びに、酸分解性基を有する (メタ) アクリレート系繰り返し単位の 3 種類の繰り返し単位を有する共重合体であることが好ましい。

20

## 【0192】

好ましくは一般式 (p I) ~ (p V) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位 20 ~ 50 モル%、ラクトン構造を有する繰り返し単位 20 ~ 50 モル%、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位 5 ~ 30 % 含有する 3 元共重合ポリマー、または更にその他の繰り返し単位を 0 ~ 20 % 含む 4 元共重合ポリマーである。

## 【0193】

特に好ましい樹脂としては、下記一般式 (A R A - 1) ~ (A R A - 7) で表される酸分解性基を有する繰り返し単位 20 ~ 50 モル%、下記一般式 (A R L - 1) ~ (A R L - 6) で表されるラクトン基を有する繰り返し単位 20 ~ 50 モル%、下記一般式 (A R H - 1) ~ (A R H - 3) で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位 5 ~ 30 モル% 含有する 3 元共重合ポリマー、または更にカルボキシル基、あるいは一般式 (F 1) で表される構造を有する繰り返し単位、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を 5 ~ 20 モル% 含む 4 元共重合ポリマーである。

30

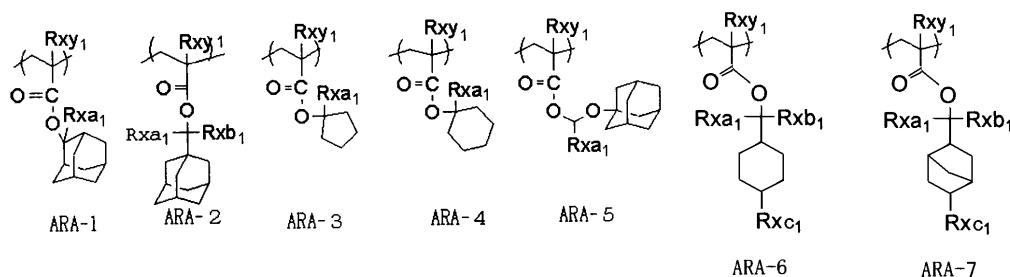
## 【0194】

(式中、R<sub>xy1</sub> は、水素原子またはメチル基を表し、R<sub>xa1</sub> 及び R<sub>xb1</sub> は、各々独立に、メチル基またはエチル基を表し、R<sub>xc1</sub> は、水素原子またはメチル基を表す。)

## 【0195】

40

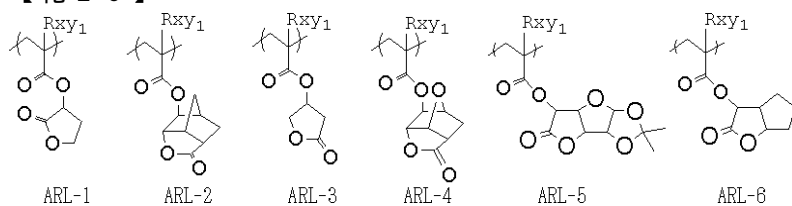
## 【化 2 5】



10

## 【 0 1 9 6】

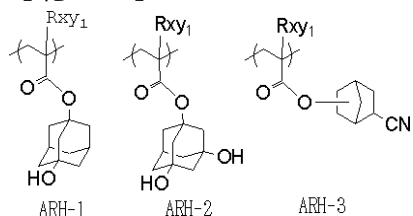
## 【化 2 6】



20

## 【 0 1 9 7】

## 【化 2 7】



## 【 0 1 9 8】

酸分解性樹脂（Ａ）をＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶなど）を照射するポジ型レジスト組成物に使用する場合には、酸分解性樹脂は、ヒドロキシスチレンによる繰返し単位等のヒドロキシスチレン系繰返し単位を有することが好ましい。更に好ましくは、ヒドロキシスチレン系繰返し単位及び酸分解基を有する繰返し単位を有する樹脂（以下、「ヒドロキシスチレン系酸分解性樹脂」ともいう）である。酸分解基を有する繰返し単位としては、酸脱離性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰返し単位、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰返し単位が好ましい。

30

酸脱離性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰返し単位としては、１－アルコキシエトキシスチレン、ｔ－ブチルカルボニルオキシスチレン等による繰返し単位が好ましい。酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰返し単位におけるアルキル基としては、鎖状アルキル基、或いは、単環又は多環の環状アルキル基が挙げられる。酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰返し単位として、好ましくは、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、２－（１－アダマンチル）－２－プロピル（メタ）アクリレート、１－アルキル－１－シクロヘキシル（メタ）アクリレート、１－アルキル－１－シクロペンチル（メタ）アクリレート等による繰返し単位が挙げられる。

40

## 【 0 1 9 9】

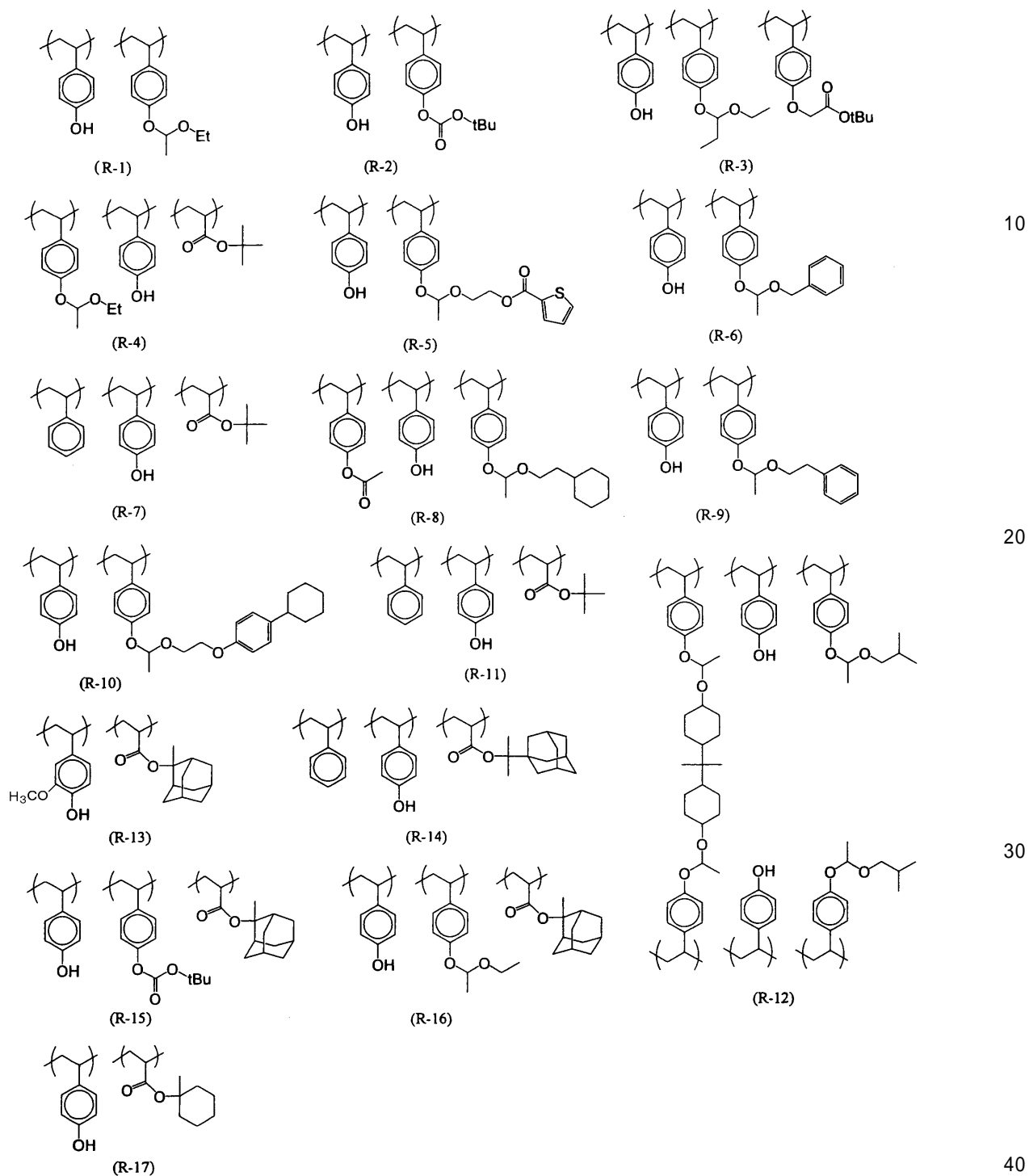
以下、ヒドロキシスチレン系酸分解性樹脂の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

## 【 0 2 0 0】

50



## 【化 28】



## 【0201】

上記具体例において、tBuは、t-ブチル基を表す。

## 【0202】

酸分解性基の含有率は、ヒドロキシスチレン系酸分解性樹脂中の酸分解性基の数(B)と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。

## 【0203】

本発明に用いる酸分解性樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成する

ことができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

10

#### 【0204】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは60～100である。

20

精製は、後述の樹脂(D)と同様の方法を用いることができ、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液液抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

#### 【0205】

本発明に係る酸分解性樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000、最も好ましくは5,000～15,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

30

本発明に係る酸分解性樹脂(A)の重量平均分子量の特に好ましい別の形態は、GPC法によるポリスチレン換算値で3,000～9,500である。重量平均分子量を3,000～9,500にすることにより、特にレジスト残渣(以降、「スカム」ともいう)が抑制され、より良好なパターンを形成することができる。

分散度(分子量分布)は、通常1～5であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1.2～3.0、特に好ましくは1.2～2.0の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

40

#### 【0206】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての酸分解性樹脂(A)の組成物全体中の配合量は、全固形分中50～99.9質量%が好ましく、より好ましくは60～99.0質量%である。

また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

#### 【0207】

本発明の酸分解性樹脂(A)は、樹脂(D)との相溶性の観点から、フッ素原子および

50

珪素原子を含有しないことが好ましい。

【0208】

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(「光酸発生剤」又は「(B)成分」ともいう)を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0209】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0210】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0211】

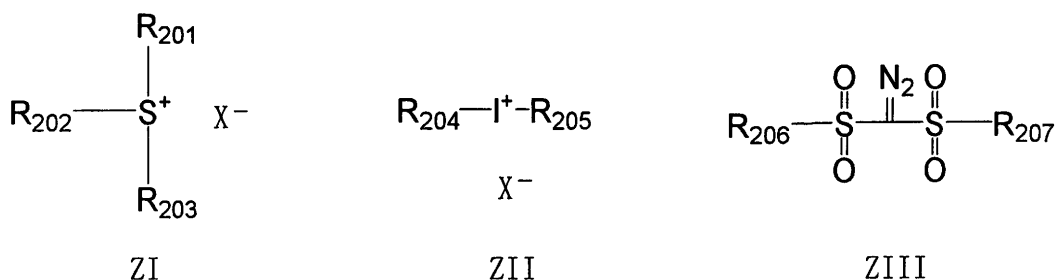
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0212】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0213】

【化29】



【0214】

上記一般式(ZI)において、 $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ は、各々独立に有機基を表す。

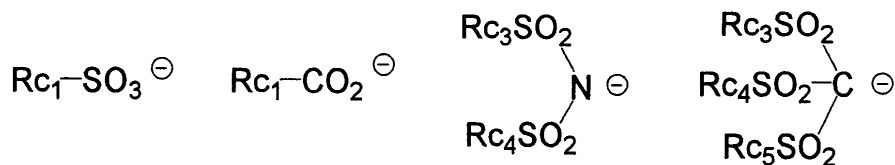
$\text{X}^-$ は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオンである。

【0215】

好ましい有機アニオンとしては下式に示す有機アニオンが挙げられる。

【0216】

## 【化 3 0】



## 【 0 2 1 7】

式中、

$\text{Rc}_1$ は、有機基を表す。

$\text{Rc}_1$ における有機基として炭素数 1 ~ 30 のものが挙げられ、好ましくは置換していてもよいアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}_1)-$ などの連結基で連結された基を挙げることができる。 $\text{Rd}_1$ は水素原子、アルキル基を表す。

10

$\text{Rc}_3$ 、 $\text{Rc}_4$ 、 $\text{Rc}_5$ は、各々独立に、有機基を表す。 $\text{Rc}_3$ 、 $\text{Rc}_4$ 、 $\text{Rc}_5$ の有機基として好ましくは $\text{Rc}_1$ における好ましい有機基と同じものを挙げることができ、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフロロアルキル基である。

$\text{Rc}_3$ と $\text{Rc}_4$ が結合して環を形成していてもよい。 $\text{Rc}_3$ と $\text{Rc}_4$ が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数 2 ~ 4 のパーフロロアルキレン基である。

$\text{Rc}_1$ 、 $\text{Rc}_3 \sim \text{Rc}_5$ の有機基として特に好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。また、 $\text{Rc}_3$ と $\text{Rc}_4$ が結合して環を形成することにより光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

20

## 【 0 2 1 8】

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

30

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ としての有機基の具体例としては、後述する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）における対応する基を挙げることができる。

## 【 0 2 1 9】

尚、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

## 【 0 2 2 0】

更に好ましい（Z I）成分として、以下に説明する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、及び（Z I - 3）を挙げることができる。

40

## 【 0 2 2 1】

化合物（Z I - 1）は、上記一般式（Z I）の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物

50

を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などのアリール基、インドール残基、ピロール残基、などのヘテロアリール基が好ましく、更に好ましくはフェニル基、インドール残基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1～12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の*p*-位に置換していることが好ましい。

#### 【0222】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。化合物（Z I - 2）は、式（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

#### 【0223】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖若しくは分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることが好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての直鎖、分岐、環状の2-オキソアルキル基は、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

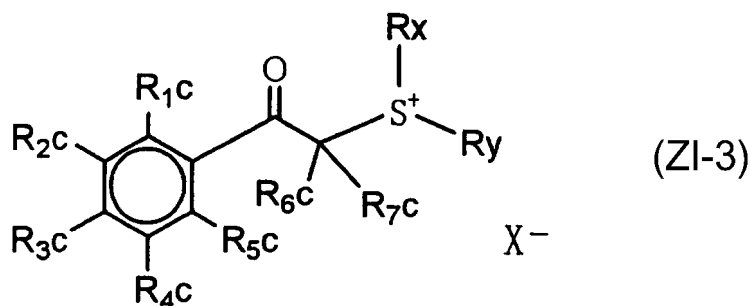
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

#### 【0224】

化合物（Z I - 3）とは、以下の一般式（Z I - 3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

#### 【0225】

## 【化 3 1】



10

## 【0226】

一般式 ( Z I - 3 ) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$R_{6c}$  及び  $R_{7c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_x$  及び  $R_y$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{7c}$  中のいずれか 2 つ以上、及び  $R_x$  と  $R_y$  は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 $R_{1c} \sim R_{7c}$  中のいずれか 2 つ以上、及び  $R_x$  と  $R_y$  が結合して形成する基としては、

20

プチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。  
 $X^-$  は、非求核性アニオンを表し、一般式 ( Z I ) に於ける  $X^-$  の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

## 【0227】

$R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば、炭素数 1 ~ 20 個の直鎖又は分岐状アルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖又は分岐状アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

30

$R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基 (例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基) を挙げることができる。

好ましくは  $R_{1c} \sim R_{5c}$  のうちいずれかが直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは  $R_{1c} \sim R_{5c}$  の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

## 【0228】

40

$R_x$  及び  $R_y$  としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。 $R_x$  及び  $R_y$  としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

$R_x$  及び  $R_y$  としてのシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。 $R_x$  及び  $R_y$  としてのシクロアルキル基は、環状 2 - オキソアルキル基であることが好ましい。

直鎖、分岐、環状 2 - オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$  としてのアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

50

$R_x$ 、 $R_y$ は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

【0229】

一般式(ZII)、(ZIII)中、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

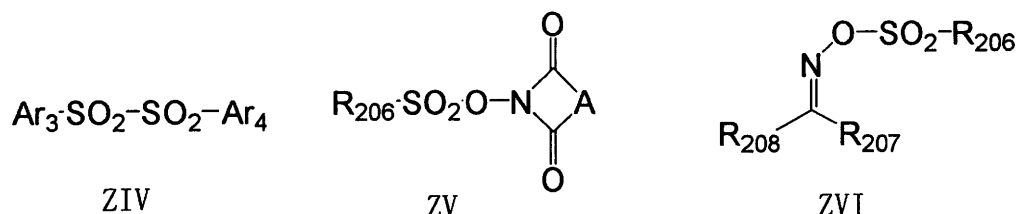
$X^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける $X^-$ の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0230】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

【0231】

【化32】



【0232】

一般式(ZIV)～(ZVI)中、

$Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、各々独立に、アリール基を表す。

$R_{206}$ は、アルキル基又はアリール基を表す。

$R_{207}$ 及び $R_{208}$ は、各々独立に、アルキル基、アリール基または電子吸引性基を表す。

$R_{207}$ は、好ましくはアリール基である。

$R_{208}$ は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはシアノ基、フロロアルキル基である。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0233】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、一般式(ZI)～(ZIII)で表される化合物が好ましい。

【0234】

化合物(B)は、活性光線または放射線の照射によりフッ素原子を有する脂肪族スルホン酸又はフッ素原子を有するベンゼンスルホン酸を発生する化合物であることが好ましい。

【0235】

化合物(B)は、トリフェニルスルホニウム構造を有することが好ましい。

【0236】

10

20

30

40

50

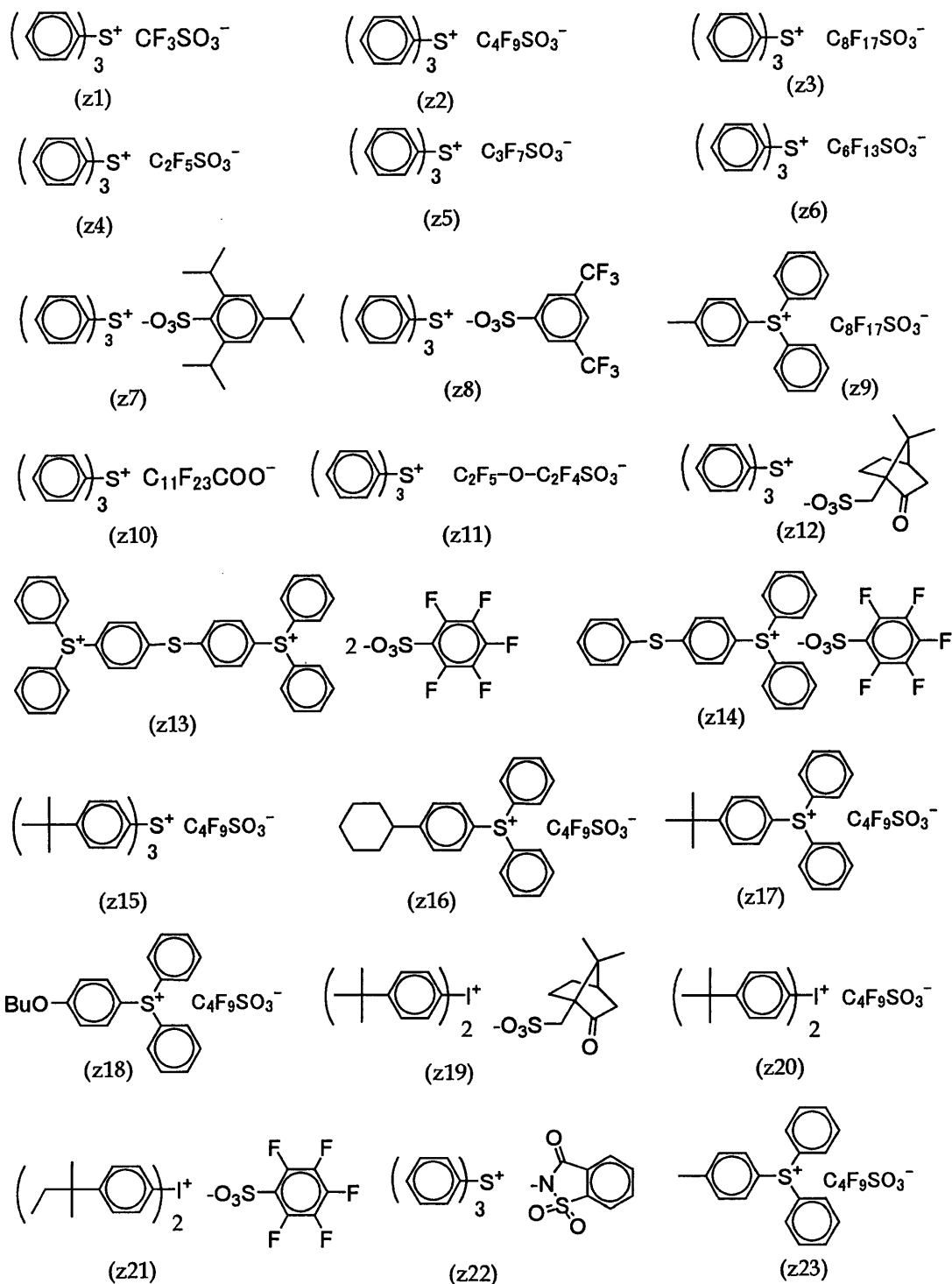
化合物 (B) は、カチオン部にフッ素置換されていないアルキル基若しくはシクロアルキル基を有するトリフェニルスルホニウム塩化合物であることが好ましい。

【 0 2 3 7 】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【 0 2 3 8 】

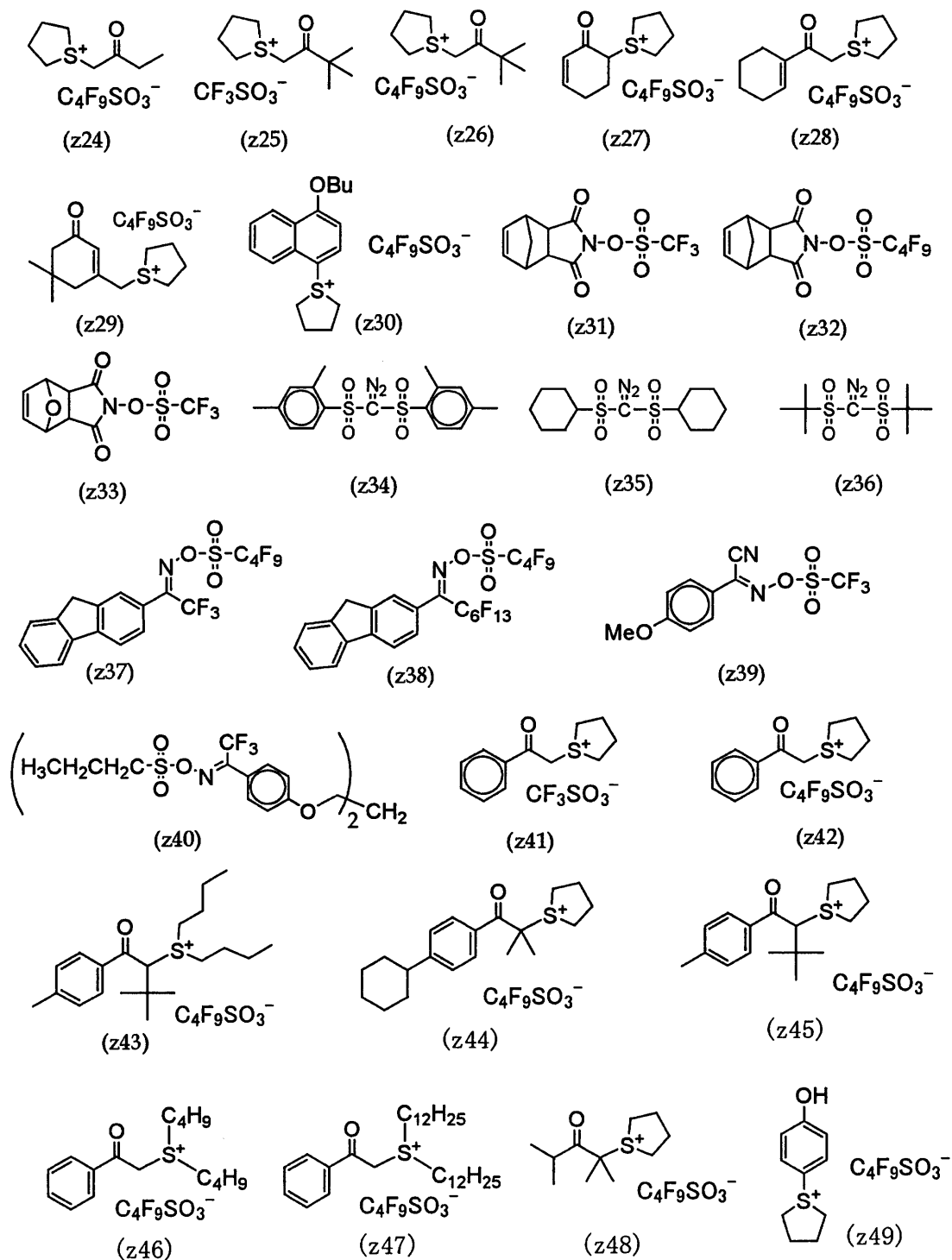
【 化 3 3 】



【 0 2 3 9 】



【化 3 4】



10

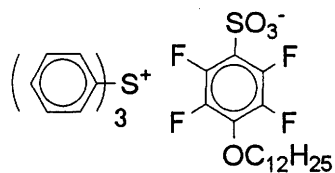
20

30

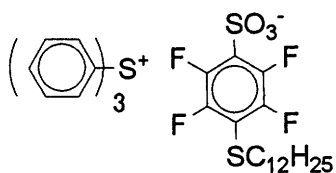
【 0 2 4 0 】

40

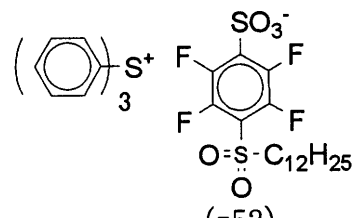
【化 3 5】



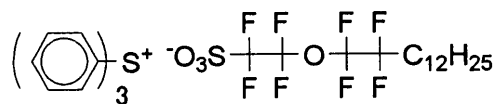
(z50)



(z51)



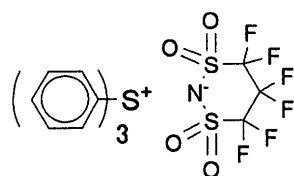
(z52)



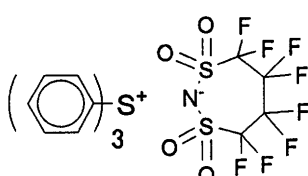
(z53)



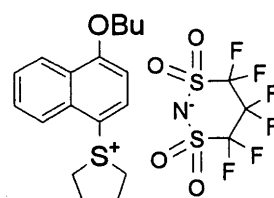
(z54)



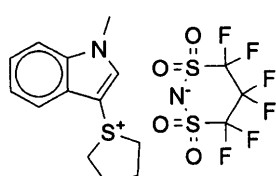
(z55)



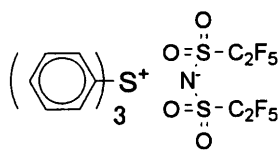
(z56)



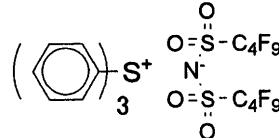
(z57)



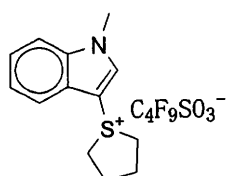
(z58)



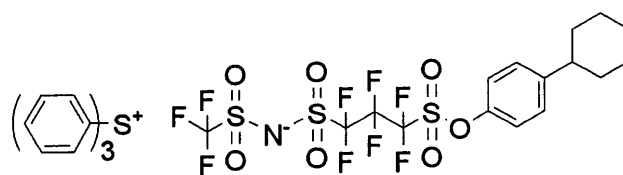
(z59)



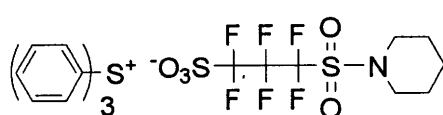
(z60)



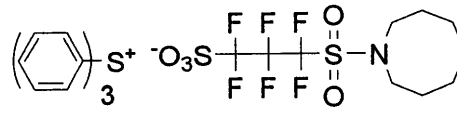
(z61)



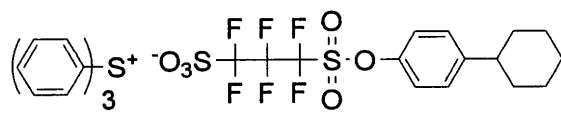
(z62)



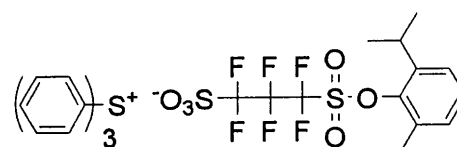
(z63)



(z64)



(z65)



(z66)

【 0 2 4 1 】

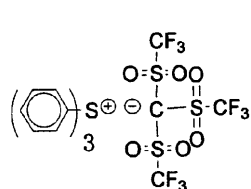
10

20

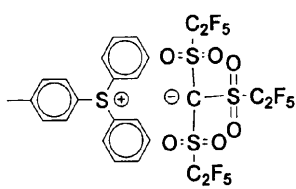
30

40

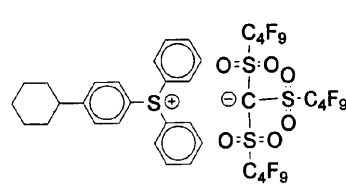
## 【化 3 6】



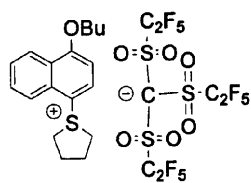
(z67)



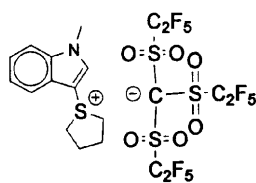
(z68)



(z69)



(z70)

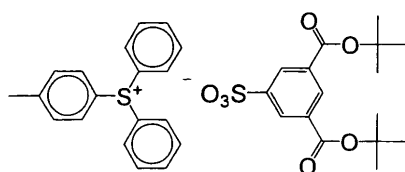


(z71)

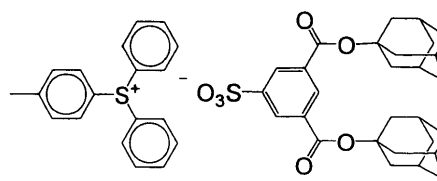
10

## 【 0 2 4 2】

## 【化 3 7】

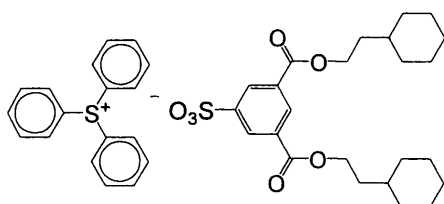


(z72)

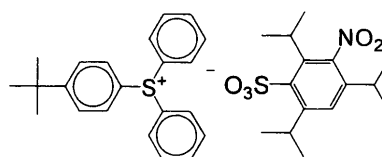


(z73)

20

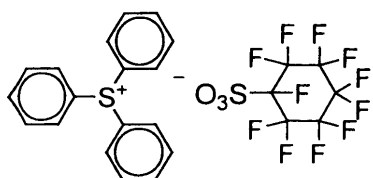


(z74)

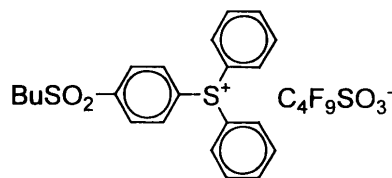


(z75)

30



(z76)

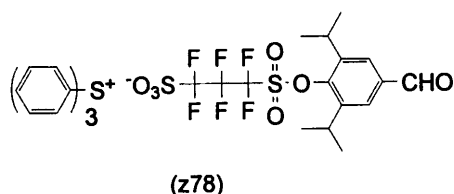


(z77)

40

## 【 0 2 4 3】

## 【化 3 8】



## 【 0 2 4 4 】

10

光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。2種以上を組み合わせ使用する際には、水素原子を除く全原子数が2以上異なる2種の有機酸を発生する化合物を組み合わせることが好ましい。

光酸発生剤の含量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

## 【 0 2 4 5 】

## (C) 溶剤

前記各成分を溶解させてポジ型レジスト組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数4～10の環状ラクトン、炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

20

## 【 0 2 4 6 】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

30

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

## 【 0 2 4 7 】

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

40

## 【 0 2 4 8 】

炭素数4～10の環状ラクトンとしては、例えば、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -メチル- $\delta$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -オクタノイックラクトン、 $\epsilon$ -ヒドロキシ- $\epsilon$ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

## 【 0 2 4 9 】

炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル

50

- 2 - ペンタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - メチル - 3 - ペンタノン、4 , 4 - ジメチル - 2 - ペンタノン、2 , 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、5 - メチル - 3 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - メチル - 3 - ヘプタノン、5 - メチル - 3 - ヘプタノン、2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、2 - オクタノン、3 - オクタノン、2 - ノナノン、3 - ノナノン、5 - ノナノン、2 - デカノン、3 - デカノン、4 - デカノン、5 - ヘキセン - 2 - オン、3 - ペンテン - 2 - オン、シクロペンタノン、2 - メチルシクロペンタノン、3 - メチルシクロペンタノン、2 , 2 - ジメチルシクロペンタノン、2 , 4 , 4 - トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3 - メチルシクロヘキサノン、4 - メチルシクロヘキサノン、4 - エチルシクロヘキサノン、2 , 2 - ジメチルシクロヘキサノン、2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン、2 , 2 , 6 - トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2 - メチルシクロヘプタノン、3 - メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

10

# 【 0 2 5 0 】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸 - 2 - メトキシエチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチル、酢酸 - 3 - メトキシ - 3 - メチルブチル、酢酸 - 1 - メトキシ - 2 - プロピルが好ましく挙げられる。

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

20

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点 1 3 0 以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

# 【 0 2 5 1 】

30

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノン、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノン、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノンが最も好ましい。

40

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比 ( 質量 ) は、1 / 9 9 ~ 9 9 / 1、好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0、更に好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 6 0 / 4 0 である。水酸基を含有しない溶剤を 5 0 質量 % 以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

# 【 0 2 5 2 】

50

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する２種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

【 0 2 5 3 】

( D ) フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂 ( D ) を含有することが好ましい。

樹脂 ( D ) におけるフッ素原子または珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

【 0 2 5 4 】

樹脂 ( D ) は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 ) 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又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

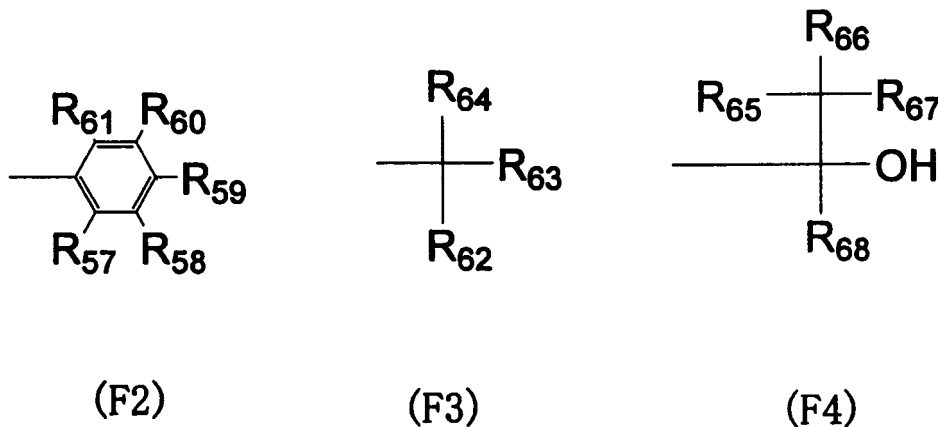
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

【 0 2 5 5 】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 2 5 6 】

【 化 3 9 】



【 0 2 5 7 】

一般式 ( F 2 ) ~ ( F 4 ) 中、

R<sub>57</sub> ~ R<sub>68</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R<sub>57</sub> ~ R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub> ~ R<sub>64</sub> および R<sub>65</sub> ~ R<sub>68</sub> の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 4 ) を表す。R<sub>57</sub> ~ R<sub>61</sub> 及び R<sub>65</sub> ~ R<sub>67</sub> は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R<sub>62</sub>、R<sub>63</sub> 及び R<sub>68</sub> 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アルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 4 ) が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基であることが

さらに好ましい。R<sub>62</sub>とR<sub>63</sub>は、互いに連結して環を形成してもよい。

【0258】

一般式(F2)で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

一般式(F3)で表される基の具体例としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH、-C(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH、-C(CF<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)OH、-CH(CF<sub>3</sub>)OH等が挙げられ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHが好ましい。

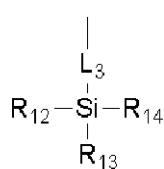
【0259】

樹脂(D)は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

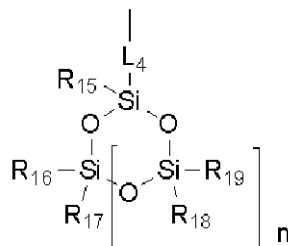
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基などが挙げられる。

【0260】

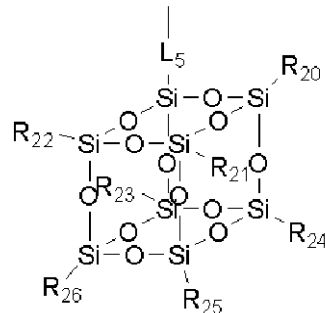
【化40】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

【0261】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

R<sub>12</sub>~R<sub>26</sub>は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基(好ましくは炭素数1~20)またはシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)を表す。

L<sub>3</sub>~L<sub>5</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

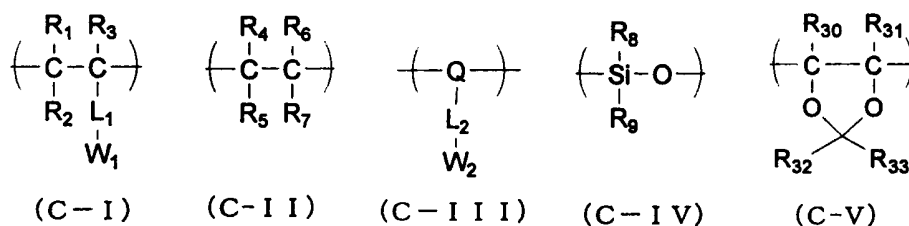
nは、1~5の整数を表す。

【0262】

樹脂(D)として、下記一般式(C-I)~(C-V)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を有する樹脂が挙げられる。

【0263】

## 【化 4 1】



10

## 【 0 2 6 4】

一般式 (C - I) ~ (C - V) 中、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

W<sub>1</sub> ~ W<sub>2</sub>は、フッ素原子および珪素原子の少なくともいずれかを有する有機基を表す。

R<sub>4</sub> ~ R<sub>7</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。ただし、R<sub>4</sub> ~ R<sub>7</sub>の少なくとも 1 つはフッ素原子を表す。R<sub>4</sub>と R<sub>5</sub>もしくは R<sub>6</sub>と R<sub>7</sub>は環を形成していてもよい。

20

R<sub>8</sub>は、水素原子、または炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

R<sub>9</sub>は、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

L<sub>1</sub> ~ L<sub>2</sub>は、単結合又は 2 価の連結基を表し、上記 L<sub>3</sub> ~ L<sub>5</sub>と同様のものである。

Qは、単環または多環の環状脂肪族基を表す。すなわち、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

R<sub>30</sub>及び R<sub>31</sub>は、各々独立に、水素原子又はフッ素原子を表す。

R<sub>32</sub>及び R<sub>33</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、フッ素化アルキル基又はフッ素化シクロアルキル基を表す。

30

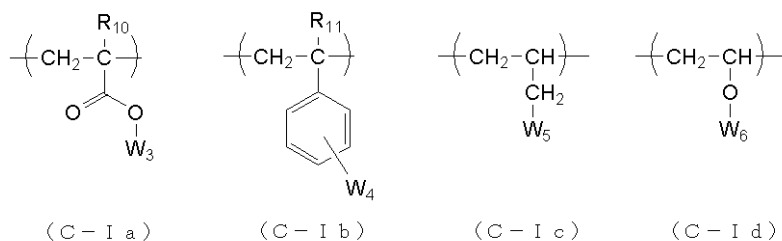
但し、一般式 (C - V) で表される繰り返し単位は、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>及び R<sub>33</sub>の内の少なくとも 1 つに、少なくとも 1 つのフッ素原子を有する。

## 【 0 2 6 5】

樹脂 (D) は、一般式 (C - I) で表される繰り返し単位を有することが好ましく、下記一般式 (C - I a) ~ (C - I d) で表される繰り返し単位を有することがさらに好ましい。

## 【 0 2 6 6】

## 【化 4 2】



40

## 【 0 2 6 7】

一般式 (C - I a) ~ (C - I d) に於いて、

R<sub>10</sub>及び R<sub>11</sub>は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアル

50



キル基、または炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

$W_3 \sim W_6$ は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを 1 つ以上有する有機基を表す。

【 0 2 6 8 】

$W_1 \sim W_6$ が、フッ素原子を有する有機基であるとき、炭素数 1 ~ 20 のフッ素化された、直鎖、分岐アルキル基もしくはシクロアルキル基、または、炭素数 1 ~ 20 のフッ素化された直鎖、分岐、または環状のアルキルエーテル基であることが好ましい。

【 0 2 6 9 】

$W_1 \sim W_6$ のフッ素化アルキル基としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基などが挙げられる。

【 0 2 7 0 】

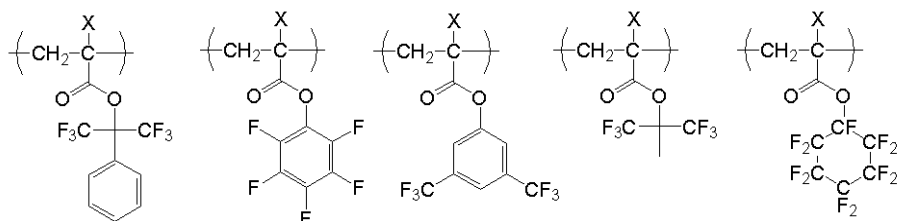
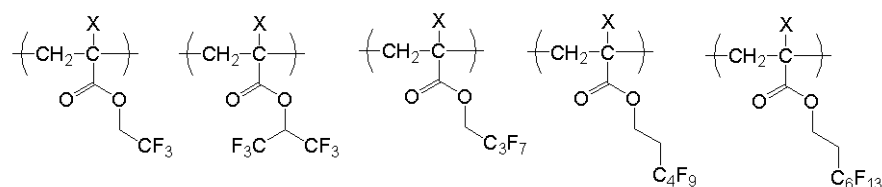
$W_1 \sim W_6$ が、珪素原子を有する有機基であるとき、アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造であることが好ましい。具体的には、前記一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基などが挙げられる。

【 0 2 7 1 】

以下、一般式 (C-I) で表される繰り返し単位の実例を示す。X は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 、又は、 $-CF_3$ を表す。

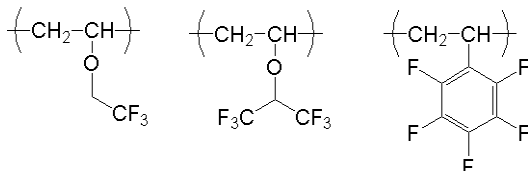
【 0 2 7 2 】

【 化 4 3 】



【 0 2 7 3 】

【 化 4 4 】



【 0 2 7 4 】

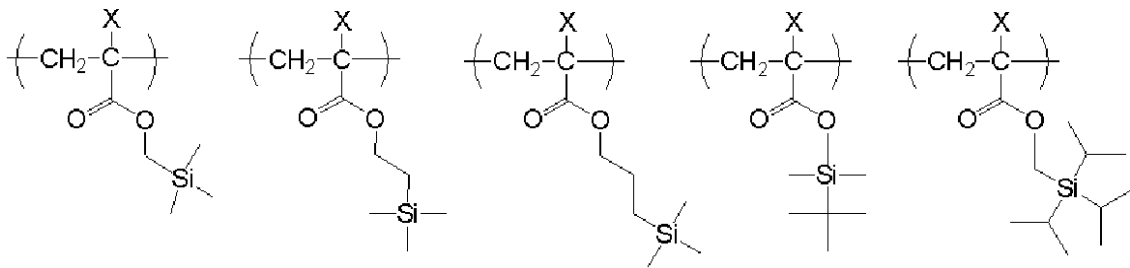
10

20

30

40

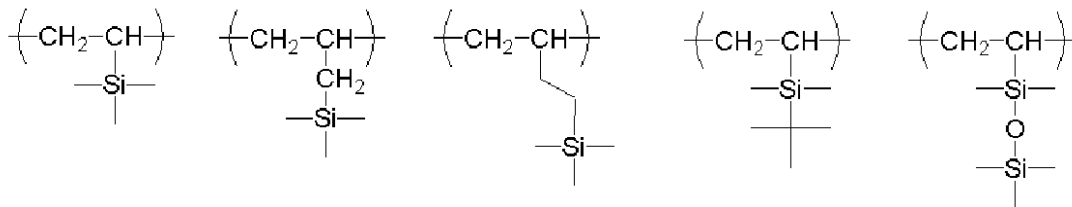
## 【化 4 5】



10

## 【 0 2 7 5】

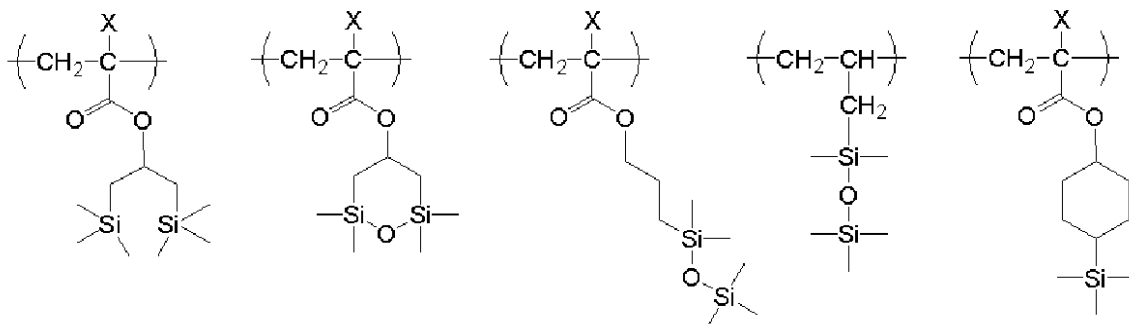
## 【化 4 6】



20

## 【 0 2 7 6】

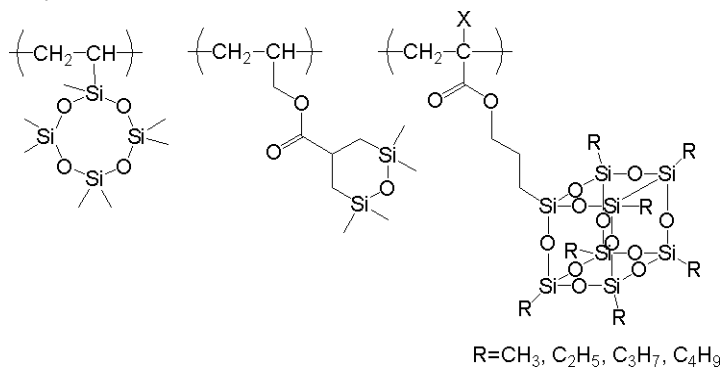
## 【化 4 7】



30

## 【 0 2 7 7】

## 【化 4 8】



40

## 【 0 2 7 8】

樹脂 (D) は、下記の (D - 1) ~ (D - 6) から選ばれるいずれかの樹脂であることが好ましい。

(D - 1) フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を有する繰り返し単位 (a) を有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位 (a) のみを有する樹脂。

(D - 2) トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位 (b)

50

を有する樹脂、より好ましくは繰返し単位 (b) のみを有する樹脂。

(D-3) フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を有する繰返し単位 (a) と、分岐状のアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、分岐状のアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) 又はアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) を有する繰返し単位 (c) とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位 (a) 及び繰返し単位 (c) の共重合樹脂。

(D-4) トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰返し単位 (b) と、分岐状のアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、分岐状のアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) 又はアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) を有する繰返し単位 (c) とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位 (b) 及び繰返し単位 (c) の共重合樹脂。

(D-5) フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を有する繰返し単位 (a) と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰返し単位 (b) とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位 (a) 及び繰返し単位 (b) の共重合樹脂。

(D-6) フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を有する繰返し単位 (a) と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰返し単位 (b) と、分岐状のアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、分岐状のアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) 又はアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20) を有する繰返し単位 (c) とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位 (a)、繰返し単位 (b) 及び繰返し単位 (c) の共重合樹脂。

樹脂 (D-3)、(D-4)、(D-6) における、分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、分岐状のアルケニル基、シクロアルケニル基、またはアリール基を有する繰返し単位 (c) としては、親疎水性、相互作用性などを考慮し、適当な官能基を導入することができるが、液浸液追従性、後退接触角の観点から、極性基を有さない官能基である方が好ましい。

樹脂 (D-3)、(D-4)、(D-6) において、フルオロアルキル基を有する繰返し単位 (a) および / またはトリアルキルシリル基、または環状シロキサン構造を有する繰返し単位 (b) は、20 ~ 99 モル%であることが好ましい。

尚、後退接触角とは、液滴-基板界面での接触線が後退する際に測定される接触角であり、動的な状態での液滴の移動しやすさをシミュレートする際に有用であることが一般に知られている。簡易的には、針先端から吐出した液滴を基板上に着滴させた後、その液滴を再び針へと吸い込んだときの、液滴の界面が後退するときの接触角として定義でき、一般に拡張収縮法と呼ばれる接触角の測定方法を用いて測定することができる。液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウェハ上を動く必要があるため、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

【0279】

樹脂 (D) は、下記一般式 (Ia) で表される繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

【0280】

$$\begin{array}{c} \text{Rf} \\ | \\ \text{-(H}_2\text{C-C-)} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H-C-R}_2 \\ | \\ \text{R}_1 \end{array} \quad (\text{Ia})$$

10

20

【化 5 0】

30

Chemical structures of 11 poly(alkyl acrylate)s:

- poly(ethyl acrylate)
- poly(n-propyl acrylate)
- poly(n-butyl acrylate)
- poly(2-methylpropyl acrylate)
- poly(2-methylbutyl acrylate)
- poly(2-methylpentyl acrylate)
- poly(2-methylhexyl acrylate)
- poly(2,4-dimethylpentyl acrylate)
- poly(2,4,6-trimethylheptyl acrylate)
- poly(2,2,4,4-tetramethylheptyl acrylate)

40

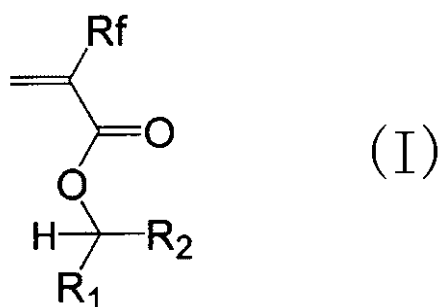
50

【 0 2 8 5 】

一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位は、下記一般式 ( I ) で表される化合物を重合させることにより形成させることができる。

【 0 2 8 6 】

【 化 5 1 】



10

【 0 2 8 7 】

一般式 ( I ) に於いて、

R f は、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R<sub>1</sub> は、アルキル基を表す。

R<sub>2</sub> は、水素原子又はアルキル基を表す。

20

【 0 2 8 8 】

一般式 ( I ) に於ける、R f、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、一般式 ( I a ) に於ける、R f、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> と同義である。

一般式 ( I ) で表される化合物は、新規化合物である。

一般式 ( I ) で表される化合物は、市販品を使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。合成する場合は、2 - トリフルオロメチルメタクリル酸を酸クロリド化後、エステル化することにより得ることができる。

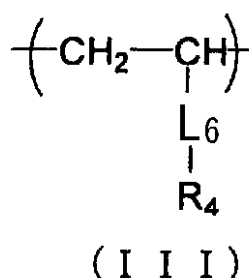
【 0 2 8 9 】

一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位を有する樹脂 ( D ) は、更に、下記一般式 ( I I I ) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

30

【 0 2 9 0 】

【 化 5 2 】



40

【 0 2 9 1 】

一般式 ( I I I ) に於いて、

R<sub>4</sub> は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する基を表す。

L<sub>6</sub> は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【 0 2 9 2 】

一般式 ( I I I ) に於ける、R<sub>4</sub> のアルキル基は、炭素数 3 ~ 2 0 の直鎖若しくは分岐

50

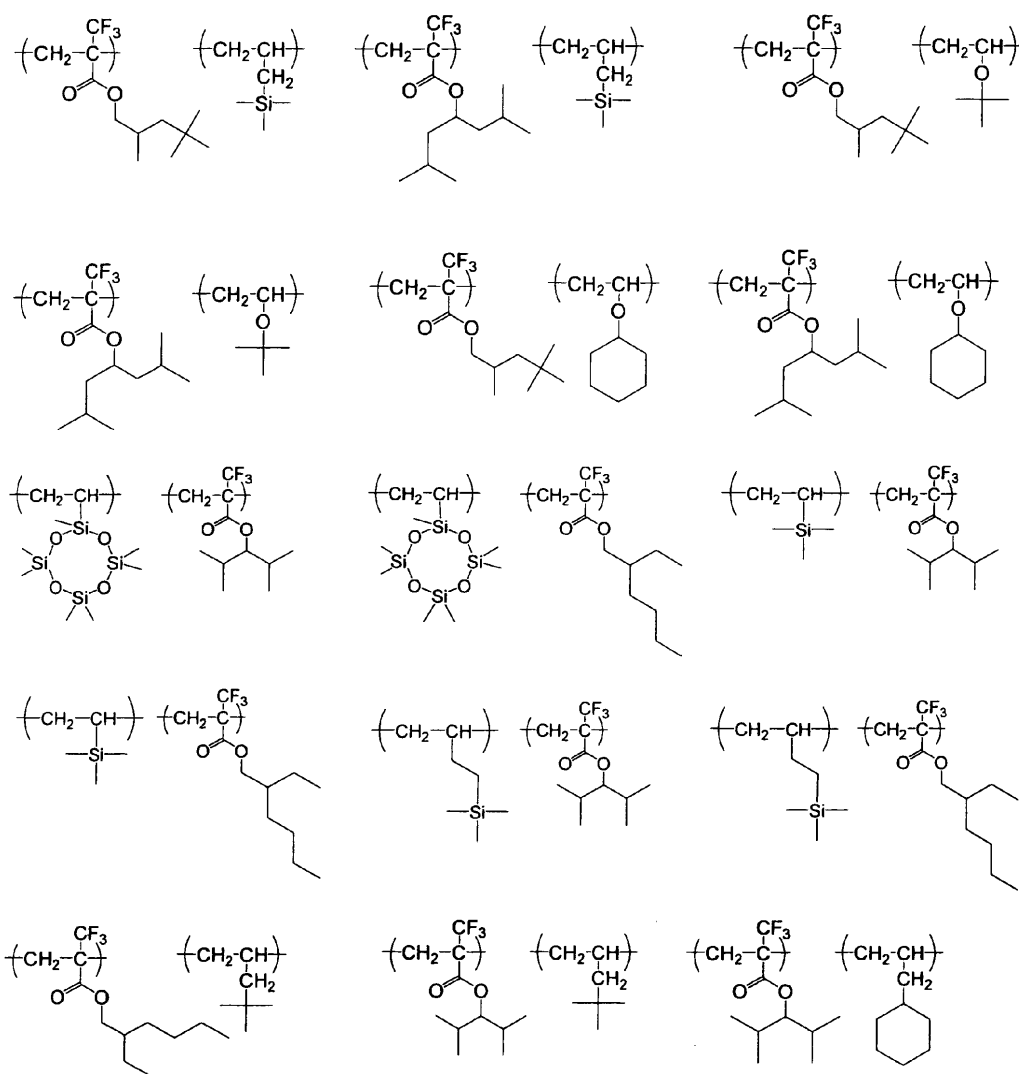
10

【化 5 3】



【 0 2 9 5 】

## 【化 5 4】



10

20

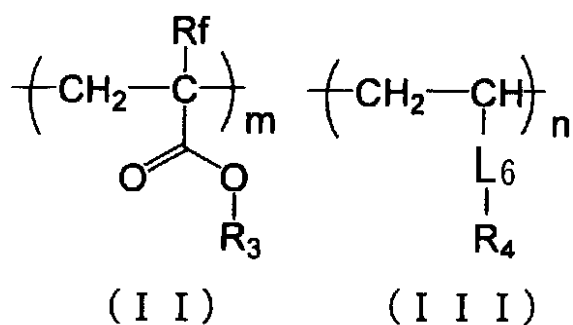
30

## 【 0 2 9 6 】

樹脂 (D) は、下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位及び下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

## 【 0 2 9 7 】

## 【化 5 5】



40

## 【 0 2 9 8 】

一般式 (I I) 及び (I I I) に於いて、

R f は、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

50

$R_3$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基若しくはシクロアルケニル基又はこれらの2つ以上が結合して形成される基を表す。

$R_4$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基若しくは環状シロキサン構造を有する基又はこれらの2つ以上が結合して形成される基を表す。

$R_3$ 及び $R_4$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基は、官能基を導入することができるが、液浸液追隨性の観点から、極性基を有さない官能基である方が好ましく、無置換であることがより好ましい。

$L_6$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$0 < m < 100$ 。

$0 < n < 100$ 。

#### 【0299】

一般式(I I)に於ける、 $R_f$ は、一般式(I a)に於ける、 $R_f$ と同様のものである。

。

$R_3$ のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

$L_6$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、エーテル基が好ましい。

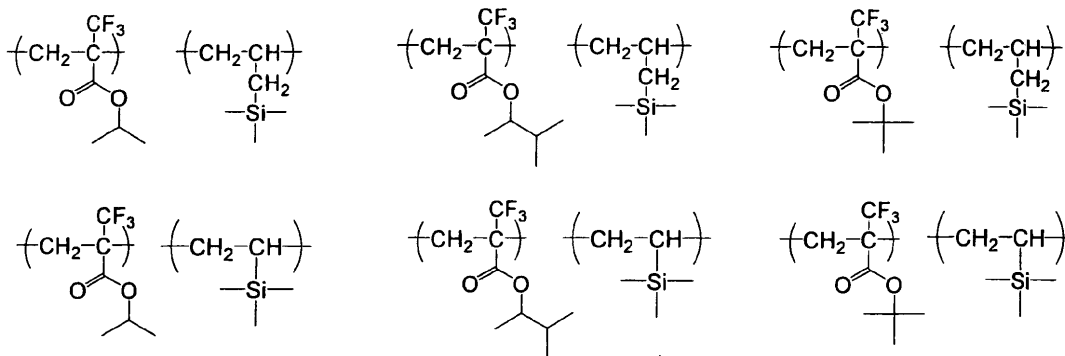
$m = 30 \sim 70$ 、 $n = 30 \sim 70$ であることが好ましく、 $m = 40 \sim 60$ 、 $n = 40 \sim 60$ であることがより好ましい。

#### 【0300】

以下、一般式(I I)で表される繰り返し単位及び一般式(I I I)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D)の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

#### 【0301】

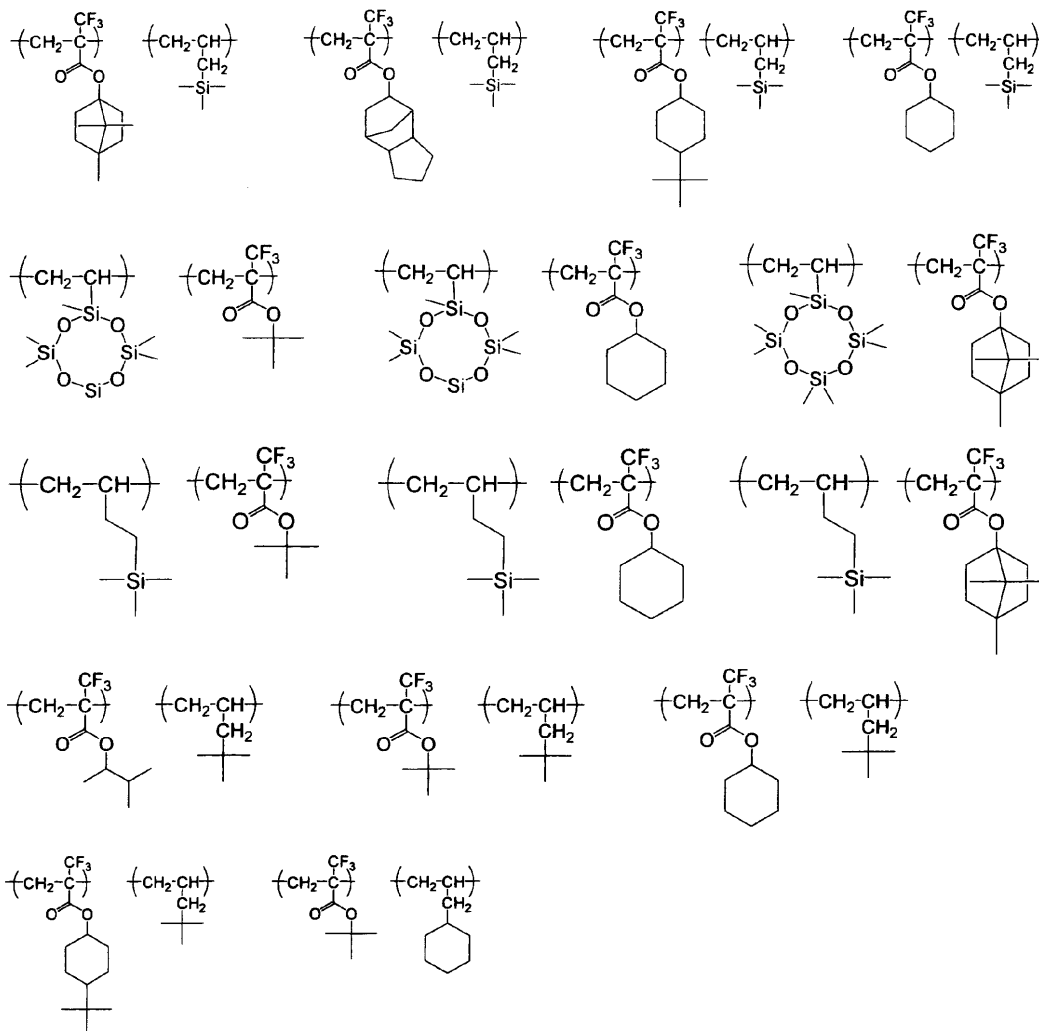
##### 【化56】



#### 【0302】



## 【化 5 7】



10

20

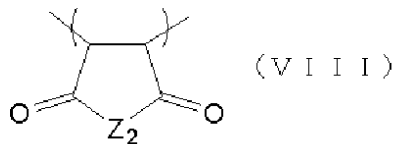
30

## 【0303】

樹脂(D)は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有してもよい。

## 【0304】

## 【化 5 8】



## 【0305】

一般式(VIII)に於いて、

$Z_2$ は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 $R_{41}$ は、水素原子、アルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 $R_{41}$ 及び $R_{42}$ のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

## 【0306】

樹脂(D)は、常温(25 )において、固体あることが好ましい。さらに、ガラス転移温度( $T_g$ )が50~200 であることが好ましく、80~160 がより好ましい。

## 【0307】

25 において固体であるとは、融点が25 以上であることをいう。

40

50

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、走査カロリメトリー (Differential Scanning Calorimeter) により測定することができ、例えば、試料を一度昇温、冷却後、再度 5 / 分にて昇温したときの比容積が変化した値を解析することにより測定することができる。

【0308】

樹脂 (D) は、酸に対して安定で、アルカリ現像液に不溶であることが好ましい。

【0309】

樹脂 (D) は、(x) アルカリ可溶性基、(y) アルカリ (アルカリ現像液) の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基及び (z) 酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基を有さない方が、液浸液の追従性の点で好ましい。

樹脂 (D) 中のアルカリ可溶性基又は酸やアルカリの作用により現像液に対する溶解度が増大する基を有する繰り返し単位の総量は、好ましくは、樹脂 (D) を構成する全繰り返し単位に対して、20 モル% 以下、より好ましくは 0 ~ 10 モル%、更により好ましくは 0 ~ 5 モル% である。

また、樹脂 (D) は、一般にレジストで使用される界面活性剤とは異なり、イオン結合や (ポリ (オキシアルキレン)) 基等の親水基を有さない。樹脂 (D) が親水的な極性基を含有すると、液浸水の追従性が低下する傾向があるため、水酸基、アルキレングリコール類、スルホン基、から選択される極性基を有さない方がより好ましい。また、主鎖の炭素原子に連結基を介して結合したエーテル基は親水性が増大し液浸液追従性が劣化するため、有さない方が好ましい。一方で、上記一般式 (III) で示されるように主鎖の炭素原子に直接結合したエーテル基は疎水基を発現できる場合があるので好ましい。

【0310】

(x) アルカリ可溶性基としては、たとえば、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基を有する基等が挙げられる。

【0311】

(y) アルカリ (アルカリ現像液) の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、例えば、ラクトン基、エステル基、スルホンアミド基、酸無水物、酸イミド基などが挙げられる。

【0312】

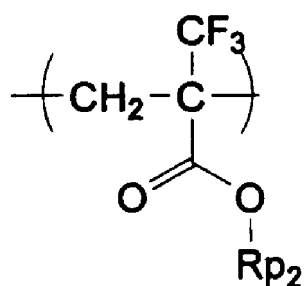
(z) 酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基としては、酸分解性樹脂 (A) における酸分解性基と同様の基が挙げられる。

【0313】

ただし、下記一般式 (pA - C) で表される繰り返し単位は、樹脂 (A) の酸分解性基と比較して酸の作用による分解性が無いかまたは極めて小さく、実質的に非酸分解性と同等と見なす。

【0314】

【化 5 9】



(pA-c)

10

【0315】

一般式 (pA-c) に於いて、

Rp<sub>2</sub>は、式中の酸素原子に結合している3級炭素原子を有する炭化水素基を表す。

【0316】

樹脂(D)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、樹脂(D)の分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(D)中10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

20

【0317】

樹脂(D)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、樹脂(D)の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(D)中10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

【0318】

樹脂(D)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000、特に好ましくは3,000～15,000である。

30

【0319】

樹脂(D)は、残存モノマー量が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1～5が好ましく、より好ましくは1～3、更により好ましくは1～1.5の範囲である。

【0320】

ポジ型レジスト組成物中の樹脂(D)の添加量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。さらには、0.1～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～3.0質量%であり、さらに好ましくは0.3～2.0質量%である。

40

【0321】

樹脂(D)は、酸分解性樹脂(A)同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1質量%等であることが好ましく、それによりレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。

【0322】

50

樹脂(D)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

10

#### 【0323】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤を使用することもできる。反応の濃度は、通常5~50質量%であり、好ましくは20~50質量%、より好ましくは30~50質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは60~100である。

20

#### 【0324】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10~5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

30

#### 【0325】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素;シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素;クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など)、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタンなど)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど)、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、カルボン酸(酢酸など)、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)または水を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、アルコール(特に、メタノールなど)と他の溶媒(例えば、酢酸エチルなどのエステル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等)との比率は、例えば前者/後者(体積比;

40

50

25) = 10 / 90 ~ 99 / 1、好ましくは前者 / 後者 (体積比 ; 25) = 30 / 70 ~ 98 / 2、さらに好ましくは前者 / 後者 (体積比 ; 25) = 50 / 50 ~ 97 / 3 程度である。

#### 【0326】

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液 100 質量部に対して、100 ~ 10000 質量部、好ましくは 200 ~ 2000 質量部、さらに好ましくは 300 ~ 1000 質量部である。

#### 【0327】

ポリマー溶液を沈殿又は再沈殿溶媒 (貧溶媒) 中に供給する際のノズルの口径は、好ましくは 4 mm 以下 (例えば 0.2 ~ 4 mm) である。また、ポリマー溶液の貧溶媒中への供給速度 (滴下速度) は、線速度として、例えば 0.1 ~ 10 m / 秒、好ましくは 0.3 ~ 5 m / 秒程度である。

10

#### 【0328】

沈殿又は再沈殿操作は攪拌下で行うのが好ましい。攪拌に用いる攪拌翼として、例えば、デスクタービン、ファンタービン (パドルを含む)、湾曲羽根タービン、矢羽根タービン、ファウドラ型、ブルマージン型、角度付き羽根ファンタービン、プロペラ、多段型、アンカー型 (又は馬蹄型)、ゲート型、二重リボン、スクリュウなどを使用できる。攪拌は、ポリマー溶液の供給終了後も、さらに 10 分以上、特に 20 分以上行うのが好ましい。攪拌時間が少ない場合には、ポリマー粒子中のモノマー含有量を充分低減できない場合が生じる。また、攪拌翼の代わりにラインミキサーを用いてポリマー溶液と貧溶媒とを混合攪拌することもできる。

20

#### 【0329】

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常 0 ~ 50 程度、好ましくは室温付近 (例えば 20 ~ 35 程度) である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

#### 【0330】

沈殿又は再沈殿した粒子状ポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下 (好ましくは減圧下)、30 ~ 100 程度、好ましくは 30 ~ 50 程度の温度で行われる。

30

#### 【0331】

尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。

即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ (工程 a)、樹脂を溶液から分離し (工程 b)、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液 A を調製 (工程 c)、その後、該樹脂溶液 A に、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液 A の 10 倍未満の体積量 (好ましくは 5 倍以下の体積量) で、接触させることにより樹脂固体を析出させ (工程 d)、析出した樹脂を分離する (工程 e) ことを含む方法でもよい。

40

樹脂溶液 A の調製に際し使用する溶媒は、重合反応に際しモノマーを溶解させる溶媒と同様の溶媒を使用することができ、重合反応に際し使用した溶媒と同一であっても異なってもよい。

#### 【0332】

##### (E) 塩基性化合物

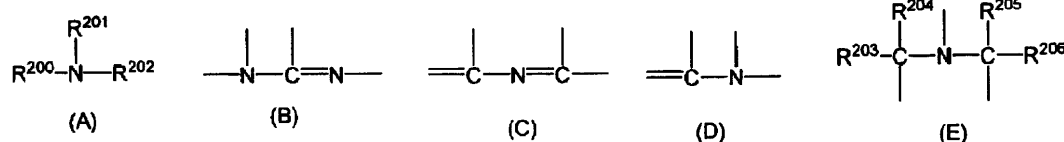
本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(E) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

#### 【0333】

50

## 【化 60】



## 【0334】

一般式 (A) 及び (E) 中、

$R^{200}$ 、 $R^{201}$  及び  $R^{202}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 $R^{201}$  と  $R^{202}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

10

## 【0335】

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  及び  $R^{206}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

これら一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

20

## 【0336】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

## 【0337】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカー 7 - エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアルキルスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス (t - ブチルフェニル) スルホニウムヒドロキシド、ビス (t - ブチルフェニル) ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (n - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジブチルアニリン、N, N - ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン等を挙げることができる。

30

40

## 【0338】

50

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

【0339】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0340】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1～20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

【0341】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、

アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

【0342】

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基( -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)もしくはオキシプロピレン基( -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-もしくは -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0343】

フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

【0344】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0345】

塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0346】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/塩基性化合物(モル比) = 2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0347】

(F)界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(F)界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0348】

本発明のポジ型レジスト組成物が上記(F)界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC1

10

20

30

40

50



01、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）、GF-300、GF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

10

#### 【0349】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

20

#### 【0350】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_3F_7$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

30

#### 【0351】

また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

40

50

## 【 0 3 5 2 】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

## 【 0 3 5 3 】

( F ) 界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量 ( 溶剤を除く ) に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量 % である。

## 【 0 3 5 4 】

( G ) カルボン酸オニウム塩

本発明におけるポジ型レジスト組成物は、( G ) カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、( G ) カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明の( G ) カルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素 - 炭素 2 重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより 2 2 0 n m 以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

## 【 0 3 5 5 】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサカルボン酸、2 , 2 - ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

## 【 0 3 5 6 】

これらの( G ) カルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

## 【 0 3 5 7 】

( G ) カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には 0 . 1 ~ 2 0 質量 %、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量 %、更に好ましくは 1 ~ 7 質量 % である。

## 【 0 3 5 8 】

( H ) その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物 ( 例えば、分子量 1 0 0 0 以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物 ) 等を含有させることができる。

## 【 0 3 5 9 】

このような分子量 1 0 0 0 以下のフェノール化合物は、例えば、特開平 4 - 1 2 2 9 3 8 号、特開平 2 - 2 8 5 3 1 号、米国特許第 4 , 9 1 6 , 2 1 0、欧州特許第 2 1 9 2 9 4 等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

## 【 0 3 6 0 】

本発明のパターン形成方法に於いて、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜に露光する工程、膜を加熱 ( ベーク、P E B ( post exposure bake ) ともいう ) する工程及び膜をポジ型現像する工程は、一般的に知られている方法

10

20

30

40

50

により行うことができる。

【0361】

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、KrFエキシマレーザー波長(248nm)、ArFエキシマレーザー波長(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー波長(157nm)、EUV光(13.5nm)等を適用できる。

【0362】

また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。

液浸露光方法とは、解像力を高める技術として、投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たし露光する技術である。

この「液浸の効果」は $\lambda_0$ を露光光の空気中での波長とし、 $n$ を空気に対する液浸液の屈折率、 $\theta$ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じNAの投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を $n$ 倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

【0363】

液浸露光を行う場合には、(1)基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び/又は(2)液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

【0364】

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー(波長; 193nm)である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

【0365】

水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤(液体)を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤はウエハー上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

【0366】

一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0367】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO<sub>2</sub>やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

【0368】

有機反射防止膜としては、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜のいずれも用いることができ、例えば、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5、日産化学社製のARC29Aな

10

20

30

40

50

どのARCシリーズ等、市販の有機反射防止膜を使用することができる。また、反射防止膜としては無機反射防止膜を使用することもでき、例えば、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の反射防止膜を使用することができる。

#### 【0369】

ポジ型現像を行う際には、アルカリ現像液を使用することが好ましい。

ポジ現像を行う際に使用するアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

#### 【0370】

ポジ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 【0371】

ネガ型現像を行う際には、有機溶剤を含有する有機系現像液を使用することが好ましい。

ネガ型現像を行う際に使用し得る有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

本発明において、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種類有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含まいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカーピノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチ

レングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、後述する一般式(1)で表される溶剤又は後述する一般式(2)で表される溶剤を用いることが好ましく、一般式(1)で表される溶剤を用いることがより好ましく、酢酸アルキルを用いることが更により好ましく、酢酸ブチルを用いることが最も好ましい。

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

エーテル系溶剤としては、例えば、上記水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。好ましくは、グリコールエーテル系溶剤を用いる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼン

などの芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

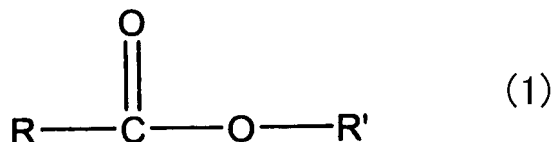
上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。

【0372】

ネガ型現像を行う際に使用し得る現像液として、下記一般式(1)で表される溶剤を用いることが好ましい。

【0373】

【化61】



10

【0374】

一般式(1)に於いて、

R及びR'は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R及びR'は、互いに結合して環を形成してもよい。R及びR'としては水素原子又はアルキル基が好ましく、R及びR'の有するアルキル基は、水酸基やカルボニル基、シアノ基などで置換されていても良い。

20

【0375】

一般式(1)で表される溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、ピルピン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

30

【0376】

これらの中でも、一般式(1)で表される溶剤は、R及びR'が無置換のアルキル基であることが好ましく、酢酸アルキルであることがより好ましく、酢酸ブチルであることが特に好ましい。

【0377】

一般式(1)で表される溶剤は他の溶剤1種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式(1)で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式(1)で表される溶剤同士を併用して用いてもよいし、一般式(1)で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は1種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1種であることが好ましい。併用溶剤1種を混合して用いる場合の、一般式(1)で表される溶剤と併用溶剤の混合比は、通常20:80~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは60:40~95:5、最も好ましくは60:40~90:10である。

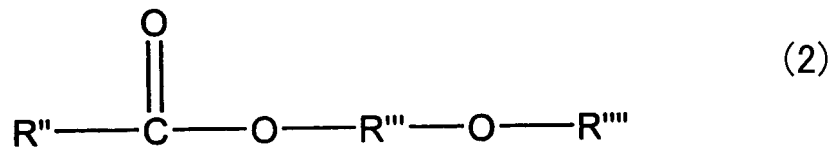
40

【0378】

ネガ型現像を行う際に使用し得る現像液としては、下記一般式(2)で表される溶剤を用いることが好ましい。

【0379】

【化 6 2】



【0380】

10

一般式(2)に於いて、

R'、R'、R'、R'は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R'、R'、R'、R'は、互いに結合して環を形成してもよい。R'、R'、R'、R'は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

R'、R'、R'は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。R'、R'、R'は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

R'、R'、R'、R'及びR'、R'、R'、R'が有するアルキル基は、水酸基やカルボニル基、シアノ基などで置換されていても良い。

【0381】

20

一般式(2)に於ける、R'、R'、R'のアルキレン基は、アルキレン鎖中にエーテル結合を有していてもよい。

【0382】

一般式(2)で表される溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、等を挙げることができる。

【0383】

一般式(2)で表される溶剤は他の溶剤1種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式(2)で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式(2)で表される溶剤同士を併用して用いても良いし、一般式(2)で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は1種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1種であることが好ましい。併用溶剤1種を混合して用いる場合の、一般式(2)で表される溶剤と併用溶剤の混

50

合比は、通常 20 : 80 ~ 99 : 1、好ましくは 50 : 50 ~ 97 : 3、より好ましくは 60 : 40 ~ 95 : 5、最も好ましくは 60 : 40 ~ 90 : 10 である。

【0384】

ネガ型現像の際に使用する溶剤としては、現像に用いる溶剤のコスト削減の観点から、ハロゲン原子を含まない有機溶剤を用いることが好ましい。ネガ型現像の際に使用する全溶剤の総重量に占めるハロゲン原子を含まない有機溶剤の含有量は、通常 60 質量%以上であり、好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上、特に好ましくは 97 質量%以上である。

【0385】

ネガ型現像の際に使用する溶剤の沸点は、50 以上、250 未満が望ましい。

10

ネガ型現像の際に使用する溶剤の発火点は、200 以上が望ましい。

【0386】

ネガ型現像を行う際に使用しうる現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭 62 - 36663 号公報、特開昭 61 - 226746 号公報、特開昭 61 - 226745 号公報、特開昭 62 - 170950 号公報、特開昭 63 - 34540 号公報、特開平 7 - 230165 号公報、特開平 8 - 62834 号公報、特開平 9 - 54432 号公報、特開平 9 - 5988 号公報、米国特許第 5405720 号明細書、同 5360692 号明細書、同 5529881 号明細書、同 5296330 号明細書、同 5436098 号明細書、同 5576143 号明細書、同 5294511 号明細書、同 5824451 号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

20

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常 0.001 ~ 5 質量%、好ましくは 0.005 ~ 2 質量%、更に好ましくは 0.01 ~ 0.5 質量%である。

【0387】

ネガ型の現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

30

【0388】

また、ネガ型現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

【0389】

ネガ型現像を行う工程の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

ネガ型現像後の洗浄工程では、通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の溶剤を含有するリンス液を用いることができる。

40

本発明において、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。また、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種類有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶

50



剤いずれにも該当するものとする。

例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等のケトン系溶剤や、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤を使用することができる。

10

アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

20

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系系溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

#### 【0390】

30

有機溶剤を含むリンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用することが好ましい。リンス液として更に好ましくは、アルコール系溶剤あるいはエステル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用することができる。リンス液として最も好ましくは、炭素数6～8の1価アルコールを含有するリンス液を使用することができる。ここで、ネガ型現像後の洗浄工程で用いられるリンス液に含まれる炭素数6～8の1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコールなどを用いることができ、好ましくは、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールである。さらに好ましくは、1-ヘキサノール又は2-ヘキサノールである。

40

#### 【0391】

上記溶剤は複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

上記溶剤は水と混合しても良いが、リンス液中の含水率は通常30質量%以下であり、好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。含水率を30質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

#### 【0392】

リンス液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及

50

び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常 0.001～5 質量％、好ましくは 0.005～2 質量％、更に好ましくは 0.01～0.5 質量％である。

#### 【0393】

リンス液を用いて洗浄する工程においては、ネガ型の現像を行った後のレジストを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板の上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができる。

#### 【0394】

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

更に、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常 40 ～ 160 である。加熱処理は複数回行って良い。

#### 【実施例】

#### 【0395】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

なお、実施例 1 ～ 25 は参考例である。

#### 【0396】

##### 実施例 1

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A（日産化学社製）を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に市販品 FAIRS-9101A12（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製 ArF ボジ型レジスト組成物）をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後 120 で、60 秒間加熱した後、酢酸ブチル（ネガ型現像液）で 30 秒間現像（ネガ型現像）し、デカンで 30 秒間リンスし、ピッチ 200 nm、線幅 100 nm のパターンを得た。

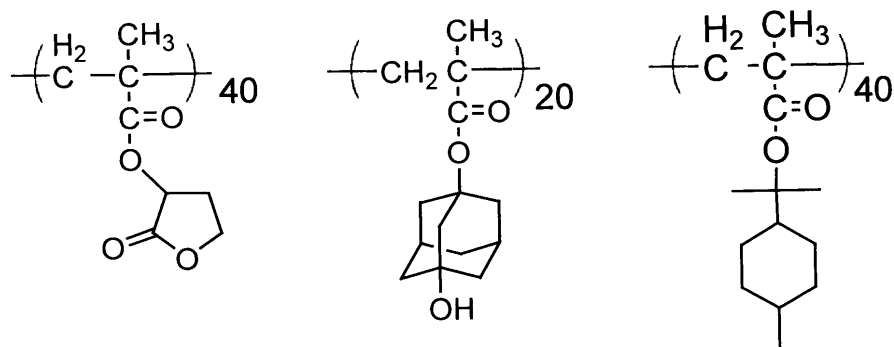
#### 【0397】

##### 合成例 1（樹脂（A1）の合成）

窒素気流下、メチルイソブチルケトン 8.4 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 80 に加熱した。これに、メタクリル酸 2 - シクロヘキシルプロパン - 2 - イル 9.4 g、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 4.7 g、 - メタクリロイロキシ - ブチロラクトン 6.8 g 及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して 6 モル％をメチルイソブチルケトン 75.3 g に溶解させた溶液を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80 で 2 時間反応させた。反応液を放冷後ヘプタン 720 ml / 酢酸エチル 80 ml に注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂（A1）が 18.3 g 得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は 9300、分散度（Mw / Mn）は 1.98 であった。

#### 【0398】

【化 6 3】

(樹脂A1)  $M_w = 9300$   $M_w / M_n = 1.98$ 

10

【0399】

ポジ型レジスト組成物 (A)

下記に示す成分をポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (60 : 40) の混合溶剤に溶解させ得た固形分濃度5.8質量%の溶液を0.1  $\mu\text{m}$  のポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物 (A) を調製した。

20

(樹脂A1) 1.83g、トリフェニルスルホニウムノナフレート69.6mg、ジフェニルアニリン8.7mg、PF6320 (OMNOVA社製フッ素系界面活性剤) 1.7mg。

【0400】

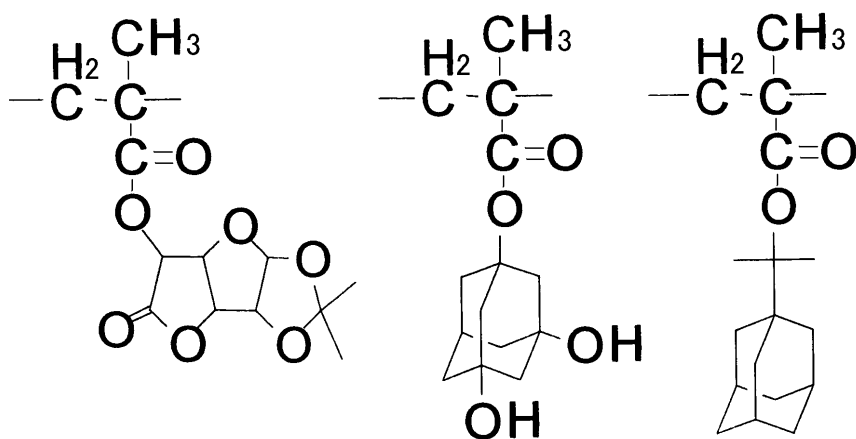
ポジ型レジスト組成物 (B)

樹脂 (A1) の代わりに、下記樹脂 (A2) を調合し、ポジ型レジスト組成物 (B) を調製した。

【0401】

【化 6 4】

(樹脂A2) 重量平均分子量 8000、分散度 1.81 モル比 40/20/40



30

40

【0402】

ポジ型レジスト組成物 (C)

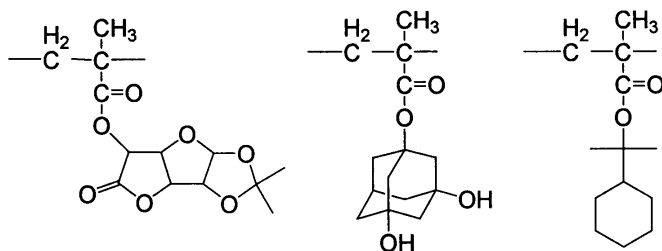
樹脂 (A1) の代わりに、下記樹脂 (B) を調合し、ポジ型レジスト組成物 (C) を調製した。

【0403】

50

## 【化 6 5】

(樹脂B) 重量平均分子量 9500 分散度1.85, モル比 40/20/40



10

## 【0 4 0 4】

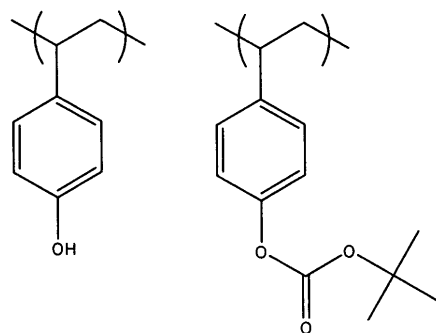
ポジ型レジスト組成物 (D)

樹脂 (A 1) の代わりに、下記樹脂 (C) を調合し、ポジ型レジスト組成物 (D) を調製した。

## 【0 4 0 5】

## 【化 6 6】

(樹脂C) 重量平均分子量 8000, 分散度1.80, モル比 50/50



20

30

## 【0 4 0 6】

## 実施例 2

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物 (B) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを Ar F エキシマレーザースキャナー (NA0.75) を用い、パターン露光を行った。その後120 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38 質量%) (ポジ型現像液) で30 秒間現像 (ポジ型現像) し、純水で30 秒間リンスし、ピッチ1000 nm、線幅750 nm のパターンを得た。次に、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2:3の溶液 (ネガ型現像液) で30 秒間現像 (ネガ型現像) を行うことにより、250 nm (1:1) のレジストパターンを得た。

40

## 【0 4 0 7】

## 実施例 3

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物 (A) スピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを Ar F エキシマレーザ

50

ースキャナー（NA0.75）を用い、20[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後130で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間リンスし、図11に示すように、ピッチ600nm、線幅450nmのパターンを得た。次に、1回目の露光で用いたのと同じパターン形成用のマスクを介して、56[mJ/cm<sup>2</sup>]で2回目の露光を行い、120で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比1：2の溶液（ネガ型現像液）で30秒間現像（ネガ型現像）を行うことにより、150nm（1：1）のレジストパターンを得た。

#### 【0408】

##### 実施例4

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物（B）をスピンコーターを用いて塗布し、100で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、18[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後135で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2：3の溶液（ネガ型現像液）で30秒間現像（ネガ型現像）し、ピッチ600nm、線幅450nmのパターンを得た。更に、1回目の露光で用いたのと同じパターン形成用のマスクを介して、2回目の露光を45[mJ/cm<sup>2</sup>]で行い、90で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間リンスを行うことにより、150nm（1：1）のレジストパターンを得た。

#### 【0409】

##### 実施例5

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物（B）をスピンコーターを用いて塗布し、100で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、パターン露光を行った。その後120で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水で30秒間リンスし、ピッチ920nm、線幅690nmのパターンを得た。次に、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2：3の溶液で30秒間現像を行い、次いで、2-ヘキサノールで30秒間リンスし、230nm（1：1）のレジストパターンを得た。

#### 【0410】

##### 実施例6

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物（C）をスピンコーターを用いて塗布し、100で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、パターン露光を行った。その後120で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水で30秒間リンスし、ピッチ880nm、線幅660nmのパターンを得た。次に、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2：3の溶液で30秒間現像を行い、次いで、2-ヘキサノールで30秒間リンスし、220nm（1：1）のレジストパターンを得た。

#### 【0411】

##### 実施例7

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ

10

20

30

40

50

型レジスト組成物 (A) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー (NA0.75) を用い、20 [mJ/cm<sup>2</sup>] でパターン露光を行った。その後130 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38 質量%) で30 秒間現像し、純水で30 秒間リンスし、ピッチ560 nm、線幅420 nm のパターンを得た。次に、1 回目の露光で用いたのと同じパターン形成用のマスクを介して、56 [mJ/cm<sup>2</sup>] で2 回目の露光を行い、120 で、60 秒間加熱した後、酢酸ブチルで30 秒間現像を行い、次いで、1-ヘキサノールで30 秒間リンスし、140 nm (1:1) のレジストパターンを得た。

【0412】

実施例 8

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したボジ型レジスト組成物 (B) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー (NA0.75) を用い、18 [mJ/cm<sup>2</sup>] でパターン露光を行った。その後135 で、60 秒間加熱した後、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの2:3 溶液で30 秒間現像を行い、次いで、2-ヘキサノールで30 秒間リンスし、ピッチ560 nm、線幅420 nm のパターンを得た。更に、1 回目の露光で用いたのと同じパターン形成用のマスクを介して、2 回目の露光を45 [mJ/cm<sup>2</sup>] で行い、90 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38 質量%) で30 秒間現像し、純水で30 秒間リンスを行うことにより、140 nm (1:1) のレジストパターンを得た。

【0413】

実施例 9

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したボジ型レジスト組成物 (B) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー (NA0.75) を用い、パターン露光を行った。その後120 で、60 秒間加熱した後、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2:3 の溶液で30 秒間現像を行うことにより、ピッチ1000 nm、線幅750 nm のパターンを得た。次に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38 質量%) で30 秒間現像し、純水で30 秒間リンスし、250 nm (1:1) のレジストパターンを得た。

【0414】

実施例 10

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したボジ型レジスト組成物 (B) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー (NA0.75) を用い、パターン露光を行った。その後120 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38 質量%) で30 秒間現像し、純水で30 秒間リンスし、ピッチ1200 nm、線幅900 nm のパターンを得た。次に、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2:3 の溶液で30 秒間現像を行うことにより、300 nm (1:1) のレジストパターンを得た。

【0415】

実施例 11

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したボジ型レジスト組成物 (D) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベーク

を行い、150 nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをKrFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、パターン露光を行った。その後120℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水で30秒間リンスし、ピッチ1280 nm、線幅960 nmのパターンを得た。次に、酢酸ブチル/2-ヘキサノールの質量比2：3の溶液で30秒間現像を行うことにより、320 nm（1：1）のレジストパターンを得た。

【0416】

実施例12

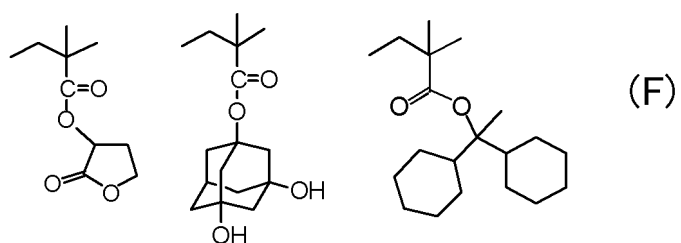
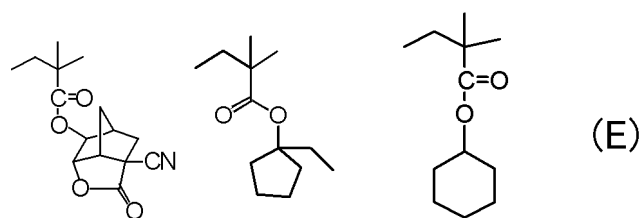
シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78 nmの反射防止膜を形成した。その上に市販品FAiRS-9101A12（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製ArFボジ型レジスト組成物）をスピンコーターを用いて塗布し、100℃で、60秒間ベークを行い、150 nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後120℃で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル（ネガ型現像液）で30秒間現像（ネガ型現像）し、1-ヘキサノールで30秒間リンスし、ピッチ180 nm、線幅90 nmのパターンを得た。

【0417】

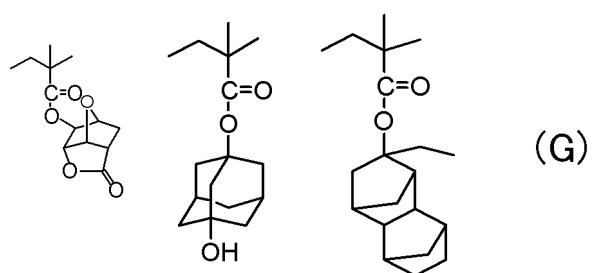
以下、実施例13～26で使用する樹脂（E）～（R）の構造を示す。

【0418】

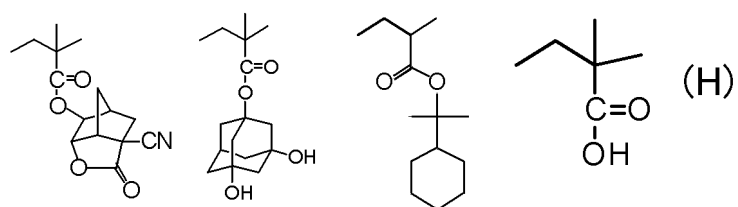
【化 6 7】



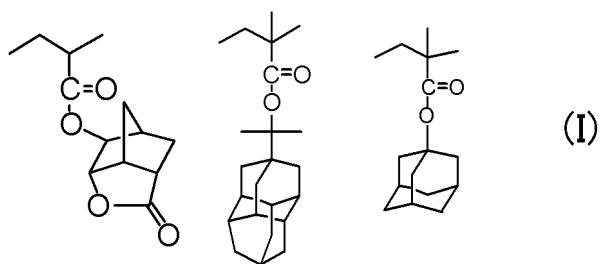
10



20



30

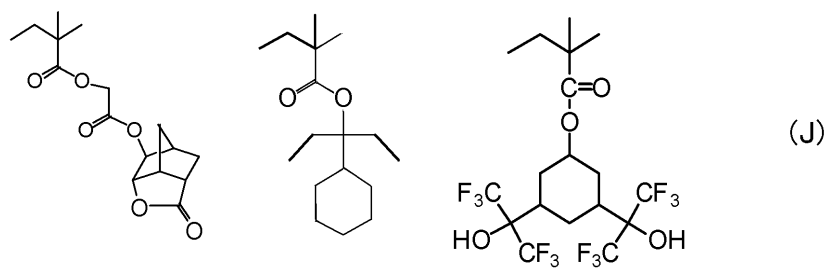


【 0 4 1 9 】

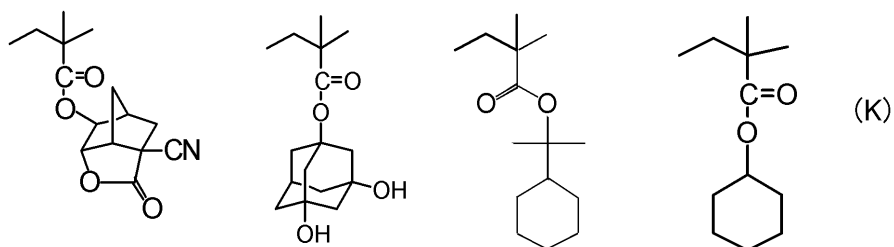
40



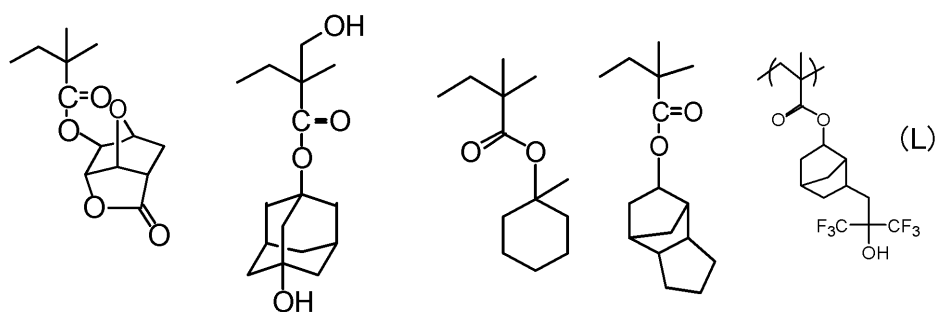
【化 6 8】



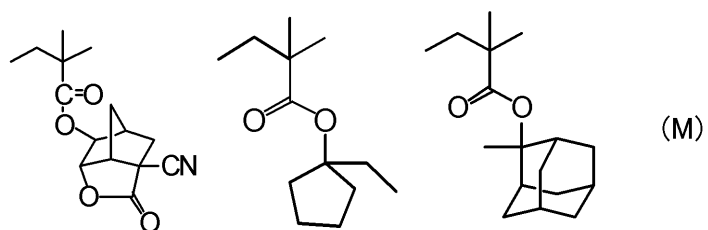
10



20

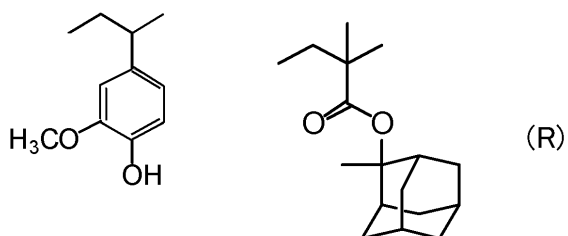
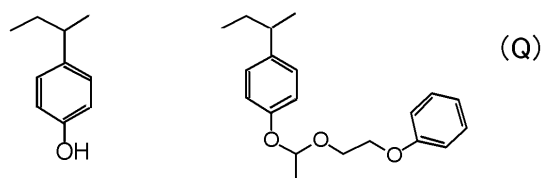
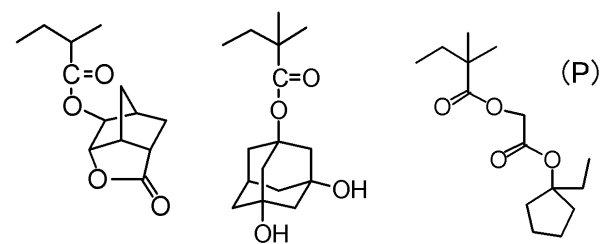
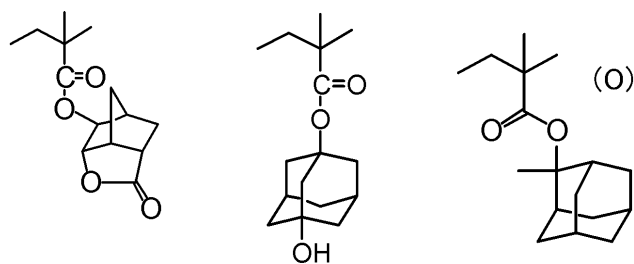
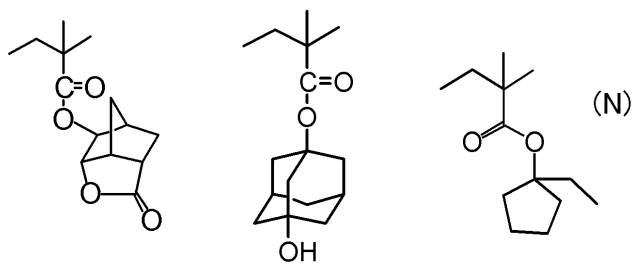


30



【 0 4 2 0 】

## 【化 6 9】



## 【 0 4 2 1 】

下記表 1 に樹脂 ( E ) ~ ( R ) の組成比 ( モル比、各繰り返し単位と左から順に対応 )、重量平均分子量、分散度を示す。

## 【 0 4 2 2 】

10

20

30

40

【表 1】

樹脂	組成比	重量平均 分子量	分散度
E	50:40:10	10000	1.52
F	30:20:50	12500	1.61
G	40:10:50	14300	1.75
H	40:15:35:10	11100	1.64
I	60:30:10	9200	1.58
J	30:50:20	7600	1.44
K	40:10:40:10	8300	1.82
L	40:15:35:5:5	7200	1.77
M	60:20:20	6000	1.71
N	40:15:45	5000	1.69
O	30:30:40	18000	2.23
P	40:5:55	9000	1.7
Q	50:50	8000	1.22
R	50:50	5500	1.41

10

20

## 【 0 4 2 3 】

ポジ型レジスト組成物 ( E ) ~ ( R )

下記表 2 に示した配合の溶液を0.1  $\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物 ( E ) ~ ( R ) を調製した。

## 【 0 4 2 4 】

【表 2】

ボジ型 レジスト 組成物	樹脂 (1.83g)	酸発生剤	添加量	塩基性化合物	添加量	溶剤	質量比	固形分 濃度	界面 活性剤	添加量
E	E	PAG-1	130mg	N,N-ジブチルアミン	10.5mg	PGMEA/PGME	60/40	3.0wt%	W-1	1.7mg
F	F	z61/PAG-2	70.0mg/52.0mg	ジアセチクロロ[4,3,0]ノネン	4.3mg	PGMEA/PGME	60/40	4.3wt%	W-2	3.4mg
G	G	z2	80mg	トリス(4-メチルフェニル)エチルアミン	6.3mg	PGMEA/シクロヘキサノール	40/60	4.0wt%	W-3	5.1mg
H	H	z63	52.1mg	E-1	13.5mg	PGMEA/PGME	60/40	8.0wt%	W-4	0.8mg
I	I	PAG-3/z2	32.5mg/41.2mg	トリエタノールアミン	3.5mg	PGMEA/PGME	80/20	6.2wt%	W-4	10.07mg
J	J	z20/PAG-4	31.5mg/51.3mg	N-フェニルジエタノールアミン/N,N-ジブチルアミン	4.2mg/4.2mg	PGMEA/PGME	20/80	5.5wt%	W-1	1.7mg
K	K	PAG-5	65.0mg	N-ブチルアミン	5.5mg	PGME	-	5.2wt%	W-2	1.7mg
L	L	z8/z42	89.5mg/11mg	4-ジメチルピリジン	6.3mg	γ-ブチロラクトン	-	6.6wt%	W-3	1.7mg
M	M	PAG-6	118.2mg	N-(2-シアノエチル)-N-エチルアミン	10.1mg	シクロヘキサノール	-	5.8wt%	W-4	8.2mg
N	N	PAG-7/z2	50.3mg/30.3mg	2-フェニルピリジン	8.3mg	PGMEA/シクロヘキサノール	80/20	5.8wt%	W-4	1.2mg
O	O	PAG-8	130mg	ジクロロメチルアミン/2,6-ジイソプロピルピリジン	2.1mg/6.5mg	乳酸エチル	-	5.8wt%	W-4	3.2mg
P	P	PAG-9	100.2mg	テトラメチルアミン/2,6-ジイソプロピルピリジン	12.0mg	PGMEA/7-ヒドロキシノネン	95/5	5.8wt%	W-4	0.8mg
Q	Q	PAG-10	145mg	2,6-ジイソプロピルピリジン	6.1mg	PGMEA/PGME	60/40	3.7wt%	W-4	1.2mg
R	R	z7	300mg	トリオクチルアミン	11.5mg	PGMEA/PGME	80/20	2.5wt%	W-1	1.2mg

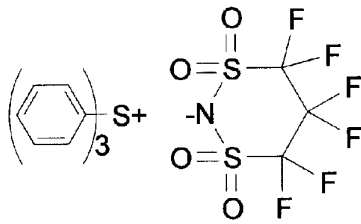
以下、表中の略号を示す。

【 0 4 2 6 】

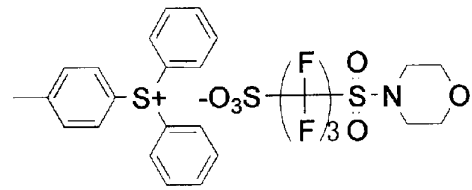
〔 酸発生剤 〕

【 0 4 2 7 】

【 化 7 0 】

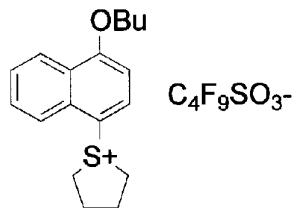


PAG-1

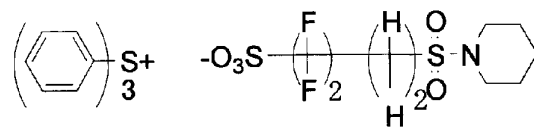


PAG-2

10

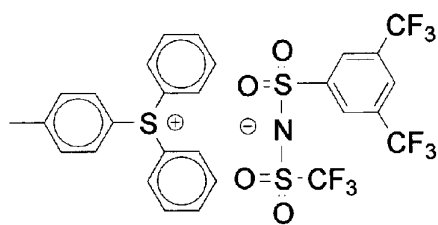


PAG-3

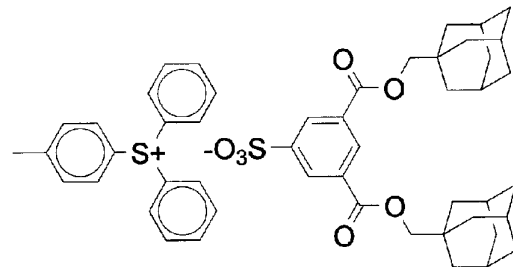


PAG-4

20

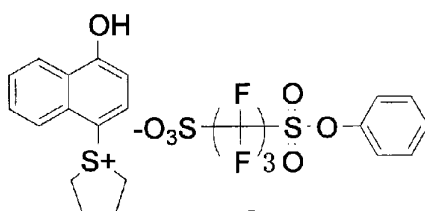


PAG-5

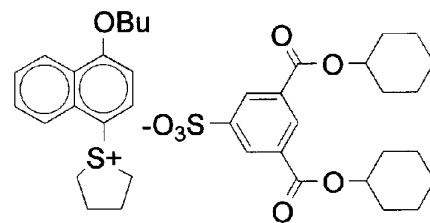


PAG-6

30

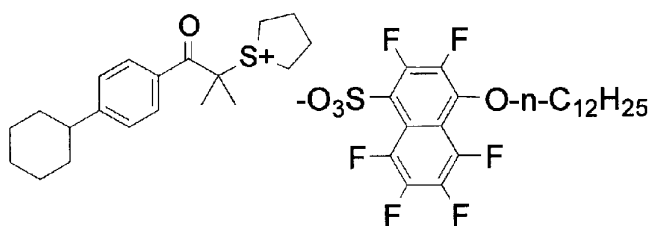


PAG-7

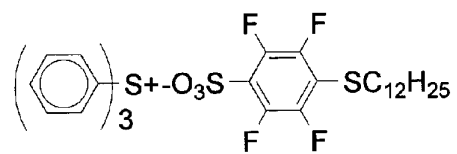


PAG-8

40



PAG-9

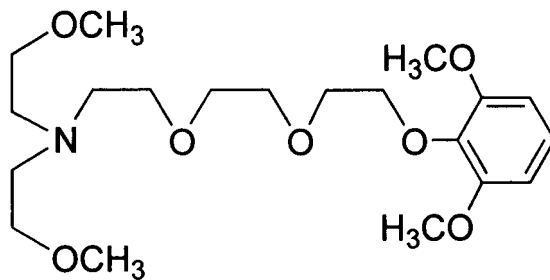


PAG-10

【 0 4 2 8 】

50

〔塩基性化合物〕  
 【0429】  
 【化71】



10

## E-1

【0430】

〔溶剤〕

20

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0431】

〔界面活性剤〕

W - 1 : メガファック F 1 7 6 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) ( フッ素系 )

W - 2 : メガファック R 0 8 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) ( フッ素及びシリコン系 )

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 ) ( シリコン系 )

W - 4 : P F 6 3 2 0 ( O M N O V A 社製 ) ( フッ素系 )

30

【0432】

実施例 1 3

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A ( 日産化学社製 ) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物 ( E ) をスピンコーターを用いて塗布し、90 で、80 秒間ベークを行い、80 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを、ArF エキシマレーザースキャナーとして N A 0 . 8 5 のレンズが装備された A S M L 社製の P A S 5 5 0 0 / 1 2 5 0 i を用いて、パターン形成用のマスクを介して、18 [mJ/cm<sup>2</sup>] で露光した。その後120 で、60 秒間加熱した後、酢酸ブチル ( ネガ型現像液 ) で30 秒間現像 ( ネガ型現像 ) を行い、次いで、1 - ヘキサノールで30 秒間リンスし、ピッチ 3 2 0 nm、線幅 2 4 0 nm のパターンを得た。次に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 ( 0 . 0 5 質量 % ) ( ポジ型現像液 ) で30 秒間現像 ( ポジ型現像 ) し、純水で30 秒間リンスを行うことにより、80 nm ( 1 : 1 ) のレジストパターンを得た。

40

【0433】

実施例 1 4

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A ( 日産化学社製 ) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物 ( F ) をスピンコーターを用いて塗布し、120 で、60 秒間ベークを行い、120 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー ( N A 0 . 7 5 ) を用い、パターン形成用のマスクを介して、25 [mJ/cm<sup>2</sup>]

50

でパターン露光を行った。その後120 で、60秒間加熱した後、メチルイソブチルケトン(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、2-ヘプタノールで30秒間リンスし、ピッチ200nm、線幅120nmのパターンを得た。

【0434】

実施例15

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(G)をスピンコーターを用いて塗布し、110 で、60秒間ベークを行い、100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後100 で、80秒間加熱した後、乳酸エチル(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、2-ヘプタノールで60秒間リンスし、ピッチ200nm、線幅120nmのパターンを得た。

【0435】

実施例16

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(H)をスピンコーターを用いて塗布し、105 で、60秒間ベークを行い、220nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後90 で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル/2-ヘキサノンの質量比1:1の溶液(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、デカンで30秒間リンスし、ピッチ200nm、線幅100nmのパターンを得た。

【0436】

実施例17

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(I)をスピンコーターを用いて塗布し、95 で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後110 で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル/ジヘキシルエーテルの質量比7:3の溶液(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、1-ヘキサノールで30秒間リンスし、ピッチ240nm、線幅100nmのパターンを得た。

【0437】

実施例18

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(J)をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後105 で、60秒間加熱した後、メチルエチルケトン(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、1-ヘキサノールで30秒間リンスし、ピッチ260nm、線幅130nmのパターンを得た。

【0438】

実施例19

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(K)をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]

でパターン露光を行った。その後120 で、60秒間加熱した後、エチル・3・エトキシプロピオネート(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、1・ヘキサノールで30秒間リンスし、ピッチ240nm、線幅120nmのパターンを得た。

【0439】

実施例20

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(L)をスピンコーターを用いて塗布し、100で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、17[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後120で、60秒間加熱した後、酢酸イソアミル/デカンの質量比95:5の溶液(ネガ型現像液)で60秒間現像(ネガ型現像)し、1・ヘキサノールで15秒間リンスし、ピッチ400nm、線幅300nmのパターンを得た。更に、2回目の露光を、パターン形成用のマスクを介せずに3[mJ/cm<sup>2</sup>]で行った後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液(0.238質量%) (ポジ型現像液)で20秒間現像(ポジ型現像)し、純水で30秒間リンスし、100nm(1:1)のレジストパターンを得た。

【0440】

実施例21

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(M)をスピンコーターを用いて塗布し、130で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後100で、60秒間加熱した後、シクロヘキサノン/1・ヘキサノールの質量比3:2の溶液(ネガ型現像液)で15秒間現像(ネガ型現像)し、2・ヘプタノール/デカンの質量比1:1の溶液で40秒間リンスし、ピッチ240nm、線幅120nmのパターンを得た。

【0441】

実施例22

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(N)をスピンコーターを用いて塗布し、105で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後90で、60秒間加熱した後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート/メチルイソブチルケトンの質量比1:3の溶液(ネガ型現像液)で10秒間現像(ネガ型現像)し、1・ヘキサノール/2・ヘプタノールの質量比1:1の溶液で60秒間リンスし、ピッチ240nm、線幅120nmのパターンを得た。

【0442】

実施例23

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物(O)をスピンコーターを用いて塗布し、120で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン形成用のマスクを介して、25[mJ/cm<sup>2</sup>]でパターン露光を行った。その後110で、60秒間加熱した後、酢酸アミル/イソプロパノールの質量比95:5の溶液(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)し、1・ヘキサノールで30秒間リンスし、ピッチ200nm、線幅100nmのパターンを得た



。

## 【 0 4 4 3 】

## 実施例 2 4

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A ( 日産化学社製 ) を塗布し、 2 0 5 で、 6 0 秒間ベークを行い、 7 8 n m の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物 ( P ) をスピンコーターを用いて塗布し、 9 0 で、 6 0 秒間ベークを行い、 15 0 n m のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを A r F エキシマレーザー  
スキャナー ( N A 0 . 7 5 ) を用い、パターン形成用のマスクを介して、 1 7 [ m J / c m <sup>2</sup> ] で  
パターン露光を行った。その後 1 2 0 で、 6 0 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニ  
ウムハイドロオキサイド水溶液 ( 0 . 2 3 8 質量 % ) ( ポジ型現像液 ) で 3 0 秒間現像 ( ポ  
ジ型現像 ) し、純水で 3 0 秒間リンスし、ピッチ 4 8 0 n m 、線幅 3 6 0 n m のパターン  
を得た。更に、 2 回目の露光を、パターン形成用のマスクを介さずに 3 [ m J / c m <sup>2</sup> ] で行った  
後、酢酸ブチル ( ネガ型現像液 ) で 3 0 秒間現像 ( ネガ型現像 ) し、 1 - ヘキサノールで 2 0  
秒間リンスした後、 9 0 で 9 0 秒間加熱し、 1 2 0 n m ( 1 : 1 ) のレジストパターン  
を得た。

10

## 【 0 4 4 4 】

実施例 1 ~ 2 4 で形成したパターン寸法を下記表 3 に示す。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

パターン形成後、ラインパターン上面およびスペース部分を測長走査型電子顕微鏡 ( 日立社製 S 9 3 8 0 I I ) を使用して観察し、レジスト残渣が全く観察されない場合を で  
表し、殆ど無い場合を で表し、少しある場合を で表した。結果を表 3 に示す。

20

レジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、それぞれの解像線幅において、パターンの中腹部あるいは上部から、レジストパターンの一部が消失し、欠けている場合を 、欠けが観察されない場合を とした。結果を表 3 に示す。

## 【 0 4 4 5 】

【表 3】

実施例	パターン	残渣	欠け
1	100nmL/S	◎	△
2	250nmL/S	○	△
3	150nmL/S	○	△
4	150nmL/S	○	○
5	230nmL/S	◎	△
6	220nmL/S	◎	△
7	140nmL/S	◎	△
8	140nmL/S	◎	○
9	250nmL/S	○	○
10	300nmL/S	○	△
11	320nmL/S	△	△
12	90nmL/S	◎	△
13	80nmL/S	◎	○
14	120nmL/S	○	△
15	120nmL/S	◎	△
16	100nmL/S	◎	△
17	100nmL/S	◎	△
18	130nmL/S	○	△
19	120nmL/S	◎	△
20	100nmL/S	◎	△
21	120nmL/S	○	△
22	120nmL/S	○	△
23	100nmL/S	◎	△
24	120nmL/S	◎	△

## 【0446】

上記実施例から、本発明のネガ型現像とポジ型レジスト組成物の組み合わせ、又は本発明のポジ型現像とネガ型現像およびポジ型レジスト組成物の組み合わせにより、良好なパターン解像性能が得られ、かつレジスト残渣の問題が解消されることは、明らかである。特に、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂をポジ型レジスト組成物として用いた場合に、特に良好なパターン解像性能が得られ、残渣の発生もより抑制されることが明らかである。

さらに、2回の現像を行い、かつ、2回の現像順序を、最初にネガ型の現像を行い、次いでポジ型の現像を行うことで、レジストパターンの欠けを抑制できることが明らかである。

## 【 0 4 4 7 】

## 実施例 2 5

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に調製したポジ型レジスト組成物 (Q) をスピンコーターを用いて塗布し、90 で、60 秒間ベークを行い、100 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを E U V 光 (波長 13.5 nm) を用いて、露光量 0 ~ 10.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 120 で、60 秒間加熱した。その後、酢酸ブチル (ネガ型現像液) を用いて各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (値) を算出した。値が大きいほど溶解コントラストが優れている。これらの結果を下記表 4 に示す。

10

## 【 0 4 4 8 】

## 実施例 2 6

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に調製したポジ型レジスト組成物 (R) をスピンコーターを用いて塗布し、100 で、60 秒間ベークを行い、50 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを E U V 光 (波長 13.5 nm) を用いて、露光量 0 ~ 10.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 100 で、60 秒間加熱した。その後、酢酸ブチル (ネガ型現像液) を用いて各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (値) を算出した。値が大きいほど溶解コントラストが優れている。これらの結果を表 4 に示す。

20

## 【 0 4 4 9 】

## 【表 4】

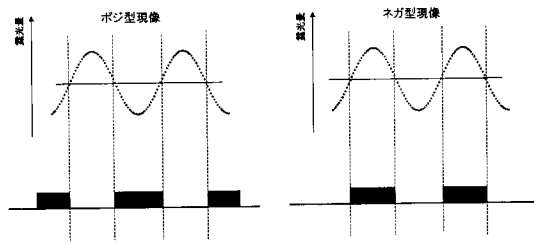
実施例	感度	$\gamma$ 値
25	5.4mJ/cm <sup>2</sup>	7.1
26	2.5mJ/cm <sup>2</sup>	10.3

30

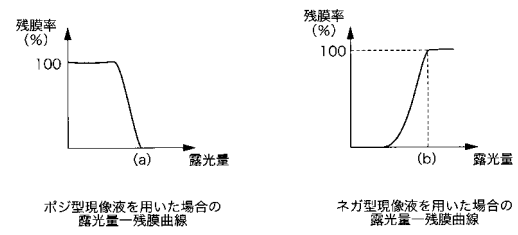
## 【 0 4 5 0 】

表 4 の結果から、本発明のネガ型現像とポジ型レジスト組成物の組み合わせにより、E U V 光の照射による特性評価においても、良好な溶解コントラストが得られ、かつ高感度であることは、明らかである。

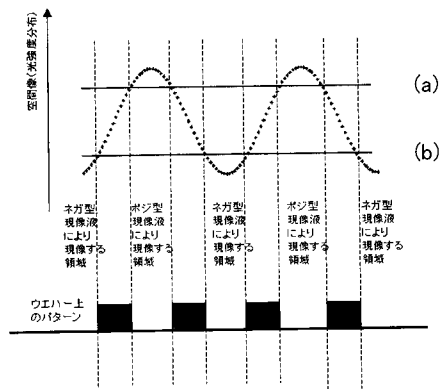
【図 1】



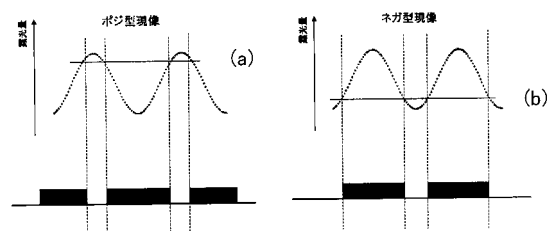
【図 3】



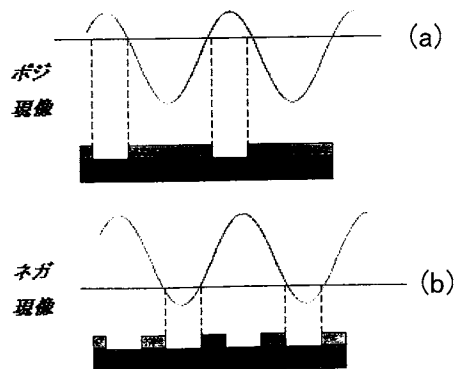
【図 2】



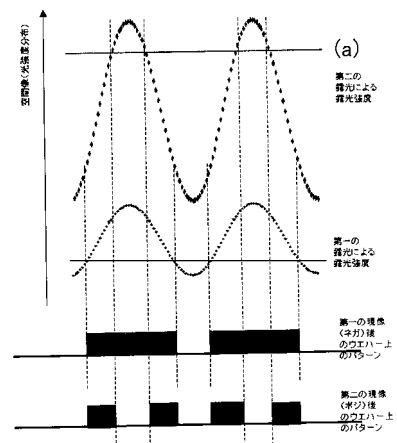
【図 4】



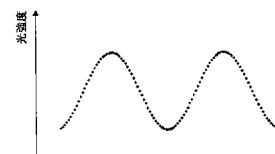
【図 5】



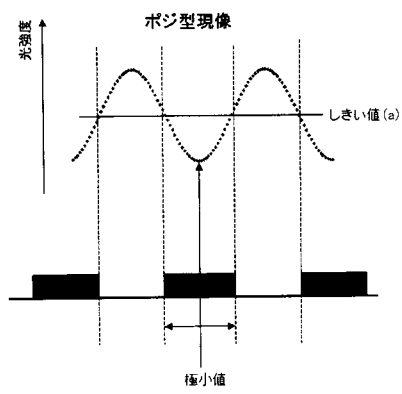
【図 6】



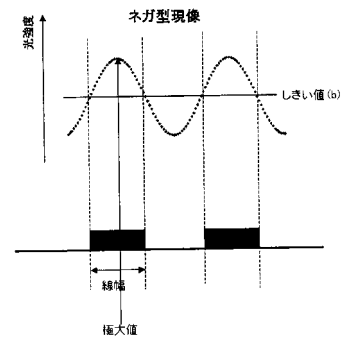
【図 7】



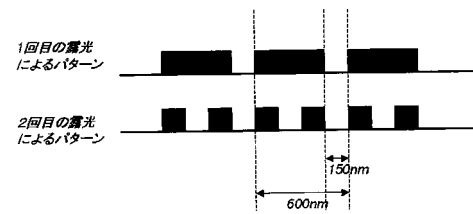
【図 8】



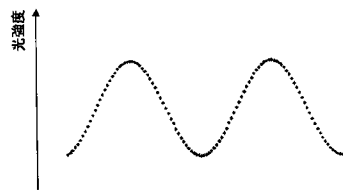
【図 10】



【図 11】



【図 9】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2007-117158(P2007-117158)

(32)優先日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開昭59-045439(JP,A)

特開2004-004557(JP,A)

特開2006-276688(JP,A)

特開2005-266801(JP,A)

特開2000-199953(JP,A)

特開平10-104834(JP,A)

特開平07-261392(JP,A)

国際公開第2007/029177(WO,A1)

国際公開第2006/056905(WO,A1)

国際公開第2004/022513(WO,A1)

Shinji Tarutani, Development of materials and processes for 32nm node immersion lithography process, Proceedings: 4th International Symposium on Immersion Lithography, 米国, SEMATECH, 2007年10月, [平成24年7月20日検索][http://www.semtech.org/meetings/archives/litho/8065/pres/RE-05%20Tarutani\\_FUJIFILM.pdf](http://www.semtech.org/meetings/archives/litho/8065/pres/RE-05%20Tarutani_FUJIFILM.pdf), URL, [http://www.semtech.org/meetings/archives/litho/8065/pres/RE-05%20Tarutani\\_FUJIFILM.pdf](http://www.semtech.org/meetings/archives/litho/8065/pres/RE-05%20Tarutani_FUJIFILM.pdf)

Ryoung-han Kim et al., Double Exposure Using 193nm Negative Tone Photoresist, Proceedings of SPIE, 米国, 2007年5月26日, Vol.6520, pp.65202M1-8

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18, 7/32,

(54)【発明の名称】パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられる多重現像用ポジ型レジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ現像用リンス液