

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4937587号
(P4937587)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

F 1

G03F 7/039 601

請求項の数 11 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2006-8538 (P2006-8538)
 (22) 出願日 平成18年1月17日 (2006.1.17)
 (65) 公開番号 特開2007-192876 (P2007-192876A)
 (43) 公開日 平成19年8月2日 (2007.8.2)
 審査請求日 平成20年10月24日 (2008.10.24)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (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】液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

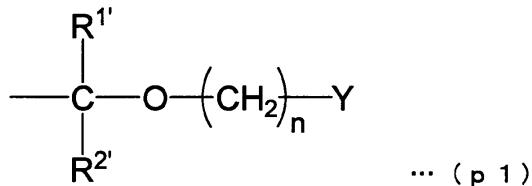
【請求項 1】

酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含む液浸露光用ポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、主鎖環状型重合体(A1)と、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基が結合していくてもよく、カルボキシ基の水素原子が有機基で置換されていてもよいアクリル酸から誘導される構成単位(a)を主鎖に有する非主鎖環状型重合体(A2)とを含有し、

前記非主鎖環状型重合体(A2)が、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基が結合していくてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって下記一般式(p1)で表される酸解離性溶解抑制基(p1)を有する構成単位(a1)を有することを特徴とする液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【化1】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1～5の低級アルキル基を表し、 n は0～3の整数を表し、 Y は炭素原子数1～5の低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

10

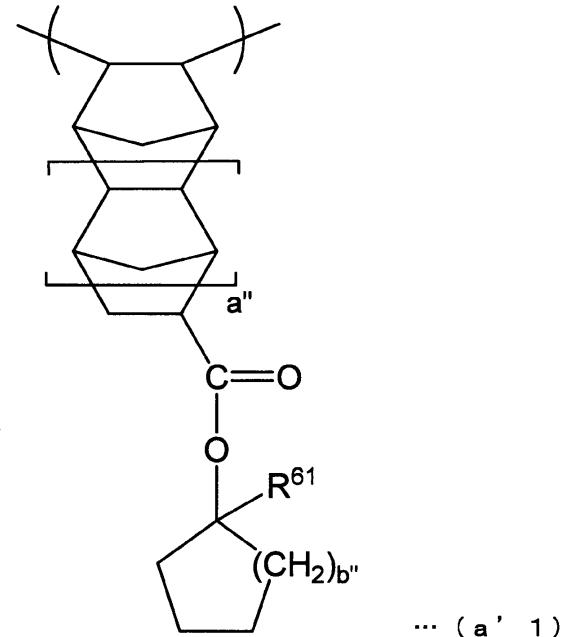
【請求項2】

前記主鎖環状型重合体(A1)が、ポリシクロオレフィンから誘導される構成単位を主鎖に有する重合体である請求項1記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

前記主鎖環状型重合体(A1)が、下記一般式(a'1)で表される構成単位(a'1)を有する請求項2記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【化2】



20

30

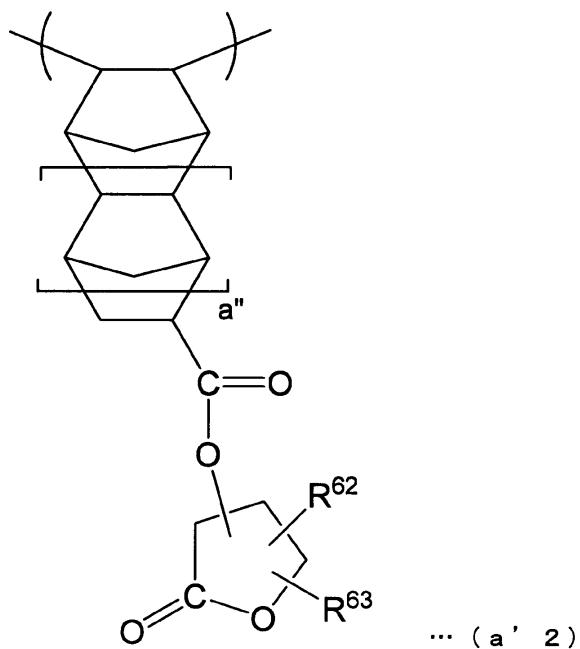
[式(a'1)中、 R^{61} は炭素原子数1～5の低級アルキル基であり、 a'' は0または1であり、 b'' は1～3の整数である。]

【請求項4】

前記主鎖環状型重合体(A1)が、さらに下記一般式(a'2)で表される構成単位(a'2)を有する請求項3記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

40

【化3】



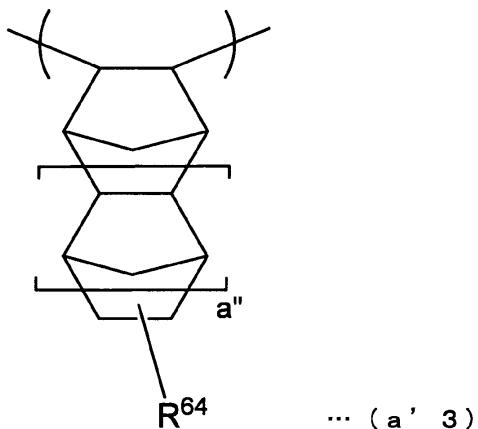
[式(a'2)中、R⁶²、R⁶³は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～5の低級アルキル基であり、a''は0または1である。]

20

【請求項5】

前記主鎖環状型重合体(A1)が、さらに下記一般式(a'3)で表される構成単位(a'3)を有する請求項3または4記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【化4】



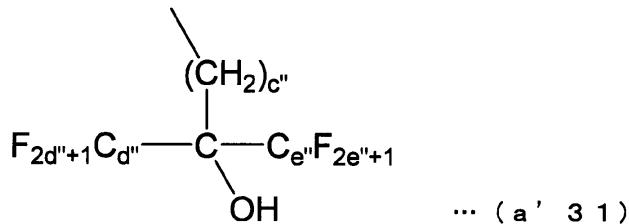
[式(a'3)中、R⁶⁴はアルカリ可溶性基を有する有機基であり、a''は0または1である。]

40

【請求項6】

前記一般式(a'3)におけるR⁶⁴が、下記一般式(a'31)で表される基である請求項5記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【化5】



[式(a' 31)中、c"は1~5の整数であり、d"およびe"は、それぞれ独立して1~5の整数である。]

10

【請求項7】

前記非主鎖環状型重合体(A2)が、さらに、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基または炭素原子数1~5のハロゲン化アルキル基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位(a2)を有する請求項6記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

前記非主鎖環状型重合体(A2)が、さらに、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基または炭素原子数1~5のハロゲン化アルキル基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有する請求項6または7記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

20

【請求項9】

前記主鎖環状型重合体(A1)と前記非主鎖環状型重合体(A2)との質量比が99:1~1:99の範囲内である請求項1~8のいずれか一項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項10】

さらに含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1~9のいずれか一項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか一項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液浸露光(イマージョン(immer sion)リソグラフィー)工程を含むレジストパターン形成方法に用いられる液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【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が、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。現在では、リソグラフィー法により、例えばArFエキシマレーザーを用いた最先端の領域では、線幅が90nm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、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

40

【0003】

このような微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第一となる。

レジストとしては、高解像性が達成される上に、放射線の照射により発生した酸の触媒

50

反応、連鎖反応が利用でき、量子収率が1以上で、しかも高感度が達成できる化学増幅型レジストが注目され、盛んに開発が行われている。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー(248 nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂(PHS系樹脂)や、ArFエキシマレーザー(193 nm付近)に対する透明性に優れる(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)のカルボキシ基を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂などが一般的に用いられている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、1位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。10

また、酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、エトキシエチル基等のアセタール基、tert-ブチル基等の3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基などが知られている。たとえば、従来ArFレジスト組成物の樹脂成分中の酸解離性溶解抑制基を有する構成単位としては、下記特許文献1に示されるように、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の3級エステル化合物から誘導される構成単位が一般的に用いられている。

【0004】

一方、露光装置においては、使用する光源波長の短波長化や、レンズの開口数(NA)の大口径化(高NA化)等が一般的である。たとえば、一般に、レジスト解像性約0.5 μmでは水銀ランプの主要スペクトルが436 nmのg線が、約0.5~0.30 μmでは同じく水銀ランプの主要スペクトルが365 nmのi線が用いられており、約0.30~0.15 μmでは248 nmのKrFエキシマレーザー光が用いられ、約0.15 μm以下では193 nmのArFエキシマレーザー光が用いられている。また、さらなる微細化のために、F₂エキシマレーザー(157 nm)やAr₂エキシマレーザー(126 nm)、EUV(極端紫外線；13.5 nm)、EB(電子線)、X線等の使用が検討されている。20

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化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。

【0005】

そのような中、液浸露光(イマージョンリソグラフィー)という方法が報告されている(たとえば、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膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒(液浸媒体)で満たした状態で露光(浸漬露光)を行う工程を有する方法である。

このような液浸露光によれば、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、液浸露光は、既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、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ー特性的にも、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。現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。40

【特許文献1】特開平10-161313号公報

【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。

【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。50

【非特許文献 3】プロシード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】

【0006】

しかし、液浸露光にはまだまだ未知な点が多く、微細なパターンを実際に使用できるレベルで形成することは、実際には困難である。たとえば、液浸露光においては、上述のように、浸漬露光時にレジスト膜やレンズに液浸媒体が接触する。そのため、レジストに含まれる物質が液浸媒体中へ溶出する等によりレジスト膜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液浸媒体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、リソグラフィー特性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。本発明者の検討によれば、かかる物質溶出は、特に、酸解離性溶解抑制基としてアセタール基を有するアクリル系樹脂を用いた場合に顕著である。

物質溶出を抑制する手段として、たとえば、レジスト膜の液浸媒体に対する耐性（液浸媒体耐性）を高めることが考えられる。現在、液浸媒体としては、主に水等の水性溶剤が検討されていることから、レジスト膜の疎水性を高めることが液浸媒体耐性向上に有効ではないかと推測される。

しかしながら、レジスト膜の疎水性を高めるためにレジストの組成を変更することは、通常、リソグラフィー特性を悪化させてしまう。そのため、物質溶出の抑制とリソグラフィー特性との両立は困難である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、浸漬露光時の物質溶出の抑制とリソグラフィー特性とを両立できる液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の2種の重合体を含有するポジ型レジスト組成物により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

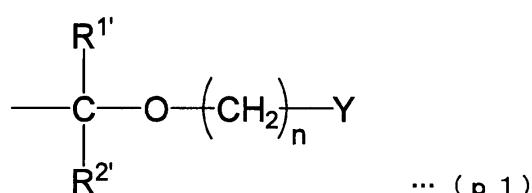
すなわち、本発明の第一の態様は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含む液浸露光用ポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、主鎖環状型重合体(A1)と、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基または炭素原子数1~5のハロゲン化アルキル基が結合していてもよく、カルボキシ基の水素原子が有機基で置換されていてもよいアクリル酸から誘導される構成単位(a)を主鎖に有する非主鎖環状型重合体(A2)とを含有し、

前記非主鎖環状型重合体(A2)が、位の炭素原子にハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基または炭素原子数1~5のハロゲン化アルキル基が結合していてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって下記一般式(p1)で表される酸解離性溶解抑制基(p1)を有する構成単位(a1)を有することを特徴とする液浸露光用ポジ型レジスト組成物である。

【0008】

【化1】



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1～5の低級アルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは炭素原子数1～5の低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0009】

また、本発明の第二の態様は、第一の態様の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【0010】

ここで、本特許請求の範囲及び明細書において、「構成単位」とは樹脂（重合体）を構成するモノマー単位を意味する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「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单環式基または多環式基であることを示す。

「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、浸漬露光時の物質溶出の抑制とリソグラフィー特性とを両立できる液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をより詳細に説明する。

液浸露光用ポジ型レジスト組成物

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)（以下、(A)成分という）と、露光（放射線の照射）により酸を発生する酸発生剤成分（以下、(B)成分という）とを含むものである。

(A)成分は、酸解離性溶解抑制基を有するため、露光前はアルカリ不溶性であり、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体のアルカリ可溶性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、レジストに対して選択的露光を行うと、または露光に加えて露光後加熱(PEB)を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

【0013】

<(A)成分>

(A)成分は、主鎖環状型重合体(A1)（以下、重合体(A1)ということがある）と、アクリル酸から誘導される構成単位(a)を主鎖に有する非主鎖環状型重合体(A2)（以下、重合体(A2)ということがある）とを含有する。

以下、各重合体について詳細に説明する。

【0014】

[重合体(A1)]

本発明において、「主鎖環状型重合体」とは、該重合体を構成する構成単位が、単環または多環式の環構造を有し、該環構造の環上の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の炭素原子が主鎖を構成する構成単位（以下、主鎖環状型構成単位という）を有することを意味する。

かかる構造の重合体(A1)を含有することにより、液浸露光時の溶出が抑制されることに加えて、さらに、レジストとした際のエッチング耐性が向上する。これは、主鎖環状

型構成単位を有することにより、炭素密度が高くなっているためと推測される。

【0015】

主鎖環状構成単位としては、ポリシクロオレフィン（多環式のオレフィン）から誘導される構成単位、後述する構成単位（ $a'4$ ）において挙げたジカルボン酸の無水物含有構成単位等が挙げられる。これらのなかでも、レジストとした際のエッティング耐性が特に優れることから、ポリシクロオレフィンから誘導される構成単位を主鎖に有することが好ましい。

ポリシクロオレフィンは、多環式の炭化水素環上に1個の二重結合（オレフィン二重結合）を有するものであり、「ポリシクロオレフィンから誘導される構成単位」とは、当該オレフィン二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

ポリシクロオレフィンにおける炭化水素環は、炭素数が6～12であることが好ましく、炭素数7～12であることがさらに好ましく、炭素数7～10が最も好ましい。

ポリシクロオレフィンにおける炭化水素環は、置換基を有していてもよいし、有していないてもよい。該置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（=O）等が挙げられる。

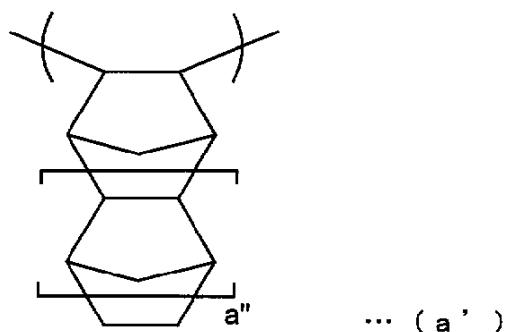
炭化水素環の具体例としては、例えば、置換基を有していてもよく、有していないなくてもよいビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンなどを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどが挙げられる。特に、エッティング耐性の高さ、入手の容易さ等の点で、ノルボルナン、テトラシクロドデカンが好ましい。

【0016】

本発明において、ポリシクロオレフィンから誘導される構成単位は、下記一般式（ a' ）で表される基本骨格を有することが好ましい。

【0017】

【化2】



[式中、 a'' は0または1である。]

【0018】

一般式（ a' ）で表されるのは基本骨格であり、当該基本骨格を有する構成単位には、置換基を有さない構成単位（一般式（ a' ）で表される構成単位）のほか、後述する構成単位（ $a'1$ ）～（ $a'3$ ）等のように、その環骨格上に置換基を有する構成単位も含まれる。

【0019】

一般式（ a' ）で表される構成単位には、 $a'' = 0$ である構成単位（ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン（ノルボルネン）から誘導される構成単位）と、 $a'' = 1$ である構成単位（テトラシクロ[4.4.0.1².5.1.7.1⁰]-3-ドデセンから誘導される構成単位）が含まれる。

【0020】

一般式（ a' ）中の環骨格上に置換基を有する場合、当該環骨格に結合する置換基の数、置換基の結合位置は特に限定されない。

10

20

30

40

50

置換基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。

置換基の結合位置は、主鎖を構成する炭素原子から最も離れた位置の炭素原子が好ましく、たとえばa"が0である場合、置換基は、その環骨格(ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプタン(ノルボルナン))の5位および/または6位に結合していることが好ましく、a"が1である場合、置換基は、その環骨格(テトラシクロ[4.4.0.1².5.1.7.1⁰]-3-ドデカン)の8位および/または9位に結合していることが好ましい。

【0021】

重合体(A1)は、主鎖環状型構成単位以外の構成単位、たとえば後述する重合体(A2)において挙げるアクリル酸から誘導される構成単位(a)等を有していてもよいが、本発明の効果のためには、重合体(A1)中、主鎖環状型構成単位が、重合体(A1)を構成する全構成単位に対し、50～100モル%含まれていることが好ましく、80～100モル%がより好ましい。

10

【0022】

重合体(A1)は、フッ素原子を有することが好ましい。

フッ素原子を有する重合体としては、上記一般式(a')で表される基本骨格を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子またはフッ素原子を有する基で置換された構成単位を有するものが挙げられる。

フッ素原子を有する基としては、たとえば、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたアルキル基；後述する構成単位(a'3)においてR⁶⁻⁴(アルカリ可溶性基を有する有機基)として例示したもののうち、フッ素原子を含む基(たとえば後述する一般式(a'31)で表される基)等が例示できる。

20

【0023】

本発明において、重合体(A1)は、後述する重合体(A2)が酸解離性溶解抑制基を有することから、酸解離性溶解抑制基を有していてもよく、有していないてもよいが、レジストパターン形状、解像性等に優れることから、酸解離性溶解抑制基を有することが好ましい。

酸解離性溶解抑制基は、解離前は重合体(A1)全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後はこの重合体(A1)全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば、これまで、化学增幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができ、一般的には、カルボキシ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；後述する一般式(p1)で表される基などが広く知られている。

30

【0024】

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(=O)-O-)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

40

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル、tert-ヘプチル基、基等が挙げられる。

「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」としては、後述する一般式(p1)におけるYの「脂肪族環式基」として例示するものと同様の脂肪族環式基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基(たとえば1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-

50

シクロヘキシリル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等) ; 脂肪族環式基に、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基(好ましくは炭素数3~15の分岐鎖状アルキレン基)が結合した基(たとえばジアルキルメチレン基に1-アダマンチル基が結合した基等)などが挙げられる。

【0025】

一般式(p1)で表される基については詳しくは後述するが、一般式(p1)で表される基は、いわゆるアセタール型酸解離性溶解抑制基である。かかるアセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえばカルボキシ基と環状または鎖状のアルコキシアルキルエステルを形成する基等が挙げられる。

「環状または鎖状のアルコキシアルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の末端の酸素原子に前記アルコキシアルキル基が結合している構造を示す。

かかるアセタール型酸解離性溶解抑制基においては、酸が作用すると、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

【0026】

重合体(A1)は、上記一般式(a')で表される基本骨格に、カルボキシ基末端の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構造の置換基が結合した構成単位を有することが好ましく、特に、酸解離性溶解抑制基として、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を有することが好ましい。

中でも、本発明の効果に優れることから、重合体(A1)は、下記構成単位(a'1)を有することが好ましい。

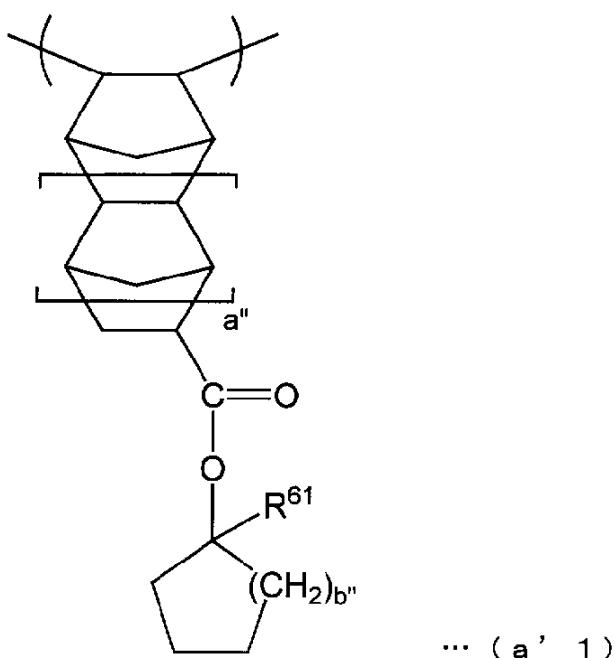
【0027】

・構成単位(a'1)

構成単位(a'1)は、下記一般式(a'1)で表される構成単位である。

【0028】

【化3】



[式(a'1)中、R⁶¹は低級アルキル基であり、a''は0または1であり、b''は1~3の整数である。]

【0029】

一般式(a'1)で表される構成単位(a'1)は、ノルボルナンまたはテトラシクロ

50

ドデカンから誘導される構成単位において、その環上の 5 位 ($a'' = 0$ の場合) または 8 位 ($a'' = 1$ の場合) に、置換基として、1 - アルキル(式 ($a' 1$) における R^{6-1} ; 炭素数 2 以上) - 1 - シクロアルキル(炭素数 5 ~ 8) オキシカルボニル基を有するものである。

【0030】

式 ($a' 1$) 中、 R^{6-1} は低級アルキル基であり、直鎖でも分岐でもよく、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。好ましくはメチル基又はエチル基である。

a'' は 0 または 1 であり、工業上入手が容易であることを考慮すると、0 であることが好ましい。
10

b'' は 1 ~ 3 の整数であり、合成上、および工業上入手が容易であることを考慮すると、1 又は 2 であることが好ましい。

本発明においては、特に、式 ($a' 1$) における R^{6-1} がエチル基であり、 b'' が 2 であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基として、1 - エチル - 1 - シクロヘキシリ基を有することが、上記効果に特に優れるため、好ましい。

【0031】

構成単位 ($a' 1$) 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て用いてよい。

重合体 (A1) 中、構成単位 ($a' 1$) の割合は、重合体 (A1) 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、10 ~ 50 モル% がより好ましく、10 ~ 30 モル% がさらに好ましい。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。
20

【0032】

構成単位 ($a' 1$) を誘導するモノマーは、たとえば、特開 2000-235263 号公報に記載されるように、(メタ)アクリル酸 - 1 - アルキル(炭素数 2 以上) - 1 - シクロアルキル(炭素数 5 ~ 8) エステルと、シクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとを、公知の反応である Diels - Alder 反応により反応させることにより合成できる。
30

【0033】

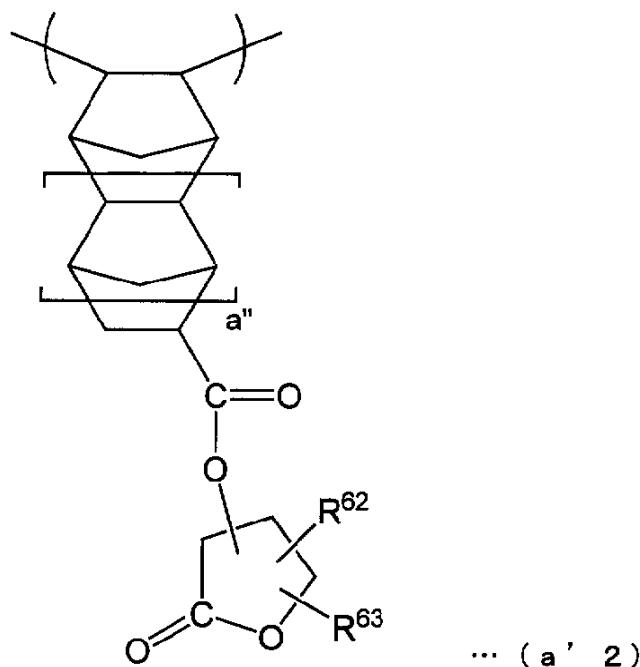
・構成単位 ($a' 2$)

重合体 (A1) は、上記構成単位 ($a' 1$) に加えて、さらに下記一般式 ($a' 2$) で表される構成単位 ($a' 2$) を有することが好ましい。

重合体 (A1) が構成単位 ($a' 2$) を有することにより、解像性等のリソグラフィー特性が向上する。これは、構成単位 ($a' 2$) により重合体 (A1) 全体の親水性が高まり、重合体 (A1) をレジスト組成物とした際に、該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜とアルカリ現像液との親和性が高まるためと推測される。

【0034】

【化4】



[式(a'2)中、R⁶²、R⁶³は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基であり、a'''は0または1である。]

【0035】

一般式(a'2)で表される構成単位(a'2)は、ポリシクロオレフィンから誘導される構成単位(a')において、その環上の5位(a'''=0の場合)または8位(a'''=1の場合)に、基R⁶²、R⁶³を有するブチロラクトンから1つの水素原子を除いた基が結合したものである。

式(a'2)中、a'''は上記式(a'1)におけるa'''と同様である。

R⁶²およびR⁶³は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基であり、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R⁶²およびR⁶³の低級アルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

【0036】

構成単位(a'2)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て用いてもよい。

重合体(A1)中、構成単位(a'2)の割合は、重合体(A1)の全構成単位の合計に対して、5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、10～30モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a'2)を有する効果に優れ、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。

【0037】

・構成単位(a'3)

重合体(A1)は、上記構成単位(a'1)および(a'2)に加えて、さらに下記一般式(a'3)で表される構成単位(a'3)を有することが好ましい。構成単位(a'3)を有することにより、浸漬露光時の溶出抑制効果がさらに向上する。これは、アルカリ可溶性基、特にフッ素原子を含むアルカリ可溶性基を有することにより、後述する接触角及び後退角がいっそう向上するためと考えられる。また、構成単位(a'3)を有することにより、解像性、基板密着性等も向上する。

【0038】

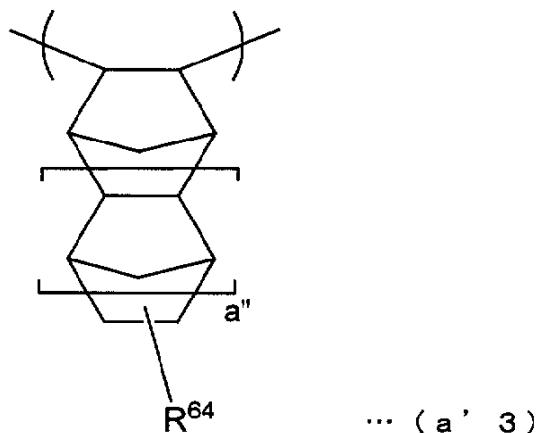
10

20

30

40

【化5】



[式(a'3)中、 R^{64} はアルカリ可溶性基を有する有機基であり、 a'' は0または1である。]

【0039】

式(a'3)中、 a'' は上記式(a'1)における a'' と同様である。

R^{64} はアルカリ可溶性基を有する有機基である。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、有機基は、少なくとも炭素原子を含む基を意味する。

アルカリ可溶性基は、当該重合体のアルカリ溶解性を高める基であり、フェノール性水酸基と同程度の、比較的小さいpKa(K_a は酸解離定数)を有する基が好ましく、特に限定するものではないが、pKaが6~12の範囲内の基が好適である。

アルカリ可溶性基として、より具体的には、水酸基(フェノール性水酸基、アルコール性水酸基)、カルボキシ基等の、末端に-OHを有する基が挙げられる。好ましいアルカリ可溶性基としては、例えば、アルコール性水酸基；ヒドロキシアルキル基において水酸基が結合した炭素原子(1位の炭素原子)に結合した水素原子が電子吸引性基で置換された基(電子吸引性基置換ヒドロキシアルキル基)；カルボキシ基等が挙げられる。中でも、電子吸引性基置換ヒドロキシアルキル基またはカルボキシ基が好ましい。

【0040】

電子吸引性基置換ヒドロキシアルキル基において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であることが好ましい。当該電子吸引性基置換ヒドロキシアルキル基の炭素数は、特に限定するものではないが、1~20が好ましく、4~16がより好ましく、4~12であることが最も好ましい。

ヒドロキシ基の数は特に限定するものではないが、1つであることが好ましい。

電子吸引性基としては、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基において、ハロゲンは前記ハロゲン原子と同様であり、アルキル基は、炭素数が例えば1~5程度の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基またはエチル基、最も好ましくはメチル基である。ハロゲン化アルキル基として、具体的には、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、モノフルオロメチル基、パーカーフルオロエチル基等が挙げられ、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

電子吸引性基の数は、1または2であり、好ましくは2である。

【0041】

前記電子吸引性基置換ヒドロキシアルキル基として、より具体的かつ好適には、 $-CR^{71}R^{72}OH$ 基を有し、 R^{71} 及び R^{72} は、それぞれ独立にアルキル基、ハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基であり、その少なくともひとつはハロゲン原子又はハロゲン化アルキル基から選ばれる電子吸引性基であるものとして表すことができる。

ここでのハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基とは前記したものと同様であり、ア

10

20

30

40

50

ルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基が挙げられる。

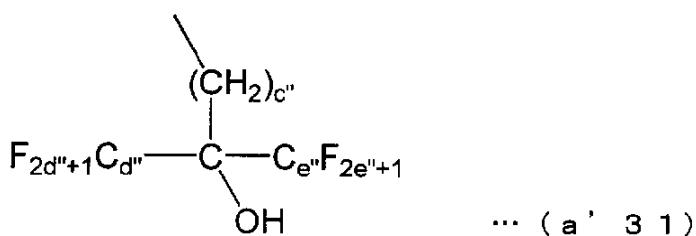
これらの中でも、電子吸引性基がフッ素原子又はフッ素化アルキル基である基（フッ素化されたヒドロキシアルキル基）が好ましく、特に R^{7-1} 及び R^{7-2} がともにフッ素化アルキル基であるものが好ましく、アルキル基の水素原子の全部がフッ素で置換されたパーカルオロアルキル基が好ましい。

R^{6-4} としては、特に、浸漬露光時の物質溶出の抑制効果に優れることから、下記一般式（a'31）で表される基が好ましい。

【0042】

【化6】

10



[式（a'31）中、c''は1～5の整数であり、d''およびe''は、それぞれ独立して1～5の整数である。]

20

【0043】

式（a'31）中、c''は1～5の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、最も好ましくは1である。

また、d''およびe''は、それぞれ独立して、1～5の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、特にd''およびe''が1であるものが、合成上、及び効果において優れており、好ましい。

【0044】

構成単位（a'3）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て用いてもよい。

本発明の重合体（A1）中、構成単位（a'3）の割合は、重合体（A1）の全構成単位の合計に対して、10～90モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましく、50～70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位（a'3）を有する効果に優れ、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。

30

【0045】

・その他の構成単位（a'4）

重合体（A1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記構成単位（a'1）～（a'3）以外の構成単位（a'4）を含んでいてもよい。

構成単位（a'4）としては、上述の構成単位（a'1）～（a'3）に分類されない他の構成単位であって、構成単位（a'1）～（a'3）を誘導するモノマーと共に重合可能なモノマーから誘導される構成単位であれば特に限定するものではない。

40

かかる構成単位（a'4）としては、公知のエチレン性二重結合を有する化合物から誘導される構成単位を目的に応じて任意に用いることができる。

【0046】

構成単位（a'4）として、より具体的には、たとえば、後述する重合体（A2）において挙げるアクリル酸から誘導される構成単位（a）、ジカルボン酸の無水物含有構成単位、置換基を有さないポリシクロオレフィンから誘導される構成単位、置換基として多環の脂環式基を有するポリシクロオレフィンから誘導される構成単位等が挙げられる。

【0047】

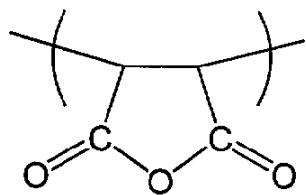
ジカルボン酸の酸無水物含有構成単位とは、-C(=O)-O-C(=O)-構造を有する

50

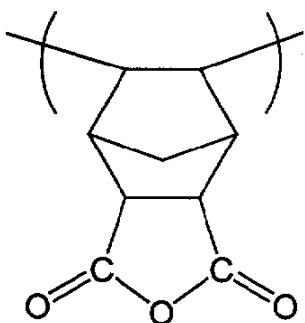
構成単位をいう。そのようなものとしては、例えば、単環式または多環式の環状酸無水物を含有する構成単位が挙げられ、より具体的には、下記(a'41)に示す単環式の無水マレイン酸から誘導される構成単位、下記式(a'42)に示す多環式の無水マレイン酸から誘導される構成単位、および下記式(a'43)に示すイタコン酸から誘導される構成単位等が挙げられる。

【0048】

【化7】



(a' 41)



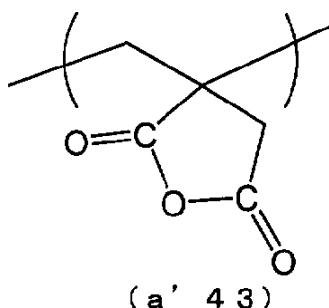
(a' 42)

10

【0049】

【化8】

20



(a' 43)

【0050】

30

置換基を有さないポリシクロオレフィンから誘導される構成単位としては、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1.7.1⁰]-3-ドデセン等が挙げられる。

また、置換基として多環の脂環式基を有するポリシクロオレフィンから誘導される構成単位としては、上記置換基を有さないポリシクロオレフィンから誘導される構成単位の環上に、置換基として、例えば、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等の多環式基を有する構成単位が挙げられる。

【0051】

重合体(A1)において、構成単位(a'1)～(a'4)等の構成単位の組み合わせおよび比率は、要求される特性等によって適宜調整可能である。得られるレジストパターンの形状、エッチング耐性、および解像性等のリソグラフィー特性を考慮すると、少なくとも構成単位(a'1)および(a'3)を有することがより好ましく、構成単位(a'1)～(a'3)を有することがさらに好ましい。

40

重合体(A1)が構成単位(a'1)および構成単位(a'3)を含み、かつ構成単位(a'2)を含まない二元系の重合体(ただし構成単位(a'4)を含んでもよい)である場合、各構成単位の割合(モル比)は、本発明の効果および重合体の合成における制御がしやすい点で、重合体(A1)を構成する全構成単位に対し、構成単位(a'1)が5～80モル%であることが好ましく、10～60モル%であることがより好ましく、構成単位(a'3)が5～95モル%であることが好ましく、10～60モル%であることがより好ましい。

50

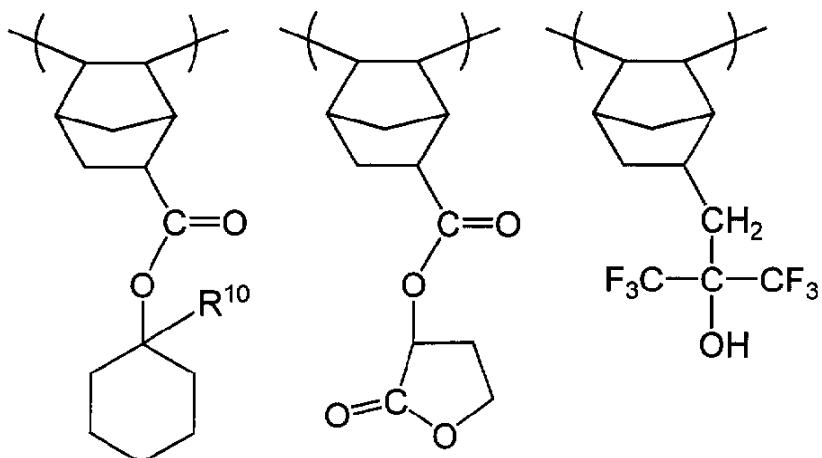
また、重合体(A1)が構成単位(a'1)～(a'3)を含む三元系の重合体(ただし構成単位(a'4)を含んでもよい)である場合、各構成単位の割合(モル比)は、重合体(A1)を構成する全構成単位に対し、構成単位(a'1)が5～80モル%であることが好ましく、10～50モル%であることがより好ましく、構成単位(a'2)が5～80モル%であることが好ましく、10～50モル%であることがより好ましく、構成単位(a'3)が10～90モル%であることが好ましく、20～80モル%であることがより好ましい。これにより、エッティング耐性およびレジストパターン形状に優れ、さらに解像性等のリソグラフィー特性にも優れたものとなる。

【0052】

本発明において、重合体(A1)としては、特に下記一般式(A1-11)に示す3種の構成単位を含むものが好ましい。かかる重合体は、浸漬露光時の溶出抑制効果に優れるとともに、エッティング耐性およびレジストパターン形状に優れ、解像性等のリソグラフィー特性にも優れ、さらに、基板に対する密着性に優れ、パターン倒れ等が生じにくい。

【0053】

【化9】



(A1-11)

[式中、R¹⁰はメチル基またはエチル基である。]

【0054】

重合体(A1)は、例えば各構成単位に係るモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、重合体(A1)には、上記重合の際に、たとえばHS-CH₂-CH₂-CH₂-CF₃₂-OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に-C(CF₃)₂-OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス: ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

【0055】

重合体(A1)の質量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算質量平均分子量、以下同様。)は、20000以下が好ましく、15000以下がより好ましい。質量平均分子量が20000以下であると、エッティング耐性に優れ、また、現像時にレジストパターンの膨潤が生じにくく、パターン倒れが生じにくい等の利点がある。

下限値は、特に限定するものではないが、解像性、有機溶剤への溶解性等を考慮すると、3000以上が好ましく、5000以上がより好ましい。

【0056】

重合体(A1)は1種または2種以上の重合体から構成することができる。

【0057】

10

20

30

40

50

[重合体(A2)]

重合体(A2)は、アクリル酸から誘導される構成単位(a)を主鎖に有する非主鎖環状型重合体である。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「非主鎖環状型重合体」とは、該重合体が、上述した「主鎖環状型重合体」ではないことを意味する。すなわち、非主鎖環状型重合体の主鎖を構成する炭素原子として、環を構成する炭素原子が含まれないことを意味する。

「アクリル酸」は、狭義のアクリル酸($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$)、及びその水素原子の一部または全部が他の基または原子で置換された誘導体を含む概念とする。

アクリル酸の誘導体としては、たとえば、狭義のアクリル酸の1位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合している置換アクリル酸、これらのアクリル酸のカルボキシ基の水素原子が有機基で置換されたアクリル酸エステル等が挙げられる。10

アクリル酸の1位(1位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

置換アクリル酸の置換基としては、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。

位の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

位の置換基としての低級アルキル基として、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。20

アクリル酸の1位に結合しているのは、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

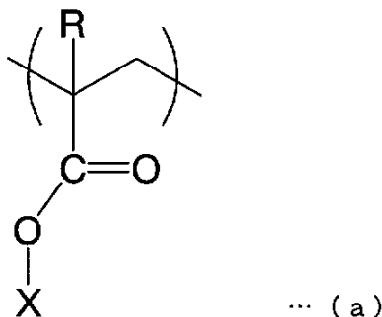
「アクリル酸から誘導される構成単位」とは、アクリル酸のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。30

構成単位(a)としては、下記一般式(a)で表される構成単位が挙げられる。

【0058】

【化10】



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、Xは水素原子または1価の有機基である]

【0059】

Rのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記1位の置換基としてのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Xの有機基としては、特に限定されず、たとえば後述する構成単位(a1)～(a4)50

等において挙げた構成単位において、アクリル酸エステルのエステル側鎖部に結合した基（酸解離性溶解抑制基、ラクトン環を有する基、極性基含有脂肪族炭化水素基、多環式の脂肪族炭化水素基等）が挙げられる。

【0060】

重合体（A2）は、構成単位（a）を、当該重合体（A2）を構成する全構成単位の合計に対し、50モル%以上の割合で含有することが好ましく、70モル%以上含有することがより好ましい。特に、本発明の効果に特に優れることから、重合体（A2）は、アクリル酸から誘導される構成単位（a）のみからなるものであることが好ましい。

ここで、「構成単位（a）のみからなる」とは、重合体（A2）の主鎖が、構成単位（a）のみから構成されており、他の構成単位を含まないことを意味する。

10

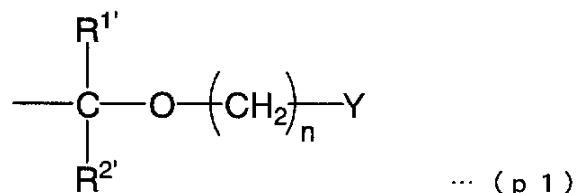
【0061】

・構成単位（a1）

重合体（A2）は、下記一般式（p1）で表される酸解離性溶解抑制基（p1）を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する必要がある。かかる構成単位を有することにより、良好なリソグラフィー特性が得られる。

【0062】

【化11】



[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0063】

上記式中、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

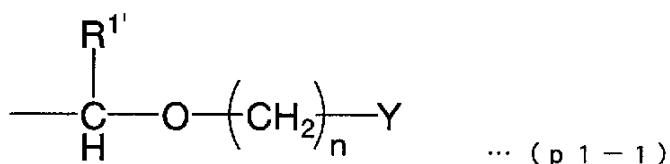
R^{1'}、R^{2'}の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

30

本発明においては、R^{1'}、R^{2'}のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基（p1）が、下記一般式（p1-1）で表される基であることが好ましい。

【0064】

【化12】



[式中、R^{1'}、n、Yは上記と同様である。]

【0065】

Yの低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている单環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができる。

脂肪族環式基は、飽和又は不飽和のいずれでもよいが、飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数5～8の单環式基、炭素数6～16の多環式基が挙げられる。炭素数5～8の脂肪族单環式基としては、モノシクロアルカンから1個以

50

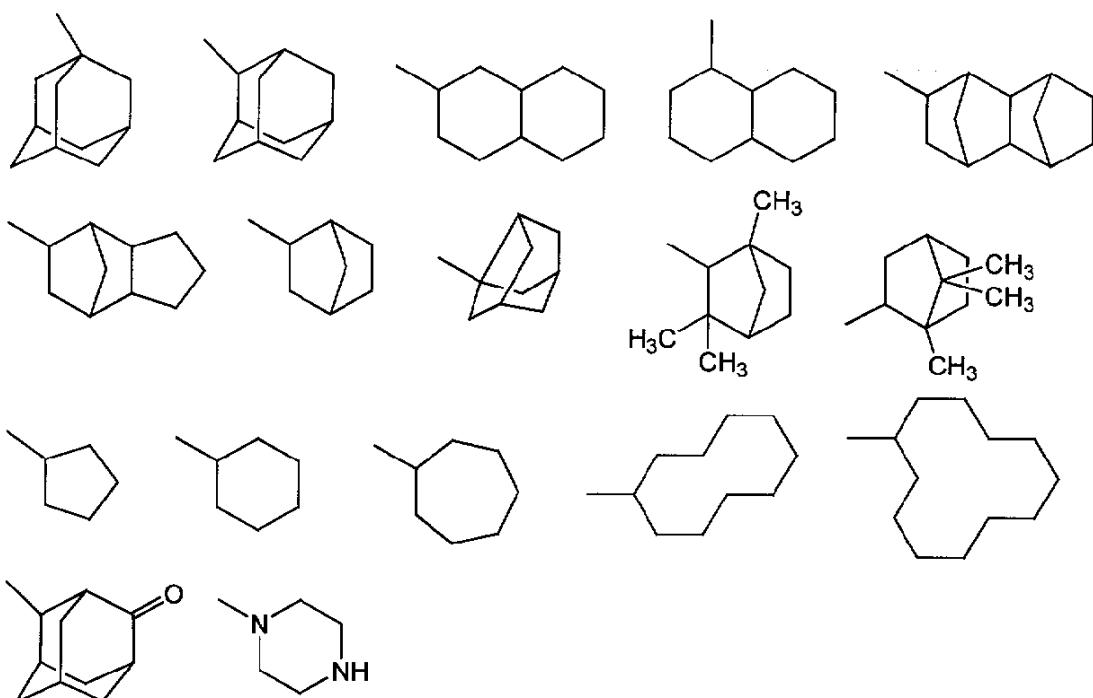
上の水素原子を除いた基が例示でき、具体的には、シクロpentan、シクロヘキサンなどから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。炭素数6～16の脂肪族多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などを例示でき、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でも、脂肪族多環式基が好ましく、工業上、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

脂肪族環式基は、置換基を有していてもよく、有していないてもよい。該置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。脂肪族環式基は、上記の中でも、置換基として、炭素数1～5の低級アルキル基を有することが好ましく、メチル基を有することが特に好ましい。

脂肪族環式基は、置換基を除いた基本の環が、炭素及び水素のみで構成される炭化水素基（脂環式基）であってもよく、脂環式基の環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子（酸素原子、窒素原子等）で置換された複素環式基であってもよく、好ましくは脂環式基である。

Yの脂肪族環式基として、具体的には、下記化学式で示される構造のものが例示できる

【0066】
【化13】



[0 0 6 7]

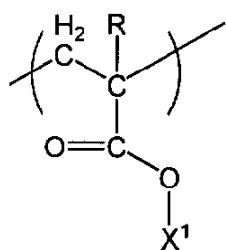
構成単位(a 1)における酸解離性溶解抑制基(p 1)は、解離前は重合体(A 2)全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は重合体(A 2)全体をアルカリ可溶性へ変化させる。

酸解離性溶解抑制基（p1）は、通常、アクリル酸のカルボキシ基末端の水素原子と置換して（カルボニルオキシ基（-C(O)-O-）末端の酸素原子に結合して）エsterを形成している。

構成単位（a1）としては、下記一般式（a1-0-1）で表される構成単位と、下記一般式（a1-0-2）で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0068】

【化14】



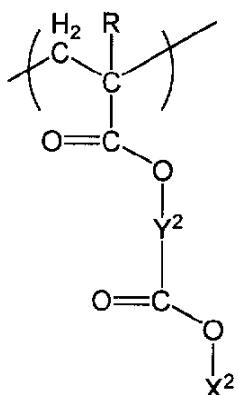
... (a1-O-1)

10

[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X¹は酸解離性溶解抑制基（p1）を示す。]

【0069】

【化15】



... (a1-O-2)

20

[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X²は酸解離性溶解抑制基（p1）を示し；Y²はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

【0070】

30

一般式（a1-O-1）において、Rのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については上記アクリル酸エステルの1位に結合していてよいハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

X¹は、酸解離性溶解抑制基（p1）である。

【0071】

一般式（a1-O-2）において、Rについては上記と同様である。X²については、式（a1-O-1）中のX¹と同様である。

Y²は好ましくは炭素数1～4のアルキレン基又は2価の脂肪族環式基である。

Y²は2価の脂肪族環式基である場合、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は、前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

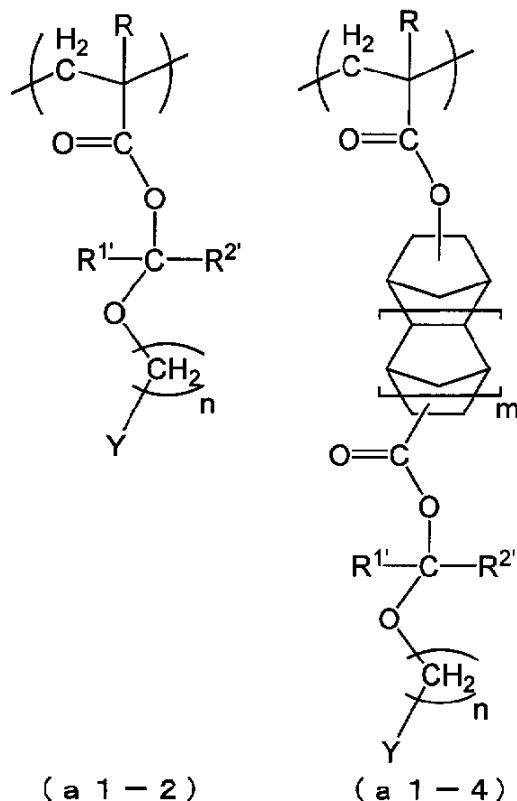
40

【0072】

構成単位（a1）は、より具体的には、下記一般式（a1-2）で表される構成単位、および下記一般式（a1-4）で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0073】

【化 1 6】



上記式中、 R 、 R^{-1} 、 R^2 、 Y 、 n は上記と同様であり； m は0または1を表す。

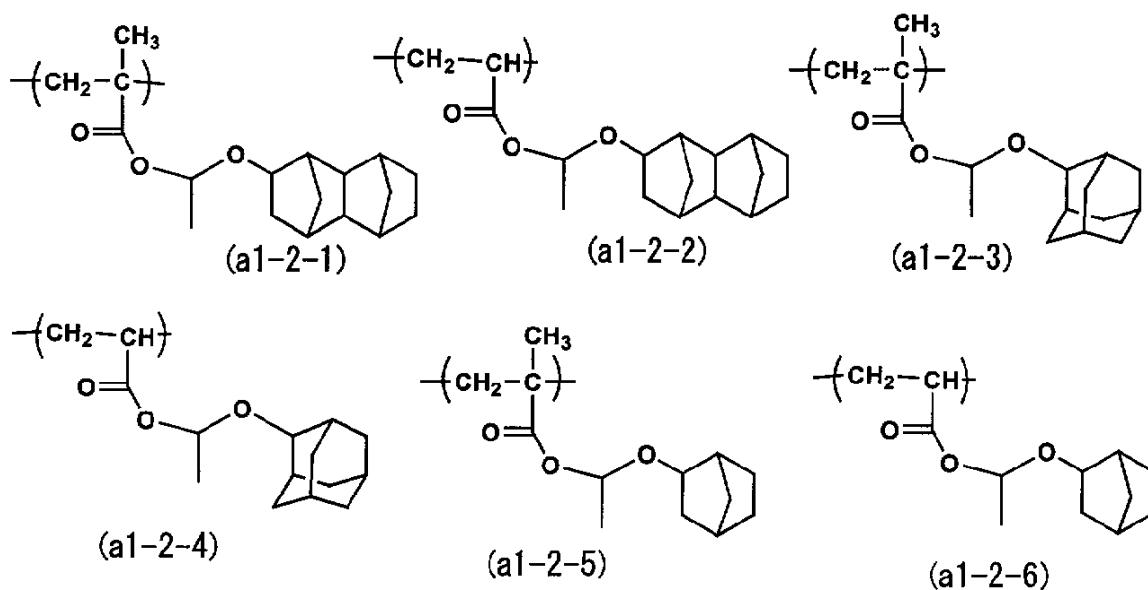
1

【 0 0 7 4 】

以下に、一般式（a1-2）で表される構成単位および一般式（a1-4）で表される構成単位の具体例を示す。

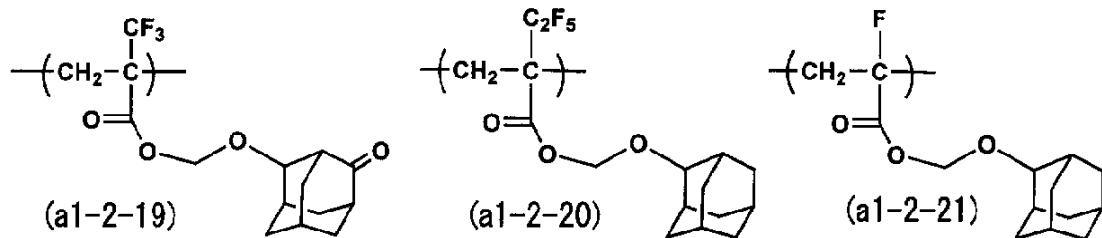
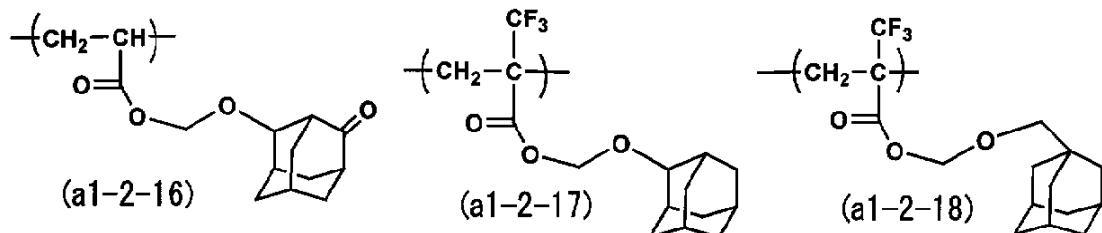
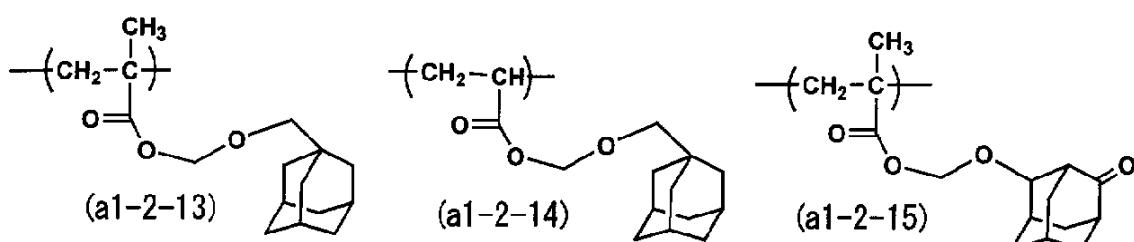
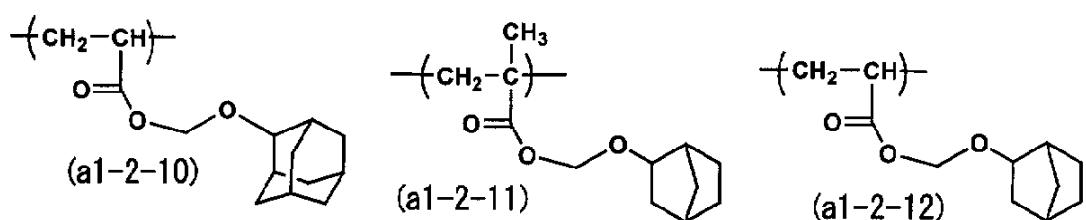
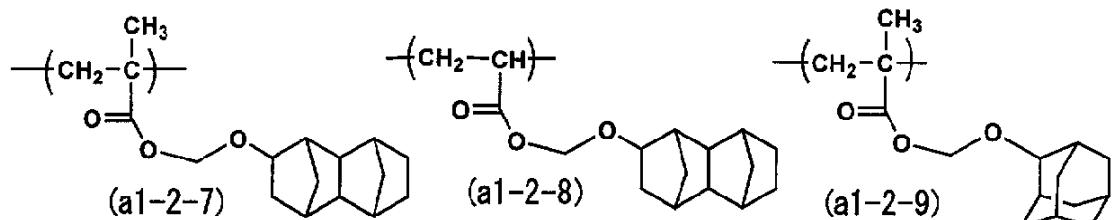
【 0 0 7 5 】

【化 1 7】



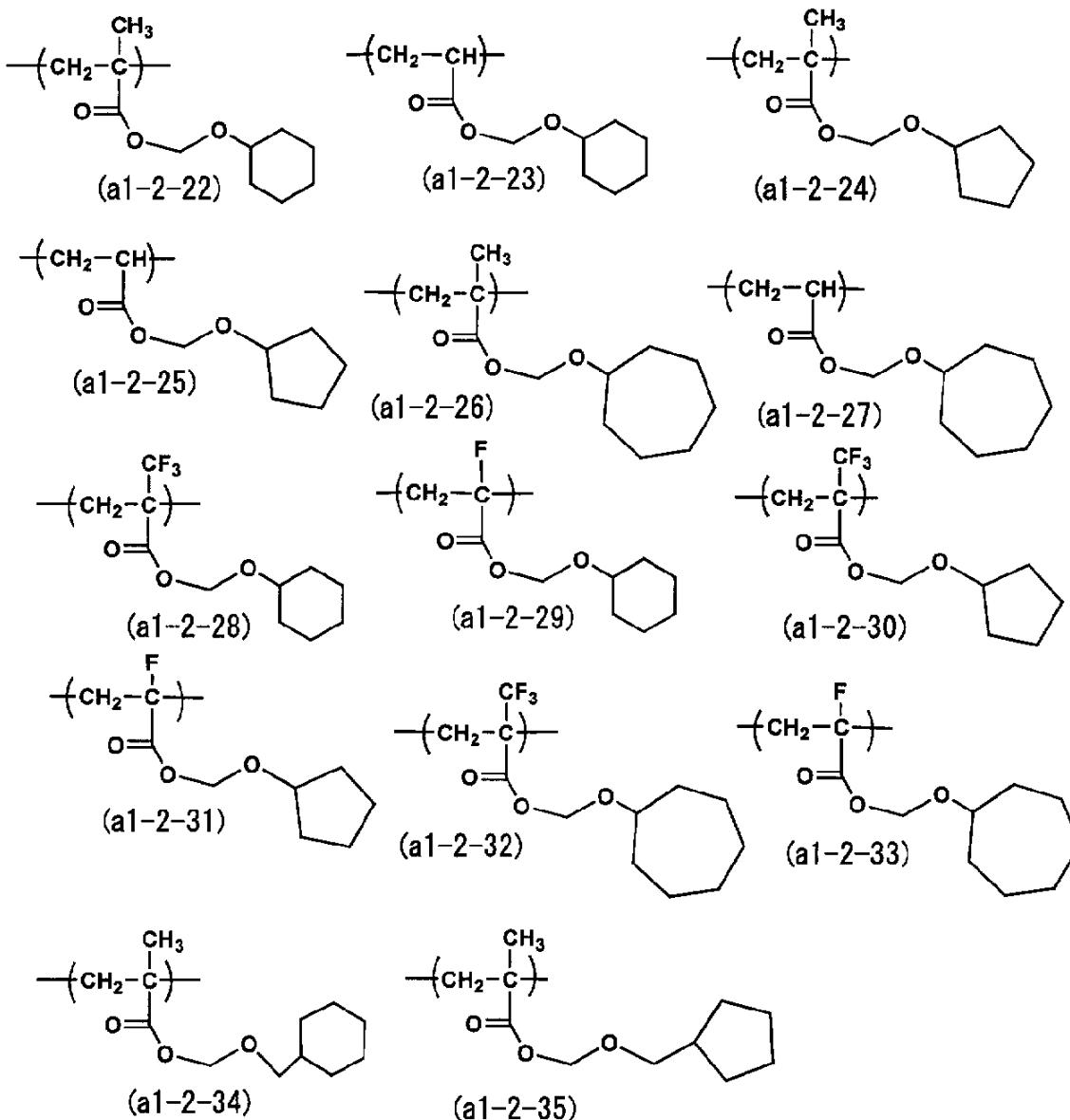
【 0 0 7 6 】

【化 1 8】



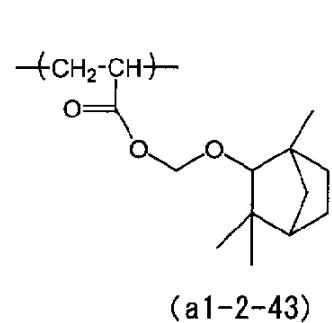
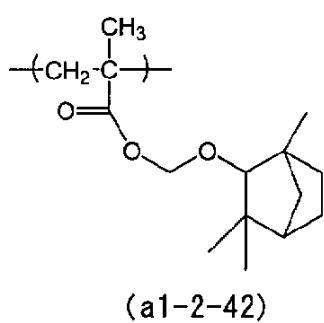
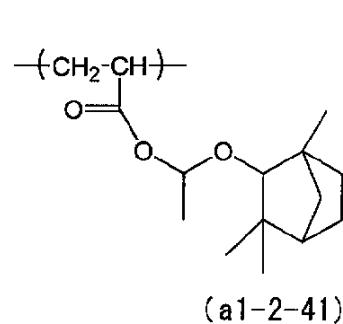
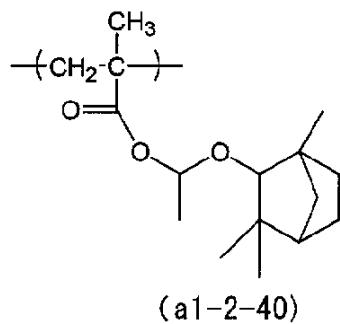
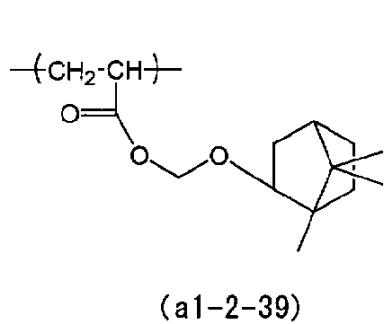
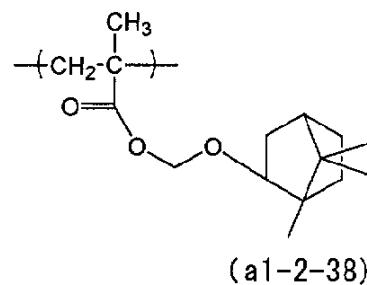
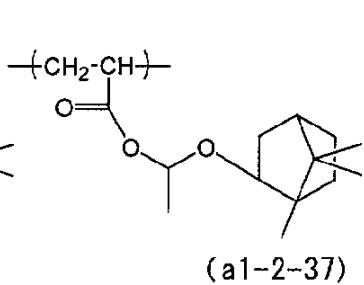
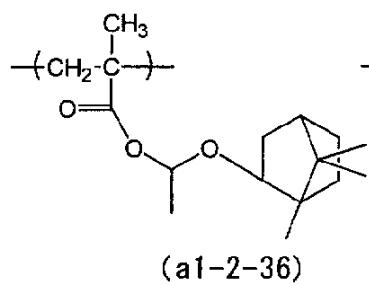
【 0 0 7 7 】

【化19】



【0078】

【化 2 0】

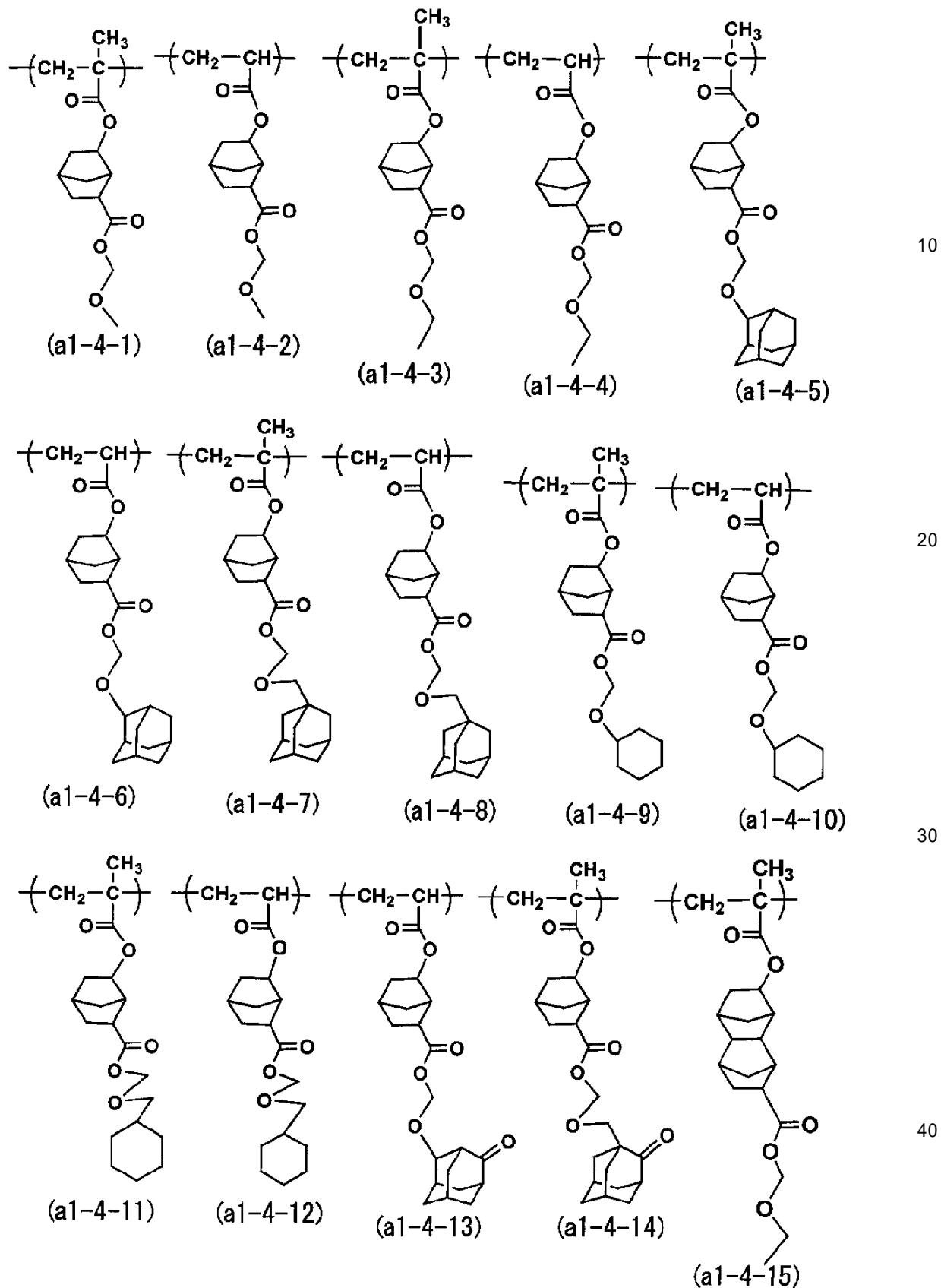


【 0 0 7 9 】

10

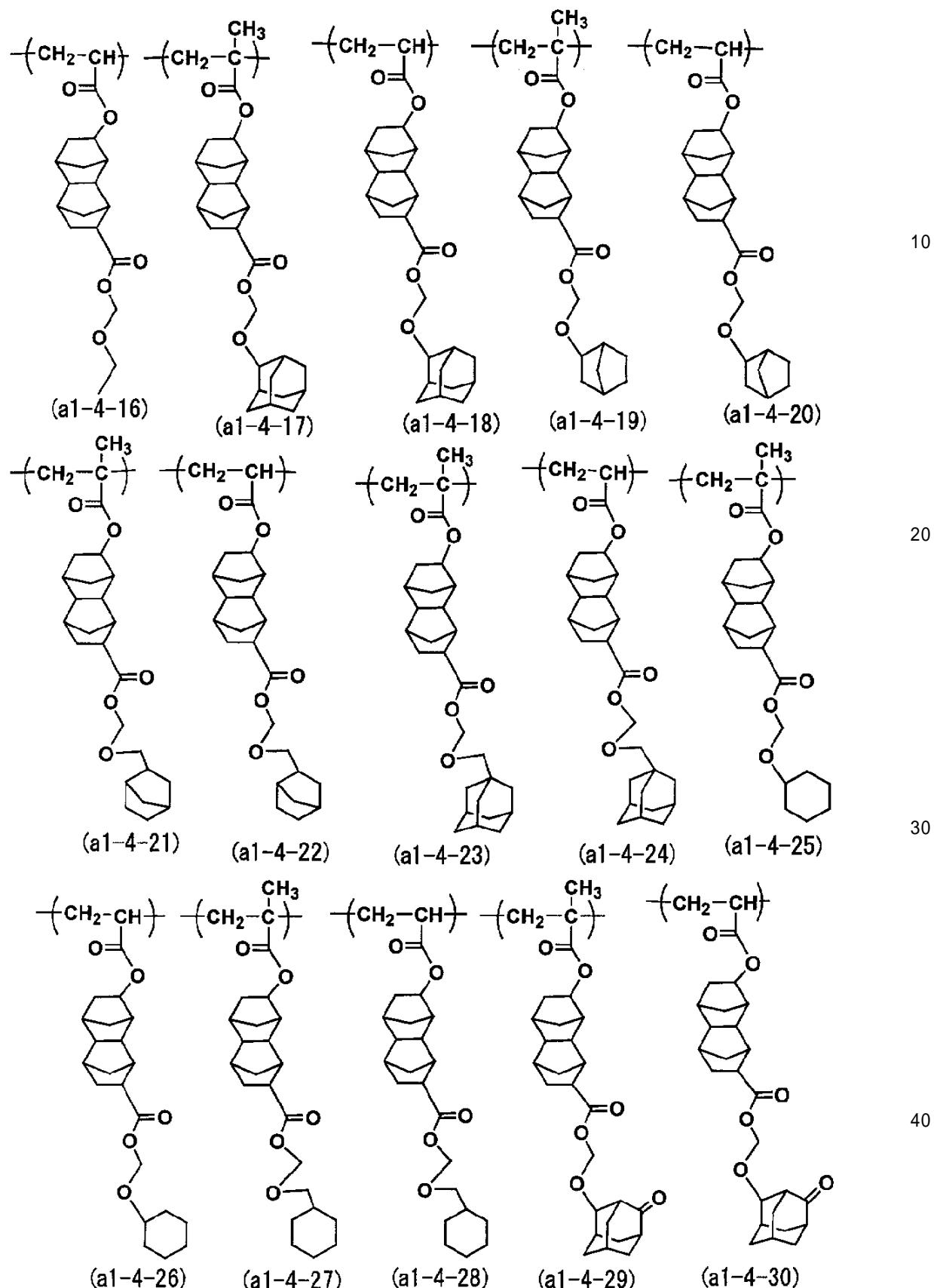
20

【化 21】



【0080】

【化22】



【0081】

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て用いてよい。

構成単位 (a1) としては、特に前記一般式 (a1-2) で表される構成単位が好まし

く、式(a1 - 2 - 3 6) ~ (a1 - 2 - 3 9)で表される構成単位がより好ましく、式(a1 - 2 - 3 6)または(a1 - 2 - 3 7)で表される構成単位が最も好ましい。

【0082】

重合体(A2)中、構成単位(a1)の割合は、重合体(A2)を構成する全構成単位に対し、10~80モル%が好ましく、20~70モル%がより好ましく、25~50モル%がさらに好ましい。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容易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。

【0083】

・構成単位(a2)

10

重合体(A2)は、構成単位(a1)に加えて、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

ここで、ラクトン含有環式基とは、-O-C(O)-構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合は单環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

構成単位(a2)のラクトン環式基は、重合体(A2)を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。

【0084】

20

構成単位(a2)としては、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、ラクトン含有单環式基としては、-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る。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。

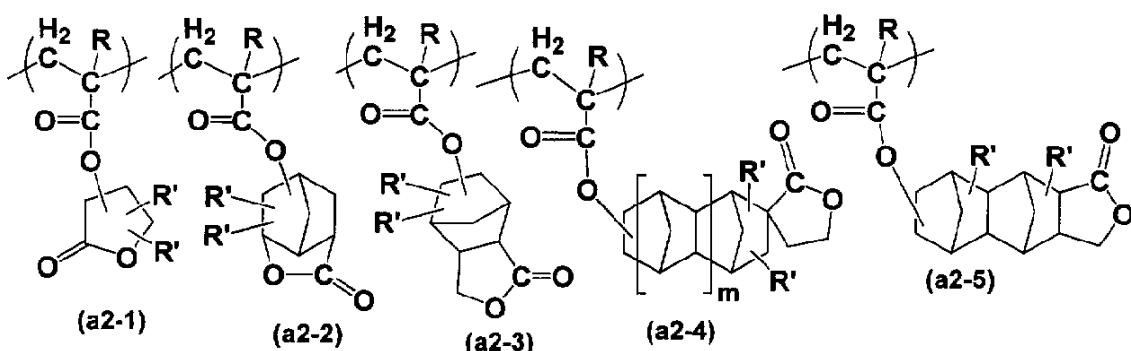
【0085】

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。

【0086】

【化23】

30



40

[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、または炭素数1~5のアルコキシ基であり、mは0または1の整数である。]

【0087】

一般式(a2 - 1) ~ (a2 - 5)におけるRは前記構成単位(a1)におけるRと同様である。

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。

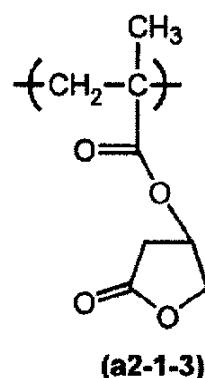
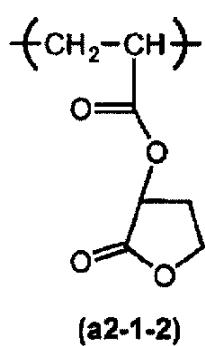
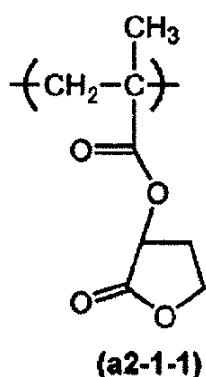
一般式(a2 - 1) ~ (a2 - 5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

50

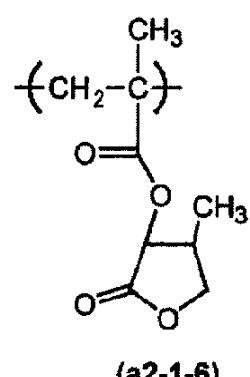
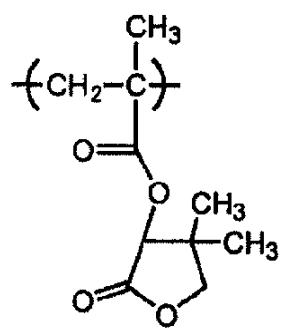
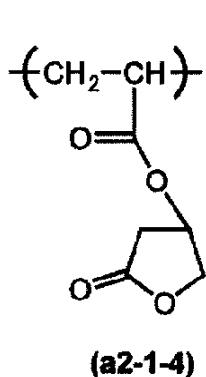
以下に、前記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) の具体的な構成単位を例示する。

【0088】

【化24】



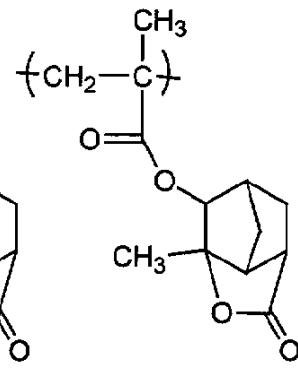
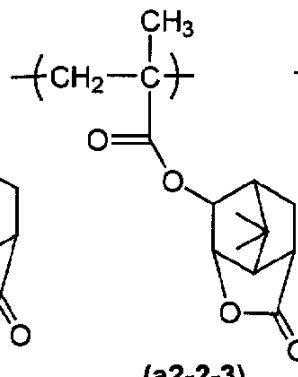
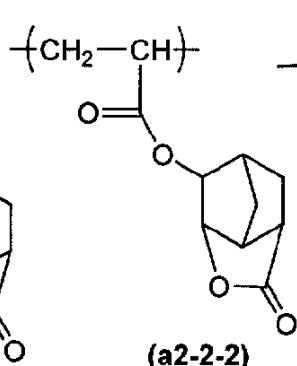
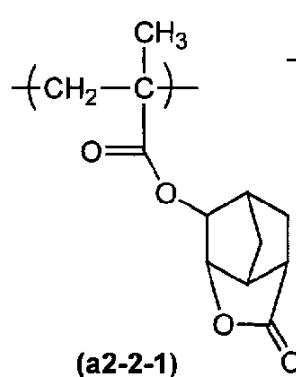
10



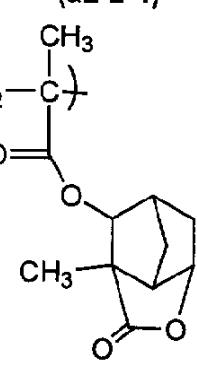
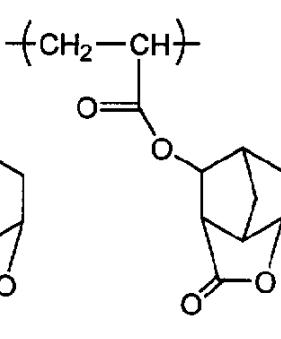
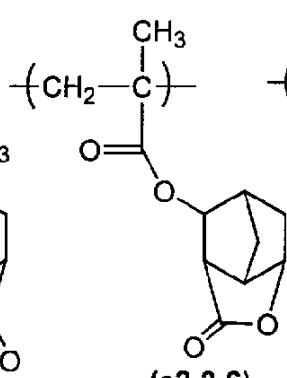
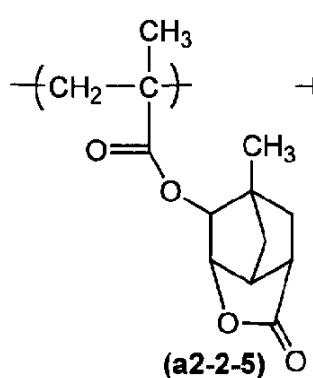
20

【0089】

【化25】



30

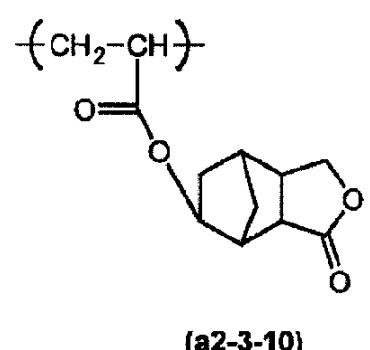
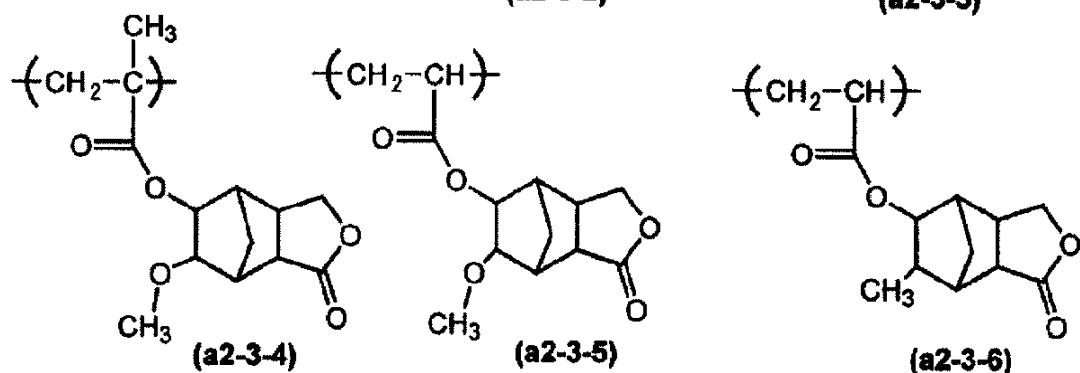
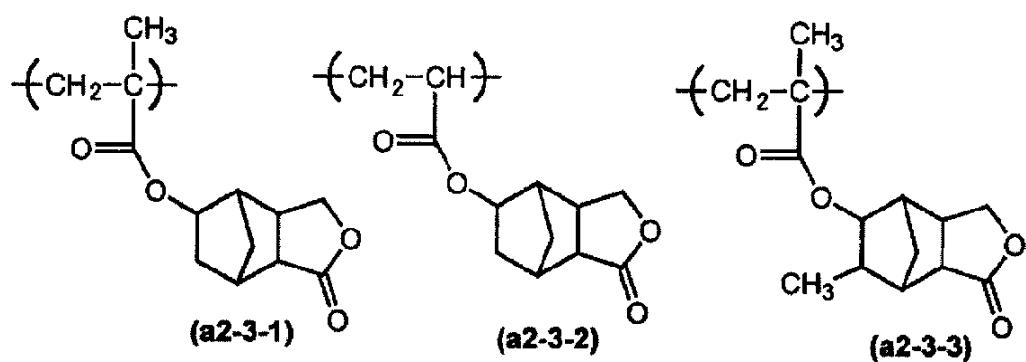


40

【0090】

50

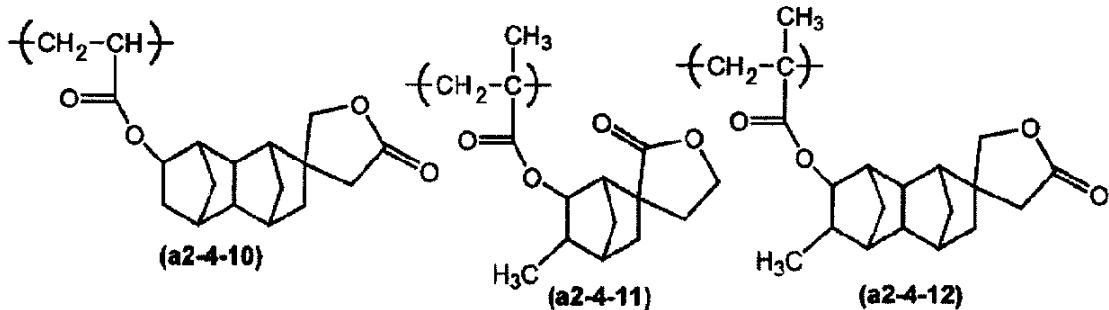
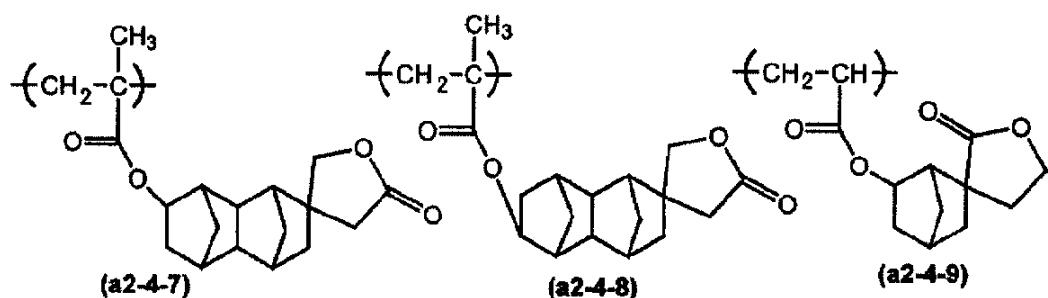
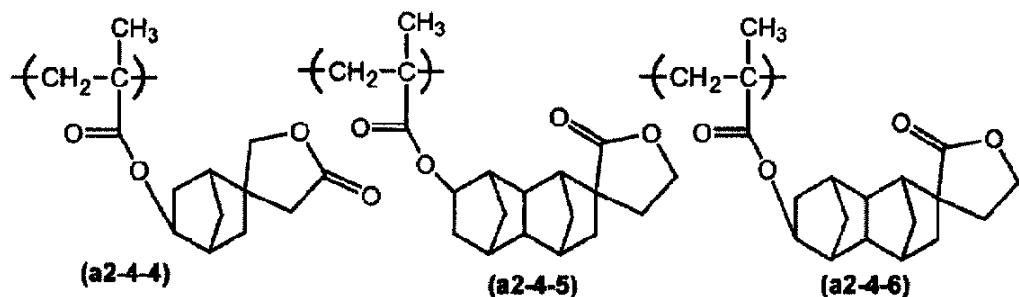
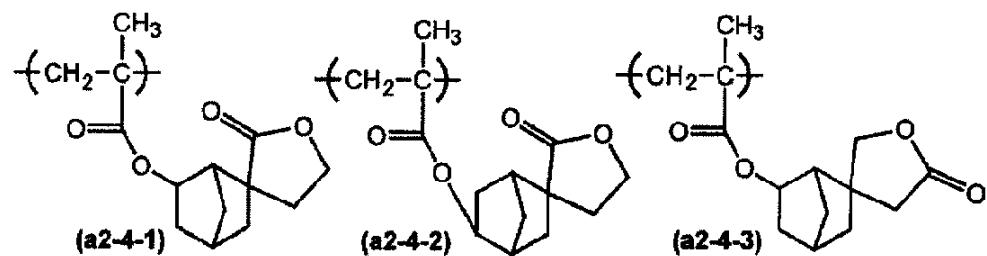
【化 2 6】



【 0 0 9 1 】

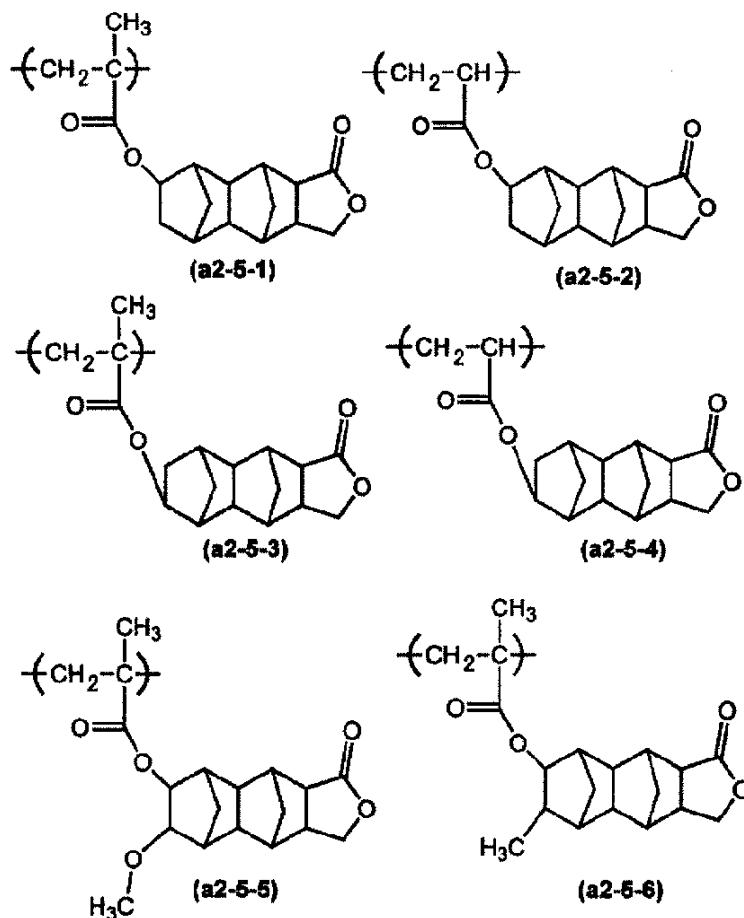
40

【化27】



【0092】

【化28】



【0093】

これらの中でも、一般式 (a2-1) ~ (a2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種以上が好ましく、特に一般式 (a2-2) で表される構成単位が好ましい。具体的には、化学式 (a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9) または (a2-3-10) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種以上が好ましく、特に式 (a2-2-1) または (a2-2-2) で表される構成単位が好ましい。

【0094】

重合体 (A2) において、構成単位 (a2) 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て用いてもよい。

重合体 (A2) 中の構成単位 (a2) の割合は、重合体 (A2) を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 70 モル% が好ましく、10 ~ 60 モル% がより好ましく、20 ~ 60 モル% がさらに好ましい。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充分に得られ、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。

【0095】

・構成単位 (a3)

重合体 (A2) は、構成単位 (a1) に加えて、または構成単位 (a1) および (a2) に加えて、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a3) 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、重合体 (A2) 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、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフ

フッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、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（好ましくはアルキレン基）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、例えばアーフ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。該多環式基の炭素数は7～30であることが好ましい。

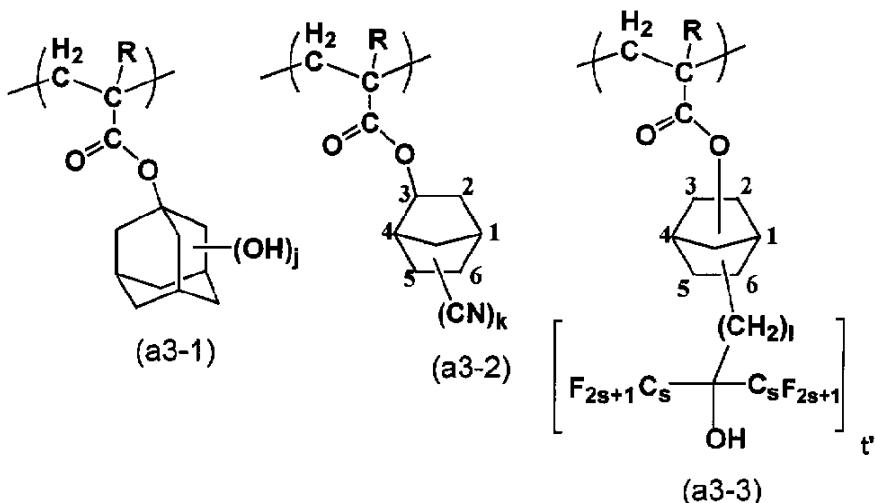
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0096】

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、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）で表される構成単位、（a3-2）で表される構成単位、（a3-3）で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0097】

【化29】



[式中、Rは前記に同じであり、jは1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、t'は1～3の整数であり、1は1～5の整数であり、sは1～3の整数である。]

【0098】

式（a3-1）中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、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。jは1であることが好ましく、特に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。

【0099】

式（a3-2）中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

【0100】

式（a3-3）中、t'は1であることが好ましい。1は1であることが好ましい。s

10

20

30

40

50

は1であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

【0101】

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

重合体(A2)中、構成単位(a3)の割合は、当該重合体(A2)を構成する全構成単位に対し、5~50モル%であることが好ましく、5~40モル%がより好ましく、5~25モル%がさらに好ましい。

【0102】

・その他の構成単位

重合体(A2)は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)~(a3)以外の他の構成単位を含んでいてもよい。かかる構成単位としては、主鎖環状型構成単位ではなく、かつ上述の構成単位(a1)~(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

【0103】

構成単位(a1)~(a3)以外の他の構成単位としては、例えば、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)が挙げられる。

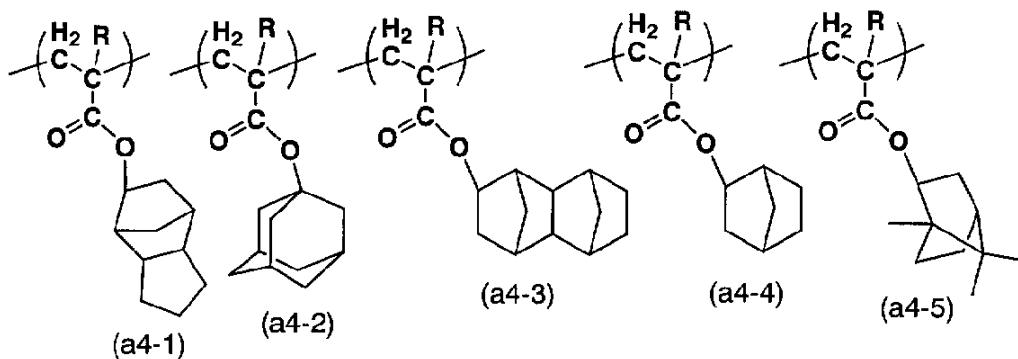
構成単位(a4)における多環式基としては、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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、ノル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。これらの多環式基は、炭素数1~5の直鎖又は分岐状のアルキル基で置換されていてもよい。

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)~(a4-5)の構造のものを例示することができる。

【0104】

【化30】



(式中、Rは前記と同じである。)

【0105】

かかる構成単位(a4)を重合体(A2)に含有させる際には、重合体(A2)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%含有させると好ましい。

【0106】

本発明において、重合体(A2)は、構成単位(a1)、(a2)および(a3)を有

10

20

30

40

50

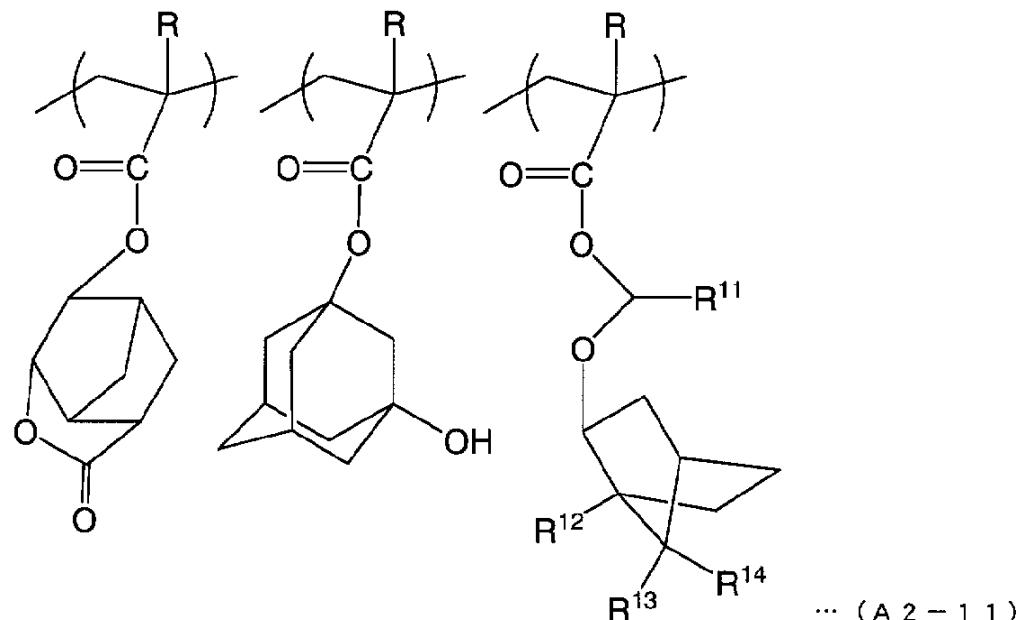
する共重合体であることが好ましく、係る共重合体としては、たとえば、上記構成単位(a 1)、(a 2)および(a 3)からなる共重合体、上記構成単位(a 1)、(a 2)、(a 3)および(a 4)からなる共重合体等が例示できる。

【 0 1 0 7 】

本発明において、重合体(A 2)としては、本発明の効果に優れることから、特に下記一般式(A 2 - 1 1)に示す 3 種の構成単位を含むものが好ましい。

【 0 1 0 8 】

【 化 3 1 】



[式中、 R は前記と同じであり、 R ¹ ~ R ⁴ は水素原子またはメチル基であり、 R ¹ ~ R ⁴ はそれぞれメチル基である。]

【 0 1 0 9 】

式(A 2 - 1 1)中、 R ¹ ~ R ⁴ は、メチル基であることが最も好ましい。

【 0 1 1 0 】

重合体(A 2)は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(A I B N)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、重合体(A 2)には、上記重合の際に、たとえば H S - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - C (C F ₃) ₂ - O H のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に - C (C F ₃) ₂ - O H 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や L E R (ラインエッジラフネス : ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

【 0 1 1 1 】

重合体(A 2)の質量平均分子量(M _w)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定するものではないが、 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッティング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また分散度(M _w / M _n) は 1 . 0 ~ 5 . 0 が好ましく、 1 . 0 ~ 3 . 0 がより好ましく、 1 . 2 ~ 2 . 5 が最も好ましい。なお、 M _n は数平均分子量を示す。

【 0 1 1 2 】

(A) 成分中、重合体(A 2)は、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を併用しても

30

40

50

良い。

【0113】

(A)成分中、重合体(A1)と重合体(A2)との質量比は、本発明の効果に優れることから、重合体(A1)：重合体(A2)=1:99~99:1の範囲内であることが好ましく、5:95~75:25の範囲内であることがより好ましく、10:90~75:25の範囲内であることが特に好ましく、10:90~50:50の範囲内であることが最も好ましい。重合体(A1)の割合が上記範囲の下限以上であると浸漬露光時の物質溶出抑制効果に優れ、上記範囲の上限以下であるとリソグラフィー特性が向上する。

【0114】

<(B)成分>

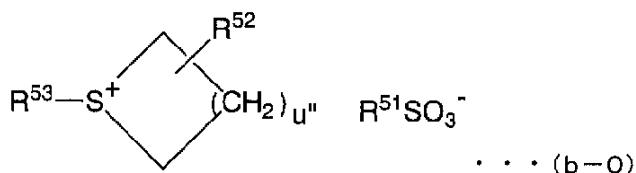
(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学增幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスマリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビスマスルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0115】

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

【0116】

【化32】



[式中、R⁵¹は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し；R⁵²は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり；R⁵³は置換基を有していてもよいアリール基であり；u''は1~3の整数である。]

【0117】

一般式(b-O)において、R⁵¹は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

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

前記環状のアルキル基としては、炭素数4~12であることが好ましく、炭素数5~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。

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

R⁵¹としては、直鎖状のアルキル基またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0118】

10

20

30

40

50

R^{5-2} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

R^{5-2} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R^{5-2} において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

R^{5-2} において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^{5-2} における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の 50 ~ 100% がハロゲン原子で置換されていることが望ましく、全て置換されていることがより好ましい。
10

R^{5-2} において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

R^{5-2} としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

【0119】

R^{5-3} は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環（母体環）の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果や ArF エキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。
20

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

R^{5-3} のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

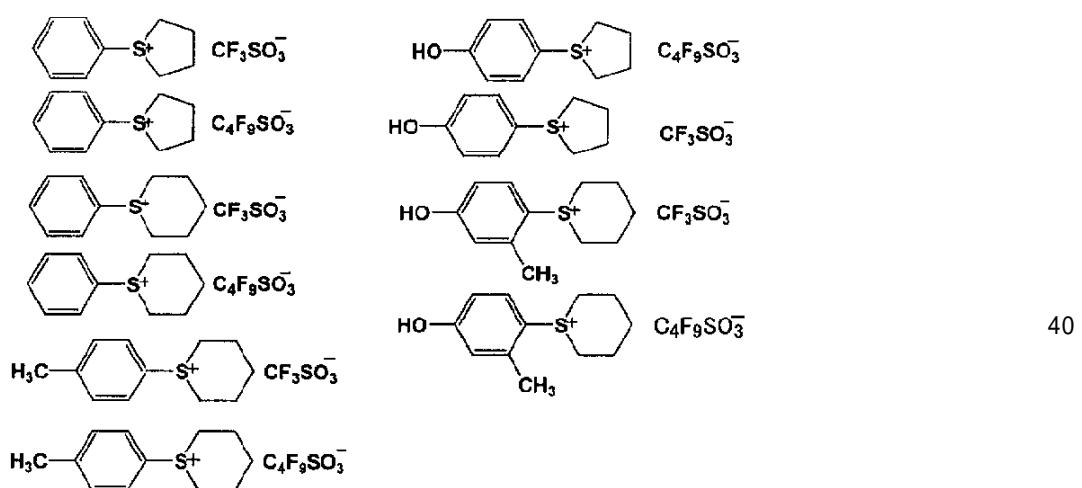
u'' は 1 ~ 3 の整数であり、2 または 3 であることが好ましく、特に 3 であることが望ましい。

【0120】

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

【0121】

【化33】

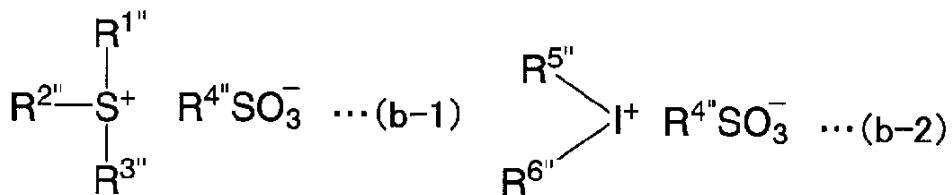


【0122】

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

【0123】

【化34】



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

【0124】

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

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

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

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

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

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシリル基、シクロヘキシリル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

【0125】

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

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

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

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

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

10

20

30

40

50

【0126】

式(b-2)中、R⁵"～R⁶"はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵"～R⁶"のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵"～R⁶"のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、R⁵"～R⁶"のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

R⁵"～R⁶"のアリール基としては、R¹"～R³"のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵"～R⁶"のアルキル基としては、R¹"～R³"のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵"～R⁶"はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中のR⁴"としては上記式(b-1)のR⁴"と同様のものが挙げられる。

【0127】

式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0128】

また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【0129】

10

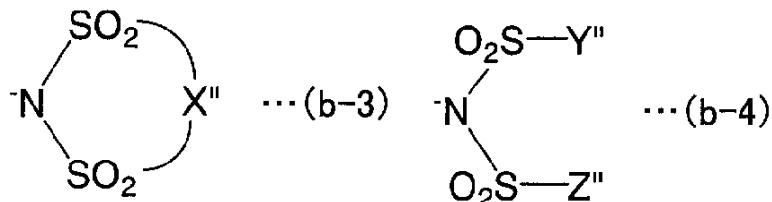
20

30

30

40

【化35】



[式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

10

【0130】

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

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

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

20

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

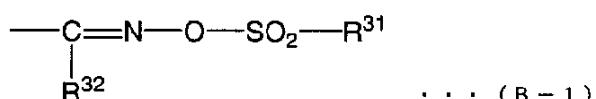
【0131】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学增幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

30

【0132】

【化36】



(式(B-1)中、R³¹、R³²はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0133】

R³¹、R³²の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

40

R³¹の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、炭素数1～8がさらに好ましく、炭素数1～6が特に好ましく、炭素数1～4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下

50

、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数4～20が好ましく、炭素数4～10がより好ましく、炭素数6～10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{3-1} としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0134】

R^{3-2} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{3-2} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{3-1} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

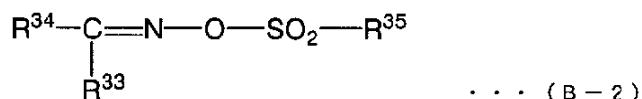
R^{3-2} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0135】

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

【0136】

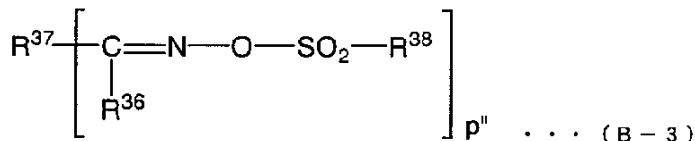
【化37】



[式(B-2)中、 R^{3-3} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{3-4} はアリール基である。 R^{3-5} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0137】

【化38】



[式(B-3)中、 R^{3-6} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{3-7} は2または3価の芳香族炭化水素基である。 R^{3-8} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は2または3である。]

【0138】

前記一般式(B-2)において、 R^{3-3} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{3-3} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{3-3} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0139】

R^{3-4} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントラセル(anthracyl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{3-4} のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。10

【0140】

R^{3-5} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{3-5} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、部分的にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

R^{3-5} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。20

【0141】

前記一般式(B-3)において、 R^{3-6} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{3-3} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{3-7} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{3-4} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{3-8} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{3-5} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。30

p' は好ましくは2である。

【0142】

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、 - (トシリオキシイミノ) - 4 - チエニルシアニド、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペニ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 - シクロペニ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) - シクロヘキシリニアセ40

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) - シクロヘキシリニアセ50

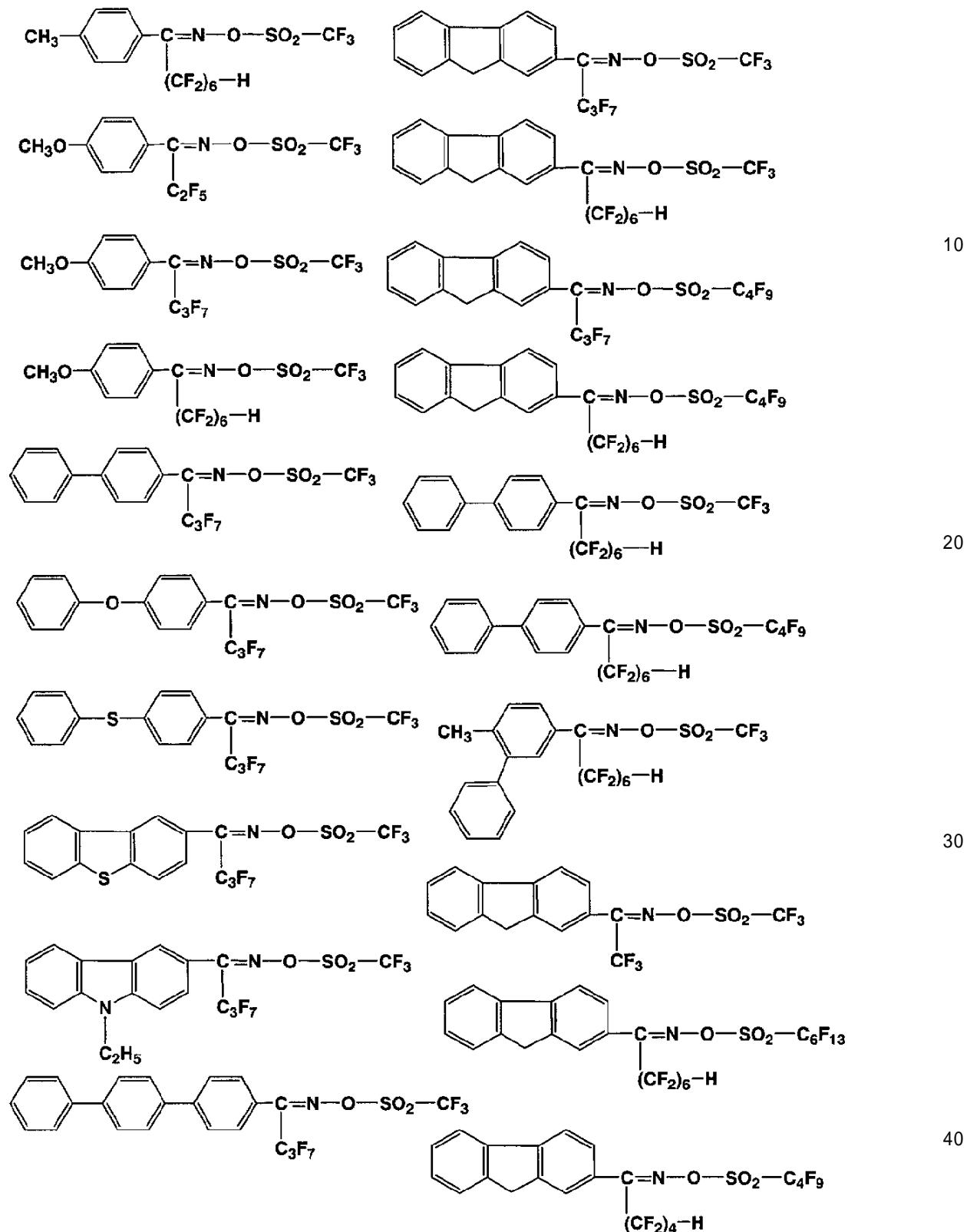
トニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 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、 - (ブ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 - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。
10

また、特開平9-208554号公報(段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65～85頁目のExample 1～40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。
20

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0143】

【化39】

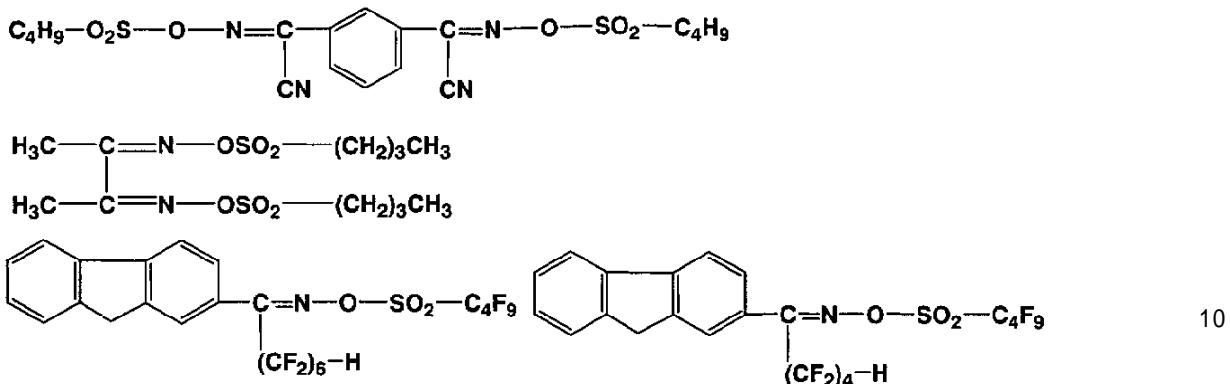


【0144】

上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

【0145】

【化40】



10

【0146】

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マリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

20

また、ポリ(ビスマリール)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平11-322707号公報に開示されている、1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

30

【0147】

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

本発明においては、中でも(B)成分としてフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いることが好ましい。

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0148】

40

<任意成分>

本発明の液浸露光用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)を配合することができる。

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、環式アミン、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)が挙げられる。その具体例としては、n-ヘキシリルアミン、

50

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

これらの中でも、アルキルアルコールアミン及びトリアルキルアミンが好ましく、アルキルアルコールアミンが最も好ましい。アルキルアルコールアミンの中でもトリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンが最も好ましい。
10

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。
20

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

【0149】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物には、感度劣化の防止や、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、任意の成分として、有機カルボン酸又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。

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。
30

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又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及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及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられる。

(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。

【0150】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。
40

【0151】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)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。

(S)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ますのであればよく、従来、化学增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、-ブチロラクトン等のラクトン類；
50

アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチル-n-アミルケトン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類及びその誘導体；

エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体；

ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；

アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。中でも、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)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ELが好ましい。

また、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1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。

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の質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

また、(S)成分として、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-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となる。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜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。

【0152】

材料の(S)成分への溶解は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでも行うことができ、また、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、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0153】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物によれば、浸漬露光時の物質溶出を抑制でき、リソグラフィー特性も良好である。

浸漬露光時の物質溶出を抑制できる理由は、明らかではないが、(A)成分として、重合体(A1)と重合体(A2)とを含有することにより、たとえば重合体(A2)を単独で用いる場合に比べ、得られるレジスト膜の後退角が増大すること、および転落角が減少することが主な要因の1つと考えられる。すなわち、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、(A)成分としてたとえば樹脂(A2)のみを用いた場合に比べ、水に対する動的接触角(レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときの接触角。水滴の転落方向前方の端点における接触角(前進角)と、転落方向後方の端点における接触角(後退角)とがある。)、転落角(レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときのレジスト膜の傾斜角度)が変化する。たとえ

10

20

30

40

50

ば後退角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。液浸露光においては、上述のように、浸漬露光時にレジスト膜が水等の液浸溶媒に接触することになる。したがって、物質溶出は、レジスト膜表面の特性（たとえば親水性・疎水性等）により影響を受けると推測される。本発明においては、特定の（A）成分を用いることにより、これらの特性が変化し、それによって物質溶出が生じにくく、しかも良好なリソグラフィー特性が得られるレジスト膜が形成されていると推測される。

【0154】

ここで、後退角は、図1に示すように、その上に液滴1が置かれた平面2を次第に傾けていった際に、当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるときの当該液滴1上端1aが平面2に対してなす角度₁であり、転落角は、当該液滴1が平面2上を移動（落下）し始めるときの平面2の傾斜角度₂である。10

【0155】

本明細書において、後退角および転落角は、以下の様にして測定するものである。
まず、直径6インチのシリコン基板の上に、レジスト組成物溶液をスピンドルコートした後、90°の温度条件で90秒間加熱してレジスト膜を形成する。

次に、上記レジスト膜に対して、AUTO SLIDING ANGLE : SA - 30 DM（協和界面科学社製）、AUTO DISPENSER : AD - 31（協和界面科学社製）等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【0156】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における後退角の測定値が45度以上であることが好ましく、50～150度であることがより好ましく、55～130度であることが特に好ましく、60～100度であることが最も好ましい。後退角が45度以上であると、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。その理由は、明らかではないが、主な要因の1つとして、レジスト膜の疎水性との関連が考えられる。つまり、液浸媒体は水等の水性のものが用いられているため、疎水性が高いことにより、浸漬露光を行った後、液浸媒体を除去した際に速やかにレジスト膜表面から液浸媒体を除去できることが影響していると推測される。また、後退角が150度以下であると、リソグラフィー特性等が良好である。20

また、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における転落角の測定値が36度以下であることが好ましく、10～36度であることがより好ましく、12～30度であることが特に好ましく、15～25度であることが最も好ましい。転落角が36度以下であると、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。また、転落角が10度以上であると、リソグラフィー特性等が良好である。30

【0157】

後退角および転落角の大きさは、液浸露光用レジスト組成物の組成、たとえば（A）成分中の重合体（A1）と重合体（A2）との混合比や、構成単位（a'3）の割合等を調整することにより調整できる。たとえば、（A）成分中の重合体（A1）の割合を1質量%以上とすることにより、重合体（A2）を単独で用いる場合よりも大幅に後退角が大きくなり、転落角が小さくなる。40

【0158】

上述のように、本発明においては、液浸溶媒中への物質溶出が抑制される。
そのため、レジスト膜の変質や、液浸溶媒の屈折率の変化も抑制できる。したがって、液浸溶媒の屈折率の変化が抑制される等により、形成されるレジストパターンのうねりやLERが低減され、形状等のリソグラフィー特性が良好となる。

また、露光装置のレンズの汚染を低減でき、そのため、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できる。

【0159】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、物質溶出抑制効果に加え、さらに、リソグラフィー特性も良好であり、液浸露光においてレジストとして使用した際に、実用上問50

題なくレジストパターンを形成できる。

また、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物によれば、高解像性、たとえば120 nm以下の寸法のレジストパターンを形成できる。

さらに、プロセスマージンも大きい。たとえば、ピーク温度の変化に対するレジストパターンの寸法変化量が小さく、ピーク温度マージンが大きい。また、マスククリニアリティ（マスク再現性）が良好で、たとえば同じ露光量で、寸法やピッチが異なる多様なマスクに忠実なレジストパターンを形成できる。

これらのリソグラフィー特性が良好な理由は、定かではないが、物質溶出が抑制されるためレジストの変質が抑制されること、本発明において用いられる重合体（A2）が、いわゆるアセタール型の酸解離性溶解抑制基を有しており、かかる酸解離性溶解抑制基は、たとえば第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基に比べて低い活性化工エネルギーによる解離が可能であるため、露光部において酸解離性溶解抑制基が解離しやすく、露光部と未露光部とのアルカリ溶解性の差（コントラスト）が大きくなりやすいこと、また、その解離の度合いが、露光量やピーク温度の影響を受けにくいくこと等が考えられる。
10

【0160】

レジストパターン形成方法

次に、本発明のレジストパターン形成方法について説明する。

本発明のレジストパターン形成方法は、上記本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含む。
20

【0161】

本発明のレジストパターンの形成方法の好ましい一例を下記に示す。

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、本発明の液浸露光用レジスト組成物をスピナーノードで塗布した後、プレベーク（ポストアプライベーク（PAB）処理）を行うことにより、レジスト膜を形成する。

このとき、基板とレジスト組成物の塗布層との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けて2層積層体とすることもできる。

また、レジスト膜上にさらに有機系の反射防止膜を設けて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。
30

レジスト膜上に設ける反射防止膜はアルカリ現像液に可溶であるものが好ましい。

ここまでこの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用する液浸露光用ポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

【0162】

次いで、上記で得られたレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に液浸露光（Liquid Immersion Lithography）を行う。このとき、予めレジスト膜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（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う。

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、F₂レーザー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。
40

【0163】

上記のように、本発明の形成方法においては、露光時に、レジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間に液浸媒体で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う。

このとき、液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ液浸露光用ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の有する屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さ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、シリコン系溶剤等が挙げられる。

【0164】

50

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCF_{12}F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のものが好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフロオロアルキル化合物が好ましい。パーフロ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。
10

【0165】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、特に水によ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、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒として、水が好ましく用いられる。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。

【0166】

次いで、浸漬露光工程を終えた後、露光後加熱(ポストエクスポージャーベーク(PEB))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ーンスを行う。水リーンスは、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液浸露光用ポジ型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、レジスト膜(液浸露光用ポジ型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ニングされたレジストパターンが得られる。
20

【実施例】

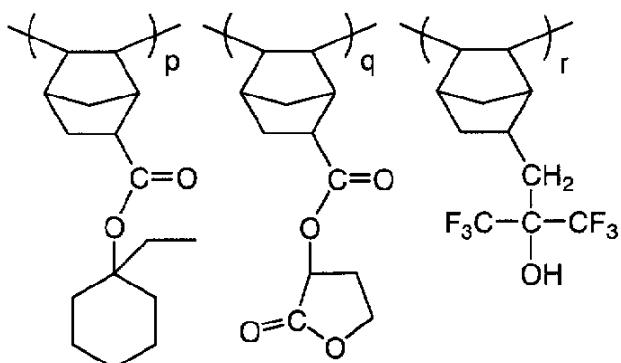
【0167】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
30

以下の実施例および比較例で用いた重合体を下記に示す。

【0168】

【化41】

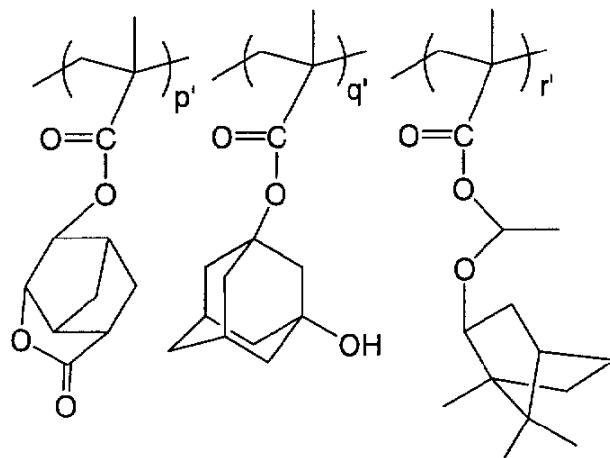


重合体1

(Mw: 5650、Mw/Mn: 1.6、p:q:r = 2:2:6(モル比)、プロメラス社製)
40

【0169】

【化42】



重合体2

(M_w : 8600、M_w/M_n : 1.9、p' : q' : r' = 4 : 2 : 4 (モル比) ; 特開2005-220059号公開公報記載の方法で合成した樹脂)

【0170】

実施例1～4、比較例1～2

表1に示す各成分を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0171】

【表1】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分	
比較例1	-	重合体2 [100]	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]
実施例1	重合体1 [5]	重合体2 [95]	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]
実施例2	重合体1 [10]	重合体2 [90]	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]
実施例3	重合体1 [25]	重合体2 [75]	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]
実施例4	重合体1 [50]	重合体2 [50]	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]
比較例2	重合体1 [100]	-	(B)-1 [3.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [1150]

【0172】

表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(B)-1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート。

(D)-1 : トリエタノールアミン。

(S)-1 : PGMEA/EL = 8/2 (質量比) の混合溶剤。

【0173】

得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて以下の評価を行った。

<後退角および転落角の測定>

得られたポジ型レジスト組成物溶液を、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110、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜上に純水を1滴(50μl)滴下させた後、以下に示す装置及び条件で後退角および転落角を測定した(露光前の後退角および転落角)。

10

20

30

40

50

<装置名>

A U T O S L I D I N G A N G L E : S A - 3 0 D M (協和界面科学社製)

A U T O D I S P E N S E R : A D - 3 1 (協和界面科学社製)

<解析ソフト(装置に付属のもの)>

F A M A S

【0174】

また、上記と同様にしてレジスト膜を形成し、簡易型露光装置V U V E S 4 5 0 0 (リソテックジャパン株式会社製)を用いて、A r F エキシマレーザー(193 nm)でオーブンフレーム露光(マスクを介さない露光)を行ったこと以外は同様にして転落角および後退角を測定した(露光後の後退角および転落角)。

10

【0175】

露光前および露光後のレジスト膜の後退角および転落角の測定結果を表2に示す。また、その結果から、(A)成分中の重合体1の割合(質量%)を横軸にとり、後退角および転落角の角度(°)を縦軸にとってグラフを作成した。このグラフを図2に示した。

これらの結果に示すように、重合体(A1)に相当する重合体1と、重合体(A2)に相当する重合体2とを併用した実施例1~4は、重合体2を単独で用いた比較例1に比べて、露光前・露光後ともに転落角が小さくなり、後退角が大きくなっていた。また、露光前後の転落角の差、および露光前後の後退角の差が、比較例1に比べて小さくなっていた。

20

【0176】

【表2】

	転落角(°)		後退角(°)	
	露光前	露光後	露光前	露光後
比較例1	26.0	37.5	56.5	41.9
実施例1	23.5	35.5	61.2	47.8
実施例2	21.5	30.0	64.0	53.5
実施例3	19.0	22.5	66.9	63.9
実施例4	17.0	22.0	69.4	65.1
比較例2	17.5	22.0	69.6	65.4

30

【0177】

<溶出物の測定>

上記と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を用いてレジスト膜を形成した。次に、V R C 3 1 0 S (エス・イー・エス株式会社製)を用いて、純水一滴(150 μl)を室温下で、ウェーハの中心から円を描くように等線速で液滴を移動させた(液滴が接触したレジスト膜の総接触面積221.56 cm²)。その後、その液滴を採取して、分析装置Agilent - HP 1100 LC - MSD (Agilent Technologies社製)により分析して、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)の溶出量(mol/cm²)を求めた。

40

【0178】

また、上記と同様にしてレジスト膜を形成し、簡易型露光装置V U V E S 4 5 0 0 (リソテックジャパン株式会社製)を用いて、A r F エキシマレーザー(193 nm)で、オーブンフレーム露光(マスクを介さない露光)を行った。

次に、露光されたレジスト膜を上記と同様に分析して、(B)成分のカチオン部(PAG+)およびアニオン部(PAG-)の溶出量(mol/cm²)を求めた

これらの結果を表3に示す。

【0179】

【表3】

	溶出量($\times 10^{-12}$ mol/cm ²)			
	露光前		露光後	
	PAG+	PAG-	PAG+	PAG-
比較例1	4.34	7.23	0.04	26.83
実施例1	3.78	6.60	0.18	20.83
実施例2	3.35	6.21	ND	21.29
実施例3	2.46	5.57	ND	14.71
実施例4	1.40	5.02	ND	10.82
比較例2	0.13	4.23	ND	10.22

10

【0180】

上記結果から明らかなように、重合体1と重合体2とを併用した実施例1～4のポジ型レジスト組成物を用いた場合、重合体2のみを用いた比較例1のポジ型レジスト組成物に比べて、露光処理前後の液浸媒体(水)中への(B)成分の溶出、特にPAG-の溶出が大幅に抑制されており、溶出抑制効果が確認できた。

上記評価において、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、露光前と露光後の両方において、液浸媒体(水)への物質溶出が少なかったことから、実施例1～4のポジ型レジスト組成物が、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いる液浸露光用として好適に使用できることが確認できた。

20

【0181】

また、後退角および転落角の測定結果および溶出物の測定結果から、後退角が増大し、転落角が減少することと、物質溶出の抑制効果との間に相関関係があることは明らかである。また、物質溶出の抑制効果には、露光前後の転落角の差が小さくなること、および露光前後の後退角の差が小さくなることも影響していると推測される。

【0182】

<リソグラフィー特性>

実施例1～3及び比較例2で得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いてリソグラフィー特性を評価した。

30

8インチシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、ブリューサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、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、ポジ型レジスト組成物溶液を、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、表4に示すPAB温度で60秒間のPAB処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製；NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、表4に示すPAB温度で60秒間のPEB処理を行い、さらに23にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、その後30秒間、純水を用いて水リーンし、振り切り乾燥を行って、120nmの孤立スペースパターン(以下、Isoスペースパターンという)を形成した。

40

このようにして得られたIsoスペースパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。その結果を表4に示す。

【0183】

【表4】

	PAB(°C)	PEB(°C)	解像性(nm)	形状
実施例1	120	110	120	○
実施例2	120	110	120	○
実施例3	120	110	120	○
比較例2	100	100	120	×

○:矩形形状

×:T-トップ形状

10

【0184】

これらの結果から、本願発明のポジ型レジスト組成物を用いることで、高解像性のレジストパターンを形成できた。また、レジストパターンの形状が、優れることが確認できた。

【0185】

以上の結果より、重合体(A1)と重合体(A2)とを併用した本発明のポジ型レジスト組成物が、浸漬露光時の物質溶出を抑制でき、種々のリソグラフィー特性も良好なものであり、液浸露光用として好適なものであることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

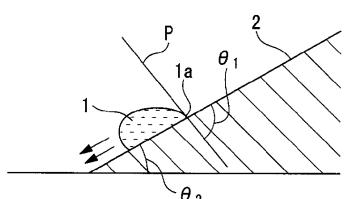
【0186】

20

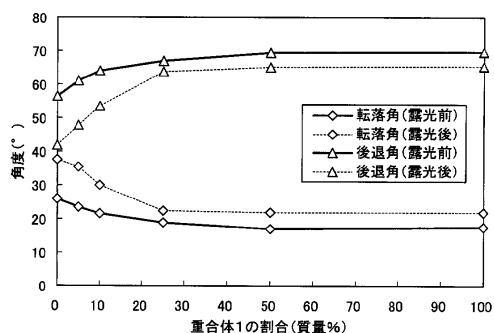
【図1】後退角(θ_1)および転落角(θ_2)を説明する図である。

【図2】後退角および転落角の測定結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 一仁
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2006-243264 (JP, A)
特開2005-320516 (JP, A)
特開2005-220059 (JP, A)
国際公開第2005/123795 (WO, A1)
国際公開第2005/121193 (WO, A1)
国際公開第2005/080473 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7/004 - 7/18