

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 4 月 13 日 (13.04.2006)

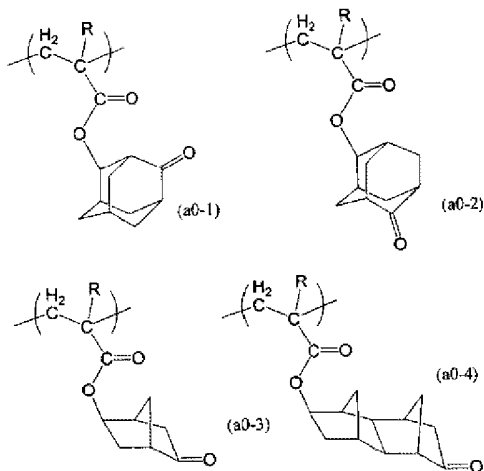
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/038477 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/28 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017533
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-291486 2004 年 10 月 4 日 (04.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 緒方 寿幸 (OGATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 松丸 省吾 (MATSUMARU, Syogo) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER COMPOUND, POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

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



(57) Abstract: Disclosed is a polymer compound characterized by having at least one constitutional unit (a0) selected from the group consisting of constitutional units represented by the general formula (A0-1), (A0-2), (A0-3) or (A0-4) below (wherein R represents a hydrogen atom or a lower alkyl group), and a constitutional unit (a1) having an acid-cleavable dissolution inhibiting group and derived from an (α -lower alkyl) acrylate.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (A0-1)、(A0-2)、(A0-3) または (A0-4) [式中、R は水素原子または低級アルキル基である。] で表される構成単位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 種の構成単位 (a0) と、酸解離性溶解抑制基を有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1) とを有することを特徴とする高分子化合物である。【化 1】

明 細 書

高分子化合物、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物、該高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、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。

本願は、2004年10月4日に出願された特願2004-291,486号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、極紫外線やX線などについても検討が行われている。

また、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、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を含有する化学増幅型レジスト組成物が知られている。化学増幅型レジスト組成物には、アルカリ可溶性樹脂と酸発生剤と架橋剤とを含有するネガ型と、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂と酸発生剤とを含有するポジ型とがある。

[0003] 現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸から誘導される構成単位等を有する樹脂(アクリル系樹脂)が主流となっている。

これらのアクリル系樹脂には、一般的に、エッチング耐性の向上のために、(メタ)アクリル酸エステルのエステル部の置換基としてアダマンチル基等の多環の脂環式基を導入することが行われている。例えば特許文献1には、エステル部に酸解離性溶

解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、エステル部に γ -ブチロラクトン骨格等のラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、エステル部に水酸基等の極性基を含有する多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位等を有する重合体が提案されている。

特許文献1:特開2003-167347号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、このような重合体を用いたレジストは、アルカリ現像液に対する親和性が低いという問題がある。アルカリ現像液に対する親和性の低さは、現像後のレジストパターン表面の欠陥(現像欠陥)や、レジストパターン側壁表面の荒れ(ラインエッジラフネス(LER))が生じる原因となる。この現像欠陥とは、例えば、KLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことであり、この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、レジストパターン間のブリッジ、色むら、析出物等である。現像欠陥やLERは、微細な半導体素子の形成等に悪影響を与えるおそれがある。

アルカリ現像液に対する親和性を高める方法としては、たとえば、上述のような重合体において、疎水性の高い酸解離性溶解抑制基を有する構成単位の割合を低くしたり、極性基を有する構成単位の割合を高くする等の方法が考えられる。しかし、このような方法を用いた場合、得られるレジストパターンの解像性が低下してしまう。

- [0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、アルカリ現像液に対する親和性が高く、かつ高解像性のレジストパターンを形成できるレジスト組成物、該レジスト組成物用として好適な高分子化合物、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。

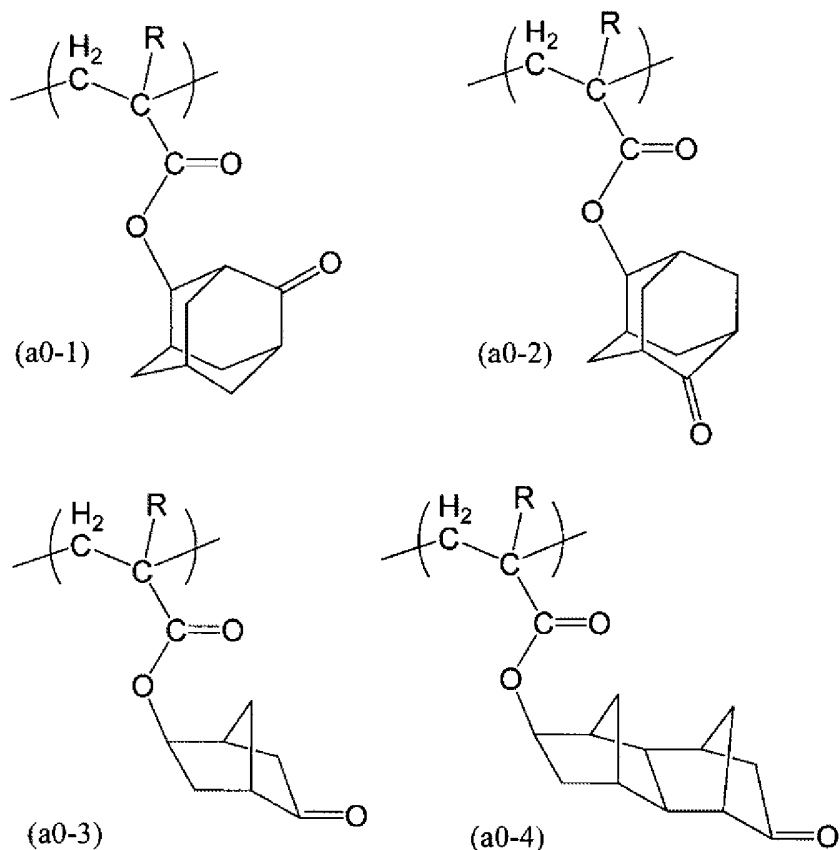
課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位と、特定構造の脂肪族環の骨格上の炭素原子に酸素原子(=O)が結合した基を側鎖に有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とを有する重

合体によって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、下記一般式(a0-1)、(a0-2)、(a0-3)または(a0-4)

[0007] [化1]



[式中、Rは水素原子または低級アルキル基である。]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種の構成単位(a0)と、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有することを特徴とする高分子化合物である。

[0008] 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)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記樹脂成分(A)が、第一の態様の高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

さらに、本発明の第三の態様は、第二の態様の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と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法である。

[0009] 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を意味する。

また、「(α －低級アルキル)アクリル酸エステル」とは、メタクリル酸エステル等の α －低級アルキルアクリル酸エステルと、アクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。ここで、「 α －低級アルキルアクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルの α 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。「(α －低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α －低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

また、「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

発明の効果

[0010] 本発明により、アルカリ現像液に対する親和性が高く、かつ高解像性のレジストパターンを形成できるレジスト組成物、該レジスト組成物用として好適な高分子化合物、およびレジストパターン形成方法が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] ≪高分子化合物≫

本発明の高分子化合物(以下、高分子化合物(A1)ということがある)は、上記一般式(A0-1)、(A0-2)、(A0-3)または(A0-4)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種の構成単位(a0)と、酸解離性溶解抑制基を有する(α －低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有することを特徴とする。

[0012] ・構成単位(a0)

構成単位(a0)は、式(a0-1)で表される構成単位、式(a0-2)で表される構成単位、式(a0-3)で表される構成単位、および式(a0-4)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種を有する。これらの中でも、本発明の効果が優れる

点で、式(a0-1)で表される構成単位および／または式(a0-2)で表される構成単位を有することが好ましい。

- [0013] 上記一般式(a0-1)、(a0-2)、(a0-3)および(a0-4)中、R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。

R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。

Rは、工業上入手しやすい点で、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

- [0014] 構成単位(a0)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もよい。

高分子化合物(A1)中、構成単位(a0)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、10～60モル%が好ましく、15～55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、本発明の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。

- [0015] ・構成単位(a1)

構成単位(a1)は、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの α -位の置換基としての低級アルキル基としては、上記構成単位(a0)におけるRの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

- [0016] 構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は高分子化合物(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、解離後はこの高分子化合物(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、化学増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る。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシ基と、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、または環状または鎖状のアルコキシアルキル基を形成する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。

[0017] ここで、第3級アルキルエステルとは、カルボキシル基の水素原子が、アルキル基またはシクロ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($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)の末端の酸素原子に、前記アルキル基またはシクロアルキル基の第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。

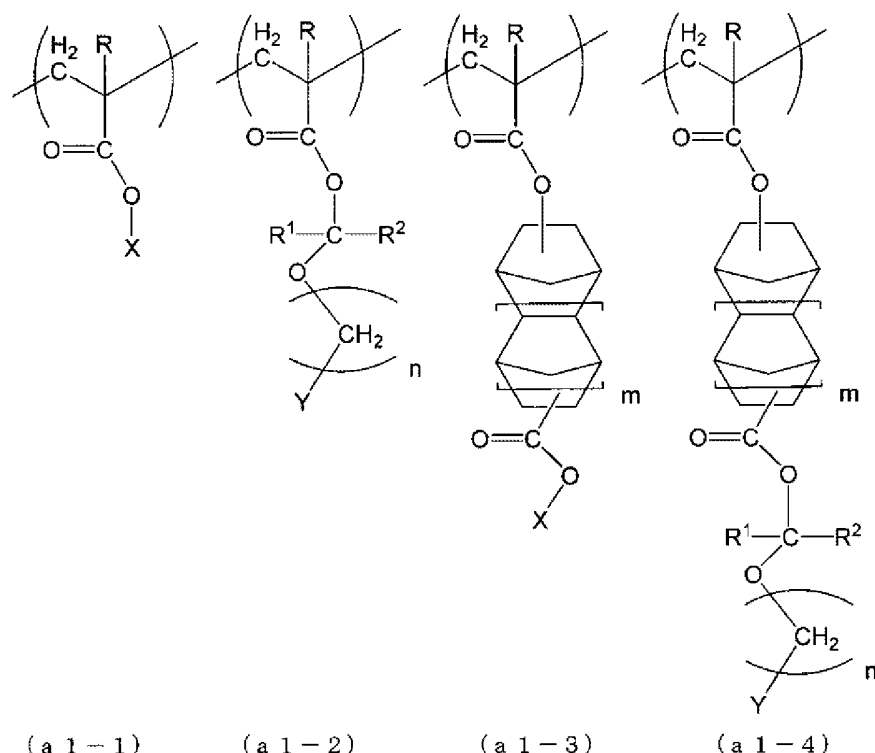
なお、前記アルキル基またはシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシル基と第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。

また、環状または鎖状のアルコキシアルキル基とは、カルボキシル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($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)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、このアルコキシアルキルエステル基は酸が作用すると酸素原子とアルコキシアルキル基との間で結合が切断される。

[0018] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0019] [化2]



[上記式中、Xは、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは炭素数1～5の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0または1～3の整数を表し；mは0または1を表し；R、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

[0020] 前記R¹、R²は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

[0021] 本明細書及び特許請求の範囲における「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であることを意味する。

このとき「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。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、=O、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、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。

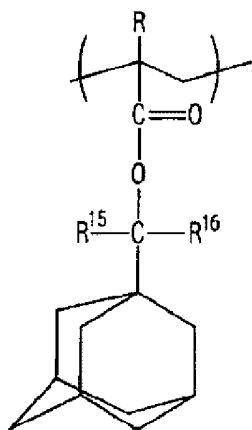
このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

[0022] Xは、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基;すなわち、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを形成する基である。例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。

Xにおいて、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基等が挙げられる。

Xにおいて、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えばシクロアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-アダマンチル基や、2-エチルアダマンチル基等の2-アルキルアダマンチル基が挙げられる。あるいは、下記一般式で示す構成単位の様に、アダマンチル基の様な脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

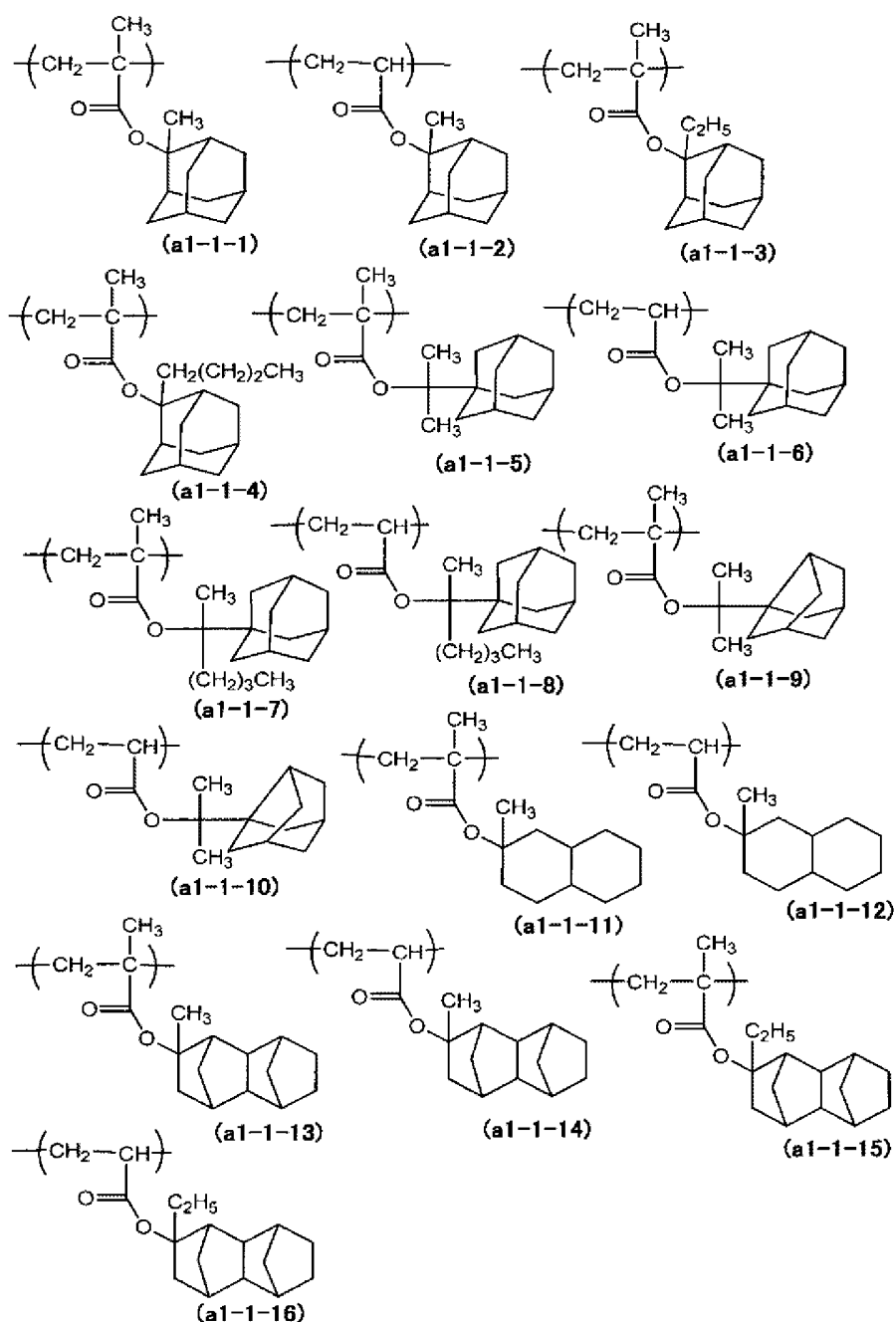
[0023] [化3]



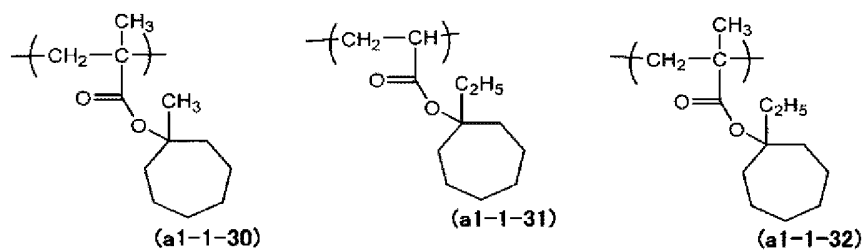
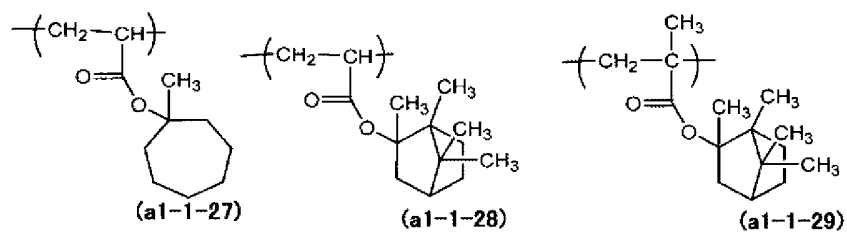
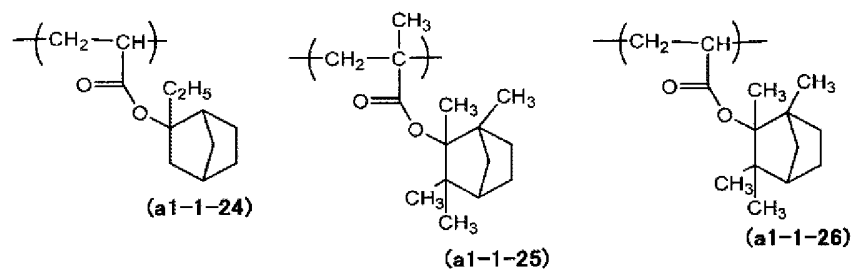
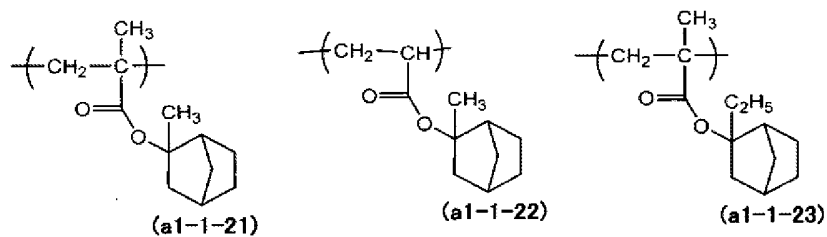
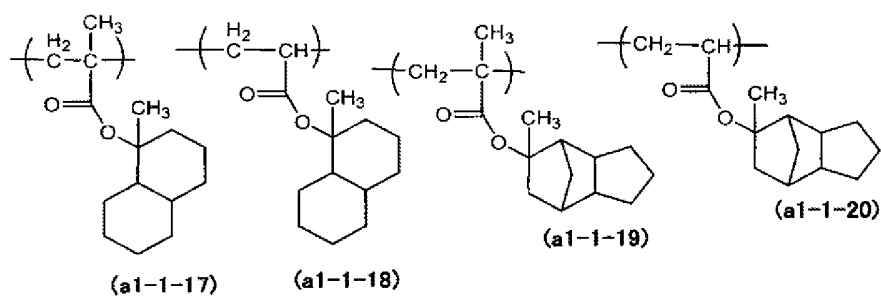
[式中、Rは上記と同じであり、R¹⁵、R¹⁶はアルキル基(直鎖、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である)を示す。]

[0024] 以下に、上記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

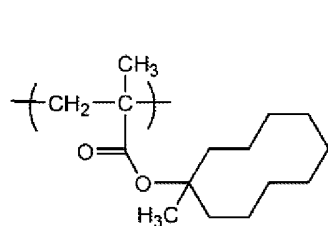
[0025] [化4]



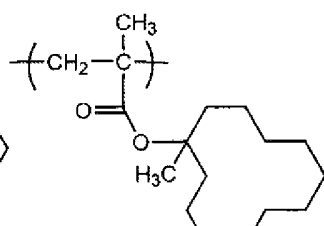
[0026] [化5]



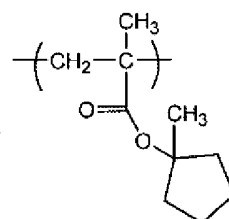
[0027] [化6]



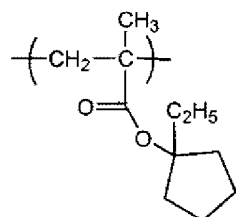
(a1-1-33)



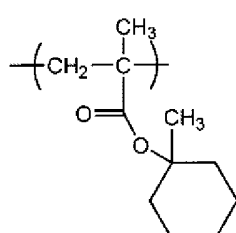
(a1-1-34)



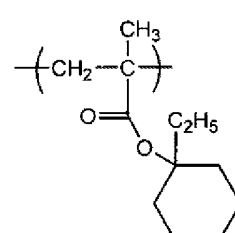
(a1-1-35)



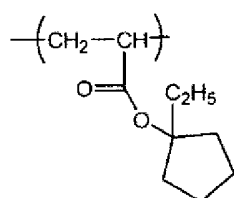
(a1-1-36)



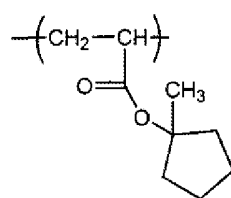
(a1-1-37)



(a1-1-38)

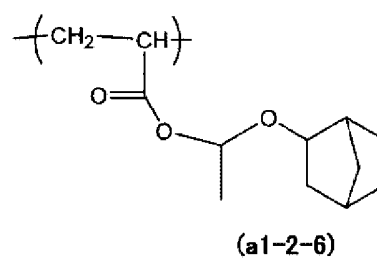
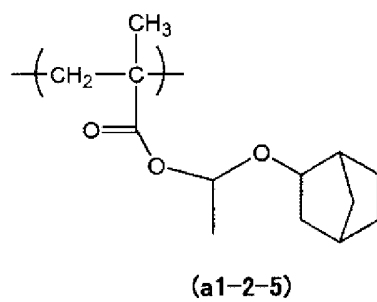
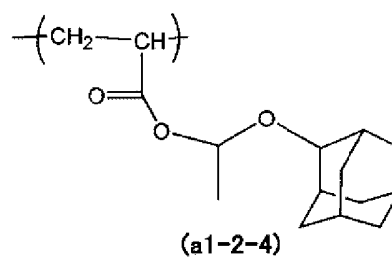
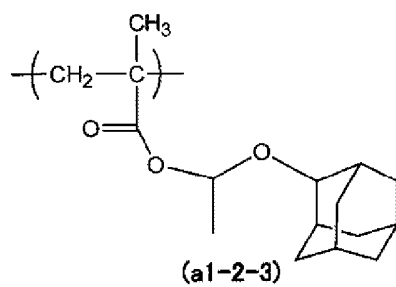
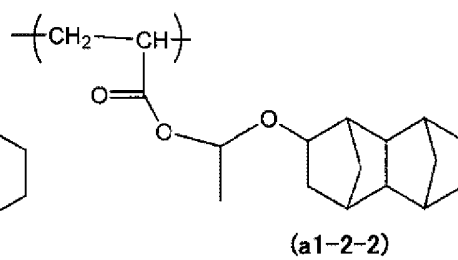
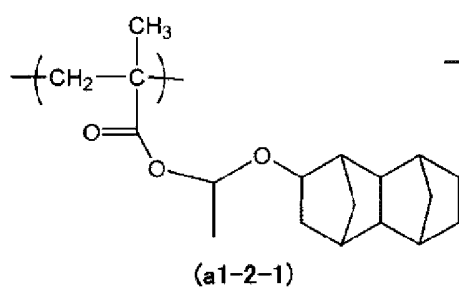


(a1-1-39)

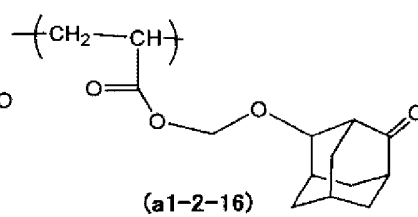
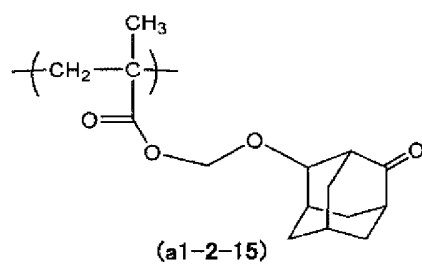
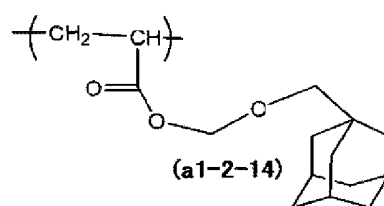
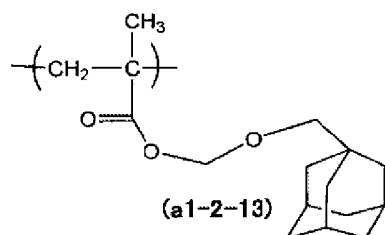
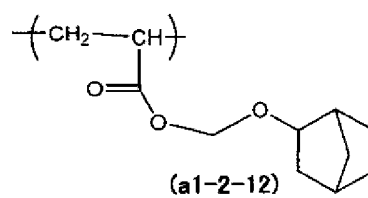
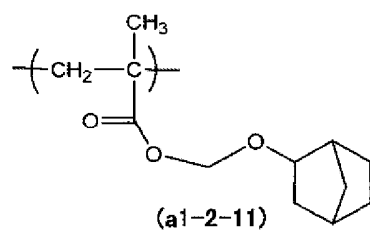
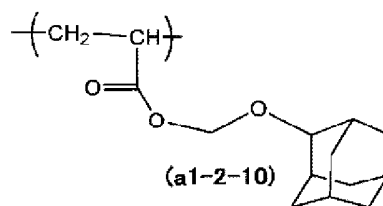
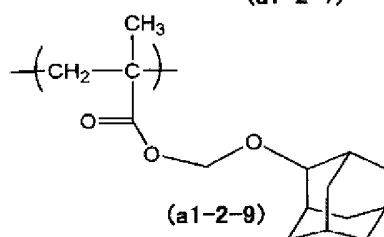
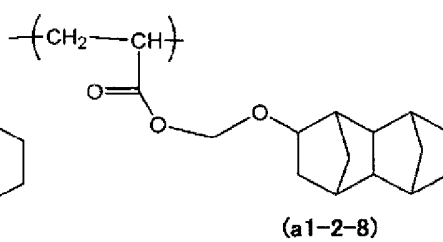
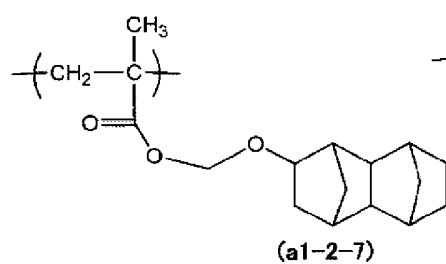


(a1-1-40)

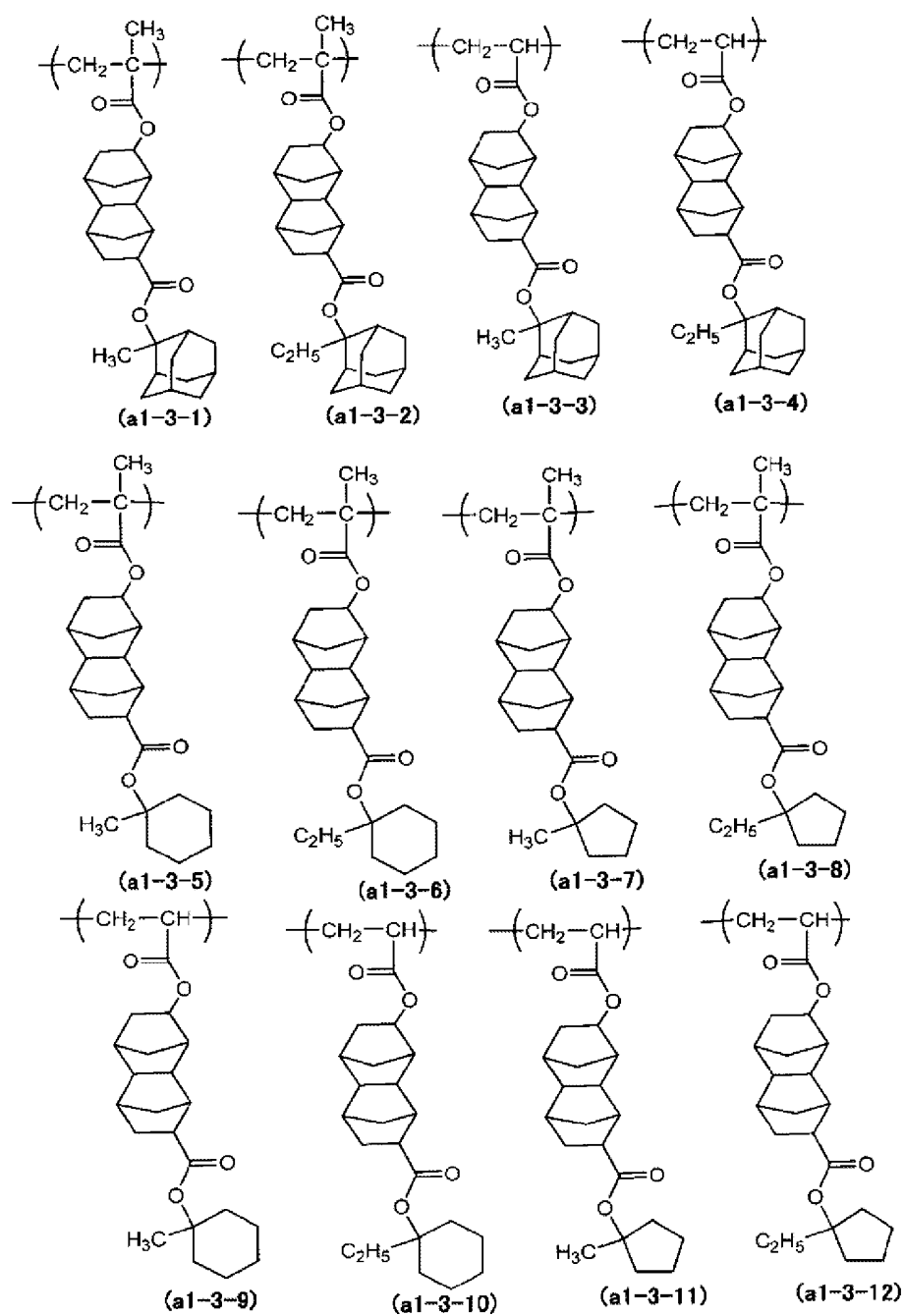
[0028] [化7]



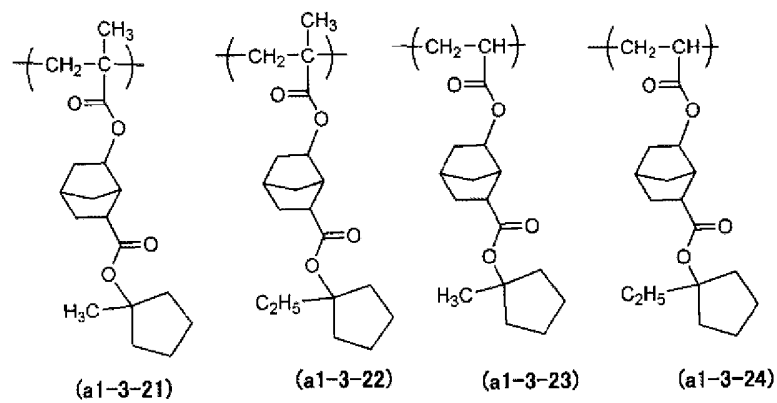
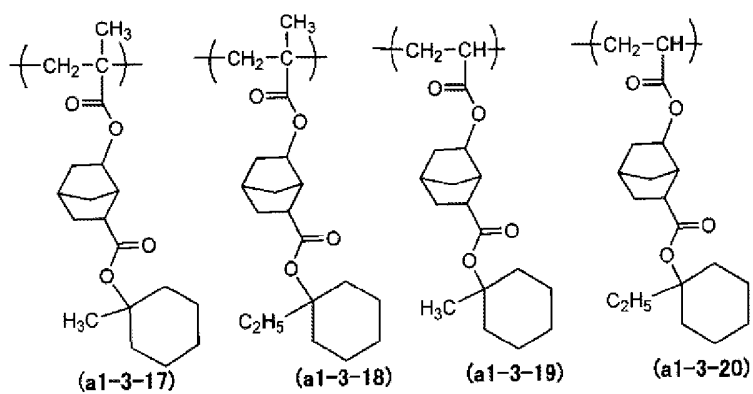
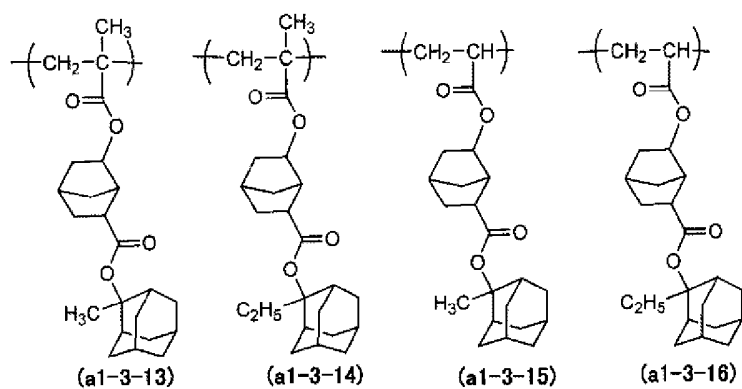
[0029] [化8]



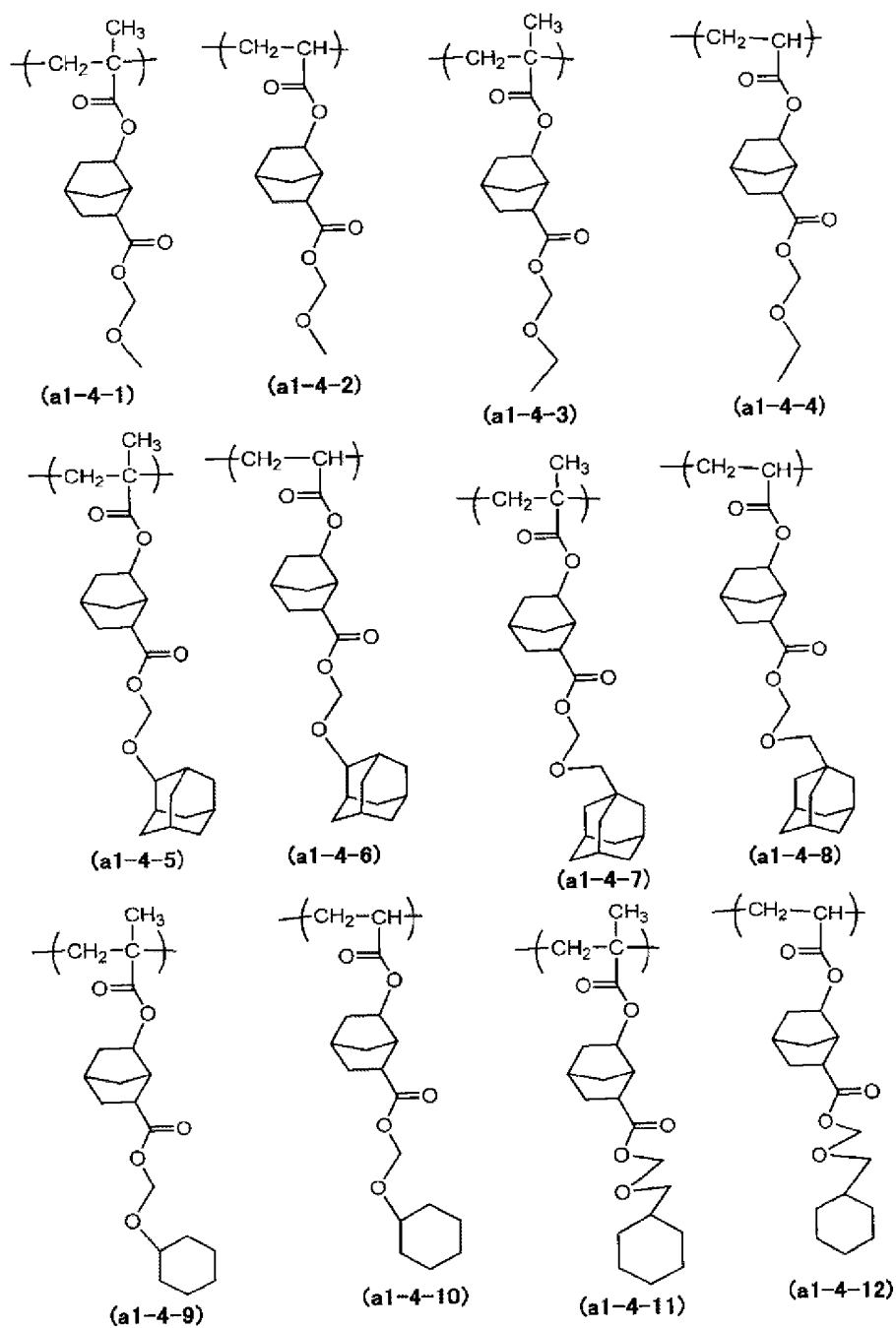
[0030] [化9]



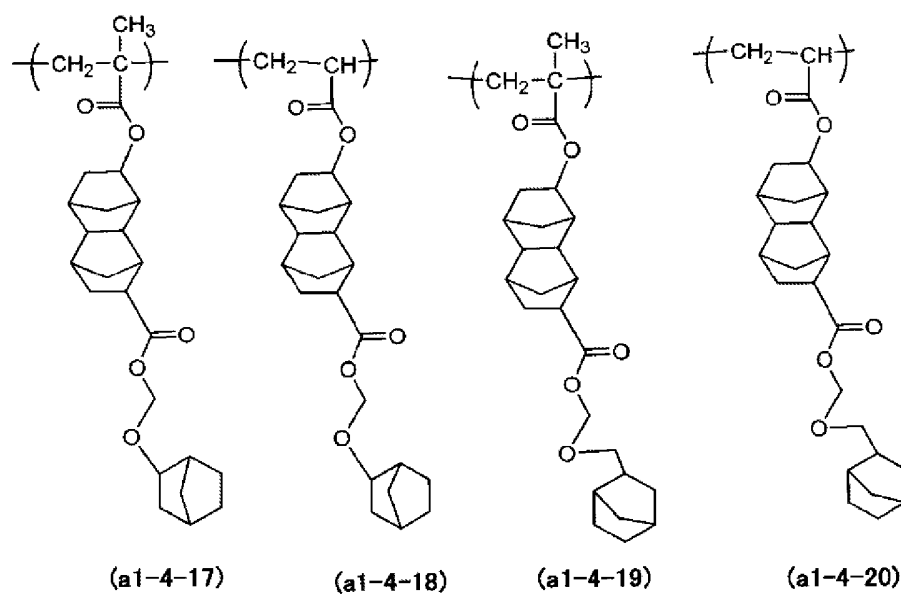
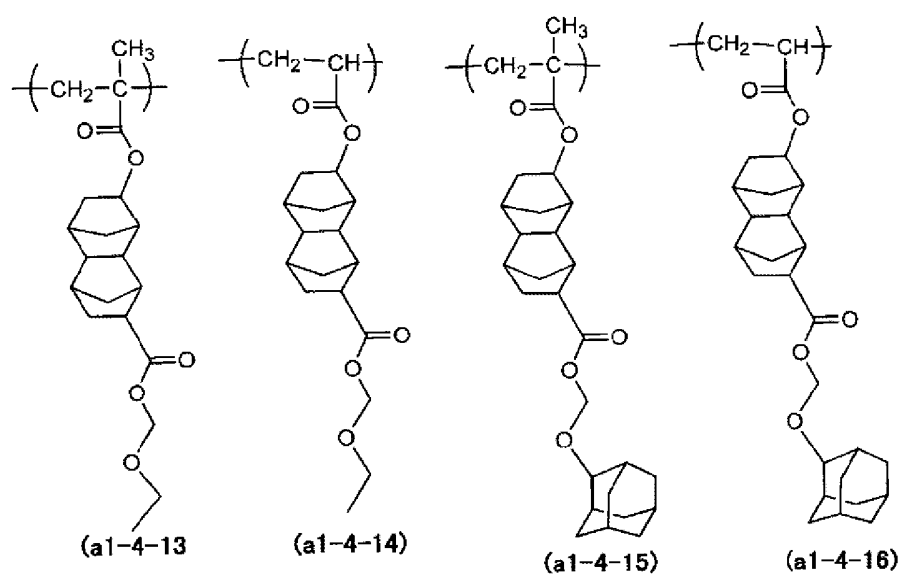
[0031] [化10]



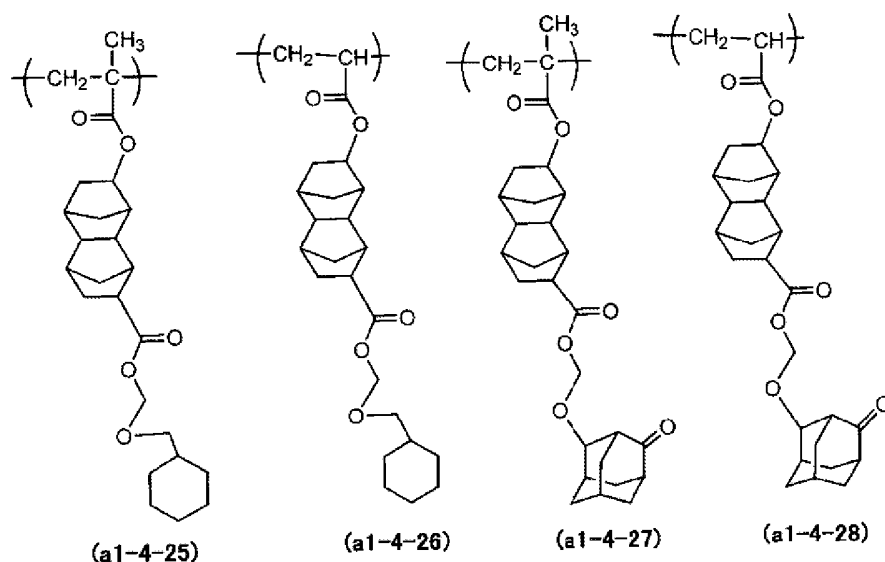
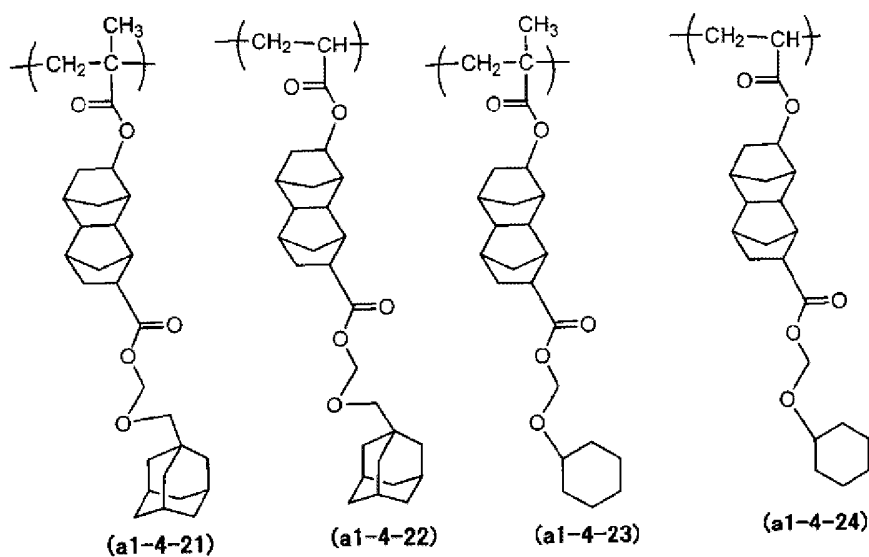
[0032] [化11]



[0033] [化12]



[0034] [化13]



[0035] 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もよい。その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)または(a1-1-35)～(a1-1-40)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0036] 高分子化合物(A1)中、構成単位(a1)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、15～70モル%がより好ましく、20～50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。

[0037] ・構成単位 (a2)

高分子化合物 (A1) は、前記構成単位 (a0) および構成単位 (a1) の他に、ラクトン含有単環または多環式基を有する (α - 低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a2) を有することが好ましい。

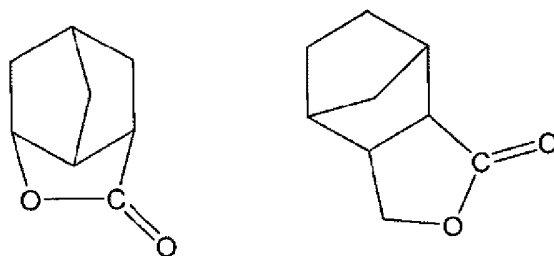
構成単位 (a2) のラクトン含有単環または多環式基は、高分子化合物 (A1) をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。

ここで、ラクトン含有単環または多環式基とは、 $-O-C(O)-$ 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単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

[0038] 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。

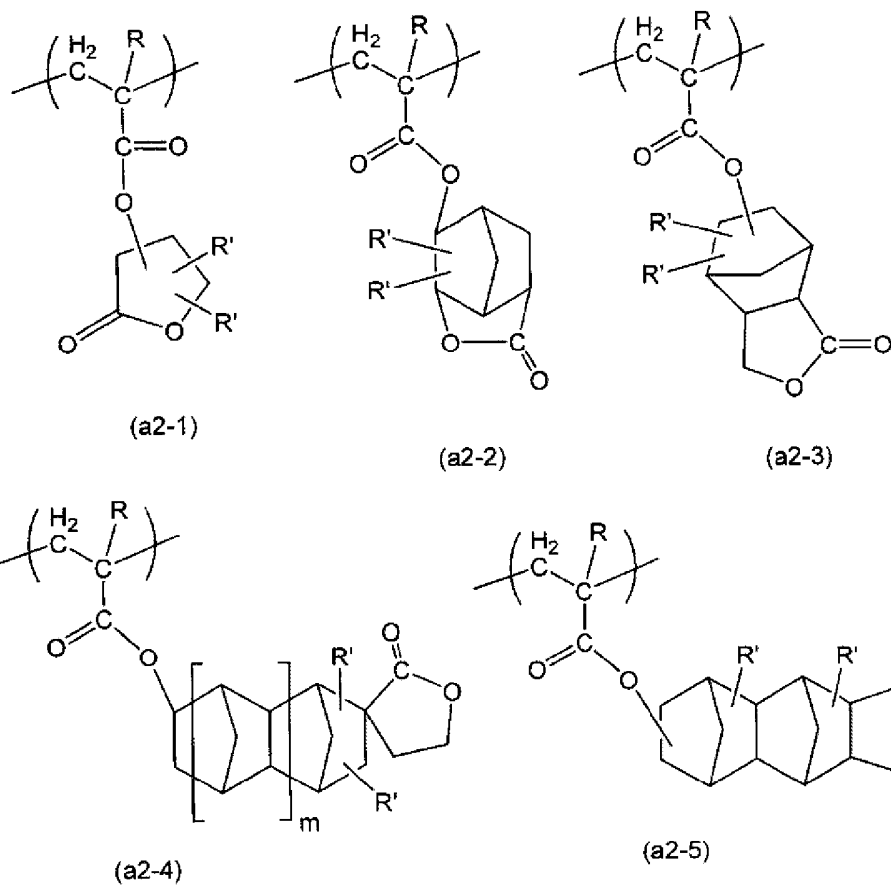
具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ - ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。特に、以下のような構造式を有するラクトン含有トリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた基が、工業上入手し易いなどの点で有利である。

[0039] [化14]



[0040] 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。

[0041] [化15]



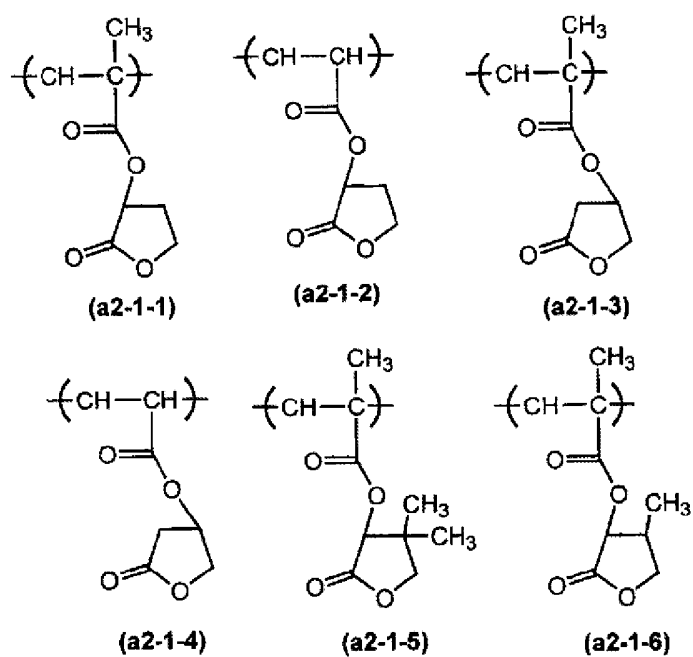
[式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基であり、mは0または1の整数である。]

[0042] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRおよび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。

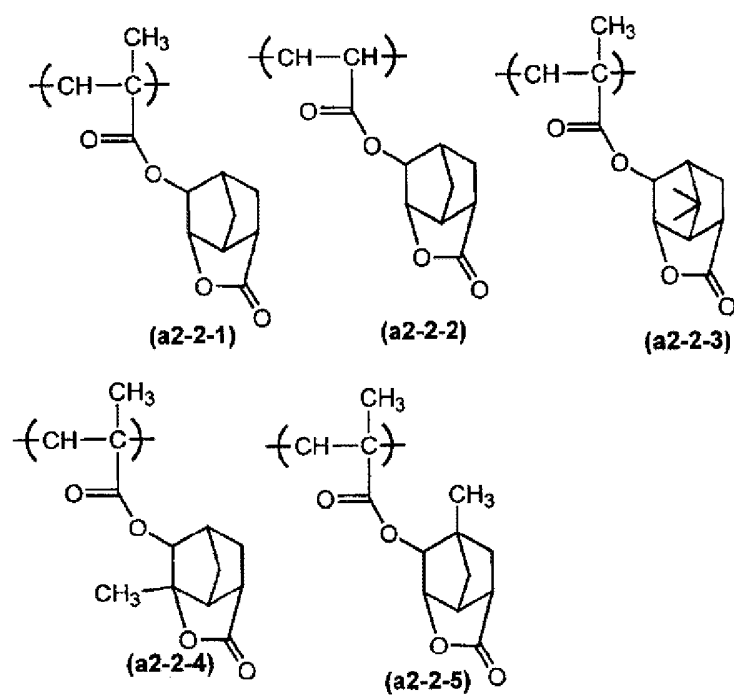
一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

[0043] 前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

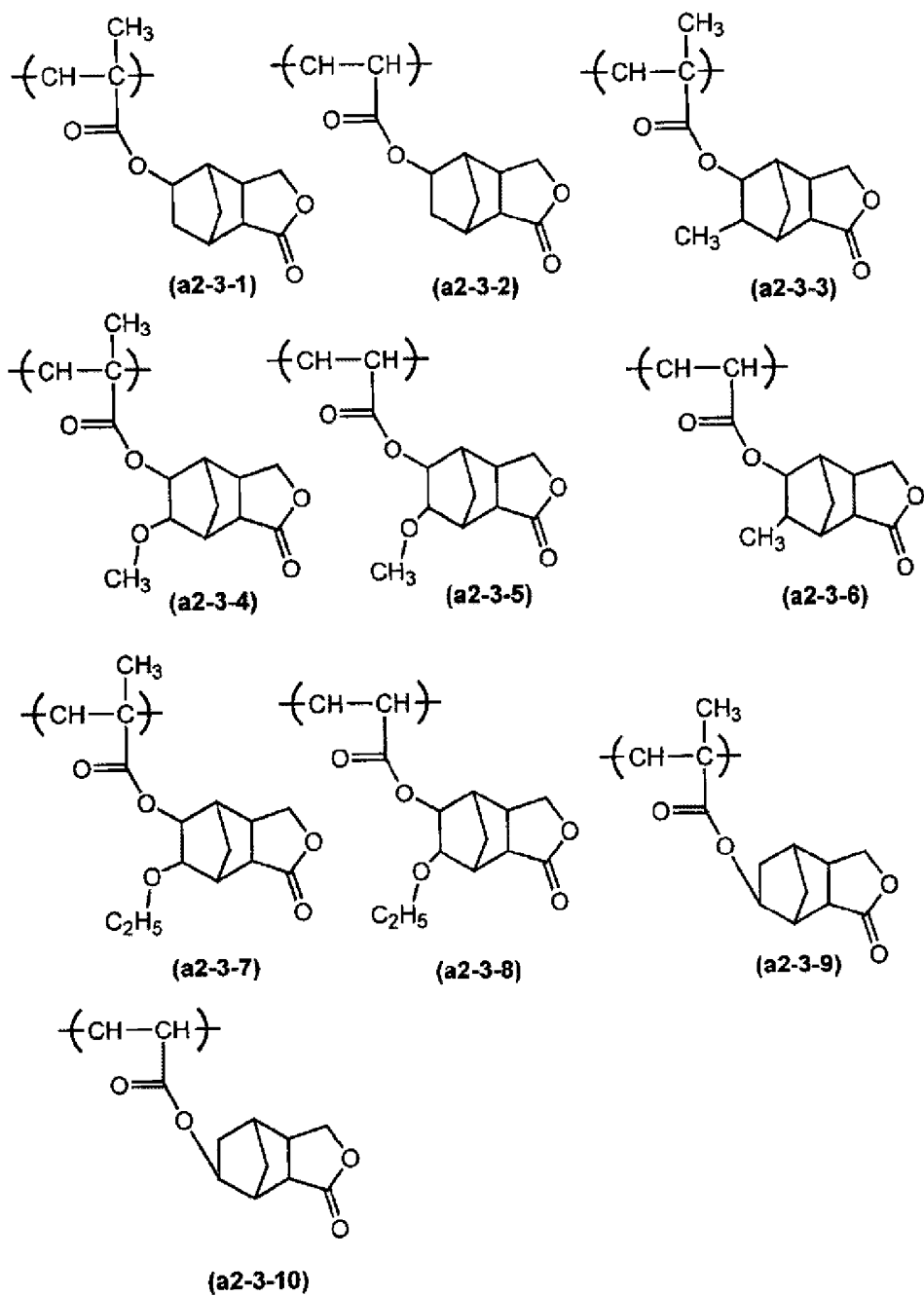
[0044] [化16]

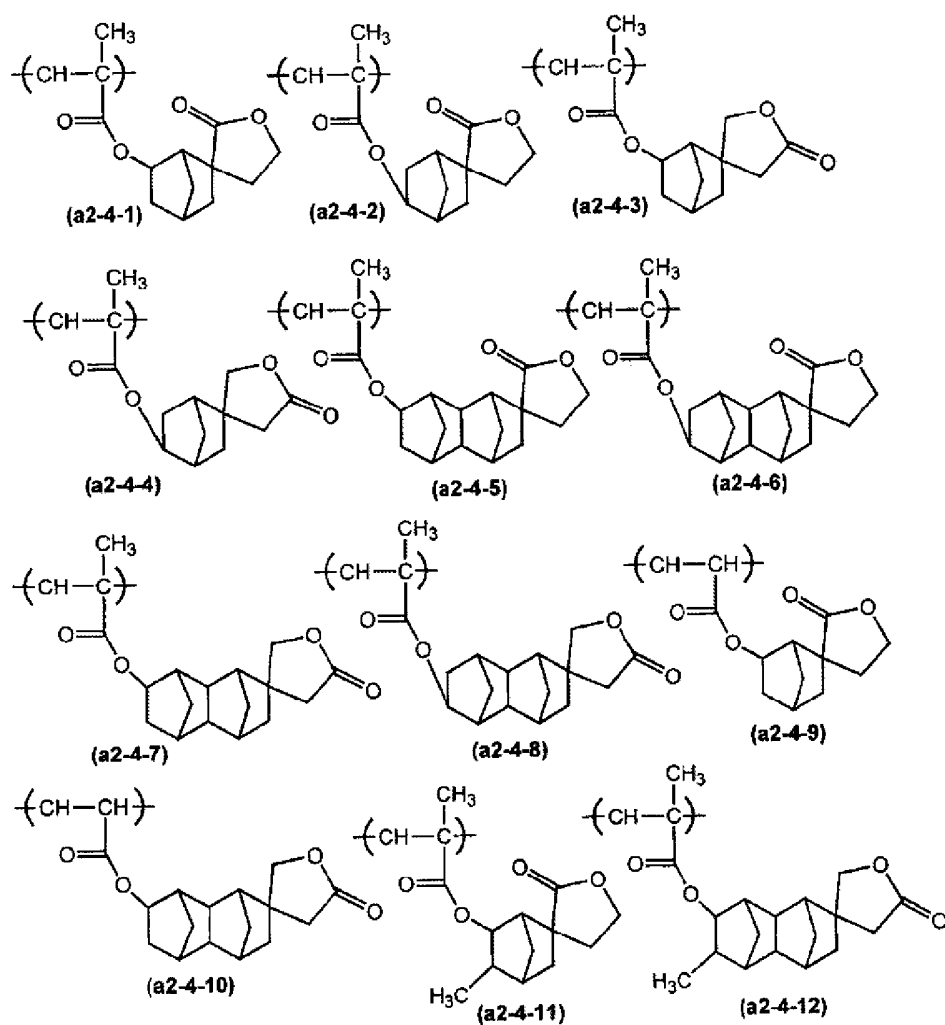


[0045] [化17]

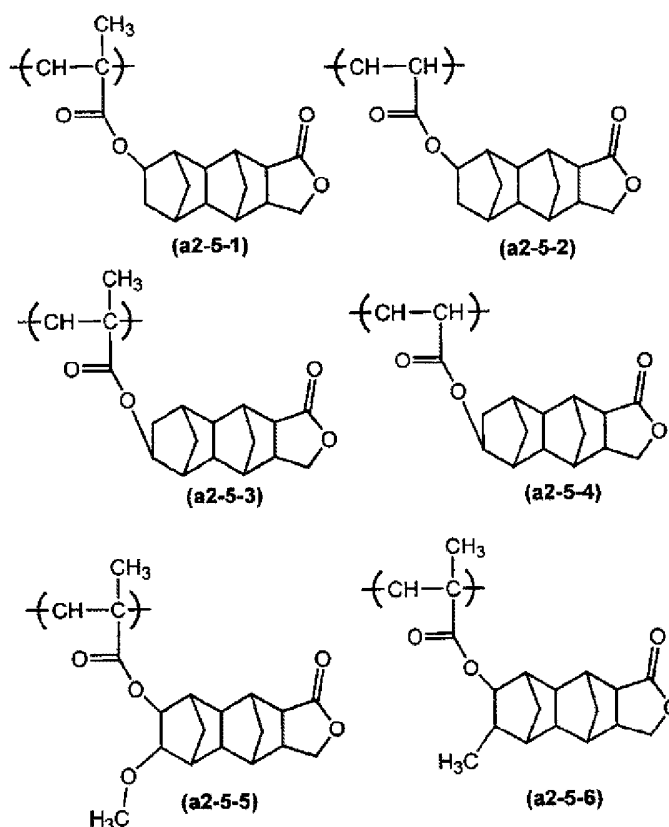


[0046] [化18]





[0048] [化20]



[0049] 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。

これらの中でも、一般式(a2-1)～(a2-5)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましく、一般式(a2-1)～(a2-3)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。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)及び(a2-3-10)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

[0050] 高分子化合物(A1)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。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、10～80モル%が好ましく、15～55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。

[0051] 本発明において、高分子化合物(A1)は、これらの構成単位(a0)～(a2)を全て有する共重合体であることが、本発明の効果に優れることから好ましく、特に構成単位(a0)～(a2)からなる共重合体であることが好ましい。

[0052] ・構成単位(a3)

高分子化合物(A1)は、前記構成単位(a0)および(a1)に加えて、または前記構成単位(a0)、(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(α －低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有していてもよい。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、カルボキシ基、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。

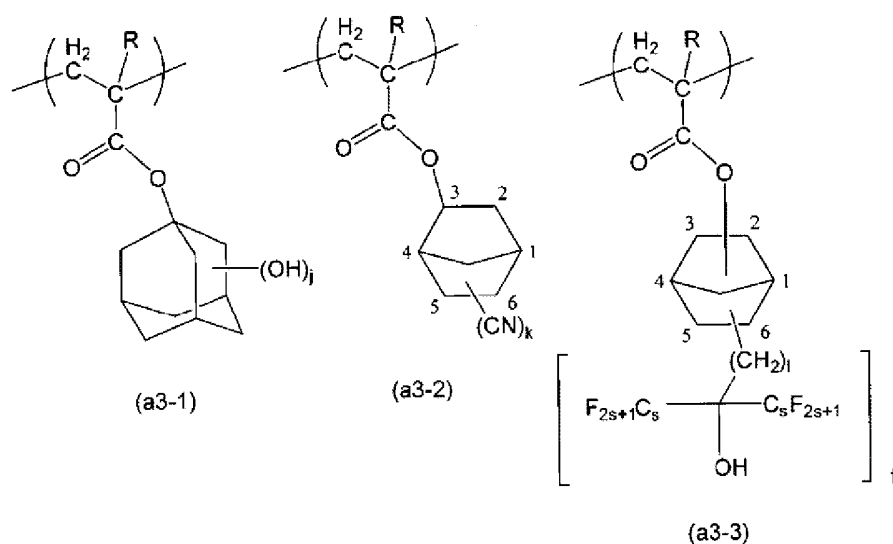
脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

その中でも、水酸基、シアノ基、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み、かつ(α －低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリクロアルカン、テトラ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、トリクロデカン、テトラクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー(樹脂成分)において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから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。

[0053] 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、(α -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)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。

[0054] [化21]



(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、lは1～5の整数であり、sは1～3の整数である。)

[0055] 式(a3-1)中、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。

[0056] 式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。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ニル基の5位または6位に結合している化合物の混合物)。

[0057] 式(a3-3)中、tは1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは異性体の混合物として存在する((α -低級アルキル)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化合物の混合物)。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5または6位に結合していることが好ましい。

[0058] 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もよい。

高分子化合物(A1)が構成単位(a3)を有する場合、高分子化合物(A1)中、構成単位(a3)の割合は、当該高分子化合物(A1)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、10～35モル%がより好ましい。

[0059] ・構成単位(a4)

高分子化合物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a0)～(a3)以外の他の構成単位(a4)を含んでいてもよい。

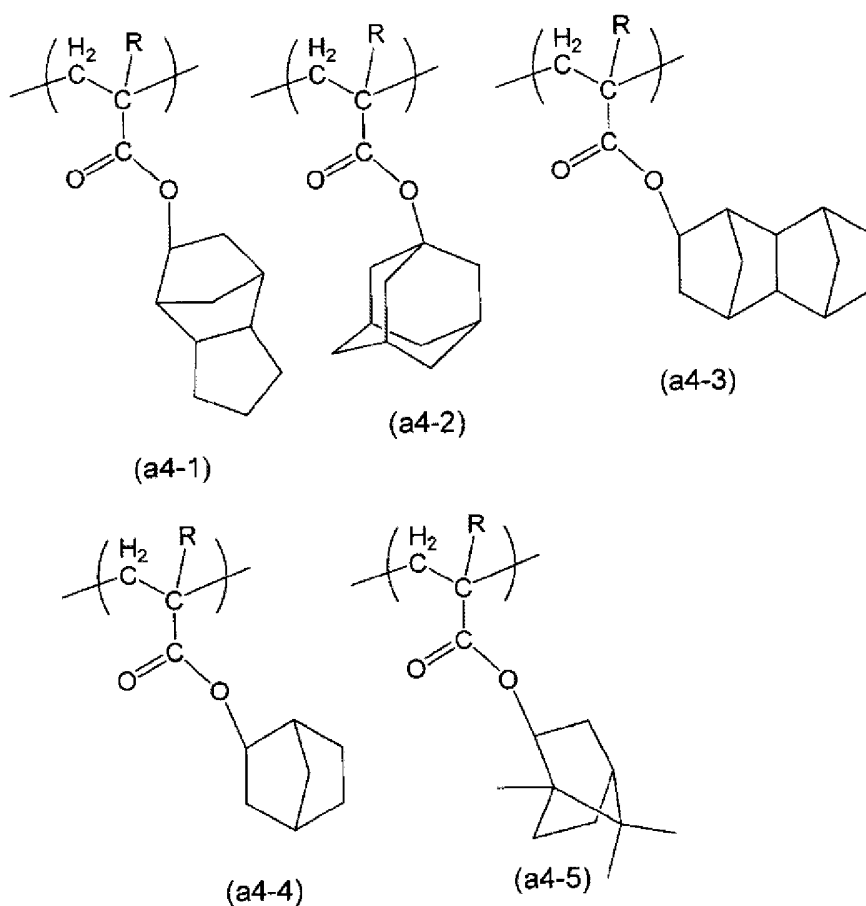
構成単位(a4)は、上述の構成単位(a0)～(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFポジエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、かつ(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、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ポジ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、工業上入手しやす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。

[0060] [化22]



(式中、Rは前記と同じである。)

[0061] かかる構成単位(a4)は、高分子化合物(A1)の必須成分ではないが、これを高分子化合物(A1)に含有させる際には、高分子化合物(A1)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。

[0062] 高分子化合物(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、高分子化合物(A1)には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH})_n$ 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 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 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。

[0063] 高分子化合物(A1)の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミネ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、3000～50000が好ましく、5000～20000がより好ましく、7000～17000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十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、耐ドライエッチ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(Mw/Mn)は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましい。

[0064] 《ポジ型レジスト組成物》

本発明のポジ型レジスト組成物は、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、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という)を含むポジ型レジスト組成物である。

かかるポジ型レジスト組成物においては、露光により(B)成分から酸が発生すると、該酸が(A)成分の酸解離性溶解抑制基を解離させ、アルカリ可溶性を増大させる。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。

[0065] <(A)成分>

(A)成分は、上記本発明の高分子化合物(A1)を含有する必要がある。

高分子化合物(A1)は、1種単独であってもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分中、高分子化合物(A1)の割合は、本発明の効果のためには、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0066] 本発明においては、(A)成分として、高分子化合物(A1)に加えて、一般に化学増幅型ポジ型レジスト用樹脂として用いられている樹脂を含有してもよい。そのような樹脂としては、例えば、高分子化合物(A1)における構成単位(a0)を有さず、構成単位(a1)を有し、任意に上記構成単位(a2)～(a4)から選択される少なくとも1種を有する高分子化合物(以下、高分子化合物(A2)という)が挙げられる。

かかる高分子化合物(A2)としては、従来、化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂成

分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。

[0067] 高分子化合物(A2)として、より具体的には、前記構成単位(a1)、(a2)及び／又は(a3)を有する高分子化合物(以下、高分子化合物(A2-1)という)が挙げられる。

高分子化合物(A2-1)中、構成単位(a1)の割合は、高分子化合物(A2-1)の全構成単位の合計に対して、5～80モル%が好ましく、10～70モル%がより好ましい。また、構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A2-1)の全構成単位の合計に対して、5～50モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましい。また、構成単位(a3)の割合は、高分子化合物(A2-1)の全構成単位の合計に対して、5～80モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましい。

高分子化合物(A2-1)は、さらに前記構成単位(a4)を有していてもよい。

高分子化合物(A2-1)の質量平均分子量は5000～30000が好ましく、6000～20000がより好ましい。また分散度(M_w/M_n)は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましい。

[0068] ポジ型レジスト組成物中の高分子化合物(A2)の割合は、特に限定されないが、高分子化合物(A2)を配合することによる効果を得るためには、高分子化合物(A1)：高分子化合物(A2)＝9:1～1:9の比率(質量比)で混合して用いることが好ましく、8:2～2:8が更に好ましく、5:5～2～8であることが最も好ましい。

[0069] ポジ型レジスト組成物中の(A)成分の割合は、目的とするレジスト膜厚によって適宜調製することができる。

[0070] <(B)成分>

(B)成分としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型ポジ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。

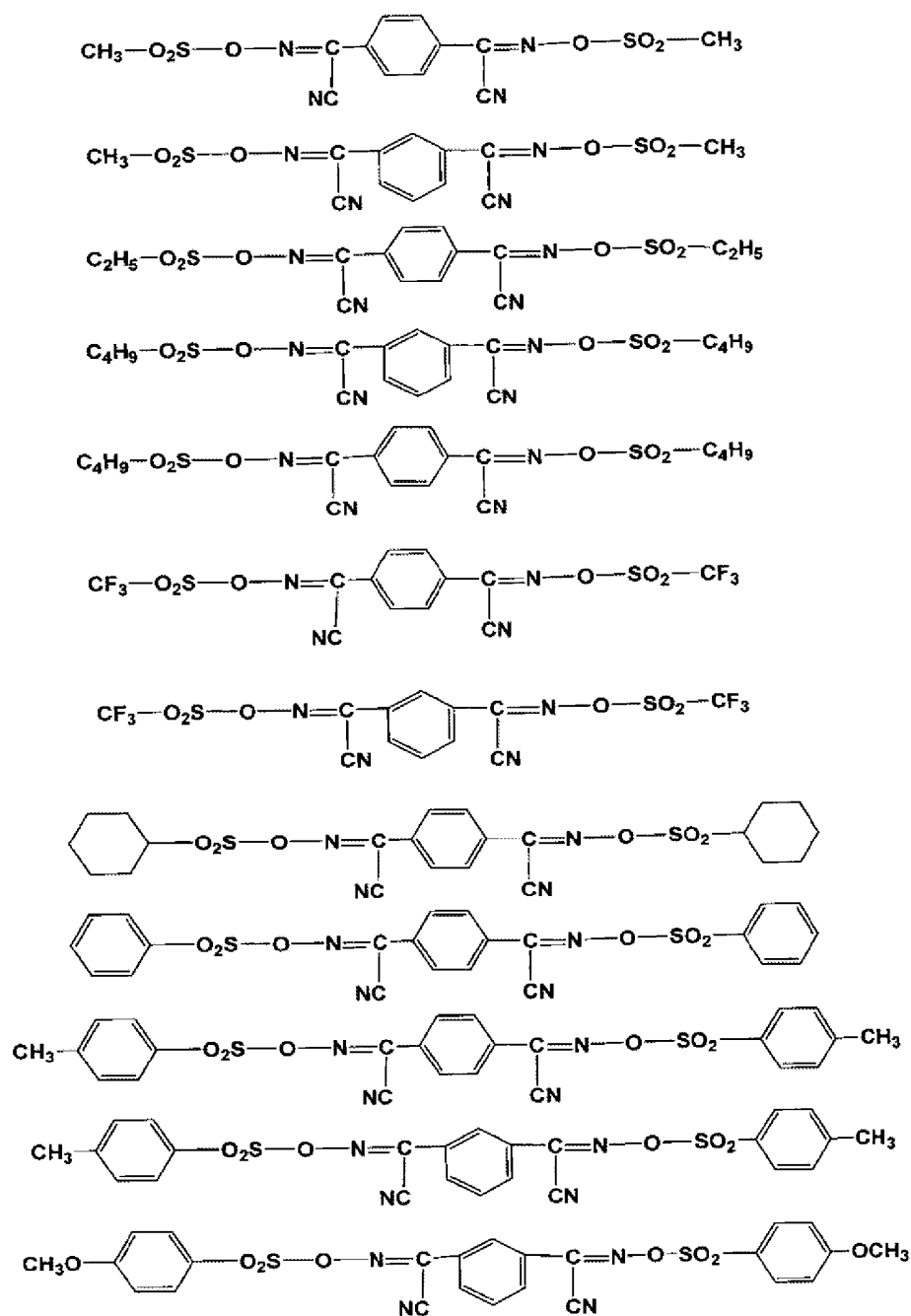
[0071] オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)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などが挙げられる。

[0072] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル

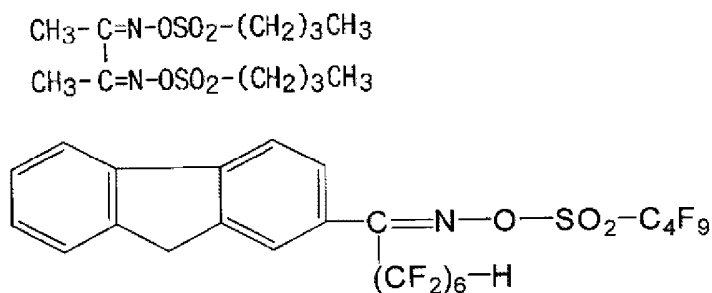
、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トル
 エンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベン
 ゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイ
 ミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニル
 アセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル
 、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチル
 スルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルス
 ルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルス
 ルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイ
 ミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニ
 トリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -
 (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘ
 キシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスル
 ホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニル
 オキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミ
 ノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロ
 ヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセ
 ニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセ
 トニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチ
 ルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメ
 チルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスル
 ホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオ
 キシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミ
 ノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブ
 ロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニル
 オキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

[0073] また、下記化学式で表されるオキシムスルホネート系酸発生剤も用いることができる。
 。

[0074] [化23]



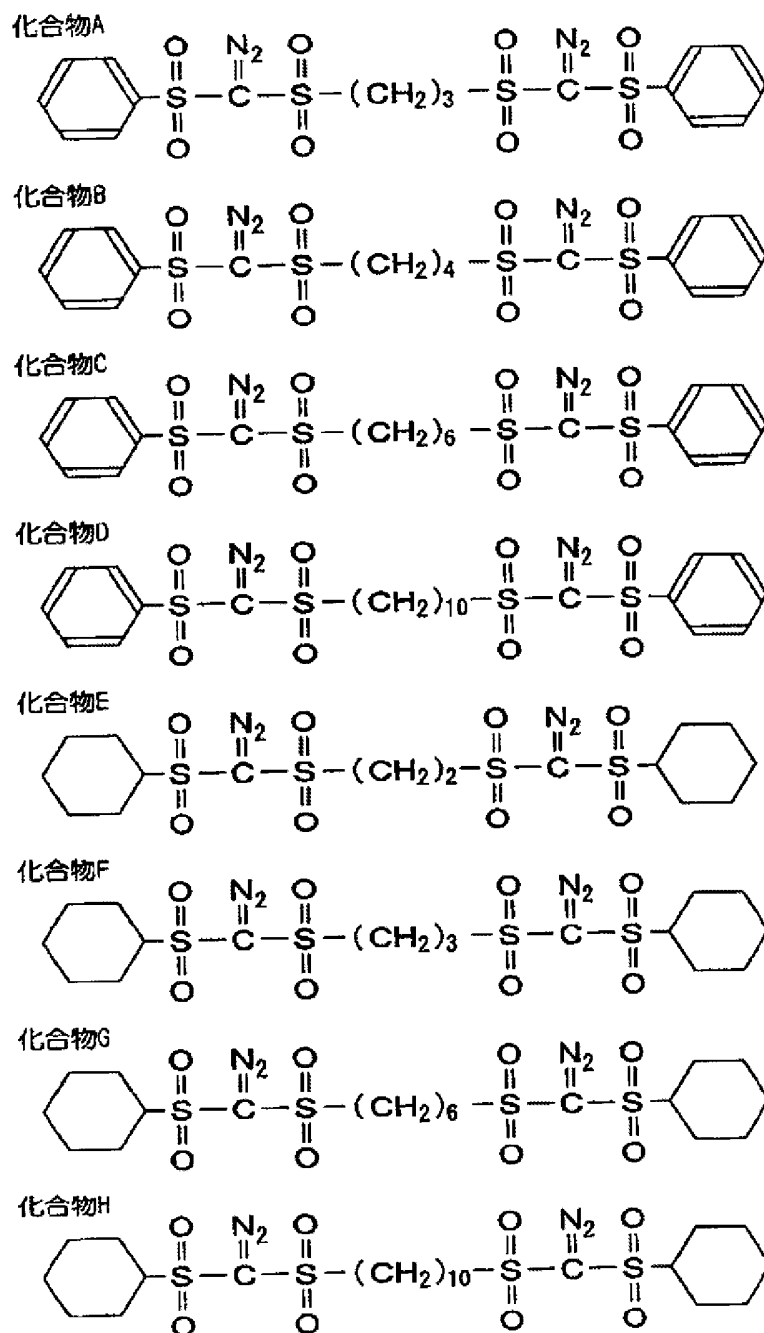
[0075] [化24]



[0076] 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℃)などを挙げることができる。

[0077] [化25]



[0078] 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。

(B)成分としては、1種の酸発生剤を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。

(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十分に行われる。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。

[0079] 本発明のポジ型レジスト組成物は、上記(A)成分および(B)成分、および後述する各種任意成分を、有機溶剤(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、有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類や、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類、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。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1:9～9:9:1、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の質量比が好ましくは1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2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。

(C)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。

[0080] 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く、例えば、n-ヘキシルアミン、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、トリエタノールアミン、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が挙げられる。これらの中でも、第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましく、特にトリエタノールアミンまたはトリエタノールアミンのような第3級アルコールアミンが最も好ましい。

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。

(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。

[0081] また、本発明のポジ型レジスト組成物には、前記(D)成分の配合による感度劣化の防止、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。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、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質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0082] 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、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0083] ≪レジストパターン形成方法≫

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

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ることもできる。

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エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(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。本発明にかかるホトレジスト組

成物は、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

[0084] 上述した本発明の高分子化合物(A1)、該高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物および該ポジ型レジストパターンを用いたレジストパターン形成方法により、アルカリ現像液に対する親和性が高く、かつ高解像性のレジストパターンを形成できる。

かかる効果が得られる理由としては、定かではないが、特定の脂肪族多環式基に酸素原子が結合した基を有することにより、たとえば水酸基等の極性基を有する場合に比べて、樹脂の酸性度が高くなり、アルカリへの溶解性が高まったことが考えられる。

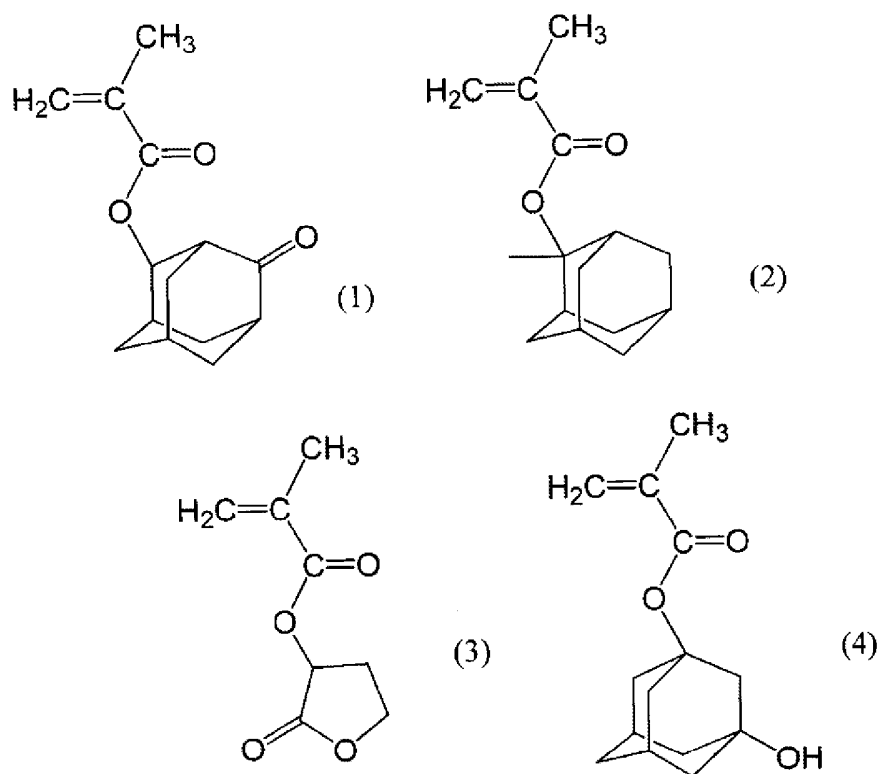
また、アルカリ現像液に対する親和性が高いことから、現像欠陥やLERの低減も期待される。

実施例

[0085] 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。

下記合成例1および比較合成例1で用いたモノマー成分(下記式(1)～(4)で表される化合物(1)～(4))の構造を以下に示す。

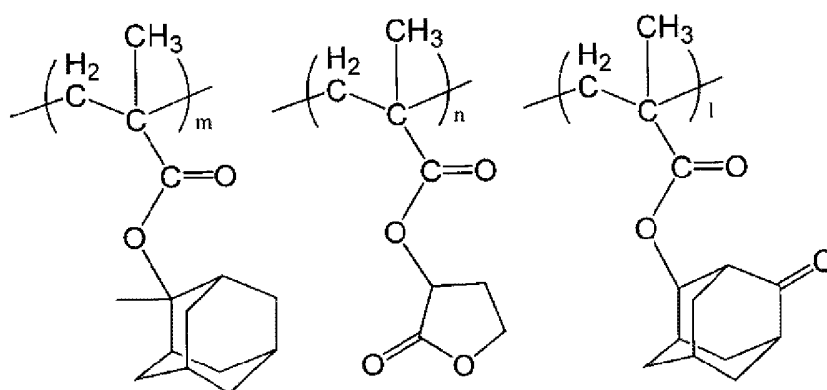
[0086] [化26]



[0087] [合成例1]

3.0gの化合物(1)、6.0gの化合物(2)および4.3gの化合物(3)を100mlのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.52gを加えた。6時間還流した後、反応溶液を1Lのn-ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂1とし、その構造式を下記に示す。樹脂1の質量平均分子量(Mw)は15200、分散度(Mw/Mn)は2.8であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(¹³C-NMR)を測定した結果、下記構造式に示す各構成単位の組成比(モル比)はm:n:l=40.7:43.3:16であった。

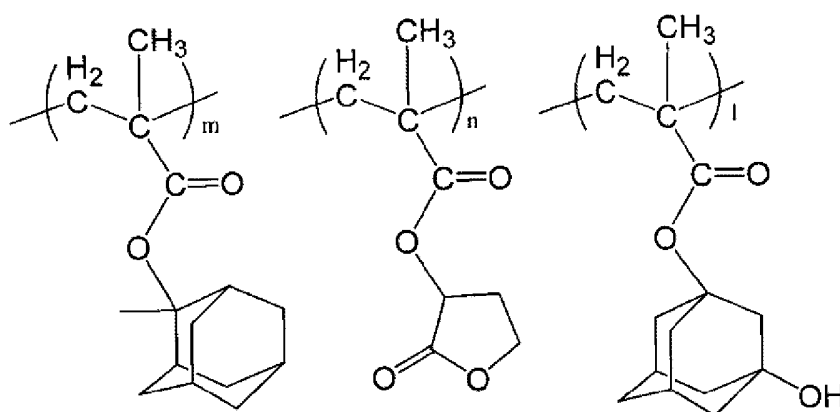
[0088] [化27]



[0089] [比較合成例1]

18. 7gの(2)、13. 6gの(3)、及び9. 5gの(4)を200mlのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル1. 64gを加えた。6時間還流した後、反応溶液を1Lの*n*-ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂4とし、その構造式を下記に示す。比較樹脂1の質量平均分子量(M_w)は13300、分散度(M_w/M_n)は2. 5であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定した結果、下記構造式に示す各構成単位の組成比(モル比)は $m:n:l=33. 6:43. 8:22. 6$ であった。

[0090] [化28]



[0091] [実施例1]

100質量部の樹脂1と、3質量部のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタン

ホネート(TPS-PFBS)と、0.35質量部のトリエタノールアミンとを、1230質量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解してポジ型レジスト組成物を得た。

[0092] 次いで、下記の評価を行った。

8インチのシリコンウェーハ上に有機反射防止膜用材料(ブリューワーサイエンス社製、商品名ARC-29)を塗布し、225℃で60秒間焼成して膜厚77nmの反射防止膜を形成して基板とした。

該基板上に、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均一に塗布し、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250nmのレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置(波長193nm)NSR-S302(Nikon社製、NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)を用い、6%ハーフトーンマスクを介して選択的に露光した。

そして、130℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて現像液(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間パドル現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行って、120nmのラインアンドスペース(1:1)のレジストパターン(以下、L/Sパターンという)を形成した。

[0093] <感度>

130nmのラインアンドスペース(L/S)パターンが1:1に形成される露光量を感度(EOP)として mJ/cm^2 (エネルギー量)単位で測定した。その結果、感度は $26\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

<解像性>

上記感度(EOP)における限界解像度(L/Sパターン(1:1))をSEM写真により判断した。その結果、限界解像度は120nmであった。

<接触角>

接触角の測定はFACE接触角計CA-X150型(製品名、協和界面科学株式会社製)を用いて行った。測定方法は、100質量部の樹脂1を、1350質量部のPGMEAに溶解させた樹脂溶液を調製し、該樹脂溶液を、8インチのシリコンウェーハ上に、スピナーを用いて塗布したのち、130℃で90秒間加熱することで膜厚250nmの樹

脂膜を形成した後、装置に備え付けられている注射器に前記樹脂膜を接触させ（注射器と樹脂膜とが接触した際に2 μ Lの2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が滴下される）、その際の接触角（対アルカリ現像液の接触角）を測定した。その結果、接触角は62.6°であった。

[0094] [比較例1]

実施例1における樹脂1を比較樹脂1に変えた以外は実施例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、感度は19mJ/cm²、解像性は120nm、接触角は64.2°であった。

[0095] [表1]

	解像性 (nm)	接触角 (°)
実施例 1	120	62.6
比較例 1	120	64.2

[0096] 上記結果から明らかなように、本発明の高分子化合物(A1)に相当する樹脂1を用いた実施例1のポジ型レジスト組成物により、解像性に悪影響を与えることなく、アルカリ現像液に対する親和性が高いレジストパターンを形成できた。

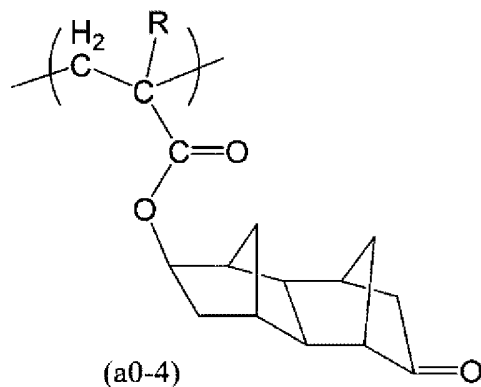
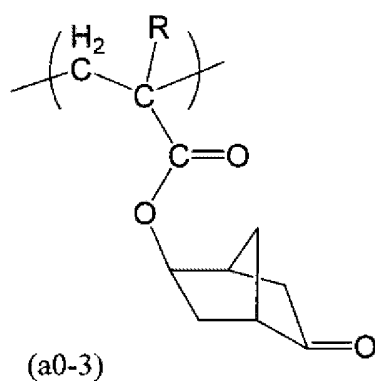
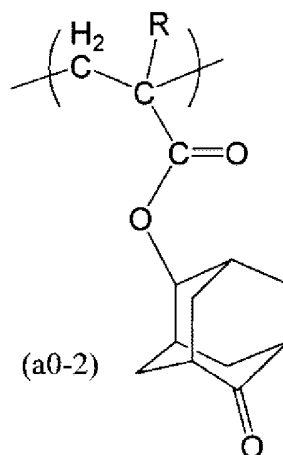
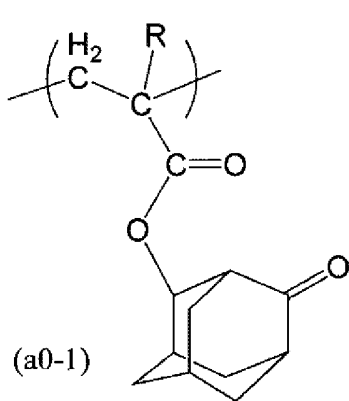
産業上の利用可能性

[0097] 本発明は、アルカリ現像液に対する親和性が高く、かつ高解像性のレジストパターンを形成できるレジスト組成物、該レジスト組成物用として好適な高分子化合物、およびレジストパターン形成方法に適用できる。

請求の範囲

[1] 下記一般式(a0-1)、(a0-2)、(a0-3)または(a0-4)

[化1]



[式中、Rは水素原子または低級アルキル基である。]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種の構成単位(a0)と、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有することを特徴とする高分子化合物。

[2] 前記構成単位(a0)の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、10～60モル%である請求項1記載の高分子化合物。

[3] 前記構成単位(a1)の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、10～80モル%である請求項1または2記載の高分子化合物。

[4] さらに、ラクトン含有単環または多環式基を含む(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項1又は2に記載の高分子化合物

- 。
- [5] 前記構成単位(a2)の割合が、当該高分子化合物を構成する全構成単位に対し、10～80モル%である請求項4記載の高分子化合物。
 - [6] 質量平均分子量が3000～50000である請求項1又は2に記載の高分子化合物。
 - [7] 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)とを含むポジ型レジスト組成物であって、
前記樹脂成分(A)が、請求項1又は2に記載の高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。
 - [8] 含窒素有機化合物(D)を含有する請求項7記載のポジ型レジスト組成物。
 - [9] 請求項7記載の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と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/28(2006.01), **G03F7/033**(2006.01), **G03F7/039**(2006.01), **H01L21/027**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/28(2006.01), **G03F7/033**(2006.01), **G03F7/039**(2006.01), **H01L21/027**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-145298 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims; Par. Nos. [0055] to [0056], [0229] to [0230], [0232] to [0233]; Par. No. [0237], (9); Par. Nos. [0240] to [0244] & US 2004/063827 A1	1-9
Y	JP 2002-251012 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. Nos. [0085], [0223] to [0224], [0232] to [0233]; Par. No. [0236], (8); Par. Nos. [0262] to [0263], [0268] to [0275] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2005 (13.12.05)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-115925 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Par. Nos. [0014] to [0060] & US 5929271 A & US 6077644 A & JP 2004-339521 A	1-9
A	JP 2001-188351 A (Toshiba Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Par. Nos. [0077] to [0085] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C08F220/28 (2006.01), G03F7/033 (2006.01), G03F7/039 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C08F220/28 (2006.01), G03F7/033 (2006.01), G03F7/039 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2004-145298 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 05. 20, 特許請求の範囲, 段落 [0055] - [0056], [0229] - [0230], [0232] - [0233], [0237] の (9), [0240] - [0244] & US 2004/063827 A1	1-9	
Y	JP 2002-251012 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 09. 06, 特許請求の範囲, 段落 [0085], [0223] - [0224], [0232] - [0233], [0236] の (8), [0262] - [0263], [0268] - [0275] (ファミリーなし)	1-9	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 13. 12. 2005		国際調査報告の発送日 20. 12. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 8930
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-115925 A (東京応化工業株式会社) 1998. 05. 06, 段落[0014]－[0060] & US 5929271 A & US 6077644 A & JP 2004-339521 A	1-9
A	JP 2001-188351 A (株式会社東芝) 2001. 07. 10, 段落[0077]－[0085] (ファミリーなし)	1-9