

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 1 月 22 日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/011289 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062524
- (22) 国際出願日: 2008 年 7 月 10 日 (10.07.2008)
- (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2007-184394 2007 年 7 月 13 日 (13.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 貴之 (KATO, Takayuki). 渋谷 明規 (SHIBUYA, Akinori). 飯塚 裕介 (IIDUKA, Yusuke).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外 (TAKAMATSU, Takeshi et al.);
〒1050004 東京都港区新橋三丁目 7 番 9 号川辺ビル
航栄特許事務所 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: POSITIVE-WORKING RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PATTERN FORMATION USING THE POSITIVE-WORKING RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) Abstract: This invention provides a positive-working resist composition, which can simultaneously realize high levels of exposure latitude, focus margin and pattern falling properties and further has reduced development defects, and a method for pattern formation. The positive-working resist composition uses a resin having a specific acid decomposable structure in its polymer main chain and containing a plurality of specific acid decomposable groups in its side chain.

(57) 要約: 高分子主鎖に特定の酸分解性構造を有し、さらに側鎖に特定の酸分解性基を複数種含む樹脂を用いた、高次のレベルで露光ラチチュード、フォーカス余裕度、パターン倒れ性を両立させ、さらには現像欠陥を低減したポジ型レジスト組成物及びパターン形成方法が提供される。



WO 2009/011289 A1

明 細 書

ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化するポジ型レジスト組成物及び該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。さらに詳しくはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用されるポジ型レジスト組成物及び該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅型レジストがある。

[0003] KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

[0004] 一方、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されてきている。

[0005] 例えば、特許文献1、特許文献2には、多環酸分解繰返し単位と、非酸分解繰

返し単位とを有する樹脂を含有する組成物が記載されている。これらの樹脂は、いずれも酸によって解離する、酸に対して不安定な保護基を有する化学増幅型レジストであるが、レジストパターンの一層の微細化が求められるなか、これらの保護基を単独で用いるだけでは十分なレジスト性能を得ることが困難になってきている。

[0006] そこで、例えば、特許文献3には、酸分解性基を有する繰り返し単位を2種類有する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物が開示されている。

また、特許文献4～6に示されているように、酸解離性保護基を有する繰り返し単位を含む樹脂に、酸により解離する架橋部位を、その側鎖に導入したレジストポリマーも検討されている。

[0007] これは、酸触媒により架橋結合が切断されることによって、露光領域と未露光領域の間の溶解コントラストが向上するものであるが、該ポリマーの重合には、ジアクリレート等の2官能性単量体を使用し、高分子鎖の側鎖での架橋反応を伴うが故に、生成するポリマーの分子量分布が極めて大きいために溶解性が悪く、且つ、超高分子量のポリマーが生成しやすいため、酸で分解した後でもアルカリ現像液に溶解しにくい難溶解性の高分子量成分が存在し、この異物の存在によって、現像欠陥が増加してしまうという問題点があった。

[0008] 又、特許文献5のように、酸に不安定なアセタール骨格を有する架橋部位を高分子側鎖に有する架橋重合体をレジストポリマーとして使用する場合には、酸に対して非常に高感度であるがために保存安定性が悪いという傾向があった。

[0009] それに対し、高分子主鎖に酸解離性の構造を導入したポジ型感光性樹脂が提案されている(特許文献7、8)。これらの提案は、上記側鎖架橋型ポリマーの問題を解決する提案であったが、その効果は十分ではなかった。

[0010] また、レジストパターンの微細化が求められる中、従来以上に、レジストの露光ラチチュードやフォーカスの余裕度、パターン倒れ性能などの向上が求められている。

[0011] 特許文献1:特開2003—167347号公報

特許文献2:特開2003—223001号公報

特許文献3:特開平11—119434号公報

特許文献4:特開2005—37893号公報

特許文献5:特開2001-98034号公報

特許文献6:特開2000-214587号公報

特許文献7:特開2006-91762号公報

特許文献8:国際公開第05/085301号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、前記の背景に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体製造等の微細なパターン形成に用いられる、従来品よりも高次のレベルで露光ラチチュード、フォーカス余裕度、パターン倒れ性を両立させ、さらには現像欠陥を低減したポジ型レジスト組成物及び該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

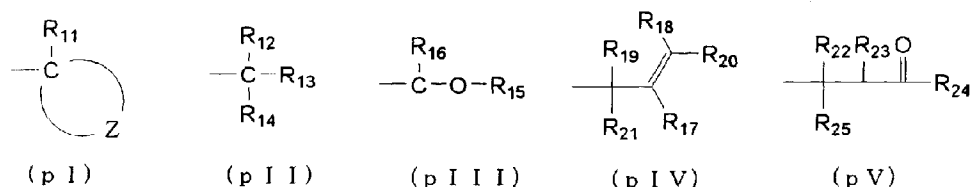
課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、高分子主鎖に特定の酸分解性構造を有し、さらに側鎖に特定の酸分解性基を複数種含む樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明に至った。すなわち、上記目的は下記構成によって達成される。

- [0014] [1]

(A) 下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有する繰り返し単位を有し、かつ下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有する繰り返し単位を有し、さらにポリマー主鎖に下記一般式(1)で表される構造を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と、(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、および(C)溶剤とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

[化1]



一般式(pI)～(pV)において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

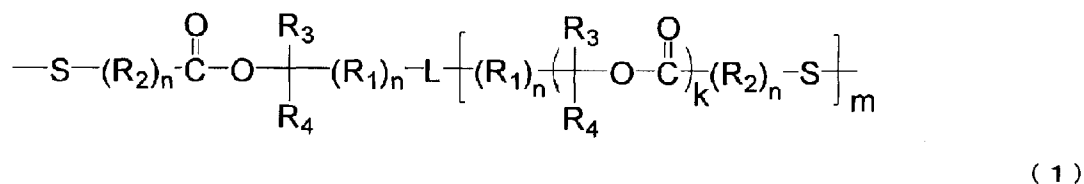
Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[化2]



一般式(1)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

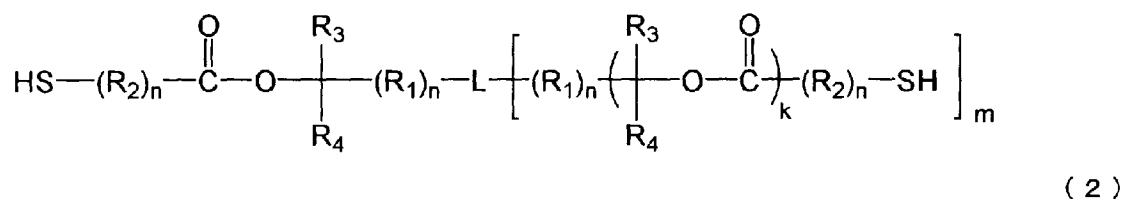
n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

[0015] [2]

樹脂(A)が、一般式(2)で表される化合物と重合開始剤を用いて、モノマーを重合させて得られた樹脂であることを特徴とする[1]に記載のポジ型レジスト組成物。

[化3]



一般式(2)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

[0016] [3]

樹脂(A)が、さらにラクトン基を含む繰り返し単位を有することを特徴とする[1]または[2]に記載のポジ型レジスト組成物。

[0017] [4]

樹脂(A)が、更に極性基で置換された脂環炭化水素構造を含む繰り返し単位を含有することを特徴とする[1]から[3]のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[0018] [5]

樹脂(A)が、更にアルカリ可溶性基を含む繰り返し単位を含有することを特徴とする[1]から[4]のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

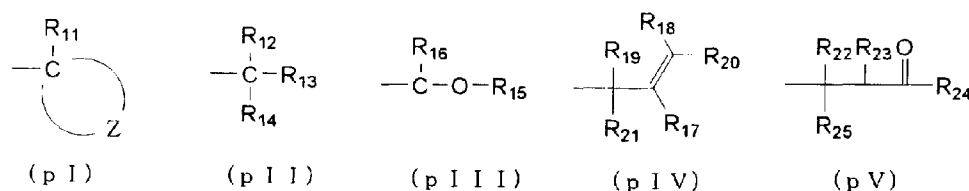
[0019] [6]

樹脂(A)中に含まれる構成単位の総モル数に対し、前記一般式(1)で表される構造のモル数が2.5～10モル%であることを特徴とする[1]から[5]のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[0020] [7]

下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有するモノマーと、下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有するモノマー、および、一般式(2)で表される化合物と重合開始剤を用いて、モノマーを重合することを特徴とする、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂の製造方法。

[化4]



一般式(pI)～(pV)において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

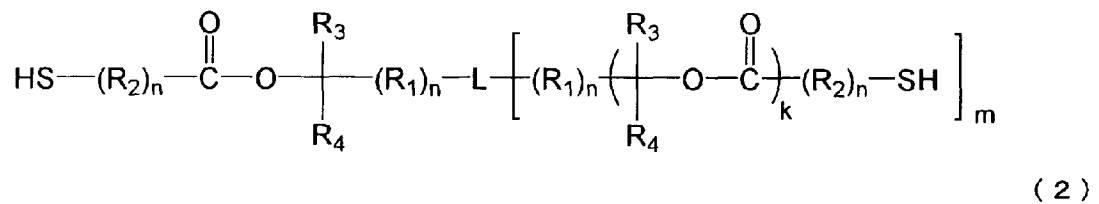
Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[化5]



一般式(2)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

[0021] [8]

[1]から[6]のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により膜を形成し、該塗膜を露光し、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

発明の効果

[0022] 本発明により、半導体製造等の微細なパターン形成に用いられる、従来品よりも高次のレベルで露光ラチチュード、フォーカス余裕度、パターン倒れ性を両立させ、さらには現像欠陥を低減したポジ型レジスト組成物及び該ポジ型レジスト組成物を用いた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

[0023] 以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。

。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

[0024] [1] (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂(樹脂(A))

樹脂(A)は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂である。

樹脂(A)は、酸の作用により分解する基(酸分解性基)を含有する。酸分解性基とは、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基等のアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

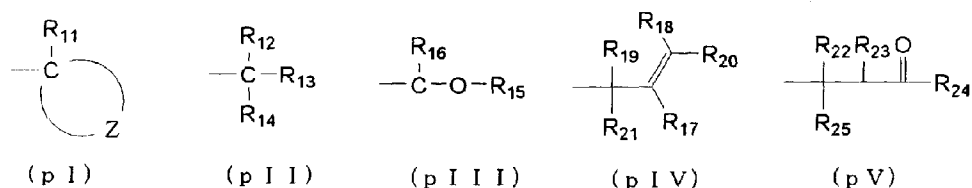
酸で脱離する基としては、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$ 等を挙げることができる。

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

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

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有する繰り返し単位を有し、かつ下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有する繰り返し単位を有し、さらにポリマー主鎖に下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴としている。

[0025] [化6]



[0026] 一般式(pI)～(pV)において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

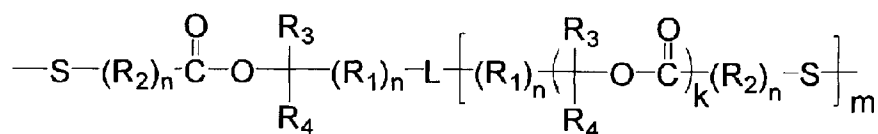
Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0027] [化7]



(1)

[0028] 一般式(1)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

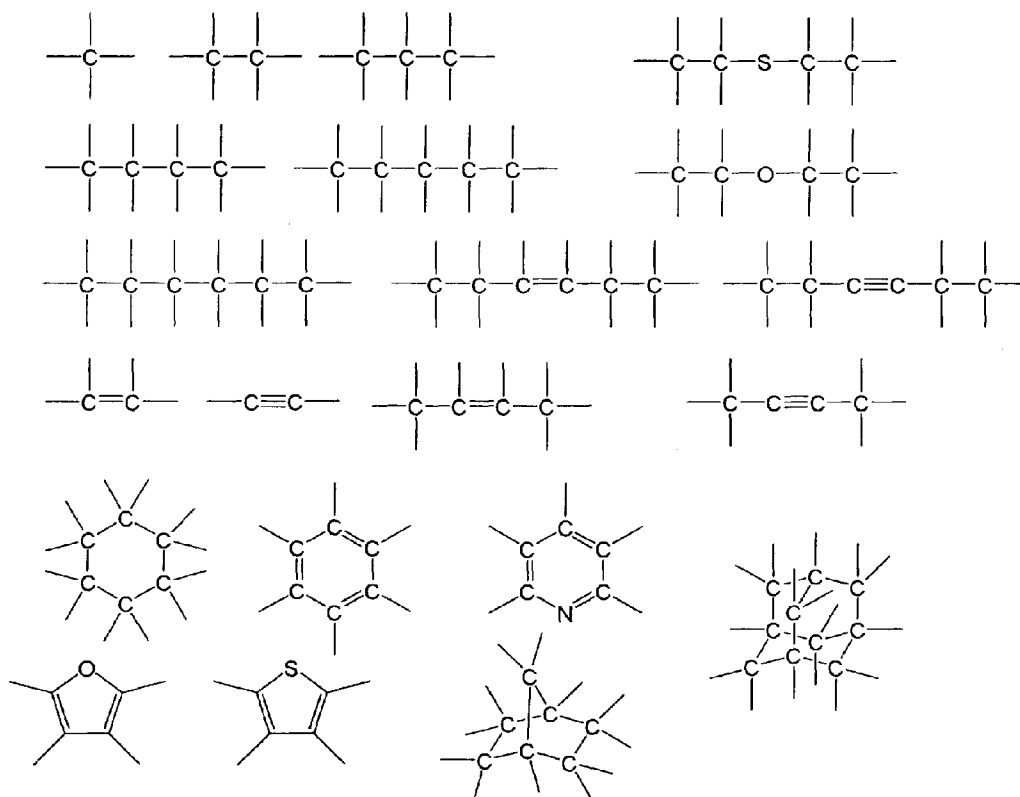
[0029] Lについて説明する。

一般式(1)におけるLは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を

表す。

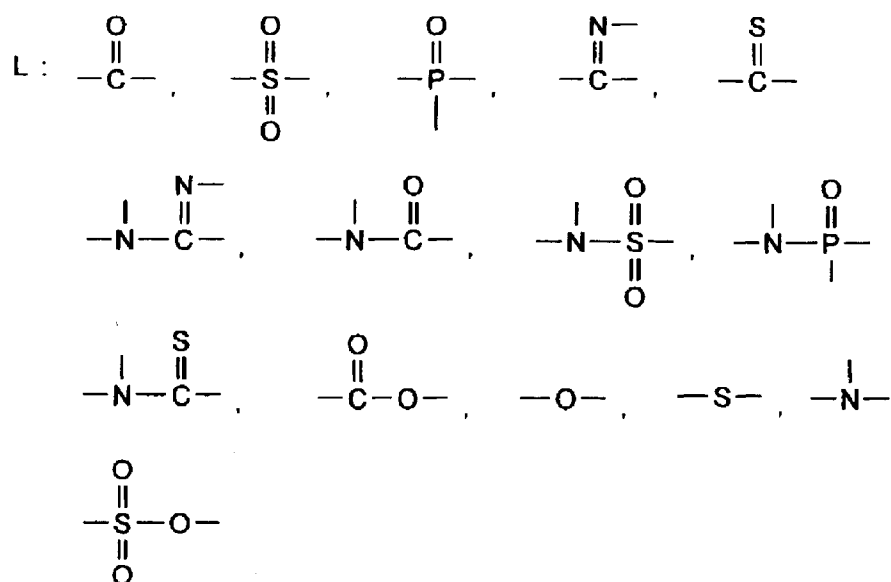
Lにおけるヘテロ原子を有しても良い炭化水素基としては、以下の部分構造骨格が挙げられる。

[0030] [化8]



[0031] また、ヘテロ原子を有する2価の炭化水素基の例としては、以下の部分構造骨格を含むものが挙げられる。

[0032] [化9]



[0033] 尚、上記Lの具体的骨格構造における結合手は、式(1)のLの両側の結合手を含むが、一部が水素原子等であってもよい。

Lとしての炭化水素基が有してもよい置換基としては、チオール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアルコールでエステル化されたカルボキシ基、炭素数1～6のチオールでチオエステル化されたカルボキシ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンおよびニトロキシ基からなる群から選ばれる1種以上からなる基を有してもよい炭素数1～6の直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、チオール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルコールでエステル化されたカルボキシ基、炭素数1～6のチオールでチオエステル化されたカルボキシ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンおよびニトロキシ基が挙げられる。また、Lとしての炭化水素基に含まれるヘテロ原子としては、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、リン原子が挙げられる。なお、この際、ヘテロ原子の結合手は、そのヘテロ原子が持つ価数に応じて変わる。

[0034] 次に、 R_1 、 R_2 について説明する。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

好ましくは、アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン基が挙げられ、より好ましくは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のオキシアルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基が挙げられる。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、炭素数は18以下であることが好ましい。

好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基が挙げられる。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、 L 上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

m は1から16の整数を表す。好ましい m の範囲は一般式(1)で表される構造が2官能から4官能になる1～3である。

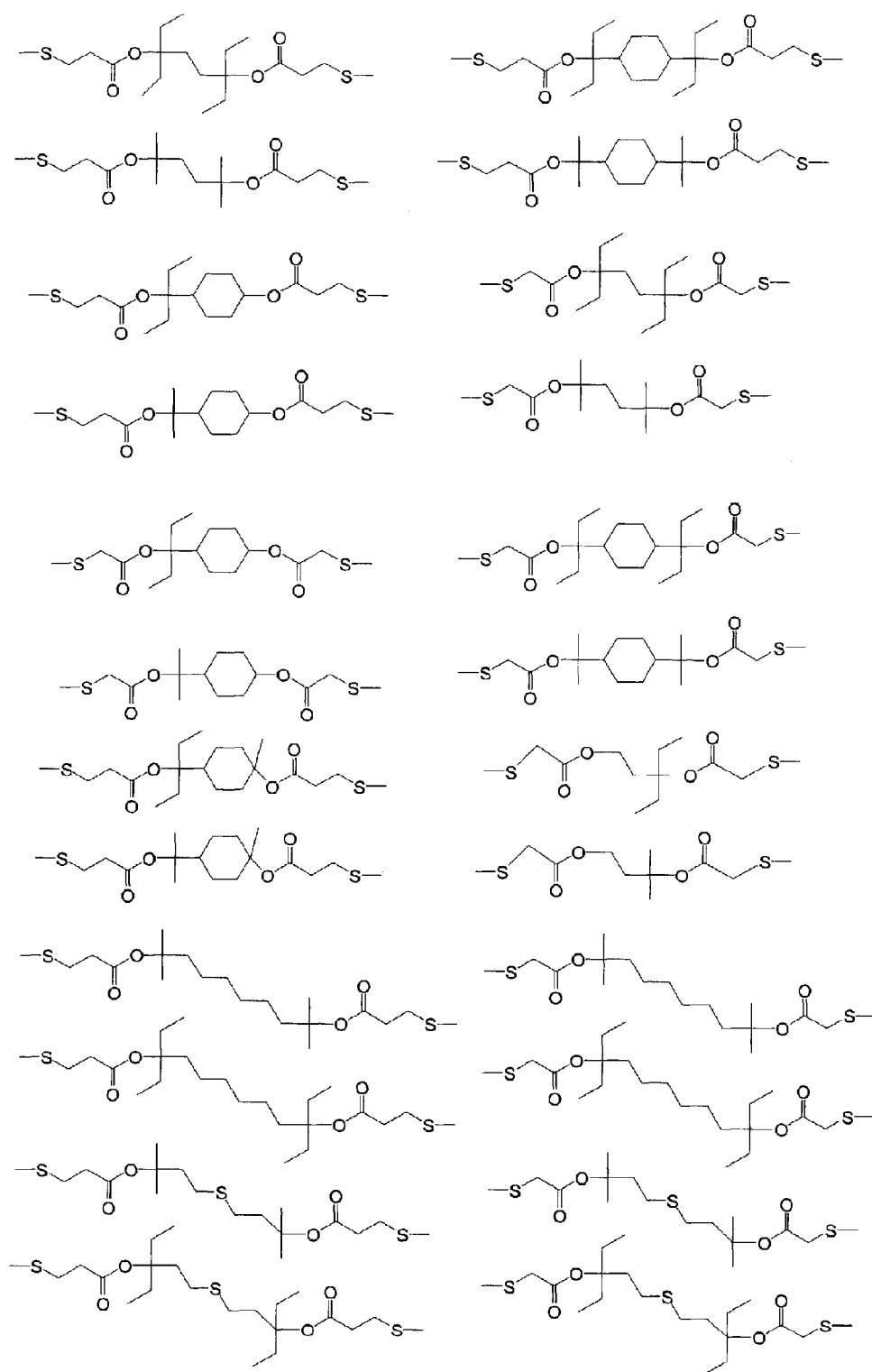
n 、 k は独立して0又は1を表す。酸分解構造が多いほうが主鎖切断の割合が多くなるので k は1、すなわち酸分解構造を2つ以上有することが好ましい。

[0035] 一般式(1)で表される構造の例としては、一般式(2)で表される構造、特に後述する一般式(2)で表される化合物の具体例に対応する構造に含まれるチオール基より水素原子を除いた構造を挙げることができる。

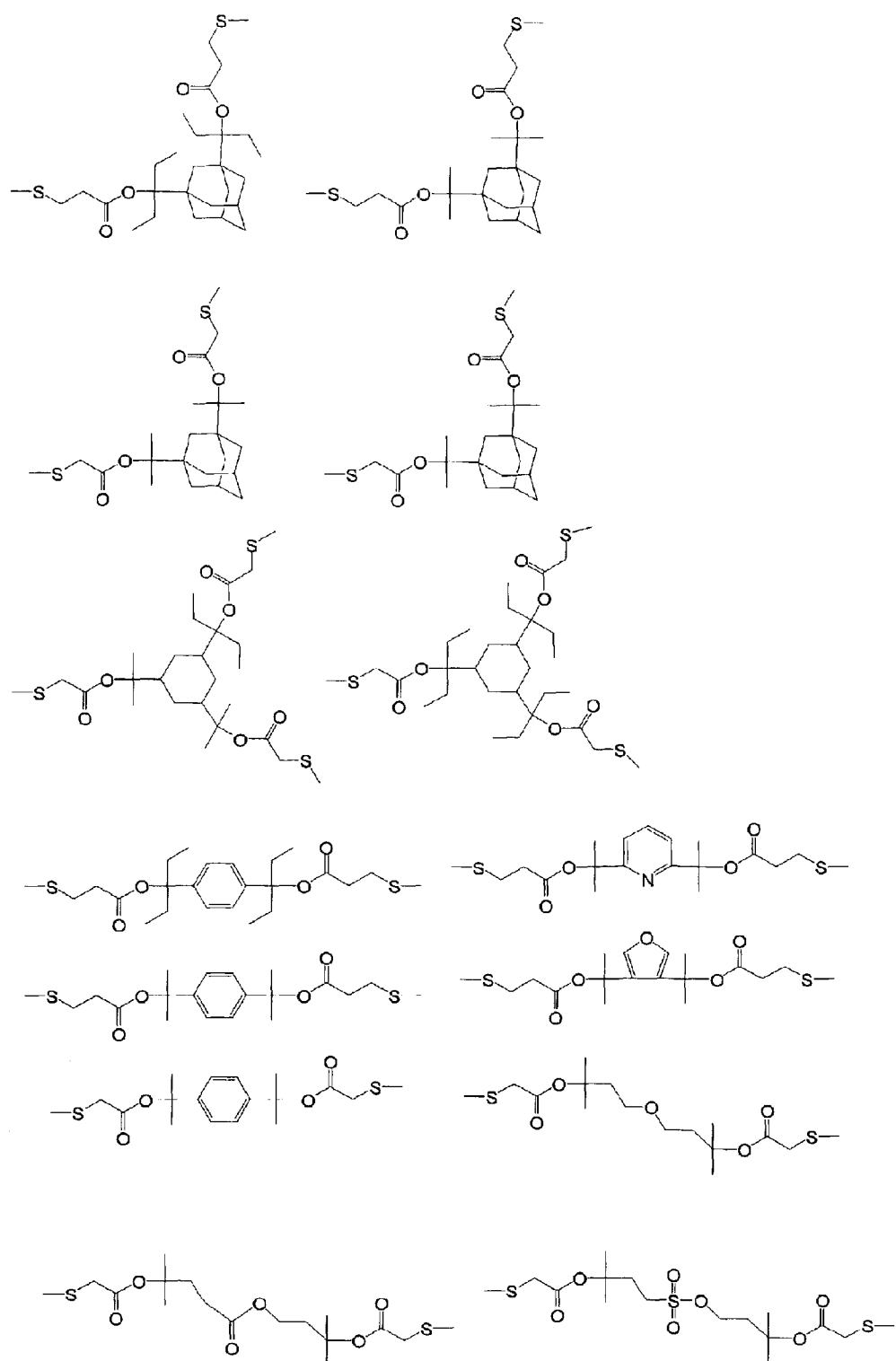
樹脂(A)の主鎖に上記一般式(1)で表される構造を有することで、酸で分解した後アルカリ現像液に溶解しやすくなり、現像欠陥を低減させることができる。

一般式(1)で表される構成単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0036] [化10]

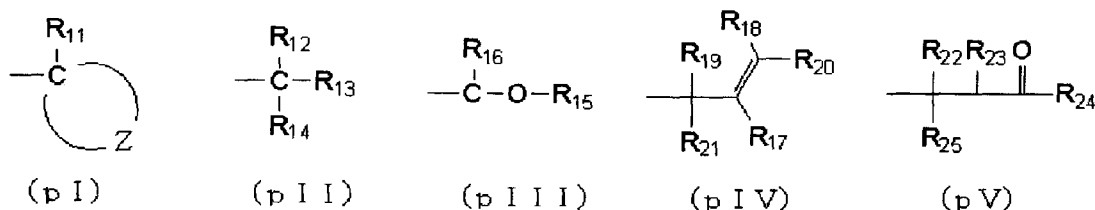


[0037] [化11]



[0038] 樹脂(A)は、一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選択される第1の基を有する繰り返し単位(A1)及び一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選択される第1の基とは異なる第2の基を有する繰り返し単位(A2)を有する。

[0039] [化12]



[0040] 一般式 (pI) ~ (pV) において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0041] 一般式 (pI) ~ (pV) において、 $R_{11} \sim R_{25}$ におけるアルキル基は、1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

[0042] $R_{11} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いはZと炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。シクロアルキル基は、環内に不飽和2重結合を有していてもよい。シクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

[0043] 好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチ

ル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、リシクロデカニル基を挙げることができる。

[0044] これらのアルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基(炭素数1~4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1~4)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(炭素数2~6)が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

[0045] 樹脂(A)においては、一般式(pI)~(pV)のいずれかで表される基から選択される第1の基と、一般式(pI)~(pV)のいずれかで表される基から選択される第2の基とが異なっている。

第1の基と第2の基が異なるとは、異なる一般式で表される基同士の場合のみならず、同じ一般式で表される基同士であって異なる置換基を有する場合も含めるが、前者であることがより好ましい。例えば、一般式(pI)で表される基 R_{11} であって Z が異なってもよいし、一般式(pII)で表される基 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} の内の少なくとも1つが異なってもよいが、この例の場合、一方が一般式(pI)で表される基であり、他方が一般式(pII)で表される基であることがより好ましい。

本発明に於いては、第1の基及び第2の基の少なくとも一方で、炭素数が10以下であることが好ましく、第1の基及び第2の基の両方で、それぞれの炭素数が10以下であることがより好ましい。

[0046] 一般式(pI)~(pV)のいずれかで表される基から選択される第1の基と、一般式(pI)~(pV)のいずれかで表される基から選択される第2の基との組み合わせとしては、好ましくは第1の基、第2の基の少なくとも一方が(pI)(pII)(pV)のいずれかから選ばれる2種であり、より好ましくは、第1の基、第2の基がともに(pI)(pII)(pV)のいずれかから選ばれる2種であり、さらに好ましくは、第1の基と第2の基が(pI)と(pII)から選ばれる2種である。

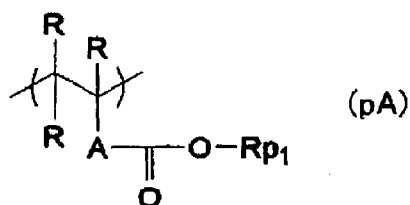
[0047] 一般式(pI)~(pV)のいずれかで表される基は、アルカリ可溶性基の保護に使用

することにより、酸分解性基を形成することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

[0048] 具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基で置換された構造である。

[0049] 一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

[0050] [化13]



[0051] 一般式(pA)に於いて、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

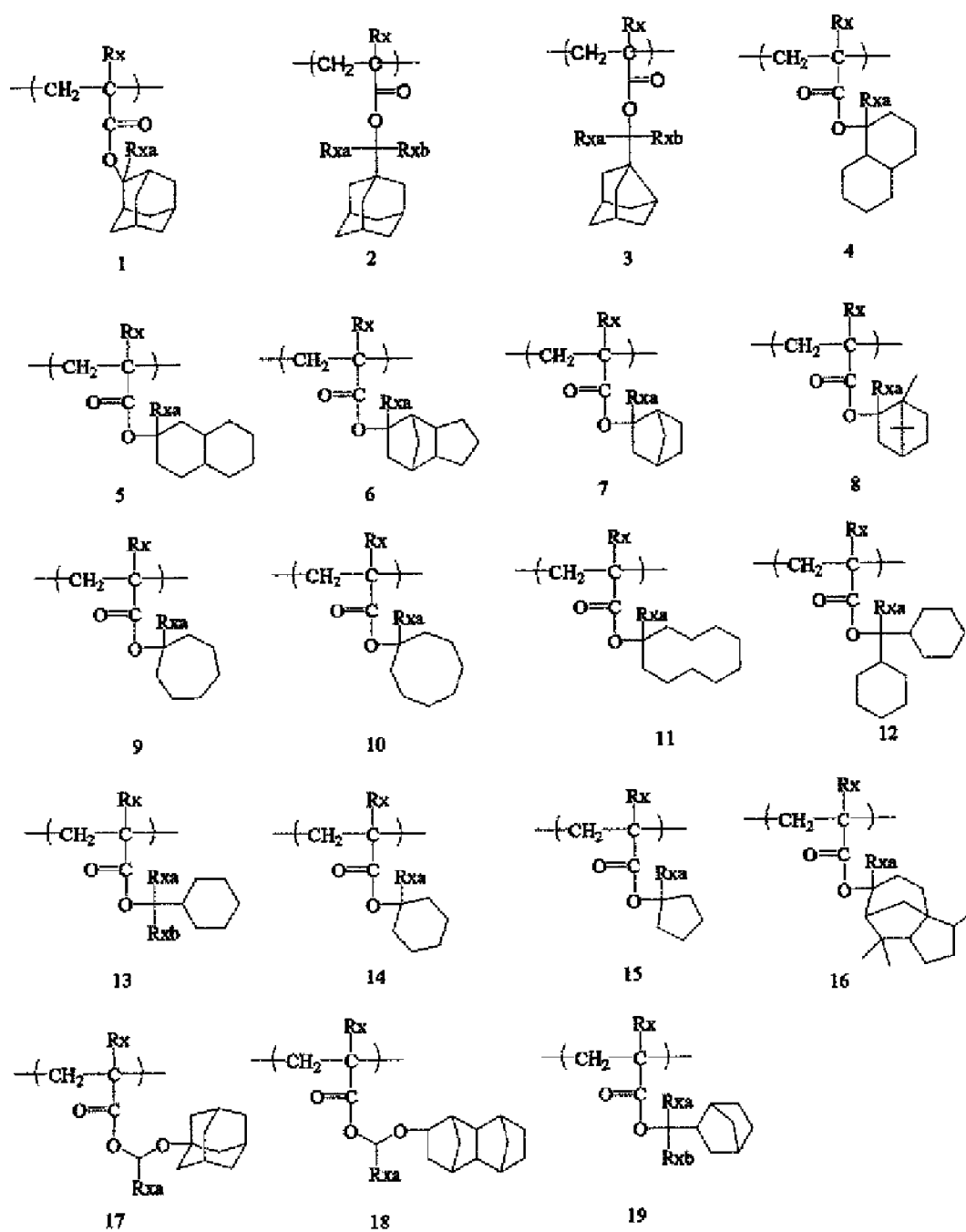
Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

Rp₁は、上記一般式(pI)～(pV)のいずれかの基を表す。

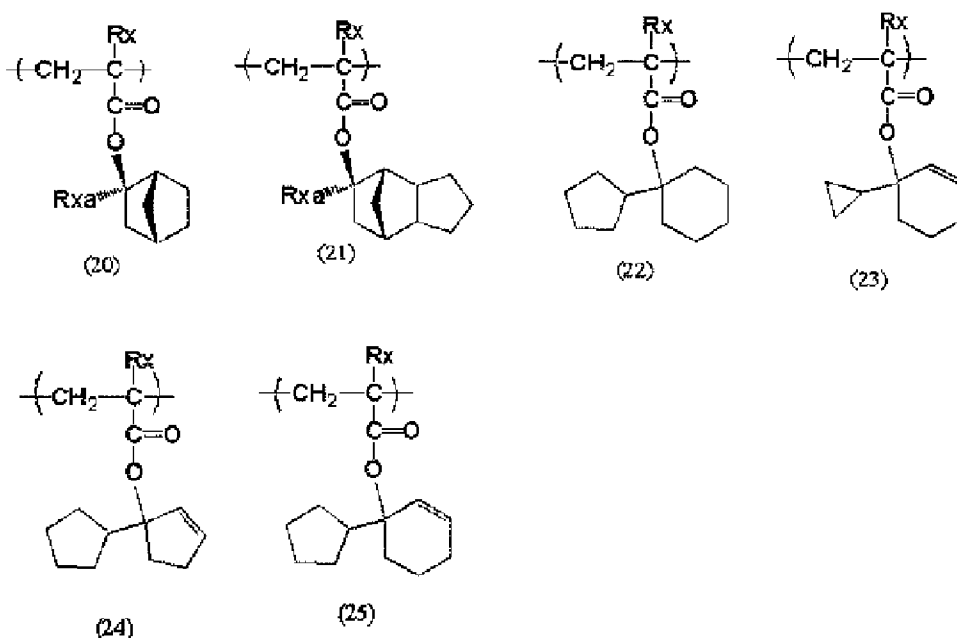
[0052] 一般式(pA)で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位である。

[0053] 以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位的具体例を示す。

[0054] [化14]



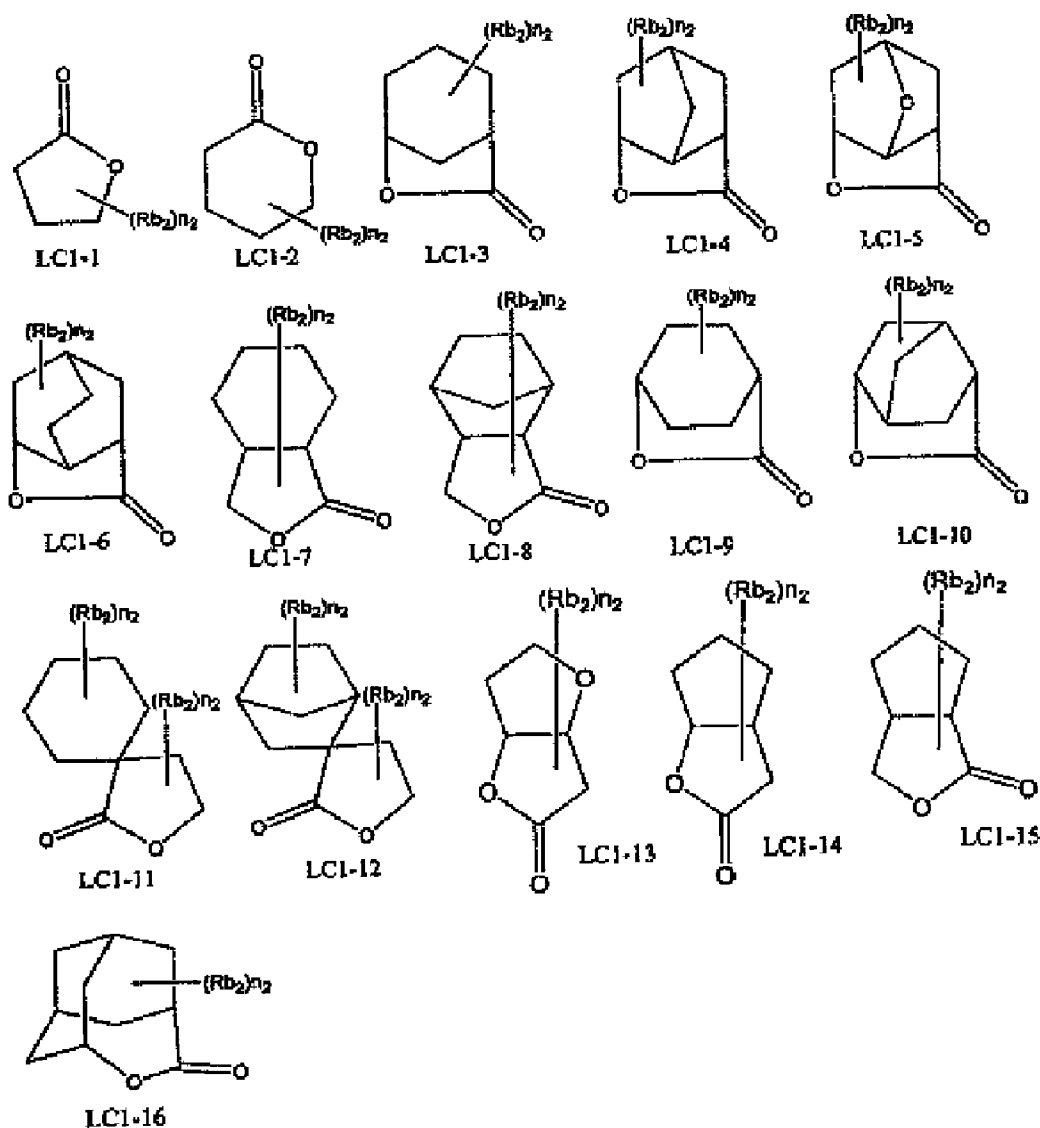
[0055] [化15]



[0056] 上記各構造式に於いて、Rxは、H、CH₃、CF₃又はCH₂OHを表し、Rxa及びRxbは、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

[0057] また、発明の樹脂(A)は、ラクトン基を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を含有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する構成単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

[0058] [化16]

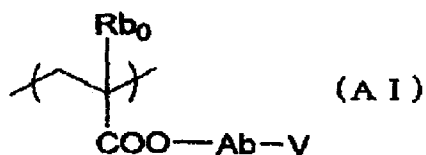


[0059] ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルコシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する(Rb_2)は同一でも異なってもよく、また、複数存在する(Rb_2)同士が結合して環を形成してもよい。

[0060] 一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する構成単位としては、下記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R'_{13} \sim R'_{16}$ のうち少なくとも1つが一般式(LC1-1)～(LC1-16)で表される基を有するもの(例

例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式(LC1-1)～(LC1-16)で表される基を表す)、又は下記一般式(AI)で表される構成単位等を挙げることができる。

[0061] [化17]



[0062] 一般式(AI)中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 Rb_0 は、水素原子及びメチル基が好ましい。

Ab は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、 $-\text{Ab}_1-\text{CO}_2-$ で表される連結基である。 Ab_1 は、直鎖若しくは分岐状アルキレン基又は単環若しくは多環のシクロアルキレン基を表し、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基である。

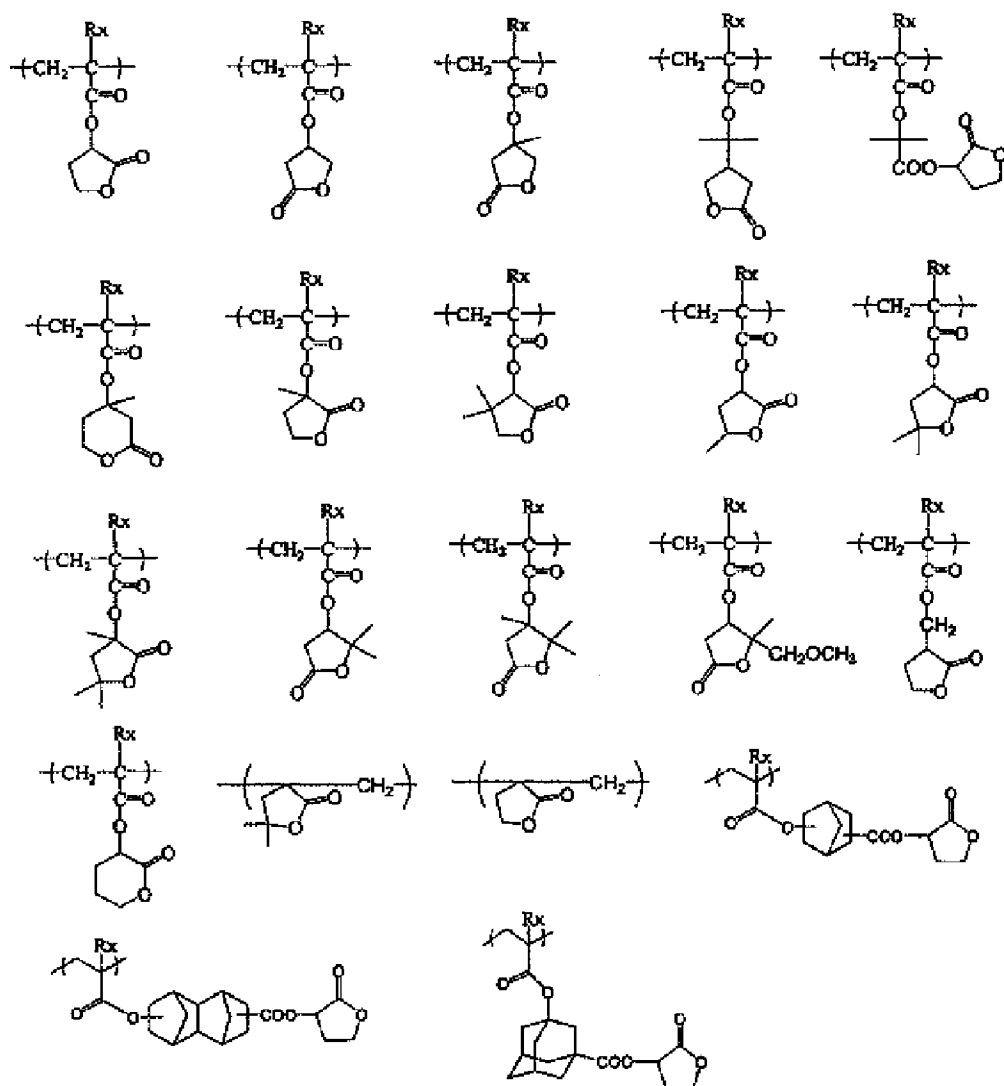
V は、一般式(LC1-1)～(LC1-16)のうちのいずれかで表される構造を有する基を表す。

[0063] ラクトン構造を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(ee)が90以上のものが好ましく、より好ましくは95以上である。

[0064] ラクトン構造を有する基を有する構成単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

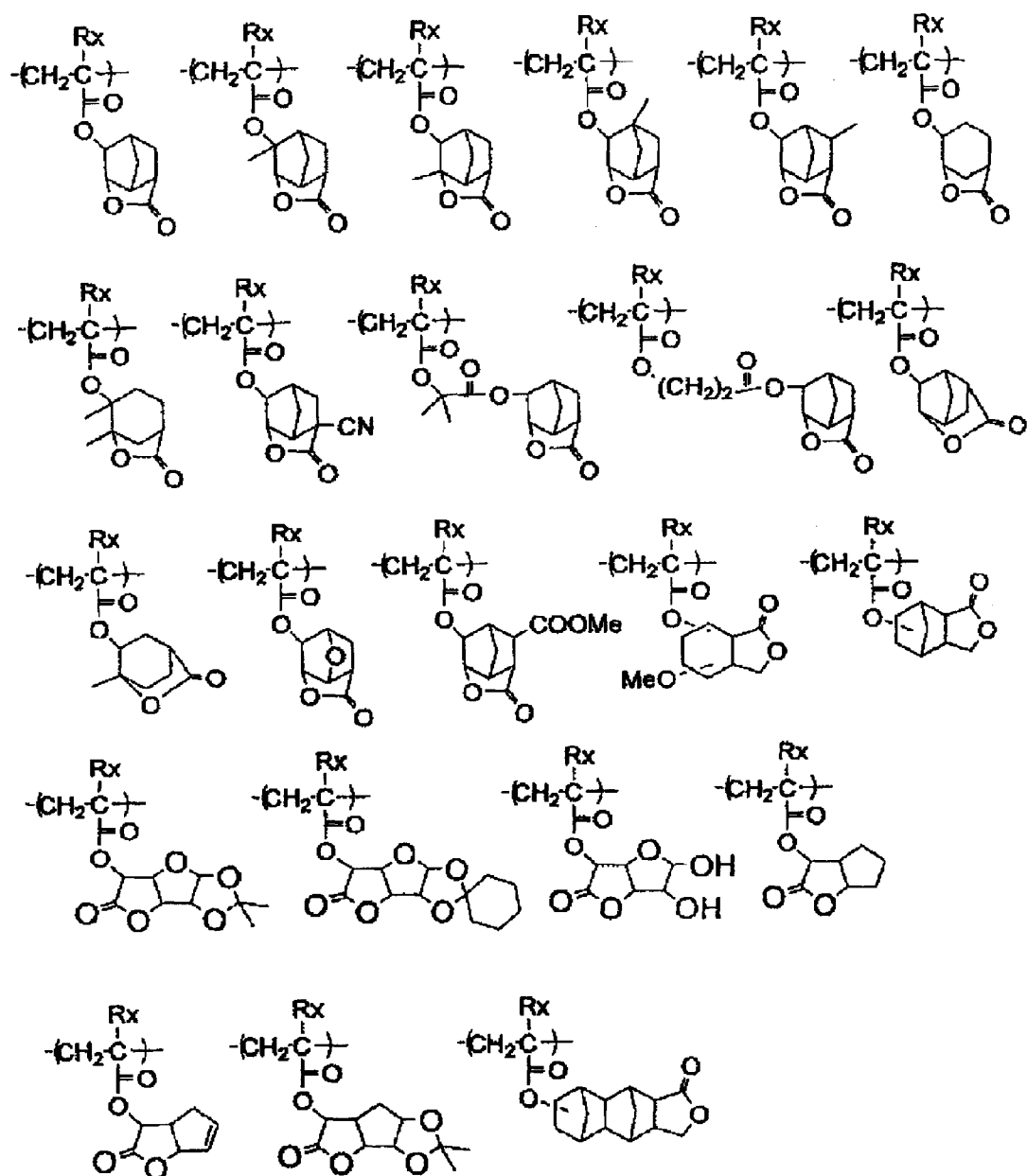
[0065] [化18]

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



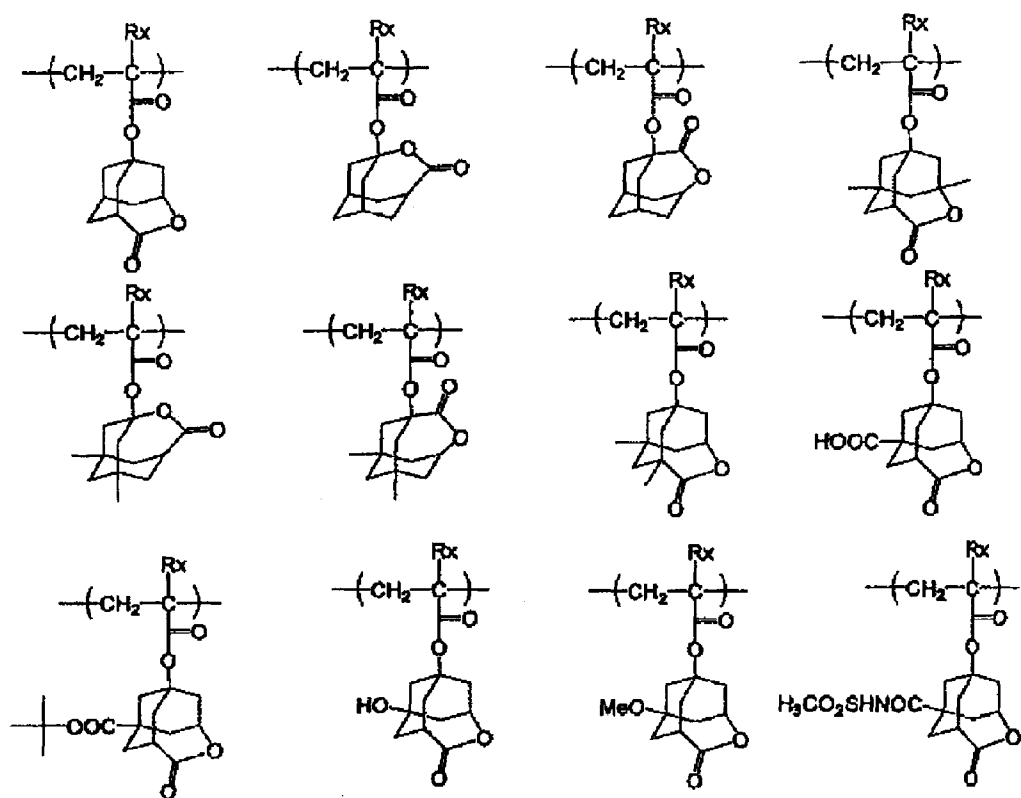
[0066] [化19]

(式中 R_x は H、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3)



[0067] [化20]

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

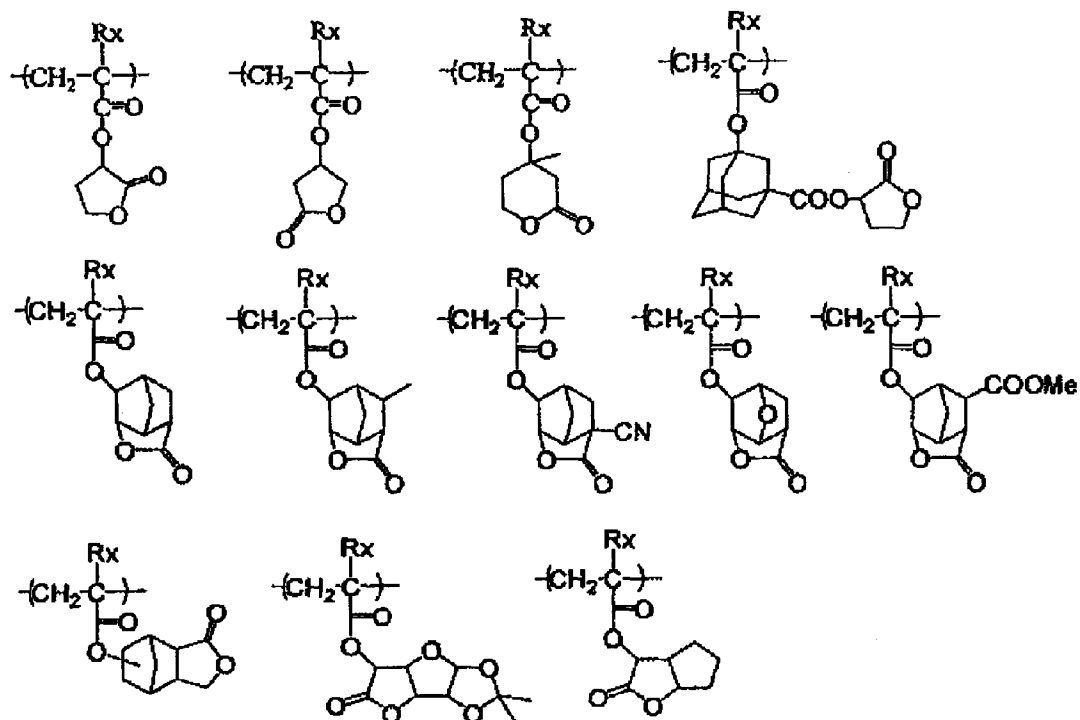


[0068] 特に好ましいラクトン基を有する構成単位としては、下記の構成単位が挙げられる。

最適なラクトン構造を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0069] [化21]

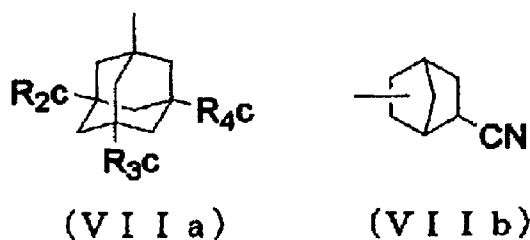
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



[0070] 本発明の樹脂(A)は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、例えば、下記一般式(VIIa)又は(VIIb)で表される構造を挙げることができる。

[0071] [化22]



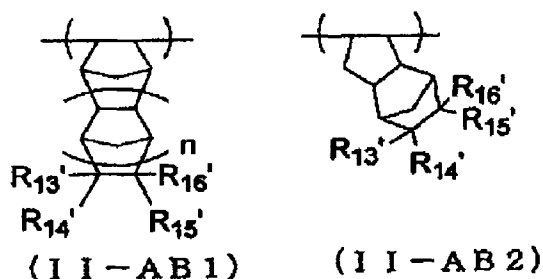
[0072] 一般式(VIIa)中、

$R_2C \sim R_4C$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2C \sim R_4C$ の内少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2C \sim R_4C$ の内1つ又は2つが、水酸基で残りが水素原子であり、更に好ましくは $R_2C \sim R_4C$ の内2つが、水酸基で残りが水素原子である。

[0073] 一般式(VIIa)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

[0074] 一般式(VIIa)又は(VIIb)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R'_{13} \sim R'_{16}$ の内の少なくとも1つが、上記一般式(VIIa)又は(VIIb)で表される基を有するもの(例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が、一般式(VIIa)又は(VIIb)で表される基を表す)、並びに下記一般式(AIIa)又は(AIIb)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0075] [化23]



[0076] 一般式(II-AB1)及び(II-AB2)中、

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

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

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

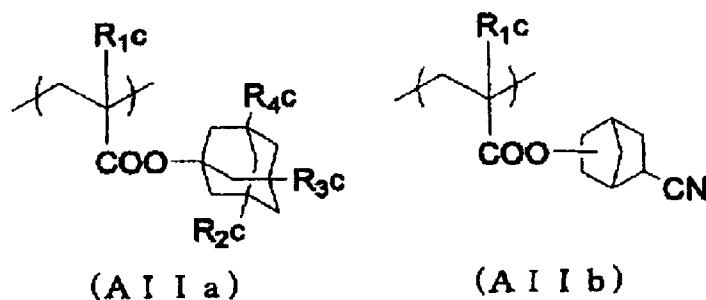
A'は、単結合又は2価の連結基を表す。

R'_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

nは、0又は1を表す。

[0077] [化24]



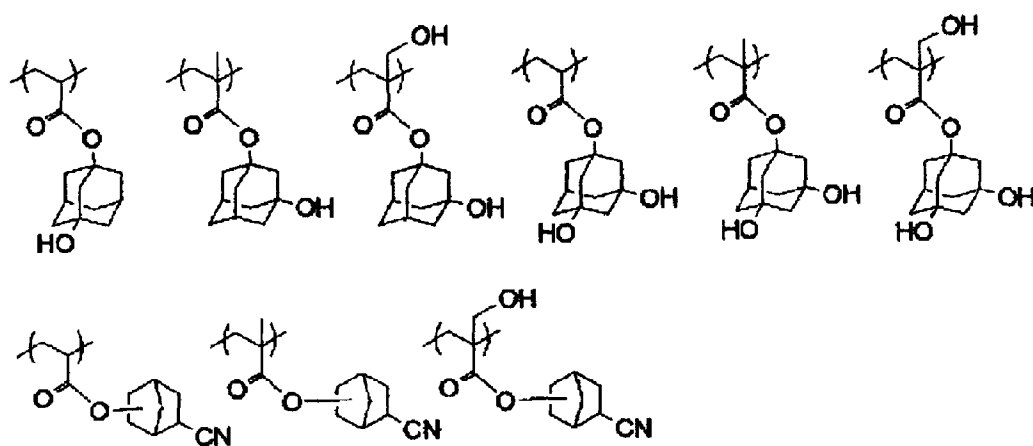
[0078] 一般式(AIIa)、(AIIb)中、

R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式(VIIa)に於ける $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

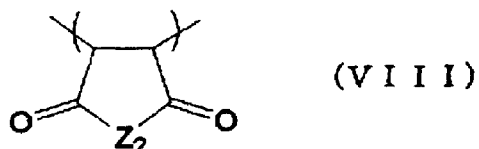
[0079] 一般式(AIIa)又は(AIIb)で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0080] [化25]



[0081] 樹脂(A)は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0082] [化26]



[0083] 一般式(VIII)に於いて、

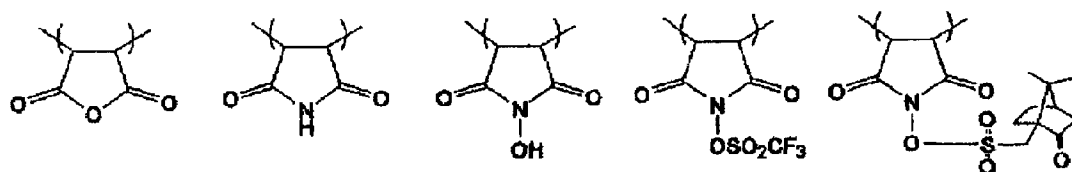
Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されてい

でもよい。

[0084] 一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明は、これらに限定されない。

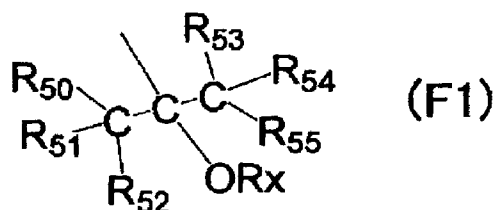
[0085] [化27]



[0086] 樹脂(A)は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、並びに連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位のいずれも好ましく、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。最も好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

[0087] 樹脂(A)は、下記一般式(F1)で表される基を1～3個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

[0088] [化28]



[0089] 一般式(F1)中、

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

R_x は、水素原子または有機基(好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロア

ルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基)を表す。

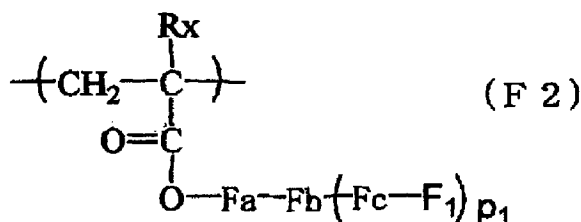
[0090] $R_{50} \sim R_{55}$ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

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

[0091] R_x が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。

[0092] 一般式(F1)で表される基を有する繰り返し単位として、好ましくは、下記一般式(F2)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0093] [化29]



[0094] 一般式(F2)中、

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

Faは、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合である。

Fbは、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

Fcは、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合又はメチレン基である。

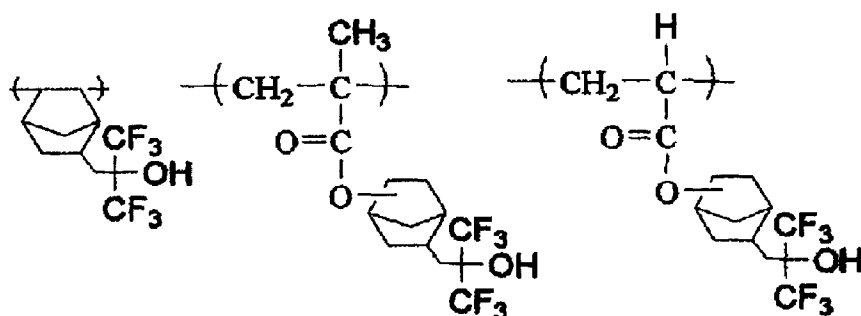
F1は、一般式(F1)で表される基を表す。

p_1 は、1～3を表す。

[0095] Fbに於ける環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

[0096] 以下、一般式(F1)の構造を有する繰り返し単位の具体例を示す。

[0097] [化30]



[0098] 樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

[0099] このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0100] これにより、樹脂(A)に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0101] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

[0102] その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0103] 樹脂(A)において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング

耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

- [0104] 樹脂(A)を構成する全構成単位の数に対して、一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位(A1)及び(A2)の総量は、25～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。

第1の基を有する繰り返し単位(A1)と、第2の基を有する繰り返し単位(A2)との比率(モル比)は、10:90～90:10とすることが好ましく、15:85～85:15とすることがより好ましく、20:80～80:20とすることが更に好ましい。

- [0105] 樹脂(A)中に含まれる構成単位の総モル数に対し、前記一般式(1)で表される構造の含有量は、2.5～10モル%が好ましく、より好ましくは3～9モル%、更に好ましくは3.5～8.5モル%、特に好ましくは4～8モル%である。

ここで、樹脂を構成する構成単位とは、一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基を有するモノマーなどモノマー由来の繰り返し単位、または、一般式(2)で表される化合物など重合原料である化合物1つに対応する樹脂中の単位である。

一般式(1)で表される構造の含有量により樹脂(A)の分子量を好ましい範囲に制御することができる。

樹脂(A)中に一般式(1)で表される構造の含有量が多いと、得られる樹脂(A)の分子量が小さくなり、一般式(1)で表される構造の含有量が少ないと、得られる樹脂(A)の分子量が大きくなる。

- [0106] また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基を有する繰り返し構造単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

- [0107] ラクトン構造を含む繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)を構成する全構成単位の数に対して、15～60モル%が好ましく、より好ましくは20～50モル%、更に好ましくは30～50モル%である。

- [0108] 極性基で置換された脂環炭化水素構造を含む繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)

を構成する全構成単位の数に対し、1～40モル％が好ましく、より好ましくは5～30モル％、更に好ましくは10～20モル％である。

[0109] アルカリ可溶性基を含む繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)を構成する全構成単位の数に対し、1～20モル％が好ましく、より好ましくは5～15モル％、更に好ましくは7～10モル％である。

[0110] 本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂(A)は芳香族基を有さないことが好ましい。

本発明に用いる樹脂(A)として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート、繰り返し単位のすべてがアクリレート、メタクリレート／アクリレート混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol％以下であることが好ましい。

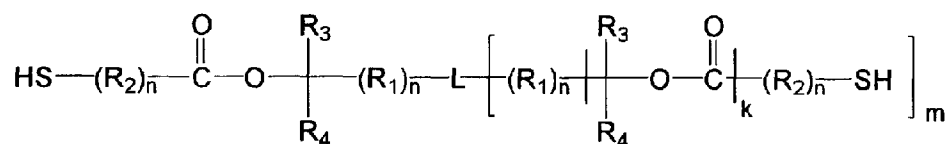
[0111] 本発明で用いられる樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

具体的には、上記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有するモノマー、上記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有するモノマー、および、一般式(2)で表される化合物と重合開始剤を用いて、モノマーを重合し、樹脂(A)を得ることができる。

一般的合成方法としては、例えば、モノマー種、一般式(2)で表される化合物及び重合開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種、一般式(2)で表される化合物及び重合開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0112] 本発明の特徴である樹脂(A)の合成に用いられる、一般式(2)で表される化合物に関して詳しく説明する。

[0113] [化31]



[0114] 一般式(2)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

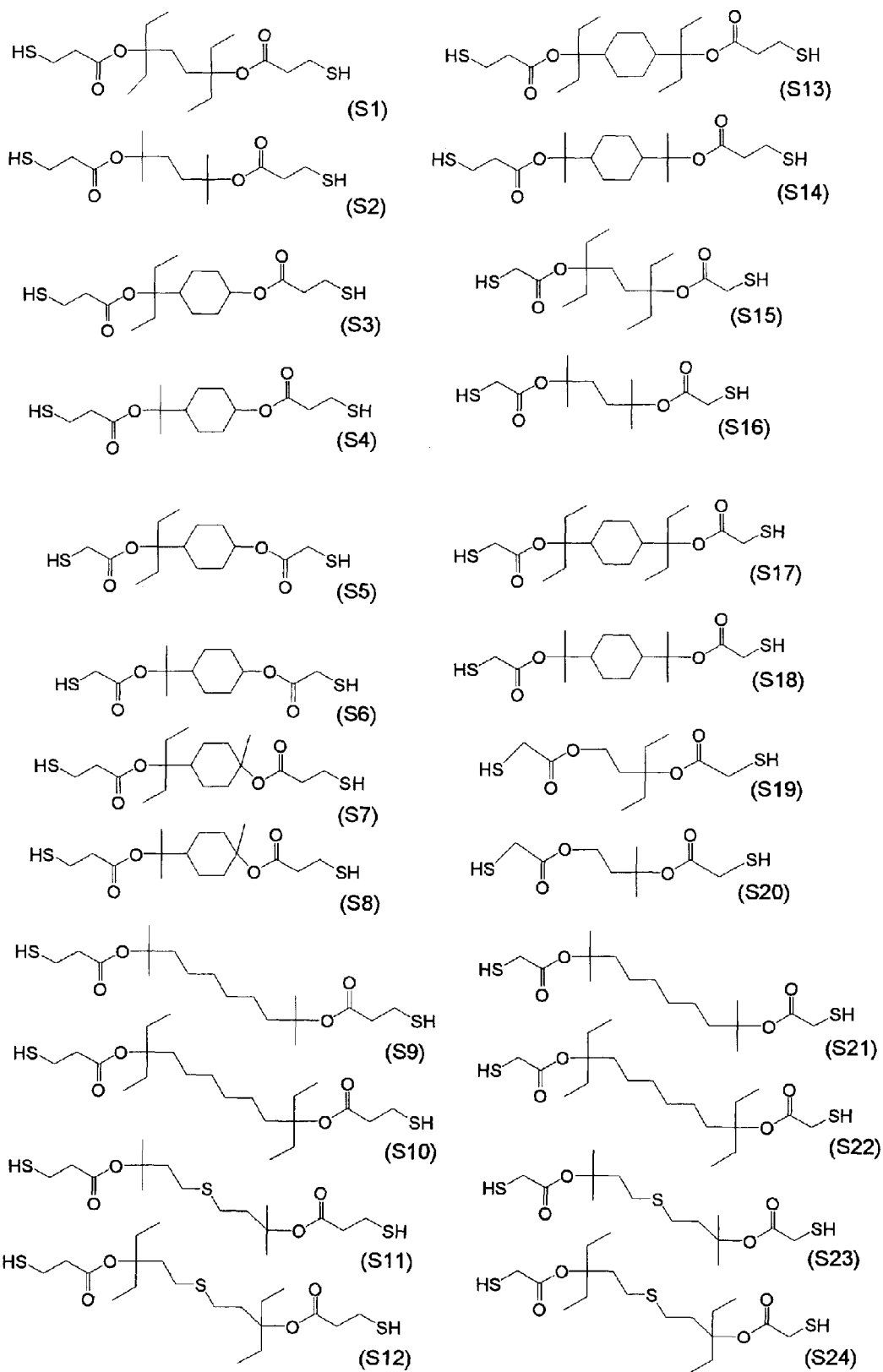
R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

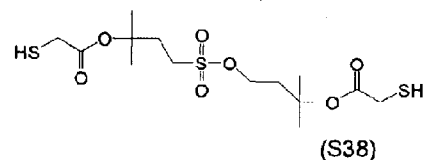
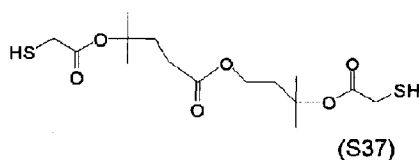
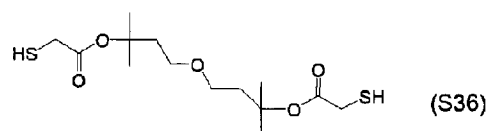
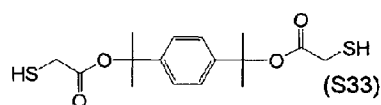
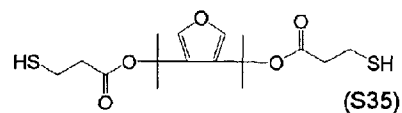
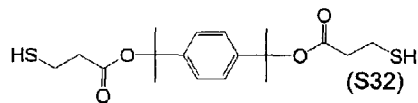
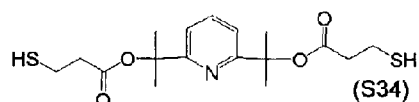
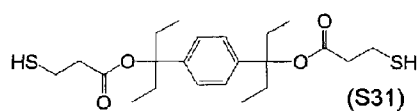
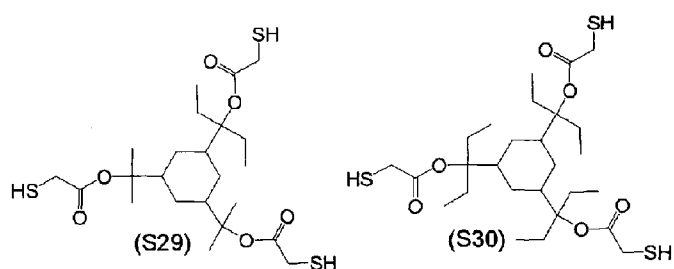
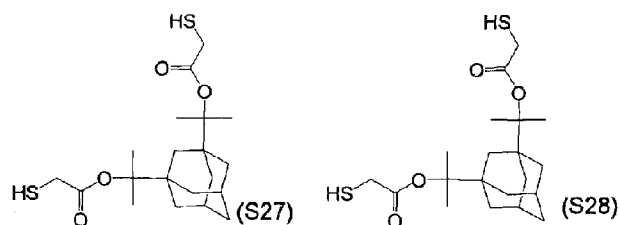
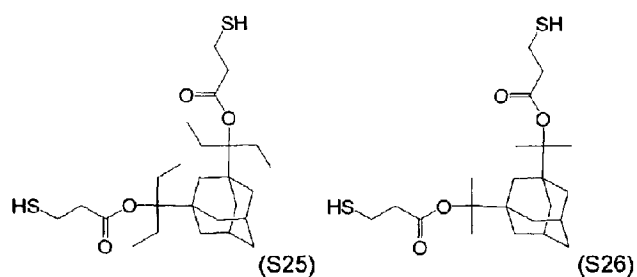
n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

[0115] 一般式(2)におけるL、 m 、 $R_1 \sim R_4$ 、 n 及び k は一般式(1)で述べたものと同義である。本発明の樹脂(A)の合成に好適に用いられる一般式(2)で表される化合物は、特開2006-91762号公報又は国際公報第2005/085301号パンフレット記載の方法にて合成することができる。以下に具体的な化合物例(S1)～(S38)を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0116] [化32]





[0118] 反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドな

どのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明のレジスト組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0119] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望の高分子化合物を回収する。反応の溶質の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000、最も好ましくは5,000～15,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化防止、現像性の劣化防止、粘度が高くなることによる製膜性の劣化防止の点で好ましい。

[0120] 樹脂(A)の分散度(分子量分布)は、通常1～5であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0121] 本発明で用いられる重合開始剤は、一般にラジカル発生剤として用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物;デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、コハク酸パーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物を単独若しくは混合して用いることができる。

[0122] また、一般式(2)で表される化合物を連鎖移動剤として用いる際の使用量は、原料

モノマーの全モル数に対し、0.1～50モル%、好ましくは1～30モル%、特に好ましくは2.5～10モル%の範囲で好適に使用される。一般式(2)で表される化合物の添加量が多いほど樹脂中に一般式(1)で表される構造の含有量が多くなるが、得られる樹脂(A)の分子量が小さくなるので、レジスト組成物として本発明の高分子化合物を使用する際には、上記範囲の添加量が好ましい。

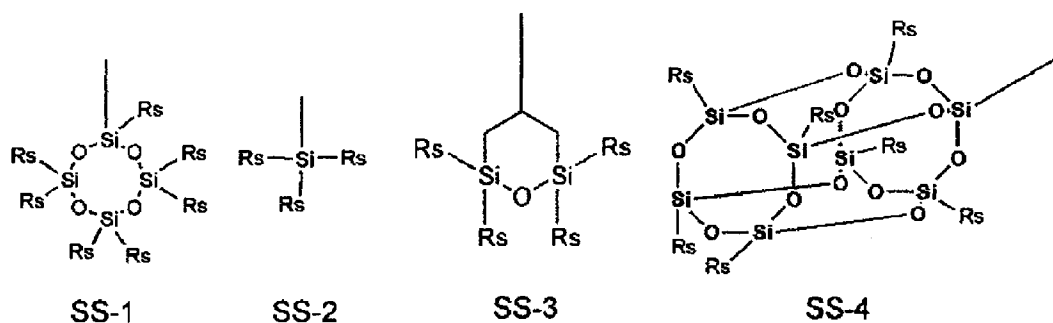
[0123] 本発明の樹脂(A)の合成方法においては、前記一般式(2)で表される化合物(S)と重合開始剤(I)の使用量は、添加モル比(I/S)が1.0以下であることが好ましい。添加モル比(I/S)が1.0より小さいことにより、樹脂(A)の主鎖末端に重合開始剤由来の残基が導入された分子の割合を抑え、主鎖切断による分子量低下効果を十分引き出すことができる。

[0124] 本発明の組成物を多層レジストの上層レジストに使用する場合に、樹脂(A)は、シリコン原子を有することが好ましい。

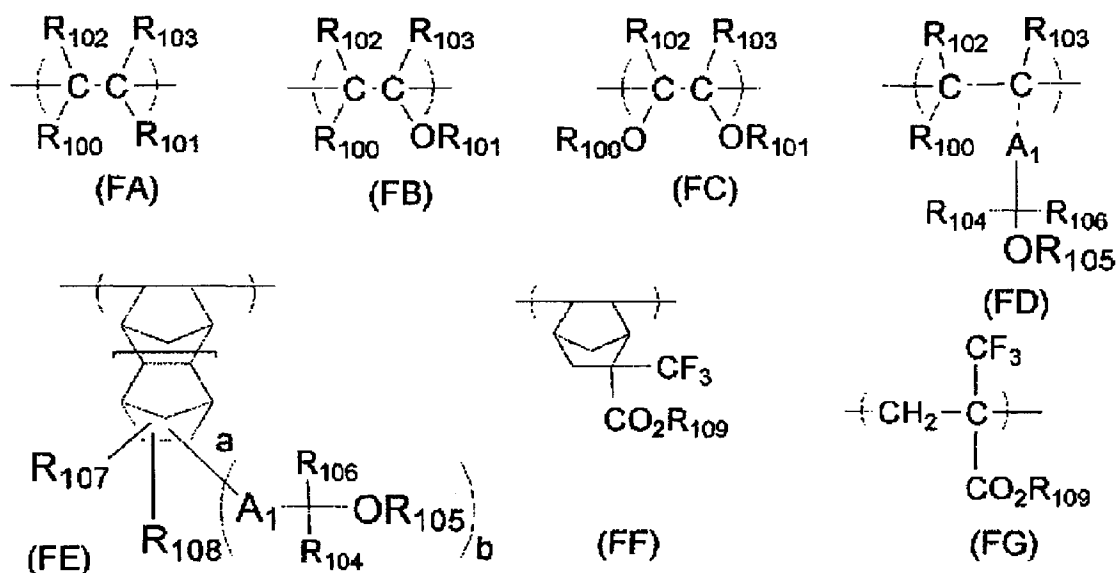
[0125] シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂を用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

シリコン原子を有する樹脂としてはトリアルキルシリル構造、単環または多環の環状シロキサン構造を有する樹脂が好ましく、下記一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する繰り返しを有する樹脂がより好ましく、一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系繰り返し単位、ビニル系繰り返し単位またはアリル系繰り返し単位を有する樹脂がより好ましい。

[0126] [化34]



- [0127] 一般式(SS-1)～(SS-4)中、Rsは各々独立に炭素数1～5のアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基である。
- [0128] シリコン原子を有する樹脂は、異なる2種類以上のシリコン原子を有する繰り返し単位を有することが好ましく、より好ましくは(Sa)シリコン原子を1～4個有する繰り返し単位と(Sb)シリコン原子を5～10個有する繰り返し単位の両方を有する樹脂であり、更により好ましくは一般式(SS-1)～(SS-3)で表される構造を有する少なくとも1種類の繰り返し単位と一般式(SS-4)で表される構造を有する繰り返し単位を有する樹脂である。
- [0129] 本発明のポジ型レジスト組成物にF₂エキシマレーザー光を照射する場合に、樹脂(A)は、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、特に好ましくはヘキサフロロ-2-プロパノール構造またはヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特にF₂(157nm)光に対する透明性を向上させることができる。
- [0130] フッ素原子を有する樹脂(A)として、例えば、下記一般式(FA)～(FG)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。
- [0131] [化35]



[0132] 一般式(FA)～(FG)中、

$R_{100} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

R_{104} および R_{106} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはアルキル基を表し、 R_{104} および R_{106} の少なくとも1方がフッ素原子またはフルオロアルキル基を表す。 R_{104} および R_{106} は、好ましくは、両方トリフルオロメチル基である。

R_{105} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基を表す。

A_1 は、単結合、2価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CON}(R_{24})-$ 、およびこれらのうちの複数が結合した連結基を表す。 R_{24} は、水素原子またはアルキル基を表す。

R_{107} 、 R_{108} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基を表す。

R_{109} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基または酸の作用により分解する基を表す。

a は、0又は1である。

b は、0、1又は2である。

また、一般式(FA)及び(FC)における R_{100} と R_{101} は、フッ素で置換されていてよいア

ルキレン基(炭素数1～5)を介して環を形成していてもよい。

[0133] 一般式(FA)～(FG)で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも1つ、好ましくは3つ以上のフッ素原子を含む。

[0134] 本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる樹脂(A)の配合量は、組成物の全固形分中40～99.9質量%が好ましく、より好ましくは50～99質量%、更により好ましくは80～96質量%である。

[0135] [2](B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。)について以下に説明する。

本発明において使用される酸発生剤としては、一般に酸発生剤として使用される化合物の中から選択することができる。

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

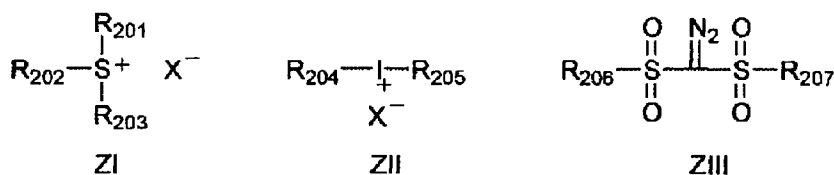
[0136] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0137] また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

[0138] さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

[0139] 酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

[0140] [化36]



[0141] 上記一般式(ZI)において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

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

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。

[0142] $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

[0143] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)における対応する基を挙げることができる。

[0144] 尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0145] 更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、及び(ZI-3)を挙げることができる。

[0146] 化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0147] アリールスルホニウム化合物は、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

[0148] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム

化合物等を挙げることができる。

[0149] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていることもよい。

[0150] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

[0151] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0152] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば、炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～14)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を置換基として有してもよい。好ましい置換基は、炭素数1～12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

- [0153] X^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。
- [0154] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。
- [0155] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。
- [0156] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。
- [0157] 脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基としては、例えば、炭素数1～30のアルキル基、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、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。
- [0158] 芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。
- [0159] 上記脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。
- [0160] このような置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子)、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～15)、アリール基(好ましくは炭素数6～14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～7)、アシル基(好ましくは炭素数2～12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2～7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～15)、等を挙げることができる。各基が

有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数1～15)を挙げることができる。

[0161] 脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族基としては、脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基と同様のものを挙げることができる。

[0162] 芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基と同様のものを挙げることができる。

[0163] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

[0164] 上記脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおける脂肪族基、芳香族基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0165] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0166] ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

[0167] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

[0168] X^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニ

ル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数4~8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有する芳香族スルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0169] 次に、化合物(ZI-2)について説明する。

化合物(ZI-2)は、一般式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

[0170] $R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。

[0171] $R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

[0172] $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-直鎖又は分岐状オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。

[0173] $R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0174] 2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

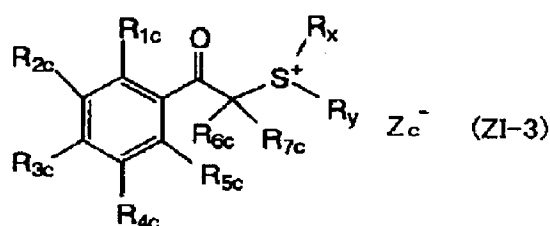
[0175] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1

～5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

[0176] $R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0177] 化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0178] [化37]



[0179] 一般式(ZI-3)に於いて、

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

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

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

[0180] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y がそれぞれ結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

[0181] Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0182] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、炭素数1～20個の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基等を挙げることができる。

[0183] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

- [0184] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。
- [0185] 好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。
- [0186] R_x 及び R_y としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができ、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。
- [0187] 2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。
- [0188] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。
- [0189] R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。
- [0190] 一般式(ZII)、(ZIII)中、
 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。
- [0191] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって

形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。

[0192] $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。

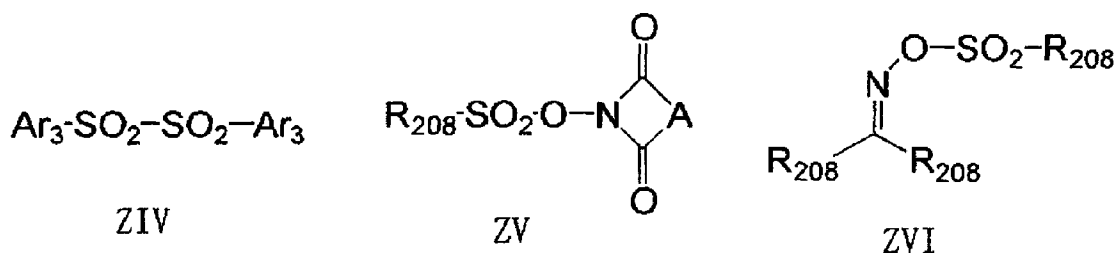
[0193] $R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。

[0194] $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0195] X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0196] 酸発生剤の内では好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

[0197] [化38]



[0198] 一般式(ZIV)において、二つの Ar_3 は、各々独立に、アリール基を表す。

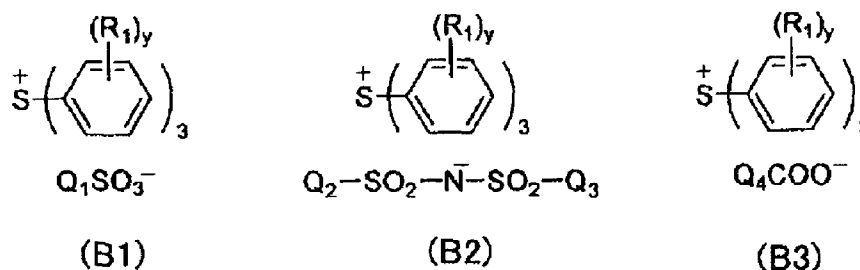
一般式(ZV)及び(ZVI)における R_{208} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、前記一般式(ZI)～(ZIII)における $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基と同様である。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[0199] 酸発生剤の内ではより好ましくは、一般式(ZI)～(ZIII)で表される化合物である。

[0200] 本発明における酸発生剤として、特に好ましくは、フッ素原子が置換した炭素数4以下のアルキル基、フッ素原子が置換したシクロアルキル基、または、フッ素原子が置換した芳香属基を含むアニオン構造と、トリアリールスルホニウムカチオン構造とを有する酸発生剤である。このような酸発生剤として好ましくは、下記一般式(B1)～(B3)で表されるものである。

[0201] [化39]



[0202] 一般式(B1)～(B3)中、

R_1 は、アルキル基、脂環炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

y は、互いに独立に、0又は1～5の整数を表す。 y が2以上の整数の場合に、2個以上ある R_1 は、同じでも異なってもよい。

$Q_1 \sim Q_4$ は、各々独立に、フッ素原子で置換された炭素数1～8のアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

特に、一般式(B2)において、 Q_2 と Q_3 が結合して環構造を形成したものが露光ラチチュード改良の観点で好ましい。

[0203] R_1 のアルキル基としては、炭素数1～15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

R_1 の脂環炭化水素基としては、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等があげられる。

$Q_1 \sim Q_4$ のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、例えば、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、

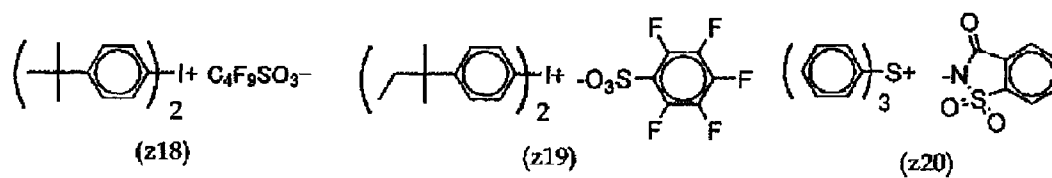
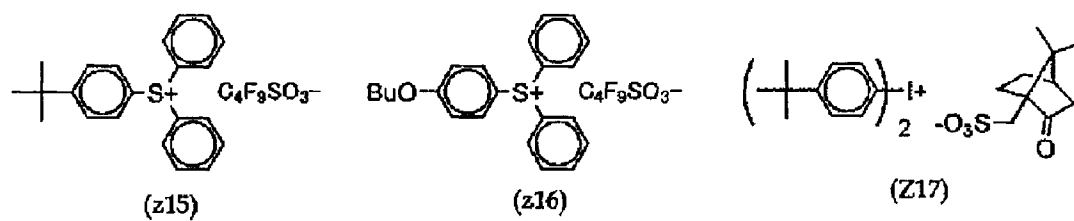
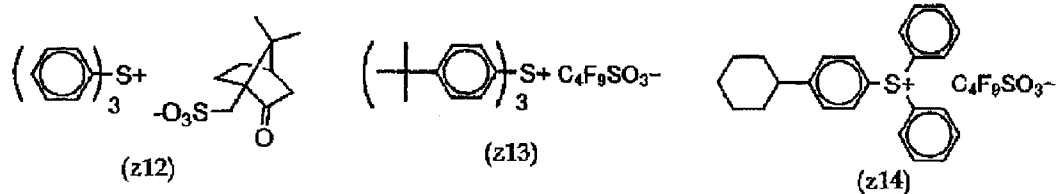
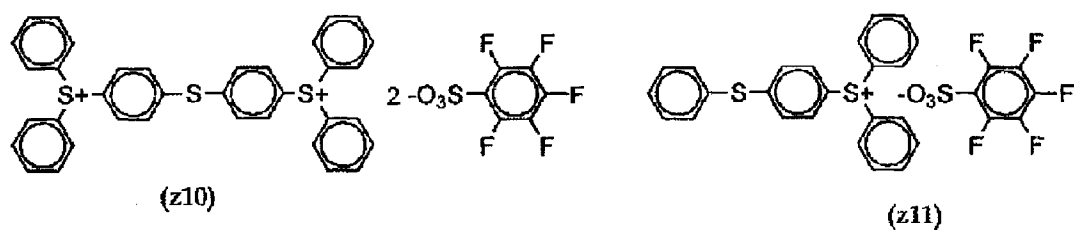
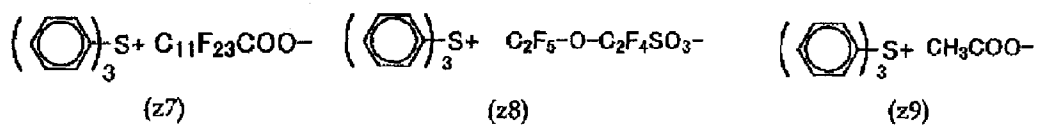
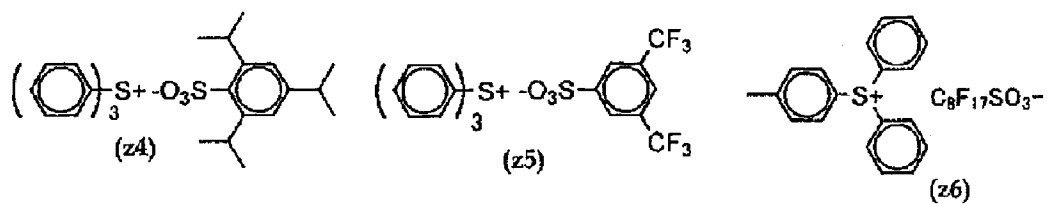
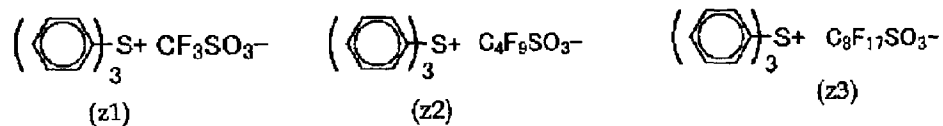
$-\text{n-C}_{37}\text{F}_9$ 、 $-\text{n-C}_{49}\text{F}_{17}$ 、 $-\text{n-C}_{817}\text{F}_{17}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 等が挙げられる。 $\text{Q}_1 \sim \text{Q}_4$ のフッ素原子で置換された炭素数4以下のアルキル基は、更に、アルコキシ基、フルオロアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

$\text{Q}_1 \sim \text{Q}_4$ のフッ素原子で置換されたアリール基としては、例えば、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-ウンデカニルオキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基などがあげられる。

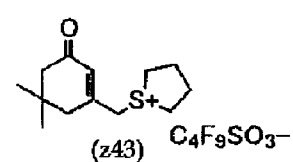
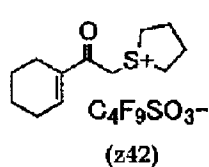
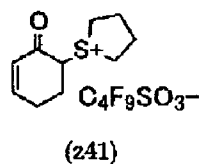
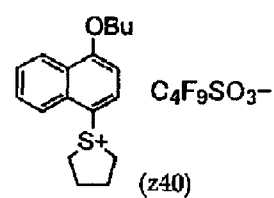
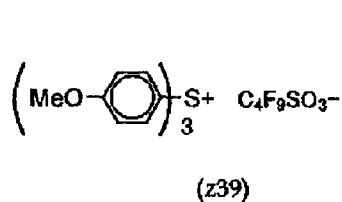
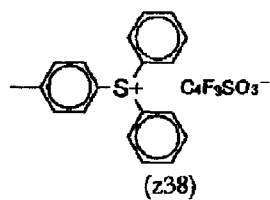
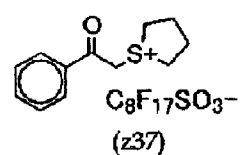
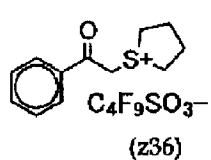
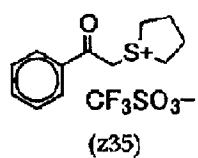
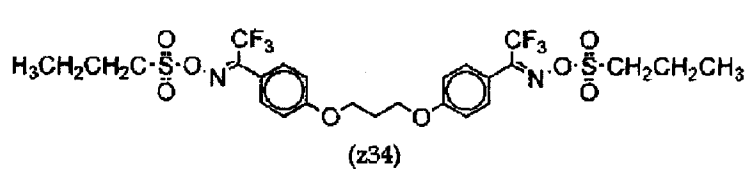
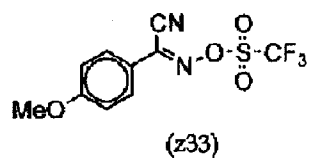
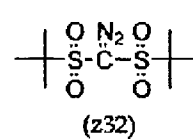
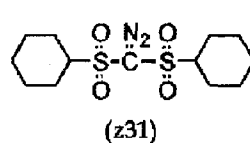
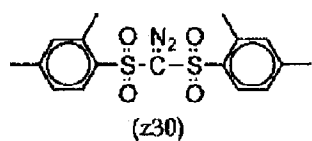
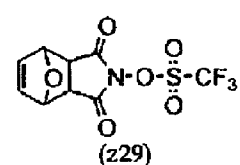
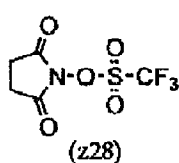
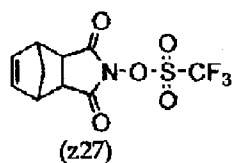
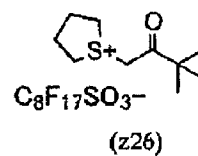
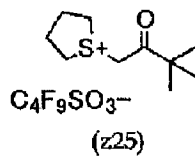
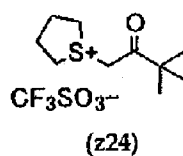
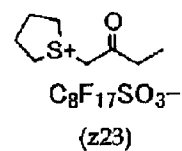
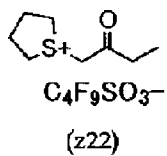
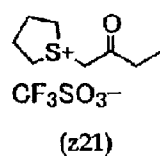
$\text{Q}_1 \sim \text{Q}_4$ のフッ素化アルキル基で置換されたアリール基としては、例えば、3-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-n-ノナフルオロブチルフェニル基などがあげられる。

[0204] 酸発生剤の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

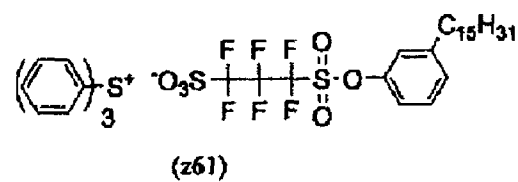
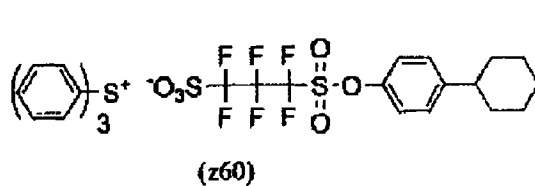
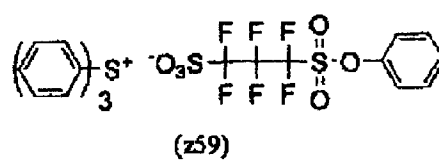
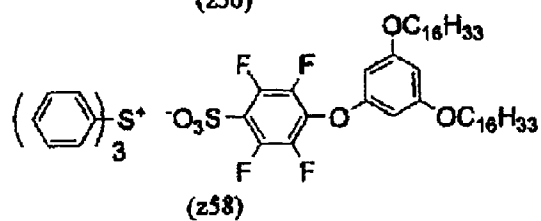
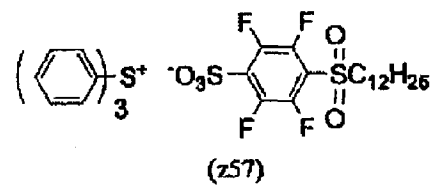
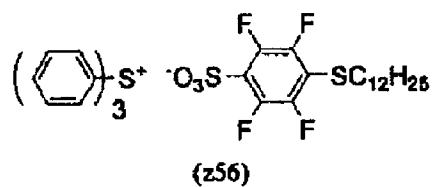
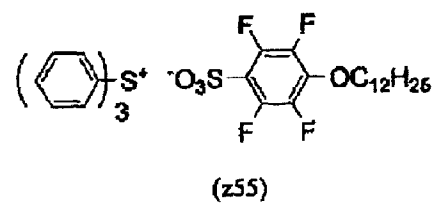
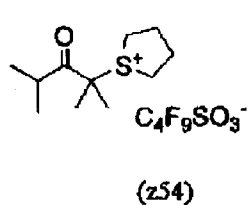
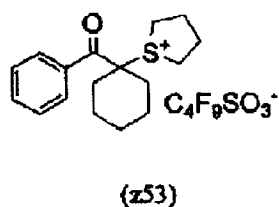
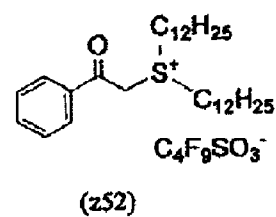
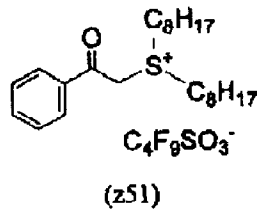
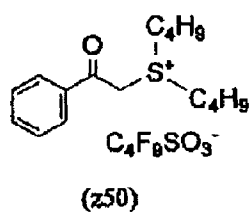
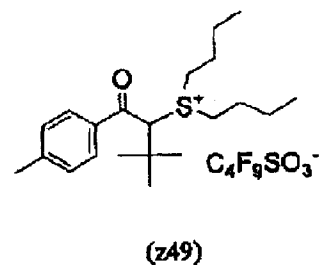
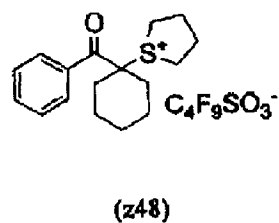
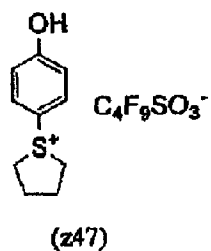
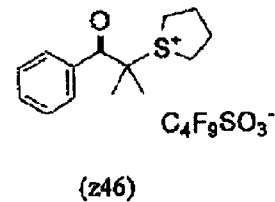
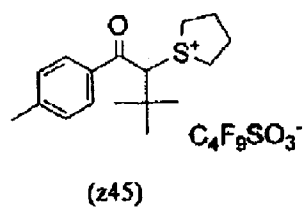
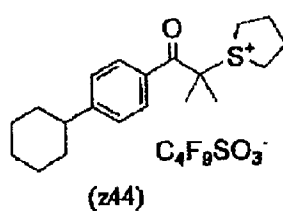
[0205] [化40]

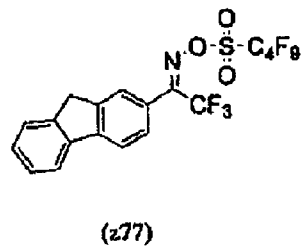
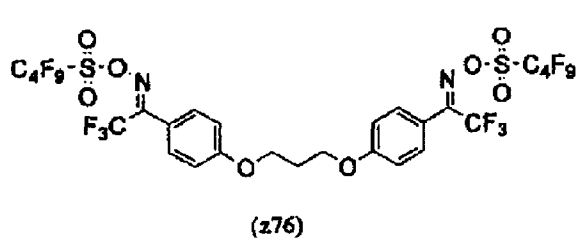
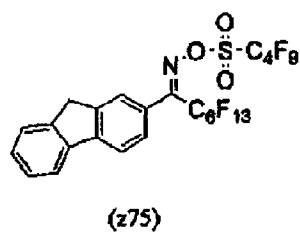
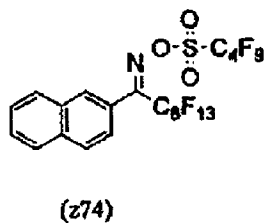
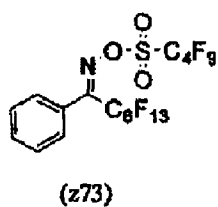
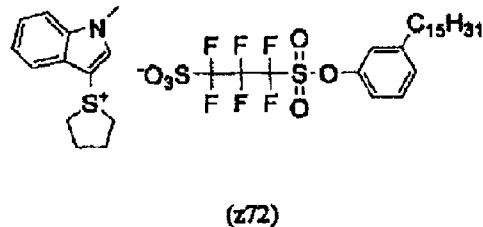
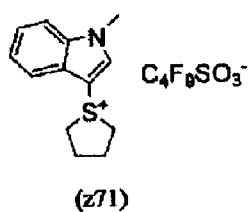
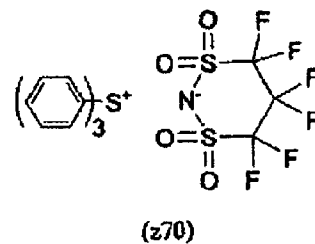
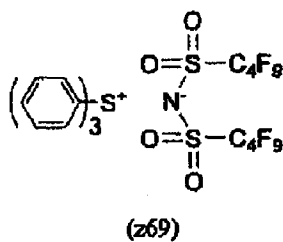
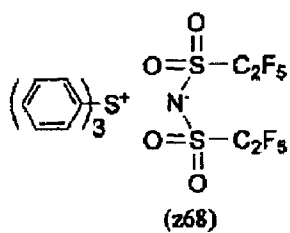
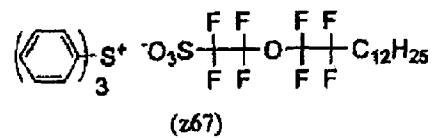
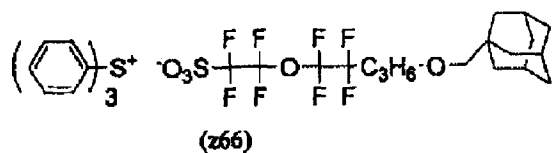
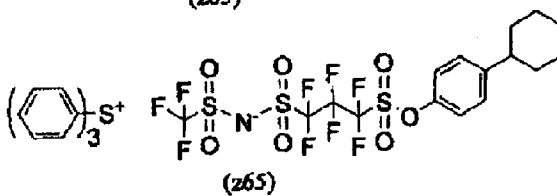
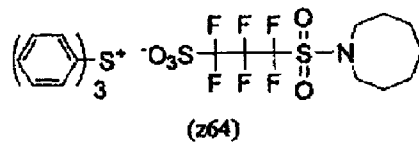
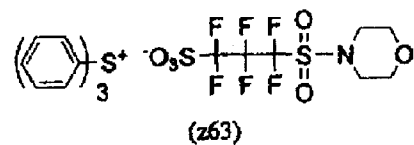
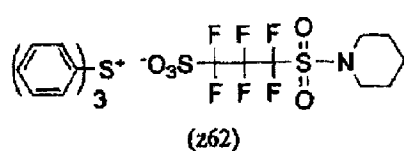


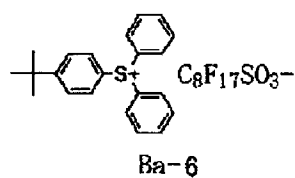
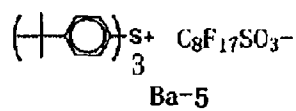
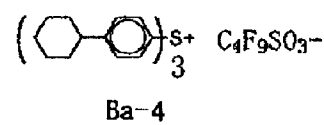
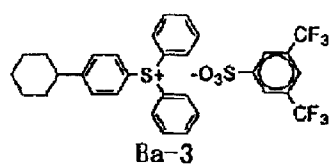
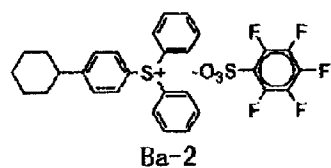
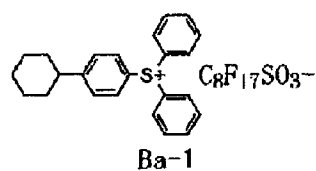
[0206] [化41]



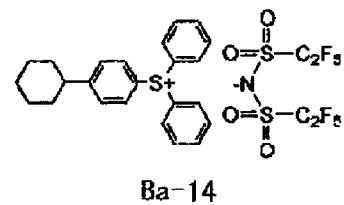
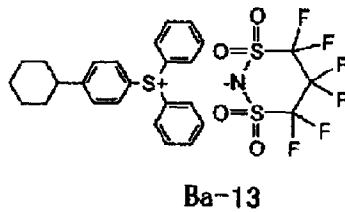
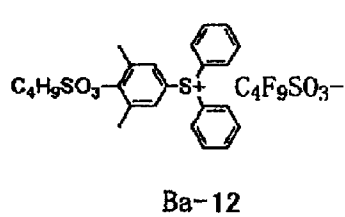
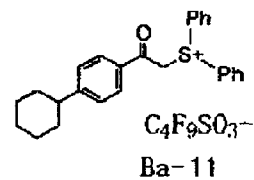
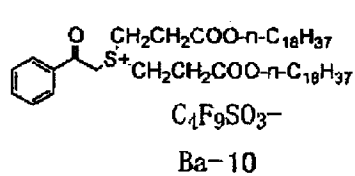
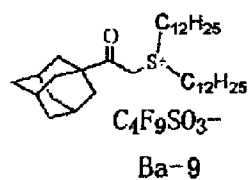
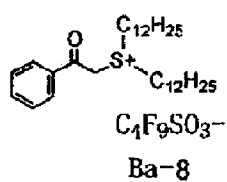
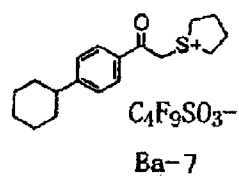
[0207] [化42]



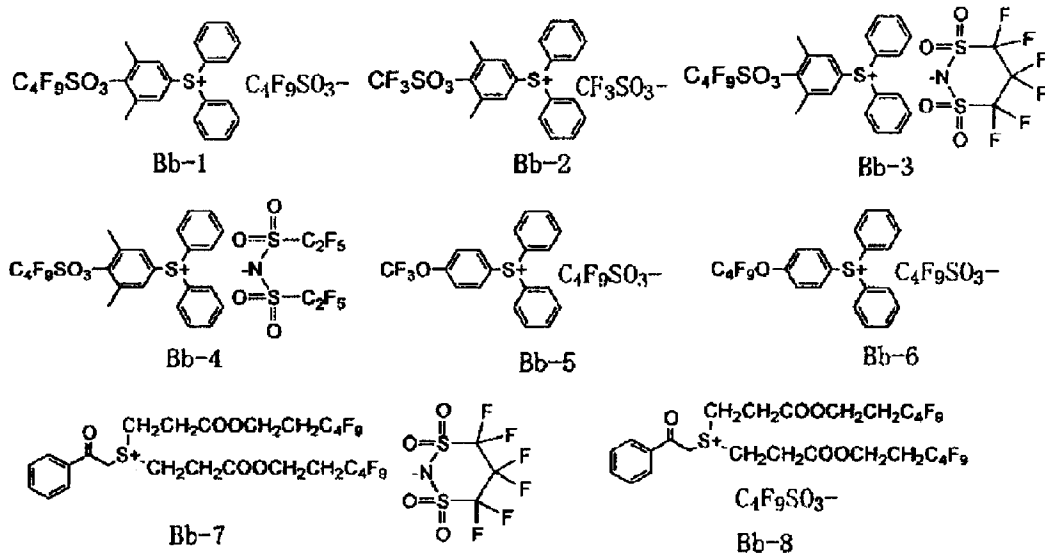




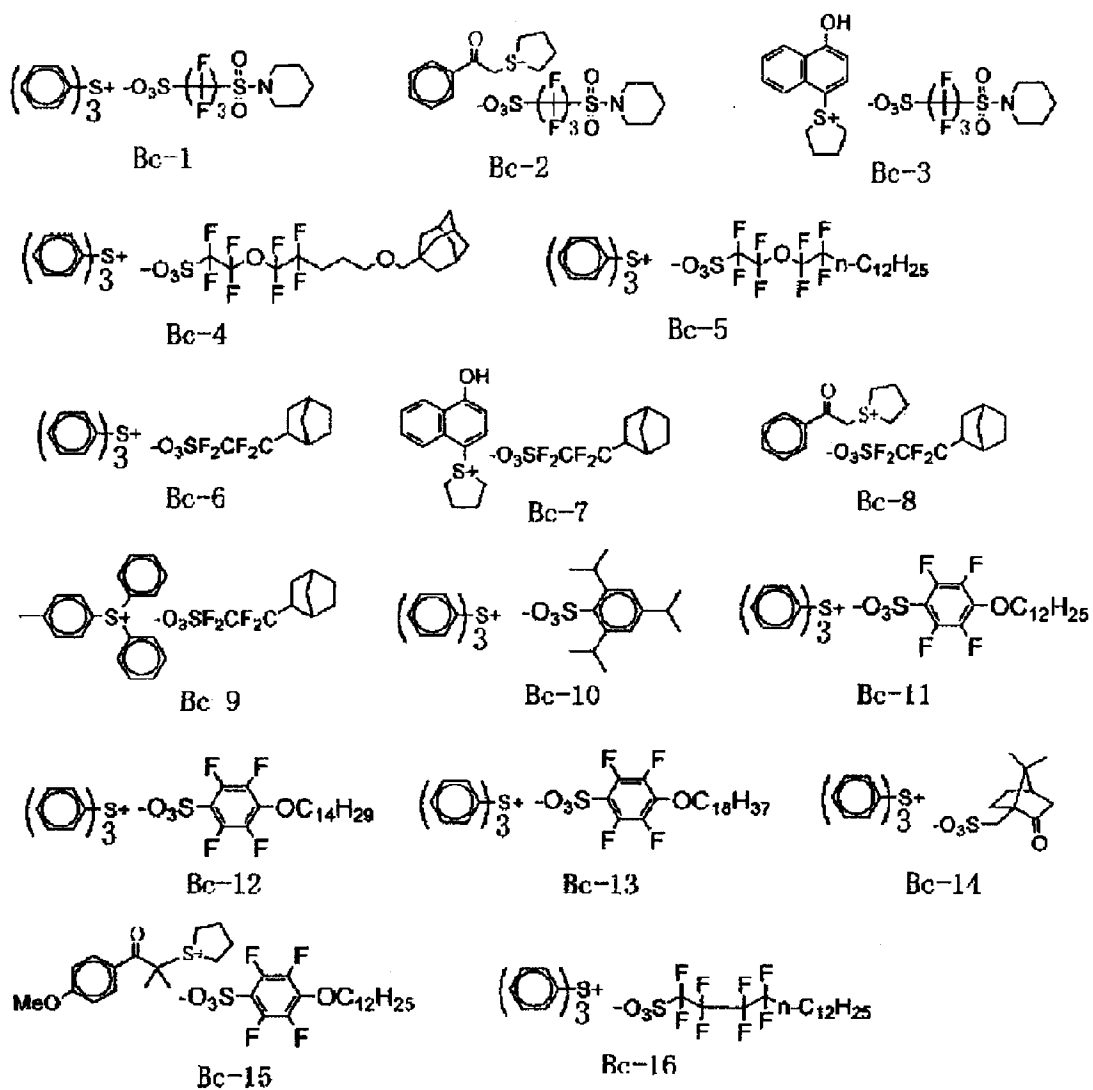
[0210] [化45]



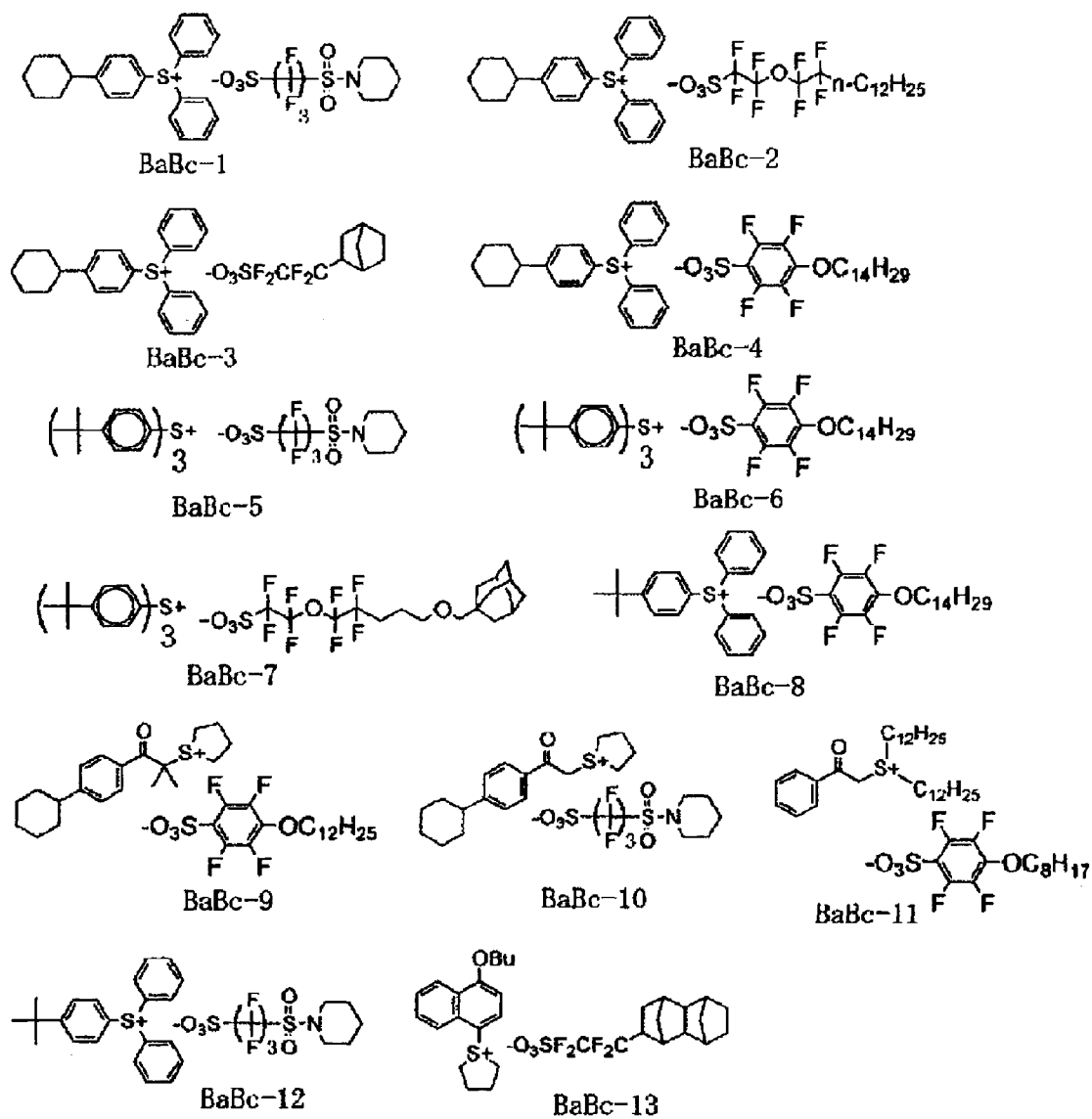
[0211] [化46]



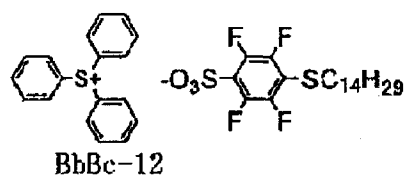
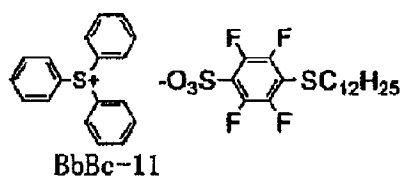
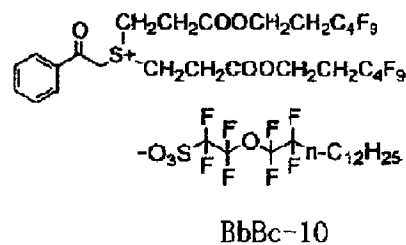
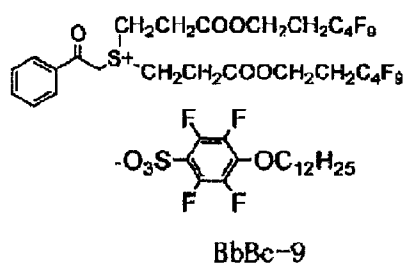
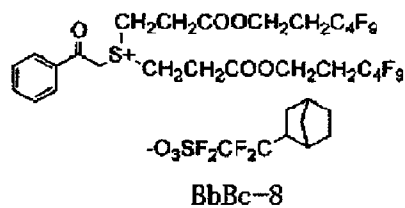
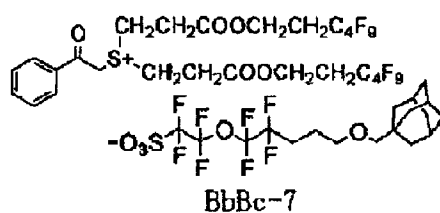
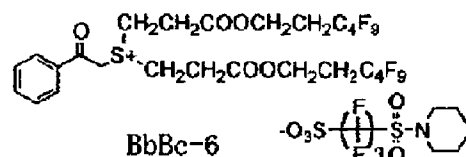
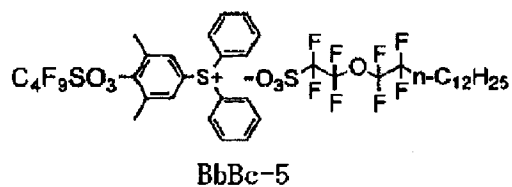
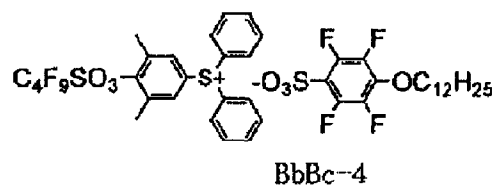
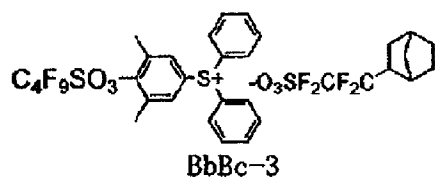
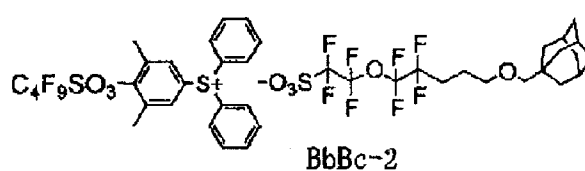
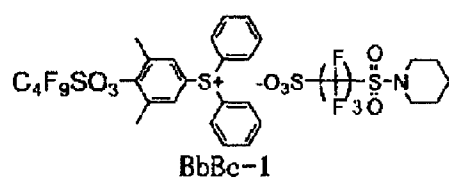
[0212] [化47]



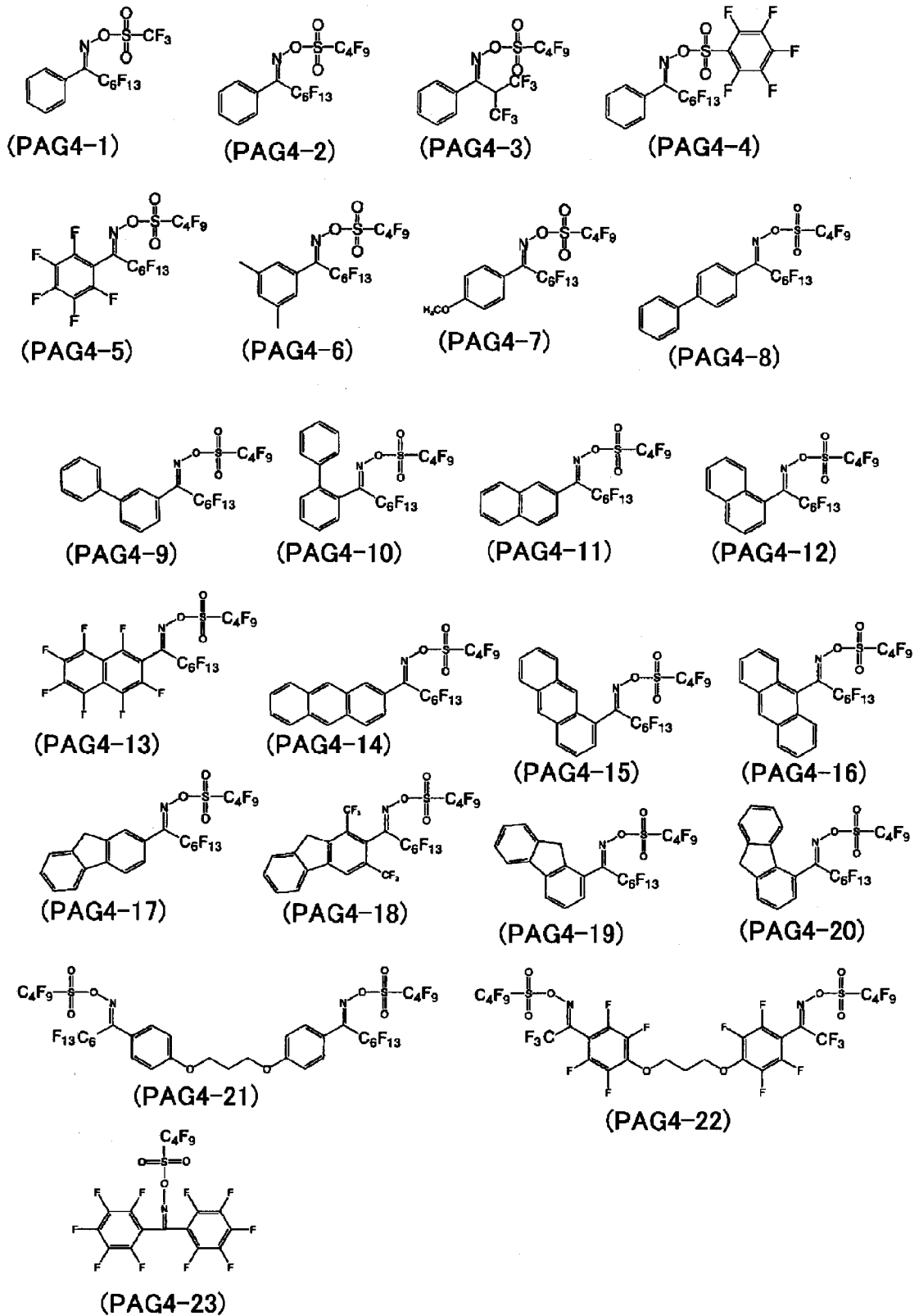
[0213] [化48]



[0214] [化49]



[0215] [化50]



[0216] 酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤のポジ型レジスト組成物中の含量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を

基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

[0217] [3] (C) 溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、各成分を所定の溶剤に溶解して用いる。

使用し得る溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

[0218] 本発明において、溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、異なる官能基を有する2種以上の溶剤を含有する混合溶剤を用いることが好ましい。異なる官能基を有する混合溶剤としては、構造中に水酸基を有する溶剤と、水酸基を有さない溶剤とを混合した混合溶剤、あるいはエステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

[0219] 水酸基を有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。

[0220] 水酸基を有さない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチル

ルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンが特に好ましい。

[0221] 水酸基を有する溶剤と水酸基を有さない溶剤との混合比(質量)は、通常1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を有さない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で好ましい。

[0222] エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤において、ケトン構造を有する溶剤としては、シクロヘキサノン、2-ヘプタノンなどが挙げられ、好ましくはシクロヘキサノンである。エステル構造を有する溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、酢酸ブチルなどが挙げられ、好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。

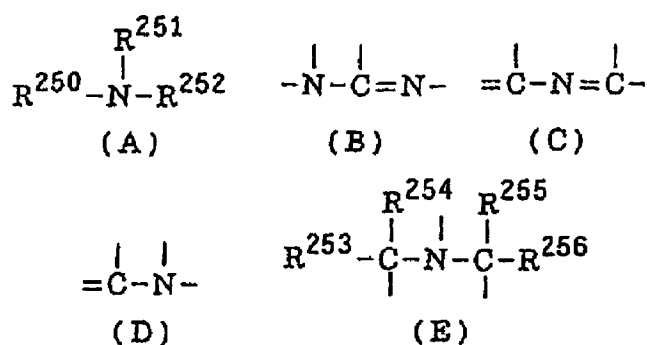
エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤との混合比(質量)は、通常1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。エステル構造を有する溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

[0223] [4] (D) 塩基性化合物

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

[0224] 塩基性化合物として、好ましくは下記式(A)～(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0225] [化51]



[0226] ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基又は炭素数3～20のアミノシクロアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数3～20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

[0227] 式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基を示す。

[0228] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジンを挙げることができ、置換基を有していてもよい。更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0229] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカー-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアルキルスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロ

キシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(*t*-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(*n*-ブチル)アミン、トリ(*n*-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6-ジイソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、*N*, *N*-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

[0230] 本発明のポジ型レジスト組成物において、塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、合計で、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

[0231] [5] (E)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(E)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)
(E)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

[0232] 本発明のポジ型レジスト組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置

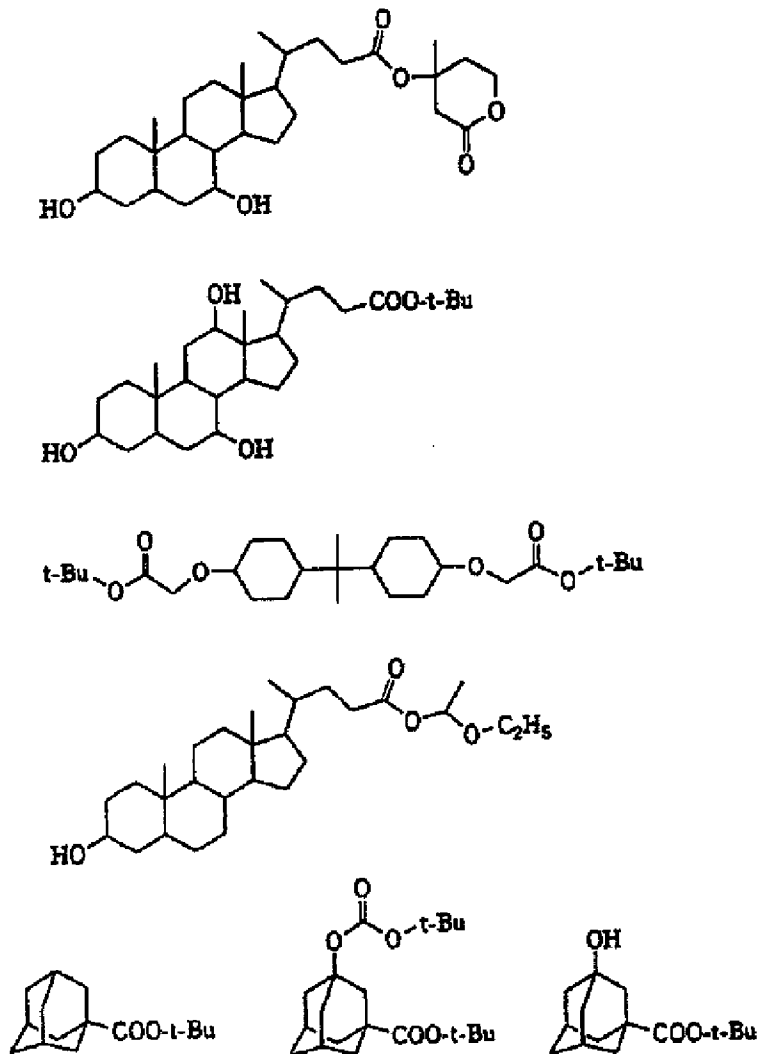
換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

[0233] 本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

[0234] 溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

[0235] 以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0236] [化52]



[0237] [6] (F) 界面活性剤

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

[0238] 本発明のポジ型レジスト組成物がフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

[0239] これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

[0240] 使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界

面活性剤として用いることができる。

[0241] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

[0242] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

[0243] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

- [0244] また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。
- [0245] 界面活性剤は、単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。
- [0246] 界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物の全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。
- [0247] <その他の添加剤>
- 本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、吸光剤、可塑剤、上記(F)成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。
- [0248] 本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。
- [0249] これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、樹脂(A)に対して2～50質量%であり、さらに好ましくは5～30質量%である。現像残渣抑制、現像時パターン変形防止の点で50質量%以下が好ましい。
- [0250] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938

号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

- [0251] カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。
- [0252] 可塑剤としては、市販されている可塑剤に加え、使用するポリマーと相溶し、膜の軟化点を下げる効果を有する分子量1000以下の化合物であれば、特に制約無く使用してよい。相溶性の観点で、分子量750以下が好ましく、分子量500以下がより好ましい。常圧の沸点が300℃以上で、融点が20℃以下の化合物が好ましい。具体例としては、フタル酸ジイソブチル、リン酸トリクレジル、トリエチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジアセテート等を挙げることができる。
- [0253] 吸光剤としては、露光波長に吸収を有し、且つ露光により酸を発生しない化合物であれば特に制約なく使用できる。光源波長が193nmの場合、芳香環を含む化合物が好ましい。具体例としては、ベンゼン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フラン誘導体、チオフェン誘導体、インドール誘導体等を挙げることができる。
- [0254] 本発明の感光性組成物からなる感光性膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂(HR)を添加することができる。これにより、感光性膜表層に疎水性樹脂(HR)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する感光性膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。疎水性樹脂(HR)としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であれば何でもよいが、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。感光性膜の後退接触角は60°～80°、好ましくは70°以上である。添加量は、感光性膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感光性組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。
- [0255] 本発明のレジスト組成物によるレジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、

液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜(以下、「トップコート」ともいう)を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層への塗布適性、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂(HR)はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

[0256] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、感光性膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が感光性膜の現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、感光性膜との非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。ArFエキシマレーザー(波長:193nm)において、液浸液として水を用いる場合には、ArF液浸露光用トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

[0257] トップコートは、感光性膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、感光性組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

[0258] <疎水性樹脂(HR)>

本発明のレジスト組成物は、表面を疎水化する疎水性樹脂(HR)を含有してもよい

。このような疎水性樹脂 (HR) としてはフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂が好ましい。また疎水性樹脂 (HR) はトップコートとしても好適に使用できるものである。

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

[0259] 樹脂 (HR) は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

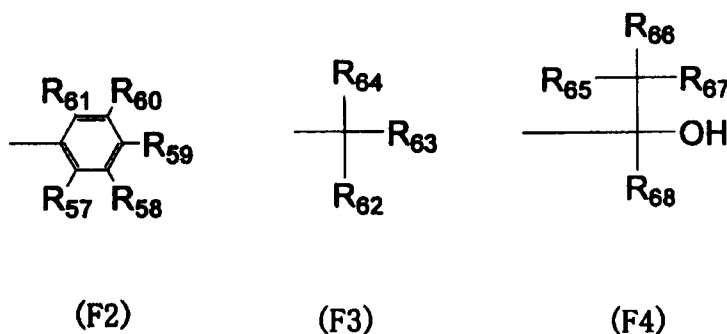
フッ素原子を有するアルキル基 (好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4) は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

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

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

[0260] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基の具体例を以下の一般式 (F2) ～ (F4) で示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0261] [化53]



[0262] 一般式(F2)～(F4)中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を表す。 $R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～4)が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

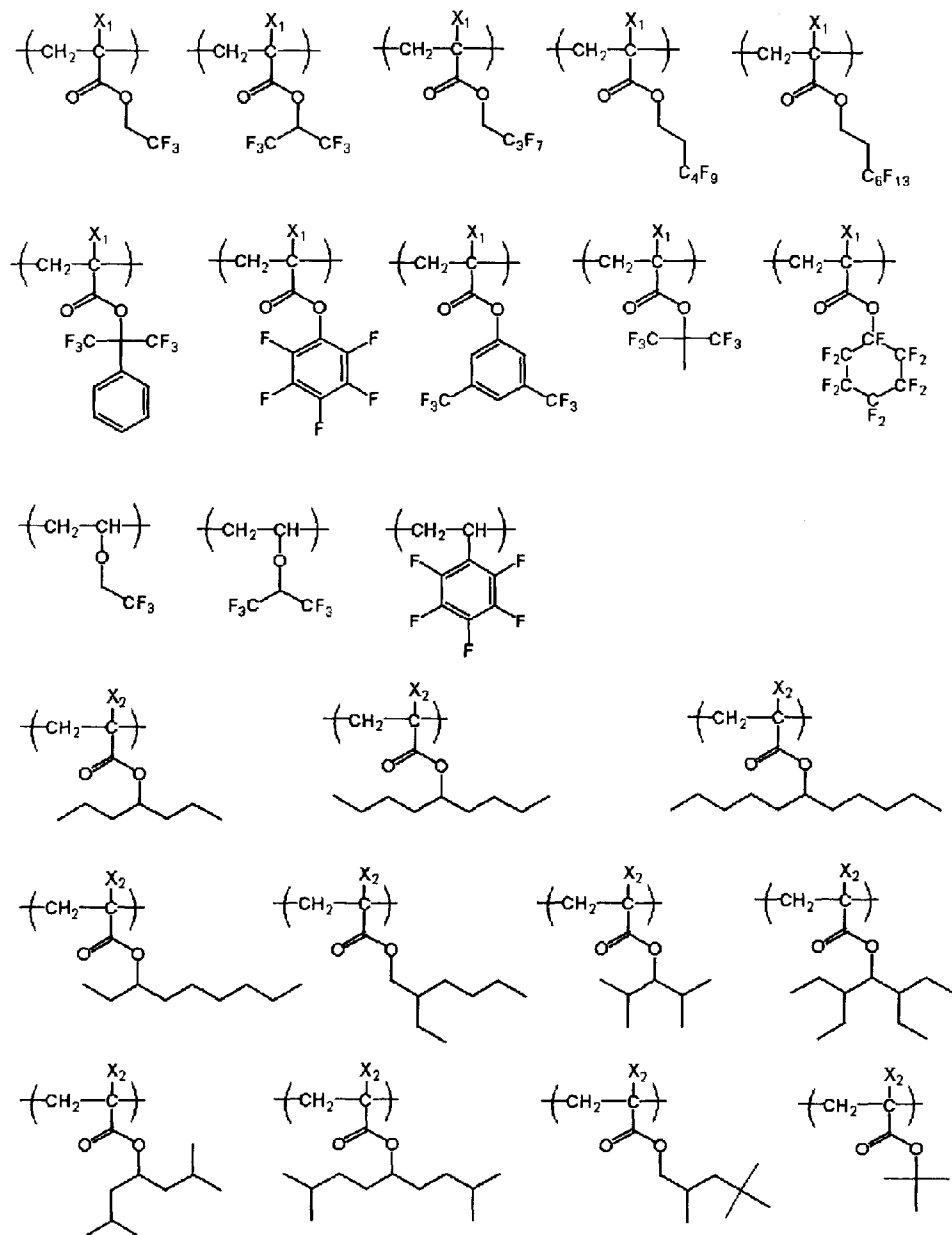
[0263] 一般式(F2)で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

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

一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

[0264] 以下、一般式(F2)～(F4)で表される基を含む繰り返し単位的具体例を示す。 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 、又は、 $-CF_3$ を表す。 X_2 は、 $-F$ 、又は、 $-CF_3$ を表す。

[0265] [化54]

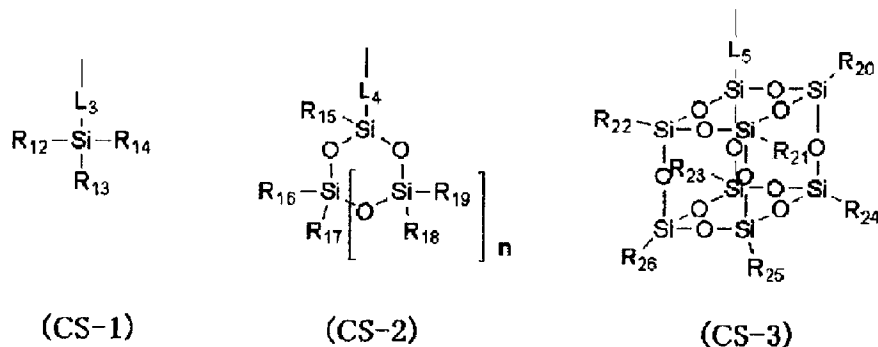


[0266] 樹脂(HR)は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはト

リアルキルシリル基)、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。
。

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

[0267] [化55]



[0268] 一般式(CS-1)～(CS-3)に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基(好ましくは炭素数1～20)またはシクロアルキル基(好ましくは炭素数3～20)を表す。

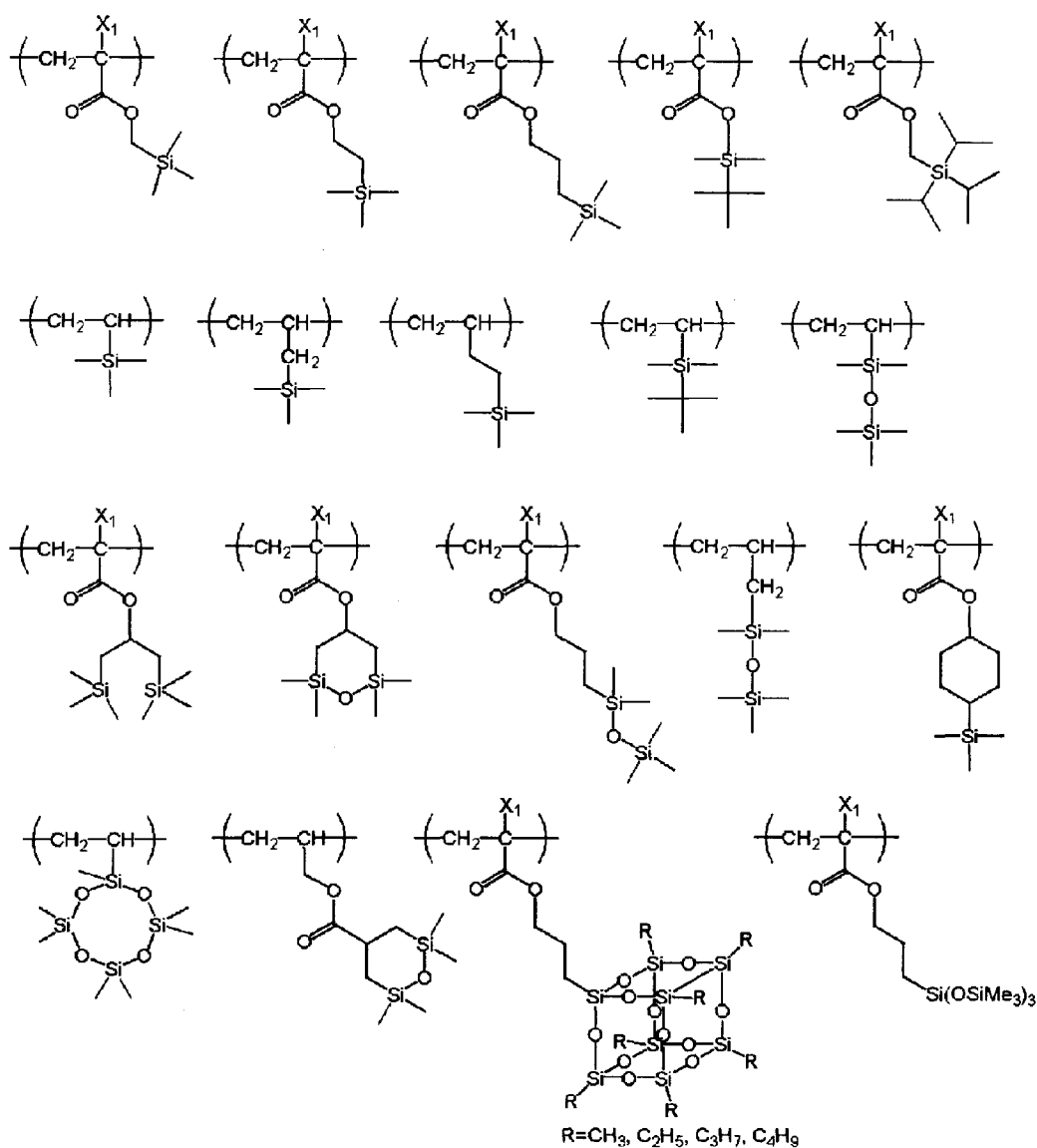
$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

n は、1～5の整数を表す。

以下、一般式(CS-1)～(CS-3)で表される基を含む繰り返し単位的具体例を示す。

X_1 は、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、又は、 $-\text{CF}_3$ を表す。

[0269] [化56]



[0270] 更に、樹脂(HR)は、下記(x)～(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つ含有しているてもよい。

(x)アルカリ可溶性基、

(y)アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する基、

(z)酸の作用により分解する基

[0271] (x)アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル)

イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基を有する基等が挙げられる。

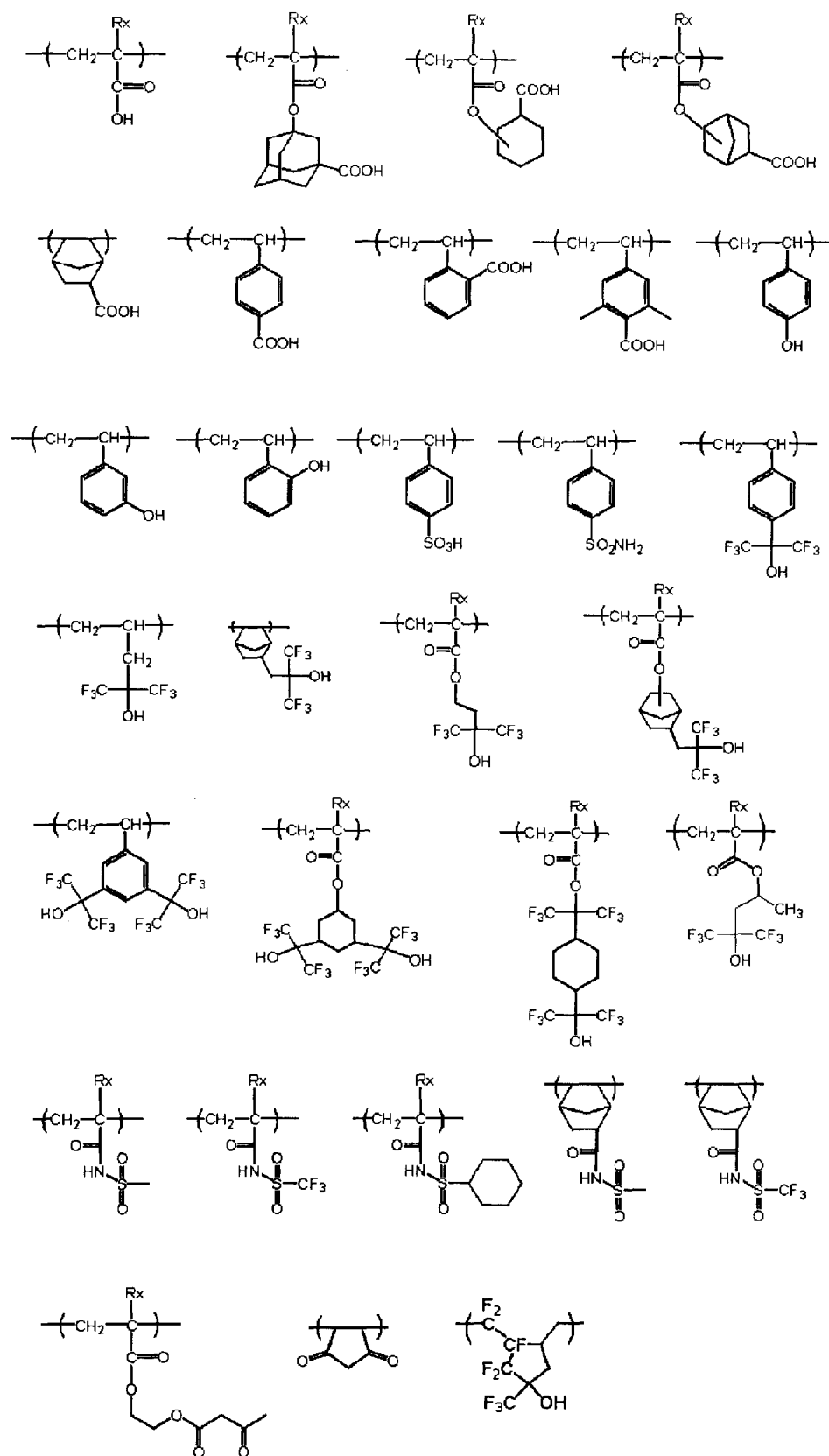
好ましいアルカリ可溶性基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(カルボニル)メチレン基が挙げられる。

[0272] アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(HR)中の全繰り返し単位に対し、1～50mol%が好ましく、より好ましくは3～35mol%、更に好ましくは5～20mol%である。

[0273] アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位的具体例を以下に示す。式中R_xはH、CH₃、CF₃またはCH₂OHを表す。

[0274] [化57]



[0275] (y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する

基としては、例えば、ラクトン構造を有する基、酸無水物、酸イミド基などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位のように、連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいはアルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(HR)中の全繰り返し単位に対し、1～40mol%が好ましく、より好ましくは3～30mol%、更に好ましくは5～15mol%である。

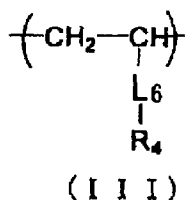
[0276] アルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する繰り返し単位的具体例としては、樹脂(A)で挙げたラクトン構造及び一般式(VIII)で表される構造と同様のものを挙げることができる。

[0277] (z)酸の作用により分解する基を含有する繰り返し単位は、樹脂(A)で挙げた酸分解性基を含有する繰り返し単位と同様のものがあげられる。

酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(HR)中の全繰り返し単位に対し、1～80mol%が好ましく、より好ましくは10～80mol%、更に好ましくは20～60mol%である。

樹脂(HR)は、更に、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0278] [化58]



[0279] 一般式(III)に於いて、

R₄は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基を有する基を表す。

L₆は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0280] 一般式(III)に於ける、R₄のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

L₆の2価の連結基は、アルキレン基(好ましくは炭素数1～5)、オキシ基が好ましい。

[0281] 樹脂(HR)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、樹脂(HR)の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(HR)中10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

[0282] 樹脂(HR)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

[0283] 樹脂(HR)は、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1～5が好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

[0284] 樹脂(HR)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムア

ミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明のレジスト組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0285] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは30~50質量%である。反応温度は、通常10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、さらに好ましくは60~100℃である。

[0286] 反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10~5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0287] ポリマー溶液からの沈澱又は再沈澱操作の際に用いる溶媒(沈澱又は再沈澱溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈澱又は再沈澱溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)または水を含む溶媒が好ましい。

[0288] 沈澱又は再沈澱溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一

般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、さらに好ましくは300～1000質量部である。

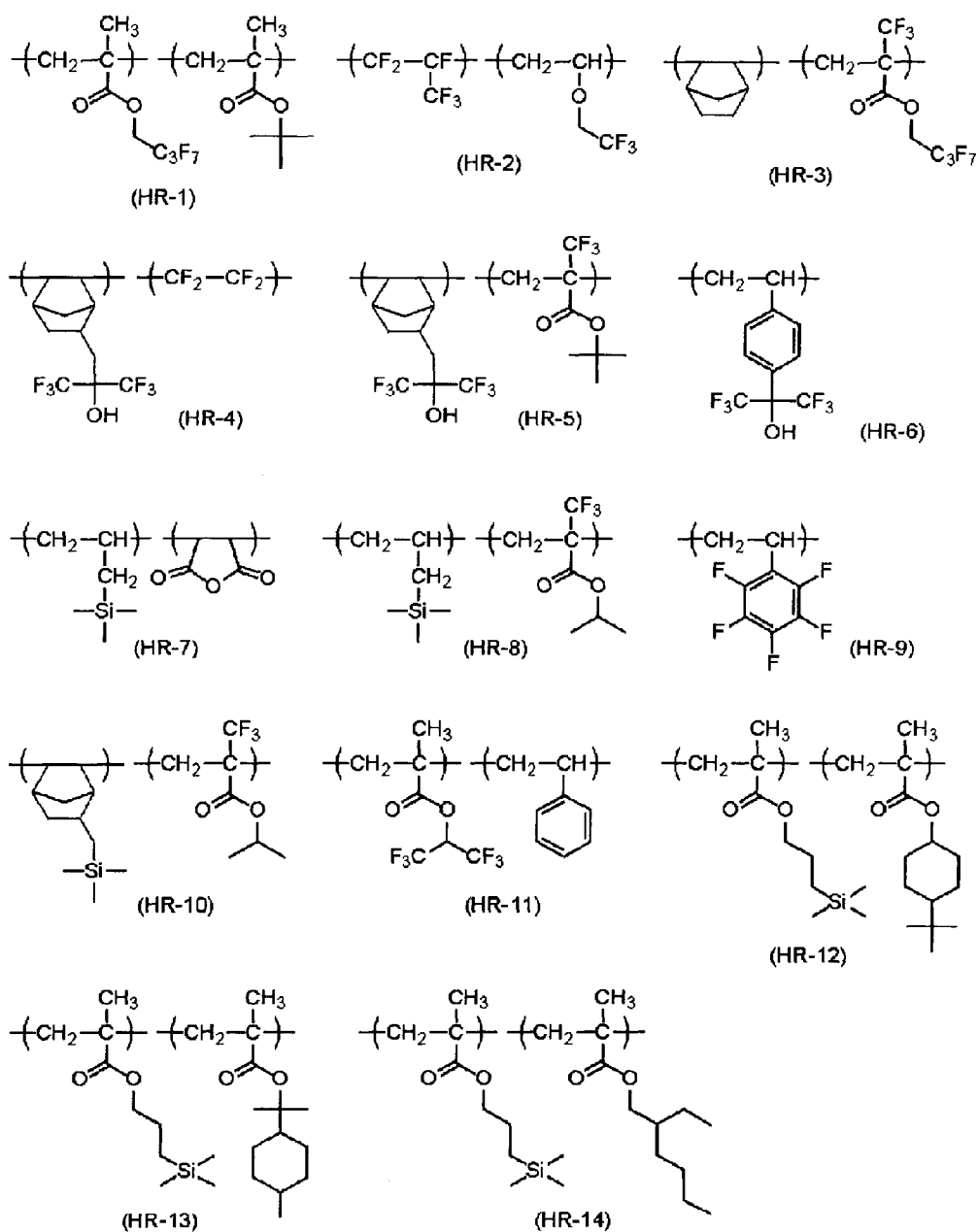
[0289] 沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近(例えば20～35℃程度)である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

[0290] 沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下(好ましくは減圧下)、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

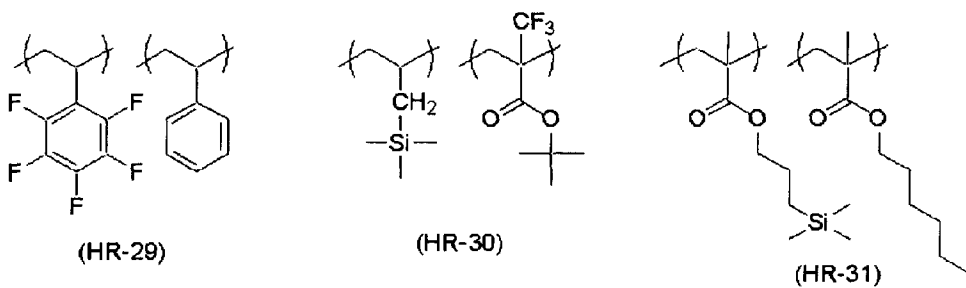
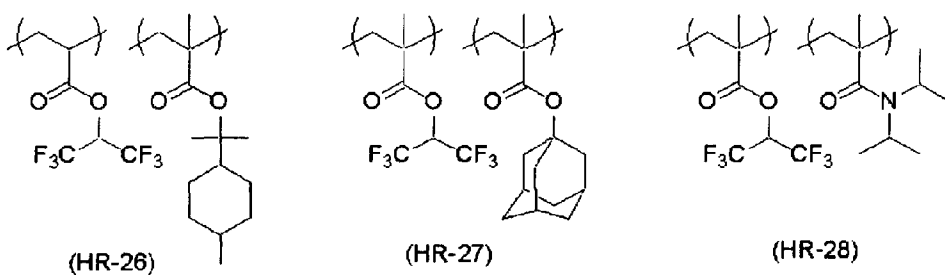
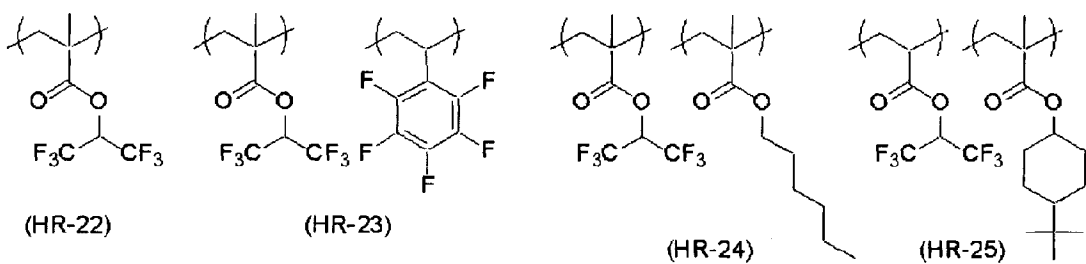
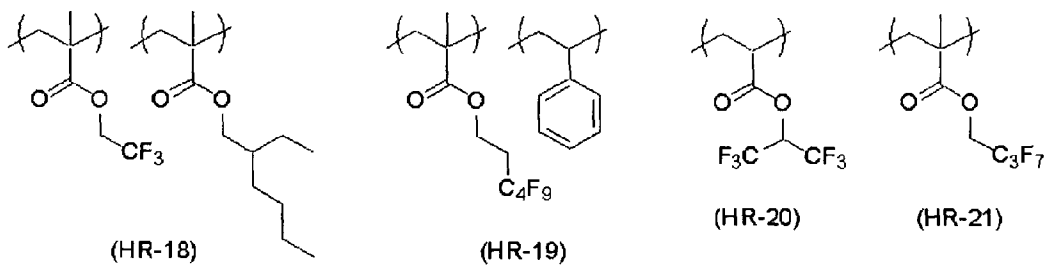
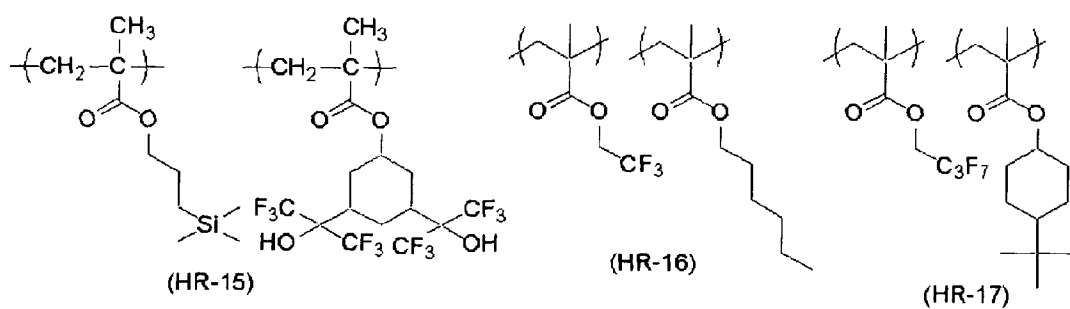
[0291] 尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ(工程a)、樹脂を溶液から分離し(工程b)、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製(工程c)、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量(好ましくは5倍以下の体積量)で、接触させることにより樹脂固体を析出させ(工程d)、析出した樹脂を分離する(工程e)ことを含む方法でもよい。

[0292] 以下に樹脂(HR)の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位の実モル比(各繰り返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量、分散度を示す。

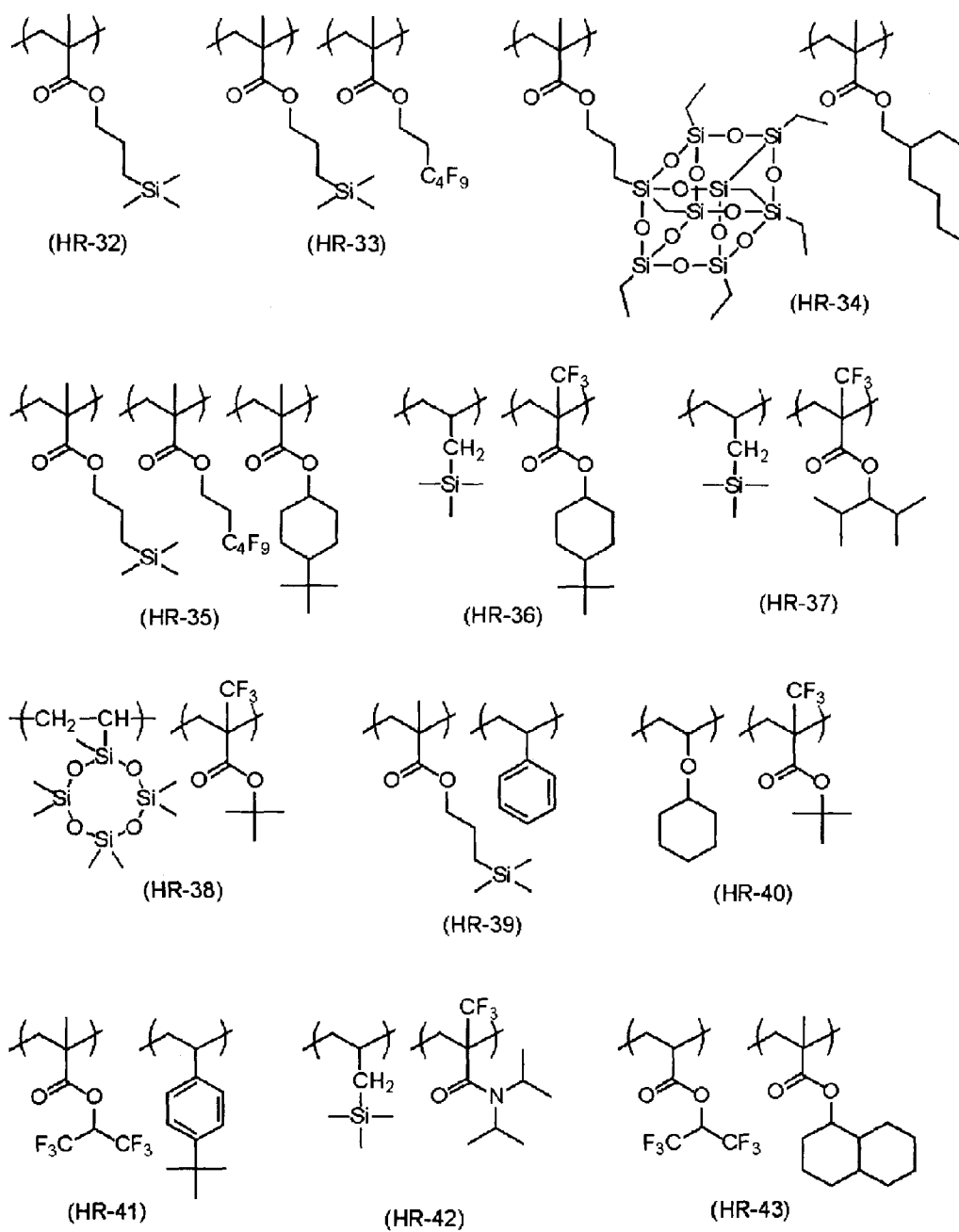
[0293] [化59]



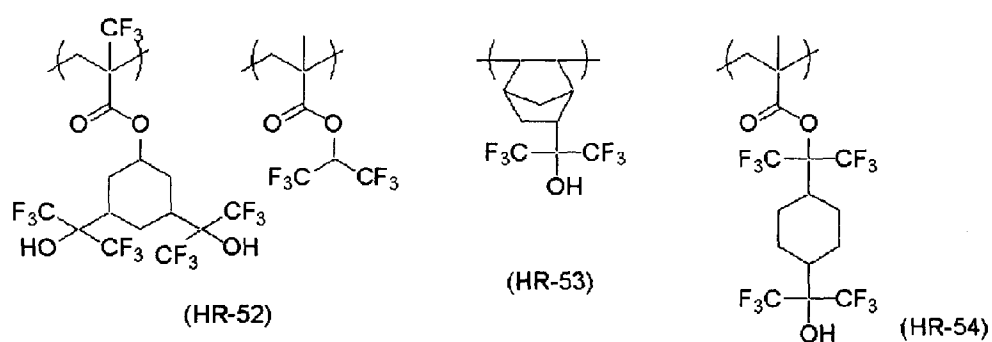
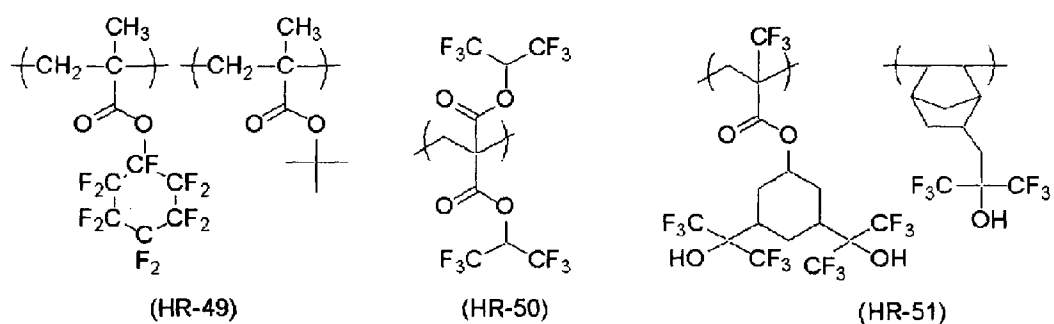
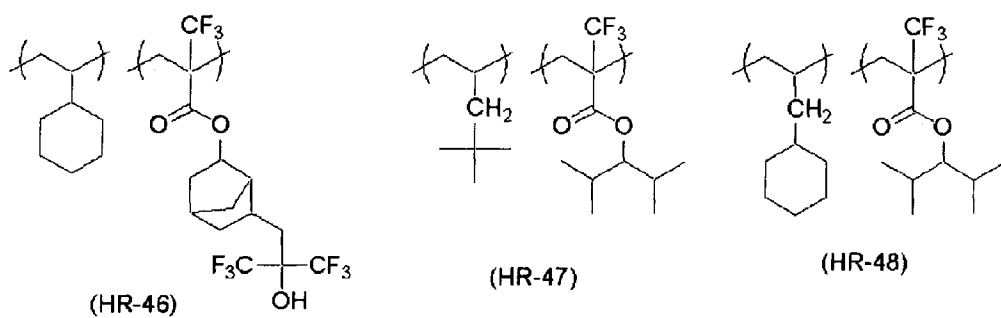
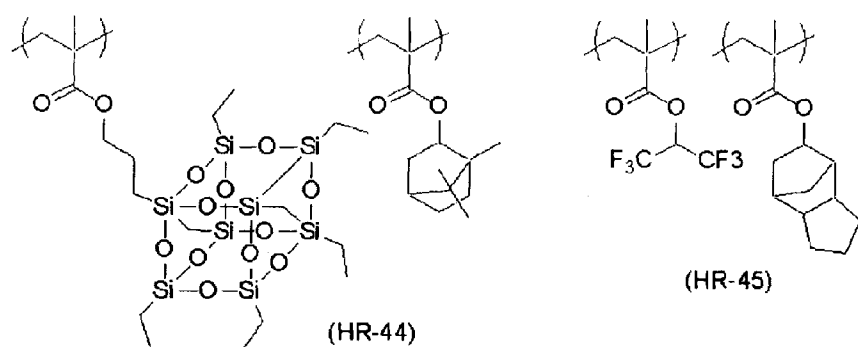
[0294] [化60]



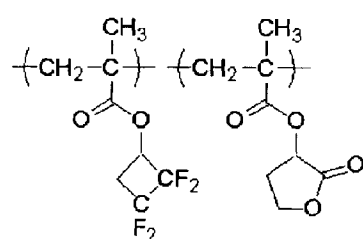
[0295] [化61]



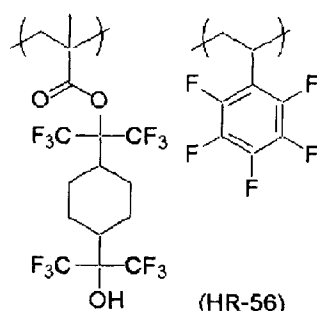
[0296] [化62]



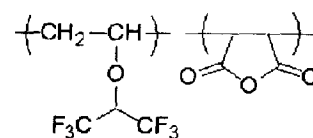
[0297] [化63]



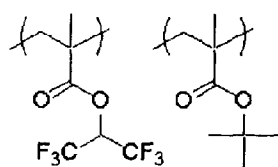
(HR-55)



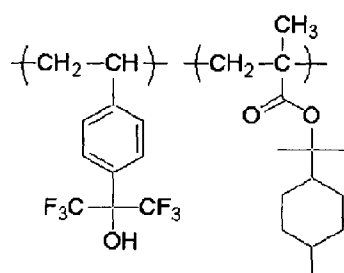
(HR-56)



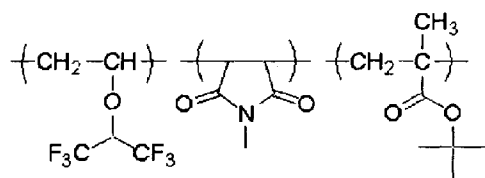
(HR-57)



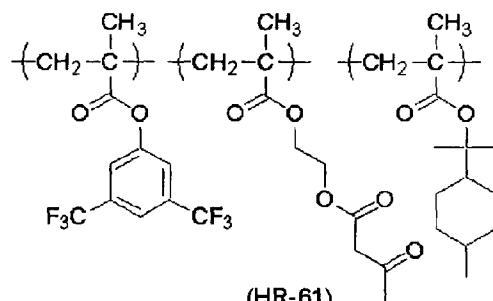
(HR-58)



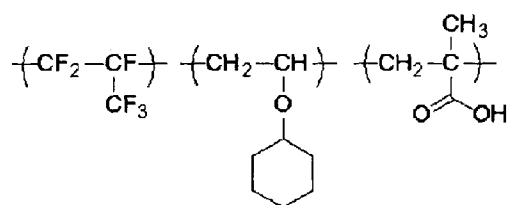
(HR-59)



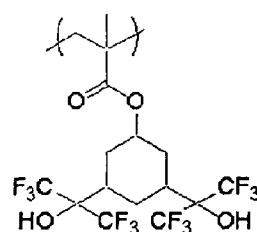
(HR-60)



(HR-61)

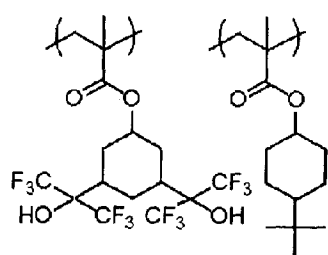


(HR-62)

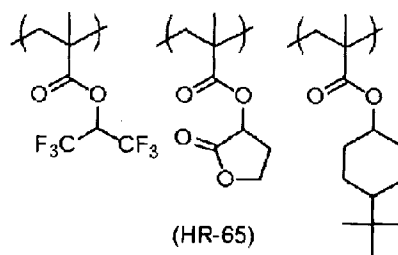


(HR-63)

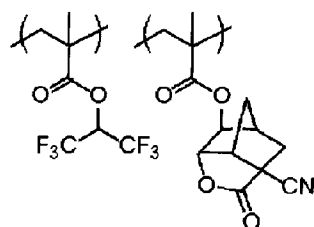
[0298] [化64]



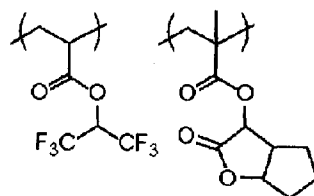
(HR-64)



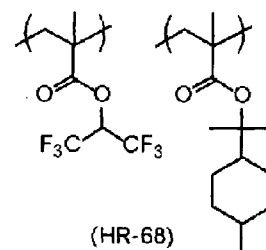
(HR-65)



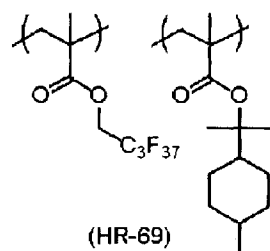
(HR-66)



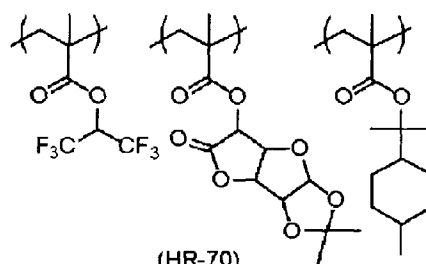
(HR-67)



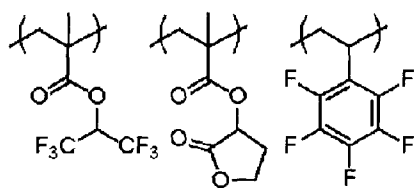
(HR-68)



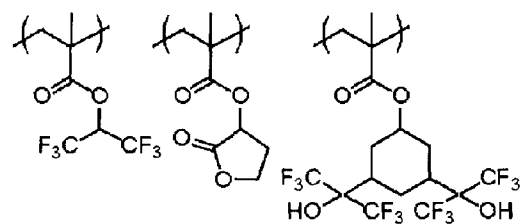
(HR-69)



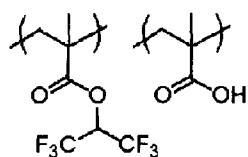
(HR-70)



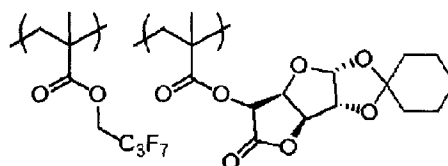
(HR-71)



(HR-72)

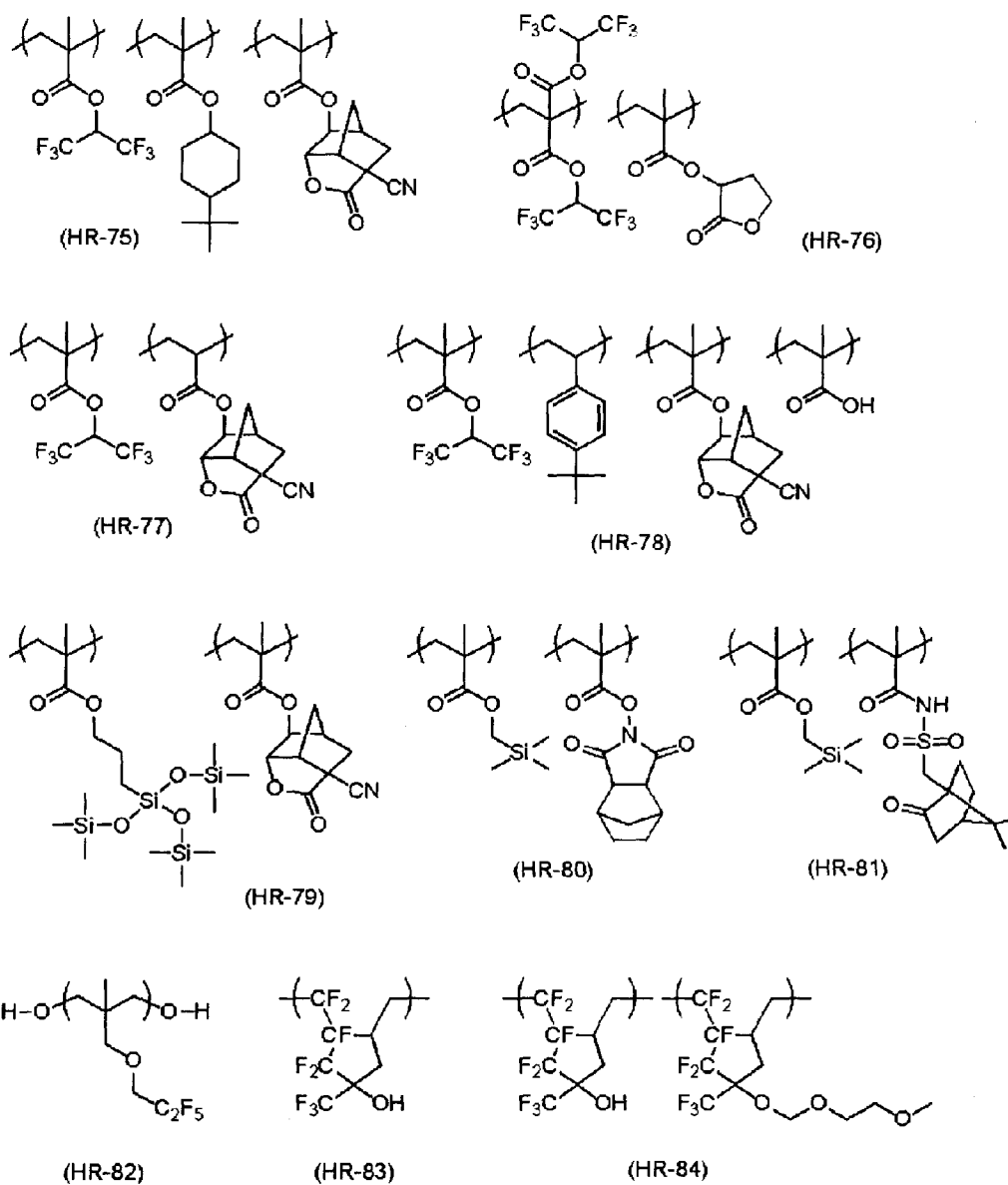


(HR-73)



(HR-74)

[0299] [化65]



[0300] [表1]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1
HR-2	50/50	5200	1.8
HR-3	50/50	4800	1.9
HR-4	50/50	5300	1.9
HR-5	50/50	6200	1.9
HR-6	100	12000	2.0
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9
HR-9	100	5500	2.0
HR-10	50/50	7500	1.9
HR-11	70/30	10200	2.2
HR-12	40/60	15000	2.2
HR-13	40/60	13000	2.2
HR-14	80/20	11000	2.2
HR-15	60/40	9800	2.2
HR-16	50/50	8000	2.2
HR-17	50/50	7600	2.0
HR-18	50/50	12000	2.0
HR-19	20/80	6500	1.8
HR-20	100	6500	1.2
HR-21	100	6000	1.6
HR-22	100	2000	1.6
HR-23	50/50	6000	1.7
HR-24	50/50	8800	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0
HR-26	50/50	8000	2.0
HR-27	80/20	8000	1.8
HR-28	30/70	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	9000	1.8
HR-32	100	10000	1.6
HR-33	70/30	8000	2.0
HR-34	10/90	8000	1.8
HR-35	30/30/40	9000	2.0
HR-36	50/50	6000	1.4
HR-37	50/50	5500	1.5
HR-38	50/50	4800	1.8
HR-39	60/40	5200	1.8
HR-40	50/50	8000	1.5
HR-41	20/80	7500	1.8
HR-42	50/50	6200	1.6
HR-43	60/40	16000	1.8
HR-44	80/20	10200	1.8
HR-45	50/50	12000	2.6
HR-46	50/50	10900	1.9
HR-47	50/50	6000	1.4
HR-48	50/50	4500	1.4
HR-49	50/50	6900	1.9
HR-50	100	2300	2.6

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-51	60/40	8800	1.5
HR-52	68/32	11000	1.7
HR-53	100	8000	1.4
HR-54	100	8500	1.4
HR-55	80/20	13000	2.1
HR-56	70/30	18000	2.3
HR-57	50/50	5200	1.9
HR-58	50/50	10200	2.2
HR-59	60/40	7200	2.2
HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-63	100	6800	1.6
HR-64	50/50	7900	1.9
HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-66	50/50	6800	1.7
HR-67	50/50	5900	1.6
HR-68	49/51	6200	1.8
HR-69	50/50	8000	1.9
HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-73	90/10	6500	2.2
HR-74	50/50	7900	1.9
HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-76	50/50	2200	1.9
HR-77	50/50	5900	2.1
HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-79	50/50	5500	1.8
HR-80	50/50	10600	1.9
HR-81	50/50	8600	2.3
HR-82	100	15000	2.1
HR-83	100	6900	2.5
HR-84	50/50	9900	2.3

[0301] 本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用

いる。フィルター濾過に用いるフィルターは孔径が0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0302] 例えば、ポジ型感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により任意の厚み（通常50～500nm）で塗布する。塗布後、スピンまたはベークにより乾燥し、レジスト膜を形成する。ベーク温度は適宜設定できるが、通常60～150℃であり、このましくは90～130℃である。

[0303] ついでパターン形成のためマスクなどを通し、露光する。

露光量は適宜設定できるが、通常1～100mJ/cm²である。露光後、好ましくはスピンまたは／かつベークを行い、現像、リンスを行い、パターンを得る。

[0304] 活性光線又は放射線の照射時に感光性膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。また、液浸露光を行なう際に液浸媒体と感光性膜が直接接触合わないようにするために感光性膜の上にさらにオーバーコート層を設けても良い。これにより感光性膜から液浸媒体への組成物の溶出が抑えられ、現像欠陥が低減する。

[0305] 活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13nm）、電子ビームが好ましい。

[0306] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR

ー5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0307] 現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

[0308] 本発明のポジ型レジスト組成物は、多層レジストプロセス(特に3層レジストプロセス)に適用してもよい。多層レジスト法は、以下のプロセスを含むものである。

(a)被加工基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する。

(b)下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する。

(c)該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする。

中間層としては、一般にオルガノポリシロキサン(シリコーン樹脂)あるいは SiO_2 塗布液(SOG)が用いられる。下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトリソレジストを使用してもよい。たとえば、フジフイルムアーチ社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。

下層レジスト層の膜厚は、0.1～4.0 μm であることが好ましく、より好ましくは0.2～2.0 μm であり、特に好ましくは0.25～1.5 μm である。0.1 μm 以上とすることは、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましく、4.0 μm 以下とすることはア

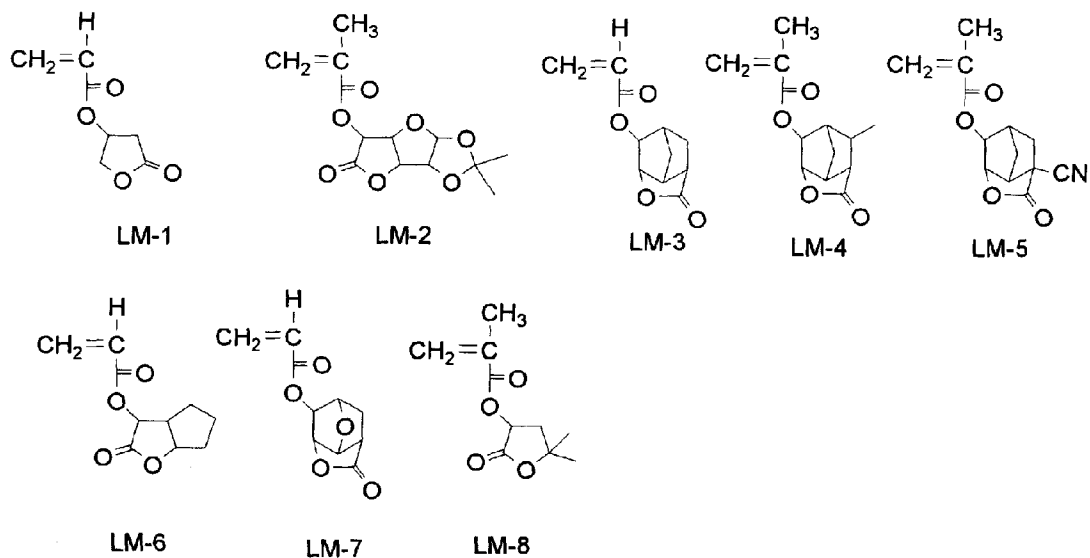
スペクトル比や、形成した微細パターンのパターン倒れの観点で好ましい。

実施例 1

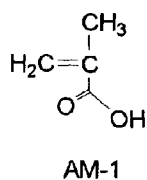
[0309] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下に、本実施例に用いた樹脂(A)の合成に使用した繰り返し単位に対応するモノマーを示す。

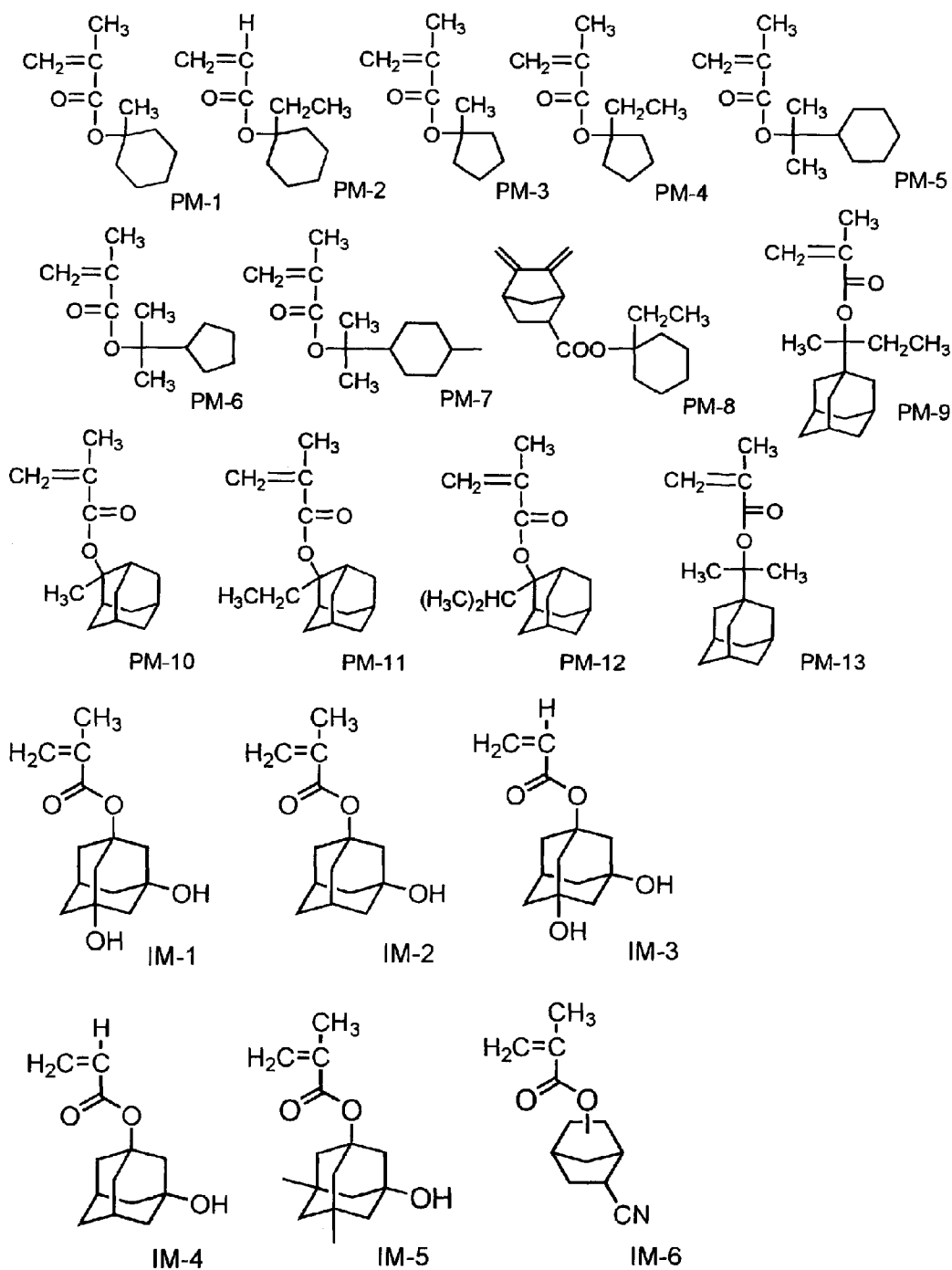
[0310] [化66]



[0311] [化67]



[0312] [化68]



[0313] 樹脂Aの合成例1～17:

窒素気流下シクロヘキサノン4. 7gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これに(LM-1)4. 70g、(IM-1)2. 52g、(PM-1)2. 30g、(PM-9)2. 40g、重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル(AIBN):和光純薬製)0. 0821g、本発明の化合物(S1) 0. 947gをシクロヘキサノン41. 9gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後メタノール70

0mlに20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると目的の樹脂(A-1)が7.5g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で7300、分散度(M_w/M_n)は1.4であった。

同様の手法を用いて樹脂(A-2)～(A-17)を合成した。

[0314] 比較用樹脂の比較合成例1:

窒素気流下シクロヘキサノン4.7gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これに(LM-1)4.70g、(IM-1)2.52g、(PM-1)2.30g、(PM-9)2.40g、重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル(AIBN):和光純薬製)0.328gをシクロヘキサノン41.9gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後メタノール700mlに20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると目的の樹脂(Ref-1)が8.0g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で8300、分散度(M_w/M_n)は1.4であった。

[0315] 比較用樹脂の比較合成例2:

窒素気流下シクロヘキサノン4.7gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これに(LM-1)4.70g、(IM-1)2.52g、(PM-1)4.70g、重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル(AIBN):和光純薬製)0.0821g、本発明の化合物(S1) 0.947gをシクロヘキサノン41.9gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後メタノール700mlに20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると目的の樹脂(Ref-2)が7.5g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で8600、分散度(M_w/M_n)は1.4であった。

[0316] 合成に用いた構成単位と組成比(モル比)及び、得られた樹脂の重量平均分子量(M_w)、分散度(M_w/M_n)を表1に記載した。表中、化合物(S)は前記具体例に記載のものである。

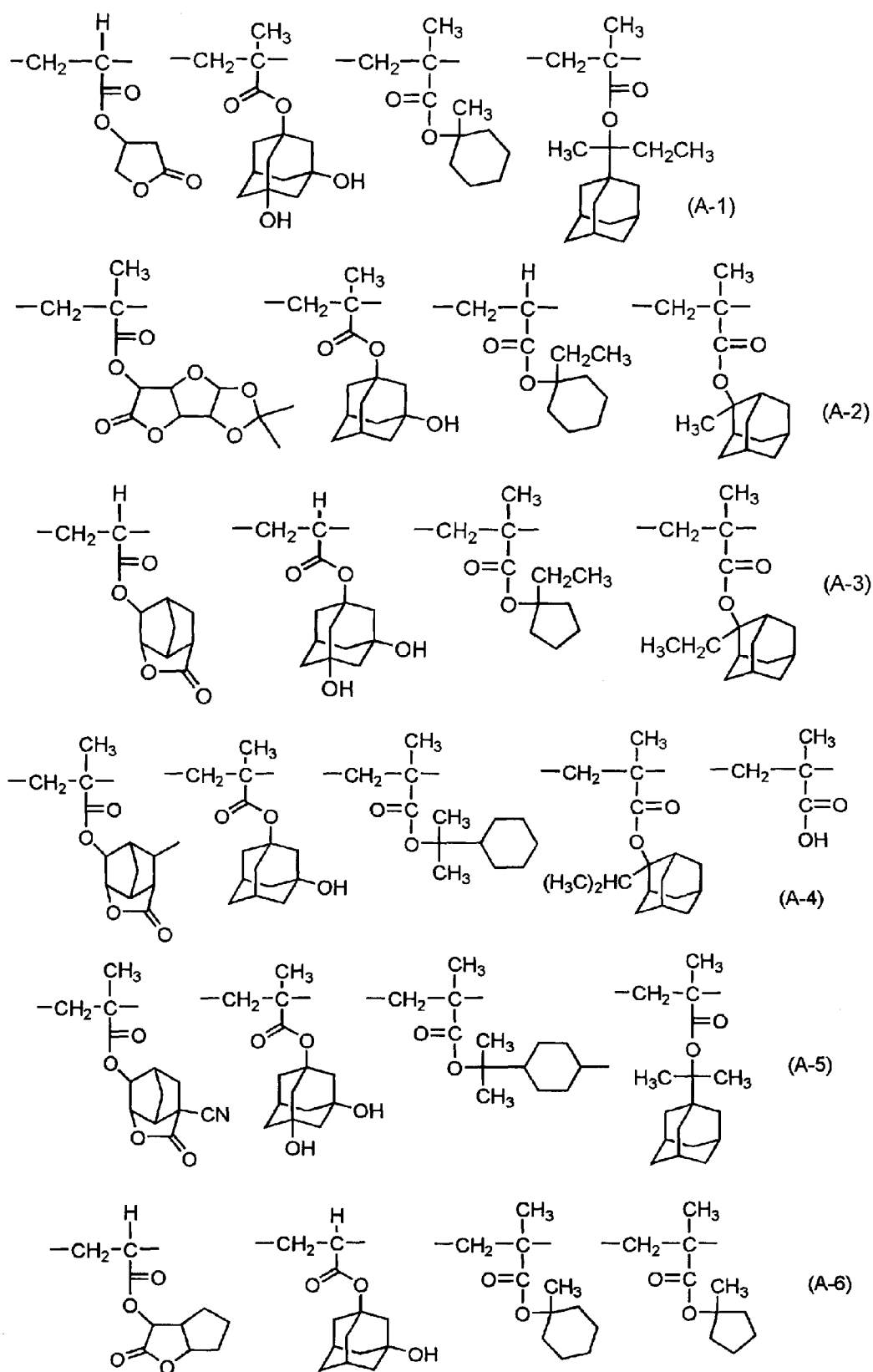
[0317] [表2]

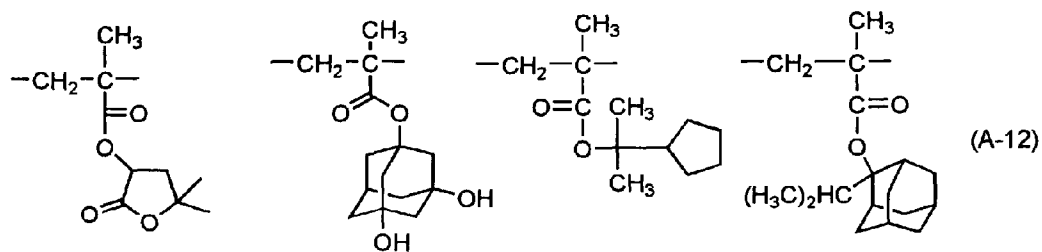
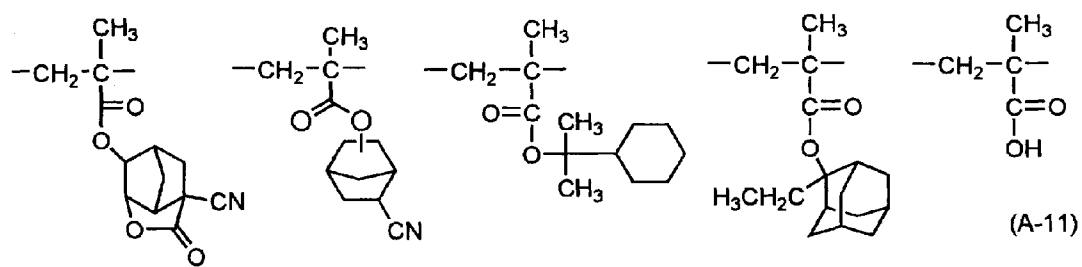
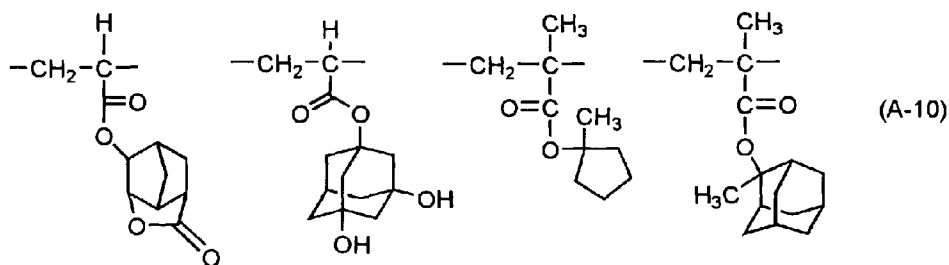
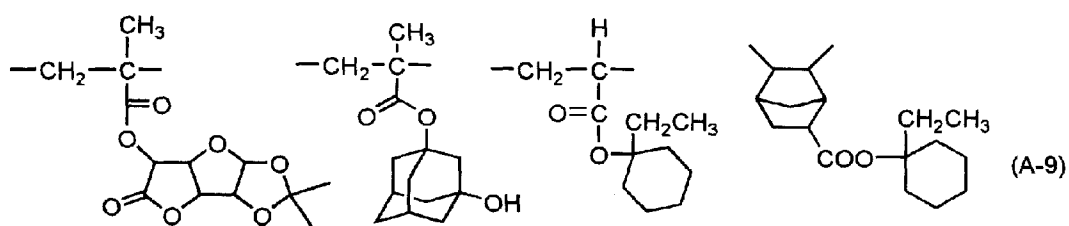
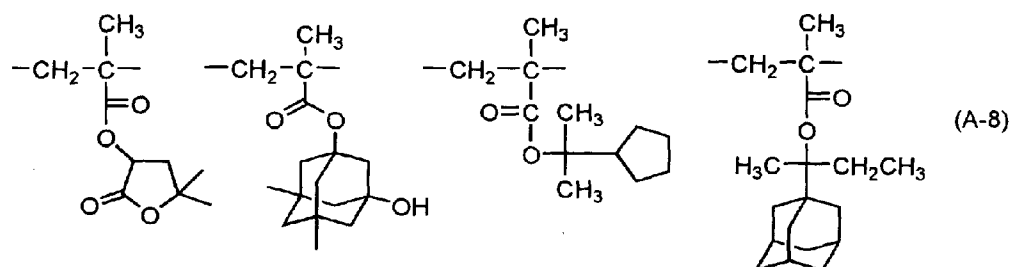
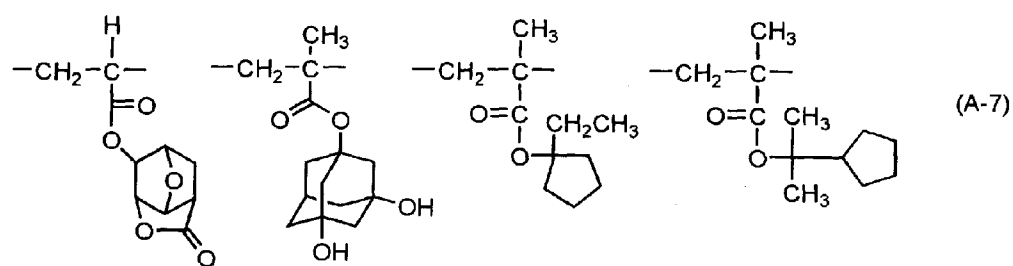
表1

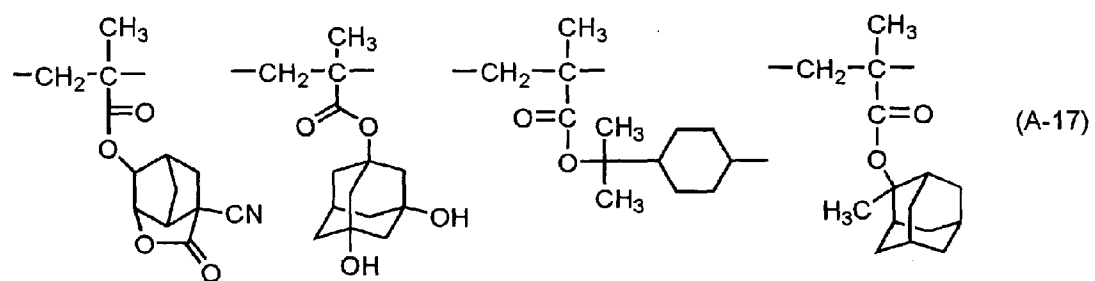
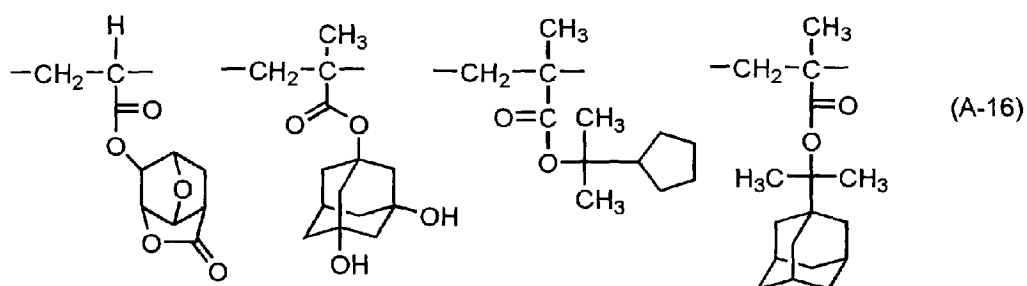
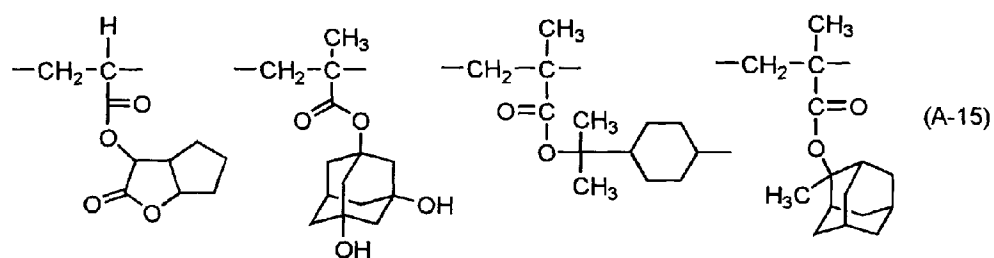
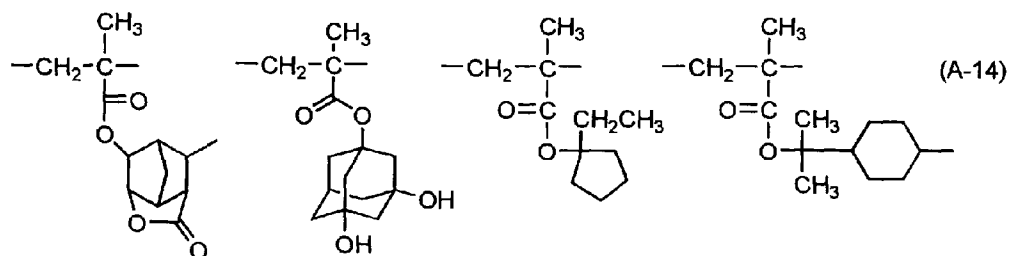
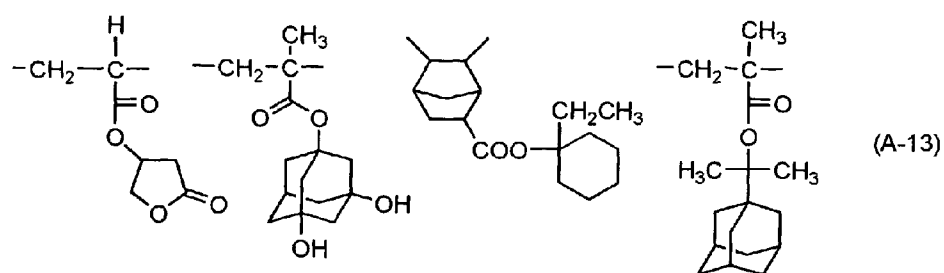
合成例	LM	IM	PM1	PM2	AM	一般式(2)の化合物(S)と その含有量(mol%)	組成比	重量平均 分子量	分散度
A-1	LM-1	IM-1	PM-1	PM-9	-	S1(5.0)	39/21/29/11	7300	1.4
A-2	LM-2	IM-2	PM-2	PM-10	-	S4(5.0)	49/12/19/20	8500	1.3
A-3	LM-3	IM-3	PM-4	PM-11	-	S12(5.0)	45/15/20/20	6900	1.5
A-4	LM-4	IM-2	PM-5	PM-12	AM-1	S3(5.0)	40/12/22/19/7	7800	1.4
A-5	LM-5	IM-1	PM-7	PM-13	-	S17(5.0)	48/11/31/10	8200	1.4
A-6	LM-6	IM-4	PM-1	PM-3	-	S2(3.5)	38/22/31/9	7300	1.3
A-7	LM-7	IM-1	PM-4	PM-6	-	S7(4.0)	32/12/30/26	8000	1.5
A-8	LM-8	IM-5	PM-6	PM-9	-	S5(8.0)	43/16/11/30	7400	1.4
A-9	LM-2	IM-2	PM-2	PM-8	-	S9(2.0)	29/10/26/35	8600	1.2
A-10	LM-3	IM-3	PM-3	PM-10	-	S10(4.5)	46/13/21/20	9000	1.5
A-11	LM-5	IM-6	PM-5	PM-11	AM-1	S19(4.0)	40/20/14/16/10	6800	1.3
A-12	LM-8	IM-1	PM-6	PM-12	-	S1(5.0)	52/12/18/18	7200	1.4
A-13	LM-1	IM-1	PM-8	PM-13	-	S4(5.0)	41/13/26/20	7000	1.3
A-14	LM-4	IM-1	PM-4	PM-7	-	S7(6.0)	40/21/9/30	8400	1.5
A-15	LM-6	IM-1	PM-7	PM-10	-	S2(5.0)	46/14/29/11	7500	1.5
A-16	LM-7	IM-1	PM-6	PM-13	-	S24(5.0)	38/18/24/20	8200	1.4
A-17	LM-5	IM-1	PM-7	PM-10	-	S8(5.0)	41/19/22/18	8600	1.3
Ref-1	LM-1	IM-1	PM-1	PM-9	-	-	39/19/31/11	8300	1.4
Ref-2	LM-1	IM-1	PM-1	-	-	S1(5.0)	38/19/43	8600	1.4

[0318] 合成した樹脂は以下の構造及び表1中の一般式(2)で表される化合物に対応する一般式(1)で表される構造を含む。

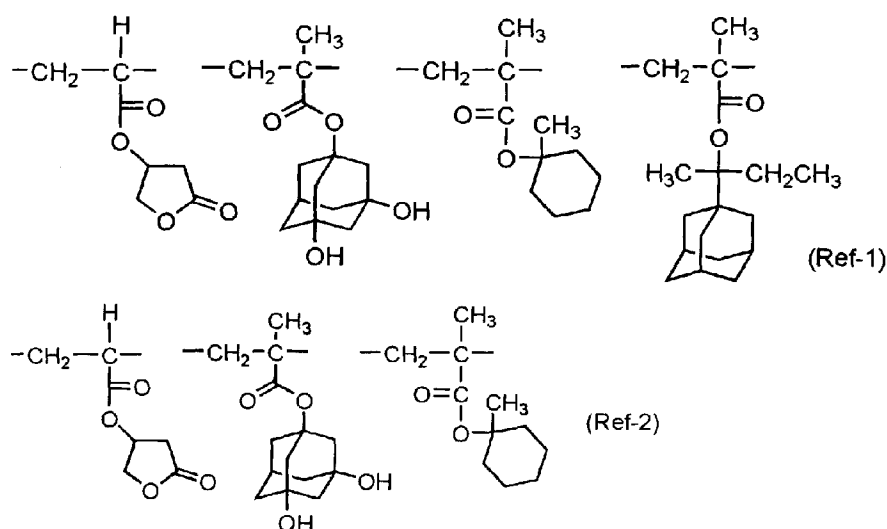
[0319] [化69]







[0322] [化72]



[0323] <実施例1－17及び比較例1－2>

レジスト溶液の調製

下記表2に示す成分を溶剤に溶解させて固形分濃度5%の溶液を調製し、これを0.1 μ mのポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価した。

[0324] [標準レジスト評価]

スピコーターにてシリコン基板上に反射防止膜ARC29A(ブリュワーサイエンス社製)を780オングストローム均一に塗布し、205℃で60秒間ホットプレート上で乾燥した後、室温まで冷却した。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピコーターで塗布し120℃で60秒乾燥を行い160nmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、90nmの1:1ラインアンドスペースのマスクを通してArFエキシマレーザーステッパ(ASML社製 NA=0.75)で露光量を変えながら露光し、露光後直ぐに120℃で60秒間ホットプレート上で加熱した後室温まで冷却した。さらに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23℃で30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥し、ラインパターンを得た。

[0325] [露光ラチチュード(EL)評価]前記標準レジスト評価において形成した、90nm(ライン/スペース=1/1)のラインパターンについて、このマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが90nm $\pm$ 10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大き

いほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

[0326] [フォーカス余裕度評価]

前記標準レジスト評価で得た線幅90nmの1:1ラインアンドスペースパターンを形成する最適露光量に対し、露光時の焦点を $0.1\mu\text{m}$ ずつ上下にずらした際、線幅が目標線幅である90nmから $\pm 10\%$ の範囲に入り、かつパターン形状の劣化を伴わない範囲の焦点ずれの最大値をフォーカス余裕度とした。数値が大きいほど、フォーカスのずれに対しての許容度が大きいことを示す。

[0327] [パターン倒れ評価]

前記標準レジスト評価において、このマスクパターンを再現する最適露光量に対して、オーバー露光側に 10mJcm^{-2} 露光量を変化させた際の、パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察し、パターン倒れが起こっていないものを◎、若干しか起こっていないものを○、パターン倒れが起こっているものを×として表した。

[0328] [現像欠陥評価]

前記標準レジスト評価において、ラインパターンが90nmに仕上がる露光量にてウェハ全面に繰り返しパターンを形成させ、KLA2112機(KLAテンコール社製)により、現像欠陥数を測定した(Threshold=12, ピクセルサイズ=0.39)。評価結果は、8インチウェハ毎の欠陥の個数で示した。

以上の評価結果を表2に示した。

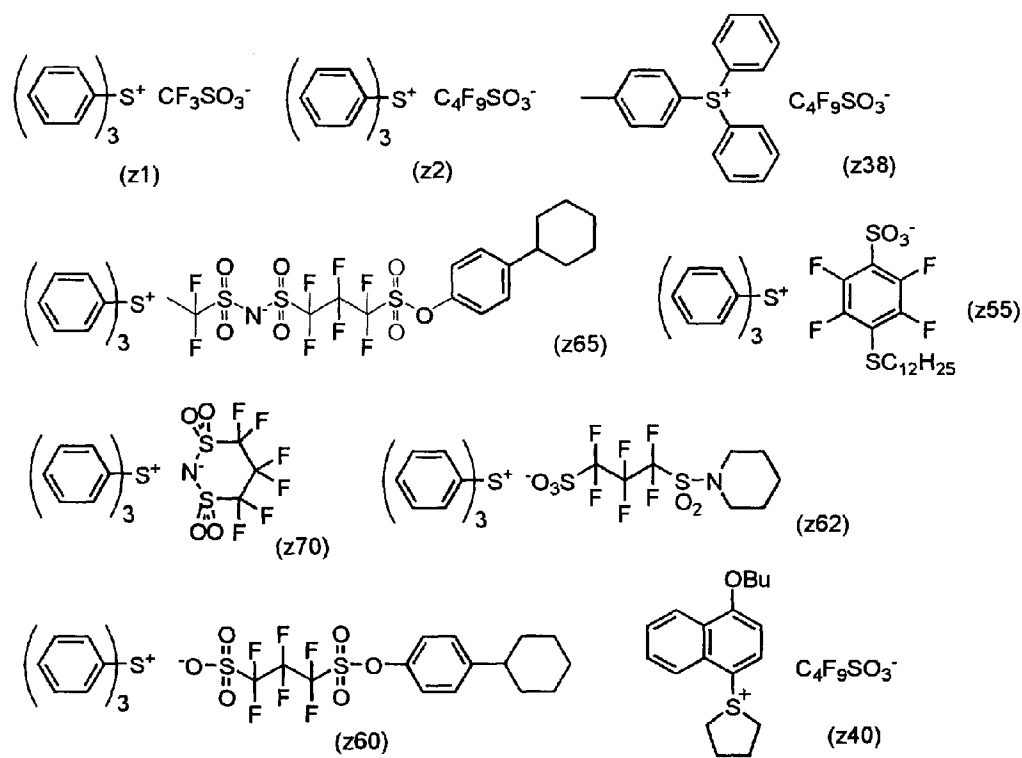
[0329] [表3]

表2

	組成					評価				
	樹脂 (質量部)	硬化剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	添加剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	溶剤 (質量部)	EL (%)	フォーカス余裕度 (μm)	パターン倒れ性	現像欠陥 (個)
実施例1	A-1(94.6)	z1(4.5)	N-2(0.35)		W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	13.6	0.40	◎	22個
実施例2	A-2(94.0)	z2(4.7)	N-3(0.40)	AD-1(0.5)	W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1354/531/15)	12.5	0.35	◎	26個
実施例3	A-3(92.8)	z1(5.8)	N-5(0.38)	AD-1(0.5)	W-6(0.50)	SL-2/SL-6/SL-8(1354/531/15)	13.4	0.38	◎	23個
実施例4	A-4(92.7)	z2(6.1)	N-6(0.25)	AD-3(0.5)	W-2(0.50)	SL-1/SL-6(1369/531)	12.8	0.42	◎	27個
実施例5	A-5(94.5)	z38/z62(4.2/2.5)	N-3/N-5(0.40/0.10)		W-1(0.50)	SL-1/SL-6(1369/531)	13.9	0.37	◎	24個
実施例6	A-6(92.5)	z55/z60(4.0/2.5)	N-8(0.52)		W-6(0.50)	SL-2/SL-5(1656/244)	13.1	0.41	◎	24個
実施例7	A-7(92.7)	z65/z1(3.5/3.0)	N-1/N-3(0.20/0.10)	AD-2(0.7)	W-1(0.50)	SL-1/SL-6/SL-8(1641/244/15)	13.2	0.36	◎	29個
実施例8	A-8(91.9)	z70/z62(2.2/4.4)	N-3(0.35)		W-4(0.50)	SL-1/SL-6/SL-7(1438/442/20)	13.4	0.39	◎	21個
実施例9	A-8(92.7)	z38/z70(3.5/3.0)	N-1/N-2(0.20/0.10)		W-1(0.50)	SL-1/SL-6(1641/259)	12.7	0.38	◎	27個
実施例10	A-10(91.9)	z60/z1(2.2/4.4)	N-7(0.35)	AD-2(0.7)	W-4(0.50)	SL-3/SL-4(1438/482)	13.0	0.40	◎	24個
実施例11	A-11(94.6)	z82(4.5)	N-3(0.40)		W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1354/531)	12.5	0.37	◎	23個
実施例12	A-12(94.4)	z40(4.5)	N-3(0.40)	AD-1(0.2)	W-1(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1369/531/15)	12.8	0.42	◎	28個
実施例13	A-13(94.5)	z40(4.7)	N-4(0.35)		W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.0	0.42	◎	22個
実施例14	A-14(94.5)	z65(4.7)	N-2(0.35)		W-5(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.4	0.39	◎	24個
実施例15	A-15(94.5)	z2(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.6	0.37	◎	27個
実施例16	A-16(94.5)	z38(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.1	0.38	◎	28個
実施例17	A-17(94.5)	z38(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.8	0.37	◎	21個
比較例1	Ref-1(94.5)	z1(4.7)	N-2(0.35)		W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	10.5	0.20	×	75個
比較例2	Ref-2(94.5)	z1(4.7)	N-2(0.35)		W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	11.4	0.25	×	38個

[0330] 表2中の略号に対応する化合物は以下に示す化合物である。

[0331] [化73]



[0332] N-1: N, N-ジブチルアニリン

N-2: トリオクチルアミン

N-3: N, N-ジヒドロキシエチルアニリン

N-4: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

N-5: 2, 6-ジイソプロピルアニリン

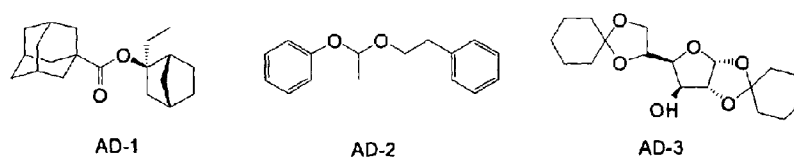
N-6: ヒドロキシアクチピリン

N-7: トリスメトキシメチルエチルアミン

N-8: トリエタノールアミン

[0333] (溶解促進性化合物)

[化74]



- [0334] W-1: メガファックF176(大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系)
W-2: メガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系及びシリコン系)
W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系)
W-4: トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)
W-5: KH-20(旭化成(株)製)
W-6: PF6320(OMNOVA社製)
W-7: PF6520(OMNOVA社製)
- [0335] SL-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
SL-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート
SL-3: 2-ヘプタノン
SL-4: 乳酸エチル
SL-5: プロピレングリコールモノメチルエーテル
SL-6: シクロヘキサノン
SL-7: γ -ブチロラクトン
SL-8: プロピレンカーボネート
- [0336] 表2から、本発明のポジ型レジスト組成物は、比較用ポジ型レジスト組成物に比べて現像欠陥数が低減され、且つ露光ラチチュード・フォーカス余裕度・パターン倒れ性が高次元で両立することが明らかである。
- [0337] <実施例18-34>
[液浸露光評価]
シリコンウエハー上に反射防止膜ARC29A(ブリュワーサイエンス社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に表3に示したポジ型レジスト組成物を塗布し、120℃で60秒間ベークを行い、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(NA0.75)を用い、パターン露光した。液浸液としては不純物5ppb以下の超純水を使用した。その後120℃で60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥

し、ラインパターンを得た。前記標準レジスト評価と同様の評価方法にて、露光ラチチュード、フォーカス余裕度、パターン倒れ性、現像欠陥の評価を行った結果を表3に示した。表中、疎水性樹脂(HR)は前記具体例に記載のものである。

[0338] [表4]

表3

	組成										EL (%)	フォーカス余裕度 (μm)	パターン 現像性	現像欠陥 (個)
	樹脂 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	添加剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	疎水性樹脂(HR) (質量部)	溶剤 (質量部)							
実施例18	A-1(94.6)	z1(4.5)	N-2(0.35)		W-1(0.50)	HR-45(0.5)	SL-1/SL-5(1140/760)				13.4	0.38	◎	23個
実施例19	A-2(94.0)	z2(4.7)	N-3(0.40)	AD-1(0.5)	W-3(0.50)	HR-45(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1354/531/15)				12.7	0.40	◎	28個
実施例20	A-3(92.8)	z1(5.8)	N-5(0.38)	AD-1(0.5)	W-6(0.50)	HR-45(1.0)	SL-2/SL-6/SL-8(1354/531/15)				13.0	0.37	◎	24個
実施例21	A-4(92.7)	z2(6.1)	N-6(0.25)	AD-3(0.5)	W-2(0.50)	HR-37(0.7)	SL-1/SL-6(1368/531)				12.5	0.42	◎	29個
実施例22	A-5(94.5)	z38/z62(4.2/2.5)	N-3/N-5(0.40/0.10)		W-1(0.50)	HR-37(0.8)	SL-1/SL-6(1368/531)				13.5	0.42	◎	26個
実施例23	A-6(92.5)	z55/z60(4.0/2.5)	N-8(0.52)		W-6(0.50)	HR-37(0.8)	SL-2/SL-5(1656/244)				13.0	0.39	◎	22個
実施例24	A-7(92.7)	z65/z1(3.5/3.0)	N-1/N-3(0.20/0.10)	AD-2(0.7)	W-1(0.50)	HR-1(0.6)	SL-1/SL-6/SL-8(1641/244/15)				12.4	0.37	◎	28個
実施例25	A-8(91.9)	z70/z62(2.2/4.4)	N-3(0.35)		W-4(0.50)	HR-1(0.7)	SL-1/SL-6/SL-7(1438/442/20)				12.6	0.38	◎	23個
実施例26	A-9(92.7)	z38/z70(3.5/3.0)	N-1/N-2(0.20/0.10)		W-1(0.50)	HR-8(0.5)	SL-1/SL-6(1641/259)				13.1	0.37	◎	27個
実施例27	A-10(91.9)	z60/z1(2.2/4.4)	N-7(0.35)	AD-2(0.7)	W-4(0.50)	HR-8(0.6)	SL-3/SL-4(1438/462)				12.8	0.40	◎	26個
実施例28	A-11(94.6)	z62(4.5)	N-3(0.40)		W-1(0.50)	HR-30(0.5)	SL-1/SL-5(1354/531)				13.6	0.35	◎	24個
実施例29	A-12(94.4)	z40(4.5)	N-3(0.40)	AD-1(0.2)	W-1(0.50)	HR-25(0.5)	SL-1/SL-5/SL-8(1368/531/15)				12.5	0.38	◎	26個
実施例30	A-13(94.5)	z40(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	HR-25(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)				13.4	0.42	◎	25個
実施例31	A-14(94.5)	z65(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	HR-28(1.0)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)				12.8	0.37	◎	24個
実施例32	A-15(94.5)	z2(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	HR-34(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)				13.9	0.41	◎	27個
実施例33	A-16(94.5)	z38(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	HR-34(0.8)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)				13.1	0.36	◎	26個
実施例34	A-17(94.5)	z38(4.7)	N-2(0.35)		W-3(0.50)	HR-37(0.8)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)				13.2	0.39	◎	21個

[0339] 以上から、本発明のポジ型レジスト組成物がArF液浸露光によるパターン形成にも

好適に用いることができることが確認された。

産業上の利用可能性

[0340] 本発明のポジ型レジスト組成物により、高次のレベルで露光ラチチュード、フォーカス余裕度、パターン倒れ性を両立させ、さらには現像欠陥を低減したポジ型レジスト膜が得られる。本発明のポジ型レジスト組成物及び当該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程、平版印刷版、酸硬化性組成物の形成に好適に使用される。

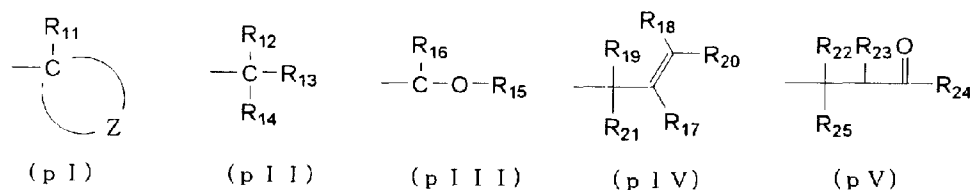
[0341] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2007年7月13日出願の日本特許出願(特願2007-184394)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [1] (A) 下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有する繰り返し単位を有し、かつ下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有する繰り返し単位を有し、さらにポリマー主鎖に下記一般式(1)で表される構造を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、および(C) 溶剤とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

[化1]



一般式(pI)～(pV)において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

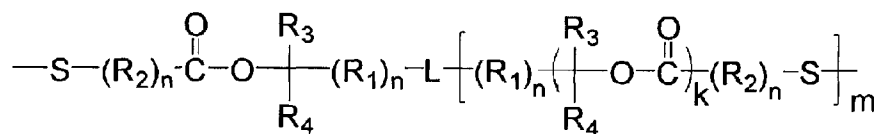
Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[化2]



(1)

一般式(1)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1, R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

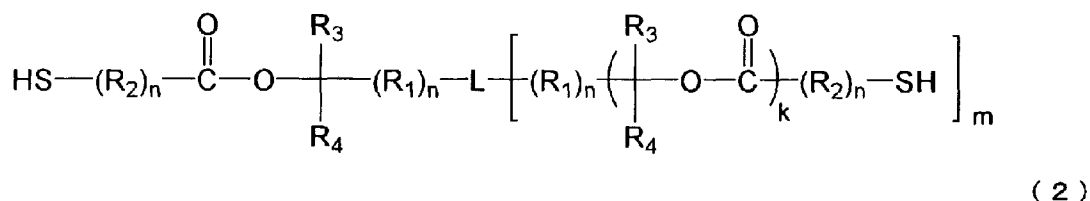
R_3, R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3, R_4 は、隣接する R_1, L 上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n, k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

- [2] 樹脂(A)が、一般式(2)で表される化合物と重合開始剤を用いて、モノマーを重合させて得られた樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[化3]



一般式(2)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1, R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

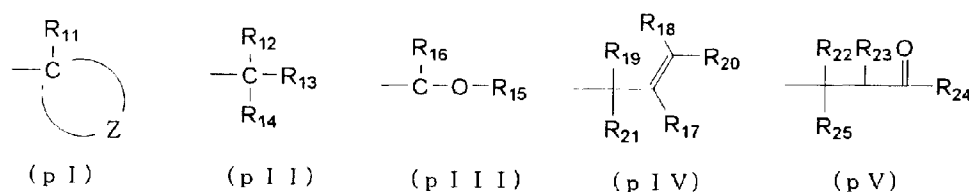
R_3, R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3, R_4 は、隣接する R_1, L 上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n、kは独立して0又は1を表す。

mは1から16の整数を表す。

- [3] 樹脂(A)が、さらにラクトン基を含む繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。
- [4] 樹脂(A)が、更に極性基で置換された脂環炭化水素構造を含む繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。
- [5] 樹脂(A)が、更にアルカリ可溶性基を含む繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。
- [6] 樹脂(A)中に含まれる構成単位の総モル数に対し、前記一般式(1)で表される構造のモル数が2.5～10モル%であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。
- [7] 下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる第一の基を有するモノマーと、下記一般式(pI)～(pV)のいずれかで表される基から選ばれる、第一の基とは異なる第二の基を有するモノマー、および、一般式(2)で表される化合物と重合開始剤を用いて、モノマーを重合することを特徴とする、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂の製造方法。

[化4]



一般式(pI)～(pV)において、

R_{11} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

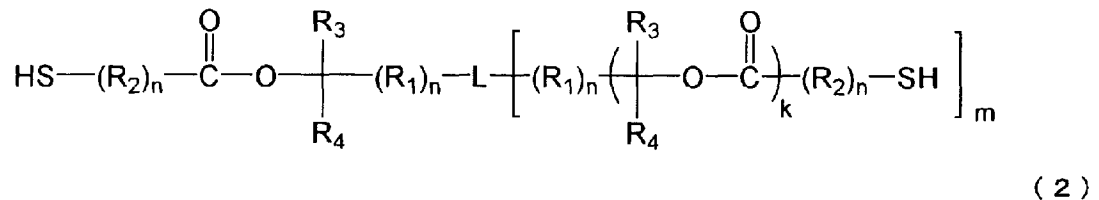
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、又は R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれ

れか、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[化5]



一般式(2)中、

Lは、 $m=1$ の時、単結合又はヘテロ原子を有してもよい2価の炭化水素基を表し、 $m \geq 2$ の時、ヘテロ原子を有してもよい $m+1$ 価の炭化水素基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立してアルキレン、シクロアルキレン、オキシアルキレン、アリーレン、2価のチアゾリン環、2価のオキサゾリン環、2価のイミダゾリン環からなる群から選ばれる基またはこれらの基の2つ以上の組み合わせにより形成される2価の基を表す。

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。また、 R_3 、 R_4 は、隣接する R_1 、L上の炭素原子と結合し、環構造を形成してもよい。

n 、 k は独立して0又は1を表す。

m は1から16の整数を表す。

- [8] 請求項1から6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により膜を形成し、該塗膜を露光し、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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)

G03F7/039, C08F2/38, C08F20/10, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/085301 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), & KR 2006126836 A & CN 1930194 A & US 2007/190449 A1 & JP 2007-327062 A	1-8
A	JP 2006-091762 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 06 April, 2006 (06.04.06), & US 2006/068324 A1	1-8
A	JP 2006-249225 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), & US 2006/204888 A1 & KR 2006099440 A	1-8

☒ 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
31 July, 2008 (31.07.08)Date of mailing of the international search report
12 August, 2008 (12.08.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062524

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 11-119434 A (Fujitsu Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99), & KR 99036486 A & US 6207342 B1 & KR 292392 B & TW 578036 A & JP 3676918 B2	1-8
A	JP 2004-334156 A (JSR Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), & US 2004/048192 A1 & CN 1501166 A & TW 200404855 A & US 7144675 B2 & CN 1288499 C	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G03F7/039, C08F2/38, C08F20/10, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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）

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
A	WO 2005/085301 A1（三菱レイヨン株式会社）2005.09.15, & KR 2006126836 A & CN 1930194 A & US 2007/190449 A1 & JP 2007-327062 A	1 - 8
A	JP 2006-091762 A（丸善石油化学株式会社）2006.04.06, & US 2006/068324 A1	1 - 8
A	JP 2006-249225 A（丸善石油化学株式会社）2006.09.21, & US 2006/204888 A1 & KR 2006099440 A	1 - 8

☒ 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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

外川 敬之

2 H

3 7 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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 11-119434 A (富士通株式会社) 1999. 04. 30, & KR 99036486 A & US 6207342 B1 & KR 292392 B & TW 578036 A & JP 3676918 B2	1 - 8
A	JP 2004-334156 A (J S R 株式会社) 2004. 11. 25, & US 2004/048192 A1 & CN 1501166 A & TW 200404855 A & US 7144675 B2 & CN 1288499 C	1 - 8