

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-58842

(P2006-58842A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 503A	2H025
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 35 頁)

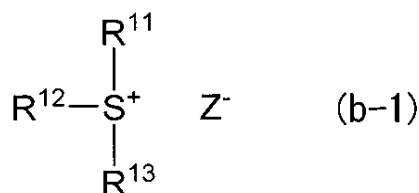
(21) 出願番号	特願2005-52032 (P2005-52032)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成17年2月25日 (2005.2.25)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(31) 優先権主張番号	特願2004-215404 (P2004-215404)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成16年7月23日 (2004.7.23)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 イメージョンリソグラフィ工程において用いられる溶媒中への物質溶出を低減できるレジスト組成物、および該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供する。【解決手段】 酸発生剤成分 (B) として、下記一般式 (b-1) [式中、 $R^{11} \sim R^{13}$  は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $R^{11} \sim R^{13}$  のうち少なくとも1つは、少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基を表し、 $Z^-$  はアニオンを表す。] で表されるオニウム塩系酸発生剤 (B1)、または、環式基含有アニオンを有するオニウム塩系酸発生剤 (B2) を含有することを特徴とするレジスト組成物。【化1】



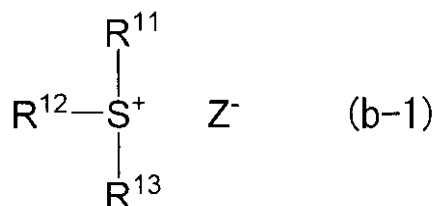
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含み、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分 (B) が、下記一般式 (b-1) で表されるオニウム塩系酸発生剤 (B1) を含有することを特徴とするレジスト組成物。

## 【化 1】



10

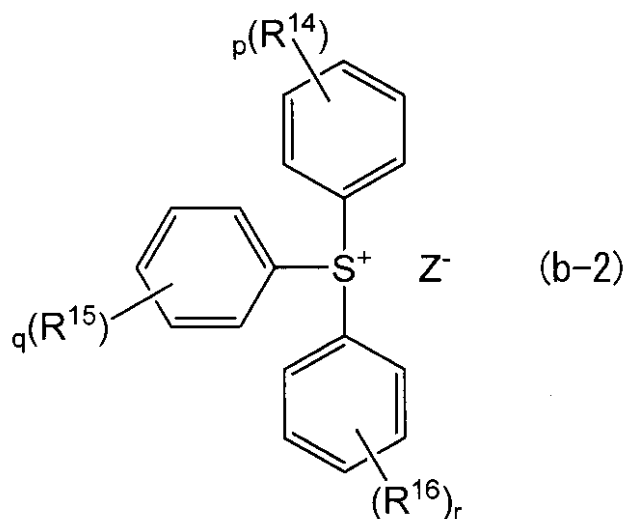
[ 式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  のうち少なくとも1つは、少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基を表し、 $\text{Z}^-$  はアニオンを表す。]

## 【請求項 2】

前記オニウム塩系酸発生剤 (B1) が、下記一般式 (b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤 (B11) を含む請求項 1 記載のレジスト組成物。

20

## 【化 2】



30

[ 式中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$  は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、p、q、r は、それぞれ独立に、1 ~ 5 の整数を表し、 $\text{Z}^-$  はアニオンを表す。]

40

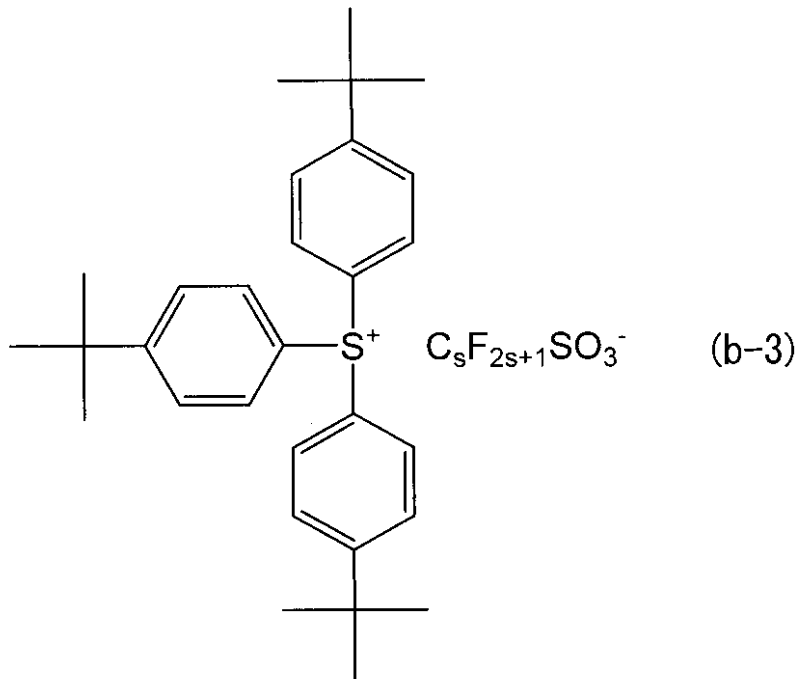
## 【請求項 3】

前記  $\text{Z}^-$  が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンである請求項 1 または 2 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 4】

前記オニウム塩系酸発生剤 (B11) が、下記一般式 (b-3) で表されるオニウム塩系酸発生剤 (B12) を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

## 【化 3】



10

20

[ 式中、s は 1 ~ 10 の整数を表す。 ]

## 【請求項 5】

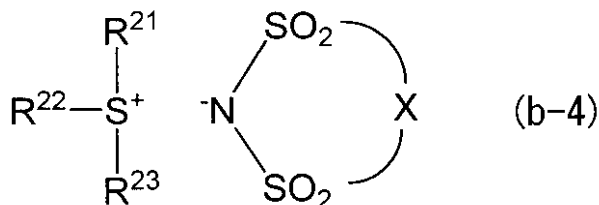
酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含み、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分 (B) が、環式基含有アニオンを有するオニウム塩系酸発生剤 (B2) を含有することを特徴とするレジスト組成物。

## 【請求項 6】

前記オニウム塩系酸発生剤 (B2) が、下記一般式 (b-4) で表される化合物 (B21) を含む請求項 5 記載のレジスト組成物。

30

## 【化 4】



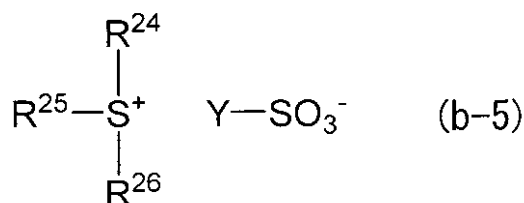
[ 式中、X は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を表し； $R^{21} \sim R^{23}$  は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $R^{21} \sim R^{23}$  のうち少なくとも 1 つはアリール基を表す ]

40

## 【請求項 7】

前記オニウム塩系酸発生剤 (B2) が、下記一般式 (b-5) で表される化合物 (B22) を含む請求項 5 または 6 記載のレジスト組成物。

## 【化 5】



【式中、Yは環式基を表し；R<sup>24</sup>～R<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、R<sup>24</sup>～R<sup>26</sup>のうち少なくとも1つはアリール基を表す】 10

## 【請求項 8】

前記 Y が脂肪族炭化水素基である請求項 7 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 9】

前記 Y がアダマンチル基である請求項 7 または 8 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 10】

前記樹脂成分 (A) が、酸解離性溶解抑制基を有する ( - 低級アルキル ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 ( a 1 ) を有する請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

## 【請求項 11】 20

前記樹脂成分 (A) が、さらにラクトン含有単環又は多環式基を有する ( - 低級アルキル ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 ( a 2 ) を有する請求項 10 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 12】

前記樹脂成分 (A) が、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を有する ( - 低級アルキル ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 ( a 3 ) を有する請求項 10 または 11 記載のレジスト組成物。

## 【請求項 13】

さらに、含窒素有機化合物 (D) を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。 30

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法であって、浸漬露光する工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、イマージョン ( immersion ) リソグラフィー ( 浸漬露光 ) 工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物、および該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】 40

## 【0002】

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されている。現在、リソグラフィー法においては、たとえば ArF エキシマレーザーを用いた最先端の領域では、線幅が 90 nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後のデバイス構造のさらなる微細化のために、レジストパターンのさらなる微細化が要求されている。レジストパターンの微細化を達成するための微細化手段としては、より短波長の光源、たとえば F<sub>2</sub> レーザー、EUV ( 極端紫外光 )、EB ( 電子線 )、X 線等を用いる光源波長の短波長化や、露光装置のレンズの開口数 ( NA ) の大口径化 ( 高 NA 化 ) 等が一般的である。また、このような短波長の光源に対する感度の高さと、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性とを満た 50

すレジストとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型のレジスト組成物が知られている。しかし、光源波長の短波長化は、高額な新たな露光装置が必要となる。また、高NA化は、NAと焦点深度幅とがトレードオフの関係にあるため限界があり、焦点深度幅を低下させることなく解像性を達成することは困難である。

#### 【0003】

そのような中、イメージョンリソグラフィーという方法が報告されている（例えば、非特許文献1～3参照）。この方法は、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト層との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒、たとえば純水、フッ素系不活性液体等の溶媒で満たした状態で露光（浸漬露光）を行う方法である。このようなイメージョンリソグラフィーによれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、イメージョンリソグラフィーは、既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、イメージョンリソグラフィーは、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィ特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。

10

【非特許文献1】ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー（Journal of Vacuum Science & Technology B）（米国）、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。

20

【非特許文献2】ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー（Journal of Vacuum Science & Technology B）（米国）、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁。

【非特許文献3】プロシーディングスオブエスピーアイ（Proceedings of SPIE）（米国）2002年、第4691巻、459-465頁。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

しかし、イメージョンリソグラフィーにより従来の通常露光プロセスと同程度に良好なレジストパターンが形成されるかどうかは、まだまだ未知な点が多い。たとえば、イメージョンリソグラフィーにおいては、上述のように、露光時にレジスト層やレンズに溶媒が接触する。そのため、レジストに含まれる物質が溶媒中へ溶出する等によりレジスト層が変質してその性能が低下したり、溶出した物質によって溶媒の屈折率を局所的に変化したり、溶出した物質がレンズ表面を汚染する等により、レジストパターン形成に悪影響を与えることが考えられる。すなわち、感度が劣化したり、得られるレジストパターンがT-トップ形状となったり、レジストパターンの表面荒れや膨潤が生じる等の問題が予想される。本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、イメージョンリソグラフィー工程において用いられる溶媒中への物質溶出を低減できるレジスト組成物、および該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

30

40

#### 【課題を解決するための手段】

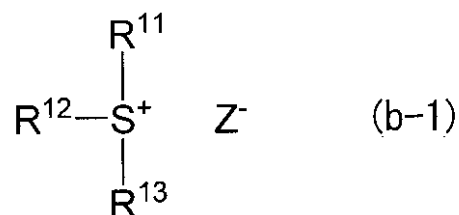
#### 【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、アニオン部またはカチオン部に特定の環式構造を有するオニウム塩系酸発生剤が、イメージョンリソグラフィー工程において用いられる溶媒中へ溶出しにくいことを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含み、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分（B）が、下記一般式（b-1）で表されるオニウム塩系酸発生剤（B1）を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

50

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



10

[ 式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  のうち少なくとも1つは、少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基を表し、 $\text{Z}^-$  はアニオンを表す。]

【 0 0 0 7 】

また、本発明の第二の態様は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含み、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分 (B) が、環式基含有アニオンを有するオニウム塩系酸発生剤 (B2) を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【 0 0 0 8 】

20

また、本発明の第三の態様は、前記第一の態様または第二の態様のレジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法であって、浸漬露光する工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明のレジスト組成物およびレジストパターン形成方法により、イメージョンリソグラフィ工程において用いられる溶媒 (以下、液浸媒体ということがある) 中への物質溶出を低減できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

30

以下、本発明をより詳細に説明する。第一の態様のレジスト組成物 本発明の第一の態様のレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) (以下、(A)成分ということがある) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (以下、(B)成分ということがある) とを含み、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるものであって、前記 (B) 成分が、上記一般式 (b-1) で表されるオニウム塩系酸発生剤 (B1) を含有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

< (B) 成分 > 式 (b-1) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  のうち少なくとも1つは、少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基である必要がある。かかる構造を有することにより、オニウム塩系酸発生剤 (B1) のカチオン部の液浸媒体中への溶出が軽減され、結果、液浸媒体中への物質溶出を低減できる。

40

【 0 0 1 2 】

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子等で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。安価に合成可能なことから、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  のアルキル基としては、特に限定されず、例えば炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基

50

、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。これらの中で、 $R^{11} \sim R^{13}$ のうち2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{13}$ のすべてがアリール基であることがより好ましく、 $R^{11} \sim R^{13}$ がすべてフェニル基であることが最も好ましい。

## 【0013】

また、「少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基」におけるアルキル基としては、特に限定されず、例えば炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。中でも、特に本発明の効果に優れることから、炭素数10以下の分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数5以下の分岐状のアルキル基がより好ましく、特に第三級アルキル基が好ましい。具体的には、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

10

## 【0014】

オニウム塩系酸発生剤(B1)の具体例としては、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート等のヨードニウム塩；トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-*tert*-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等のスルホニウム塩などが挙げられる。

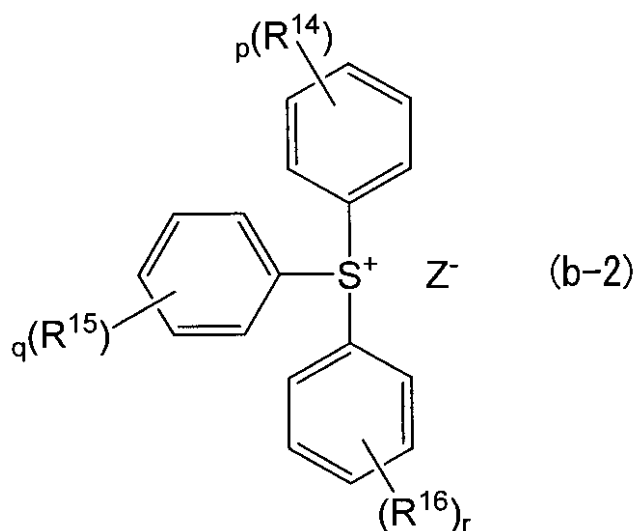
20

## 【0015】

本発明においては、特に、オニウム塩系酸発生剤(B1)が、下記一般式(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤(B11)を含むことが、本発明の効果に優れ、好ましい。

## 【0016】

## 【化2】



30

[式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、*p*、*q*、*r*は、それぞれ独立に、1~5の整数を表し、 $Z^-$ はアニオンを表す。]

## 【0017】

式(b-2)中、 $R^{14} \sim R^{16}$ のアルキル基としては、上記「少なくとも1つの水素原子がアルキル基で置換されたアリール基」におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。*p*、*q*、*r*は、それぞれ独立に、1~5の整数を表し、より好ましくは1~3の整数

40

50

を表し、最も好ましくは1である。Z<sup>-</sup>のアニオンとしては、特に限定されず、従来化学増幅型のレジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤におけるアニオンとして提案されている任意のものであってよい。本発明においては、特に、解像性の点から、Z<sup>-</sup>が、そのアルキル基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキルスルホン酸イオンであることが好ましく、特に、そのアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸イオンであることが好ましい。

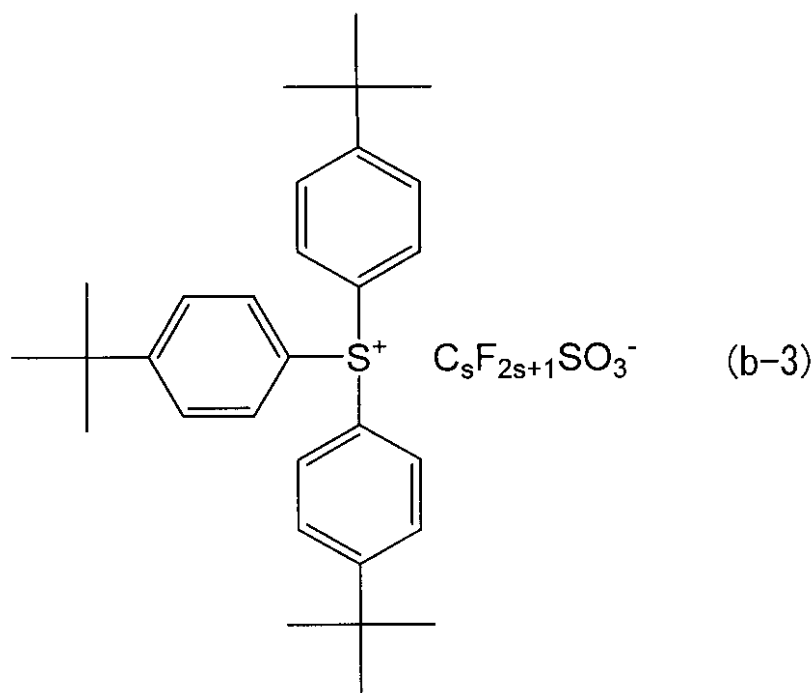
## 【0018】

オニウム塩系酸発生剤(B11)としては、特にカチオン部の液浸媒体中への溶出量が少なく、本発明の効果に優れることから、下記一般式(b-3)で表されるオニウム塩系酸発生剤(B12)を含むことが好ましい。

10

## 【0019】

## 【化3】



20

30

[ 式中、s は 1 ~ 10 の整数を表す。 ]

## 【0020】

式(b-3)中、sは、好ましくは1~8の整数であり、より好ましくは1~4の整数である。

## 【0021】

オニウム塩系酸発生剤(B1)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【0022】

本態様において、(B)成分は、さらに、後述する第二の態様に示すオニウム塩系酸発生剤(B2)や、従来化学増幅型のレジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤(以下、その他の酸発生剤(B3)ということがある)を含有してもよいが、(B)成分中、オニウム塩系酸発生剤(B1)の割合は、オニウム塩系酸発生剤(B2)を含まない場合は、(B)成分全体の25~100質量%であることが好ましく、50~100質量%がより好ましく、80~100質量%であることがさらに好ましく、100質量%であることが最も好ましい。(B)成分中のオニウム塩系酸発生剤(B1)の割合が25質量%以上であることにより、本発明の効果が十分なものとなる。また、(B)成分が、オニウム塩系酸発生剤(B1)とオニウム塩系酸発生剤(B2)の両方を含有する場合、オ

50



ニウム塩系酸発生剤 (B1) とオニウム塩系酸発生剤 (B2) との合計量が (B) 成分全体の 25 ~ 100 質量% であることが好ましく、30 ~ 100 質量% がより好ましい。このとき、オニウム塩系酸発生剤 (B1) とオニウム塩系酸発生剤 (B2) との比率は、特に限定されないが、液浸媒体への溶出抑制を考慮すると、1 : 9 ~ 9 : 1 が好ましく、8 : 2 ~ 2 : 8 がより好ましい。

#### 【0023】

その他の酸発生剤 (B3) としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

10

#### 【0024】

その他の酸発生剤 (B3) におけるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

20

#### 【0025】

前記オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)4-クロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)2,4-ジクロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)2,6-ジクロロベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)4-メトキシベンジルシアニド、(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)4-メトキシベンジルシアニド、(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)チエン-2-イルアセトニトリル、(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)4-メトキシフェニル]アセトニトリル、[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)4-メトキシフェニル]アセトニトリル、(トシルオキシイミノ)4-チエニルシアニド、(メチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロペンテニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロヘキセニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロヘプテニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロオクテニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロペンテニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)シクロヘキシルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ)エチルアセトニトリル、(プロピルスルホニルオキシイミノ)プロピルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)シクロペンチルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)シクロヘキシルアセトニトリル、(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)1-シクロペンテニルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ)1-シクロペンテニルアセトニトリル、(イソプロピルスルホニルオキシ

30

40

50

イミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、 (n-ブチルスルホニルオキシイミノ)  
 ミノ) 1 シクロペンテニルアセトニトリル、 (エチルスルホニルオキシイミノ)  
 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、 (イソプロピルスルホニルオキシイミノ)  
 1 シクロヘキセニルアセトニトリル、 (n-ブチルスルホニルオキシイミノ)  
 1

シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p-メチルフェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p-ブromoフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

10

【0026】

前記ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1,3-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135)、1,4-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147)、1,6-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132、分解点145)、1,10-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147)、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149)、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153)、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109、分解点122)、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116)などを挙げる事ができる。

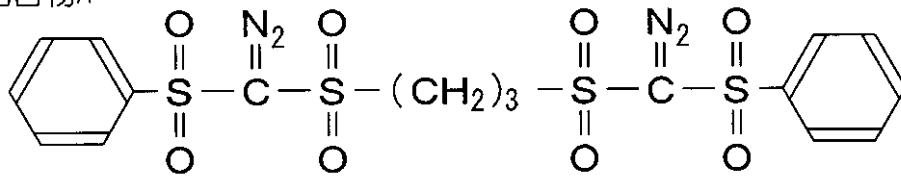
20

30

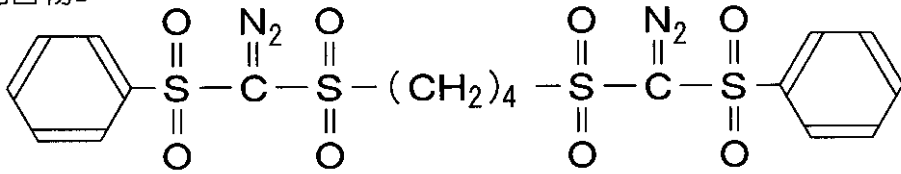
【0027】

## 【化 4】

化合物A

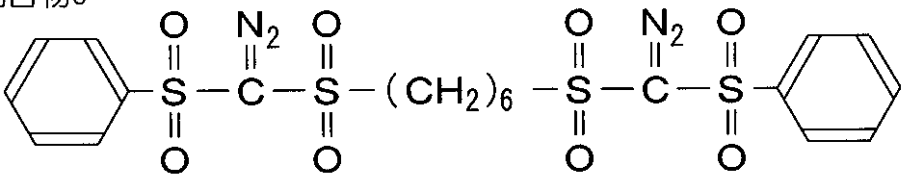


化合物B

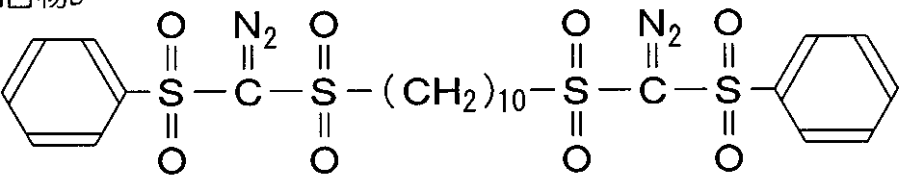


10

化合物C

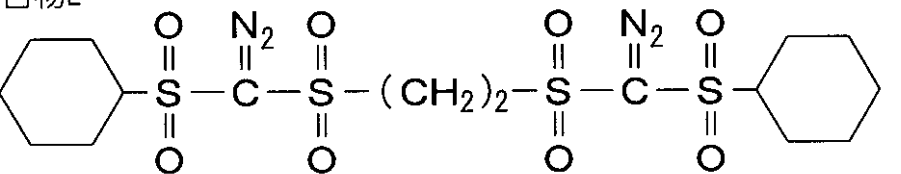


化合物D



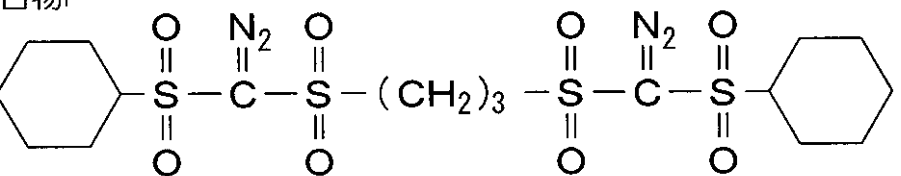
20

化合物E

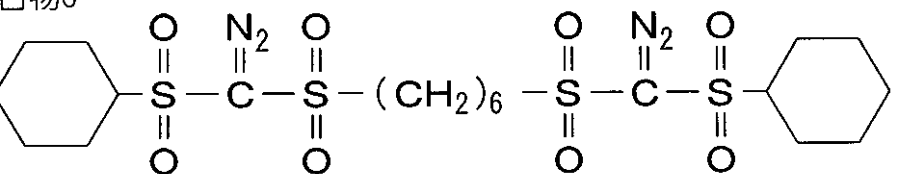


30

化合物F

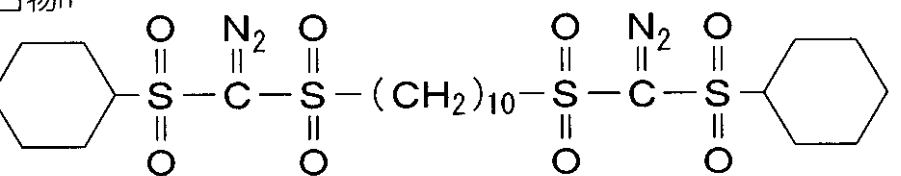


化合物G



40

化合物H



その他の酸発生剤（B3）としては、これらを1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

（B）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対し、0.5～30質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないうおそれがあり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0030】

<（A）成分> （A）成分としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂として提案されている、一種または二種以上のアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。

10

【0031】

ネガ型の場合、レジスト組成物には、アルカリ可溶性樹脂および（B）成分とともに架橋剤が配合される。そして、レジストパターン形成時に、露光により（B）成分から酸が発生すると、かかる酸が作用し、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ不溶性へ変化する。

【0032】

前記アルカリ可溶性樹脂としては、（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または（ヒドロキシアルキル）アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。また、前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基、特にプロキシメチル基を有するグリコールウリルなどの浸漬露光の溶媒に対して難溶性のアミノ系架橋剤を用いると浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。前記架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1～50質量部の範囲が好ましい。

20

【0033】

ポジ型の場合は、（A）成分は、いわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により（B）成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、（A）成分がアルカリ可溶性となる。そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたレジスト組成物に対して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

30

【0034】

（A）成分は、ポジ型、ネガ型のいずれの場合にも、（低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有することが好ましい。なお、本発明において、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。また、「（低級アルキル）アクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステル等の低級アルキルアクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。また、「（低級アルキル）アクリル酸エステル」の位の置換基としての低級アルキル基は、炭素原子数1～5のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。「（低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、（低級アルキル）アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して形成される構成単位を意味する。本発明においては、（A）成分中、（低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を、好ましくは20モル%以上、より好ましくは50モル%以上含むと好適なレジスト組成物が得られるので、望ましい。

40

【0035】

・構成単位（a1） 本発明のレジスト組成物がポジ型の場合、（A）成分は、酸解離性溶解抑制基を有する（低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（

50

a 1) を有することが好ましい。構成単位 ( a 1 ) における酸解離性溶解抑制基は、露光前は ( A ) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は ( B ) 成分から発生した酸の作用により解離し、この ( A ) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と、環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、または鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。

【0036】

構成単位 ( a 1 ) における酸解離性抑制基としては、例えば、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を好適に用いることができる。本発明における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基(脂環式基)であることを意味し、このとき「脂肪族環式基」は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。好ましくは多環式基(脂環式基)である。このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。このような単環または多環式基は、Arフレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でも、工業上、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

10

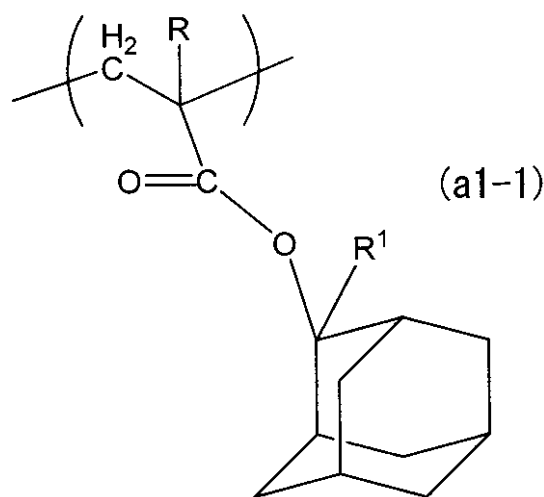
20

【0037】

構成単位 ( a 1 ) として、より具体的には、下記一般式 ( a 1 - 1 ) ~ ( a 1 - 9 ) で表される構成単位が挙げられる。

【0038】

【化5】

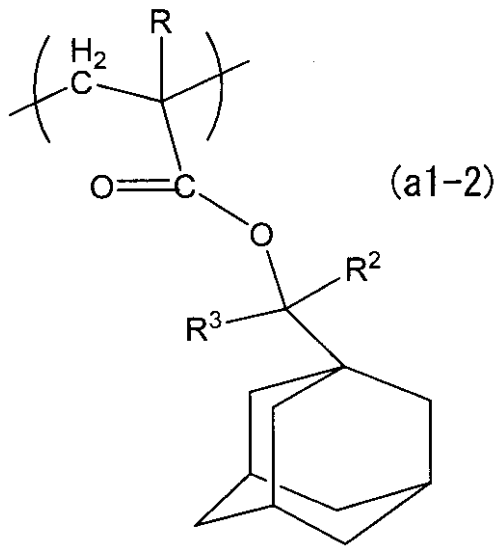


40

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、R<sup>1</sup>は低級アルキル基である。)

【0039】

【化6】



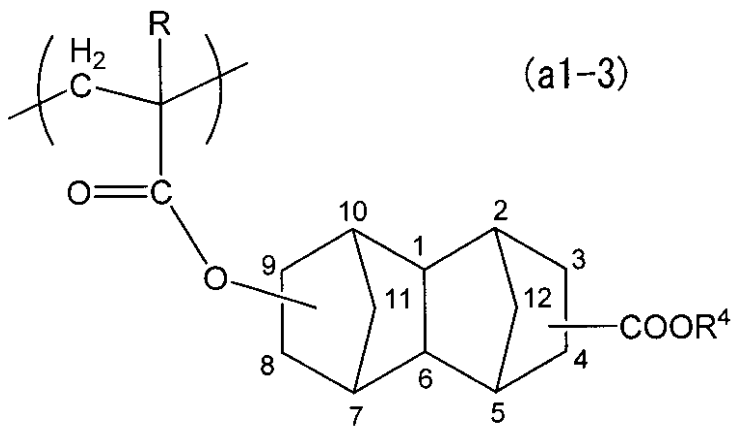
10

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

【0040】

20

【化7】

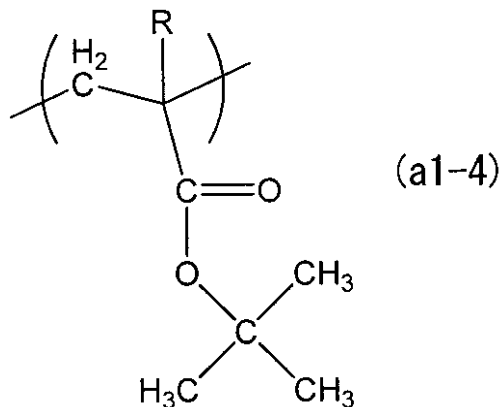


30

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、 $R^4$  は第3級アルキル基である。)

【0041】

【化8】



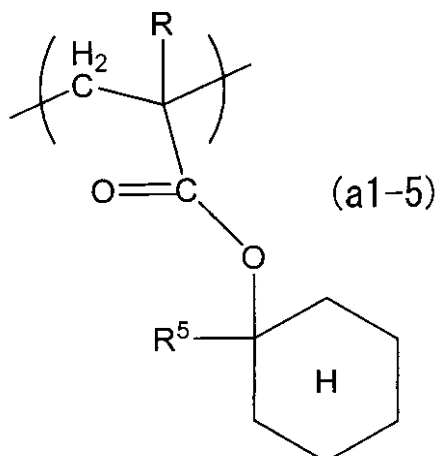
40

50

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基である。)

【0042】

【化9】

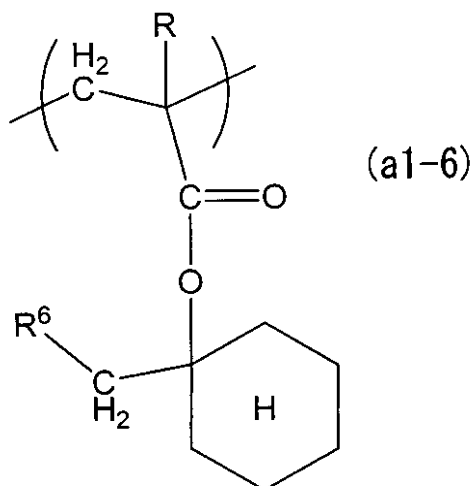


10

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、R<sup>5</sup>はメチル基である。)

【0043】

【化10】



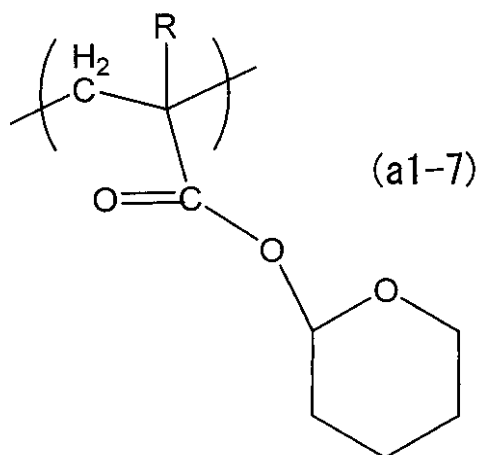
20

30

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、R<sup>6</sup>は低級アルキル基である。)

【0044】

【化11】



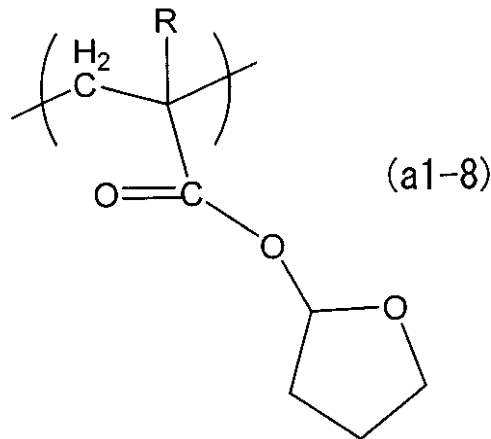
40

50

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基である。)

【0045】

【化12】

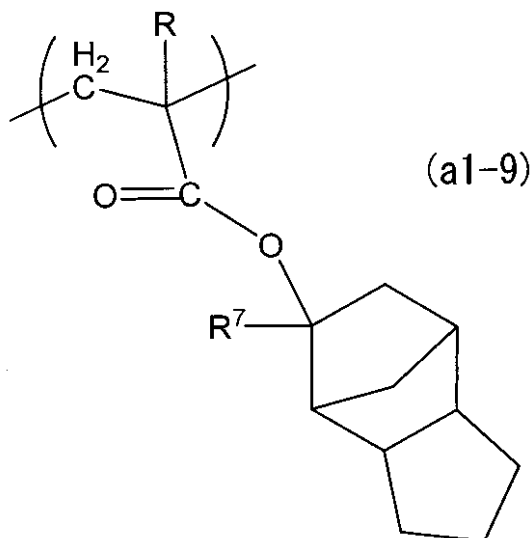


10

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基である。)

【0046】

【化13】



20

30

(式中、Rは水素原子または - 低級アルキル基、R<sup>7</sup>は低級アルキル基である。)

【0047】

上記R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> およびR<sup>6</sup> ~ R<sup>7</sup>はそれぞれ、炭素数1 ~ 5の低級の直鎖または分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基またはエチル基が好ましい。また、R<sup>4</sup>は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

40

【0048】

構成単位(a1)としては、上記に挙げた中でも、特に一般式(a1-1)、(a1-2)、(a1-3)、(a1-6)で表される構成単位は、イメージングリソグラフィ工程において使用される溶媒に対する耐溶解性に優れ、高解像性に優れたパターンが形成できるため、より好ましい。

【0049】

構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて

50



もよい。(A)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A)成分の全構成単位の合計に対して、5~60モル%が好ましく、5~50モル%がより好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0050】

・構成単位(a2) (A)成分は、前記構成単位(a1)の他に、ラクトン含有単環または多環式基を有する(-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。構成単位(a2)のラクトン含有単環または多環式基は、(A)成分をフォトレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。なお、こ

10

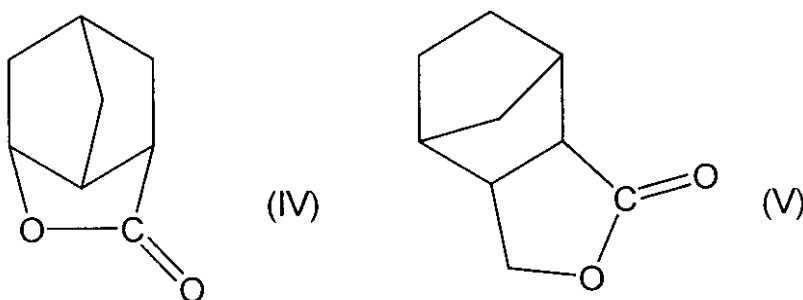
【0051】

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

20

【0052】

【化14】



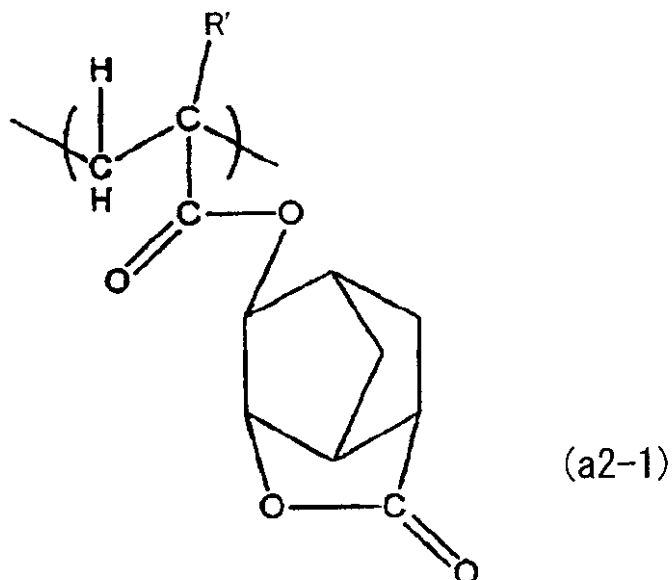
30

【0053】

構成単位(a2)の例としては、ラクトン含有モノシクロアルキル基またはトリシクロアルキル基を含む(-低級アルキル基)アクリル酸エステルから誘導される構成単位等が挙げられる。構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

【0054】

【化 1 5】

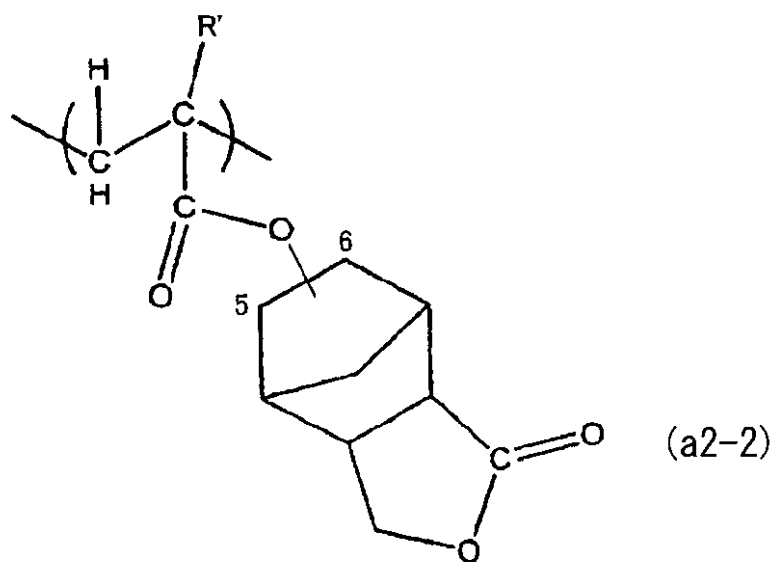


10

(式中、R' は水素原子または低級アルキル基である。)

【 0 0 5 5】

【化 1 6】



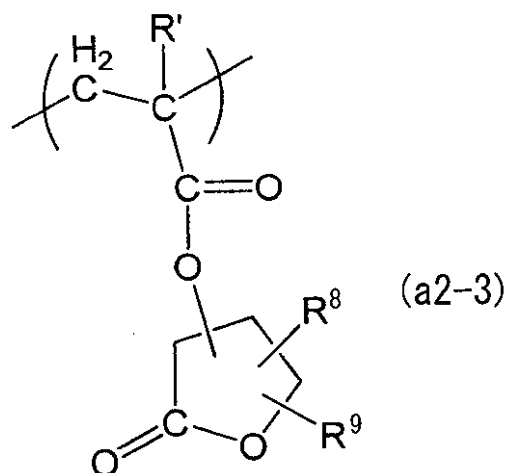
20

30

(式中、R' は水素原子または低級アルキル基である。) この構成単位は、結合位置が 5 位又は 6 位の異性体の混合物として存在する。

【 0 0 5 6】

【化 1 7】

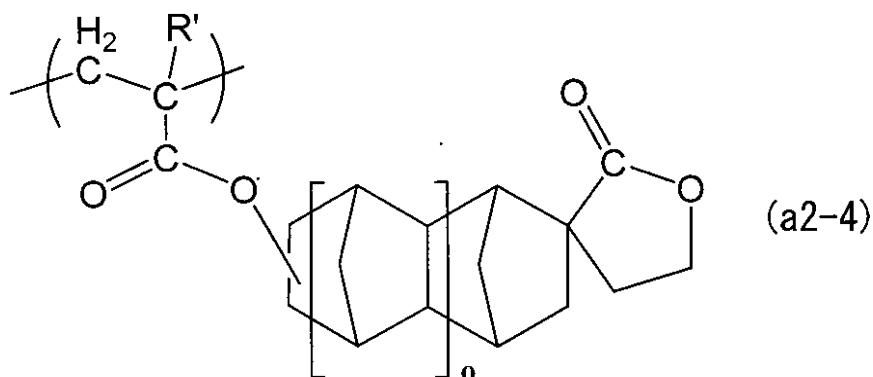


10

(式中、R' は水素原子または低級アルキル基であり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。)

【0057】

【化 1 8】



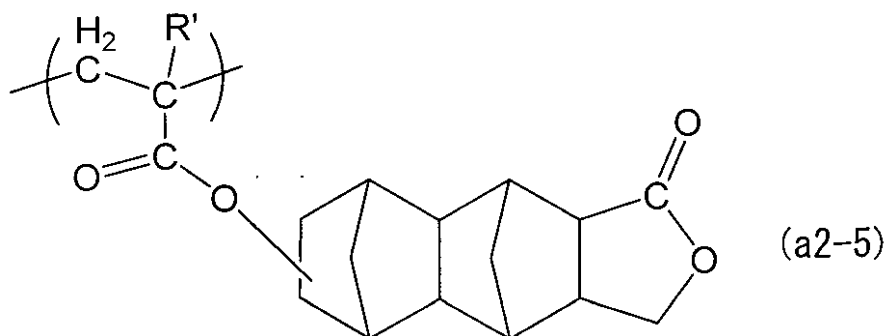
20

30

(式中、R' は水素原子または低級アルキル基であり、o は 0 または 1 である。)

【0058】

【化 1 9】



40

(式中、R' は水素原子または低級アルキル基である)

【0059】

一般式 (a2-1) ~ (a2-5) における R' の低級アルキル基としては、前記構成単位 (a1) における R の低級アルキル基と同じである。一般式 (a2-3) 中、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基であり、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

50

## 【0060】

また、このような一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位の中では、レジスト組成物に用いた場合に近接効果の抑制・低減についての効果が優れる等の点で、ラクトン骨格上の炭素にエステル結合を有する一般式(a2-3)で表される( - 低級アルキル)アクリル酸の - ブチロラクトンエステル、すなわち - ブチロラクトンの( - 低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。また、一般式(a2-1)、(a2-2)で表される( - 低級アルキル)アクリル酸のノルボルナンラクトンエステル、すなわちノルボルナンラクトンの( - 低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位は、レジスト組成物に用いた場合に得られるレジストパターンの形状、例えば矩形性がさらに良好であるため、好ましい。特に、一般式(a2-2)で表される構成単位はその効果が極めて高く、好ましい。これらのなかでも一般式(a2-3)で表される構成単位が最も好ましい。

10

## 【0061】

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

## 【0062】

構成単位(a2)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5~80モル%が好ましく、5~60モル%がより好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

20

## 【0063】

・構成単位(a3) (A)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、または前記構成単位(a1)および(a2)に加えて、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する( - 低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有することが好ましい。構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。極性基としては、水酸基、シアノ基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(アルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。その中でも、水酸基、シアノ基またはカルボキシル基含有脂肪族多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー(樹脂成分)において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの多環式基

30

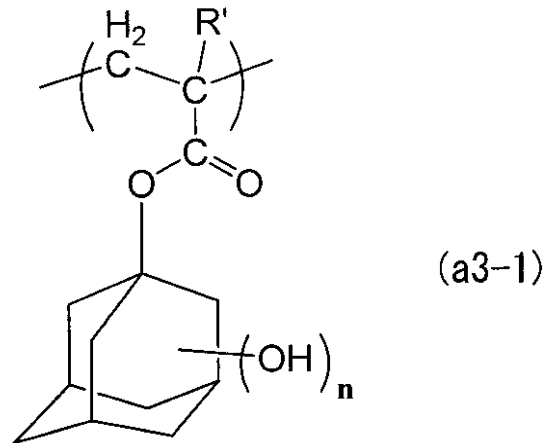
40

## 【0064】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基のときは、( - 低級アルキル)アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式(a3-1)、(a3-2)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

## 【0065】

【化 2 0】



10

(式中、R' は前記に同じであり、n は 1 ~ 3 の整数である。)

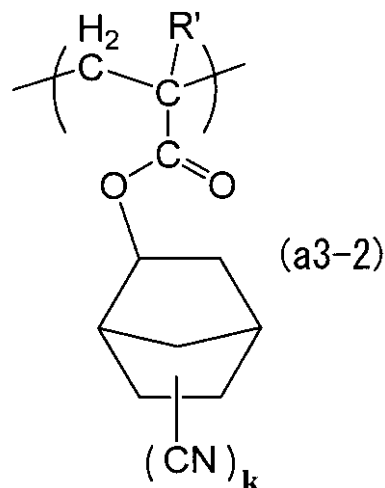
【0066】

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

【0067】

20

【化 2 1】



30

(式中、R' は前記に同じであり、k は 1 ~ 3 の整数である。)

【0068】

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

【0069】

40

構成単位 (a 3) は (A) 成分の必須成分ではないが、これを (A) 成分に含有させる際には、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 50 モル%、好ましくは 10 ~ 40 モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、LER (ラインエッジラフネス) の向上効果が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等からレジストパターン形状が劣化するおそれがある。

【0070】

・構成単位 (a 4) (A) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の構成単位 (a 1) ないし (a 3) に分類されない他の構成単位 (a 4)、すなわち酸解離性溶解抑制基、ラ

クトン官能基、極性基を含有しない構成単位を有していてもよい。構成単位 (a 4) と

50

しては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、かつ（ - 低級アルキル ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。この様な構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン（ライン幅 1 に対してスペース幅が 1 . 2 ~ 2 のラインアンドスペースパターン）の解像性に優れ、好ましい。

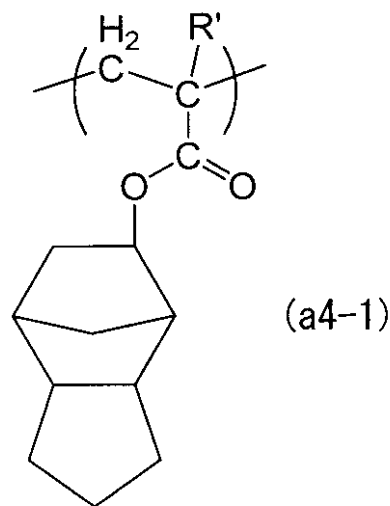
【 0 0 7 1 】

該多環式基は、例えば、前記の構成単位（ a 3 ）の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものから適宜選択して使用可能である。特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。特に下記一般式（ a 4 - 1 ） ~ （ a 4 - 3 ）であることが好ましい。

10

【 0 0 7 2 】

【 化 2 2 】

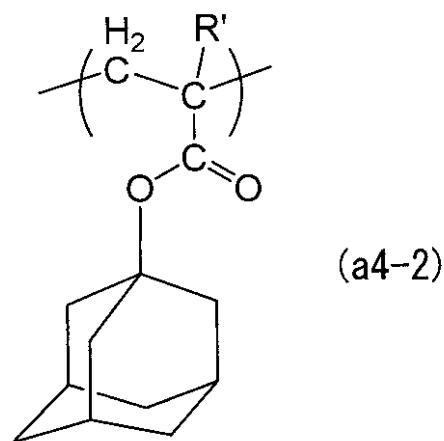


20

（式中、R' は前記と同じである。）

【 0 0 7 3 】

【 化 2 3 】

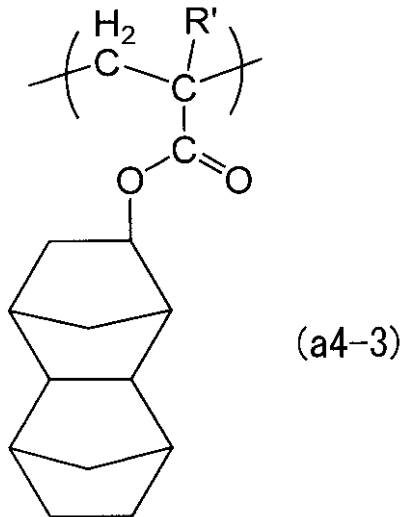


40

（式中、R' は前記と同じである。）

【 0 0 7 4 】

## 【化 2 4】



10

(式中、R' は前記と同じである。)

## 【0075】

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

20

## 【0076】

(A) 成分は、各構成単位にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって共重合させることにより、容易に製造することができる。

## 【0077】

また、(A) 成分の質量平均分子量 (ポリスチレン換算、以下同様) は、特に限定するものではないが、2000 ~ 30000 が好ましく、ネガ型の場合は 2000 ~ 20000 がより好ましく、4000 ~ 15000 がさらに好ましく、ポジ型の場合は 5000 ~ 30000 がより好ましく、8000 ~ 20000 がさらに好ましい。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

30

## 【0078】

<(C) 成分> 本態様のレジスト組成物は、前記樹脂成分又は (A) 成分と前記 (B) 成分と、後述する任意の (D) 成分および/または (E) 成分とを、有機溶剤 (C) (以下、(C) 成分ということがある) に溶解させて製造することができる。(C) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種または 2 種以上適宜選択して用いることができる。例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン (HP) などのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル (EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの中でも、HP 又は EL、又はそれらの混合物は、イメージングリソグラフィー工

40

50

程において液浸媒体中への溶出が少なく、好ましい。

【0079】

また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは9：1～1：9、より好ましくは8：2～2：8の範囲内とすることが好ましい。より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比が好ましくは8：2～2：8、より好ましくは7：3～3：7であると好ましい。また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

【0080】

（C）成分の使用量は、特に限定されず、基板等の支持体に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0081】

<（D）成分> 本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに、任意の成分として、含窒素有機化合物（D）（以下、（D）成分という）を配合させることができる。この（D）成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数12以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ドデシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールなどが挙げられる。特に炭素数5～12のアルキル基を有する脂肪族第3級アミンが好ましく、特にトリ-n-オクチルアミンが好ましい。また、下記一般式（VI）で表される含窒素有機化合物も好ましく用いることができる。

【0082】

【化25】



（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は、それぞれ独立して低級アルキレン基、 $R^{13}$  は低級アルキル基を示す。）

【0083】

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は直鎖、分岐鎖、環状であってもよいが、直鎖、分岐鎖状であることが好ましい。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  の炭素数は、分子量調整の観点から、それぞれ1～5、好ましくは1～3である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  の炭素数は同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  の構造は同じであってもよいし、異なってもよい。一般式（VI）で表される化合物としては、例えばトリス-（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス-2-（2-メトキシ（エトキシ））エチルアミン、トリス-（2-（2-メトキシエトキシ）メトキシエチル）アミン等が挙げられる。中でもトリス-2-（2-メトキシ（エトキシ））エチルアミンが好ましい。これらの（D）成分の中では、とくに上記一般式（VI）で表される化合物が好ましく、特にトリス-2-（2-メトキシ（エトキシ））エチルアミンが、液浸媒体に対する溶解性が小さく好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの（D）成分は、（A）成分に対して、通常0.01～5.0質量%の範囲で用いら



れる。

【0084】

<(E)成分> また、前記(D)成分の配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ n ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸 ジ n ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

10

【0085】

<その他の任意成分> 本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により、混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

20

【0086】

本発明のレジスト組成物の製造において、(A)成分および(B)成分、並びにその他の任意の成分を(C)成分に溶解させるには、例えば、上述する各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0087】

第二の態様のレジスト組成物 本発明の第二の態様のレジスト組成物は、(B)成分が、環式基含有アニオンを有するオニウム塩系酸発生剤(B2)を含有することを特徴とする以外は、前記第一の態様のレジスト組成物と同様である。

30

【0088】

ここで、「環式基含有アニオンを有する」とは、当該オニウム塩系酸発生剤のアニオンが、その構造中に環式基を含有することを意味する。環式基としては、単環でも多環でもよく、本発明の効果の点で、3~20員環(置換基を除いた基本環を構成する原子の数が3~20)が好ましく、3~15員環がより好ましく、5~12員環が最も好ましい。基本環は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含む複素環式基であってもよく、炭素原子および水素原子のみからなる炭化水素基であってもよい。また、基本環は、スルホニル基(-SO<sub>2</sub>-)、カルボキシ基(-CO-)等を有していてもよい。炭化水素基としては、脂肪族でも芳香族でもよく、脂肪族がより好ましい。脂肪族炭化水素基

40

から1個又は2個の水素原子を除いた基等の単環のもの;ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個または2個の水素原子を除いた基等の多環のもの、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個または2個の水素原子を除いた基などが挙げられる。また、その基本環には、アルキル基等の、電荷を有さない置換基が結合していてもよいが、本発明の効果のためには、置換基の長さが短いほど好ましく、たとえばアルキル基の炭素数が小さいほど、例えば炭素数5以下が好

50

ましく、置換基を有さないことが最も好ましい。

【0089】

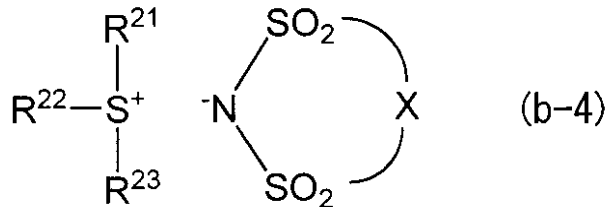
環式基含有アニオンとしては、これらの環式基の基本環上に負の電荷を有する基または原子（たとえば -N<sup>-</sup>）を有するものであってもよく、また、これらの環式基に、負の電荷を有する基（たとえば -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>）または原子等が結合したものであってもよい。

【0090】

本態様においては、オニウム塩系酸発生剤（B2）が、下記一般式（b-4）で表される化合物（B21）を含むことが、本発明の効果に優れることから好ましい。

【0091】

【化26】



[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

【0092】

式（b-4）中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、該アルキレン基の炭素数は、好ましくは2～6であり、より好ましくは3～5、最も好ましくは3である。Xのアルキレン基の炭素数が小さいほどレジスト溶媒への溶解性も良好であるため好ましい。また、Xのアルキレン基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは100%、すなわち全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基である。

【0093】

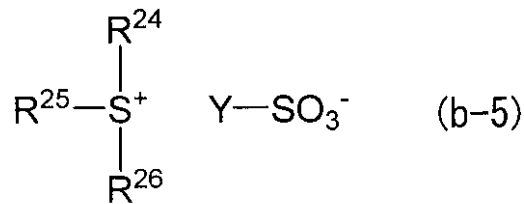
R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。また、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のすべてがアリール基であることが最も好ましい。R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子等で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。これらの中で、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>はすべてフェニル基であることが最も好ましい。化合物（B21）は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0094】

また、本態様においては、オニウム塩系酸発生剤（B2）として、下記一般式（b-5）で表される化合物（B22）を含むことが、本発明の効果に優れることから好ましい。

【0095】

【化27】



10

[式中、Yは環式基を表し； $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

【0096】

式(b-5)中、Yは、環式基を表し、環式基としては、上記と同様のものが挙げられる。特に、Yが脂肪族炭化水素基であることが、本発明の効果に優れることから好ましく、特にYがアダマンチル基であることがより好ましい。 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ は、上記式(b-4)における $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ と同様である。化合物(B22)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0097】

本態様においては、オニウム塩系酸発生剤(B2)が、上記化合物(B21)および(B22)の一方または両方を含むことが好ましい。オニウム塩系酸発生剤(B2)中、化合物(B21)および(B22)の合計量は、オニウム塩系酸発生剤(B2)の50~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましく、最も好ましくは100質量%、すなわちオニウム塩系酸発生剤(B2)が、化合物(B21)および/または(B22)のみからなることが好ましい。化合物(B21)および(B22)を併用する場合、化合物(B21)および(B22)の比率は、1:9~9:1が好ましく、2:8~8:2がより好ましい。

20

【0098】

本態様において、(B)成分は、さらに、前述した第一の態様に示すオニウム塩系酸発生剤(B1)や、従来化学増幅型のレジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤(その他の酸発生剤(B3))を含有してもよいが、(B)成分中、オニウム塩系酸発生剤(B2)の割合は、オニウム塩系酸発生剤(B1)を含まない場合は、(B)成分全体の25~100質量%であることが好ましく、30~100質量%がより好ましい。(B)成分中のオニウム塩系酸発生剤(B1)の割合が25質量%以上であることにより、本発明の効果が充分なものとなる。また、(B)成分が、オニウム塩系酸発生剤(B1)とオニウム塩系酸発生剤(B2)の両方を含有する場合、(B)成分中のオニウム塩系酸発生剤(B1)とオニウム塩系酸発生剤(B2)との合計量、およびオニウム塩系酸発生剤(B1)とオニウム塩系酸発生剤(B2)との比率は、第一の態様に記載したのと同様である。

30

【0099】

(B)成分の含有量は、第一の態様に記載したのと同様である。

40

【0100】

レジストパターン形成方法 次に、本発明にかかるレジストパターン形成方法について説明する。まずシリコンウェーハ等の基板上に、本発明にかかるレジスト組成物をスピンナーなどで塗布した後、プレバーク(PAB処理)を行う。なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。また、レジスト組成物の塗布層上に有機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもでき、さらにこれに下層の反射防止膜を設けた3層積層体とすることもできる。ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

50

## 【0101】

次いで、上記で得られたレジスト組成物の塗膜であるレジスト層に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に浸漬露光 (Liquid Immersion Lithography) を行う。このとき、予め、レジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒で満たすが、さらに、空気の屈折率よりも大きくかつ前記レジスト層の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒で満たした状態で露光を行うことが好ましい。露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>レーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、KrFまたはArFエキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。 10

## 【0102】

上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間に、空気の屈折率よりも大きい溶媒で満たすことが好ましい。空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体等が挙げられる。

## 【0103】

該フッ素系不活性液体の具体例としては、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>等のフッ素系化合物を主成分とする液体や、パーフルオロアルキル化合物のような、沸点が好ましくは70~180、より好ましくは80~160のものを挙げる事ができる。このパーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン) (沸点102) を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン (沸点174) を挙げることができる。フッ素系不活性液体の中では、上記範囲の沸点を有するものが、露光終了後に行う液浸媒体の除去が簡便な方法で行えることから、好ましい。 20

## 【0104】

本発明においては、本発明のレジスト組成物が特に水に対する悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れることから、液浸媒体が水であることが好ましい。また、水は、コスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。 30

## 【0105】

次いで、露光工程を終えた後、PEB (露光後加熱) を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト組成物の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

## 【0106】

上記本発明のレジスト組成物およびレジストパターン形成方法においては、液浸媒体中への(B)成分の溶出量が少ないことから、イメージングリソグラフィ工程において用いられる液浸媒体中への物質溶出を低減できる。そのため、液浸媒体の汚染が低減され、それによって、液浸媒体の性質の変化、たとえば屈折率の局所的変化を軽減できる。また、露光装置のレンズの汚染も低減される。さらに、(B)成分の溶出が軽減され、レジスト組成の変化が軽減されるため、レジスト層の性能の変化も抑制されると推測される。そのため、形成されるレジストパターンの解像性や形状等の低下についても抑制できると期待される。また、液浸媒体や露光装置のレンズの汚染が低減されるため、これらに対する保護対策を行わなくてもよく、プロセスや露光装置の簡便化に貢献することが期待される。 40

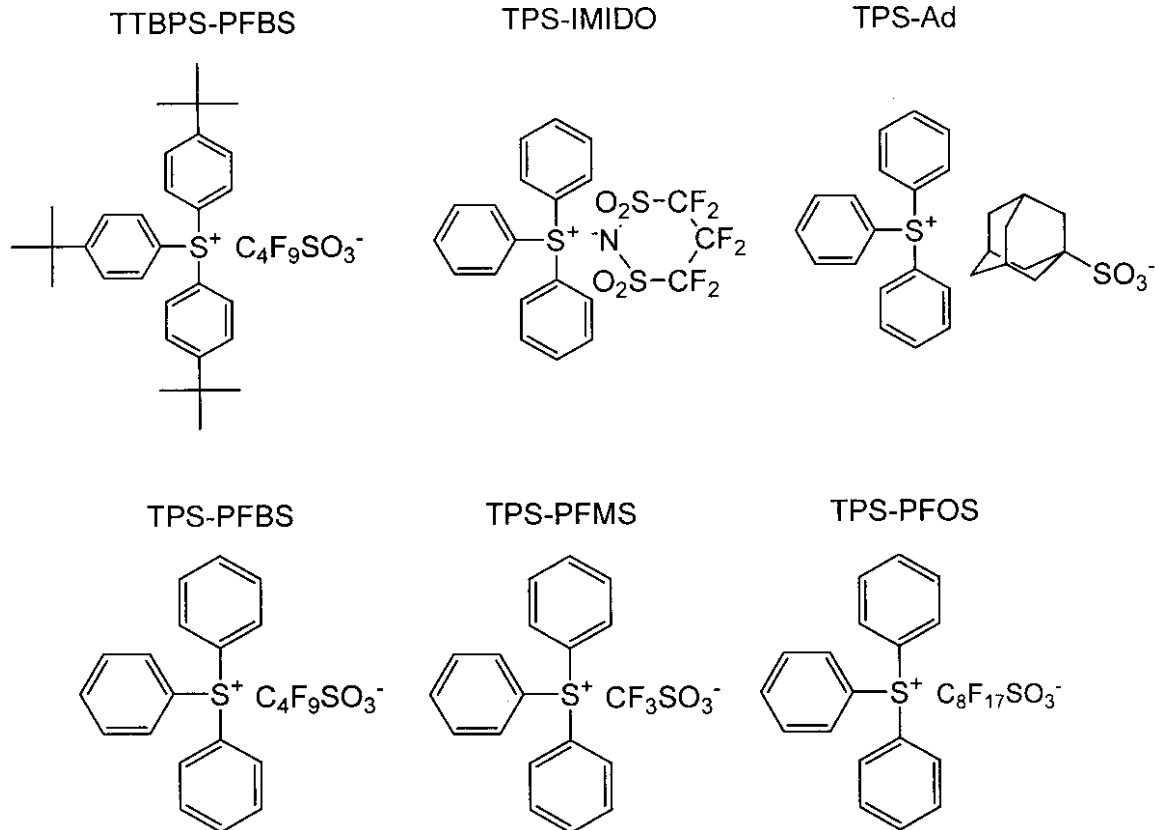
## 【実施例】

## 【0107】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例および比較例で用いた（B）成分の構造とその略号を以下に示す。

## 【0108】

## 【化28】



10

20

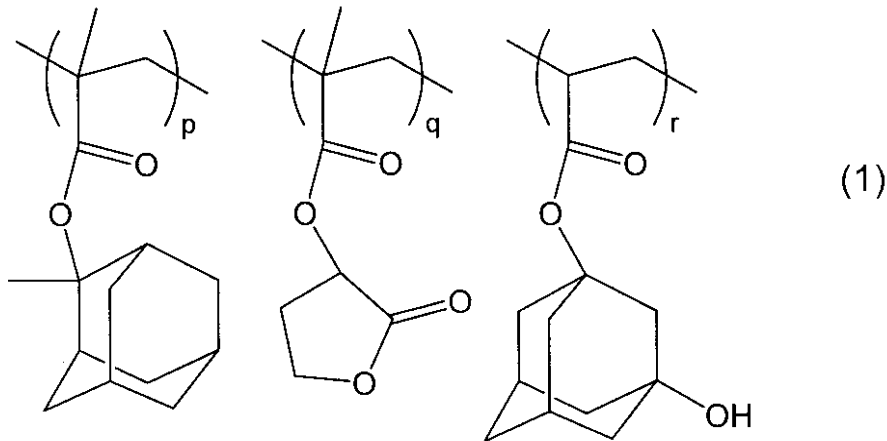
30

## 【0109】

【実施例1】 下記の（A）成分、（B）成分、および（D）成分を（C）成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物1を調製した。（A）成分としては、下記式（1）に示した3種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体100質量部を用いた。（A）成分の調製に用いた各構成単位p、q、rの比は、p = 50モル%、q = 30モル%、r = 20モル%とした。調製した（A）成分の質量平均分子量は10000であった。

## 【0110】

## 【化 2 9】



10

## 【0111】

(B)成分としては、TTBPS - PFBSを11.7質量部用いた。(C)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、「PM」と略記する)1250質量部を用いた。(D)成分としては、トリ-n-オクチルアミン1.0質量部を用いた。

## 【0112】

次に、上記で得られたポジ型レジスト組成物1を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、ポジ型レジスト組成物1を、スピナーを用いて直径8インチのシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で130、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚200nmのレジスト層を形成した。

20

## 【0113】

このようにして形成されたレジスト層上に、直径130mmの円内抽出用の器具を設けた後、23の純水を30mL滴下し、常温で5分間放置した。次に該純水をCE/MS(キャピラリー電気泳動/質量分析計)(Agilent Technologies社製G1600A/Agilent Technologies社製1100series LC/MSD SL G1946D)にて分析して(B)成分のカチオン部(PAG+)の濃度を測定し、露光前のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/cm<sup>2</sup>)を求めた。その結果を表1に示す。

30

## 【0114】

また、上記と同様にしてレジスト層を形成し、簡易型露光装置VUVES4500(リソテックジャパン株式会社製)を用いて、ArFエキシマレーザー(193nm)で、30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でオープンフレーム露光(マスクを介さないで露光)を行った。次に、露光されたレジスト層上に直径130mmの円内抽出用の器具を設けた後、23の純水を30mL滴下し、常温で5分間放置した。該純水をCE/MS(キャピラリー電気泳動/質量分析計)(Agilent Technologies社製G1600A/Agilent Technologies社製1100series LC/MSD SL G1946D)にて分析して(B)成分のカチオン部(PAG+)の濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/cm<sup>2</sup>)を求めた。その結果を表1に示す。

40

## 【0115】

[比較例1] 実施例1において(B)成分として、TPS - PFBSを9.0質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0116】

【表 1】

	実施例1		比較例1	
	露光前	露光後	露光前	露光後
PAG+	0.37	ND	32.54	ND

単位： $10^{-12}$  モル /  $\text{cm}^2$

ND：検出限界以下

10

## 【0117】

[実施例2] 実施例1において(B)成分としてTPS-IMIDOを8.4質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/ $\text{cm}^2$ )を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

## 【0118】

[実施例3] 実施例1において(B)成分としてTPS-Adを7.7質量部用い、(C)成分として乳酸エチル(以下、「EL」と略記する。):PM=4:6(質量比)の混合溶剤を1250質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/ $\text{cm}^2$ )を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

20

## 【0119】

[比較例2] 実施例1において(B)成分として、TPS-PFMSを6.6質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/ $\text{cm}^2$ )を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

30

## 【0120】

[比較例3] 実施例1において(B)成分として、TPS-PFOSを12.2質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/ $\text{cm}^2$ )を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

## 【0121】

[比較例4] 実施例1において(B)成分として、TPS-PFBSを9.0質量部用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/ $\text{cm}^2$ )を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

40

## 【0122】

【表 2】

	実施例2		実施例3			
	露光前	露光後	露光前	露光後		
PAG+	17.98	ND	24.84	ND		
PAG-	13.87	24.36	18.86	13.43		
	比較例2		比較例3		比較例4	
	露光前	露光後	露光前	露光後	露光前	露光後
PAG+	28.26	ND	84.79	ND	32.54	ND
PAG-	16.64	129.03	225.96	46.42	41.48	67.53

単位： $10^{-12}$  モル/cm<sup>2</sup>

ND：検出限界以下

## 【0123】

上記結果から明らかなように、オニウム塩系酸発生剤（B1）に相当するTTBPS-PFBSを用いた実施例1のレジスト組成物においては、比較例1のレジスト組成物と比べて、カチオン部（PAG+）の溶出がほとんど見られなかった。また、オニウム塩系酸発生剤（B2）に相当するTPS-IMIDO、TPS-Adを用いた実施例2、3のレジスト組成物においては、カチオン部（PAG+）とアニオン部（PAG-）の両方とも、また、露光前と露光後の両方とも、溶出量が少なかった。一方、比較例2～4のレジスト組成物においては、カチオン部（PAG+）、アニオン部（PAG-）ともに溶出量が多かった。また、実施例2、3と比較例2～4とを比較すると、カチオン部（PAG+）の構造は同じであるにもかかわらず、実施例2、3のレジスト組成物の方が、露光前のカチオン部（PAG+）の溶出量が少なかった。上記実施例および比較例において、露光前の溶出量は、選択的露光を施してレジストパターンを形成する際の未露光部における溶出量を評価するためのものであり、露光後の溶出量は、露光部における溶出量を評価するためのものである。したがって、実施例1～3においては、露光前と露光後の両方において、液浸媒体（水）に対して（C）成分の溶出量が少なかったことから、実施例1～3のレジスト組成物が、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に好適に使用できることは明らかである。

## 【0124】

下記実施例4及び比較例5において用いた（B）成分の構造とその略語を以下に示す。

## 【0125】

10

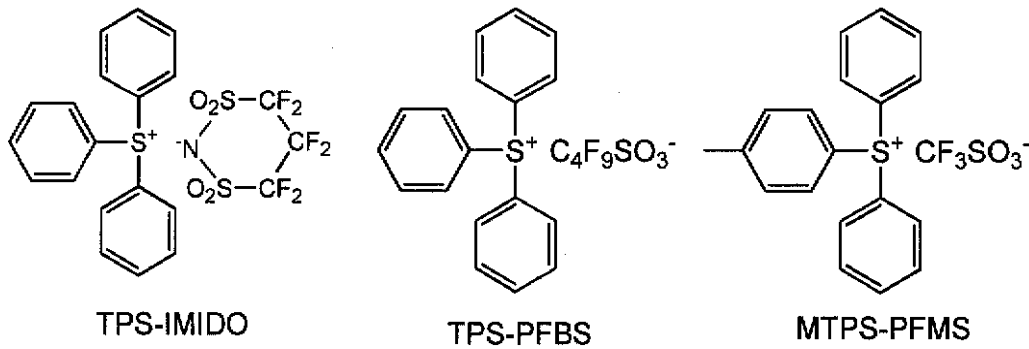
20

30

40



## 【化 3 0】



10

## 【0126】

## [ 実施例 4 ]

実施例 1 において、(B)成分としてTPS-IMIDOを3.5質量部、(D)成分としてトリ-n-オクチルアミンを0.6質量部、有機溶剤としてPGMEAとプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)との混合溶剤(質量比6:4)1250質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG<sup>+</sup>)およびアニオン部(PAG<sup>-</sup>)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/cm<sup>2</sup>)を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表3に示す。

20

## 【0127】

## [ 比較例 5 ]

実施例 1 において、(B)成分としてTPS-PFBSを3.5質量部とMTPS-PFMSを1.0質量部との混合物、(D)成分としてトリエタノールアミンを0.3質量部、有機溶剤としてPGMEAと乳酸エチルとの混合溶剤(質量比6:4)1250質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、(B)成分のカチオン部(PAG<sup>+</sup>)およびアニオン部(PAG<sup>-</sup>)それぞれの濃度を測定し、露光後のレジスト層1平方センチメートルあたりの溶出量(モル/cm<sup>2</sup>)を求めたこと以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表3に示す。

30

## 【0128】

## 【表 3】

	実施例4	
	露光前	露光後
PAG+	3.25	ND
PAG-	5.31	8.10
	比較例5	
	露光前	露光後
PAG+	58.52	ND
PAG-	55.16	83.18

40

単位：10<sup>-12</sup>モル/cm<sup>2</sup>

ND：検出限界以下

50

## 【0129】

上記結果から明らかなように、オニウム塩系酸発生剤（B2）に相当するTPS-IMIDOを用いた実施例4のレジスト組成物においては、カチオン部（PAG+）とアニオン部（PAG-）の両方とも、また、露光前と露光後の両方とも、溶出量が少なかった。

一方、比較例5のレジスト組成物においては、カチオン部（PAG+）、アニオン部（PAG-）ともに溶出量が多かった。

## 【0130】

## [実施例5]

また、上記実施例4のポジ型レジスト組成物（固形分濃度を3.5質量%に変更）を用いて、液浸露光を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「ARC-29」（商品名、ブリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で125、60秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

そして、浸漬露光として、二光束干渉露光機LEIES193-1（Nikon社製）を用いて、プリズムと水と193nmの2本の光束干渉による液浸二光束干渉露光を行った。次に、115、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウム

## 【0131】

このようにして得られたL&Sパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、45nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンが形成された。その際の、レジストパターンは、矩形性の高いものであった。

## 【0132】

## [比較例6]

比較例5のポジ型レジスト組成物（固形分濃度を3.5質量%に変更）を用いて、PABを115に変更したこと以外は実施例5と同様にして、液浸露光を行った。

## 【0133】

その結果、得られたL&Sパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、45nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンが形成されたが、レジストパターンのうねりが見受けられ、矩形性が不十分であった。

## 【0134】

上記結果から明らかなように、液浸媒体への溶出物が低減された実施例4のレジスト組成物においては、45nmという微細なパターンが形成でき、かつ形状にも優れていた。しかしながら、液浸媒体への溶出物が実施例4に比べて多い比較例5のレジスト組成物においては、45nmという微細なパターンが形成できたものの、矩形性が不十分であった。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 辻 裕光

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 内海 義之

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00 CB14 CB41  
CB45 CC20 FA17