

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5002137号
(P5002137)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl. F1
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/039 G01

請求項の数 18 (全 63 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-219198 (P2005-219198) (22) 出願日 平成17年7月28日 (2005.7.28) (65) 公開番号 特開2007-34049 (P2007-34049A) (43) 公開日 平成19年2月8日 (2007.2.8) 審査請求日 平成20年2月5日 (2008.2.5)</p>	<p>(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号 (74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛 (74) 代理人 100151194 弁理士 尾澤 俊之 (74) 代理人 100177105 弁理士 木村 伸也 (72) 発明者 樽谷 晋司 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内 審査官 倉持 俊輔</p>
--	---

最終頁に続く

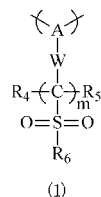
(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 樹脂を構成する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あり、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(但し、下記構造式(1)で表される単位を含むポリマーを除く)、(C) 塩基性化合物、(D) 界面活性剤、(E) 溶剤を含有する化学増幅型レジスト組成物の製造方法において、(A) 成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【化100】



式中、

- A は、非芳香族系のポリマー主鎖であり、
- W は、単結合、または非芳香族系の連結基であり、
- m は、0 ~ 10 であり、

R_4 及び R_5 は、独立して、水素、 $(C_1 - C_{18})$ アルキル、 $SO_2 R_7$ 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_n SO_2 R_7$ 、 $(CH_2)_n COR_7$ 、 $(CH_2)_n OR_7$ 、 $CO_2(CH_2)_n CO_2 R_7$ 、 $O(CH_2)_n CO_2 R_7$ 、 $(CH_2)_n CO_2 R_7$ 、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、 R_4 及び R_5 は結合して、置換されていないかもしくは置換されたアルキル環状構造を形成するか、 R_4 及び R_5 は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_n CN$ 、水素、 $(C_1 - C_{18})$ 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基で保護された酸性構造要素から選択され、 R_6 は、独立して、 $(C_1 - C_{18})$ 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基、 $(CH_2)_n SO_2 R_7$ 、 $(CH_2)_n COR_7$ 、 $(CH_2)_n OR_7$ 、 $(CH_2)_n CO_2 R_7$ であり、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_n CN$ 、水素、 $(C_1 - C_{18})$ 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては R_5 及び R_6 は結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換された環状アルキル単位を形成し、そして n は 1 ~ 18 である。

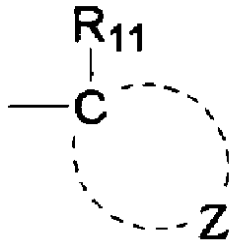
10

【請求項 2】

樹脂 (B) が、下記一般式 (p I) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【化 1 0 1】

20



(p I)

30

一般式 (p I) 中、

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

【請求項 3】

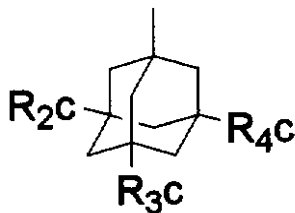
樹脂 (B) が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項 4】

樹脂 (B) が、下記一般式 (VII a) で表される構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

40

【化 1 0 2】



(VII a)

50

一般式(VII a)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、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法において、(A)成分の溶液と(B)成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項6】

(E)成分以外の全ての原材料を溶液として準備し、各々の原材料を溶液として混合する工程を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

10

【請求項7】

(C)及び(D)成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項8】

(C)及び(D)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが $0.4 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項9】

(C)及び(D)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする請求項7又は8に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

20

【請求項10】

(B)成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項11】

(B)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが $2.0 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項12】

(B)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする請求項10又は11に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項13】

(A)成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

30

【請求項14】

(A)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが $0.4 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項13に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項15】

(A)成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする請求項13又は14に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項16】

請求項1～15のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法によって得られた化学増幅型レジスト組成物を $0.05 \mu m$ 以下の平均ポアサイズのフィルターでろ過することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

40

【請求項17】

$0.05 \mu m$ 以下の平均ポアサイズのフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする請求項16に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【請求項18】

請求項1～17のいずれか一項に記載の製造方法で製造された化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用される化学増幅型ポジ型及びネガ型レジスト組成物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適な化学増幅型ポジ型及びネガ型レジスト組成物の製造方法に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、基板上に成膜した直後は現像液に対して難溶性又は不溶性であるが、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部の現像液に対する溶解性を向上させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。また、化学増幅系ネガ型レジスト組成物は、基板上に成膜した直後は現像液に対して易溶性であるが、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部の現像液に対する溶解性を低下させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

10

【 0 0 0 3 】

一般にKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザ、EUV（極端紫外光）、EB（電子線）等を光源（放射線源）に用いる化学増幅型のレジスト組成物は、例えば、特開2002-296779号公報（特許文献1）に記載されているように、樹脂成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、これらの成分を溶解可能な有機溶剤とを含むものである。

20

そして、このような化学増幅型のレジスト組成物には、高解像性、高感度、および良好な形状のレジストパターンなどが要求される。

【 0 0 0 4 】

近年のように0.11ミクロン以下の高解像性のレジストパターンが要求されるようになってくると、これらの特性に加えて、従来以上に現像後のレジストパターンのディフェクト（表面欠陥）の改善がますます必要となってくる。

このディフェクトとは、例えば、KLAテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、レジストパターン間のブリッジ等である。

30

【 0 0 0 5 】

このようなディフェクトを改善する為に、主にこれまで、レジスト組成物の樹脂成分や酸発生剤成分や溶剤成分などのレジスト組成を中心に、改善が試みられている〔特開2001-56556号公報（特許文献2）〕。

また、レジスト溶液（溶液状態のレジスト組成物）保管中に、微細な粒子が発生するレジスト溶液の異物経時特性（レジスト組成物を保存しているうちに、当該レジスト組成物中に固体状の異物が発生してくること；保存安定性）も問題となっており、その改善が望まれている。

40

この異物経時特性改善の為に、上記同様、レジスト組成を中心に改善が試みられている〔特開2001-22072号公報（特許文献3）〕。

しかしながら、特許文献2及び3に記載の技術は、その効果において未だ十分なものではない。

【 0 0 0 6 】

さらには、上記微細な微粒子が発生すると上記ディフェクトの原因になることもあり、ディフェクトの改善のためにも異物経時特性の改善が強く望まれている。

しかしながら、これまでこの現象後のレジストパターンのディフェクト、保存安定性を十分に改善する方法は知られていない。

【 0 0 0 7 】

50

ところで、特開2002-62667号公報(特許文献4)には、レジスト組成物をフィルターを通過させることにより、ラインを循環させるレジスト組成物中の微粒子の量を低減したレジスト組成物の製造方法が提案されている。

この特許文献4に記載のように、レジスト組成物の製造において、レジスト組成物を製造し、フィルターを通過させることは知られているが、このような方法においても、上述の様な現像後のレジストパターンのディフェクト、保存安定性を十分に改善するには至らない。

【0008】

また、特開平2001-350266号公報(特許文献5)には、正のゼータ電位を有するフィルターを通過させるレジスト組成物の製造方法が提案されている。しかしながら、特許文献5に記載の方法により、レジスト組成物を処理すると、その組成が変化することがある。この組成の変化はレジスト組成物の感度やレジストパターンサイズの変化を引き起こすため不都合である。

【0009】

特開2001-350266号公報では、負のゼータ電位を有するフィルターを通過させるレジスト組成物の製造方法が提案されているが、近年、レジストパターンのディフェクトの中でも、特にKrFエキシマレーザー以降、すなわち特にKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、EUV、EB等を光源とした110nm以下のレジストパターンのような微細なレジストパターンを形成する場合には、ディフェクトの解決の問題がいつそう厳しくなっており、この要求に応えるには十分ではない。

【0010】

特開2004-212975号公報(特許文献6)は、現像後のレジストパターンのディフェクトの発生を抑制できるレジスト組成物を提供すべく、特定のゼータ電位を有する膜を有するフィルターを通過させることを開示している。

【0011】

すなわち、パターンの微細化により更に厳しくなってきた現像後の微細なスカムやマイクロブリッジといったディフェクトを抑制することが極めて重要な問題となってきている。しかしながら、上記の先行技術ではいずれも十分な解決がなされていない。

【0012】

また、特開平10-232492号公報(特許文献7)は、i線用レジストの調製において、原料を溶液で混合することで仕込み精度を向上させ、その組成物から得られるレジストパターンの寸法精度の向上を図っている。

特表平10-512970号公報(特許文献8)は、レジストの調製において、イオン交換樹脂を用いて金属イオン量を低減したノボラック樹脂を使用する方法を開示している。

特表2004-523806号公報(特許文献9)は、樹脂溶液を濾過することで、金属量低減、製膜性を向上する技術を開示している。

特開2004-326092号公報(特許文献10)は、レジストの調製において、樹脂を活性炭と接触させる処理を行うことを開示している。

特開2003-330202号公報(特許文献11)は、レジストの経時変化を抑制するため、樹脂溶液をろ過する方法を開示している。

【0013】

【特許文献1】特開2002-296779号公報

【特許文献2】特開2001-56556号公報

【特許文献3】特開2001-22072号公報

【特許文献4】特開2002-62667号公報

【特許文献5】特開2001-350266号公報

【特許文献6】特開2004-212975号公報

【特許文献7】特開平10-232492号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 8】特表平 10 - 512970 号公報
 【特許文献 9】特表 2004 - 523806 号公報
 【特許文献 10】特開 2004 - 326092 号公報
 【特許文献 11】特開 2003 - 330202 号公報
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、現像後のレジストパターンのディフ
 ェクト、特に微細なスカムやマイクロブリッジの発生を抑制できるレジスト組成物が得ら
 れる技術を提供することを課題とする。また、異物経時特性（保存安定性）に優れたレジ
 スト組成物が得られる技術を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

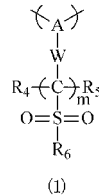
【0015】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

< 1 > (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 樹脂を構成する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あり、
 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対
 する溶解度が増加する樹脂(但し、下記構造式(1)で表される単位を含むポリマーを除
 く)、(C) 塩基性化合物、(D) 界面活性剤、(E) 溶剤を含有する化学増幅型レジス
 ト組成物の製造方法において、(A) 成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特
 徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

20

【化 103】



式中、

A は、非芳香族系のポリマー主鎖であり、
 W は、単結合、または非芳香族系の連結基であり、
 m は、0 ~ 10 であり、

30

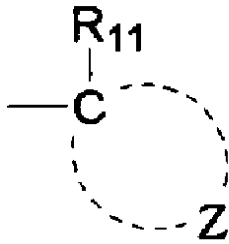
R₄ 及び R₅ は、独立して、水素、(C₁ - C₁₈) アルキル、SO₂R₇、C(O)
 R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(
 CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、酸不安定
 性基で保護された酸性構造要素であるか、R₄ 及び R₅ は結合して、置換されていないか
 もしくは置換されたアルキル環状構造を形成するか、R₄ 及び R₅ は結合して、その環状
 構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置
 換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、R₇ は、
 (CH₂)_nCN、水素、(C₁ - C₁₈) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸
 不安定性基で保護された酸性構造要素から選択され、R₆ は、独立して、(C₁ - C₁₈)
 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH
 2)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、(CH₂)_nCO₂R₇ であり、この際、R₇ は
 (CH₂)_nCN、水素、(C₁ - C₁₈) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び
 酸不安定性基から選択されるか、場合によっては R₅ 及び R₆ は結合して、スルホン基を
 含む置換されていないかもしくは置換された環状アルキル単位を形成し、そして n は 1 ~
 18 である。

40

< 2 > 樹脂 (B) が、下記一般式 (p I) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造
 を有する繰り返し単位を有することを特徴とする前記 < 1 > に記載の化学増幅型レジスト
 組成物の製造方法。

50

【化101】



(p I)

10

一般式 (p I) 中、

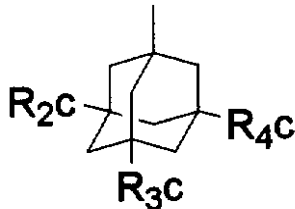
R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

< 3 > 樹脂 (B) が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 4 > 樹脂 (B) が、下記一般式 (V I I a) で表される構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

20

【化102】



(V I I a)

一般式 (V I I a) 中、R_{2c} ~ 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} ~ R_{4c} の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。

30

< 5 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法において、(A) 成分の溶液と (B) 成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 6 > (E) 成分以外の全ての原材料を溶液として準備し、各々の原材料を溶液として混合する工程を含むことを特徴とする前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 7 > (C) 及び (D) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする前記 < 6 > に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

40

< 8 > (C) 及び (D) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが 0.4 μm 以下であることを特徴とする前記 < 7 > に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 9 > (C) 及び (D) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする前記 < 7 > 又は < 8 > に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 10 > (B) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする前記 < 5 > ~ < 9 > のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 11 > (B) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが 2.0 μm 以下であることを特徴とする前記 < 10 > に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方

50

法。

< 1 2 > (B) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする前記< 1 0 >又は< 1 1 >に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 1 3 > (A) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする前記< 1 > ~ < 1 2 >のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 1 4 > (A) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの平均ポアサイズが $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記< 1 3 >に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 1 5 > (A) 成分の溶液のろ過に使用するフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする前記< 1 3 >又は< 1 4 >に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

10

< 1 6 > 前記< 1 > ~ < 1 5 >のいずれか一項に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法によって得られた化学増幅型レジスト組成物を $0.05 \mu\text{m}$ 以下の平均ポアサイズのフィルターでろ過することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 1 7 > $0.05 \mu\text{m}$ 以下の平均ポアサイズのフィルターの材質がポリエチレンを含むことを特徴とする前記< 1 6 >に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

< 1 8 > 前記< 1 > ~ < 1 7 >のいずれか一項に記載の製造方法で製造された化学増幅型レジスト組成物。

本発明は、上記< 1 > ~ < 1 8 >に記載の発明であるが、以下、他の事項を含めて記載している。

20

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂、(C) 塩基性化合物、(D) 界面活性剤、(E) 溶剤を含有する化学増幅型レジスト組成物の製造方法において、(A) 成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【 0 0 1 6 】

(2) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂、(C) 塩基性化合物、(D) 界面活性剤、(E) 溶剤を含有する化学増幅型レジスト組成物の製造方法において、(A) 成分の溶液と(B) 成分の溶液を準備して混合する工程を含むことを特徴とする上記(1)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

30

【 0 0 1 7 】

(3) (E) 成分以外の全ての原材料を溶液として準備し、各々の原材料を溶液として混合する工程を含むことを特徴とする上記(1)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

(4) (B) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする上記(1) ~ (3)のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【 0 0 1 8 】

(5) フィルターの平均ポアサイズが $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(4)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

40

(6) (A) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする上記(1) ~ (5)のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

(7) フィルターの平均ポアサイズが $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(6)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

【 0 0 1 9 】

(8) (C) 及び(D) 成分の溶液をフィルターでろ過する工程を含むことを特徴とする上記(3) ~ (7)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

(9) フィルターの平均ポアサイズが $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(8)に記載の化学増幅型レジスト組成物の製造方法。

50

【 0 0 2 0 】

(1 0) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂、(C) 塩基性化合物、
 (D) 界面活性剤、(E) 溶剤を含有する化学増幅型レジスト組成物を $0.05 \mu\text{m}$
 以下の平均ポアサイズのフィルターでろ過する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の化学増幅
 型レジスト組成物の製造方法。

(1 1) 上記 (1) ~ (1 0) のいずれかに記載の製造方法で製造された化学増幅型レジ
 スト組成物。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

10

本発明の化学増幅型レジスト組成物の製造方法の特徴は、溶液状態の原材料を混合して
 レジスト組成物を製造することにより、欠陥やパーティクルの経時増加を抑えることにあり、
 少なくとも予め活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ((A) 成分)
 を含有する溶液を調製し、レジスト組成物の調製に用いる。

従来のように、原材料を粉体で溶剤に添加していく場合、原材料の粒子を核とした凝集
 体が生成し、欠陥やパーティクルの増加につながる。

凝集体の核となりやすい原材料としては、(A) 成分、さらには酸の作用によりアルカ
 リ現像液に対する溶解度が変化する樹脂 ((B) 成分) であり、(A) 成分を含有する溶
 液及び (B) 成分を含有する溶液を調製し、これらの溶液を、レジスト組成物の調製に用
 いることがより好ましく、さらには、全ての原材料の各々について、予め溶剤に溶解した
 溶液 (原材料の溶液) を用いて混合する方法が最も好ましい。

20

(A) ~ (D) 成分などの原材料の溶液の調製に用いる溶剤には、(E) 成分を用いる
 。(E) 成分が 2 種以上の場合、それらのうち 1 種又は複数種を用いても良いし、全てを
 用いてもよく、(E) 成分の複数種以上を用いる場合、その体積比率は任意で定めること
 ができる。

原材料の溶液における原材料の濃度は、該原材料が十分に溶解できる濃度以下であれば
 よいが、レジスト調製温度における、原材料の溶剤に対する飽和溶解度
 L の 80 % 以下の濃度であることが好ましい。

$$L (\%) = (\text{飽和溶解時の原材料の質量} / \text{溶剤の体積}) \times 100$$

同一成分について 2 種以上の原材料を用いる場合 (例えば、2 種の光酸発生剤)、原材
 料毎に溶液を作成しても良いし、2 種以上の原材料を含有する混合溶液を作成しても良い
 が、それぞれの原材料ごとに溶液を作成する方が好ましい。

30

【 0 0 2 2 】

更に、これら原材料の溶液をフィルターでろ過した後に混合する方法を取ると、溶液中
 の凝集体の核となりうる微粒子をより低減できるため好ましい。

【 0 0 2 3 】

原材料の溶液を濾過するために使用されるフィルターは、レジスト分野で使用されるも
 のの中から選択され、具体的にはフィルターの材質が、ポリエチレン、ポリプロピレン、
 ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン又はポリスルフォンを含有するものが使用される
 。より具体的には、ミリポア社製のマイクロガード、マイクロガード P l u s、マイクロ
 ガードミニケム - D、マイクロガードミニケム - D P R、ミリポア オブチマイザー D
 E V / D E V - C、ミリポア オブチマイザー 1 6 / 1 4、ポール社製のウルチポア N 6
 6、ポジダイン、ナイロンファルコン等が挙げられる。

40

【 0 0 2 4 】

(B) 成分の溶液をフィルターでろ過する場合、溶液の粘度が高いために、フィルターの
 平均孔径はあまりに小さすぎるとろ過時間が長くなるために生産効率が低くなる恐れが
 ある。また、フィルターの平均孔径が大きすぎる場合には、溶液中に存在する凝集体の核
 となりうる微粒子がフィルターを通り抜けてしまい除くことができない。このため、(B)
 成分の溶液のろ過に用いるフィルターの平均孔径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であ
 ることが好ましい。

50

【 0 0 2 5 】

(B) 成分以外の原材料溶液をフィルターでろ過する場合は、(B) 成分の溶液の場合ほど溶液の粘度は高くないため、フィルターの平均孔径は(B) 成分の溶液の場合ほど大きくする必要がなく、平均孔径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、全ての原材料を混合して均一なレジスト組成物とした後、このレジスト組成物を更にフィルターでろ過することが好ましく、その場合のフィルターの平均孔径は $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。レジスト組成物をろ過する際に用いるフィルターは、前述した材質のものを用いることができる。

【 0 0 2 7 】

最終的なレジスト組成物における固形分濃度は、一般的には $1.0 \sim 30.0$ 質量%、好ましくは $2.0 \sim 20.0$ 質量%である。

【 0 0 2 8 】

以下、各成分について、詳細に説明するが、これらに限定するものではない。

< (A) 成分：活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 >

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光($400 \sim 200 \text{nm}$ の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およ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。

【 0 0 2 9 】

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、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-2 39736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer S*

10

20

30

40

50

ci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., PerkinI, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ - ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

10

20

【0030】

また、これらの光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または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、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。さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、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。

30

【0031】

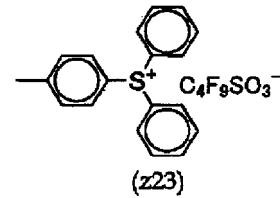
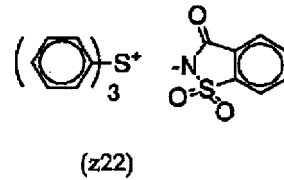
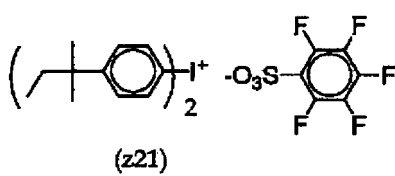
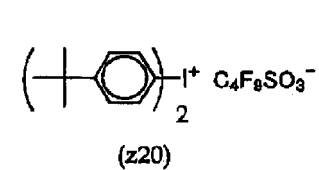
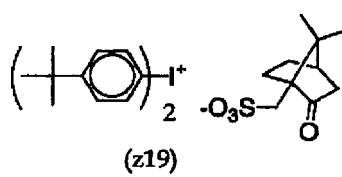
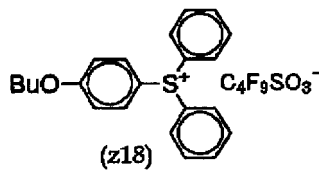
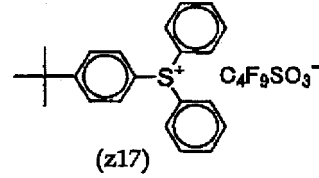
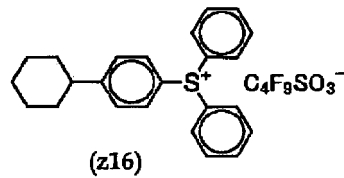
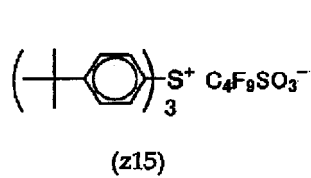
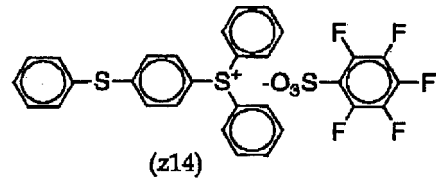
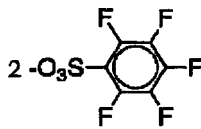
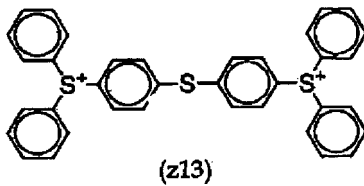
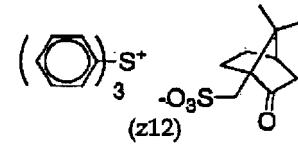
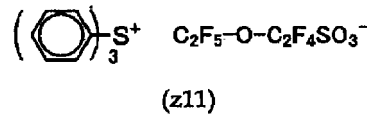
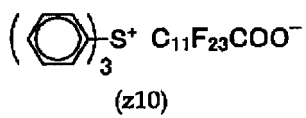
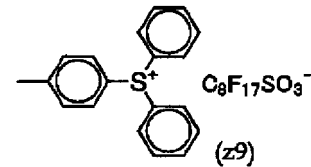
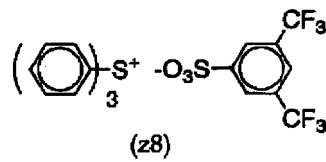
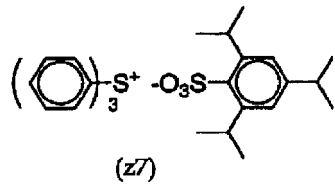
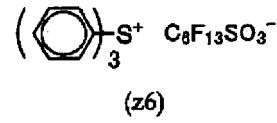
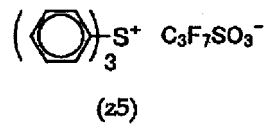
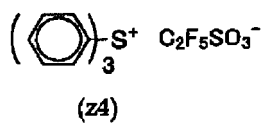
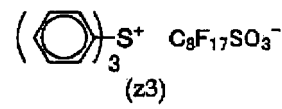
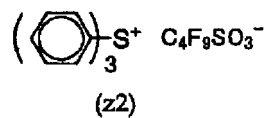
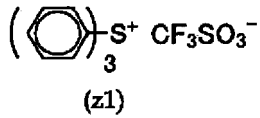
(A) 成分の添加量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1 ~ 20質量%が好ましく、より好ましくは0.5 ~ 10質量%、更に好ましくは1 ~ 7質量%である。

【0032】

(A) 成分として、好ましい例を以下に挙げるが、これらに限定するものではない。

【0033】

【化 1】



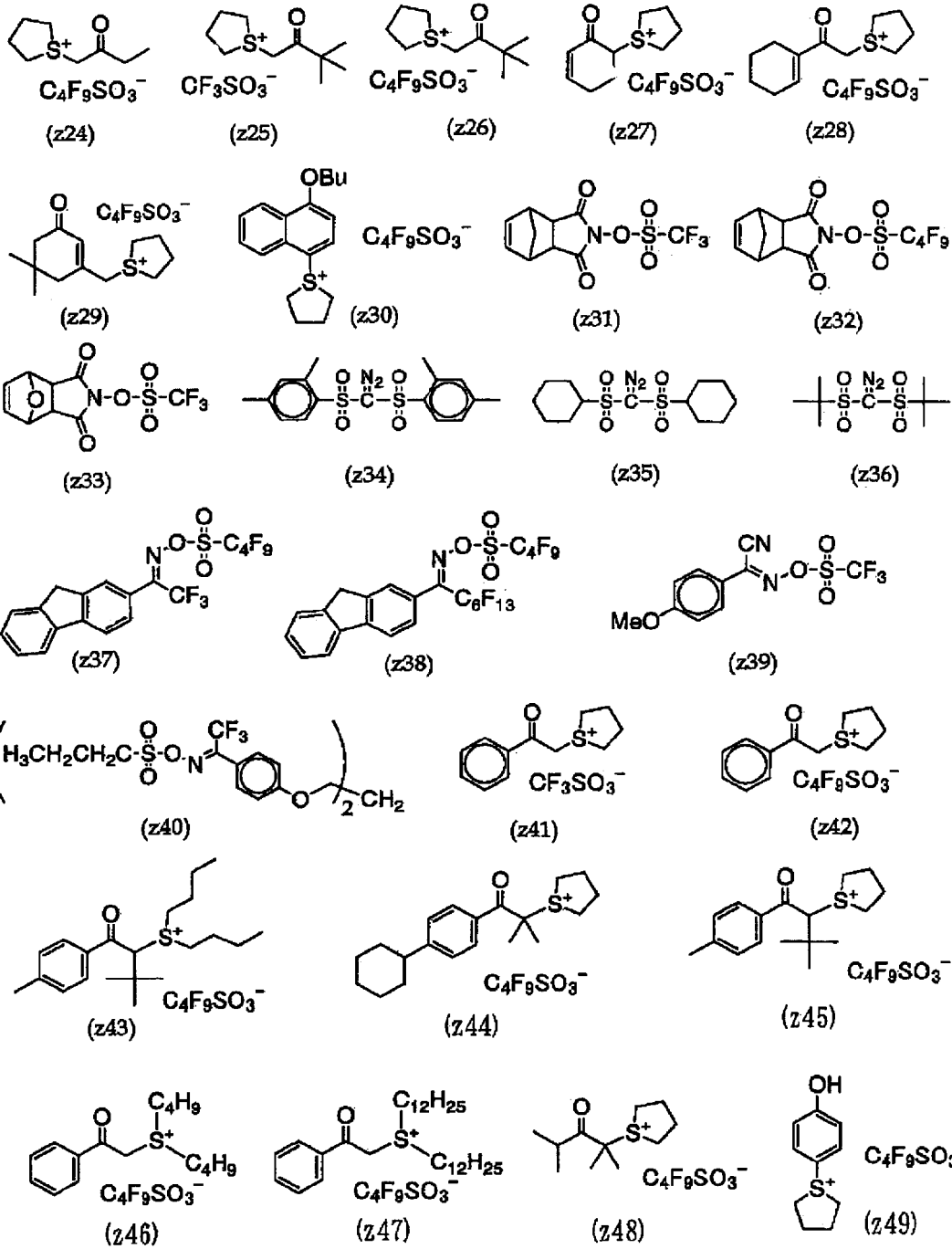
10

20

30

【 0 0 3 4 】

【化 2】



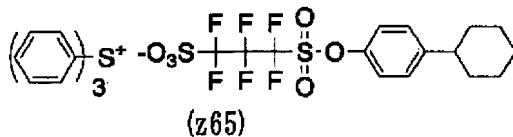
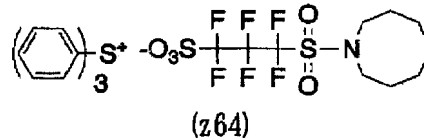
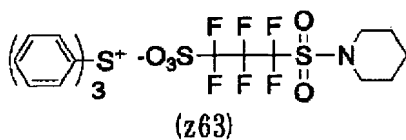
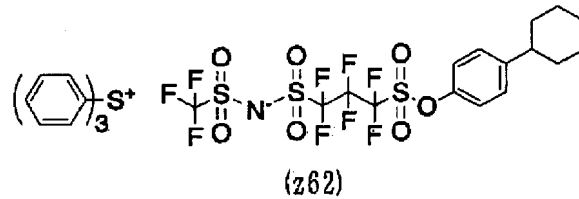
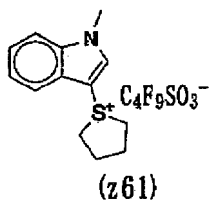
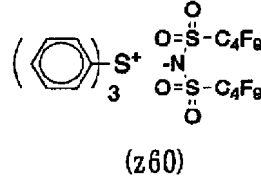
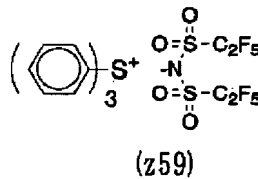
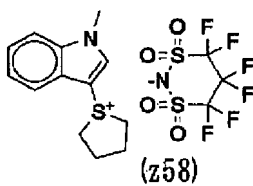
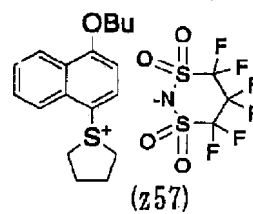
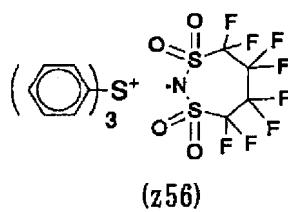
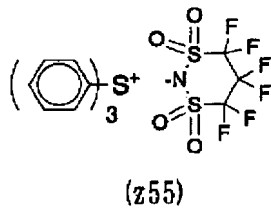
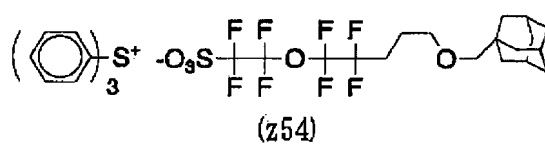
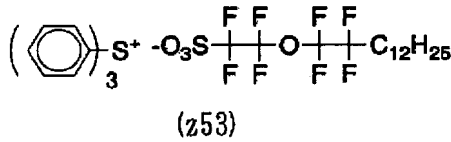
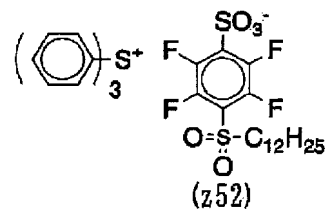
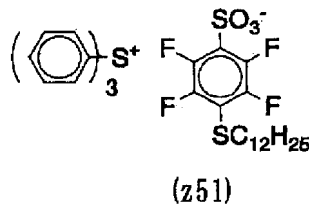
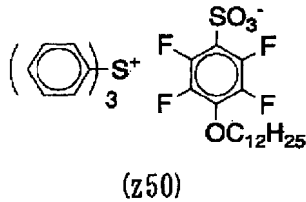
10

20

30

【 0 0 3 5 】

【化3】



【0036】

< (B) 成分：酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂 >

本発明で用いられる酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂（以下、(B)成分と表す）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物から発生した酸によりアルカリ現像液に対する溶解度が変化する樹脂である。

【0037】

レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外光）、EB（電子線）等の250nm以下の波長を持つ光源（放射線源）に用いる化学増幅型のレジスト組成物であり、(B)成分はそれぞれの光源に好適なものであればいずれにても良い。

例えば、KrFエキシマレーザー用ポジ型レジストには、特開2005-10217号

10

20

30

40

50

公報、特開平11-84639、日本特許第3116751号等に記載されている樹脂を用いることができ、KrFエキシマレーザー用ネガ型レジストには、特開2003-302670、特開2005-37414号公報等に記載されている樹脂を用いることができ、ArFエキシマレーザー用ポジ型レジストには、特開2005-37888号公報、特開2005-41857号公報、特開2005-10217号公報等に記載されている樹脂を用いることができる。

【0038】

(B)成分としての酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

10

【0039】

酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOH基、-OH基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は3級エステル基が好ましい。

【0040】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂は、側鎖に-OHもしくは-COOH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0041】

20

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170秒以上が好ましい。特に好ましくは330A/秒以上である(はオングストローム)。

【0042】

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、
-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(メタ)アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂である。

30

【0043】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0044】

(B)成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

40

【0045】

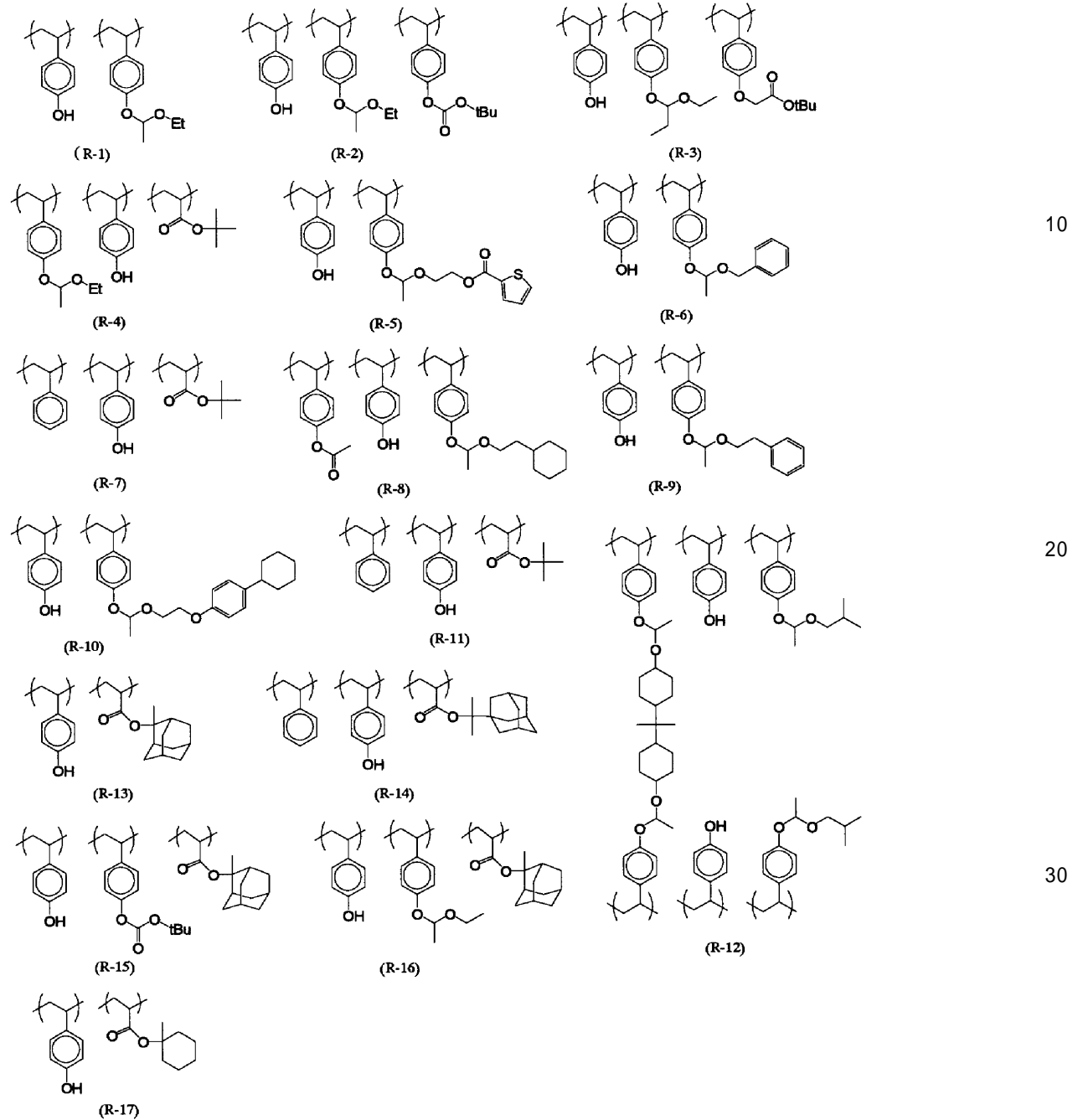
本発明のレジスト組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線(EUVなど)を照射する場合には、(B)成分の樹脂はヒドロキシスチレン繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン/酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルが好ましい。

(B)成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

50

【 0 0 4 6 】

【 化 4 】



【 0 0 4 7 】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

40

【 0 0 4 8 】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。

【 0 0 4 9 】

本発明のポジ型レジスト組成物にArFエキシマレーザー光を照射する場合には、(B)成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

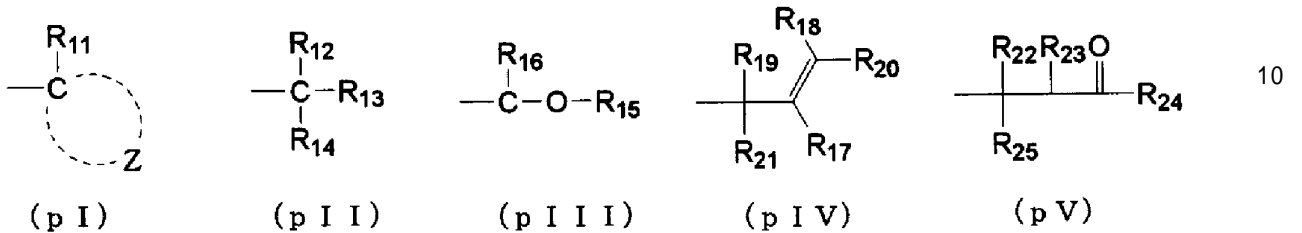
【 0 0 5 0 】

50

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

【0051】

【化5】



【0052】

一般式（p I）～（p V）中、

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

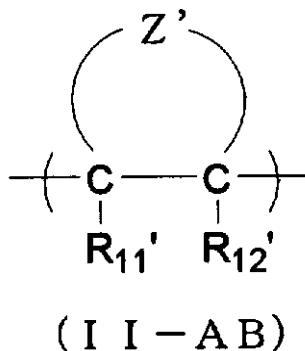
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ の内の少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかはシクロアルキル基を表す。

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

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも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。

【0053】

【化6】



【0054】

一般式（I I - A B）中、

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

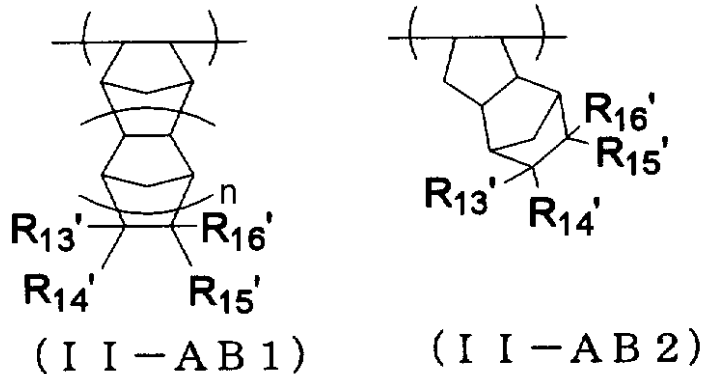
*Z'*は、結合した2つの炭素原子（C - C）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0055】

また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-AB1) 又は一般式 (II-AB2) であることが更に好ましい。

【0056】

【化7】



10

【0057】

一般式 (II-AB1)、(II-AB2) 中、

20

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-R_{17}'$ 、アルキル基又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、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ 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、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ 又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

30

n は、0 又は 1 を表す。

【0058】

一般式 (pI) ~ (pV) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基は、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し、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。

【0059】

$R_{12} \sim R_{25}$ 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。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

40

【0060】

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

【0061】

これらのアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよい。アルキル

50

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）、カルボキシル基、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。

【 0 0 6 2 】

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

10

【 0 0 6 3 】

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

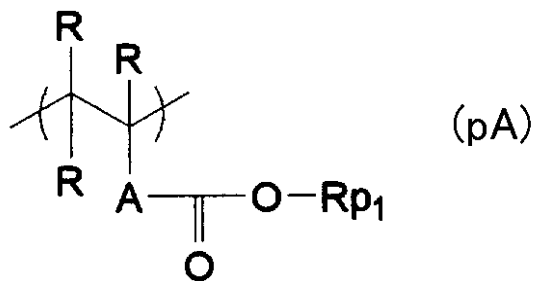
【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

【 化 8 】

20



【 0 0 6 6 】

一般式 (p A) 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。

30

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。

R p 1 は、上記一般式 (p I) ~ (p V) のいずれかの基を表す。

【 0 0 6 7 】

一般式 (p A) 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。

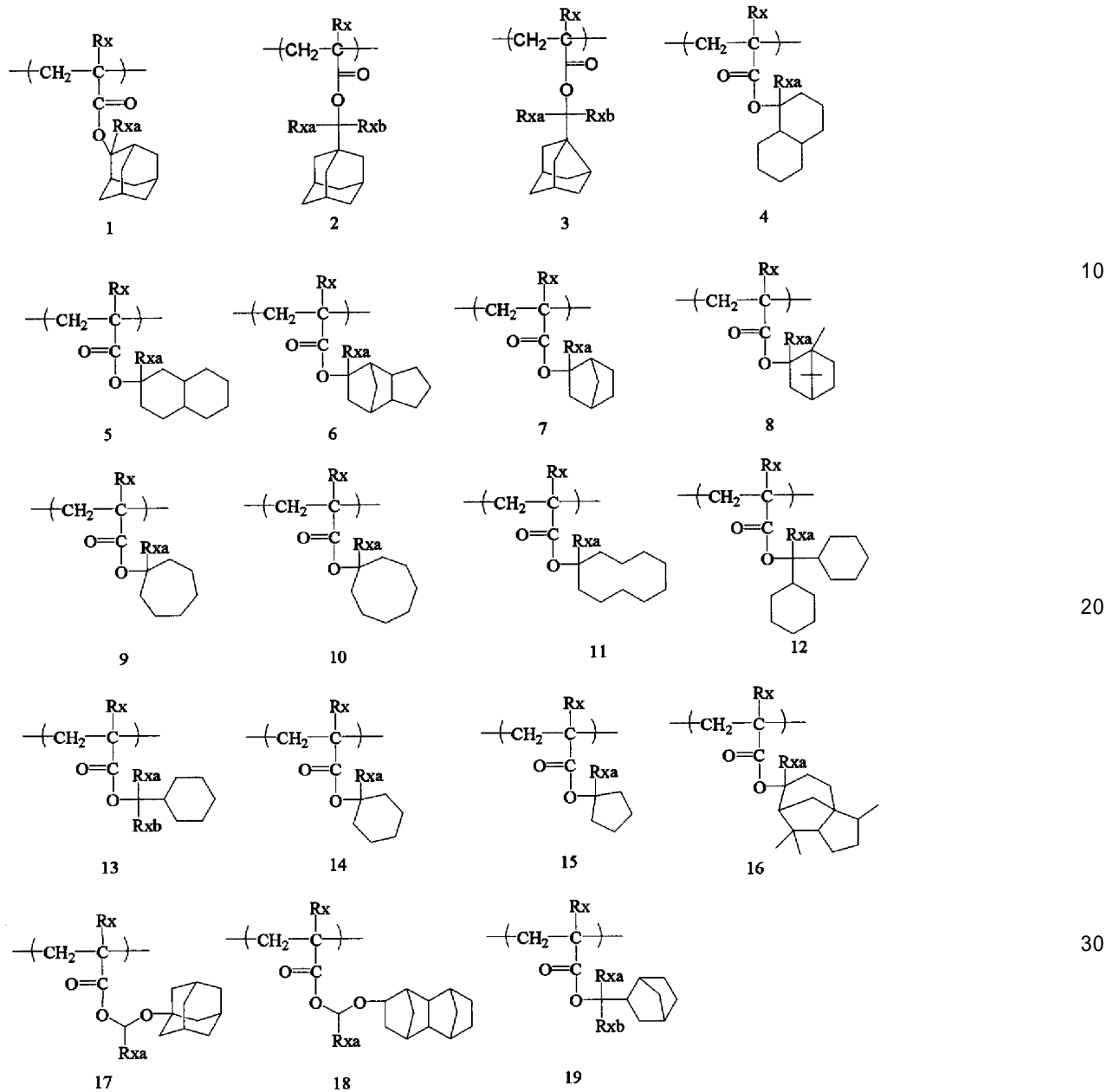
40

【 0 0 6 8 】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【 0 0 6 9 】

【化9】



【0070】

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。

【0071】

一般式(II-AB)に於ける、R₁₁'、R₁₂'のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

40

【0072】

R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分岐状の、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

【0073】

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

50

【 0 0 7 4 】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける R_{12} ~ R_{25} のシクロアルキル基と同様のものが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (I I - A B 1) 又は (I I - A B 2) 中の R_{13}' ~ R_{16}' を挙げるができる。

【 0 0 7 6 】

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

10

【 0 0 7 7 】

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

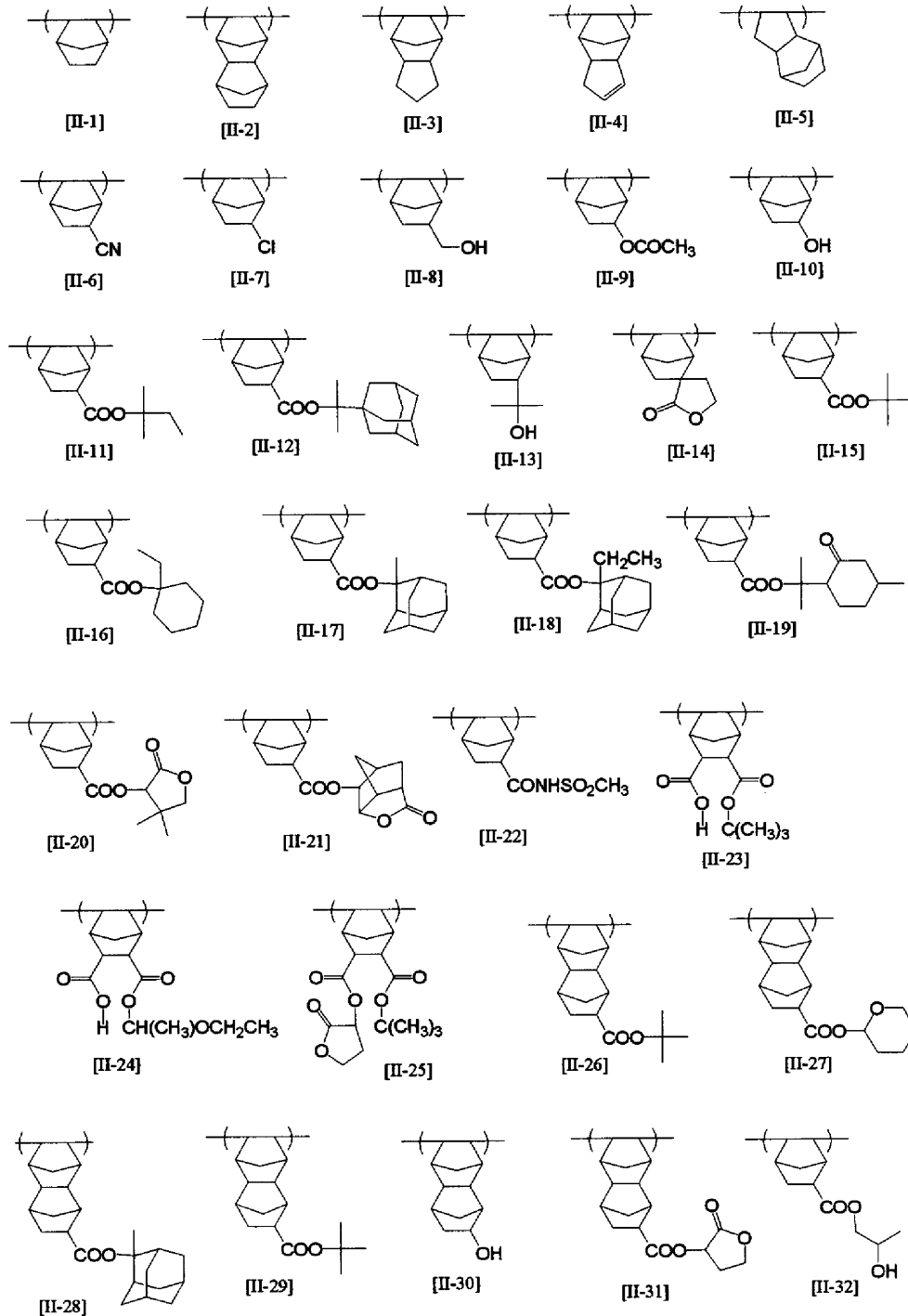
【 0 0 7 8 】

上記一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) で表される繰り返し単位として、下記具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。

【 0 0 7 9 】

20

【化10】



10

20

30

【0080】

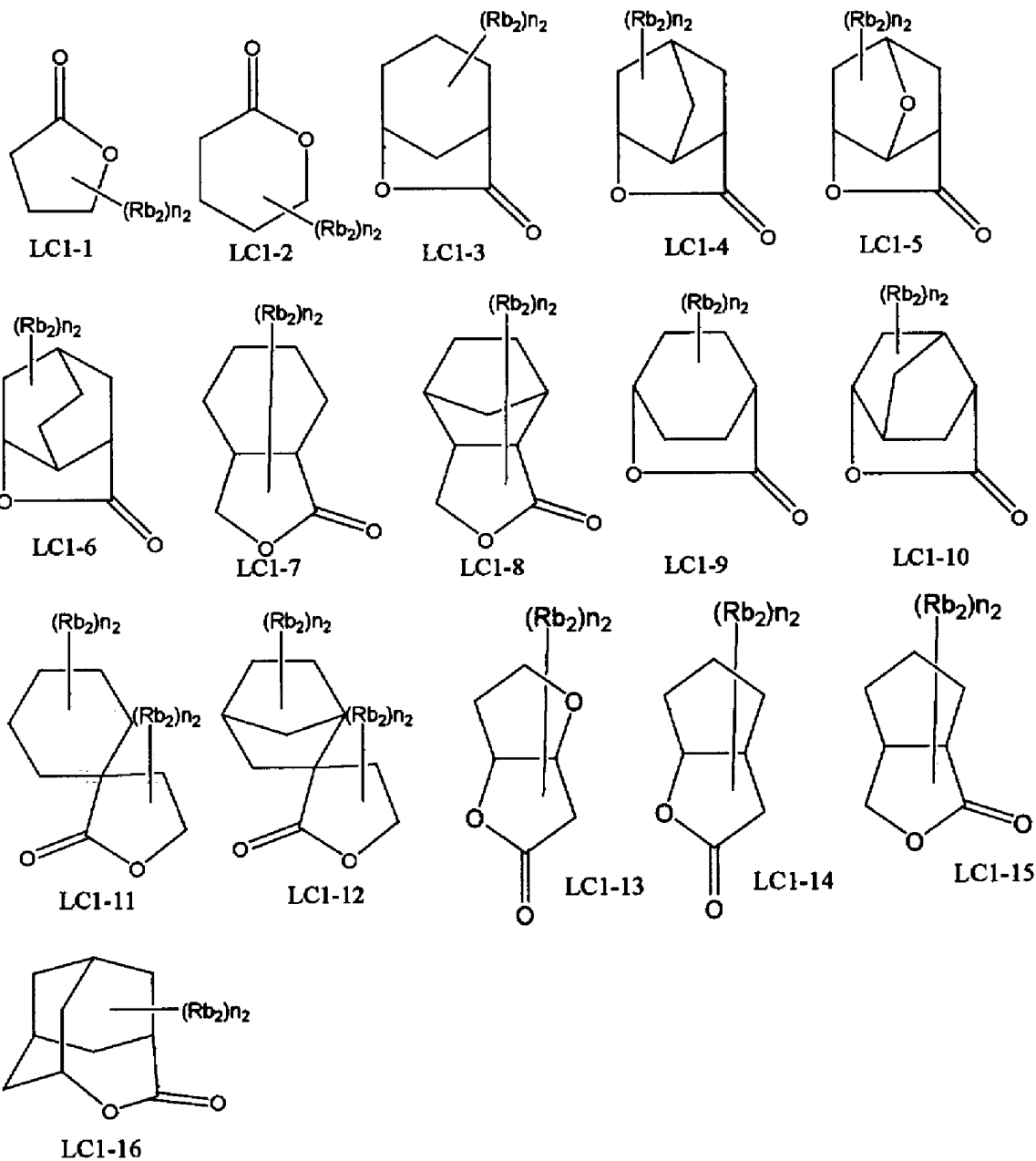
脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、5～7員環ラクトン構造にピシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)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

40

50

【 0 0 8 1 】

【 化 1 1 】



10

20

30

【 0 0 8 2 】

ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。 n_2 が、2 以上の整数の時、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。

40

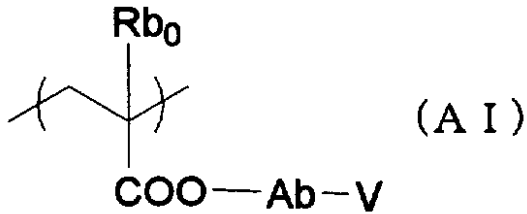
【 0 0 8 3 】

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

50

【 0 0 8 4 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 8 5 】

一般式 (A I) 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 のアルキル基としては、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。 Rb_0 のアルキル基は、置換基を有していてもよい。 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、例えば、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

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、メチル基が好ましい。

20

【 0 0 8 7 】

Ab は、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、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。好ましくは、単結合又は $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基である。

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシル残基、アダマンチル残基、ノルボルニル残基である。

【 0 0 8 8 】

V は、一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のうちのいずれかで示される基を表す。

30

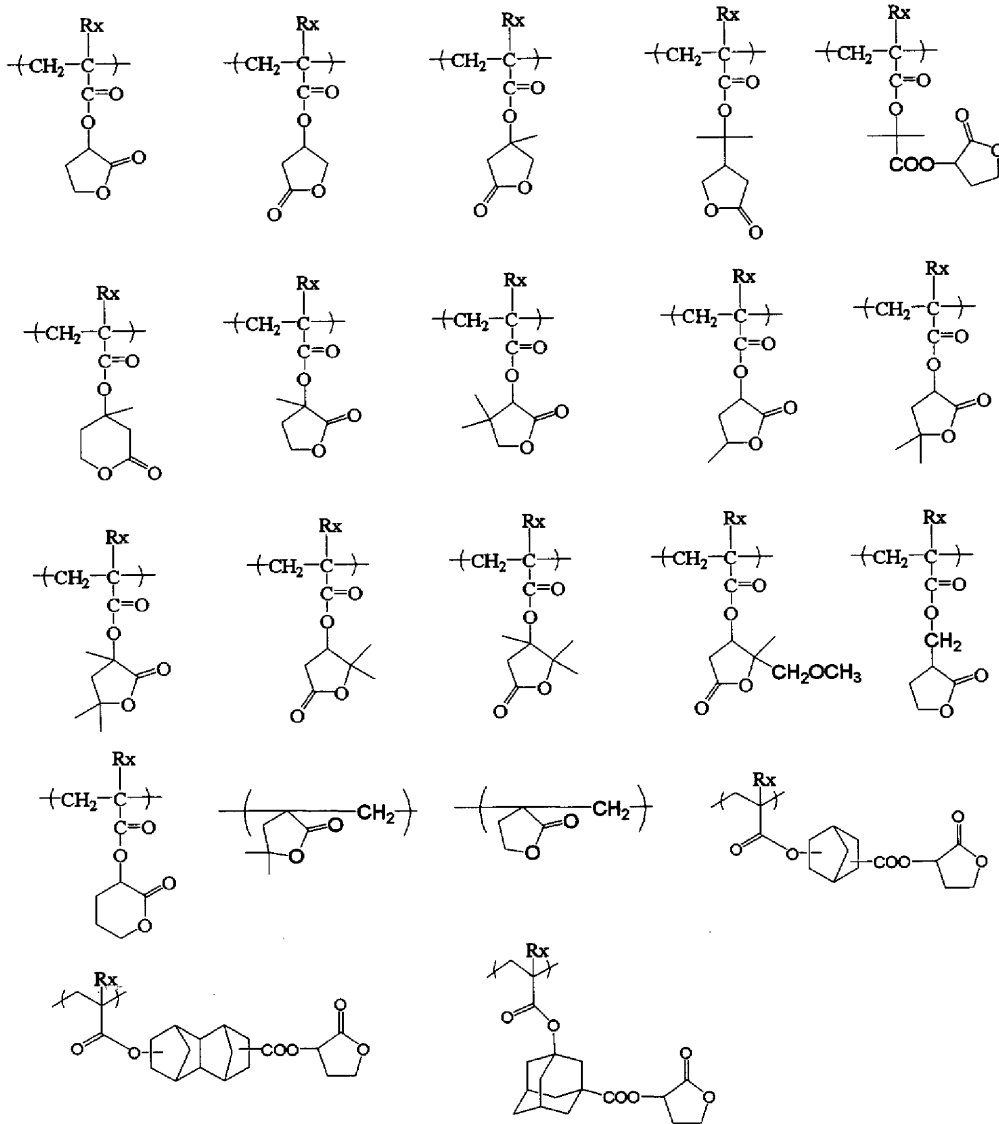
【 0 0 8 9 】

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。

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し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。

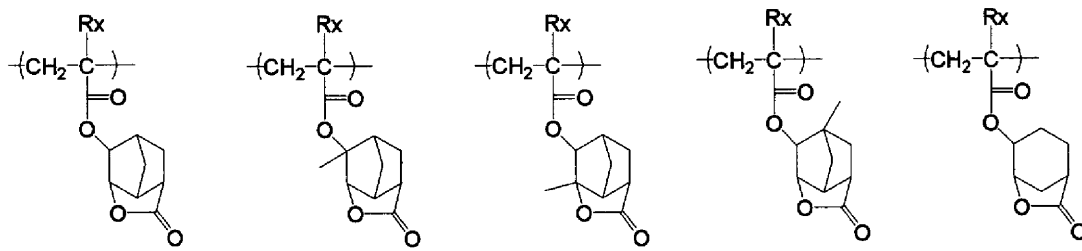
【 0 0 9 0 】

【化 1 3】

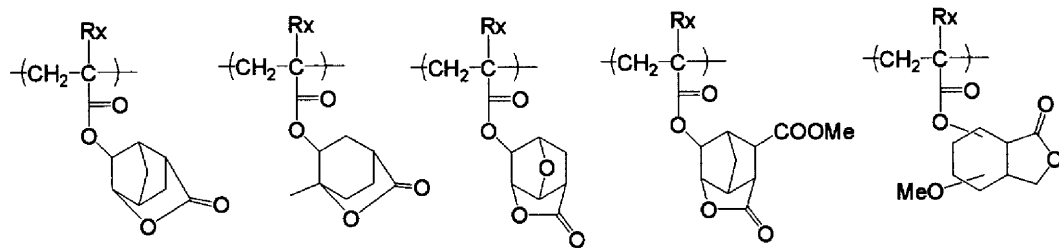
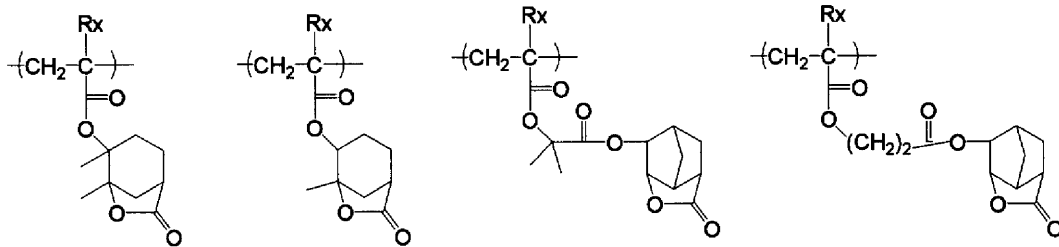
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

【 0 0 9 1 】

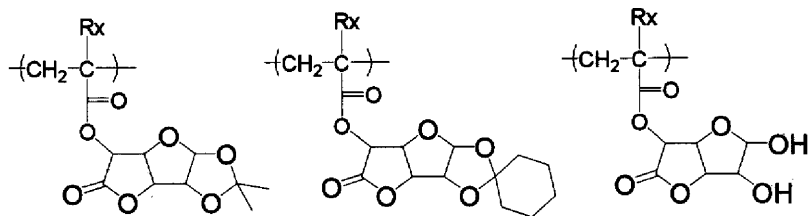
【化 1 4】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10



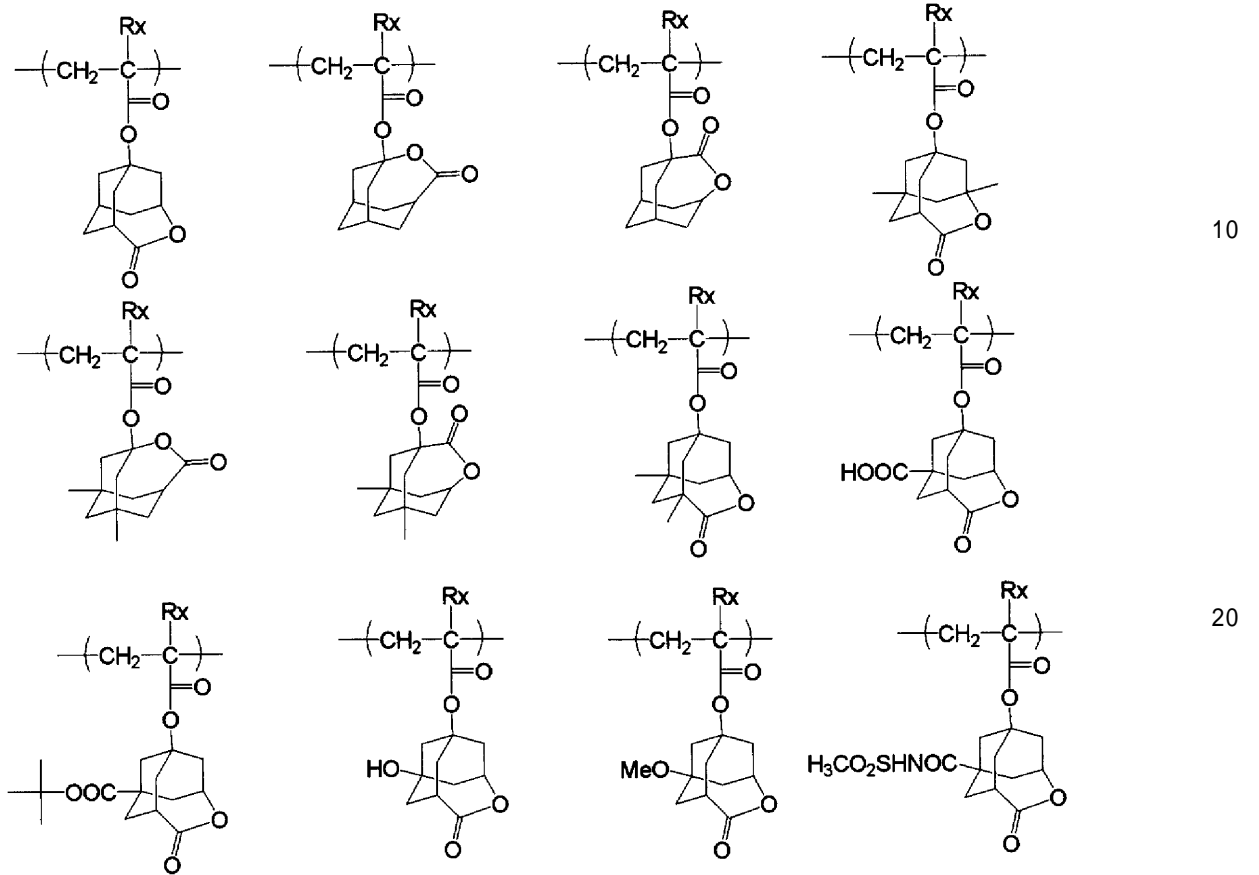
20



30

【 0 0 9 2 】

【化15】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

【0093】

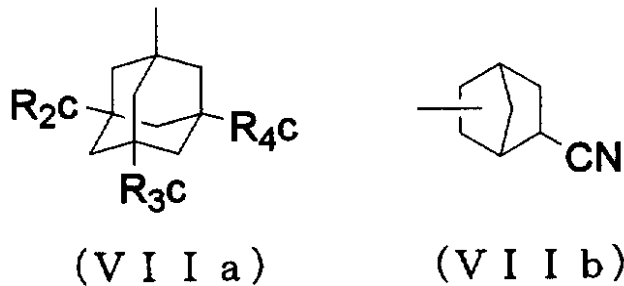
脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

30

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(VII a)又は(VII b)で表される構造を挙げることができる。

【0094】

【化16】



【0095】

一般式(VII a)中、R_{2c}~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}~R_{4c}の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、R_{2c}~R_{4c}の内の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}~R_{4c}の内の2つが、水酸基で残りが水素原子である。

【0096】

一般式(VII a)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。

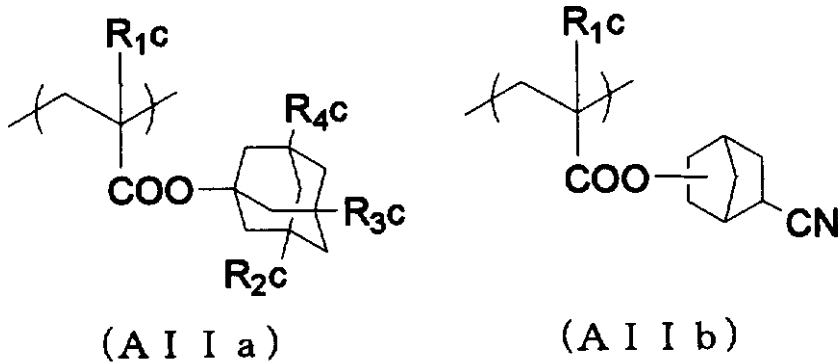
【0097】

一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有する繰り返し単位としては、前記一般式(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(VII a)又は(VII b)で表される基を有するもの(例えば-COOR₅のR₅が、一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII a)又は(AII b)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0098】

【化17】

10



20

【0099】

一般式(AII a)、(AII b)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メチル基を表す。

R_{2c}~R_{4c}は、一般式(VII a)に於けるR_{2c}~R_{4c}と同義である。

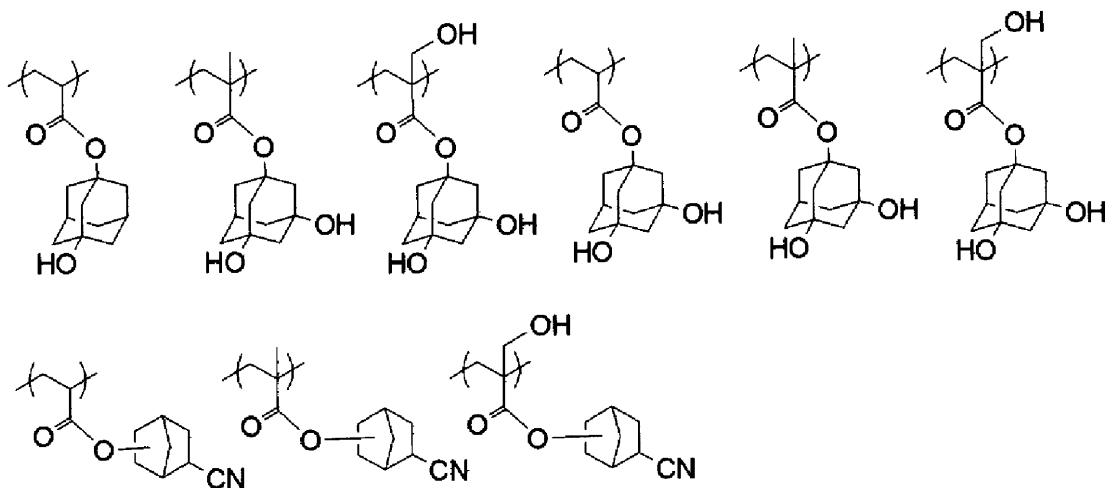
【0100】

一般式(AII a)又は(AII b)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、これらに限定されない。

【0101】

【化18】

30



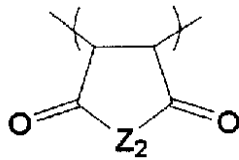
40

【0102】

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

【0103】

【化19】



(VIII)

【0104】

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腦残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

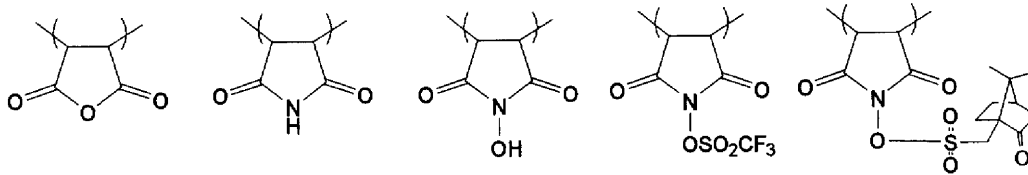
10

【0105】

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。

【0106】

【化20】



20

【0107】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰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、或いは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰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。

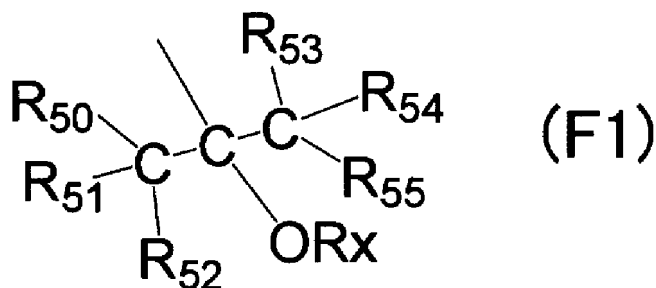
30

【0108】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、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。

【0109】

【化21】



(F1)

40

【0110】

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

50

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。

【0111】

$R_{50} \sim R_{55}$ 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。

【0112】

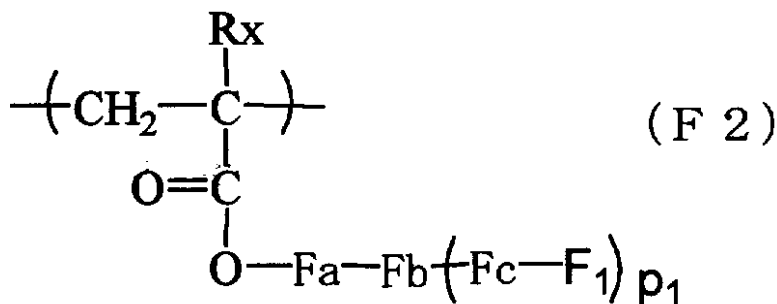
R_x が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。

【0113】

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。

【0114】

【化22】



【0115】

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。

F_1 は、一般式(F1)で表される基を表す。

p_1 は、1～3を表す。

【0116】

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。

【0117】

以下、一般式(F1)の構造を有する繰り返し単位的具体例を示す。

【0118】

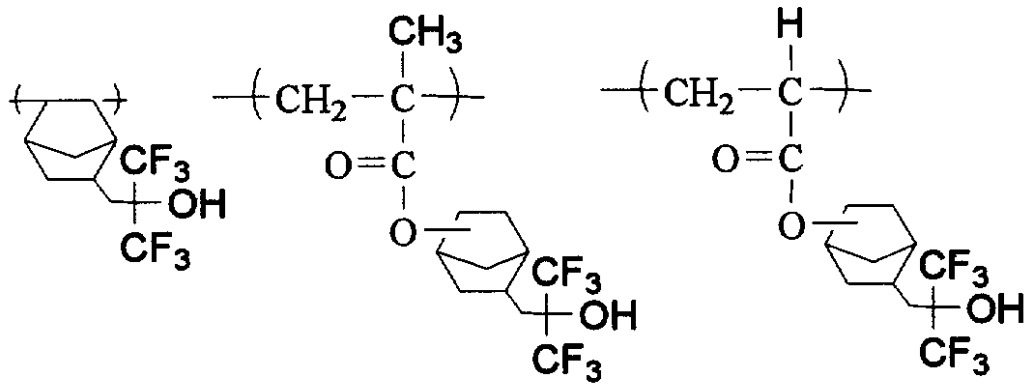
10

20

30

40

【化23】



10

【0119】

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

【0120】

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。

20

【0121】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (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。

30

【0122】

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。

【0123】

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。

【0124】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらには

40

【0125】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの（側鎖型）。好ましくは (p I) ~ (p V) の構造を有する（メタ）アクリレートによる繰り返し単位を有するもの。

(2) 一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位を有するもの（主鎖型）。但し、(2) においては、例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (I I - A B) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体構造及

50

び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)。

【0126】

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

【0127】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中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。

10

【0128】

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

【0129】

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)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

20

【0130】

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

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート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。

【0131】

より好ましくは一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を25～50%、上記ラクトン構造を有する繰り返し単位を25～50%、上記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5～30%有する3元共重合ポリマー、または更に、カルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位を5～20%有する4元共重合ポリマーである。

30

【0132】

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

40

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

50

を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。

【0133】

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、(B)成分の樹脂は、シリコン原子を有することが好ましい。

10

【0134】

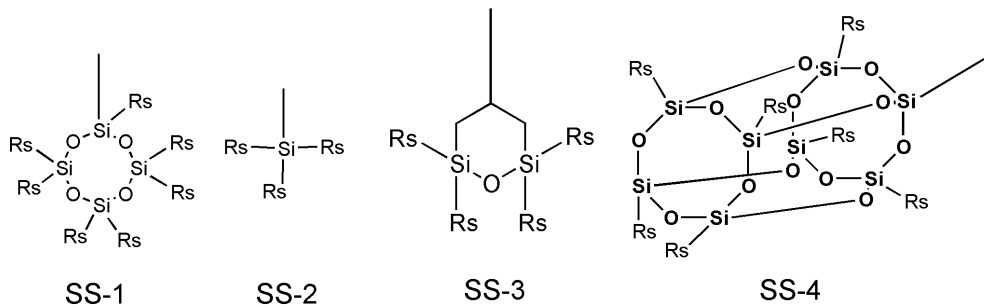
シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂を用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

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。

20

【0135】

【化24】



30

【0136】

一般式(SS-1)~(SS-4)中、Rsは炭素数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。

【0137】

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。

40

【0138】

本発明のレジスト組成物にF₂エキシマレーザー光を照射する場合に、(B)成分の樹脂は、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(以下、フッ素基含有樹脂ともいう)が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子若しくはフロロアルキル基で置換された水酸基又は1位がフッ素原子若しく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有する樹脂であり、特に好ましくはヘキサフロロ-2-プロ

50

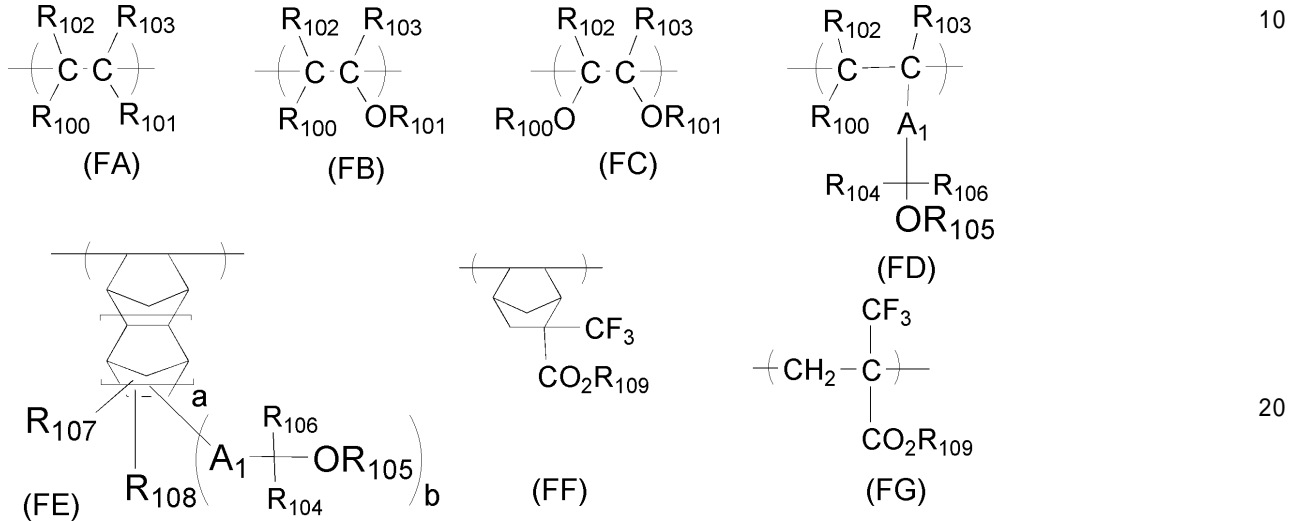
パノール構造又はヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に $F_2(157\text{nm})$ 光に対する透明性を向上させることができる。

【0139】

(B)酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式(F A)~(F G)で示される繰り返し単位を少なくとも1種類有する樹脂を好ましく挙げることができる。

【0140】

【化25】



【0141】

前記一般式中、

R_{100} - R_{103} は、それぞれ、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、水素原子、フッ素原子またはアルキル基であり、 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である。 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である。

A_1 は、単結合、2価の連結基、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、または $-CON(R_{24})-$ 、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。 R_{24} は、水素原子またはアルキル基である。

R_{107} 、 R_{108} は、それぞれ、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である。

R_{109} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は酸の作用により分解する基である。

aは、0又は1を表す。

bは、0、1又は2である。

また、一般式(F A)及び(F C)における R_{100} と R_{101} は、フッ素で置換されているよいアルキレン基(炭素数1~5)を介して環を形成していてもよい。

一般式(F A)~(F G)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有する。

【0142】

上記一般式(F A)~(F G)において、アルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

【0143】

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8個の、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0144】

フルオロアルキル基としては、例えば炭素数1～12個のものであって、具体的にはトリフルオロメチル基、パーフルオエチル基、パーフルオプロピル基、パーフルオブチル基、パーフルオヘキシル基、パーフルオオクチル基、パーフルオオクチルエチル基、パーフルオドデシル基等を好ましくあげることができる。

【0145】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

【0146】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

【0147】

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【0148】

アルコキシカルボニル基としては、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0149】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0150】

アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

【0151】

アルケニレン基としては、好ましくはエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

【0152】

シクロアルキレン基としては、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

【0153】

アリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0154】

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、

10

20

30

40

50

臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基(アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0155】

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0156】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

【0157】

$R_{36} \sim R_{39}$ は、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し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基(ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等)、アラルキル基(ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等)又はアリール基を表す。

【0158】

好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0159】

以下に一般式(F A)~(F G)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

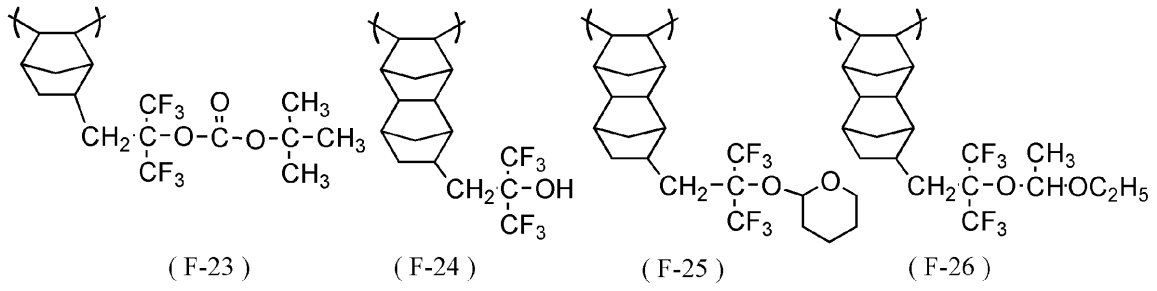
【0160】

10

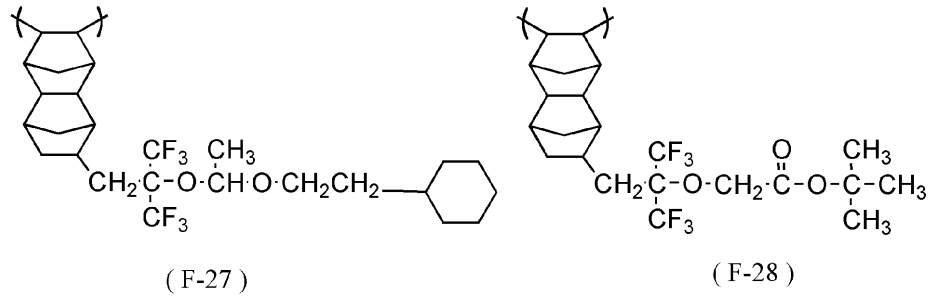
20

30

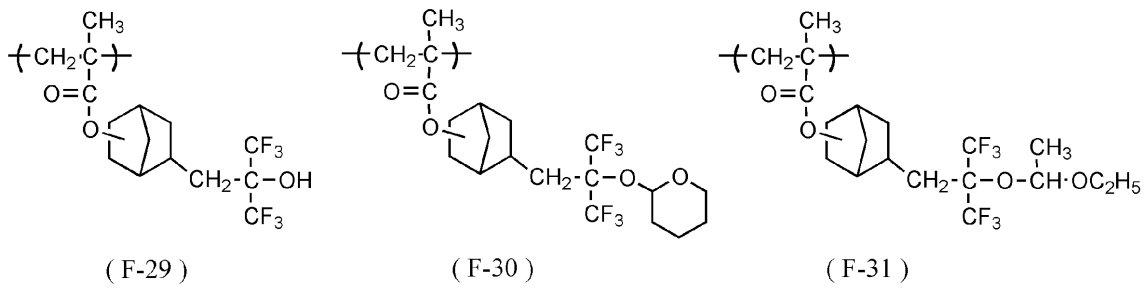
【化 2 7】



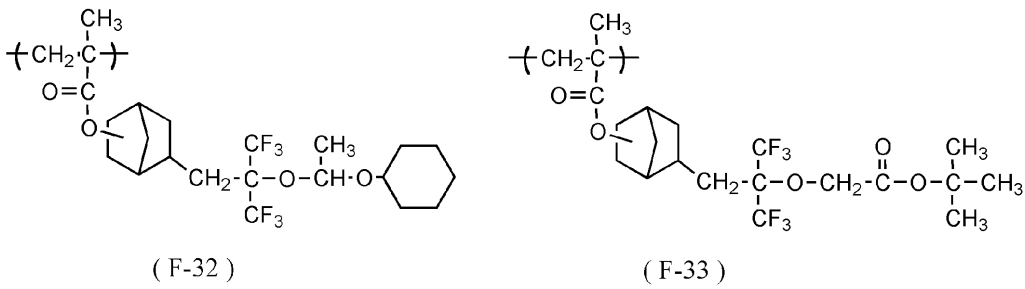
10



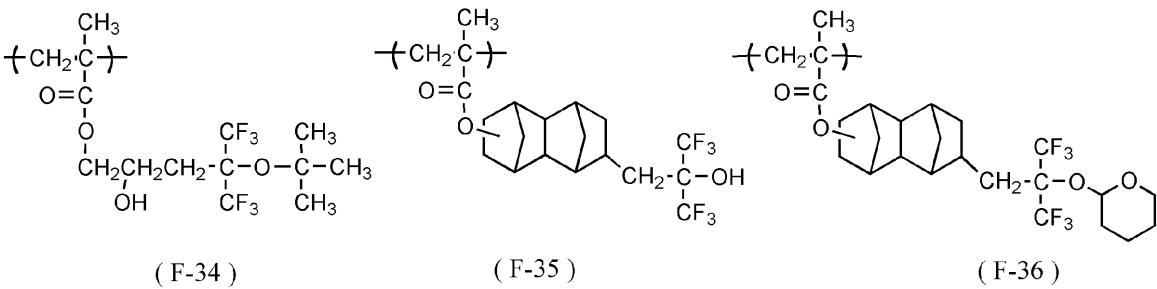
20



30

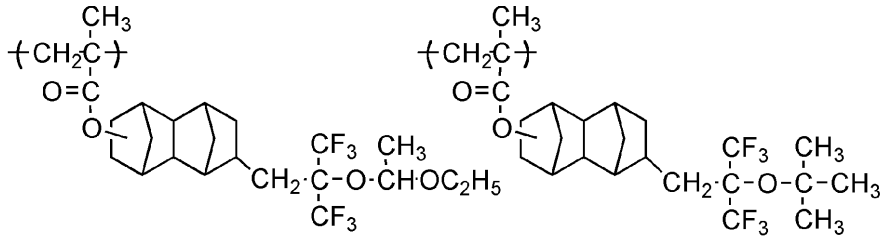


40

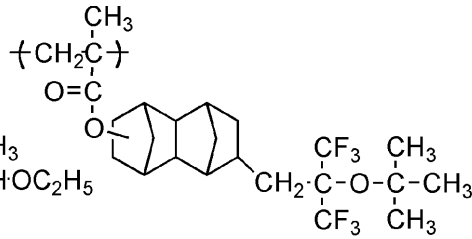


【 0 1 6 2】

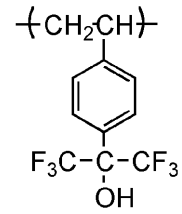
【化 2 8】



(F-37)

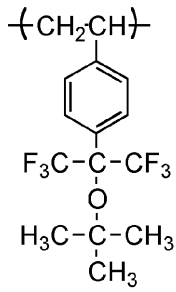


(F-38)

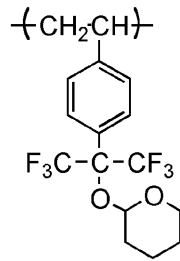


(F-39)

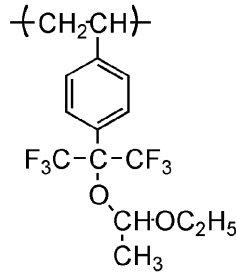
10



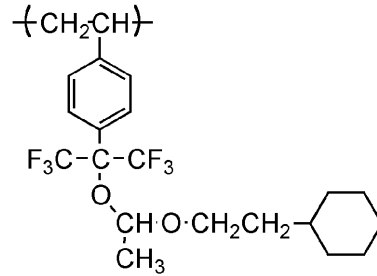
(F-40)



(F-41)

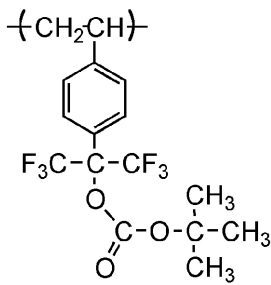


(F-42)

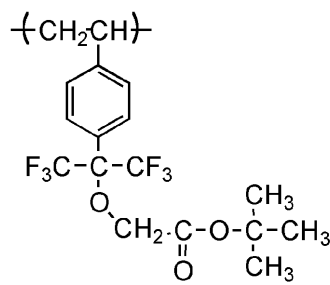


(F-43)

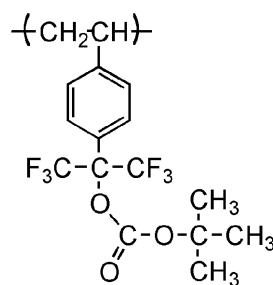
20



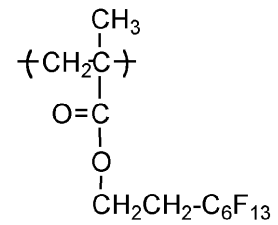
(F-44)



(F-45)

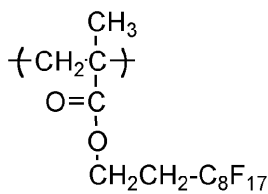


(F-46)

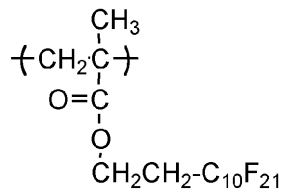


(F-47)

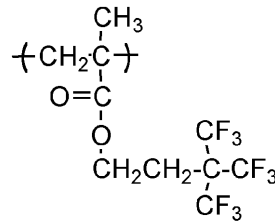
30



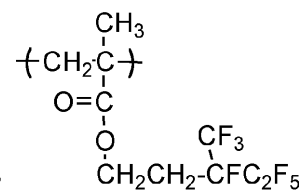
(F-48)



(F-49)



(F-50)

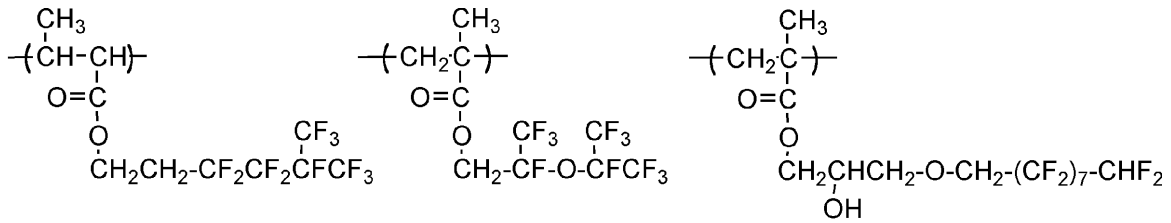


(F-51)

40

【 0 1 6 3】

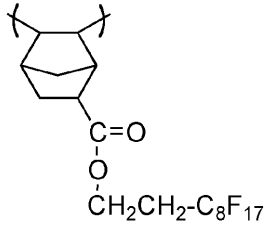
【化 2 9】



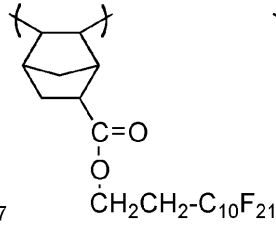
(F-52)

(F-53)

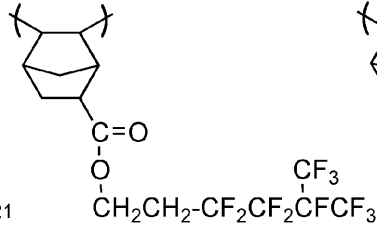
(F-54)



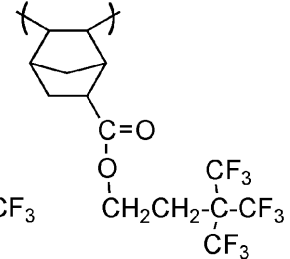
(F-55)



(F-56)

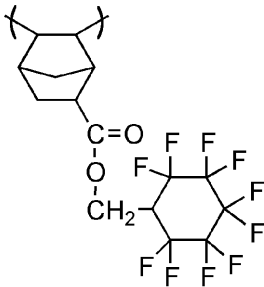


(F-57)

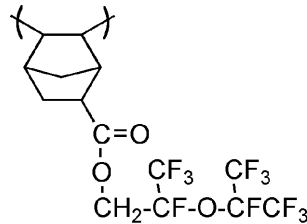


(F-58)

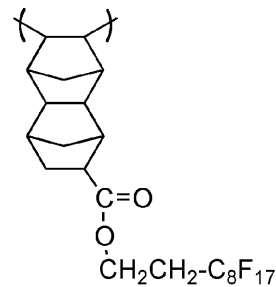
10



(F-59)

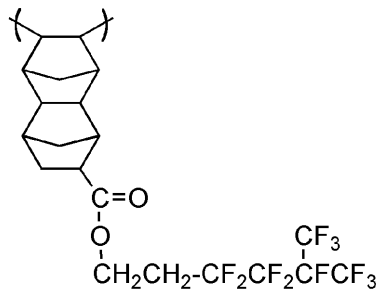


(F-60)

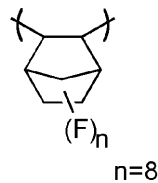


(F-61)

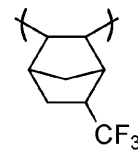
20



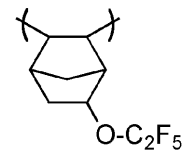
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

30

【0164】

一般式(F A) ~ (F G)で示される繰り返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に10~80モル%、好ましくは30~70モル%、更に好ましくは35~65モル%の範囲で使用される。

40

【0165】

フッ素基含有樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0166】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、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、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

50

【0167】

このようなフッ素基含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰り返し単位の他に共重合成分として他の繰り返し単位を含有することが好ましい。他の繰り返し単位として好ましいものとしては：

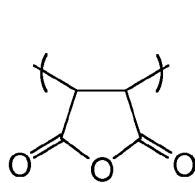
1) 前記一般式 (pI) ~ (pVI) 及び (II-A) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [II-1] ~ [II-32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R_x が CF₃ のものである。

2) 前記一般式 (Lc) 及び (V-1) ~ (V-5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には先に例示した繰り返し単位、特に先に例示した一般式 (Lc)、(V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位。

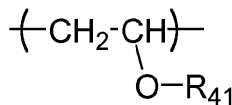
3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (XV) (XVI) (XVII)、具体的には (C-1) ~ (C-15) に挙げられる繰り返し単位が挙げられる。これら他の繰り返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【0168】

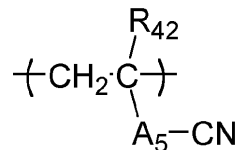
【化30】



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0169】

式中、

R₄₁ は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリアル基を表す。R₄₁ のアルキル基は、アリアル基で置換されていてもよい。

R₄₂ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

A₅ は、単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は -O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅- を表す。

R₂₂、R₂₃、R₂₅ は、同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R₂₄ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を表す。

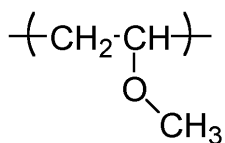
ここで、各置換基の例は、前記一般式 (FA) ~ (FG) の置換基と同様のものがあげられる。

【0170】

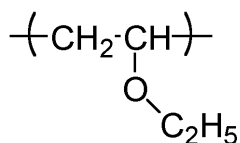
また一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し構造単位具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0171】

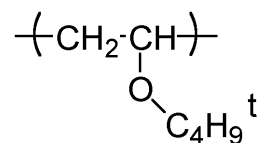
【化 3 1】



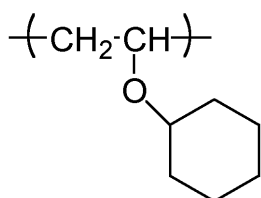
(C-1)



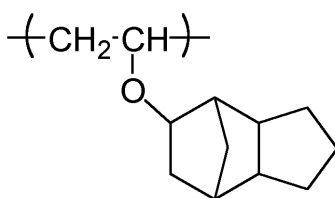
(C-2)



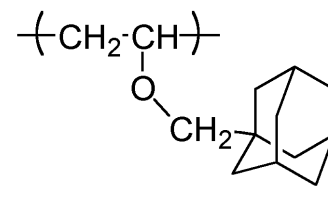
(C-3)



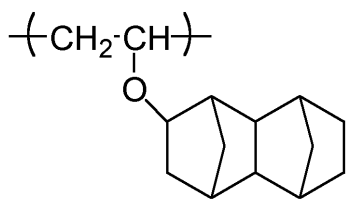
(C-4)



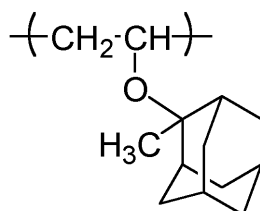
(C-5)



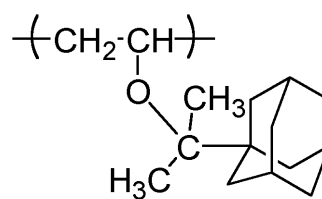
(C-6)



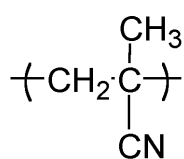
(C-7)



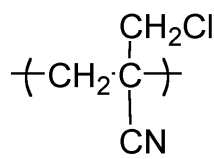
(C-8)



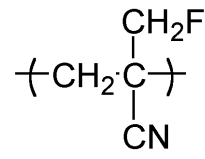
(C-9)



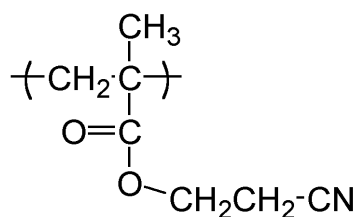
(C-10)



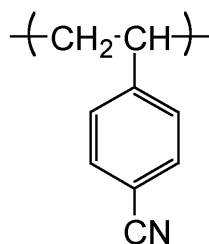
(C-11)



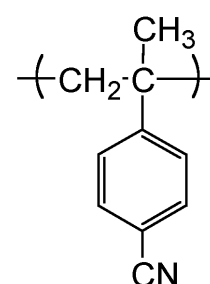
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【 0 1 7 2 】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位とその他繰り返し単位の総量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~

10

20

30

40

50

60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0173】

フッ素基含有樹脂は、酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

【0174】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0175】

(B)成分の樹脂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2,000～200,000である。重量平均分子量を2,000以上とすることにより、耐熱性、ドライエッチング耐性を向上させることができ、また、重量平均分子量を200,000以下とすることにより、現像性を向上させることができ、且つ、粘度が低くなるために製膜性を向上させることができる。より好ましい分子量としては、5,000～50,000であり、更に好ましくは、7,000～30,000である。分子量を調整することにより、組成物の耐熱性、解像力、現像欠陥等を両立させることができる。(B)成分の樹脂の分散度(Mw/Mn)は、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.2～2.5であり、更に好ましくは1.2～1.6である。分散度を適宜の範囲に調整することでラインエッジラフネス性能を向上させることができる。

10

【0176】

本発明のレジスト組成物において、(B)成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99質量%、更に好ましくは80～96質量%である。

20

【0177】

<(C)成分：塩基性化合物>

(C)成分としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などの含窒素塩基性化合物が挙げられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。

30

【0178】

例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、米国特許5525453号、米国特許5629134号、米国特許5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

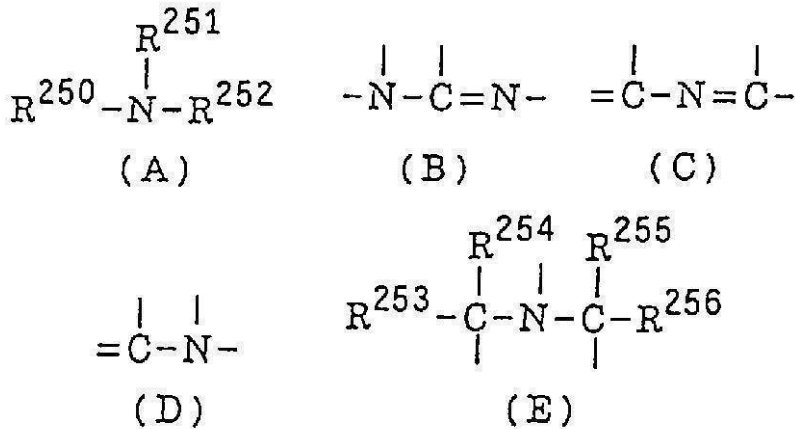
【0179】

好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

40

【0180】

【化 3 2】



10

【0181】

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。

20

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。

【0182】

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基を示す。

【0183】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン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、ジアザピシクロ構造、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、水酸基及びノ又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及びノ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。

30

【0184】

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。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデカ-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リー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。水酸基及びノ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

40

50

リス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

【0185】

これらの塩基性化合物は、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、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。

【0186】

<(D)成分：界面活性剤>

(D)成分としては、例えば、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、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0187】

界面活性剤として、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好ましい。

【0188】

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。

【0189】

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(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、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)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。

【0190】

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

【0191】

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

10

20

30

40

50

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。

【0192】

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。

10

【0193】

界面活性剤の使用量は、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。

20

【0194】

<(E)成分：溶剤>

(E)成分としては、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、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、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が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

30

【0195】

上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、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、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エチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0196】

<F成分：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>

40

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ような、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。

【0197】

本発明のレジスト組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射

50

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。

【0198】

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。

【0199】

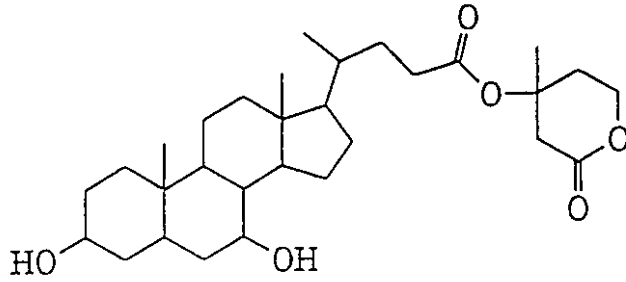
溶解阻止化合物の添加量は、レジスト組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【0200】

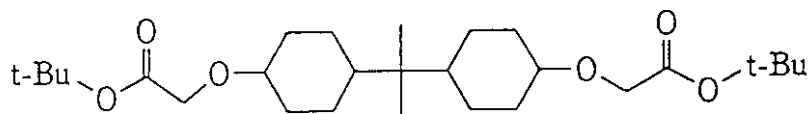
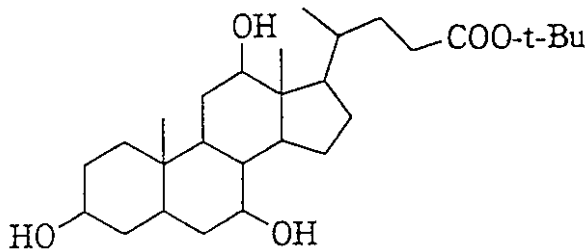
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0201】

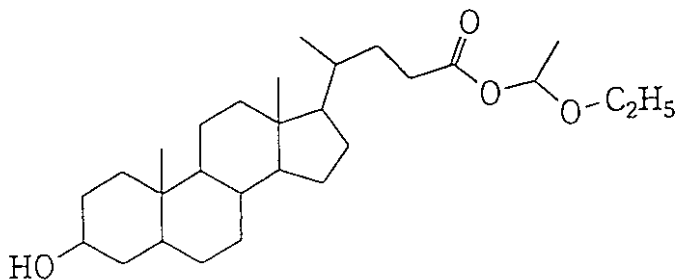
【化 3 3】



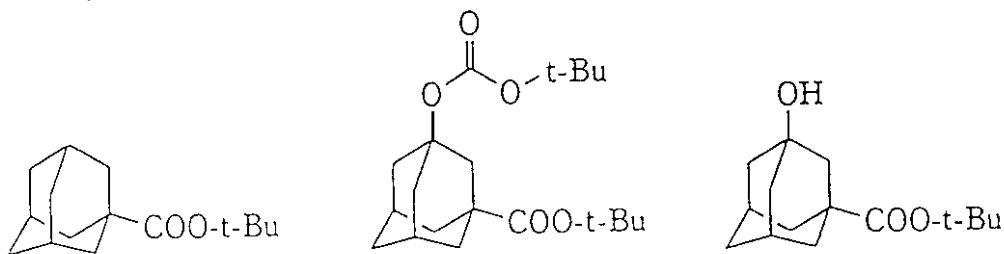
10



20



30



【 0 2 0 2】

40

< (G) 成分 : アルカリ現像液に可溶性樹脂 >

アルカリ現像液に可溶性樹脂 (アルカリ可溶性樹脂) のアルカリ溶解速度は、 0 . 2 6 1 N テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) で測定 (2 3) して 2 0 / 秒以上が好ましい。特に好ましくは 2 0 0 / 秒以上である (はオングストローム) 。

【 0 2 0 3】

アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、 o - ポリヒドロキシスチレン、 m - ポリヒドロキシスチレン、 p - ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、 o /

50

p - 及び m / p - ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部 O - アルキル化物（例えば、5 ~ 30 モル%の O - メチル化物、O - (1 - メトキシ) エチル化物、O - (1 - エトキシ) エチル化物、O - 2 - テトラヒドロピラニル化物、O - (t - ブトキシカルボニル) メチル化物等）もしくは O - アシル化物（例えば、5 ~ 30 モル%の o - アセチル化物、O - (t - ブトキシ) カルボニル化物等）、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体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。

【0204】

10

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び o - ポリヒドロキシスチレン、m - ポリヒドロキシスチレン、p - ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O - アルキル化、もしくは O - アシル化物、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体である。

【0205】

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0206】

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、2000 以上、好ましくは 5000 ~ 20000、より好ましくは 5000 ~ 10000 である。

20

【0207】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0208】

アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0209】

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、40 ~ 97 質量%、好ましくは 60 ~ 90 質量%である。

【0210】

30

< (H) 成分：酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤 >
ネガ型レジスト組成物である場合は、架橋剤を含有する。

【0211】

例えば、KrF エキシマレーザー用ネガ型レジストなどネガ型の場合は、露光部で発生した酸の触媒反応により、架橋剤と樹脂の架橋反応を生起させること等により現像液への溶解速度を低下させて、レジストパターンを形成しているため、架橋剤が必要となる場合がある。

架橋剤としては、例えば、特開平 1 - 293339 号公報及び特開平 2 - 15270 号公報に開示されているグリコールウリル樹脂等のアミノ樹脂、特開平 5 - 34922 号公報に開示されているグリコールウリル樹脂架橋剤、特開平 6 - 301200 号公報に開示されている N - (アルコキシメチル) グリコールウリル化合物からなる架橋剤、特開 2003 - 302670 に開示されている N - (アルコシアルキル) グリコールウリル化合物や記 N - (アルコシアルキル) メラミン化合物等を使用することができる。

40

【0212】

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶性樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の (1) ~ (3) が好ましい。

(1) フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

(2) N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、N - アシルオキシメチル基を有する化合物。

50

(3) エポキシ基を有する化合物。

【0213】

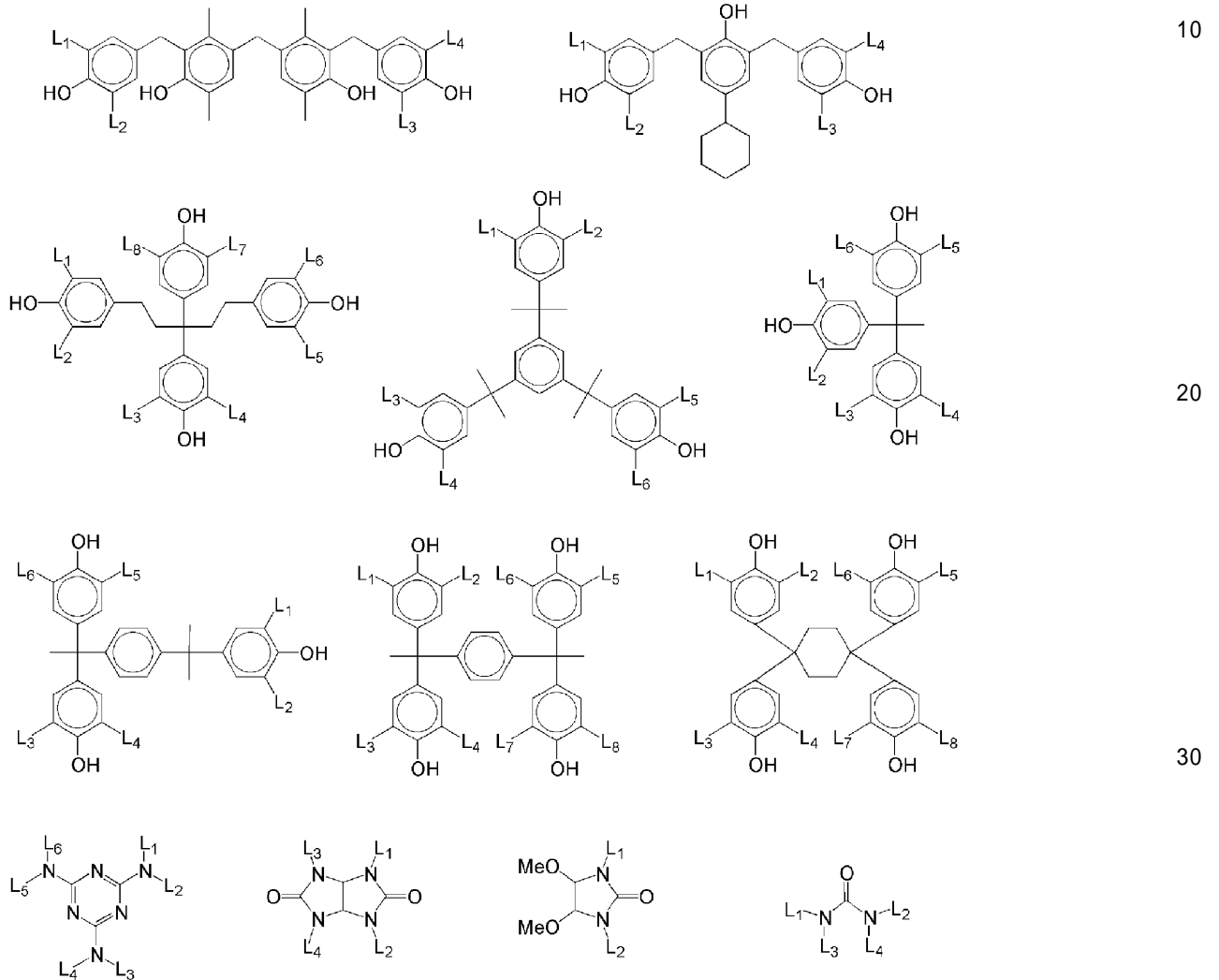
アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

【0214】

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0215】

【化34】



【0216】

式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6個のアルキル基を示す。

架橋剤は、レジスト組成物の固形分中、通常3～70質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。

【0217】

<その他の添加剤>

本発明のレジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

これら全ての添加剤も、溶液状態にしてレジスト組成物を製造することが好ましい。

【0218】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0219】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)成分の樹脂及び(G)成分の樹脂に対して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。

【0220】

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。

【0221】

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロヘキサ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。

【0222】

<レジスト組成物によるパターン形成方法>

レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.05～1.5μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

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、シリコン、窒化ケイ素等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。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DUVシリーズ、ARCシリーズや、シプレー社製のACシリーズ、ARシリーズ等を使用することもできる。

【0223】

上記レジスト液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(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。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、電子ビーム等が挙げられる。

【0224】

現像において使用する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。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【0225】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例 8 ~ 21 は参考例である。

【0226】

〔KrFエキシマレーザー用ポジレジストに用いる樹脂 (B-2) の合成〕

常法に基づいて脱水、蒸留精製した p-tert-ブトキシスチレンモノマー 35.2 g (0.2 モル) 及び t-Bu スチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、80 °C にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。これに 4N 塩酸を添加し、6 時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 120 °C、12 時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルスチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂 (B-1) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 12000 であった。

【0227】

樹脂 (B-1) (20 g) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (320 g) をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水と PGMEA を共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル 24 g 及び p-トルエンスルホン酸 0.35 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを 0.28 g 加えて反応をクエンチした。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分の PGMEA を留去し、樹脂 (B-2) を得た。

【0228】

〔KrFエキシマレーザー用ネガレジストに用いる樹脂 (B-3) の合成〕

p-t-ブトキシスチレン 100 g、スチレン 19.7 g、アゾビスイソブチロニトリル 8.1 g、及び t-ドデシルメルカプタン 2.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 180 g に溶解し、80 °C にて 9 時間重合反応を行った。重合液をメタノールで再沈精製し、p-t-ブトキシスチレン/スチレン共重合体 (Mw; 7200、Mw/Mn; 1.80) の 100 g を得た。この共重合体及び 10 質量% 硫酸水 50 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 300 g に溶解し、90 °C にて 6 時間加水分解反応を行った。そして、反応液を多量の水で中性になるまで再沈精製することにより、p-ヒドロキシスチレン/スチレン = 75/25 mol% 共重合体である樹脂 (B-3) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 5200 であった。

【0229】

〔ArFエキシマレーザー用ポジレジストに用いる樹脂 (B-4) の合成〕

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレートを 40/20/40 (モル比) の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン = 5/5 に溶解し、固形分濃度 20 質量% の溶液 100 mL を調製した。この溶液に和光純薬工業製重合開始剤 V-65 を 2 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 60 °C に加熱したメチルエチルケトン 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱、再度 V-65 を 1 mol% 添加し、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール = 1/1 (質量比) の混合溶媒 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (B-4) を得た。¹³C NMR から求めたポリマー組成比は 41/21/38 であった。得られた樹脂の重量平均分子量は 10700 であった。

【 0 2 3 0 】

〔略号の説明〕

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

P A G - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフレート

A M I N E - 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

A D D - 1 : N , N , N , N - テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

W - 1 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業(株)製)

【 0 2 3 1 】

〔実施例 1〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

10

【 0 2 3 2 】

〔実施例 2〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

20

30

【 0 2 3 3 】

〔実施例 3〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.05μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ

40

【 0 2 3 4 】

〔実施例 4〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した

50

。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0235】

〔実施例5〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.05 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0236】

〔実施例6〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0237】

〔実施例7〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0238】

〔実施例8〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

10

【0239】

〔実施例9〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

20

【0240】

〔実施例10〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.05 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

30

【0241】

〔実施例11〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

40

【0242】

〔実施例12〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させ

50

て固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、1.0 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。PAG-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、0.1 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。樹脂 (B-2) の溶液 (30 g)、PAG-1 の溶液 (1.5 g)、AMINE-1 (0.12 g)、W-1 (0.01 g)、PGMEA (42 g)、PGME (28 g) を混合し、得られた混合液を 0.05 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0243】

10

〔実施例 13〕

樹脂 (B-2) を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、1.0 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。PAG-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、0.1 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。AMINE-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 10 質量%の溶液を調製し、W-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 10 質量%の溶液を調製した。樹脂 (B-2) の溶液 (30 g)、PAG-1 の溶液 (1.5 g)、AMINE-1 の溶液 (1.2 g)、W-1 の溶液 (0.1 g)、PGMEA (42 g)、PGME (28 g) を混合し、得られた混合液を 0.02 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

20

【0244】

〔実施例 14〕

樹脂 (B-2) を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、1.0 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。PAG-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、0.1 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。AMINE-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 10 質量%の溶液を調製し、0.1 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。W-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 10 質量%の溶液を調製し、0.1 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過した。樹脂 (B-2) の溶液 (30 g)、PAG-1 の溶液 (1.5 g)、AMINE-1 の溶液 (1.2 g)、W-1 の溶液 (0.1 g)、PGMEA (42 g)、PGME (28 g) を混合し、得られた混合液を 0.02 μm の PE 製フィルター (47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製) でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

30

40

【0245】

〔実施例 15〕

樹脂 (B-3) を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製し、PAG-1 を PGMEA と PGME の混合溶媒 (質量比率 60 / 40) に溶解させて固形分濃度 20 質量%の溶液を調製した。樹脂 (B-3) の溶液 (30 g)、PAG-1 の溶液 (1.5 g)、AMINE-1 (0.12 g)、ADD-1 (0.3 g)、W-1 (0.01 g)、PGMEA (42 g)、PGME (28 g) を混合し、得られた混合液を 0.02 μm の PE 製フィルター (47 mm U

50

PE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0246】

〔実施例16〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、ADD-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、ADD-1の溶液(1.5g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

10

【0247】

〔実施例17〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、ADD-1(0.3g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.05μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

20

【0248】

〔実施例18〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、ADD-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、ADD-1の溶液(1.5g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

30

40

【0249】

〔実施例19〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1μmのPE製フィルター(47mm UPE Membrane

50

D i s k s、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1(0.12g)、ADD-1(0.3g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.05 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0250】

〔実施例20〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、ADD-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、ADD-1の溶液(1.5g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0251】

〔実施例21〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。PAG-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。AMINE-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。ADD-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。W-1をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度10質量%の溶液を調製し、0.1 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-1の溶液(1.5g)、AMINE-1の溶液(1.2g)、ADD-1の溶液(1.5g)、W-1の溶液(0.1g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0252】

〔比較例1〕

樹脂(B-4)(6g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(56g)、PGME(38g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0253】

〔比較例2〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0254】

〔比較例3〕

樹脂(B-4)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-4)の溶液(30g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

10

【0255】

〔比較例4〕

樹脂(B-2)(6g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(56g)、PGME(38g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

20

【0256】

〔比較例5〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

30

【0257】

〔比較例6〕

樹脂(B-2)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-2)の溶液(30g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、W-1(0.01g)、PGMEA(42g)、PGME(28g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ポジ型レジスト組成物を調製した。

40

【0258】

〔比較例7〕

樹脂(B-3)(6g)、PAG-1(0.3g)、AMINE-1(0.12g)、ADD-1(0.3g)、W-1(0.01g)、PGMEA(56g)、PGME(38g)を混合し、得られた混合液を0.02 μ mのPE製フィルター(47mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0259】

〔比較例8〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製した。樹脂(B-3)の溶液(30g)、PAG-

50

1 (0 . 3 g)、AMINE - 1 (0 . 1 2 g)、ADD - 1 (0 . 3 g)、W - 1 (0 . 0 1 g)、PGMEA (4 2 g)、PGME (2 8 g)を混合し、得られた混合液を 0 . 0 2 μmのPE製フィルター(4 7 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0260】

〔比較例9〕

樹脂(B-3)をPGMEAとPGMEの混合溶媒(質量比率60/40)に溶解させて固形分濃度20質量%の溶液を調製し、1.0 μmのPE製フィルター(47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過した。樹脂(B-3)の溶液(30 g)、PAG-1(0.3 g)、AMINE-1(0.12 g)、ADD-1(0.3 g)、W-1(0.01 g)、PGMEA(42 g)、PGME(28 g)を混合し、得られた混合液を0.02 μmのPE製フィルター(47 mm UPE Membrane Disks、マイクロリス社製)でろ過することにより、ネガ型レジスト組成物を調製した。

10

【0261】

〔実施例1~7、比較例1~3のレジストパターン形成〕

スピナーにてシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製ARC29Aを78 nm均一に塗布し、205 °Cで60秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピナーで塗布し120 °Cで60秒間乾燥(PB)を行い150 nmのレジスト膜を形成させた。

20

このレジスト膜に対し、110 nmのラインアンドスペースの6%ハーフトーンマスクを通してArFエキシマレーザーステッパー(ASML社製PAS5500/1100 NA=0.75(2/3輪帯照明))で露光し、露光後直ちに120 °Cで60秒間ホットプレート上で加熱(PEB)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 °Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、110 nmのラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【0262】

〔実施例8~14、比較例4~6のレジストパターン形成〕

スピナーにてシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製ARC29Aを78 nm均一に塗布し、205 °Cで60秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピナーで塗布し120 °Cで60秒間乾燥(PB)を行い150 nmのレジスト膜を形成させた。

30

このレジスト膜に対し、200 nmライン/120 nmスペースの6%ハーフトーンマスクを通してKrFエキシマレーザー(波長248 nm、NA=0.63、 $\sigma = 0.65$ のキャノン製FPA-3000EX5)で露光し、露光後直ちに100 °Cで60秒間ホットプレート上で加熱(PEB)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 °Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、210 nmライン/110 nmスペースのレジストパターンを得た。

【0263】

〔実施例15~21、比較例7~9のレジストパターン形成〕

40

スピナーにてシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製ARC29Aを78 nm均一に塗布し、205 °Cで60秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピナーで塗布し110 °Cで60秒間乾燥(PB)を行い150 nmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、120 nmライン/200 nmスペースの6%ハーフトーンマスクを通してKrFエキシマレーザー(波長248 nm、NA=0.63、 $\sigma = 0.65$ のキャノン製FPA-3000EX5)で露光し、露光後直ちに110 °Cで60秒間ホットプレート上で加熱(PEB)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 °Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、210 nmライン/110 nmスペースのレジストパターンを得た。

50

【0264】

〔現像欠陥評価〕

上記パターンを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、下記表1～3に、ウェハー毎の欠陥の個数で示した。

【0265】

【表1】

表1：ArF露光（ポジ型）

	溶液添加成分	フィルター処理成分	現像欠陥（個数）
実施例1	A, B	—	165
2	すべて	—	130
3	A, B	B	25
4	すべて	B	20
5	A, B	A, B	6
6	すべて	A, B	5
7	すべて	すべて	3
比較例1	(すべて粉体)	—	340
2	B	—	348
3	B	B	233

10

20

【0266】

【表2】

表2：KrF露光（ポジ型）

	溶液添加成分	フィルター処理成分	現像欠陥（個数）
実施例8	A, B	—	317
9	すべて	—	285
10	A, B	B	68
11	すべて	B	59
12	A, B	A, B	15
13	すべて	A	15
14	すべて	すべて	9
比較例4	(すべて粉体)	—	756
5	B	—	687
6	B	B	385

30

40

【0267】

【表 3】

表 3 : KrF 露光 (ネガ型)

	溶液添加成分	フィルター処理成分	現像欠陥(個数)
実施例 15	A, B	—	4 5 1
16	すべて	—	4 2 6
17	A, B	B	7 5
18	すべて	B	5 9
19	A, B	A, B	3 8
20	すべて	A, B	2 9
21	すべて	すべて	1 7
比較例 7	(すべて粉体)	—	8 5 9
8	B	—	6 3 8
9	B	B	3 9 5

10

【0268】

表 1 ~ 3 において、A は、(A) 成分である光酸発生剤、B は (B) 成分である樹脂を意味する。

20

【0269】

本発明の方法により製造したレジスト組成物は、パターン上での現像欠陥の発生が少ないことがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-167200(JP,A)
特開2004-038143(JP,A)
特開2003-330202(JP,A)
特開2003-233190(JP,A)
国際公開第2006/054173(WO,A1)
特開平10-186647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18