

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月6日 (06.12.2007)

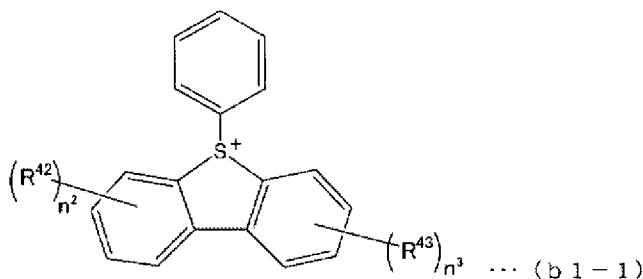
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/138873 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060134
 - (22) 国際出願日: 2007年5月17日 (17.05.2007)
 - (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2006-148172 2006年5月29日 (29.05.2006) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
子150番地 Kanagawa (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内海 義之 (UT-
SUMI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市
中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP).
 - (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo
(JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, 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,
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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOSITION FOR IMMERSION EXPOSURE, AND METHOD FOR FORMATION OF RESIST PAT-
TERN

(54) 発明の名称: 液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法



and n^2 and n^3 independently represent an integer ranging from 0 to 2.

(57) Abstract: Disclosed is a resist composition for immersion exposure, comprising: a resin component (A) whose alkali solubility can be changed by the action of an acid; and an acid-generator component (B) which can generate an acid upon being exposed to light, wherein the acid-generator component (B) comprises an acid-generator (B1) having a cationic moiety represented by the general formula (b1-1). (b1-1) wherein R^{42} and R^{43} independently represent an alkyl group, an alkoxy group or a hydroxyl group;

(57) 要約: 酸的作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂成分 (A) および露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有する液浸露光用レジスト組成物であって、前記酸発生剤成分 (B) は、下記一般式 (b1-1) で表されるカチオン部を有する酸発生剤 (B1) を含む。〔式中、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示し; n^2 および n^3 はそれぞれ独立して0~2の整数である。〕

WO 2007/138873 A1

明 細 書

液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、液浸露光(イマージョン(immersion)リソグラフィー)することを含むレジストパターン形成方法に用いられる液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2006年5月29日に、日本国特許庁に出願された特願2006-148172号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

現在では、リソグラフィー法により、たとえばArFエキシマレーザーを用いた最先端の領域では、線幅が90nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

- [0003] このような微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第一となる。

レジストとしては、高解像性が達成される上に、放射線の照射により発生した酸の触媒反応、連鎖反応が利用でき、量子収率が1以上で、しかも高感度が達成できる化学増幅型レジストが注目され、盛んに開発が行われている。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂(PHS系樹脂)や、ArFエキシマレーザー(193nm付近)に対する透明性に優れる(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)のカルボキシ基を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂などが一般的に用いられている。

また、酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、エトキシエチル基等のアセタール

基、tert-ブチル基等の第三級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基などが知られている。たとえば、従来ArFレジスト組成物の樹脂成分中の酸解離性溶解抑制基を有する構成単位としては、下記特許文献1に示されるように、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の3級エステル化合物から誘導される構成単位が一般的に用いられている。

なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸的一方あるいは両方を意味する。

[0004] 一方、露光装置においては、使用する光源波長の短波長化や、レンズの開口数(NA)の大口径化(高NA化)等が一般的である。たとえば、一般に、レジスト解像性が、約 $0.5\mu\text{m}$ では水銀ランプの主要スペクトルが 436nm のg線が、約 $0.5\sim 0.30\mu\text{m}$ では同じく水銀ランプの主要スペクトルが 365nm のi線が用いられており、約 $0.30\sim 0.15\mu\text{m}$ では 248nm のKrFエキシマレーザー光が用いられ、約 $0.15\mu\text{m}$ 以下では 193nm のArFエキシマレーザー光が用いられている。

また、さらなる微細化のために、 F_2 エキシマレーザー(157nm)や Ar_2 エキシマレーザー(126nm)、EUV(極端紫外線; 13.5nm)、EB(電子線)、X線等の使用が検討されている。

しかし、光源波長の短波長化は、高額な新たな露光装置が必要となる。また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。

[0005] そのような中、液浸露光(イマージョンリソグラフィ)という方法が報告されている(たとえば、非特許文献1~3参照)。

この方法は、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒(液浸媒体)で満たした状態で露光(浸漬露光)を行う工程を有する方法で

ある。

このような液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、液浸露光は、既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィー特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。

また、液浸露光という方法においては、ウェーハ上に形成されたレジスト膜への液浸媒体の浸透や、当該レジスト膜からの昇華物質による露光装置のレンズ汚染等を防止するために、当該レジスト膜上にトップコート(以下、「保護膜」ということがある。)を設けてレジストパターンを形成する方法も行われている。

特許文献1:特開平10-161313号公報

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

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

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

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、液浸露光には、まだまだ未知な点が多く、微細なパターンを実際に使用できるレベルで形成することは、実際には困難である。

従来の液浸露光用レジスト組成物においては、上述のように、レジスト膜上にトップコートを設けてレジストパターン形成を行うと、リソグラフィー特性に悪影響がある場

合があり、たとえばレジストパターンの表面荒れや、ラインパターンの線幅が不均一になるラインワイドラフネス(Line Width Roughness;以下、「LWR」と略記する。)が生じる等の問題がある。

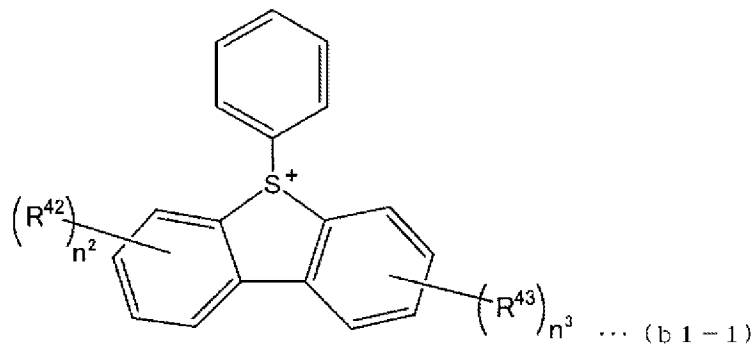
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト膜上にトップコートを設定してレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られる液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために以下の手段を提案する。

すなわち、本発明の第一の態様(aspect)は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有する液浸露光用レジスト組成物であって、前記酸発生剤成分(B)は、下記一般式(b1-1)で表されるカチオン部を有する酸発生剤(B1)を含むことを特徴とする液浸露光用レジスト組成物である。

[0008] [化1]



[式中、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示し; n^2 および n^3 はそれぞれ独立して0~2の整数である。]

[0009] また、本発明の第二の態様(aspect)は、前記第一の態様の液浸露光用レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成すること、前記レジスト膜を浸漬露光すること、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法である。

[0010] なお、本明細書および請求の範囲において、「構成単位」とは、樹脂成分(重合体)を構成するモノマー単位(単量体単位)を意味する。

「露光」とは、放射線の照射全般を含む概念とする。

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

「低級アルキル基」とは、炭素原子数1～5のアルキル基を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明により、レジスト膜上にトップコートを設定してレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られる液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0012] <<液浸露光用レジスト組成物>>

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂成分(A)(以下、(A)成分という。)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含有し、前記(B)成分は、前記一般式(b1-1)で表されるカチオン部を有する酸発生剤(B1)を含むものである

[0013] 本発明の液浸露光用レジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物であってもよい。

本発明の液浸露光用レジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、(A)成分はアルカリ可溶性樹脂であり、さらに当該ネガ型レジスト組成物に架橋剤(C)が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、レジストパターン形成時に、露光により(B)成分から酸が発生すると、露光部は、当該酸が作用してアルカリ可溶性樹脂と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ不溶性へ変化する。

アルカリ可溶性樹脂としては、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、または α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。なお、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸は、カルボキシ基が結合する

α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアシル基(好ましくは炭素数1~5のヒドロキシアシル基)が結合している α -ヒドロキシアシルアクリル酸の一方または両方を示す。 α -ヒドロキシアシルアクリレートは、カルボニル基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリレートと、この α 位の炭素原子にヒドロキシアシル基(好ましくは炭素数1~5のヒドロキシアシル基)が結合している α -ヒドロキシアシルアクリレートの一方または両方を示す。

架橋剤(C)としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤(C)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1~50質量部であることが好ましい。

[0014] 本発明の液浸露光用レジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合、(A)成分は、いわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、レジストパターン形成時に、露光により(B)成分から酸が発生すると、当該酸が酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、(A)成分がアルカリ可溶性となる。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

[0015] 本発明の液浸露光用レジスト組成物において、(A)成分は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A1)(以下、(A1)成分という。)であることが好ましい。すなわち、本発明の液浸露光用レジスト組成物としては、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

次に、液浸露光用ポジ型レジスト組成物に好ましく用いられる(A1)成分について、例を挙げて説明する。

[0016] <(A1)成分>

かかる液浸露光用ポジ型レジスト組成物において好適に用いられる(A1)成分としては、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、前記(A1)成分は、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、前記(A1)成分は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

[0017] ここで、本明細書および請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。

置換基としては、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位(α 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状の低級アルキル基が挙げられる。 α 位の置換としてのハロゲン化低級アルキル基としては、上記低級アルキル基の具体例において少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。

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

[0018] ・構成単位(a1)

構成単位(a1)は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される

構成単位である。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A1)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後はこの(A1)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。

一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基;アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

[0019] ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基($-C(O)-O-$)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

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

[0020] ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素原子および水素原子からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4~8の第3級アルキル基

が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

[0021] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

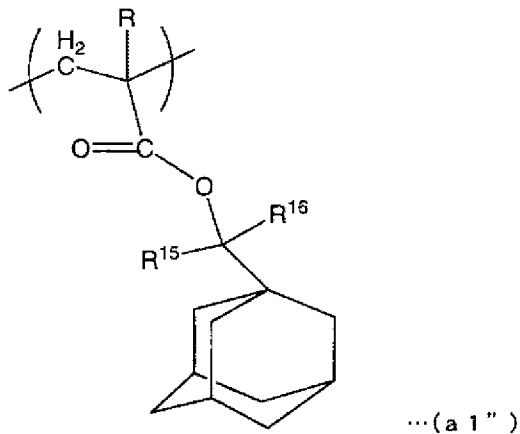
構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、好ましくは炭素原子数4~20であり、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1~5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基の具体例としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子または炭素数1~5のフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから少なくとも1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから少なくとも1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1")で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

[0022] [化2]

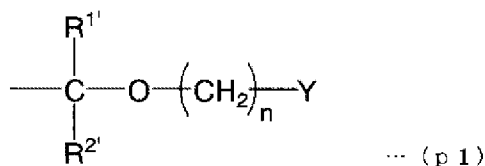


[式中、Rは上記アクリル酸エステル α 位の炭素原子に結合している原子又は原子団であり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又はハロゲン化低級アルキル基であり、 R^{15} 、 R^{16} はアルキル基(直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~5である。)を示す。]

[0023] 「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

[0024] [化3]



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

[0025] 上記式中、 n は、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げ

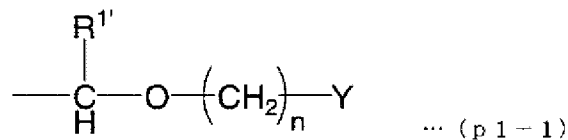
られ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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

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

Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができる。その炭素原子数は4~20であることが好ましい。

[0026] [化4]



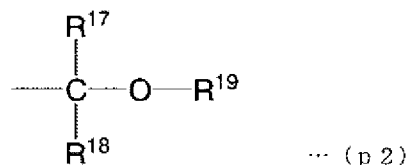
[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

[0027] Yの低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

[0028] また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(p2)で示される基も挙げられる。

[0029] [化5]



[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17}

および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

[0030] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1~5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、エチル基が最も好ましい。

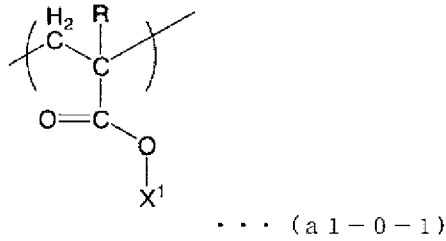
R^{19} が環状の場合は炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子または炭素数1~5のフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは炭素数1~5のアルキレン基)であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

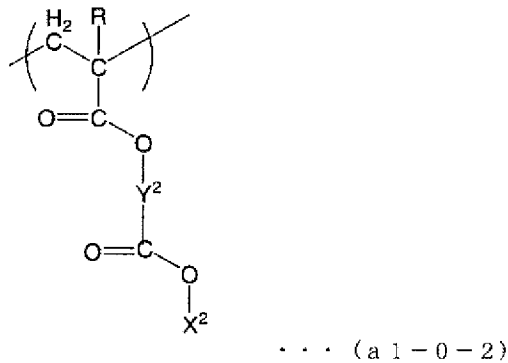
この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4~7員環が好ましく、4~6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0031] 構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0032] [化6]

[式中、Rは上記と同じであり;X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。]

[0033] [化7]

[式中、Rは上記と同じであり;X²は酸解離性溶解抑制基を示し;Y²はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

[0034] 一般式(a1-0-1)において、Rのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

[0035] 一般式(a1-0-2)において、Rは上記と同様である。

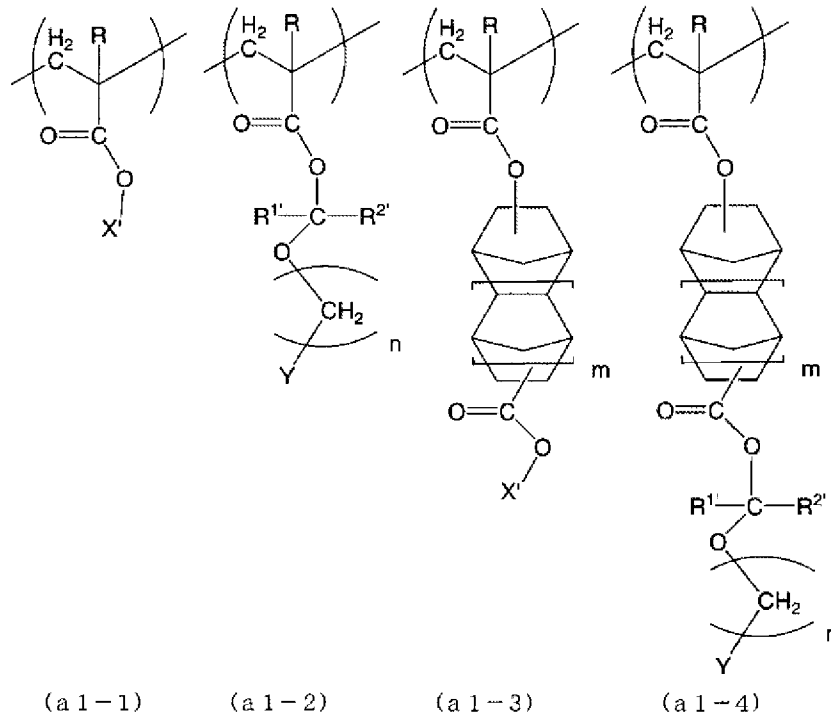
X²は、式(a1-0-1)中のX¹と同様である。

Y²は好ましくは炭素数1~4のアルキレン基又は2価の脂肪族環式基であり、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は前記「脂肪

族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

[0036] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0037] [化8]



[上記式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは上記と同じであり;nは0～3の整数を表し;mは0または1を表し;Rは前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

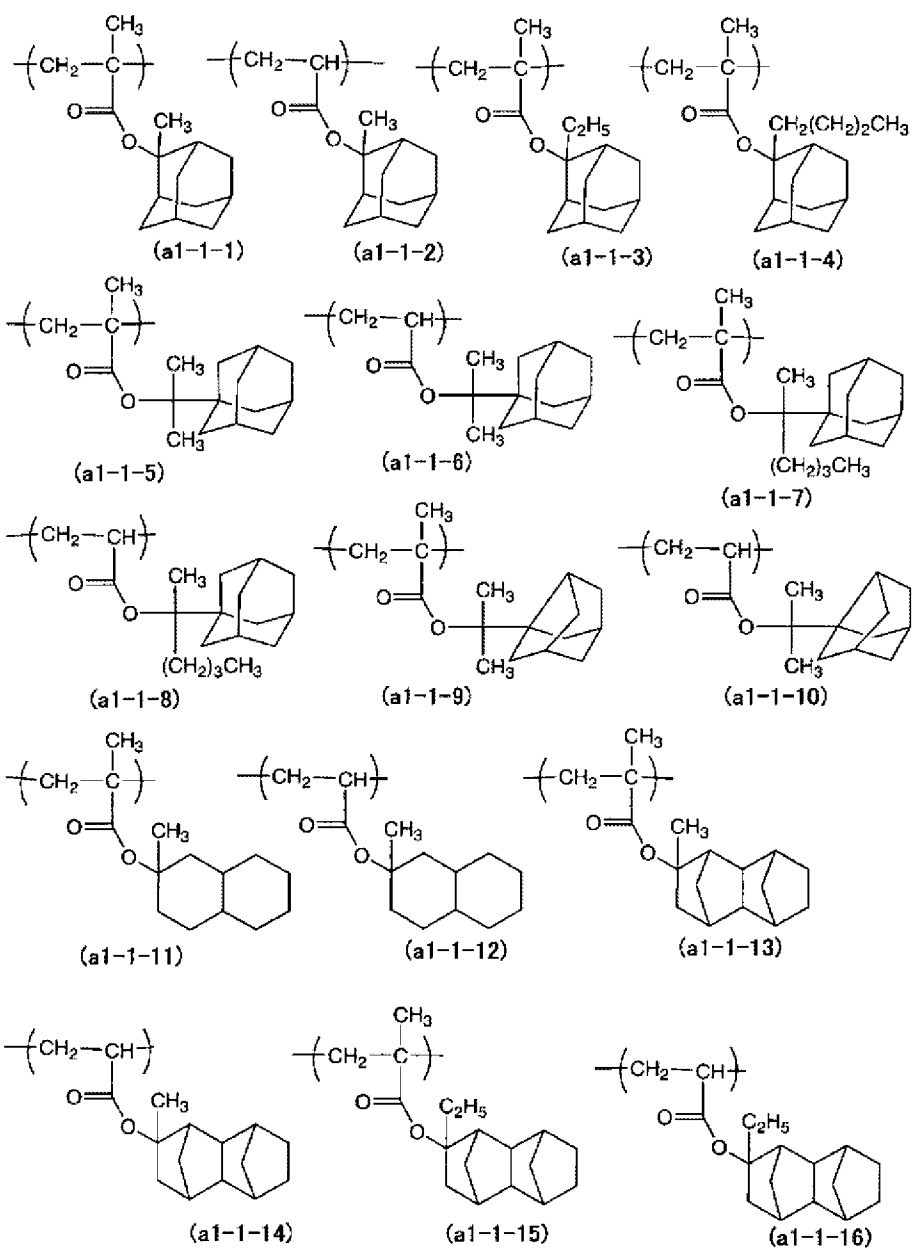
[0038] 前記R^{1'}、R^{2'}は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

[0039] X'は前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものである。

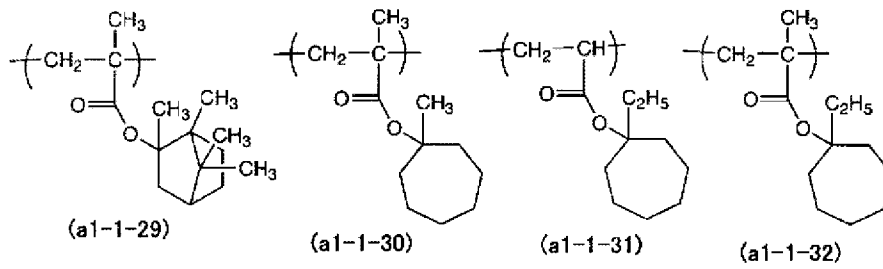
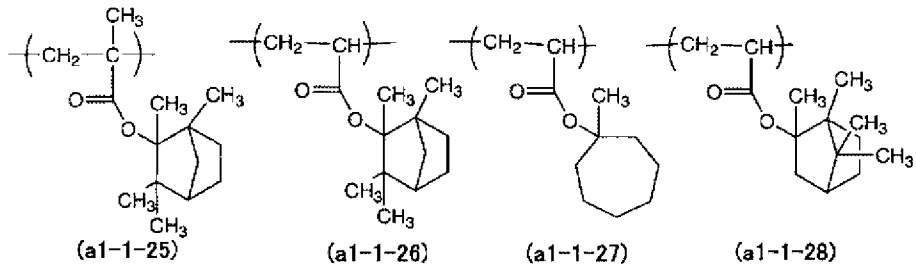
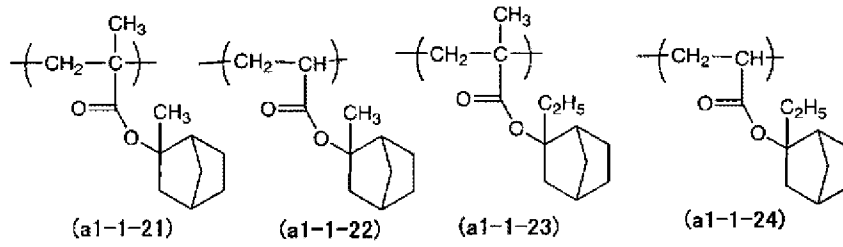
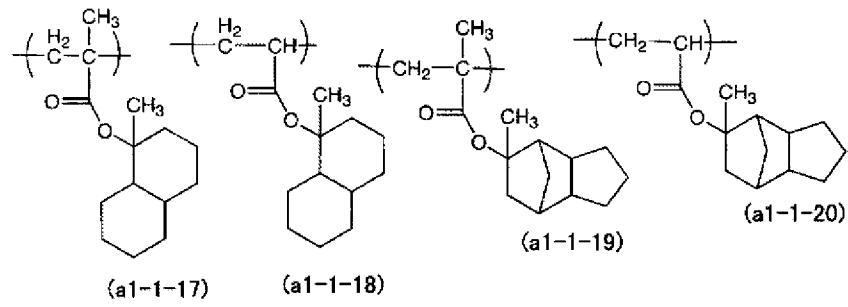
Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0040] 以下に、上記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

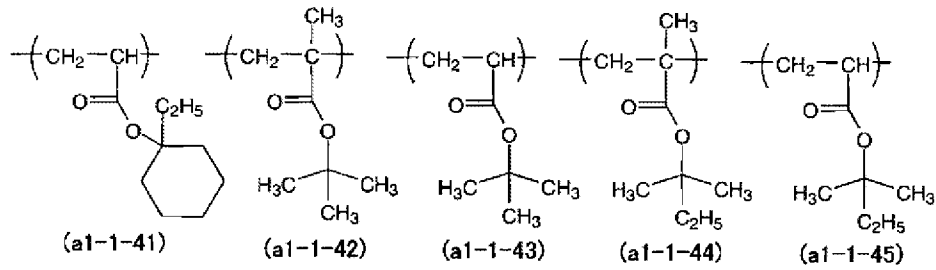
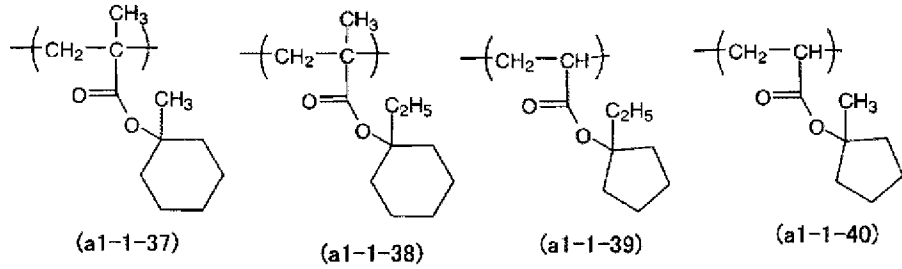
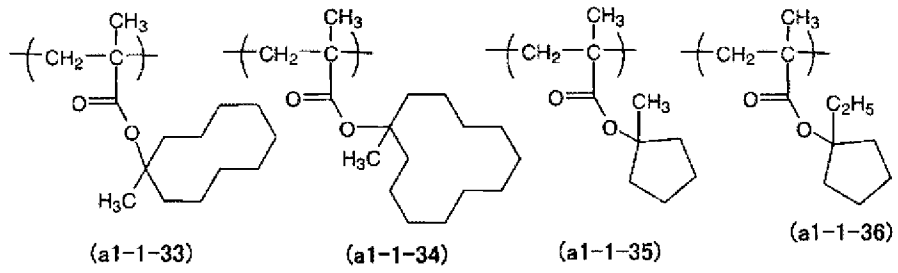
[0041] [化9]



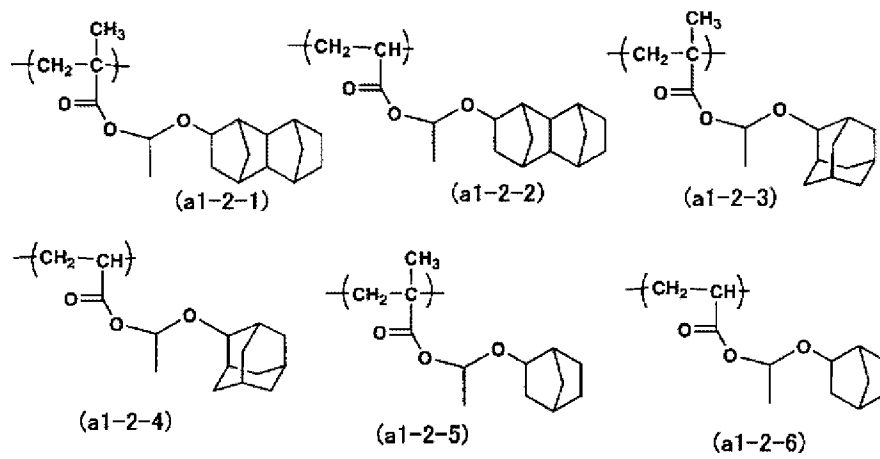
[0042] [化10]



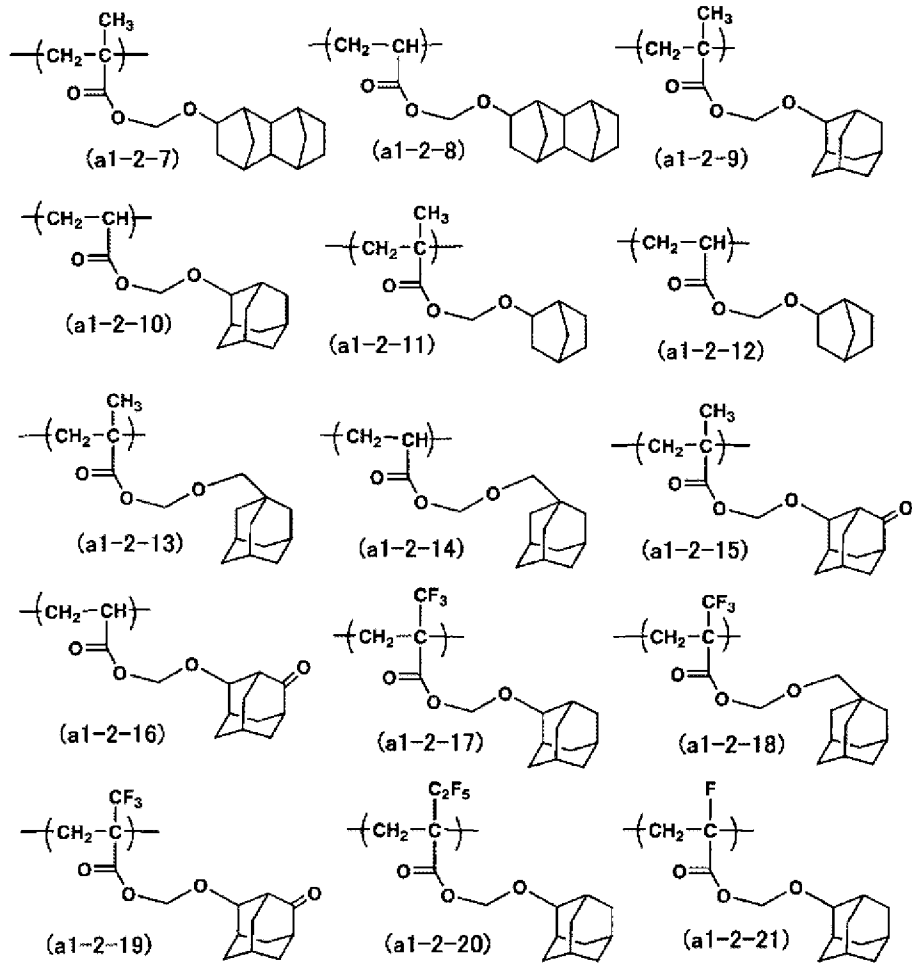
[0043] [化11]



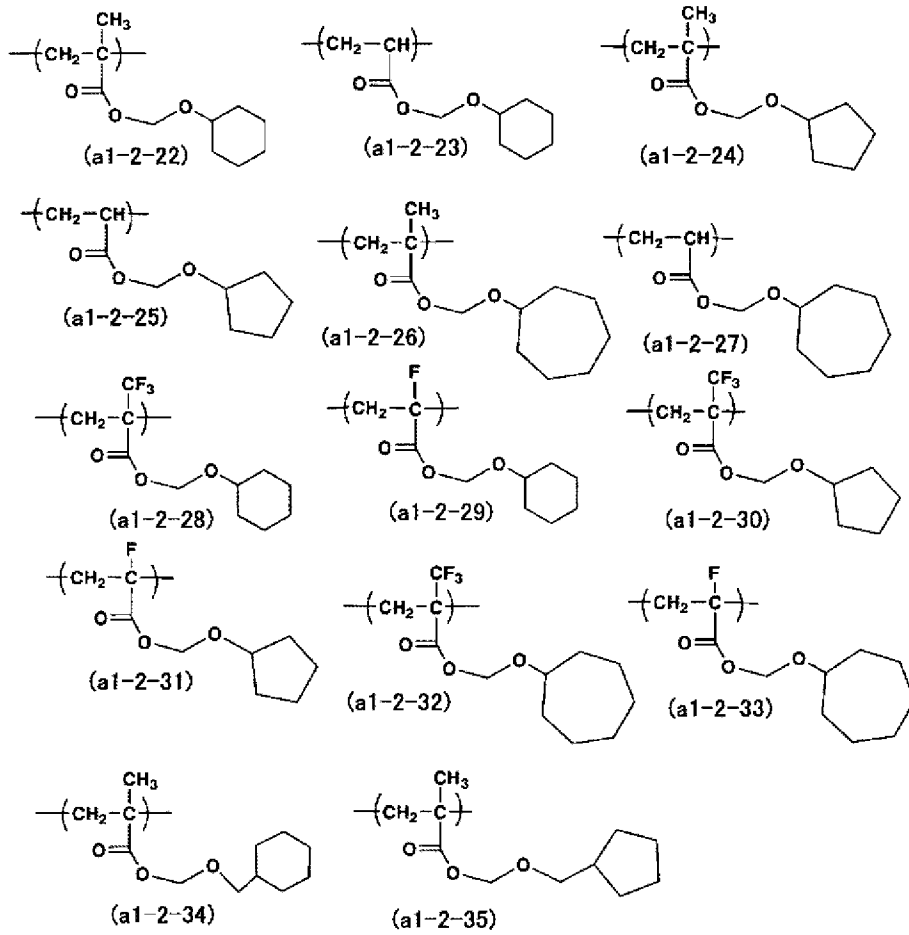
[0044] [化12]



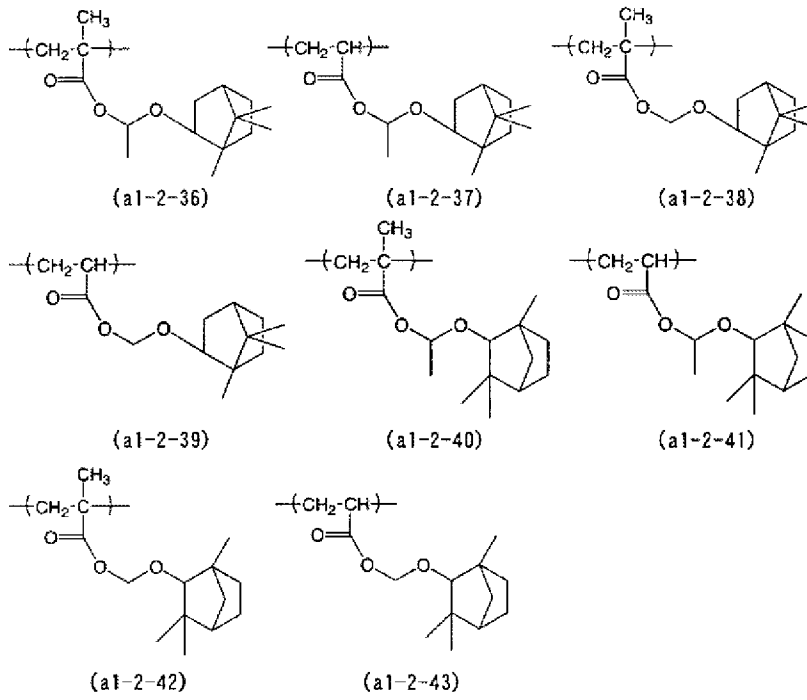
[0045] [化13]



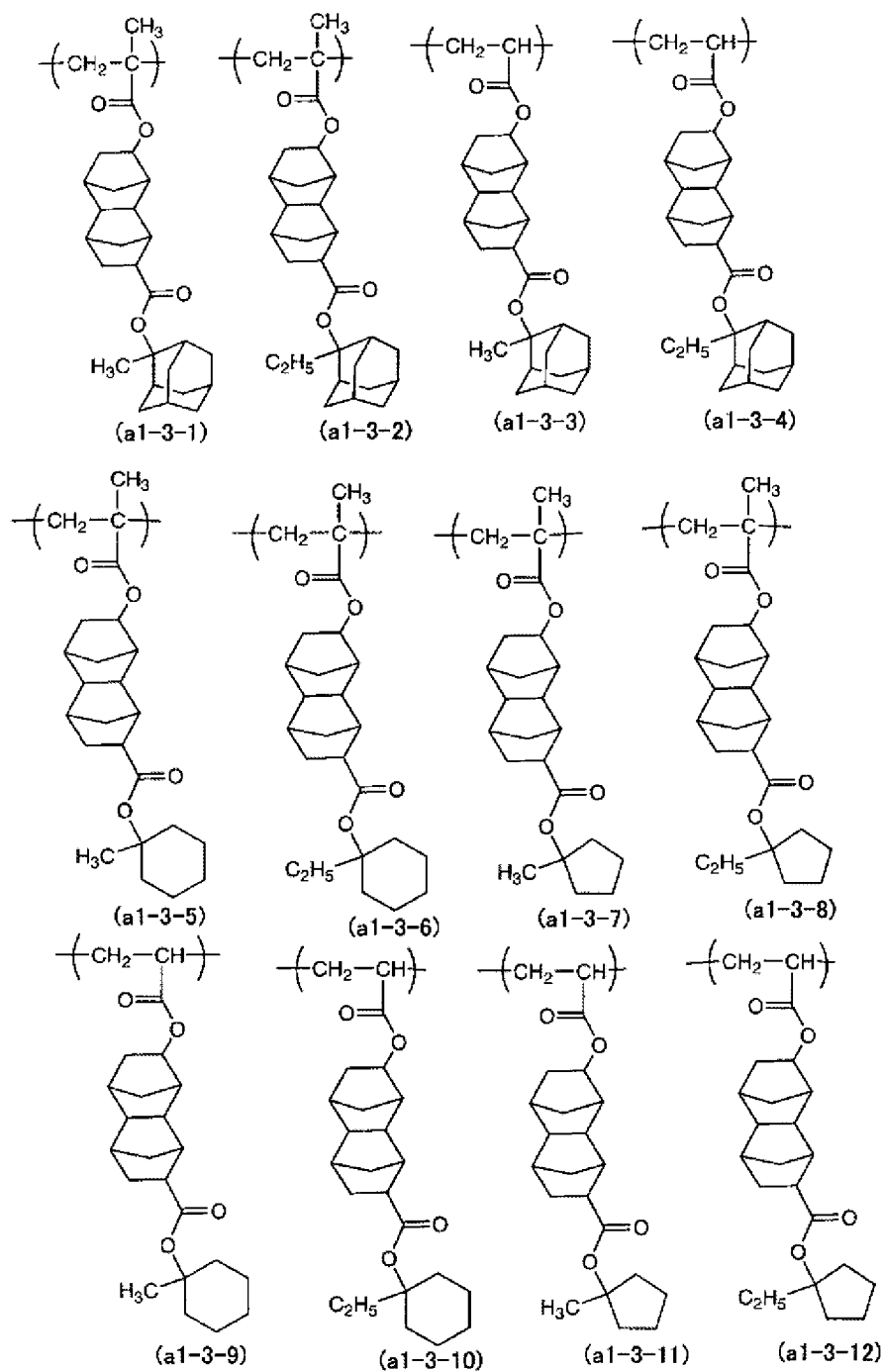
[0046] [化14]



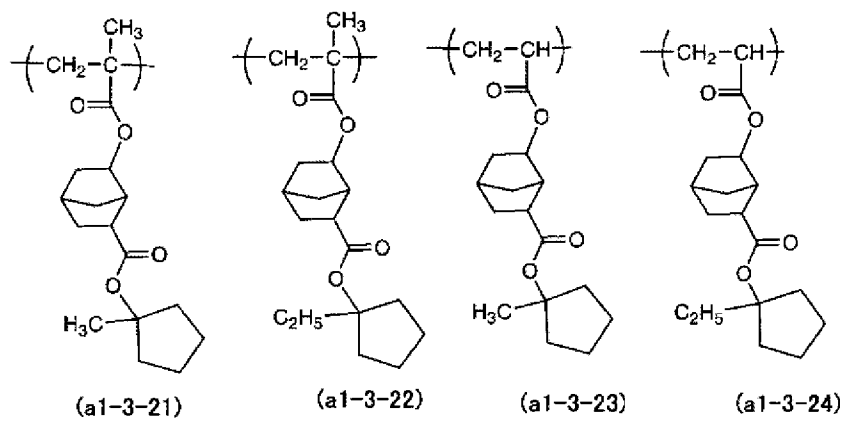
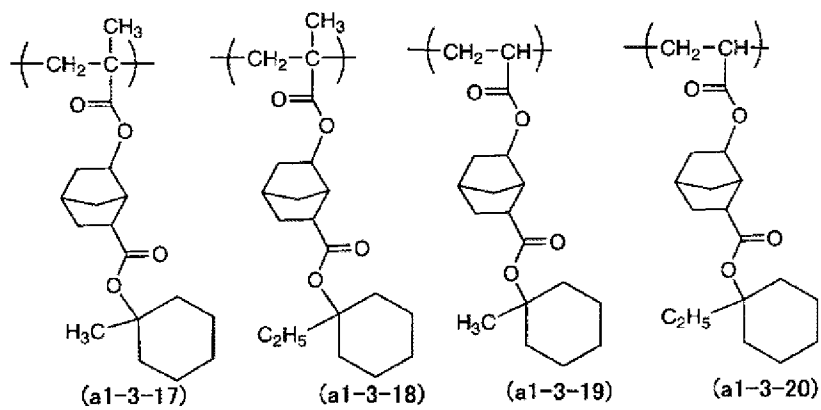
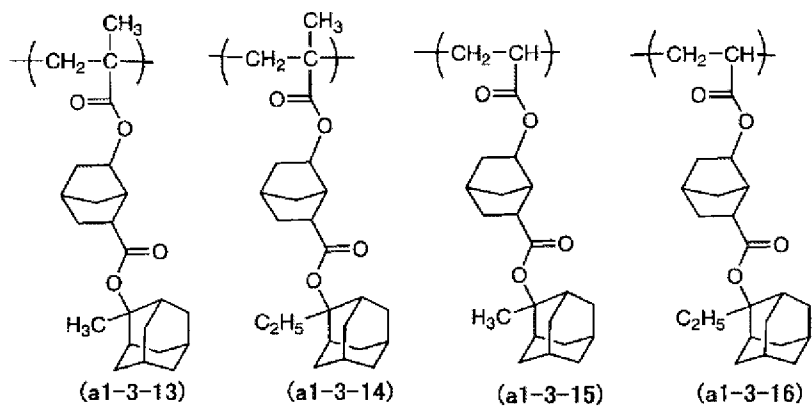
[0047] [化15]



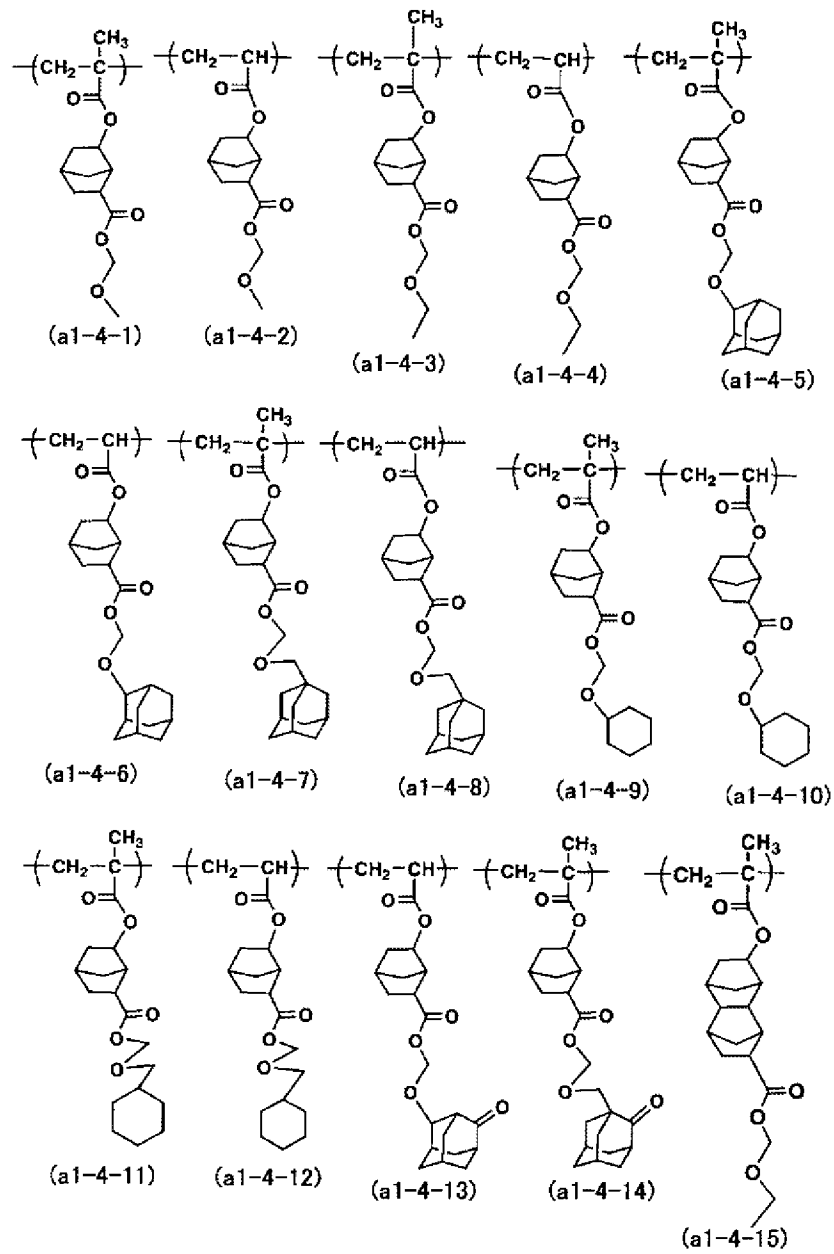
[0048] [化16]



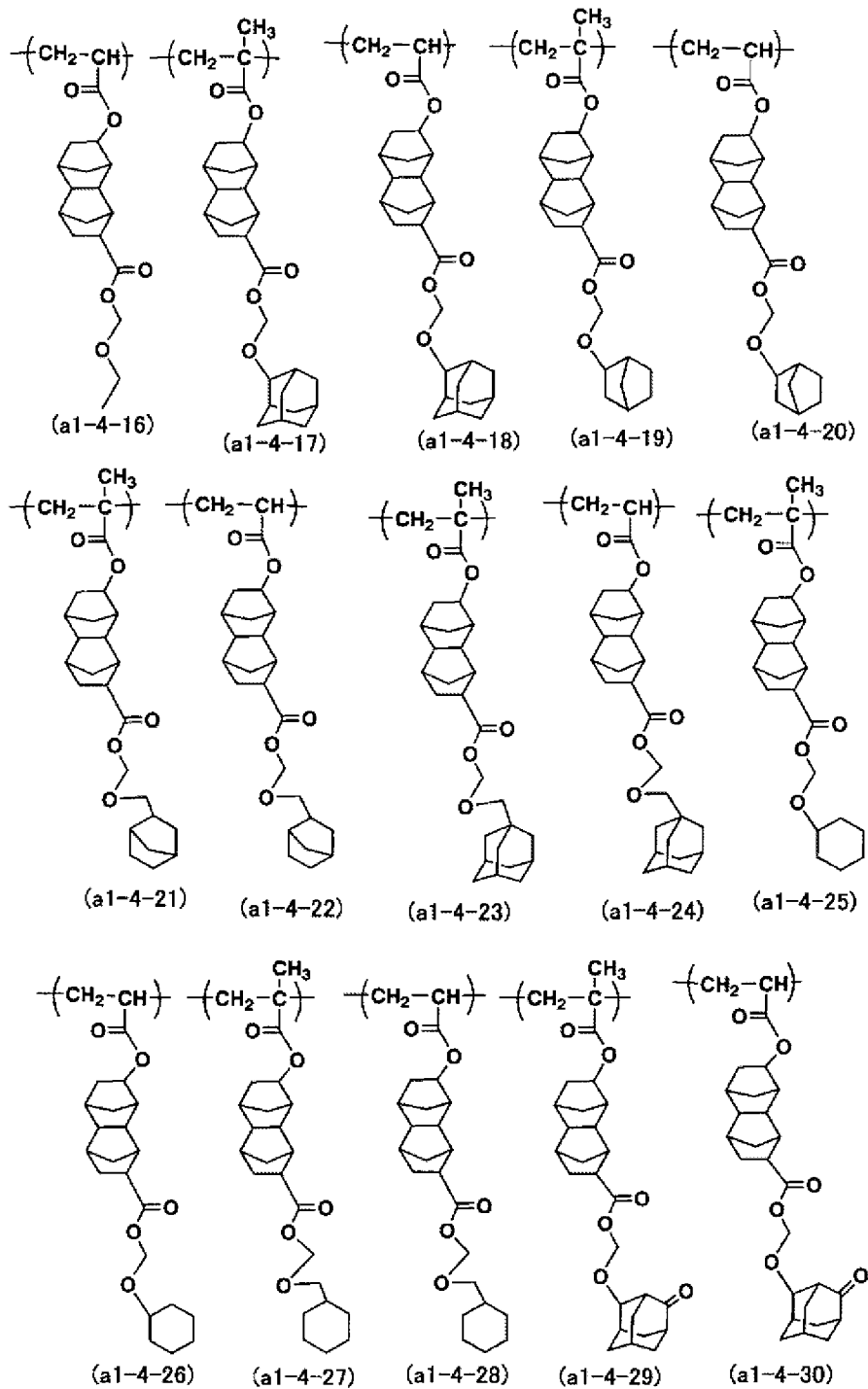
[0049] [化17]



[0050] [化18]



[0051] [化19]

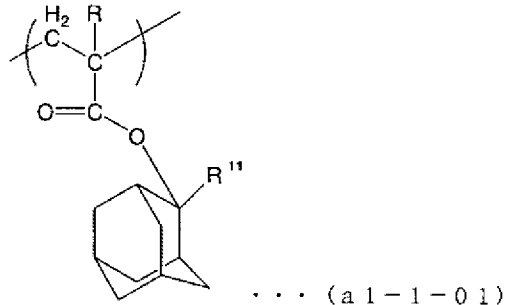


[0052] 構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)または(a1-1-35)～(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

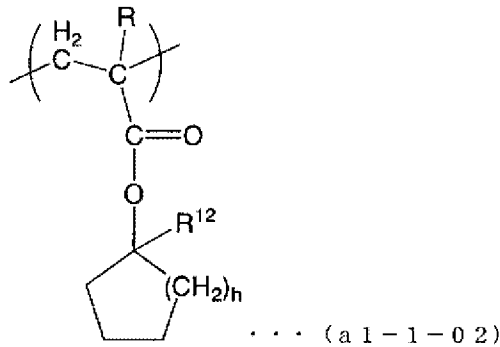
さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)～式(a1-1-4)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-35)～(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

[0053] [化20]



[式中、Rは上記と同じであり、R¹¹は低級アルキル基を示す。]

[0054] [化21]



[式中、Rは上記と同じであり、R¹²は低級アルキル基を示す。hは1～3の整数を表す。]

[0055] 一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。R¹¹の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0056] 一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。R¹²の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。hは1又は2が好ましく、2が最も好ましい。

[0057] (A1)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに

好ましい。下限値以上とすることによって、液浸露光用ポジ型レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0058] ・構成単位(a2)

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

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

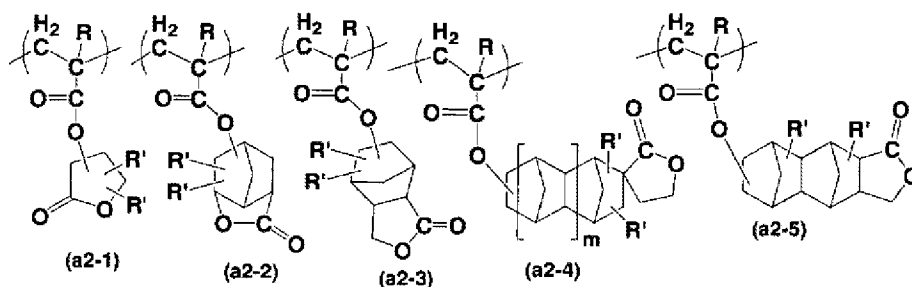
構成単位(a2)のラクトン環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

[0059] 構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0060] 構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

[0061] [化22]



[式中、Rは上記と同じであり、R'はそれぞれ独立に、水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基であり、mは0または1の整数である。]

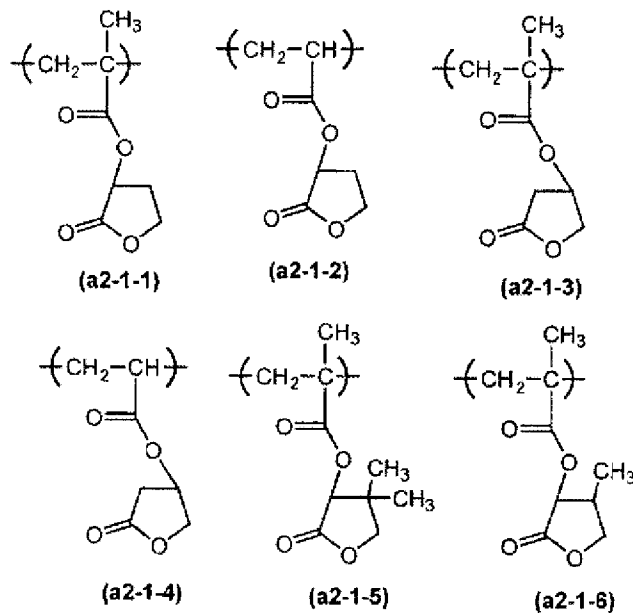
[0062] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは前記構成単位(a1)におけるRと同様である。

R'の低級アルキル基としては、前記構成単位(a1)におけるRの低級アルキル基と同じである。

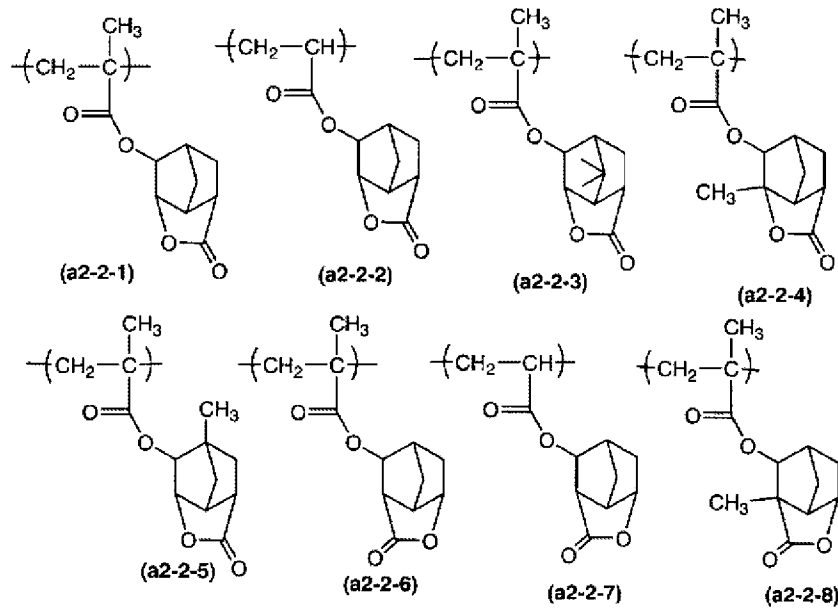
一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

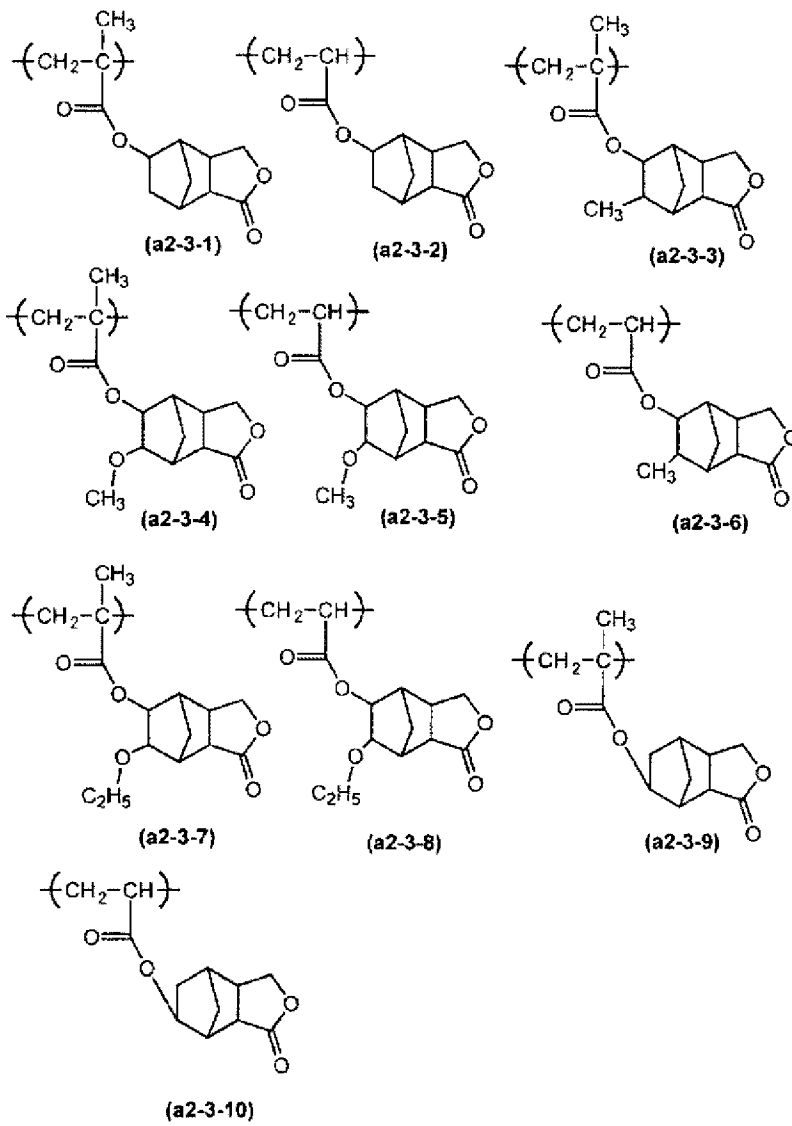
[0063] [化23]



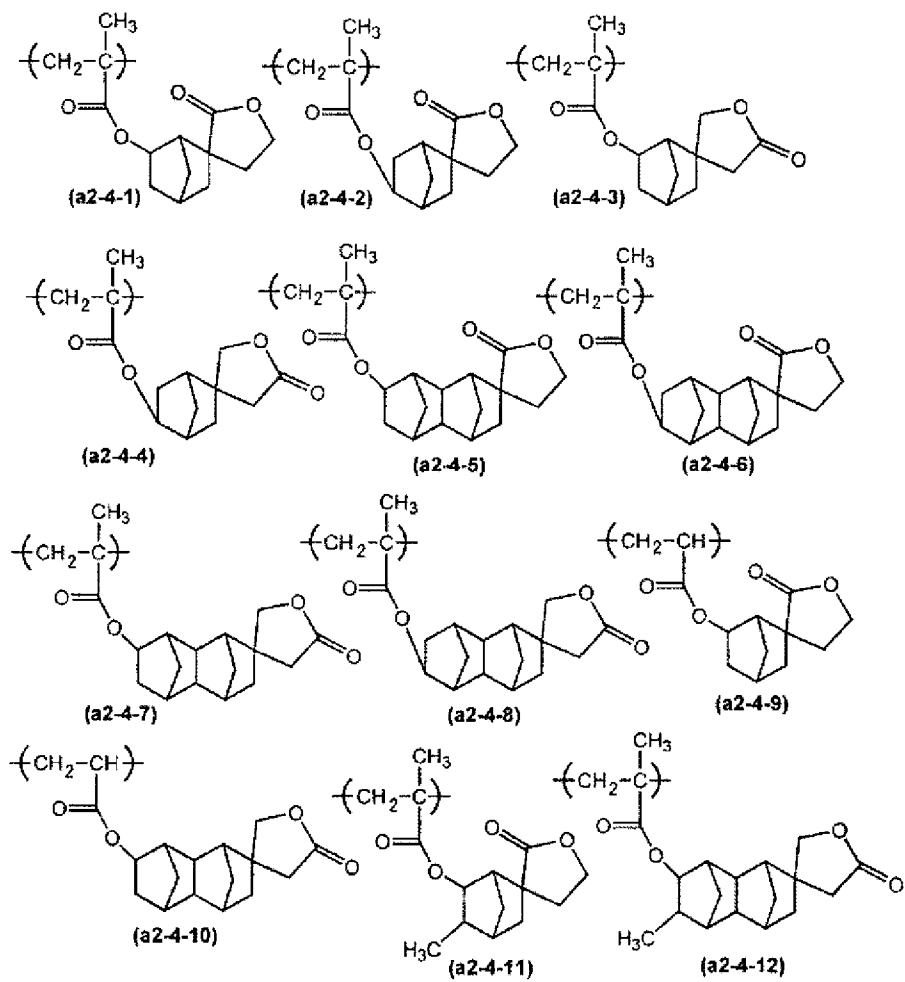
[0064] [化24]



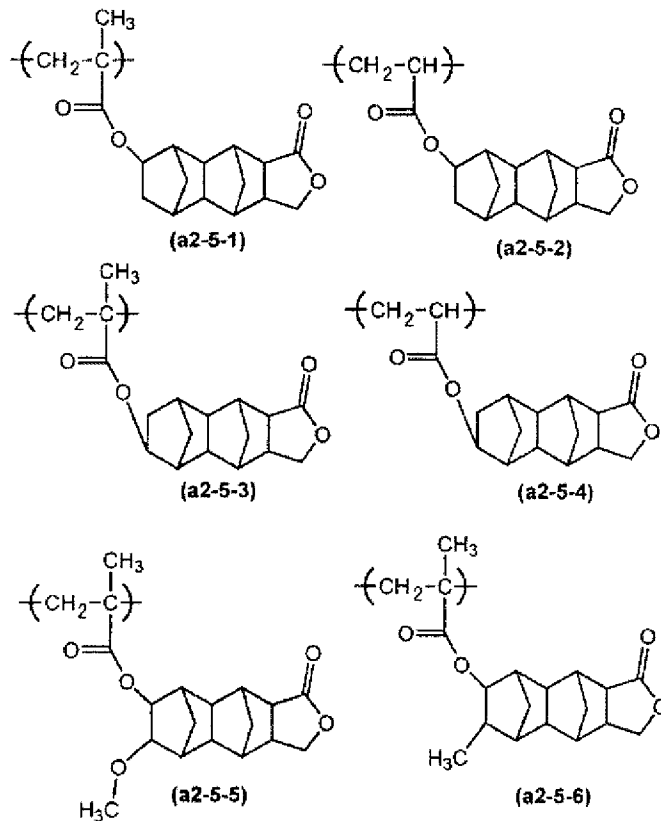
[0065] [化25]



[0066] [化26]



[0067] [化27]



[0068] これらの中でも、一般式(a2-1)～(a2-5)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましく、一般式(a2-1)～(a2-3)から選択される少なくとも1種以上を用いることがより好ましい。具体的には、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9)及び(a2-3-10)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

[0069] (A1)成分において、構成単位(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ合わせて用いてもよい。

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、5～60モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、20～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0070] ・構成単位(a3)

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、または前記構成単

位(a1)および(a2)に加えて、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。構成単位(a3)を有することにより、(A1)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

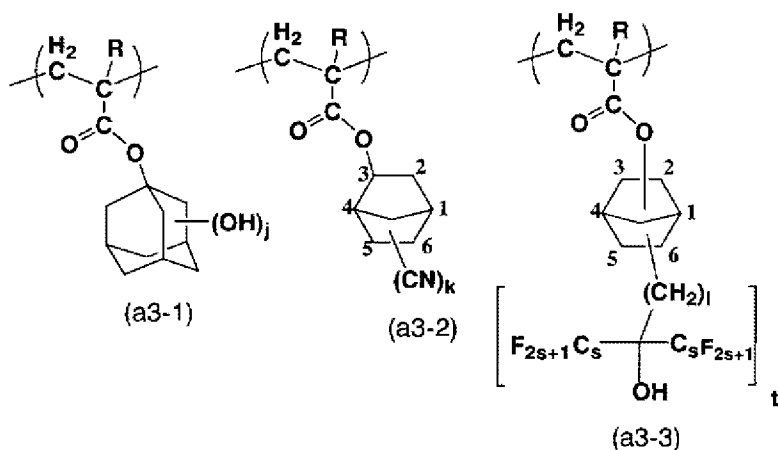
極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の少なくとも一つがフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、炭素数4~20の多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、または炭素数1~5のアルキル基の水素原子の少なくとも一つがフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0071] 構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式(a3-1)で表される構成単位、(a3-2)で表される構成単位、(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0072] [化28]



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

[0073] 式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

これらの中でも、jは1であることがより好ましく、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものがさらに好ましい。

[0074] 式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0075] 式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

[0076] (A1)成分において、構成単位(a3)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A1)成分中の構成単位(a3)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0077] ・構成単位(a4)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)～(a3)以外の他の構成単位(a4)を含んでいてもよい。

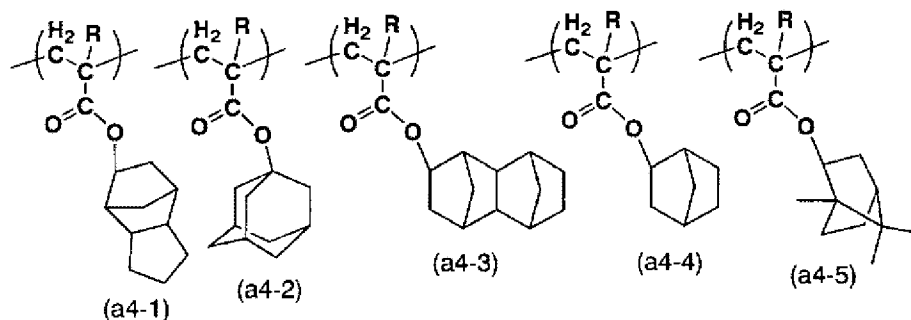
構成単位(a4)は、上述の構成単位(a1)～(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

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

[0078] [化29]



[式中、Rは前記と同じである。]

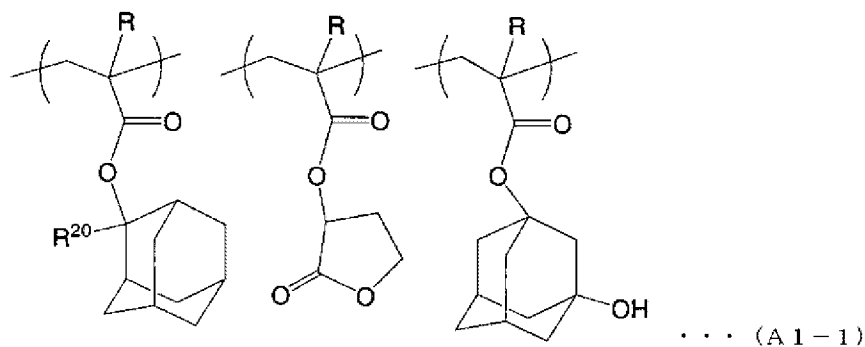
[0079] かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際、構成単位(a4)の割合は、(A1

)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～30モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。

[0080] 本発明において、(A1)成分は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(重合体)であり、かかる樹脂成分(重合体)として好適なものとしては、たとえば、構成単位(a1)、(a2)および(a3)を有する共重合体であり、かかる共重合体としては、たとえば、構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体、構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる共重合体等が例示できる。

[0081] 本発明において、(A)成分としては、特に下記一般式(A1-1)で表される様な構成単位の組み合わせを含む共重合体(A1-1)が好ましい。

[0082] [化30]



[式中、Rは前記と同様である。R²⁰は低級アルキル基である。]

[0083] 式(A1-1)中、Rは前記と同様であり、なかでも、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

R²⁰は低級アルキル基であり、なかでも、メチル基又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

[0084] (A)成分中、共重合体(A1-1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分中の共重合体(A1-1)の含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることが最も好ましい。該範囲の下限値以上であることにより、液浸露光用ポジ型レジスト組成物とした際、リソグラフィー特性がより向上する。

[0085] (A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリ

ル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合方法等により重合させることによって得ることができる。

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用することにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の少なくとも一つがフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス:ライン側壁の不均一な凹凸(roughness))の低減に有効である。

[0086] (A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、2,000~50,000が好ましく、3,000~30,000がより好ましく、5,000~20,000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

また、(A1)成分は、共重合体(A1-1)以外のアルカリ可溶性樹脂成分、たとえば従来のポジ型レジスト組成物に用いられている他の高分子化合物等を用いることもできる。

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物中、(A1)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0087] <(B)成分>

本発明の液浸露光用レジスト組成物において、(B)成分は、前記一般式(b1-1)で表されるカチオン部を有する酸発生剤(B1)(以下、(B1)成分という。)を含むものである。該(B1)成分を含むことにより、液浸露光用レジスト組成物とした際、レジスト膜上にトップコートを設定してレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られる。

また、該(B1)成分は、液浸露光用レジスト組成物中に多く配合することができる。

これは、露光波長帯(特にArFエキシマレーザーの波長帯域)に対する透明性(光の吸収抑制)が高いことに起因すると考えられる。

[0088] 前記一般式(b1-1)において、 R^{42} および R^{43} は、それぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示す。

R^{42} および R^{43} において、アルキル基は、炭素数1~5の低級アルキル基が好ましく、なかでも直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

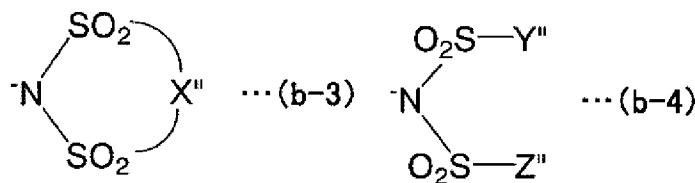
n^2 および n^3 は、それぞれ独立して0~2の整数であり、好ましくは、それぞれ独立して0又は1であり、より好ましくはいずれも0である。

なお、 n^2 または n^3 が2であるとき、2つの R^{42} または2つの R^{43} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0089] (B1)成分におけるアニオン部は特に制限されず、オニウム塩系酸発生剤のアニオン部として知られているものを適宜用いることができる。

例えば、一般式「 $R^{14}SO_3^-$ (R^{14} は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基を表す。)」で表されるアニオン部、下記一般式(b-3)で表されるアニオン部、下記一般式(b-4)で表されるアニオン部等を用いることができる。

[0090] [化31]



[0091] [式中、 X'' は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2~6のアルキレン基を表し； Y'' 、 Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10のアルキル基を表す。]

[0092] 前記一般式「 $R^{14}SO_3^-$ 」において、 R^{14} は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキ

ル基又はフッ素化アルキル基を表す。

前記R¹⁴としての直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基は、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。

前記R¹⁴としての環状のアルキル基は、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。

前記R¹⁴としてのフッ素化アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のものであるときは、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。該フッ素化アルキル基が環状であるときは、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率(フッ素化前のアルキル基中の全水素原子数に対する、フッ素化により置換したフッ素原子の数の割合、以下同様。)は、好ましくは10~100%、さらに好ましくは50~100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

R¹⁴としては、直鎖状若しくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

[0093] 前記一般式(b-3)において、X[”]は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は、好ましくは2~6であり、より好ましくは炭素数3~5、最も好ましくは炭素数3である。

前記一般式(b-4)において、Y[”]、Z[”]は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは炭素数1~7、最も好ましくは炭素数1~3である。

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

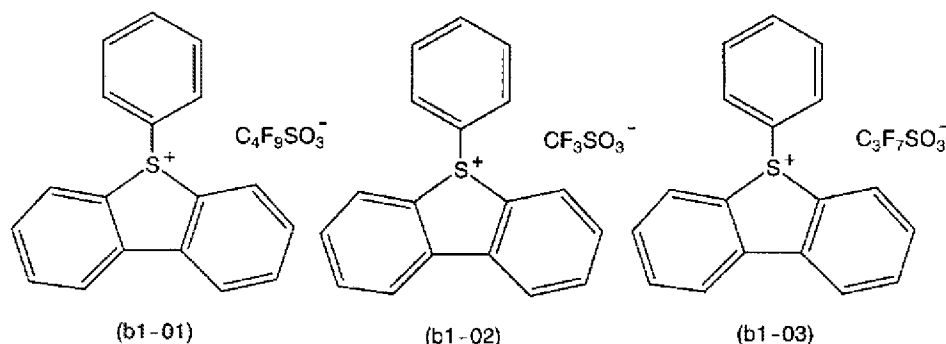
また、X[”]のアルキレン基又はY[”]、Z[”]のアルキル基において、フッ素原子で置換さ

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

[0094] (B1)成分のアニオン部として、中でも一般式「 $R^{14}SO_3^-$ 」で表されるアニオン部が好ましく、 R^{14} がフッ素化アルキル基であるものがより好ましい。

[0095] (B1)成分の好ましい具体例を以下に挙げる。

[0096] [化32]



[0097] これらの中でも、前記化学式(b1-01)～(b1-03)で表される酸発生剤から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

(B1)成分は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

本発明の液浸露光用レジスト組成物において、(B)成分全体における(B1)成分の含有量は、40質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、最も好ましくは100質量%である。該範囲の下限値以上であることにより、特にレジスト膜上にトップコートを設けてレジストパターンを形成した場合、リソグラフィ特性が向上する。

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物において、(B1)成分の含有量は、前記(A)成分の100質量部に対し、1～30質量部であることが好ましく、5～20質量部であることがより好ましく、7～18質量部であることが最も好ましい。該範囲の下限値以上であることにより、特にレジスト膜上にトップコートを設けてレジストパターンを形成し

た場合、リソグラフィ特性が向上する。一方、上限値以下であることにより、保存安定性がより良好なものとなる。

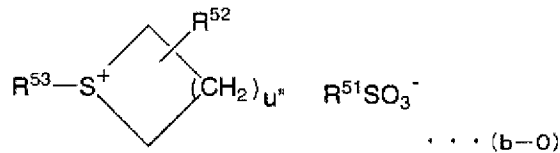
[0098] (B)成分においては、前記(B1)成分以外の酸発生剤(B2) (以下、(B2)成分という。)を前記(B1)成分と併用してもよい。

(B2)成分としては、前記(B1)成分以外であれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

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

[0099] オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-0)で表される酸発生剤を好適に用いることができる。

[0100] [化33]



[0101] [式中、R⁵¹は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、または直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し;R⁵²は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)、または直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり;R⁵³は置換基を有してもよいアリール基であり;u”は1~3の整数である。]

[0102] 一般式(b-0)において、R⁵¹は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、または直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

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

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

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

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

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中全水素原子の個数に対する置換したフッ素原子の個数の割合)は、好ましくは10~100%、さらに好ましくは50~100%であり、水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので最も好ましい。

R^{51} としては、直鎖状のアルキル基または直鎖状のフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0103] R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

R^{52} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、なかでもフッ素原子が好ましい。

R^{52} において、アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1~5、より好ましくは1~4、さらにより好ましくは1~3である。

R^{52} において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の少なくとも一つ又は全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^{52} における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の50~100%がハロゲン原子で置換されていることが好ましく、全て置換されていることがより好ましい。

R^{52} において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1~5、より好ましくは1~4、さらにより好ましくは1~3である。

R⁵²としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

[0104] R⁵³は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環(母体環)の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果やArFエキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が好ましい。

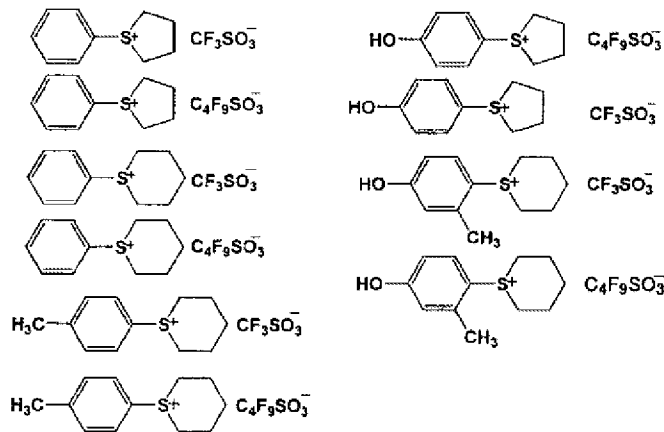
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖状または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は5以下であり、なかでもメチル基が好ましい)などを挙げる事ができる。

R⁵³のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

u”は1~3の整数であり、2または3であることが好ましく、より好ましくは3である。

[0105] 一般式(b-0)で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げる事ができる。

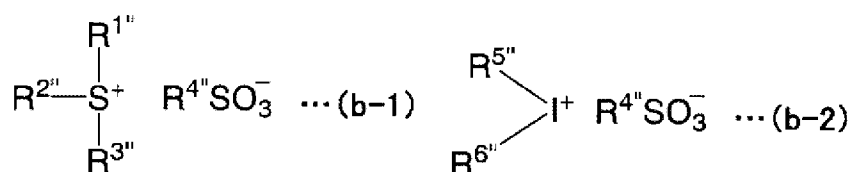
[0106] [化34]



[0107] 一般式(b-0)で表される酸発生剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0108] また一般式(b-0)で表される酸発生剤の他のオニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物も好適に用いられる。

[0109] [化35]



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

[0110] 式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリーール基またはアルキル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリーール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリーール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリーール基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリーール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリーール基であって、該アリーール基は、その水素原子の少なくとも一つまたは全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリーール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6~10のアリーール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

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

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

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

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1~10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1~5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、

また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

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

[0111] $R^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基または直鎖状、分岐鎖状または環状のフッ素化アルキル基を表す。

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

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

前記直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

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

また、該フッ化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので最も好ましい。

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

[0112] 式(b-2)中、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。なかでも、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のすべてがアリール基であることが好ましい。

$R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5'}$ 及び $R^{6'}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中の $R^{4'}$ としては上記式(b-1)の $R^{4'}$ と同様のものが挙げられる。

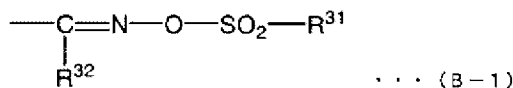
[0113] 式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0114] また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を前記一般式(b-3

)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

[0115] 本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0116] [化36]



[式(B-1)中、R³¹、R³²はそれぞれ独立に有機基を表す。]

[0117] R³¹、R³²の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等を有していてもよい。

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

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらにより好ましく、炭素数1~6がさらにより好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、水素原子の少なくとも一つがハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基が好ましい。さらに好ましくは、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基である。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

。

アリール基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリール基としては、特に、水素原子の少なくとも一つがハロゲン原子で置換されたハロゲン化アリール基が好ましい。さらに好ましくは、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されたハロゲン化アリール基である。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

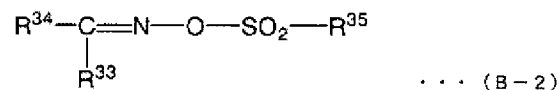
R³¹としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0118] R³²の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。R³²のアルキル基、アリール基としては、前記R³¹で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R³²としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1~8のアルキル基、または炭素数1~8のフッ素化アルキル基が好ましい。

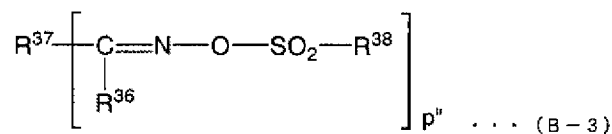
[0119] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0120] [化37]



[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリール基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

[0121] [化38]



[式(B-3)中、R³⁶はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アル

キル基である。R³⁷は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁸は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p”は2または3である。]

[0122] 前記一般式(B-2)において、R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。前記ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R³³としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R³³におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが好ましい。

[0123] R³⁴のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントラセル(anthracyl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R³⁴のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。前記ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。該置換基におけるアルコキシ基は、炭素数が1~5であることが好ましい。

[0124] R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。前記ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R³⁵としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい

。

R³⁵におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0125] 前記一般式(B-3)において、R³⁶の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R³⁷の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記R³⁴のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R³⁸の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p”は好ましくは2である。

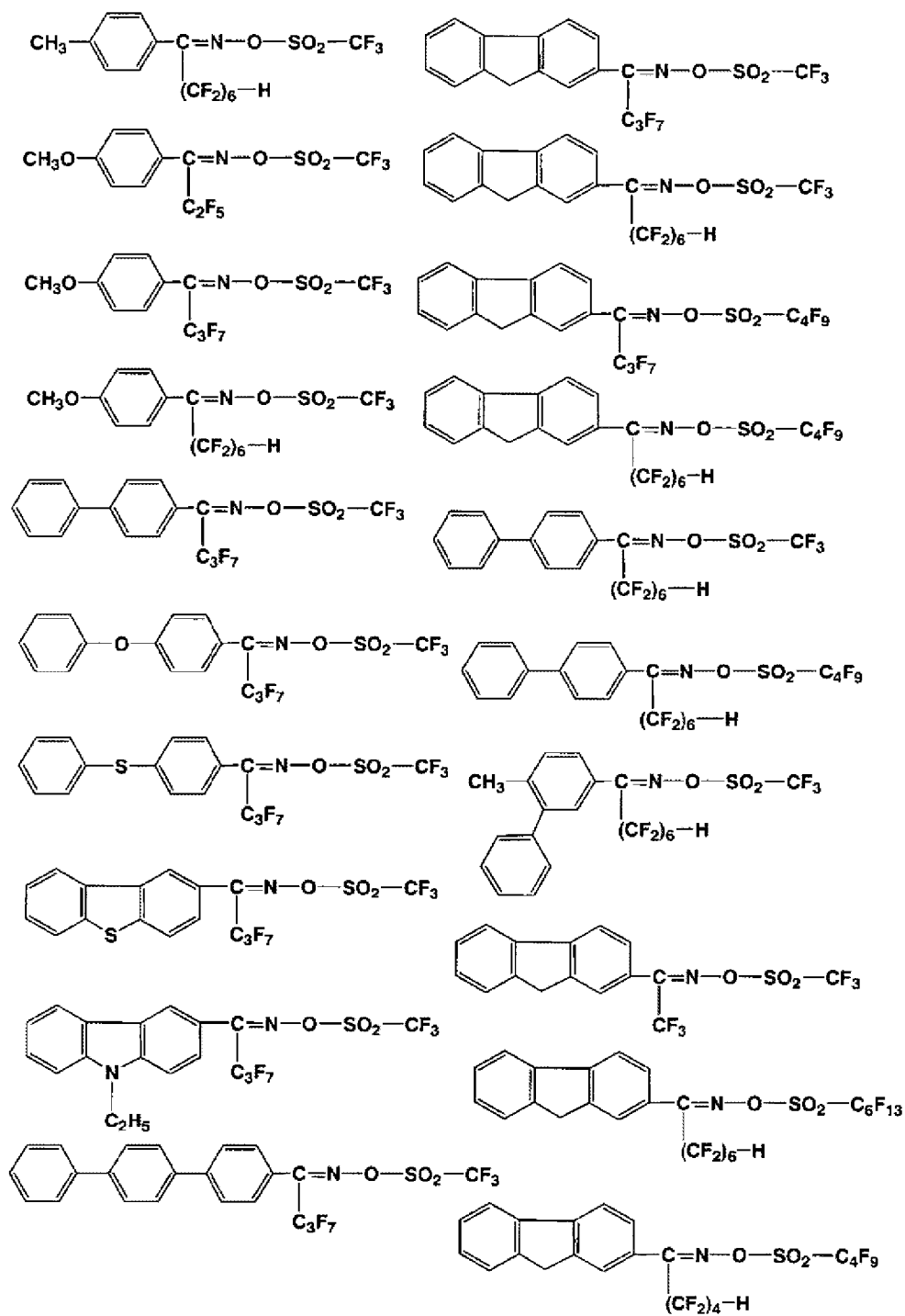
[0126] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α

- (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メキシフェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9 - 208554号公報(段落[0012] ~ [0014]の[化18] ~ [化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第04/074242号パンフレット(65 ~ 85頁目のExample 1 ~ 40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

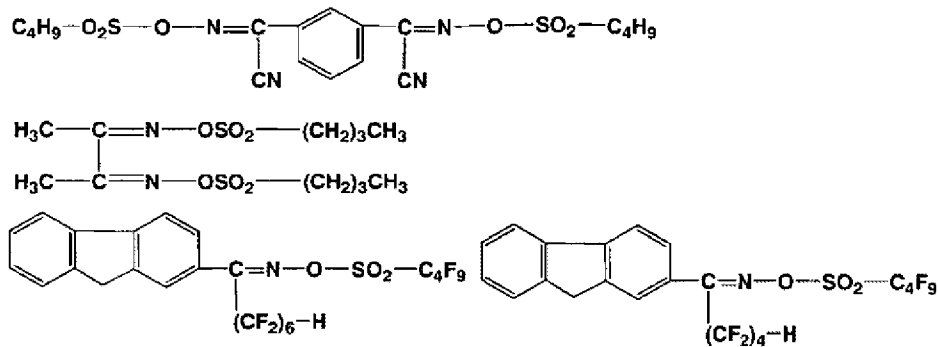
また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0127] [化39]



[0128] 上記例示化合物の中でも、下記の4つの化合物が好ましい。

[0129] [化40]



[0130] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

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

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

[0131] (B2)成分は、上記酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0132] 本発明の液浸露光用レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~20質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良

好となるため好ましい。

[0133] <(D)成分>

本発明の液浸露光用レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D) (以下、(D)成分という)を含有させることが好ましい。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「脂肪族環式基」は、芳香性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン;ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のトリアルキルアミンが好ましく、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミンがより好ましく、トリ-n-ペンチルアミンが最も好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が

挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

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

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

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

[0134] <任意成分>

本発明の液浸露光用レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E) (以下、(E)成分という。)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0135] 本発明の液浸露光用レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0136] 本発明の液浸露光用レジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある。)に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-アミルケトン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類;エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物;前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい];ジオキサンのような環式エーテル類;乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類;アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチ

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

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、EL、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内である。

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

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

さらに、(S)成分としては、上述のPGMEAとPGMEとの混合溶剤と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。

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

[0137] 本発明の液浸露光用レジスト組成物によれば、レジスト膜上にトップコートをしてレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られる。

かかる理由は、明らかではないが、本発明において用いられる前記一般式(b1-1)で表される酸発生剤(B1)は、露光波長帯(特にArFエキシマレーザーの波長帯域)において、光の吸収が効果的に抑制されると考えられる。そのため、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、該(B1)成分の配合により光吸収が抑えられて該レジスト

組成物の透明性が高まると考えられる。

さらに、該(B1)成分は、レジスト膜中での分散性が良好であり、レジスト膜中に、従来の酸発生剤より均一に分布していると考えられる。そのため、露光により、該(B1)成分から発生する酸が、従来の酸発生剤を用いた場合よりも、レジスト膜中により均一に拡散できると推測される。

以上の理由により、レジスト膜上にトップコートを設定してレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られると考えられる。

本発明の液浸露光用レジスト組成物によれば、たとえばラインワイズラフネス(LWR)、レジストパターン形状(特にレジストパターンの表面荒れ)、マスクエラーファクター(MEF)、露光量マージン(ELマージン)等のリソグラフィ特性が良好なレジストパターンが形成できる。

なお、MEFは、同じ露光量で、ピッチを固定した状態でマスクサイズ(ライン幅とスペース幅)を変化させた際に、サイズの異なるマスクパターンをどれだけ忠実に再現できるかを示すパラメーターであり、MEFの値が1に近いほど、マスク再現性が良好であることを示すものである。

ELマージンは、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量を示すパラメーターであり、その値が大きいほど、該変化量が小さいことを示すものである。

[0138] 《レジストパターン形成方法》

次に、本発明の第二の態様(aspect)のレジストパターン形成方法について説明する。

本発明のレジストパターン形成方法は、上記本発明の第一の態様の液浸露光用レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成すること、前記レジスト膜を浸漬露光すること、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成することを含む方法である。

[0139] 本発明のレジストパターンの形成方法の好ましい一例を下記に示す。

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

このとき、基板と該レジスト組成物の塗布層との間に、有機系または無機系の反射

防止膜を設けて2層積層体とすることもできる。

また、レジスト膜上に、トップコートを設けて2層積層体とすることもでき、さらに、これに下層の反射防止膜を設けた3層積層体とすることもできる。

[0140] トップコートは、特に限定されるものではなく、液浸露光に通常用いられるものが使用可能である。たとえば、国際公開第05/019937号パンフレット、国際公開第04/074937号パンフレットに開示されている保護膜； $-Q-NH-SO_2-R^5$ （ただし、Qは炭素数1～5の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基であり、 R^5 はフッ素化アルキル基である。）、 $-CO-O-R^7$ （ただし、 R^7 はフッ素化アルキル基である。）で表される基を含む主鎖環状型の樹脂を有機溶剤（イソブタノール等のアルコール系溶剤）に溶解してなる組成物から形成された保護膜等が挙げられる。

ここで、「主鎖環状型の樹脂」とは、当該樹脂を構成する構成単位が、単環または多環式の環構造を有し、該環構造の環上の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の炭素原子が主鎖を構成する構成単位（以下、「主鎖環状型構成単位」という。）を有することを意味する。

主鎖環状型構成単位としては、ポリシクロオレフィン（多環式のオレフィン）から誘導される構成単位、ジカルボン酸の無水物含有構成単位等が挙げられる。なかでも、ポリシクロオレフィン（多環式のオレフィン、好ましくはノルボルネン等）から誘導される構成単位を主鎖に有することが好ましい。

[0141] レジスト膜上に設けるトップコートは、アルカリ現像液に可溶であるものが好ましい。

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

[0142] 次に、上記で得られたレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に液浸露光（Liquid Immersion Lithography）を行う。このとき、予めレジスト膜（またはトップコート）と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザーなどの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかる液浸露光用レジスト組成物は、KrFエキシマレーザーまたはArFエキシマレーザー、特にArF

エキシマレーザーに対して有効である。

[0143] 上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト膜(またはトップコート)と露光装置の最下位置のレンズ間を液浸媒体で満たし、その状態で露光(浸漬露光)を行う。

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

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤等が挙げられる。

[0144] フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3H_3F_{12}$ 、 $C_4F_4OCH_3$ 、 $C_3F_4OC_2H_5$ 、 $C_5H_5F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70~180℃のものが好ましく、80~160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチルーテトラヒドロフラン)(沸点102℃)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン(沸点174℃)を挙げることができる。

[0145] 本発明の液浸露光用レジスト組成物は、特に水による悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れることから、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒として、水が好ましく用いられる。また、水はコスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。

[0146] 次いで、浸漬露光工程を終えた後、露光後加熱(ポストエクスポージャーバーク(PEB)処理)を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像

処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解した液浸露光用レジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜(液浸露光用レジスト組成物の塗膜)がマスクパターンに応じた形状にパターニングされたレジストパターンが得られる。

実施例

[0147] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

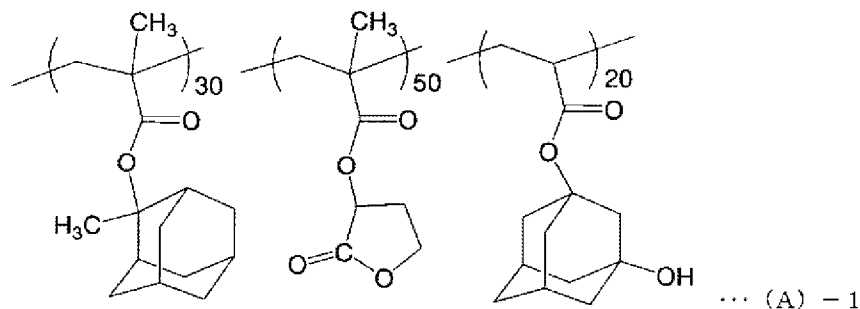
[0148] <樹脂成分(A)>

実施例および比較例に用いた(A)成分の重合体(A)-1を下記に示す。

なお、下記重合体(A)-1の質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を併記した。質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算基準で求めた。

また、組成比はカーボンNMRにより算出した。化学式中、構成単位の右下に付した数字は、重合体中の各構成単位の割合(モル%)を示す。

[0149] [化41]



(Mw:10000、Mw/Mn:2.0;各構成単位を誘導するモノマーを用いて公知の滴下重合法により合成した。)

[0150] <液浸露光用ポジ型レジスト組成物溶液の調製>

(実施例1~2、比較例1~2)

表1に示す各成分を混合し、溶解して液浸露光用ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、表中の「-」は無配合であることを表す。

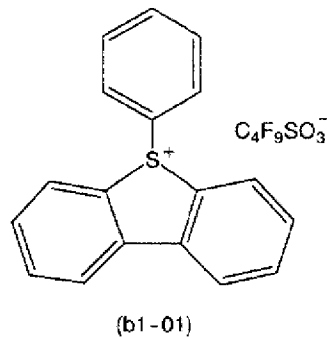
[0151] [表1]

	(A)	(B)		(D)	(E)	(S)	
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [11.00]		(D)-1 [0.54]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2200]
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [16.50]		(D)-1 [0.54]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2200]
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-2 [13.00]		(D)-1 [0.54]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2200]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-3 [3.50]	(B)-4 [1.00]	(D)-2 [0.30]	—	—	(S)-2 [2200]

[0152] 表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(B)-1: 下記化学式(b1-01)で表される酸発生剤。

[0153] [化42]



[0154] (B)-2: ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムノナフルオロブタンサルホネート。

(B)-3: トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンサルホネート。

(B)-4: (4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンサルホネート。

。

(D)-1: トリ-n-ペンチルアミン。

(D)-2: トリエタノールアミン。

(E)-1: サリチル酸。

(S)-1: γ -ブチロラクトン。

(S)-2: PGMEA/PGME=6/4(質量比)の混合溶剤。

[0155] <リソグラフィー特性の評価>

得られた液浸露光用ポジ型レジスト組成物溶液を用いてレジストパターンを形成し

、以下のリソグラフィー特性を評価した。

なお、リソグラフィー特性の評価は、レジスト膜上に、トップコートを設けない場合(実施例1～2、比較例1～2)と、トップコートを設けた場合(実施例1、比較例1)にそれぞれ形成されるレジストパターンについて行った。

トップコートを設けない場合の結果を表2、トップコートを設けた場合の結果を表3にそれぞれ示した。

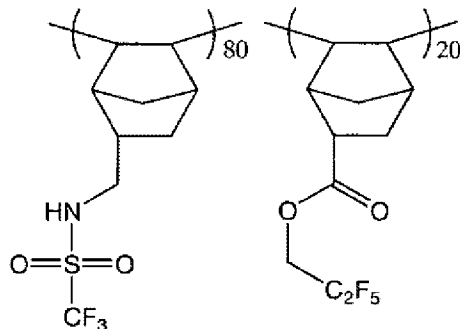
[0156] [レジストパターン形成]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記で得られた液浸露光用ポジ型レジスト組成物溶液を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で、表2および表3に示す各温度にて、60秒間の条件でプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

[0157] 次に、トップコートを設けた場合、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液1を、スピナーを用いて塗布し、90℃で60秒間加熱することにより、膜厚35nmのトップコートを形成した。

ここで、「保護膜形成用塗布液1」とは、下記化学式で表される、スルホンアミド基を含むノルボルネンから誘導される構成単位を有する樹脂をイソブタノールに溶解してなる組成物(固形分濃度4質量%)を示す。

[0158] [化43]



(Mw=5000、Mw/Mn=1.5;プロメラス社製。)

[0159] 次いで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、表2および表3に示す各温度にて、60秒間の条件で露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23°Cにて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間の条件で現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行うことにより、ラインアンドスペース(1:1)のレジストパターン(L/Sパターン)を形成し、ライン幅120nm、ピッチ240nmのL/Sパターンが形成される最適露光量(感度: E_{op} , mJ/cm^2)を求めた。

[0160] [ラインワイズラフネス(LWR)]

前記 E_{op} で形成されたライン幅120nm、ピッチ240nmのL/Sパターンのライン幅において、側長SEM(日立製作所社製、商品名:S-9220)により、ラインの長手方向に5箇所測定し、その結果から標準偏差(s)の3倍値(3s)を、LWRを示す尺度として算出した。結果を表2、3に示した。

なお、この3sの値が小さいほど線幅のラフネスが小さく、より均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

[0161] [表2]

トップコートなし	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
PAB温度(°C)	110	105	110	115
PEB温度(°C)	110	105	110	115
E_{op} (mJ/cm^2)	56.0	49.0	41.0	18.6
LWR (nm)	8.3	9.5	8.2	11.0

[0162] [表3]

トップコートあり	実施例1	比較例1
PAB温度(°C)	120	120
PEB温度(°C)	110	110
E_{op} (mJ/cm^2)	60.0	43.0
LWR (nm)	7.8	10.0

[0163] 表2の結果から、トップコートを設けない場合、本発明に係る実施例1、2は、比較例2と比べて、LWR値が小さく、より均一幅のレジストパターンが得られることが確認できた。また、実施例1のLWR値は、比較例1と同等レベルであることが確認できた。

表3の結果から、トップコートを設けた場合、本発明に係る実施例1は、比較例1と比

べて、LWR値が小さく、より均一幅のレジストパターンが得られることが確認できた。

表2、3の結果から、本発明に係る実施例1においてトップコートを設定した場合のLWR値は、トップコートを設けない場合のLWR値と比べて小さくなっており、トップコートを設けた場合でもLWRが抑制されていることが確認できた。

一方、比較例1は、トップコートを設けた場合のLWR値の方が大きくなっており、トップコートを設けたことによりLWRが悪くなっていることが確認できた。

[0164] また、トップコートを設けた場合に形成されるレジストパターン表面の形状を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、本発明に係る実施例1は、比較例1と比べてレジストパターン表面荒れが小さいことが確認できた。

[0165] また、マスクエラーファクター(MEF)、露光量マージン(ELマージン)について、LWRと同様にして、トップコートを設けない場合(実施例1～2、比較例1～2)と、トップコートを設けた場合(実施例1、比較例1)にそれぞれ形成されるレジストパターンについて評価を行ったところ、本発明に係る実施例1、2は、比較例1、2と比べて、それぞれ同等レベルであることが確認できた。

[0166] 以上の結果から、本発明にかかる実施例1は、レジスト膜上にトップコートを設けてレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られることが確認できた。

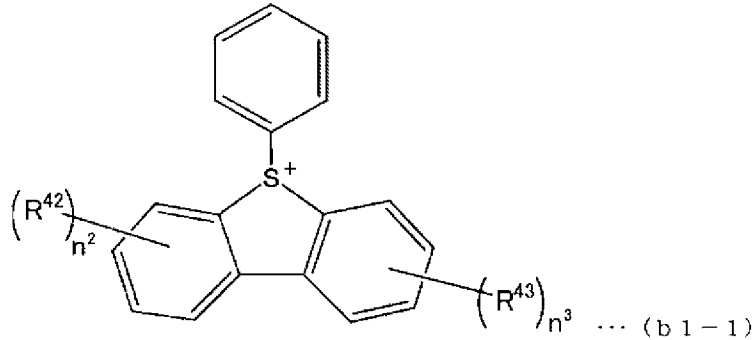
産業上の利用可能性

[0167] 本発明により、レジスト膜上にトップコートを設けてレジストパターンを形成した場合でも、良好なリソグラフィ特性が得られる液浸露光用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法が提供される。従って、本発明は産業極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有する液浸露光用レジスト組成物であって、
前記酸発生剤成分(B)は、下記一般式(b1-1)

[化1]



[式中、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示し; n^2 および n^3 はそれぞれ独立して0~2の整数である。]で表されるカチオン部を有する酸発生剤(B1)を含む液浸露光用レジスト組成物。

- [2] 前記酸発生剤(B1)の含有量は、前記樹脂成分(A)の100質量部に対し、1~30質量部の範囲内である請求項1記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [3] 前記樹脂成分(A)は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A1)である請求項1または2記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [4] 前記樹脂成分(A1)は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する請求項3記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [5] 前記樹脂成分(A1)は、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項4記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [6] 前記樹脂成分(A1)は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項4に記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [7] 前記樹脂成分(A1)は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項5に記載の液浸露光用レジスト

組成物。

- [8] さらに含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1に記載の液浸露光用レジスト組成物。
- [9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成すること、前記レジスト膜を浸漬露光すること、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i,
G03F7/039(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)

G03F7/004, C07C381/12, C08F220/28, G03F7/039, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X Y	WO 2005/003858 A2 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims; page 9, line 1 to page 12, line 23; page 13, line 17 to page 14, line 4; page 16, line 10 to page 19, line 21 & JP 2007-506992 A	1-4, 8 5-7, 9
Y	WO 2006/008914 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 26 January, 2006 (26.01.06), Claims; Par. Nos. [0030] to [0077], [0081] to [0083], [0107] to [0135] & JP 2006-058842 A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2007 (04.06.07)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2007 (19.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, G03F7/039(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 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004, C07C381/12, C08F220/28, G03F7/039, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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
X Y	WO 2005/003858 A2 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD) 2005.01.13, 請求の範囲, 第9頁第1行~第12頁第23行, 第13頁第17行~第14頁第4行, 第16頁第10行~第19頁第21行 & J P 2007-506992 A	1-4, 8 5-7, 9
Y	WO 2006/008914 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 2006.01.26, 特許請求の範囲, [0030] - [0077], [0081] - [0083], [0	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.06.2007	国際調査報告の発送日 19.06.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 佳与子 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9019
---	---	------------

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
	107] - [0135] & JP 2006-058842 A	