

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4657883号
(P4657883)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

G O 3 F 7/40 (2006.01)

G O 3 F 7/40 5 1 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2005-304764 (P2005-304764)
 (22) 出願日 平成17年10月19日 (2005.10.19)
 (65) 公開番号 特開2007-114412 (P2007-114412A)
 (43) 公開日 平成19年5月10日 (2007.5.10)
 審査請求日 平成20年7月16日 (2008.7.16)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

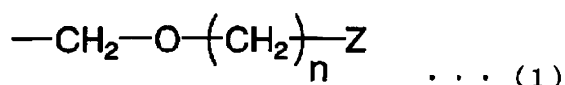
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むサーマルフロー用ボジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程、サーマルフロー処理を行う工程を含むレジストパターン形成方法であって、

前記樹脂成分 (A) は、水素原子を有するアルカリ可溶性基 (i) の水素原子が、下記一般式 (1)

【化1】



[式中、Z は脂肪族環式基を表し；n は0～3の整数である。]

で表される酸解離性溶解抑制基 (I) により置換されている構成単位 (a1) を含む高分子化合物 (A1) を含有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】

前記高分子化合物 (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 (a 2) を含む請求項 1 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 3】

前記高分子化合物 (A 1) 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 (a 3) を含む請求項 1 または 2 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 4】

前記脂肪族環式基は単環式基である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 5】

前記サーマルフロー用ポジ型レジスト組成物は、さらに含窒素有機化合物 (D) を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、サーマルフロー用ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、高分子化合物および該高分子化合物を用いたポジ型レジスト組成物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g 線、i 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrF エキシマレーザーや、ArF エキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長の F₂ エキシマレーザー、電子線、EUV (極紫外線) や X 線などについても検討が行われている。

【 0 0 0 3 】

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂と酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ可溶性となる。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrF エキシマレーザー (248 nm) に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン (PHS) やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂 (PHS 系樹脂) が用いられてきた。しかし、PHS 系樹脂は、ベンゼン環等の芳香環を有するため、248 nm よりも短波長、たとえば 193 nm の光に対する透明性が充分ではない。そのため、PHS 系樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、たとえば 193 nm の光を用いるプロセスでは解像性が低いなどの欠点がある。

そのため、現在、ArF エキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193 nm 付近における透明性に優れることから、(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) が主に用いられている (たとえば特許文献 1 参照) 。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

一方、レジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、レジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

そのような微細化技術の1つとして、最近、通常のリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成した後、該レジストパターンに熱処理を行い、パターンサイズを微細化するサーマルフロープロセスが提案されている（例えば、特許文献2，3参照）。

サーマルフロープロセスは、ホトリソグラフィー技術により一旦レジストパターンを形成した後、レジストパターンを加熱し、軟化させ、パターンの隙間方向にフローさせることにより、レジストパターンのパターンサイズ、つまり、レジストパターンが形成されていない部分のサイズ（ホールパターンの孔径やラインアンドスペース（L & S）パターンのスペース幅など）を小さくする方法である。

10

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2000-188250号公報

【特許文献3】特開2000-356850号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来のArFエキシマレーザーリソグラフィー等を使用されるレジスト組成物では、ベース樹脂のガラス転移温度が高いために、サーマルフロープロセスにおける加熱温度でのベース樹脂の軟化が不十分であり、サーマルフローによるレジストパターンの形成が困難であるという問題がある。

20

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等を使用されるレジスト組成物を用いたサーマルフロープロセスにおいて、レジストパターンサイズの制御性に優れたサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、これに適した高分子化合物およびサーマルフローに適したポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

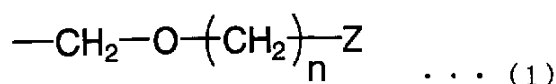
本発明者らは、前記課題を解決するために以下の手段を提案する。

すなわち、本発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程、サーマルフロー処理を行う工程を含むレジストパターン形成方法であって、前記樹脂成分（A）は、水素原子を有するアルカリ可溶性基（i）の水素原子が、下記一般式（1）で表される酸解離性溶解抑制基（I）により置換されている構成単位（a1）を含む高分子化合物（A1）を含有することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

30

【 0 0 0 7 】

【化1】



40

[式中、Zは脂肪族環式基を表し；nは0～3の整数である。]

【 0 0 1 2 】

なお、本明細書および特許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」は放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

50

本発明により、A r Fエキシマレーザーリソグラフィー等を使用されるレジスト組成物を用いたサーマルフロープロセスにおいて、レジストパターンサイズの制御性に優れたサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、これに適した高分子化合物およびサーマルフロー用に適したポジ型レジスト組成物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

サーマルフロー用ポジ型レジスト組成物

本発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)(以下、(A)成分という。)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含むポジ型レジスト組成物であり、特に、サーマルフロー用として好適なポジ型レジスト組成物である。

10

本発明のポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、露光前はアルカリ不溶性であり、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体のアルカリ溶解性が増大し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

【0015】

<(A)成分>

20

本発明において、(A)成分は、水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)の水素原子が、前記一般式(1)で表される酸解離性溶解抑制基(I)により置換されている構成単位(a1)を含む高分子化合物(A1)を含有する。

好ましくは、前記高分子化合物(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)を含む。

好ましくは、前記高分子化合物(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)を含む。

【0016】

ここで、本明細書および特許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。

30

「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である。

「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。

40

「低級アルキル基」は、炭素原子数1~5のアルキル基である。

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低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

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。

【0017】

50

・構成単位 (a 1)

構成単位 (a 1) は、水素原子を有するアルカリ可溶性基 (i) の水素原子が、前記一般式 (1) で表される酸解離性溶解抑制基 (I) により置換されている構成単位である。すなわち、構成単位 (a 1) は、水素原子を有するアルカリ可溶性基 (i) を含む構成単位 (a 0) において、この構成単位 (a 0) 中のアルカリ可溶性基 (i) の水素原子が、前記一般式 (1) で表される酸解離性溶解抑制基 (I) により置換されて構成されているものである。

水素原子を有するアルカリ可溶性基 (i) としては、例えばカルボキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。中でもカルボキシ基が好ましい。

水素原子を有するアルカリ可溶性基 (i) を含有する構成単位としては、例えばアクリル酸、ヒドロキシスチレン等のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位が挙げられる。中でも、ArFエキシマレーザーに対して有効なアクリル酸のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位が好ましい。

【0018】

前記一般式 (1) 中、Z は脂肪族環式基を表す。

ここで、本特許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。好ましくは、本発明の効果が向上することから単環式基である。

「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基等が挙げられる。「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。

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

【0019】

前記一般式 (1) 中、n は 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 0 または 1 であり、最も好ましくは 0 である。

以下に、構成単位 (a 1) として好ましい構成単位的具体例を示す。

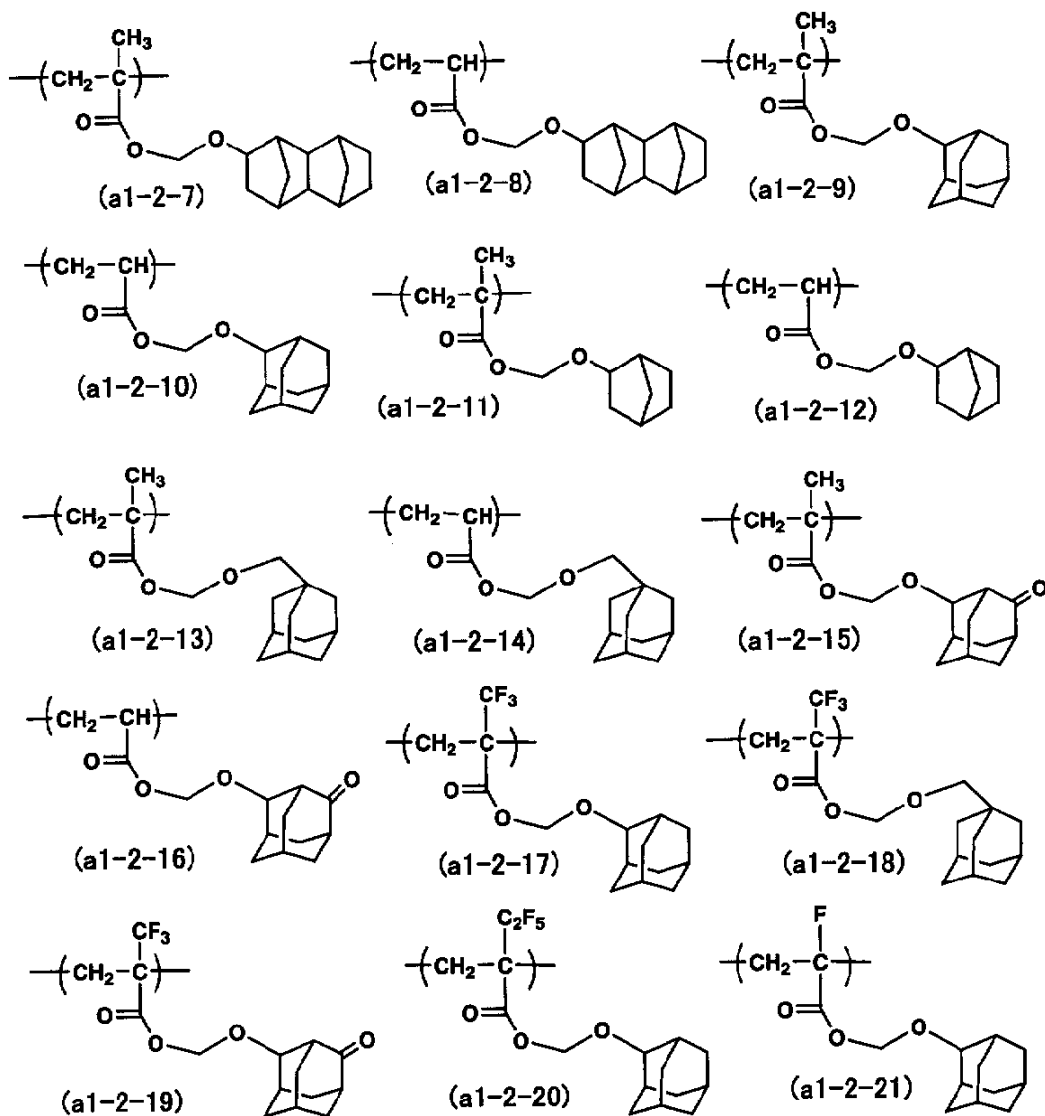
【0020】

10

20

30

【化 3】



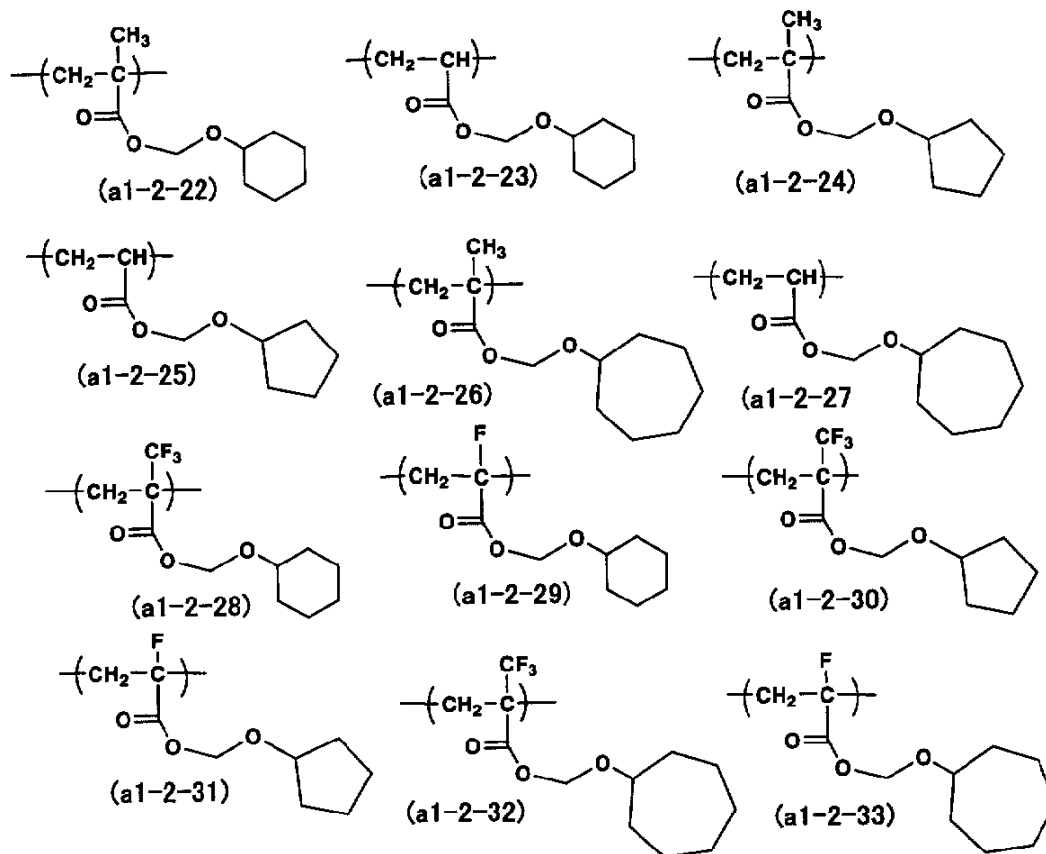
10

20

30

【 0 0 2 1 】

【化 4】



【0022】

上記の中でも、化学式(a1-2-9)、(a1-2-10)、(a1-2-22)～(a1-2-25)で表される構成単位が好ましく、化学式(a1-2-9)、(a1-2-10)、(a1-2-22)、及び(a1-2-23)から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

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。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a1)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、5～60モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～60モル%がさらに好ましく、25～55モル%が最も好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a1)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。

【0023】

・構成単位(a2)

高分子化合物(A1)は、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)を含むことが好ましい。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 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、高分子化合物(A1)をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。

【0024】

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

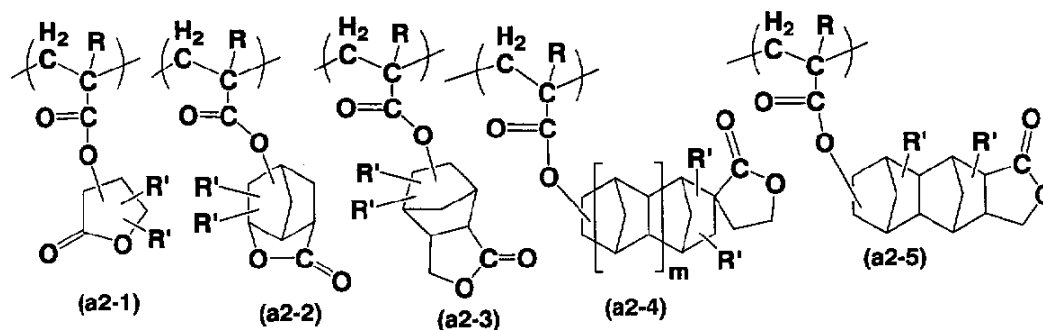
除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【 化 5 】



10

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

20

【 0 0 2 7 】

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) における R は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合してよい水素原子、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と同様である。

R ' の低級アルキル基としては、上記アクリル酸エステルの α 位に結合してよい R の低級アルキル基と同じである。

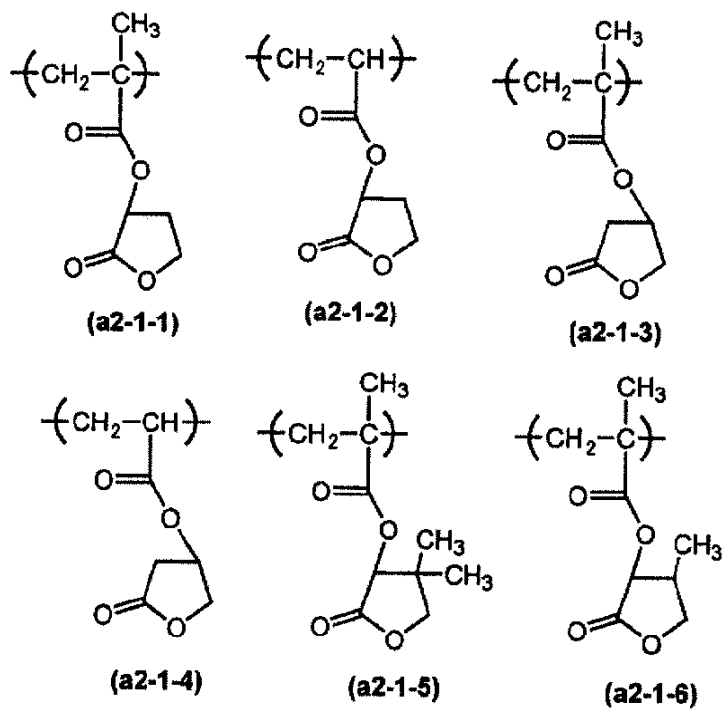
一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) 中、R ' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) の具体的な構成単位を例示する。

30

【 0 0 2 8 】

【化 6】

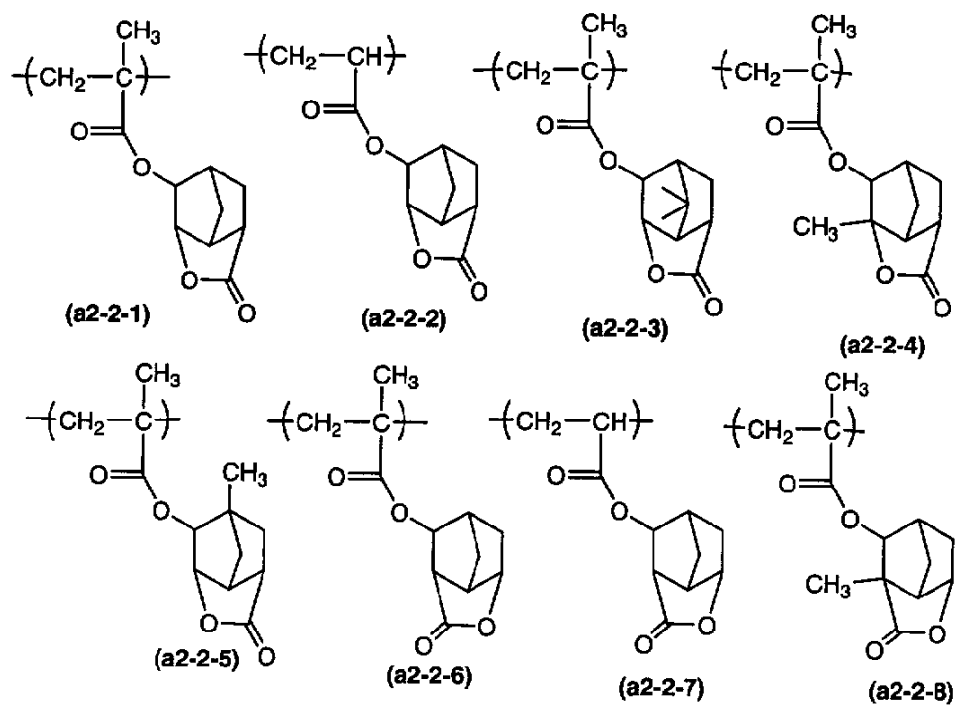


10

20

【 0 0 2 9 】

【化 7】

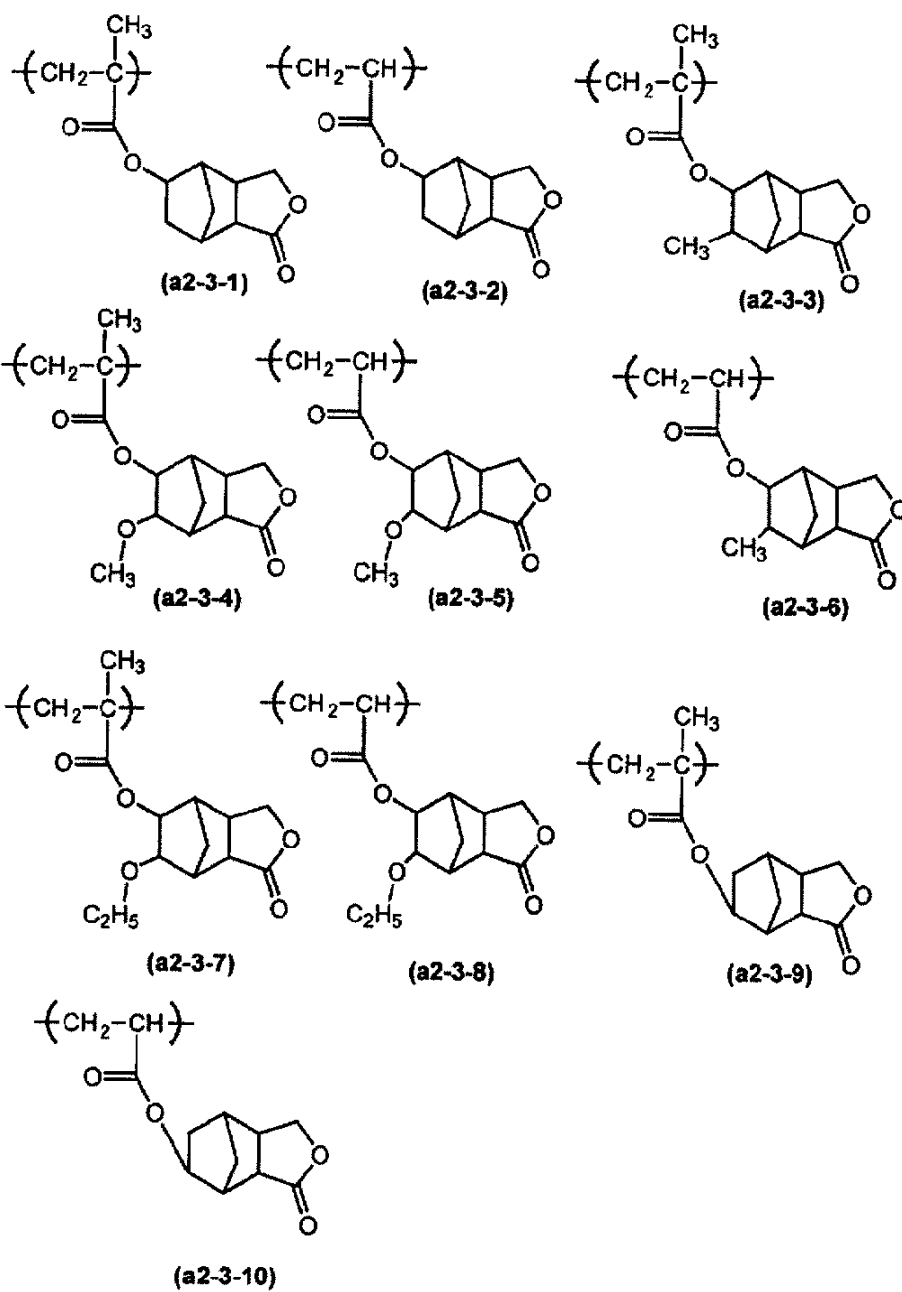


30

40

【 0 0 3 0 】

【化 8】



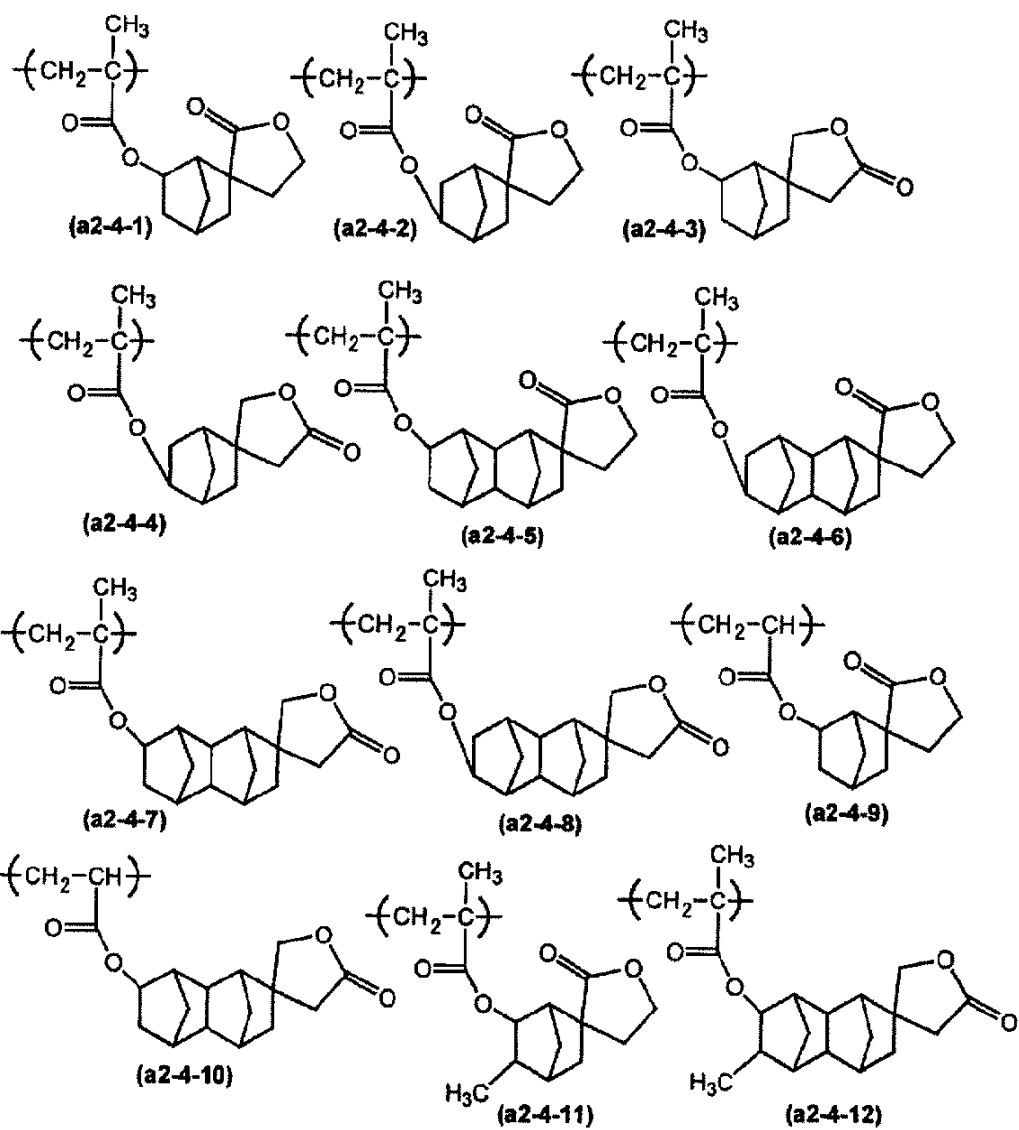
10

20

30

【 0 0 3 1 】

【化 9】



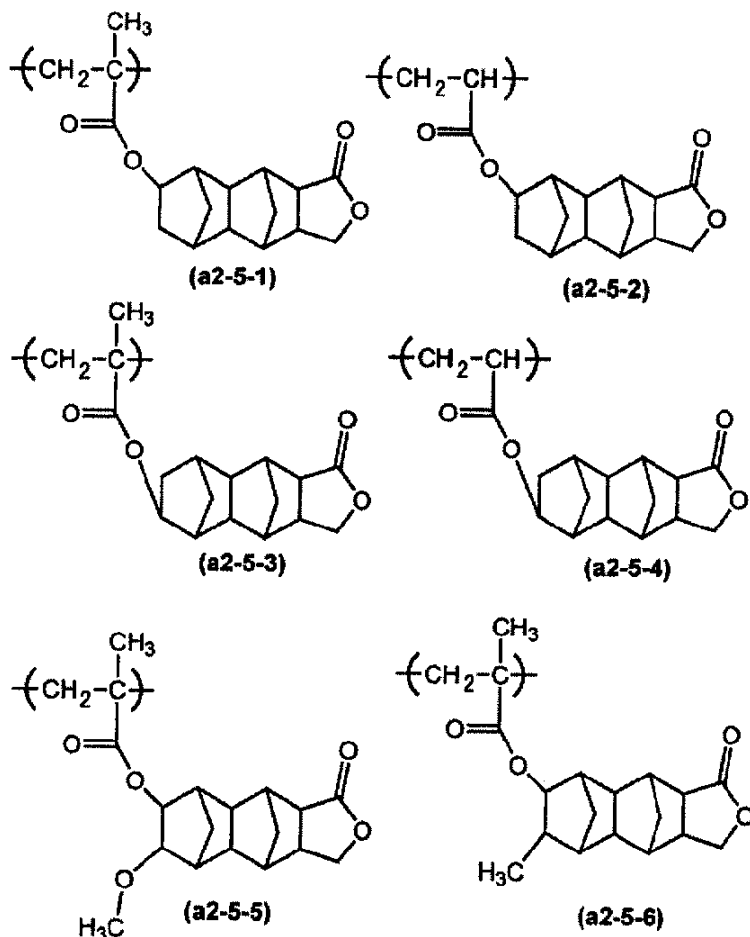
10

20

30

【 0 0 3 2 】

【化 10】



10

20

【0033】

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

30

【0034】

高分子化合物(A1)において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

高分子化合物(A1)中の構成単位(a2)の割合は、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、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充分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

【0035】

・構成単位(a3)

高分子化合物(A1)は、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)を含むことが好ましい。構成単位(a3)を含むことにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

50

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

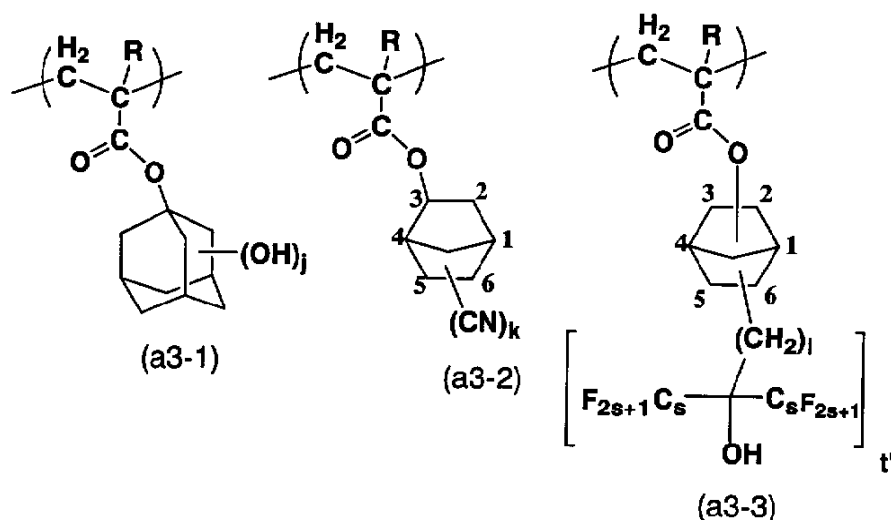
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナン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

【 0 0 3 6 】

構成単位 (a 3) 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 (a 3 - 1) で表される構成単位、(a 3 - 2) で表される構成単位、(a 3 - 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。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 1 】



(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。)

【 0 0 3 8 】

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

j は 1 であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが好ましい。

【 0 0 3 9 】

式 (a 3 - 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。

【 0 0 4 0 】

式 (a 3 - 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。

【 0 0 4 1 】

構成単位 (a 3) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

高分子化合物 (A 1) 中、構成単位 (a 3) の割合は、当該高分子化合物 (A 1) を構成する全構成単位に対し、5 ~ 5 0 モル % であることが好ましく、5 ~ 4 0 モル % がより好ましく、5 ~ 2 5 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

・ 構成単位 (a 4)

高分子化合物 (A 1) は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、A r F エキシマレーザ用、K r F エキシマレーザ用 (好ましくは A r F エキシマレーザ用) 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。

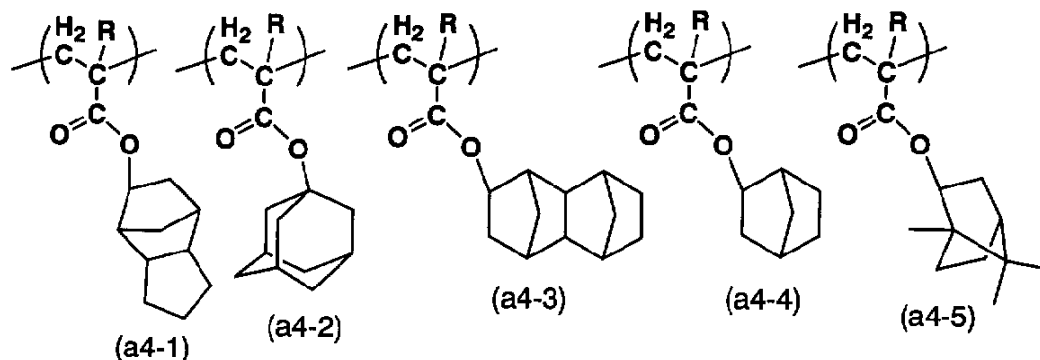
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F エキシマレーザ用、K r F エキシマレーザ用 (好ましくは A r F エキシマレーザ用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4 - 1) ~ (a 4 - 5) の構造のものを例示することができる。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 2 】



(式中、R は前記と同じである。)

【 0 0 4 4 】

かかる構成単位 (a 4) を高分子化合物 (A 1) に含有させる際には、高分子化合物 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 4) を 1 ~ 3 0 モル % 、好ましくは 1 0 ~ 2 0 モル % 含有させると好ましい。

【 0 0 4 5 】

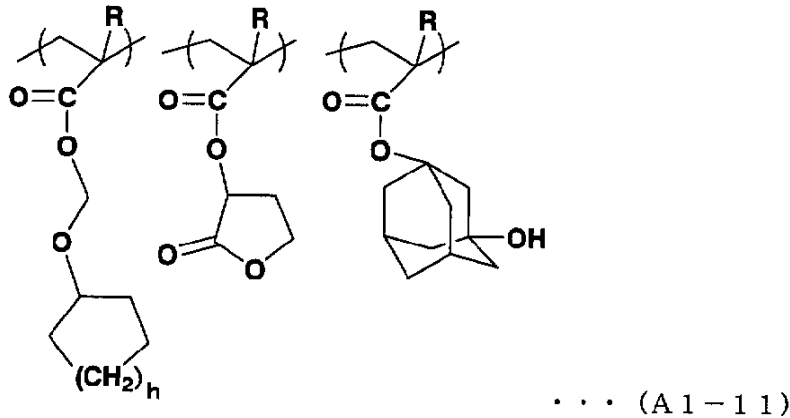
高分子化合物 (A 1) は、少なくとも構成単位 (a 1) を有する重合体であり、好ましくは、さらに構成単位 (a 2) 及び / 又は (a 3) を有する共重合体である。係る共重合体としては、例えば、上記構成単位 (a 1) および (a 2) からなる共重合体、上記構成

単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) からなる共重合体等が例示できる。

本発明においては、高分子化合物 (A 1) としては、特に下記式 (A 1 - 1 1) ~ (A 1 - 1 2) の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

【 0 0 4 6 】

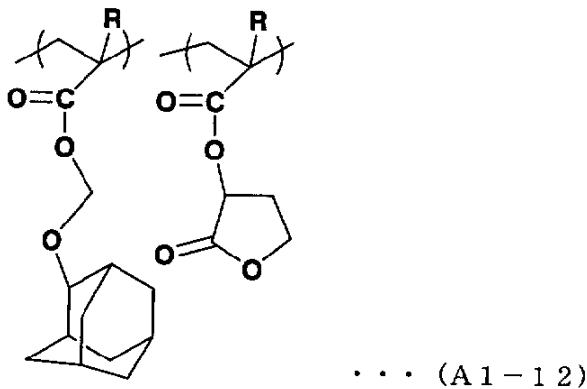
【 化 1 3 】



[式中、R は前記と同じであり、h は 1 又は 2 である。]

【 0 0 4 7 】

【 化 1 4 】



[式中、R は前記と同じである。]

【 0 0 4 8 】

高分子化合物 (A 1) は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、高分子化合物 (A 1) 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して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された高分子化合物は、現像欠陥の低減や L E R (ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

40

【 0 0 4 9 】

高分子化合物 (A 1) の質量平均分子量 (M w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準) は、特に限定するものではないが、2000 ~ 50000 が好ましく、3000 ~ 30000 がより好ましく、5000 ~ 20000 が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きい、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

50

【 0 0 5 0 】

(A)成分中、高分子化合物(A1)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。

【 0 0 5 1 】

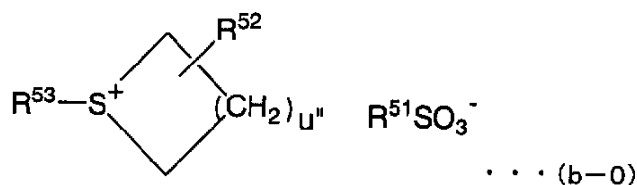
10

【 0 0 5 2 】

20

【 0 0 5 3 】

【化 1 5】



【 0 0 5 4 】

30

【 0 0 5 5 】

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。

40

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

50

【 0 0 5 6 】

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

R^{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、フッ素原子が好ましい。

R^{52} において、アルキル基は、直鎖または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

R^{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一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^{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望ましく、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、特に 1 ~ 4、さらには 1 ~ 3 であることが望ましい。

R^{52} としては、これらの中でも水素原子が好ましい。

【 0 0 5 7 】

R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環（母体環）の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果や ArF エキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が望ましい。

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

R^{53} のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

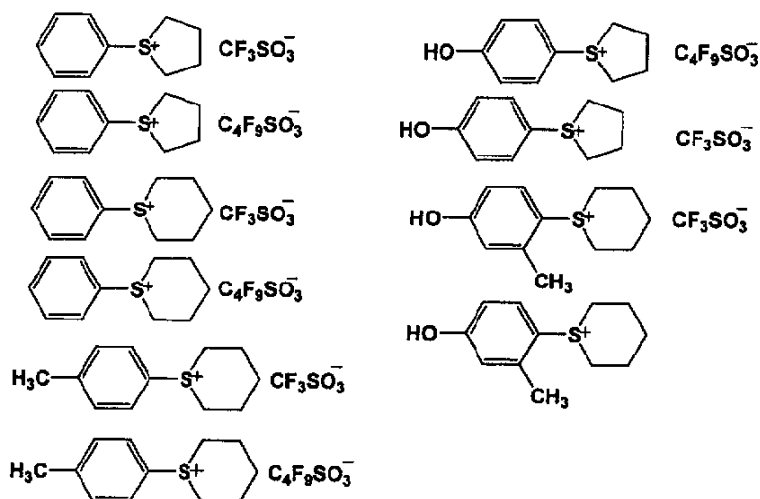
u' は 1 ~ 3 の整数であり、2 または 3 であることが好ましく、特に 3 であることが望ましい。

【 0 0 5 8 】

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ことができる。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 6 】



【 0 0 6 0 】

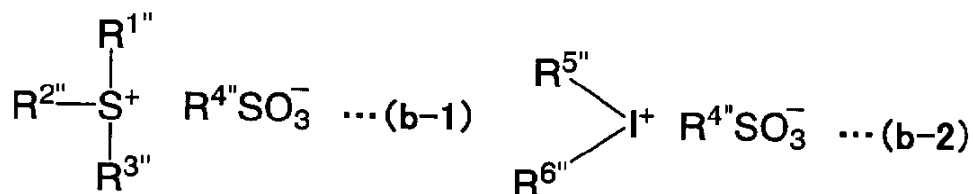
一般式 (b - 0) で表される酸発生剤は 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

【 化 1 7 】



10

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

【 0 0 6 3 】

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

20

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

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

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

30

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

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

40

【 0 0 6 4 】

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

前記直鎖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 $\text{R}^{1''}$ で示したような環式基であって、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) は、好ましくは 10 ~ 1

50

00%、さらに好ましくは50~100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

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

【0065】

式(b-2)中、 $R^5 \sim R^6$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^5 \sim R^6$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^5 \sim R^6$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^5 \sim R^6$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

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

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

これらの中で、 $R^5 \sim R^6$ 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。

【0066】

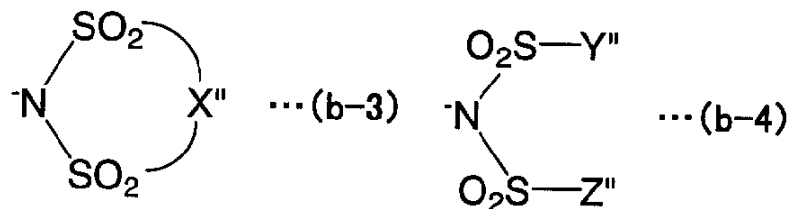
式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)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。

【0067】

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

【0068】

【化 18】



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

10

【0069】

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

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

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

20

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

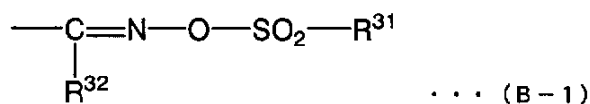
【0070】

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。

30

【0071】

【化 19】



(式 (B-1) 中、R³¹、R³² はそれぞれ独立に有機基を表す。)

40

【0072】

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

アルキル基としては、炭素数 1 ～ 20 が好ましく、炭素数 1 ～ 10 がより好ましく、炭

50

素数 1 ~ 8 がさらに好ましく、炭素数 1 ~ 6 が特に好ましく、炭素数 1 ~ 4 が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

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

R^{31} 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。

【0073】

R^{32} の有機基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

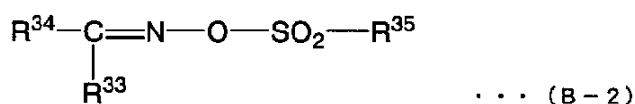
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0074】

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。

【0075】

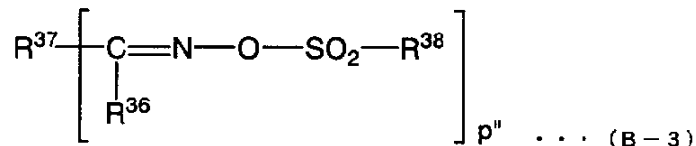
【化20】



〔式（B-2）中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} 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。〕

【0076】

【化21】



〔式（B-3）中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は 2 または 3 個の芳香族炭化水素基である。 R^{38} 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。〕

【0077】

前記一般式（B-2）において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} 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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

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

【 0 0 7 9 】

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く、部分的にフッ素化されたアルキル基が最も好ましい。

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。

【 0 0 8 0 】

前記一般式（B - 3）において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

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

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

p, q は好ましくは 2 である。

【 0 0 8 1 】

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-トルエンスルホンイルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 α -（p-クロロベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 α -（4-ニトロベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-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ンイルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 α -（ベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-4-クロロベンジルシアニド、 α -（ベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-2，4-ジクロロベンジルシアニド、 α -（ベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-2，6-ジクロロベンジルシアニド、 α -（ベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 α -（2-クロロベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 α -（ベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-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ンイルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 α -〔（p-トルエンスルホンイルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 α -〔（ドデシルベンゼンスルホンイルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 α -（トシルオキシイミノ）-4-チエニルシアニド、 α -（メチルスルホンイルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホンイルオキシイミノ）-1-シクロヘキセンルアセトニトリル、 α -（メチルスルホンイルオキシイミノ）-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホンイルオキシイミノ）-1-シクロオクテニルアセトニトリル。

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

10

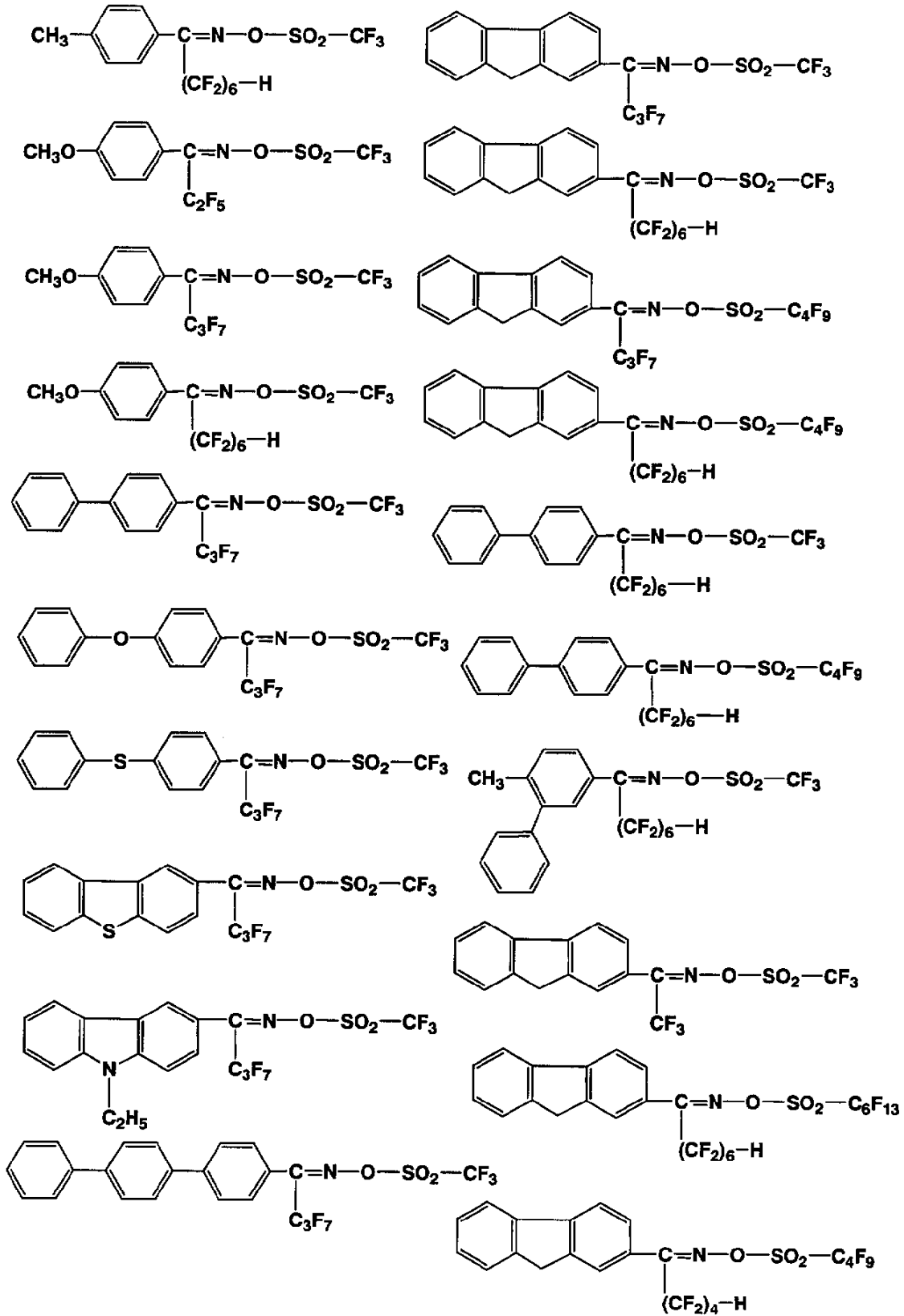
20

また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18]
 ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/07
 4242A2 (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。

【0082】

【化 2 2】

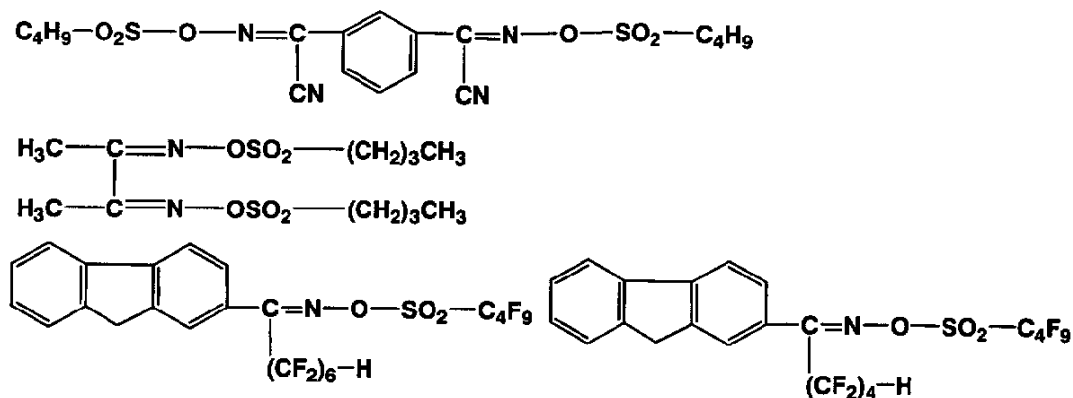


【 0 0 8 3 】

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。

【 0 0 8 4 】

【化 2 3】



10

【0085】

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。

20

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。

30

【0086】

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

本発明においては、中でも（B）成分としてフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いることが好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート（TPS-PFBS）等である。

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

40

【0087】

<（D）成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物（D）（以下、（D）成分という）を配合することができる。

この（D）成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたは

50

アルキルアルコールアミン)が挙げられる。その具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*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等が挙げられる。

10

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

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

【0088】

<任意成分>

本発明のボジ型レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。

20

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

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

30

(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。

【0089】

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

【0090】

本発明のボジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある)に溶解させて製造することができる。

40

(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及びその誘導体；
エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル

50

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

ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（E L）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

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

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（P G M E A）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）、E Lが好ましい。

10

また、P G M E A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、P G M E Aと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてE Lを配合する場合は、P G M E A：E L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P G M Eを配合する場合は、P G M E A：P G M E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、P G M E A及びE L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。

20

（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。

【0091】

レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

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

30

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極紫外線）、V U V（真空紫外線）、E B（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、特に、A r Fエキシマレーザーに対して有効である。

40

【0092】

[サーマルフロー工程（サーマルフロープロセス）]

本発明のレジストパターン形成方法においては、上述のようにしてレジストパターンを形成した後、さらに、サーマルフロー処理を行う。

サーマルフロー処理は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、現像処理後のレジストパターンを少なくとも1回、好ましくは2～3回加熱して軟化させ、レジストをフローさせることにより、レジストパターンのパターンサイズ（例えばホールパターンの孔径やラインアンドスペースのスペース幅）を現像直後のサイズより縮小（狭小）させる。

好適な加熱温度は、レジスト組成物の組成に依存し、レジスト

50

パターンの軟化点以上であれば特に制限はないが、好ましくは80～180、より好ましくは110～170の範囲内である。加熱温度をこの範囲内とすることにより、パターンサイズの制御が容易である、既存の装置に用いやすい等の利点がある。

また、好適な加熱時間は、スループットに支障がなく、所望のパターンサイズが得られる範囲内であればよく、特に制限はないが、通常の半導体素子の製造ライン工程から判断すれば、1回の加熱につき、好ましくは10～300秒、より好ましくは30～180秒程度とすることが好ましい。

【0093】

本発明のサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物は、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等に使用されるレジスト組成物を用いたサーマルフロープロセスにおいて、レジストパターンサイズの制御性に優れるという効果を有する。その理由は明らかではないが、次のように推測される。

従来ArFエキシマレーザーリソグラフィ等に使用されるレジスト組成物に用いられる樹脂は、そのガラス転移温度が高いために、サーマルフロープロセスにおける加熱温度でのベース樹脂の軟化が不十分であり、サーマルフローによるレジストパターンの形成が困難である。

本発明に用いられる高分子化合物(A1)は、いわゆるアセタール型保護基を含む樹脂であり、その樹脂のガラス転移温度が、従来の樹脂よりも低いものである。これにより、サーマルフロープロセスにおいて、レジストパターンが十分に軟化されるために、より微細なレジストパターンが形成でき、パターンサイズの制御性が向上すると推測される。

また、本発明においては、高分子化合物(A1)の分解温度を下げずに、従来よりもガラス転移温度を下げるができる。これにより、サーマルフロー処理前のレジストパターン形状や解像性等のリソグラフィ特性が、サーマルフロー処理後も劣化することなく維持されると考えられる。

また、本発明においては、基板密着性、現像液浸透性が向上するという効果も得られる。

【0094】

高分子化合物

本発明の高分子化合物(以下、高分子化合物(A2)という。)は、水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)の水素原子が、前記一般式(2)で表される酸解離性溶解抑制基(II)により置換されている構成単位(a1)'を含むものである。

好ましくは、前記高分子化合物(A2)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)を含む。

好ましくは、前記高分子化合物(A2)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)を含む。

【0095】

・構成単位(a1)'

構成単位(a1)'は、水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)の水素原子が、前記一般式(2)で表される酸解離性溶解抑制基(II)により置換されている構成単位である。すなわち、構成単位(a1)'は、水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)を含む構成単位(a0)において、この構成単位(a0)中のアルカリ可溶性基(i)の水素原子が、前記一般式(2)で表される酸解離性溶解抑制基(II)により置換されて構成されているものである。

水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)としては、例えばカルボキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。中でもカルボキシ基が好ましい。

水素原子を有するアルカリ可溶性基(i)を含有する構成単位としては、例えばアクリル酸、ヒドロキシスチレン等のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位が挙げられる。中でも、ArFエキシマレーザーに対して有効なアクリル酸のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位が好ましい。

【0096】

前記一般式(2)中、Z'は脂肪族単環式基を表す。

「脂肪族単環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基等が挙げられる。「脂肪族単環式基」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。

このような脂肪族単環式基の具体例としては、例えば、低級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から1個以上の水素原子を除いた基を例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等から1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。

10

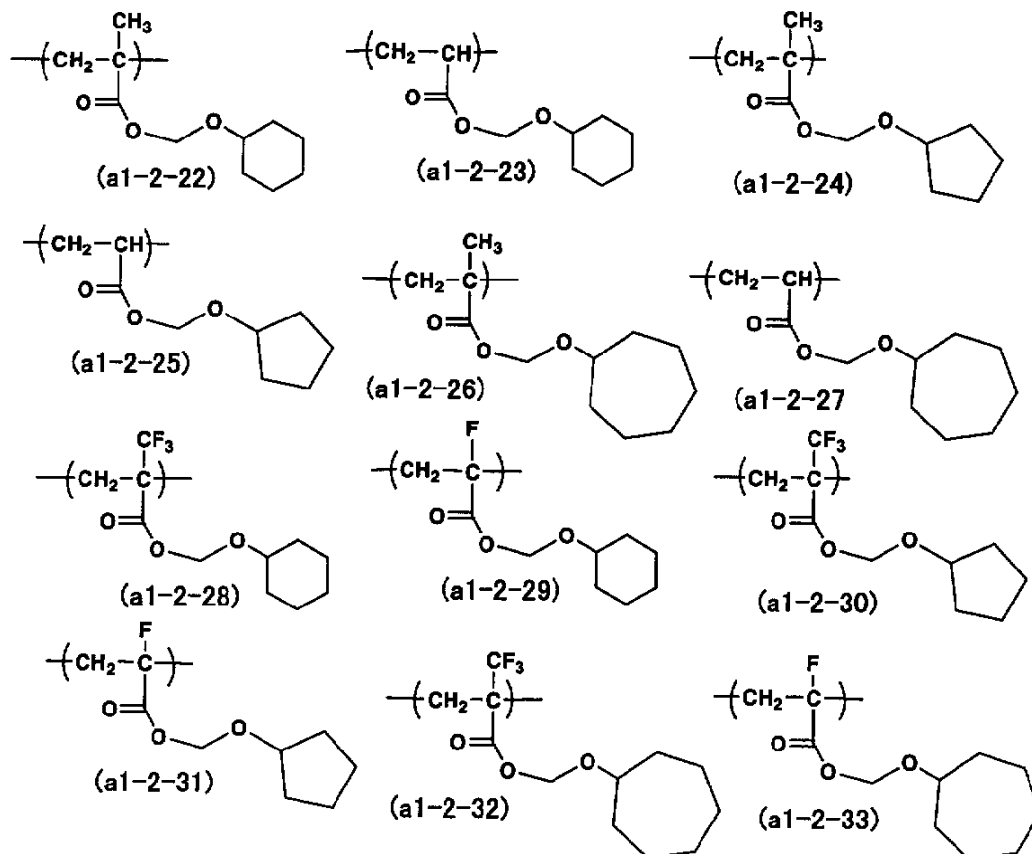
【0097】

前記一般式(2)中、nは0～3の整数であり、好ましくは0または1であり、最も好ましくは0である。

以下に、構成単位(a1)'として好ましい構成単位的具体例を示す。

【0098】

【化24】



20

30

40

【0099】

上記の中でも、化学式(a1-2-22)～(a1-2-25)で表される構成単位が好ましく、化学式(a1-2-22)、及び(a1-2-23)から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

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。

高分子化合物(A2)中の構成単位(a1)'の割合は、高分子化合物(A2)を構成する全構成単位の合計に対して、5～60モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～60モル%がさらに好ましく、25～55モル%が最も好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a1)'を含有させることによる効果が充分に得られ、

50

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。

【0100】

・構成単位(a2)、構成単位(a3)

高分子化合物(A2)において、構成単位(a2)および構成単位(a3)は上記サーマルフロー用ポジ型レジスト組成物と同様であり、説明を省略する。

また、その他の構成単位である構成単位(a4)についても上記サーマルフロー用ポジ型レジスト組成物と同様であり、説明を省略する。

【0101】

高分子化合物(A2)は、少なくとも構成単位(a1)'を有する重合体であり、好ましくは、さらに構成単位(a2)及び/又は(a3)を有する共重合体である。係る共重合体としては、例えば、上記構成単位(a1)'、(a2)および(a3)からなる共重合体等が例示できる。

10

【0102】

本発明においては、高分子化合物(A2)としては、前記式(A1-11)の様な構成単位の組み合わせを含むものが特に好ましい。

高分子化合物(A2)の製法、質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)は、前記高分子化合物(A1)と同様であり、説明を省略する。

【0103】

本発明の高分子化合物(A2)は、レジスト組成物の樹脂成分に用いることが好ましく、中でもArFエキシマレーザーリソグラフィ等に使用されるポジ型レジスト組成物の樹脂成分に用いることがより好ましく、その中でも上記のようなサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分に用いることが最も好ましい。

20

【0104】

ポジ型レジスト組成物

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むものであり、前記(A)成分が本発明の高分子化合物(A2)を含有するものである。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、特にサーマルフロー用として好適なポジ型レジスト組成物である。

(A)成分中、高分子化合物(A2)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良い。

30

(A)成分中、高分子化合物(A2)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。

(B)成分、その他の成分((D)成分、任意成分)およびレジストパターン形成方法については上記と同様であり、説明を省略する。

【実施例】

【0105】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。但し、実施例1及び実施例2は参考例である。

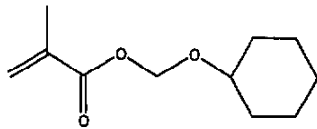
40

【0106】

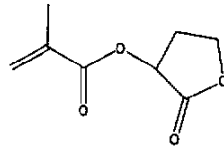
下記化学式で表されるモノマーの化合物1~5を用いて、共重合体(A)-1~(A)-3を以下に示す方法により合成した。また、化合物1の製法も合わせて示した。

【0107】

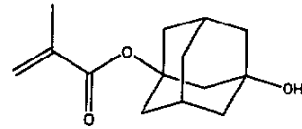
【化 2 5】



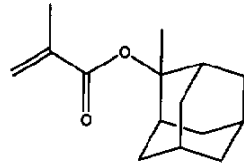
化合物 1



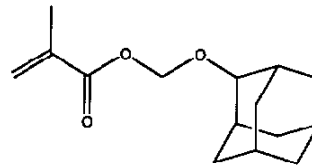
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物 5

10

【 0 1 0 8 】

[合成例]

・ 化合物 1 の合成

ナスフラスコにTHF（テトラヒドロフラン）100 mLを入れ、メタクリル酸9 gとトリエチルアミン13 gを加えた。次に、氷冷しながら、クロロメトキシシクロヘキサン15 gを30分かけて滴下した。その後、室温で3 h 攪拌し、酢酸エチルで抽出した後、濃縮することにより上記化合物 1 を得た。

20

【 0 1 0 9 】

・ 共重合体（A）- 1 の合成

ナスフラスコにTHF 1000 mLを入れ、上記合成により得られた化合物 1 を15 g、上記化合物 2 を13 g、上記化合物 3 を9 gそれぞれ加えた。その後、重合開始剤AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を0.8 g加えて6時間還流した。反応終了後、減圧濃縮し、その濃縮液を1 Lのヘプタンに加えて再沈殿させた。その後、ろ過および減圧乾燥を経て、目的の共重合体（A）- 1 を得た。

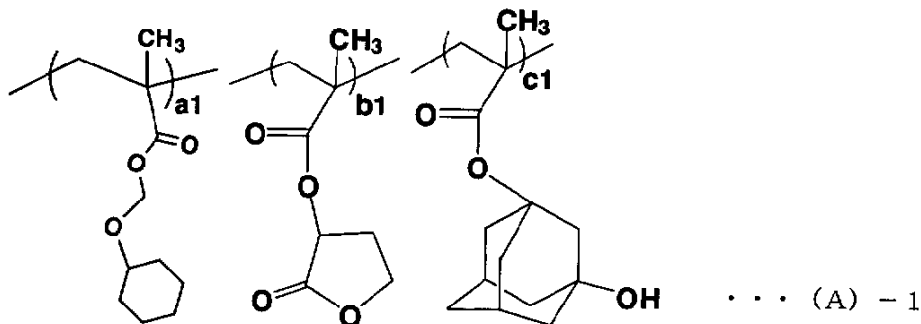
得られた共重合体を下記化学式（A）- 1 に示す。

その質量平均分子量（Mw）は17500、分散度（Mw / Mn）は1.6であり、カーボンNMRにより組成比（モル比）は、a1 / b1 / c1 = 31 / 48 / 21であった。

30

【 0 1 1 0 】

【化 2 6】



・・・（A）- 1

40

【 0 1 1 1 】

・ 共重合体（A）- 2 の合成

ナスフラスコにTHF 1000 mLを入れ、上記化合物 5 を25 g、上記化合物 2 を17 gそれぞれ加えた。その後、重合開始剤AIBNを0.8 g加えて6時間還流した。反応終了後、減圧濃縮し、その濃縮液を1 Lのヘプタンに加えて再沈殿させた。その後、ろ過および減圧乾燥を経て、目的の共重合体（A）- 2 を得た。

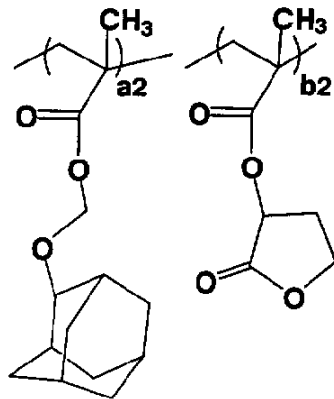
得られた共重合体を下記化学式（A）- 2 に示す。

50

その質量平均分子量 (M_w) は 14600、分散度 (M_w / M_n) は 1.8 であり、カーボン NMR により組成比 (モル比) は、 $a_2 / b_2 = 55 / 45$ であった。

【0112】

【化27】



... (A) - 2

10

【0113】

・共重合体 (A) - 3 の合成

ナスフラスコに THF 1000 mL を入れ、上記化合物 4 を 28 g、上記化合物 2 を 14 g それぞれ加えた。その後、重合開始剤 AIBN を 0.8 g 加えて 6 時間還流した。反応終了後、減圧濃縮し、その濃縮液を 1 L のヘプタンに加えて再沈殿させた。その後、ろ過および減圧乾燥を経て、目的の共重合体 (A) - 3 を得た。

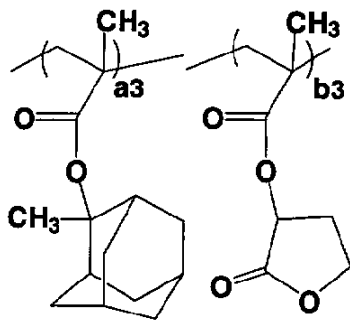
20

得られた共重合体を下記化学式 (A) - 3 に示す。

その質量平均分子量 (M_w) は 10000、分散度 (M_w / M_n) は 1.7 であり、カーボン NMR により組成比 (モル比) は、 $a_3 / b_3 = 42 / 58$ であった。

【0114】

【化28】



... (A) - 3

30

【0115】

(実施例 1 ~ 2、比較例 1)

[ガラス転移温度 (T_g)、分解温度 (T_d) の評価]

40

上記で得られた共重合体 (A) - 1 ~ (A) - 3 について、 T_d は熱分析装置 DSC 6200 (Seiko Instrument 社製) にて $10 / \text{min}$ の昇温条件で測定を行った。また、 T_g は熱分析装置 TG/DTA 6200 (Seiko Instrument 社製) にて $10 / \text{min}$ の昇温条件で測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0116】

【表 1】

	共重合体	T _g (°C)	T _d (°C)
実施例1	(A)-1	135	260
実施例2	(A)-2	153	250
比較例1	(A)-3	175	260

【0117】

表 1 から、実施例 1 ～ 2 の共重合体は、比較例 1 の共重合体に比べてガラス転移温度が低く、分解温度は同程度であることが確認された。

10

また、実施例 1 の脂肪族単環式基を有する酸解離性溶解抑制基により置換された構成単位を含む共重合体 (A) - 1 は、実施例 2 の脂肪族多環式基を有する酸解離性溶解抑制基により置換された構成単位を含む共重合体 (A) - 2 より、ガラス転移温度がより低くなることが確認された。

【0118】

(実施例 3 ～ 4、比較例 2)

表 2 に示す各成分を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0119】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分
実施例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [3]	(D)-1 [0.30]	(S)-1 [1230]
実施例4	(A)-2 [100]	(B)-1 [3]	(D)-1 [0.30]	(S)-1 [1230]
比較例2	(A)-3 [100]	(B)-1 [3]	(D)-1 [0.30]	(S)-1 [1230]

20

【0120】

表 2 中の各略号は以下の意味を示す。また、[] 内の数値は配合量 (質量部) である。

30

(A) - 1 ～ (A) - 3 : 上記共重合体 (A) - 1 ～ (A) - 3 をそれぞれ示す。

(B) - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

(D) - 1 : トリエタノールアミン

(S) - 1 : P G M E A / E L = 6 / 4 (質量比)

【0121】

得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて以下の評価を行った。

8 インチのシリコンウェーハ上に、有機反射防止膜用材料 (製品名 : A R C 2 9 A、ブリュワーサイエンス社製) を塗布し、205℃で60秒間焼成して、膜厚77nmの反射防止膜を形成して基板とした。

その基板の上に、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて均一に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間ブレバークして、乾燥させることにより、膜厚200nmのレジスト層を形成した。

40

【0122】

次いで、ArF露光装置 (波長193nm) NSR - S 3 0 2 (製品名、N i k o n 社製、NA (開口数) = 0.6, $\sigma = 0.75$) 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露光した。

そして、110℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて現像液 (2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で30秒間現像し、その後15秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その後、100℃で60秒間加熱して乾燥させてレジストパターンを形成した。

50

その結果、複数の直径 150 nm のホールパターン（ピッチ 750 nm）を得た。

【0123】

[サーマルフロー処理によるレジストパターンサイズの制御性の評価]

上記で得られたレジストパターンについて、以下の 5 つの温度条件で、それぞれサーマルフロー処理を行い、ホールパターンの直径（nm）の変化を評価した。

1) 140、90 秒；2) 145、90 秒；3) 150、90 秒；4) 155、90 秒；5) 160、90 秒

【0124】

上記評価において、直径 155 nm ホールパターンのフローレートを図 1 にグラフで示す。

10

横軸はサーマルフロー処理の温度（）、縦軸はサーマルフロー処理を行った後のホールの直径の寸法（直径，nm）を示している。

【0125】

図 1 に示したグラフから、本発明に係る実施例 3～4 においては、サーマルフロー処理によりホールの直径の寸法が変化し、レジストパターンサイズが制御されることが確認された。また、実施例 3 は実施例 4 よりも、より微細なレジストパターンが形成されることが確認された。

一方、比較例 2 においてはホールの直径の寸法変化は認められなかった。

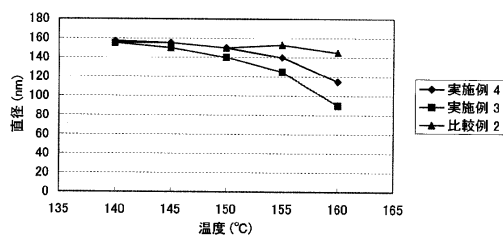
【図面の簡単な説明】

【0126】

20

【図 1】実施例の結果を示したグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 元樹
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
- (72)発明者 太宰 尚宏
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
- (72)発明者 緒方 寿幸
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
- (72)発明者 羽田 英夫
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開2005-234450(JP, A)
特開2002-327021(JP, A)
特開2003-066626(JP, A)
特開2004-203898(JP, A)
特開2002-229210(JP, A)
国際公開第2005/111097(WO, A1)
特開2005-250212(JP, A)
国際公開第2005/100412(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004-7/06; 7/075-7/115;
7/16-7/18