

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/015352 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313710
- (22) 国際出願日: 2006年7月10日 (10.07.2006)
- (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2005-225805 2005年8月3日 (03.08.2005) 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).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡部 良司 (WATANABE, Ryoji) [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). 瀬下 武広 (SESHIMO, Takehiro) [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). 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [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).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A resist composition comprising organic solvent (S) and, dissolved therein, resin component (A) whose solubility in alkali is changed by the action of an acid and acid generator component (B) which when exposed to light, generates an acid, wherein the organic solvent (S) contains aromatic organic solvent (S1). There is provided a resist composition with LWR reduced, and provided a method of forming a resist pattern therewith.

(57) 要約: 本発明のレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを有機溶剤 (S) に溶解してなるレジスト組成物であって、前記有機溶剤 (S) は芳香族系有機溶剤 (S1) を含む。本発明によれば、LWRが低減された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ができる。

WO 2007/015352 A1

明 細 書

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、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、2005年8月3日に日本国に出願された特願2005-225805号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 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。例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、248nmよりも短波長、例えば193nm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、例えば193nm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、193nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸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(例えば特許文献1参照)。

また、レジスト組成物の溶剤としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤等が用いられている。

特許文献1:特開2003-241385号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、従来のレジスト組成物においては、ラインパターンの線幅が不均一になるラインワイズラフネス(Line Width Roughness; 以下、「LWR」と略記する。)が生じる等の問題がある。

特に、近年のように高解像性のレジストパターンへの要求が高まるにつれ、現像後に形成されるレジストパターンのLWRの改善が一層望まれる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、LWRが低減された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目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 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は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹

脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを有機溶剤(S)に溶解してなるレジスト組成物であって、前記有機溶剤(S)は芳香族系有機溶剤(S1)を含むことを特徴とするレジスト組成物である。

また、本発明の第二の態様は、前記第一の態様の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を含むレジストパターン形成方法である。

[0006] なお、本明細書および請求の範囲において、「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

発明の効果

[0007] 本発明により、LWRが低減された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できる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] ≪レジスト組成物≫

本発明のレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分(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。)とを有機溶剤(S) (以下、(S)成分という。)に溶解してなるものである。

[0009] <(A)成分>

(A)成分としては、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分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ベース樹脂として提案されている、一種または二種以上のアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。

[0010] ネガ型の場合、レジスト組成物には、アルカリ可溶性樹脂および(B)成分とともに架橋剤が配合される。そして、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、かかる酸が作用し、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。

[0011] 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ルキル基が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方又は両方を示す。

また、前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基、特にメトキシメチル基やブト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。前記架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1～50質量部の範囲が好ましい。

[0012] ポジ型の場合は、(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、露光により(B)成分から酸が発生すると、かかる酸が前記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、基板上に塗布されたレジスト組成物に対して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

本発明においては、ポジ型のレジスト組成物が好ましい。

ポジ型において好適に用いられている(A)成分としては、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂等が挙げられる。

以下、化学増幅型レジスト組成物に好ましく用いられる(A)成分として、ArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィーにおいて好適に使用される樹脂成分について例を挙げて説明する。

[0013] ArFエキシマレーザー用として好ましく用いられる(A)成分は、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)と、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)とを有する共重合体を含むことが好ましい。

そして、さらに、当該共重合体は、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)を含む共重合体(A1)であることが好ましい。

また、(A)成分は共重合体(A1)以外の樹脂を含むこともできるし、共重合体(A1)からなっているもよい。

(A)成分中、共重合体(A1)の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

(A)成分中、共重合体(A1)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。

[0014] 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。

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「ハロゲン化低級アルキル基」は、上記低級アルキル基の少なくとも1つ又は全ての水素原子が上記ハロゲン原子で置換されたものである。

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。

[0015] ・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、解離前は共重合体(A1)全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後はこの共重合体(A1)全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシ基と、環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、または環状または鎖状のアルコキシアシルエステルを形成する基などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 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。

[0016] 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($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)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。

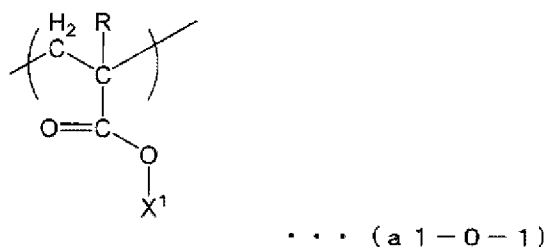
なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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。

また、環状または鎖状のアルコキシアシルエステルとは、カルボキシ基の水素原子がアルコキシアシル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)の末端の酸素原子に前記アルコキシアシル基が結合している構造を示す。このアルコキシアシルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子とアルコキシアシル基との間で結合が切断される。

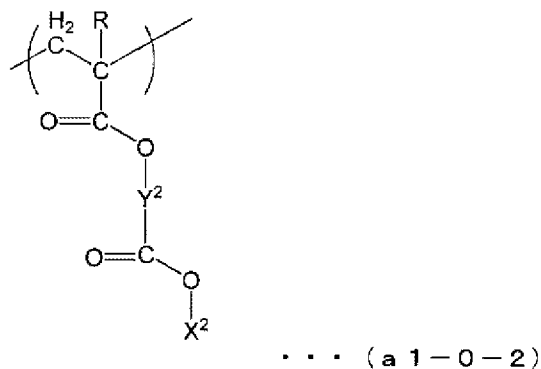
[0017] 構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位と、下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いる事が好ましい。

[0018] [化1]



(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を示し;X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。)

[0019] [化2]



(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を示し;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。)

[0020] 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について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及びX²は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することなく、例えばアルコキシアルキル基、第3級アルキルエステ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。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。

酸解離性溶解抑制基の炭素原子数は4～30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、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。好ましくは多環式基である。

脂肪族環式基の炭素原子数は6～12が好ましい。

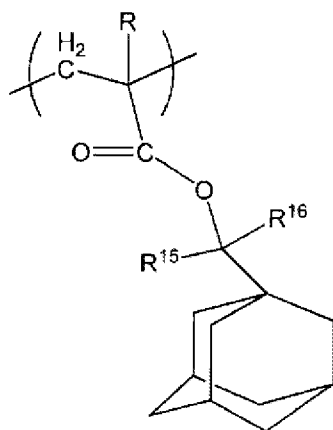
このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

そして、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基の炭素原子数は4～8が好ましく、その例としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基等が挙げられる。

また、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-メチルー2-アダマンチル基や、2-エチルー2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式で示す構成単位の様に、アダマンチル基の様な脂肪族環式

基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

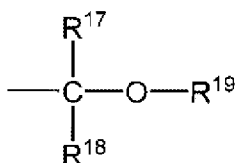
[0021] [化3]



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

[0022] また、前記アルコキシアルキル基としては、下記一般式で示される基が好ましい。

[0023] [化4]



(式中、R¹⁷、R¹⁸はそれぞれ独立して直鎖状または分岐状のアルキル基または水素原子であり、R¹⁹は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基である。または、R¹⁷とR¹⁹の末端が結合して環を形成していてもよい。)

[0024] R¹⁷、R¹⁸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R¹⁷、R¹⁸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。

R¹⁹は直鎖状、分岐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。

R¹⁹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、特に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フッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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。

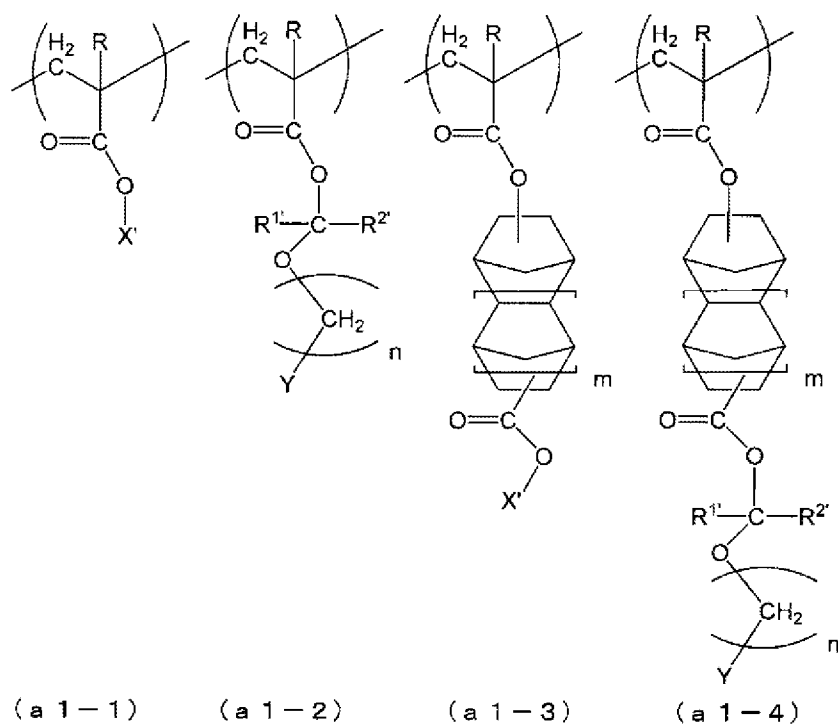
[0025] 一般式(a1-0-2)において、Rについては上記と同様である。 X^2 については、式(a1-0-1)中の X^1 と同様である。

Y^2 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る。

Y^2 は2価の脂肪族環式基である場合、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は、前記構成単位(a1)においての「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。

[0026] 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。

[0027] [化5]



[上記式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは炭素数1～5の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0～3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。]

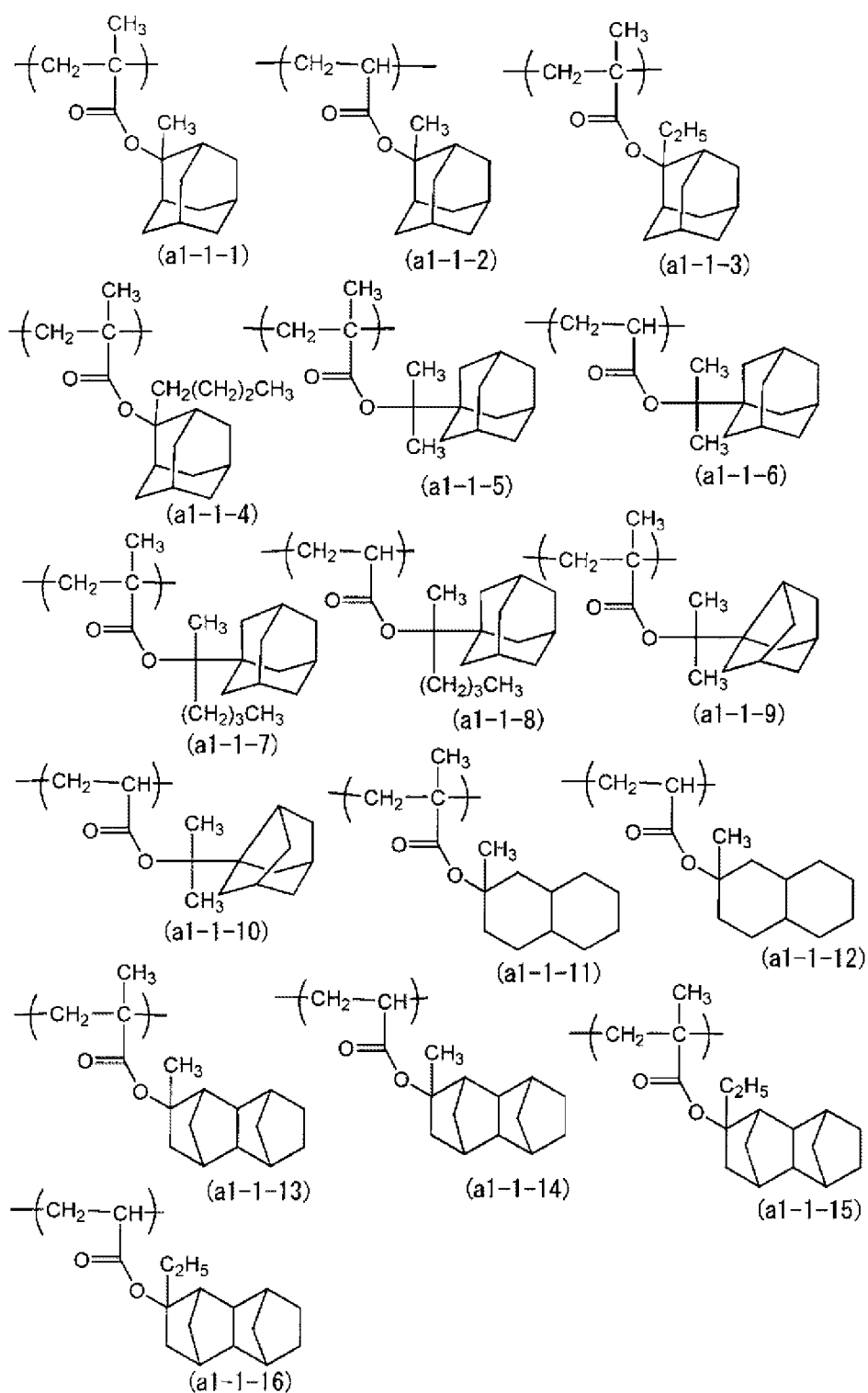
[0028] 前記R^{1'}、R^{2'}は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

[0029] 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。

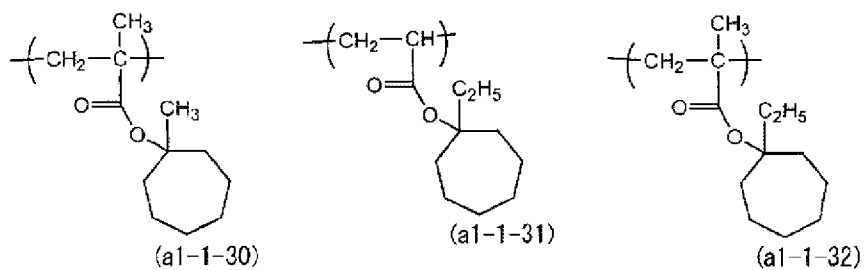
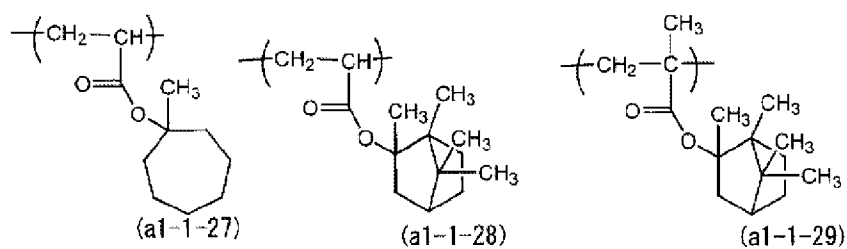
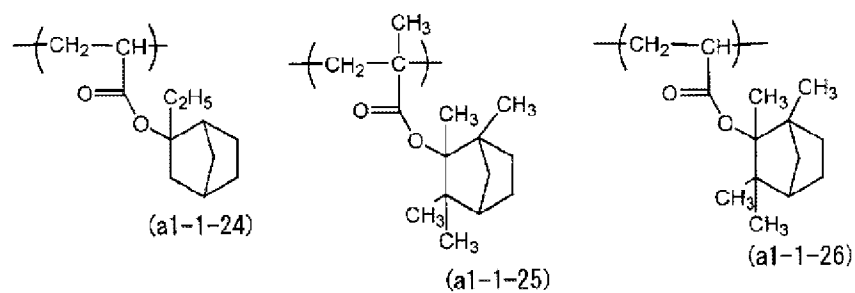
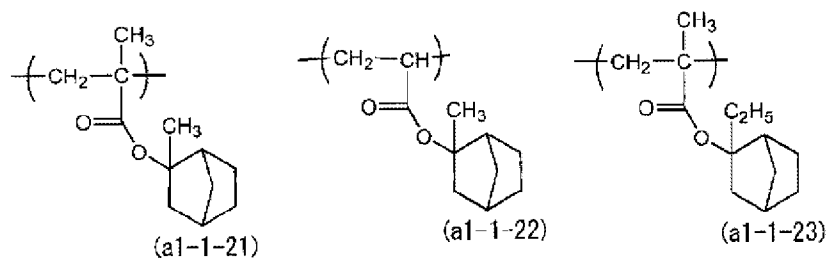
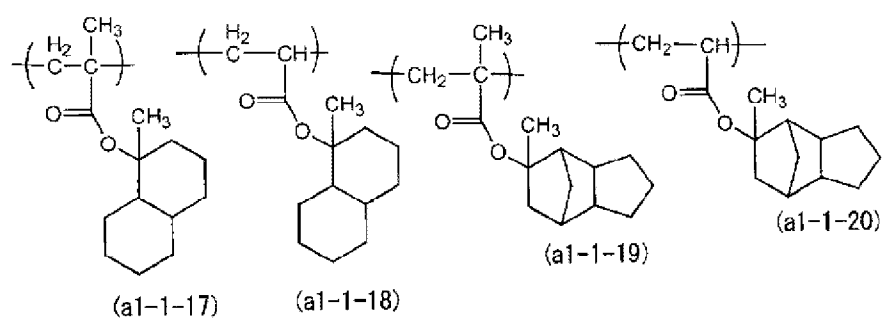
Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0030] 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。

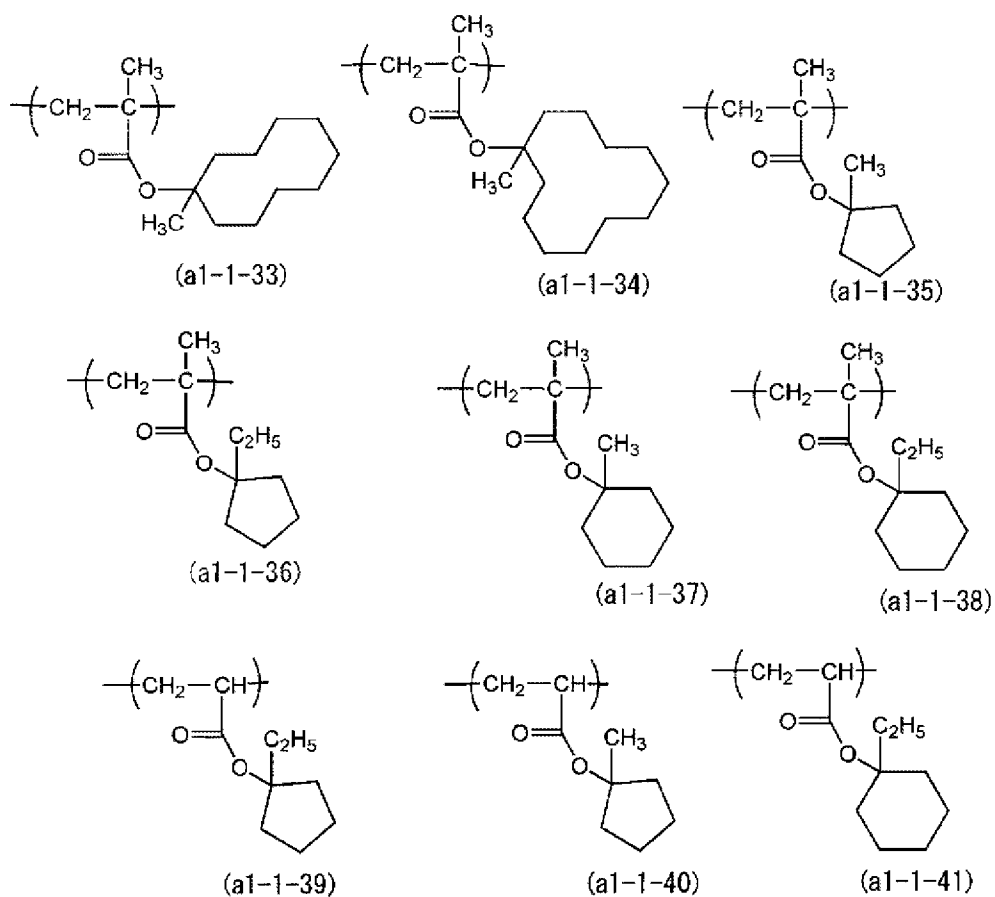
[0031] [化6]



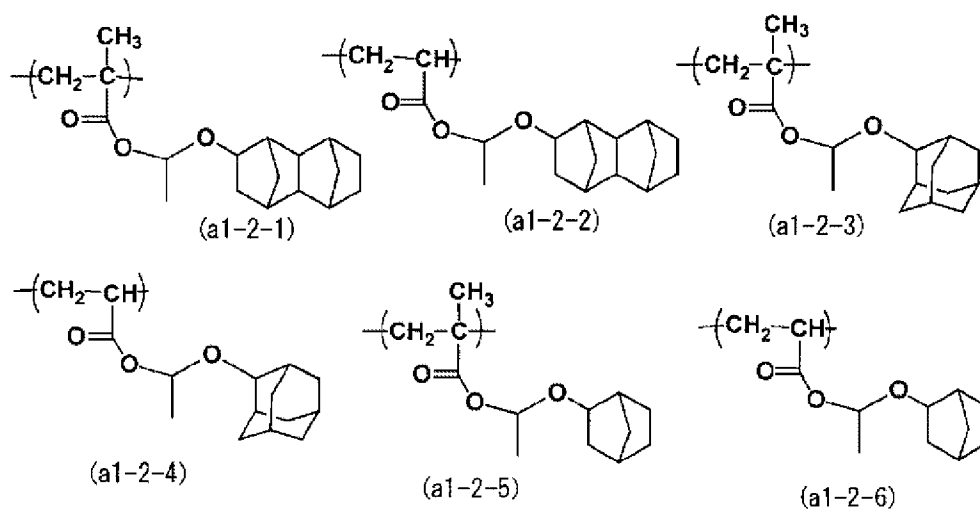
[0032] [化7]



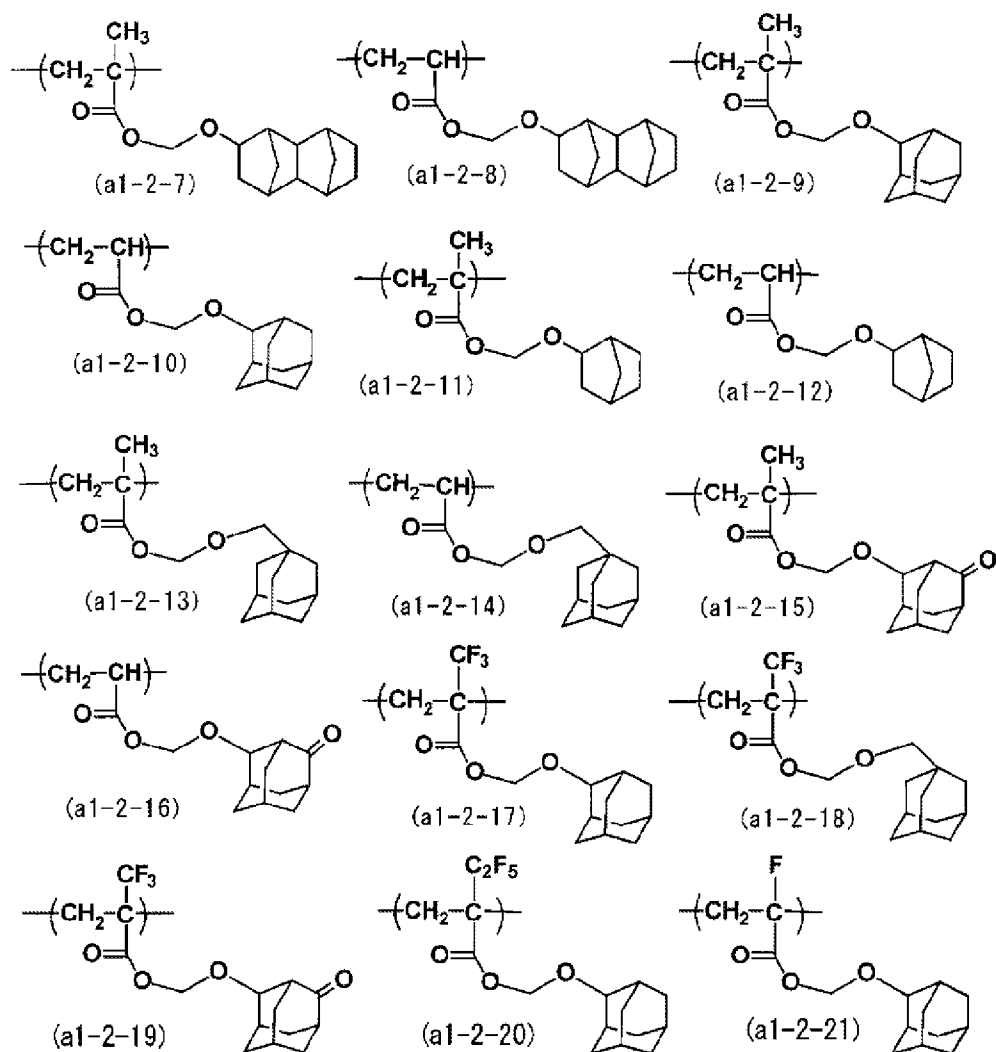
[0033] [化8]



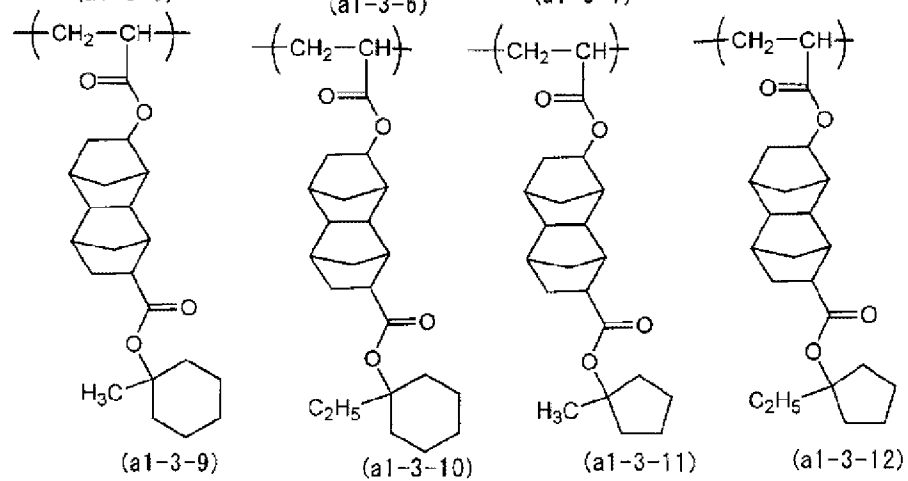
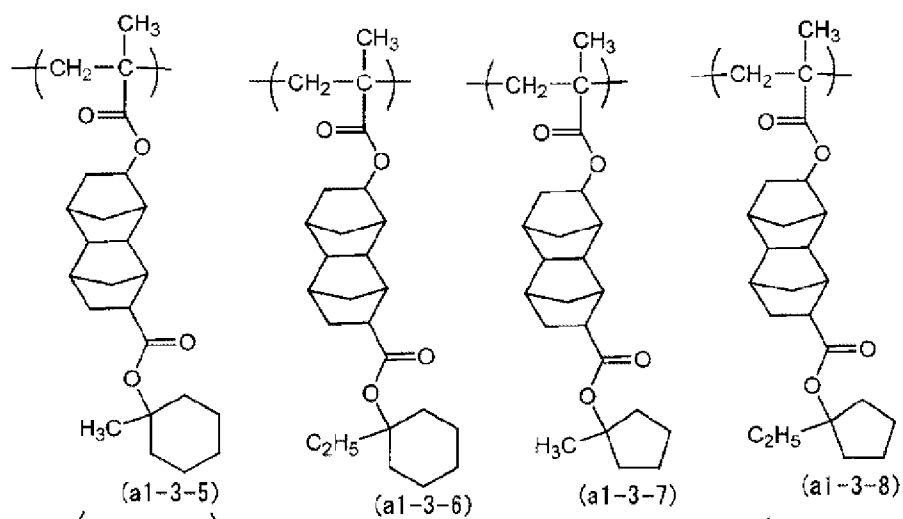
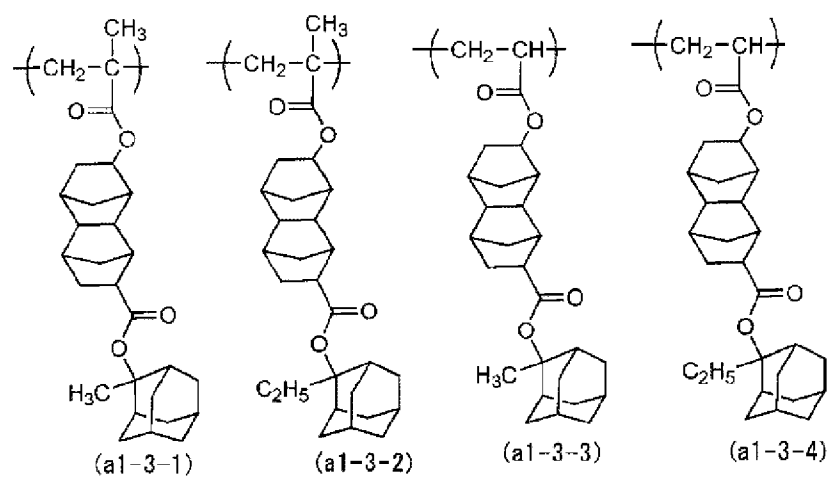
[0034] [化9]



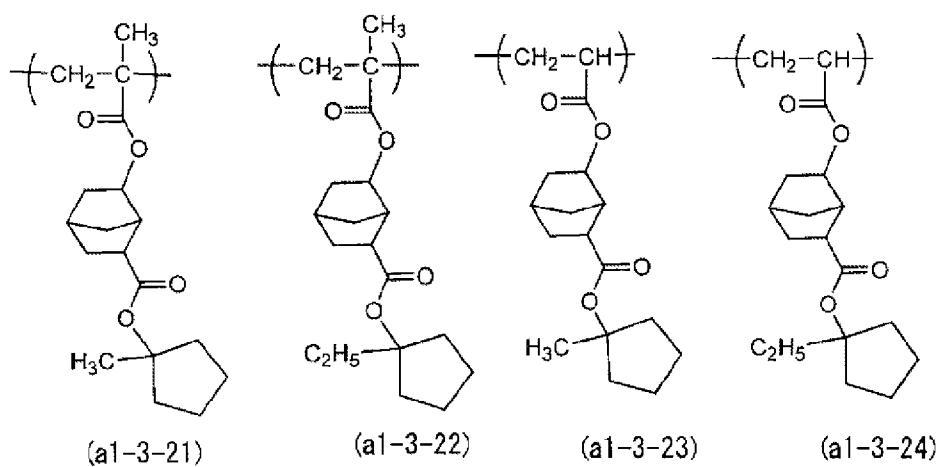
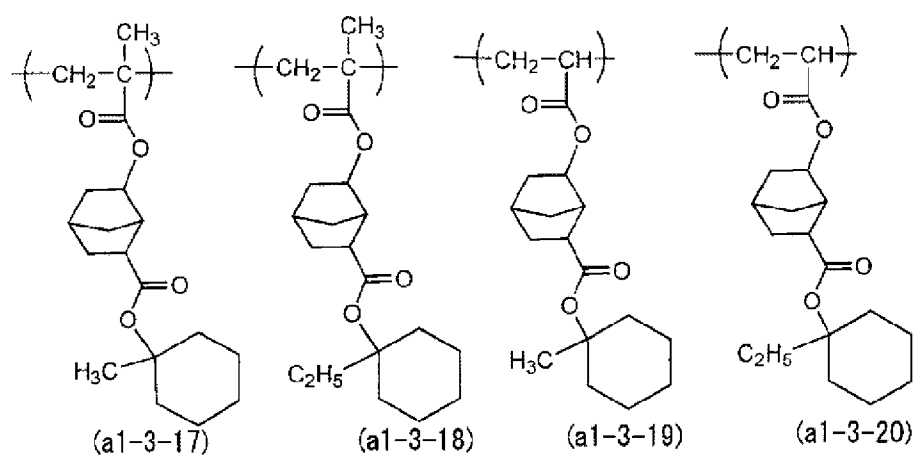
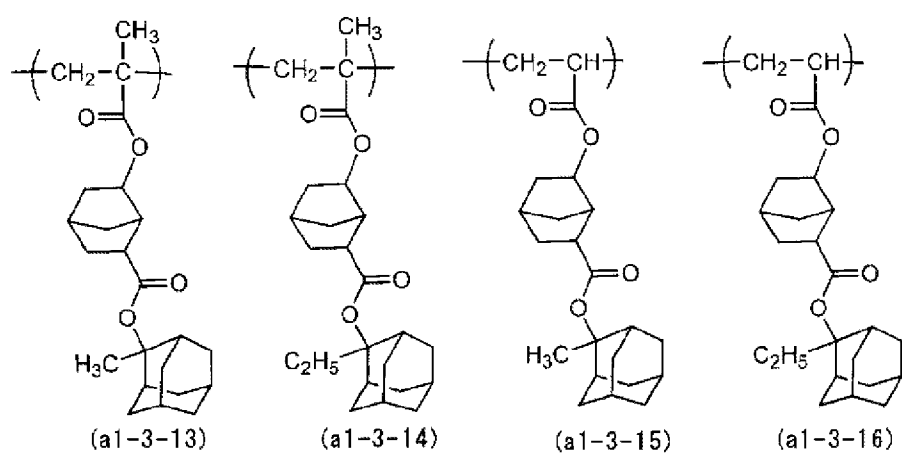
[0035] [化10]



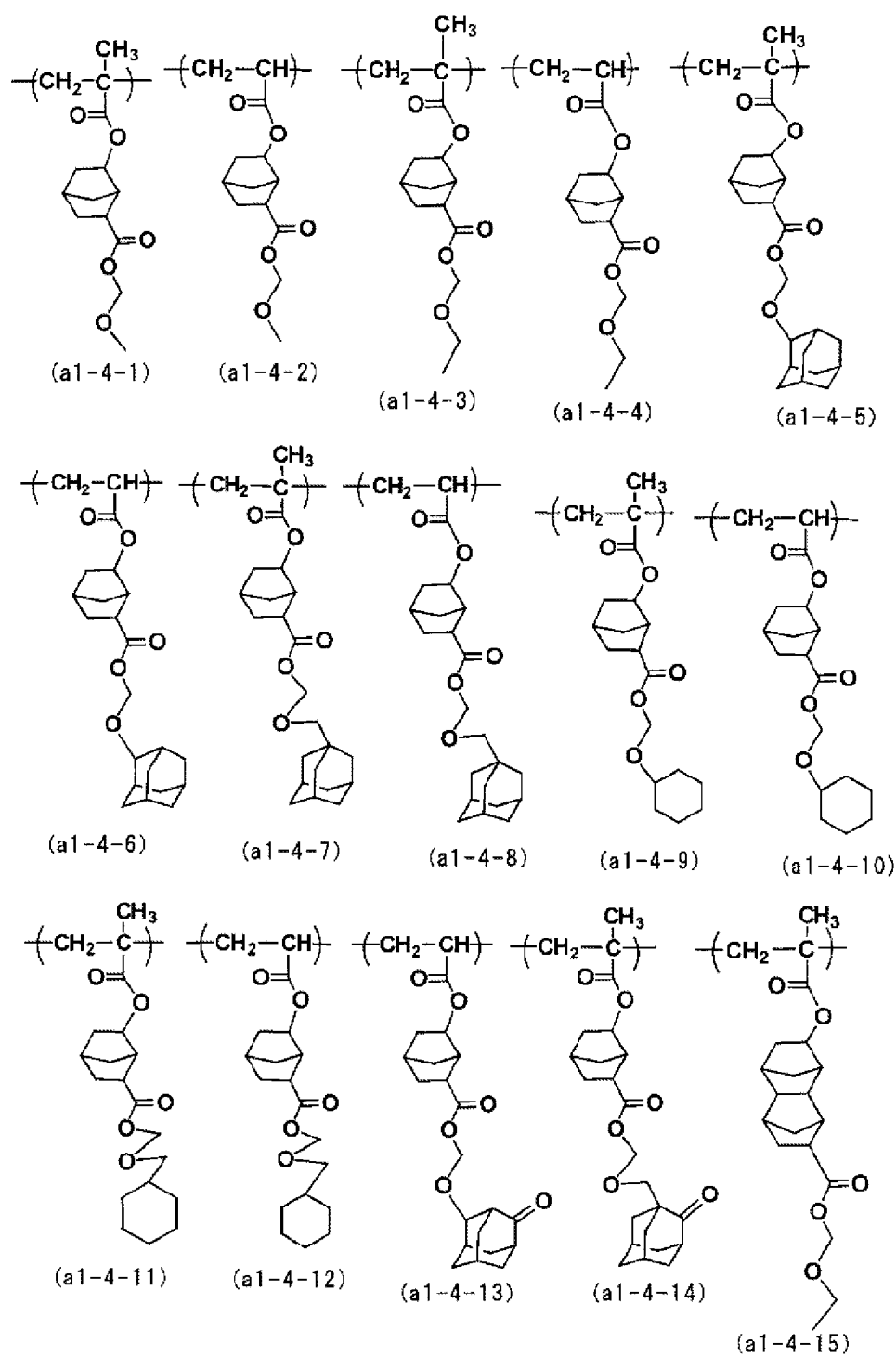
[0036] [化11]



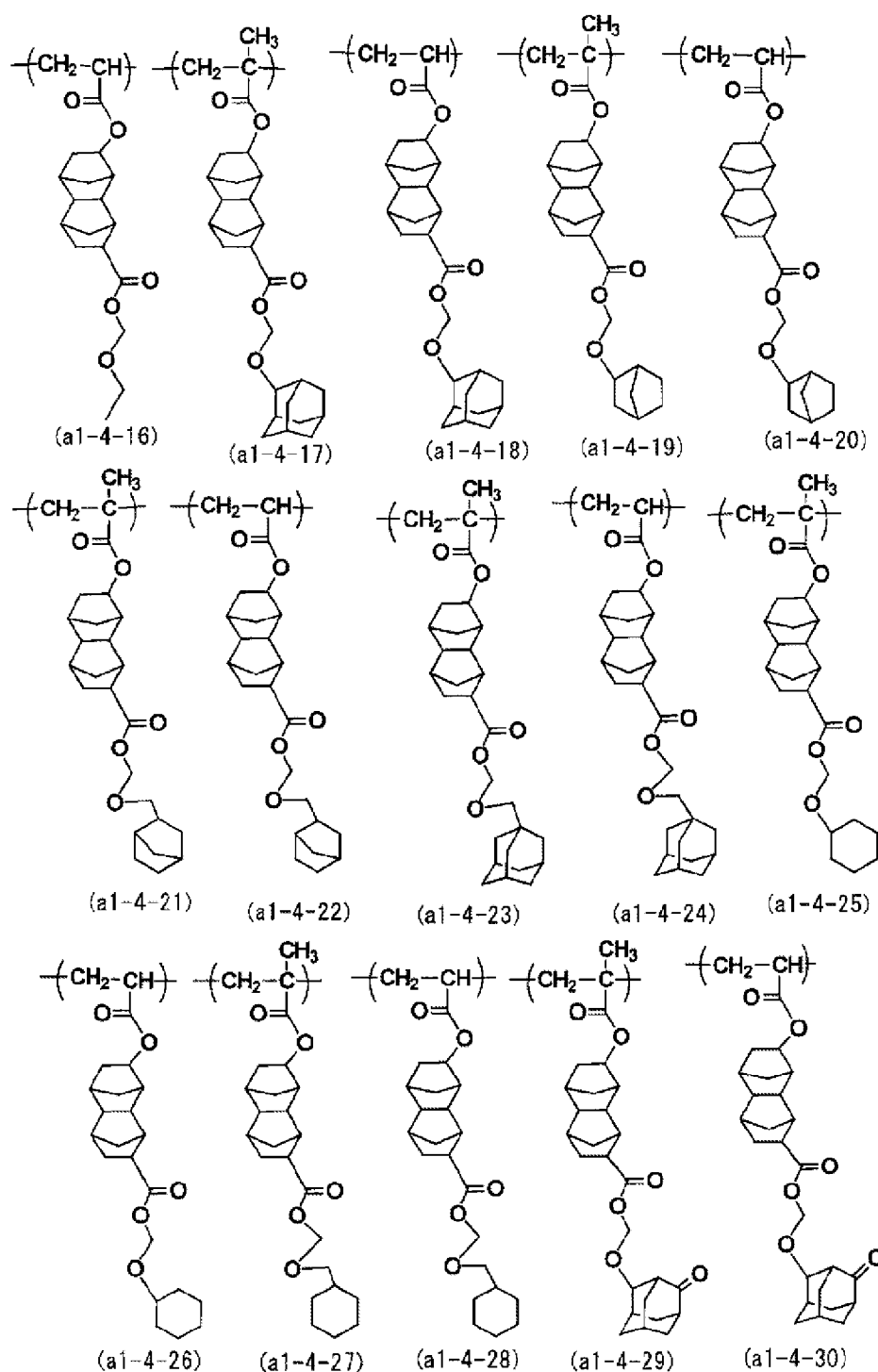
[0037] [化12]



[0038] [化13]



[0039] [化14]

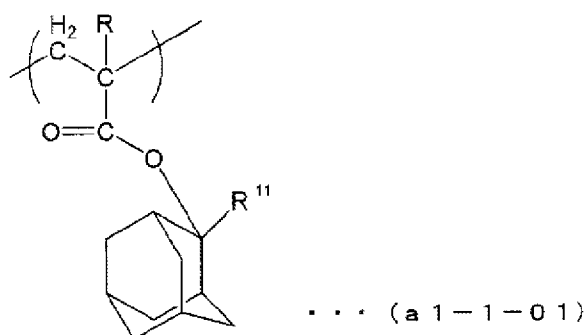


[0040] 構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)または(a1-1-35)～(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

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

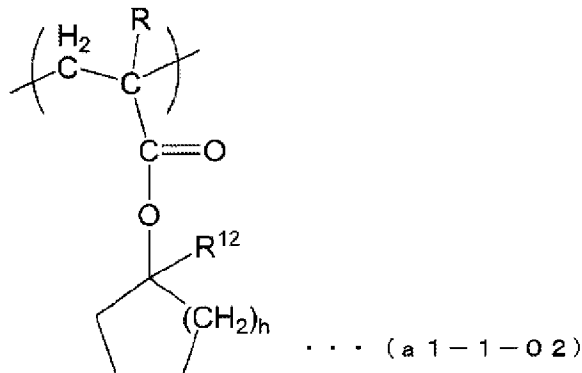
を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-36)、(a1-1-38)、(a1-1-39)及び(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

[0041] [化15]



(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を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。)

[0042] [化16]



(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を示し、R¹²は低級アルキル基を示す。hは1～3の整数を表す。)

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 共重合体(A1)中、構成単位(a1)の割合は、共重合体(A1)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、レジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0046] ・構成単位(a2)

共重合体(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)を有する。

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。

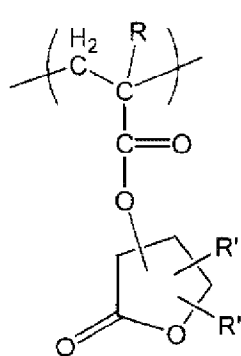
構成単位(a2)のラクトン環式基は、共重合体(A1)をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。

[0047] 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。

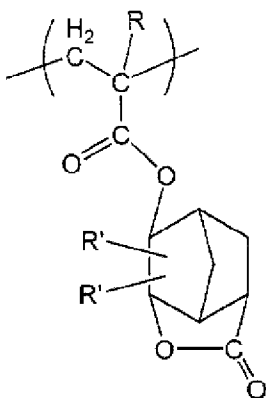
具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0048] 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。

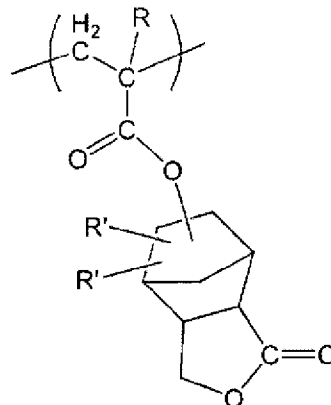
[0049] [化17]



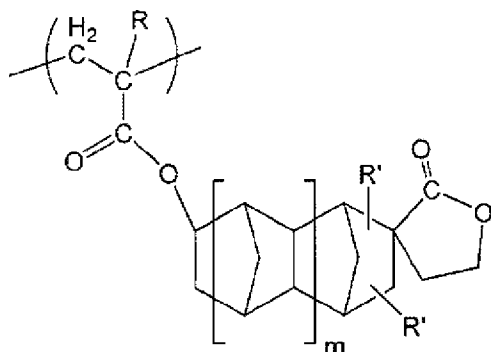
(a2-1)



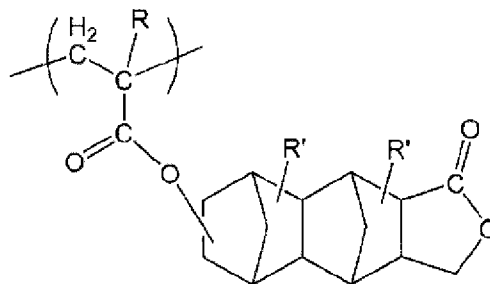
(a2-2)



(a2-3)



(a2-4)



(a2-5)

[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。]

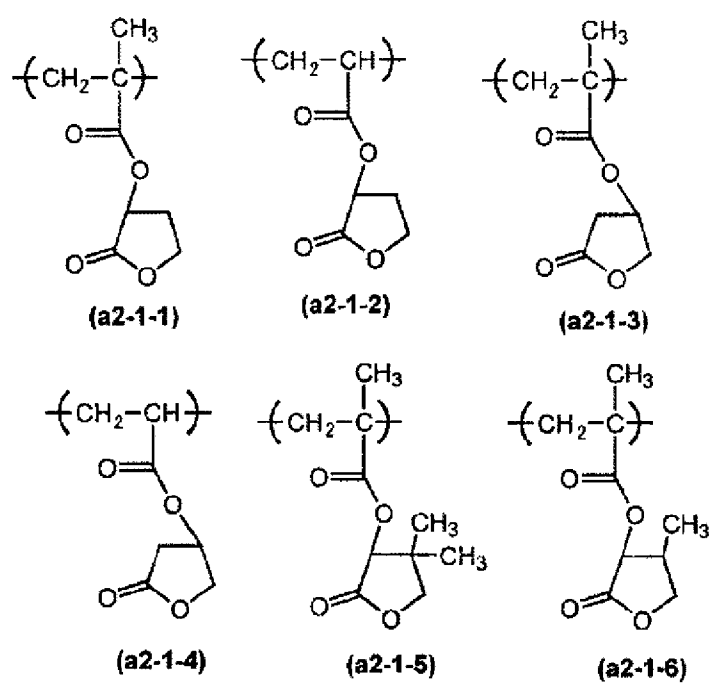
[0050] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは前記構成単位(a1)におけるRと同様である。

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。

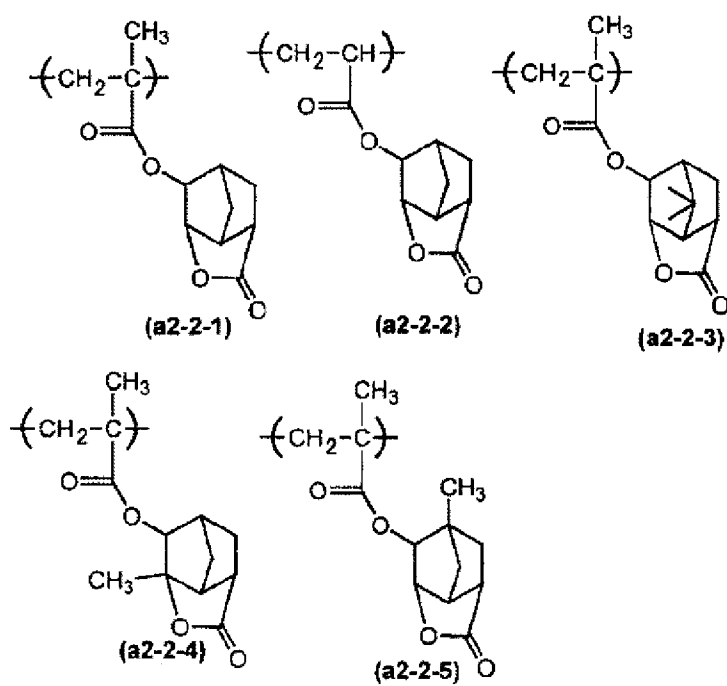
一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

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。

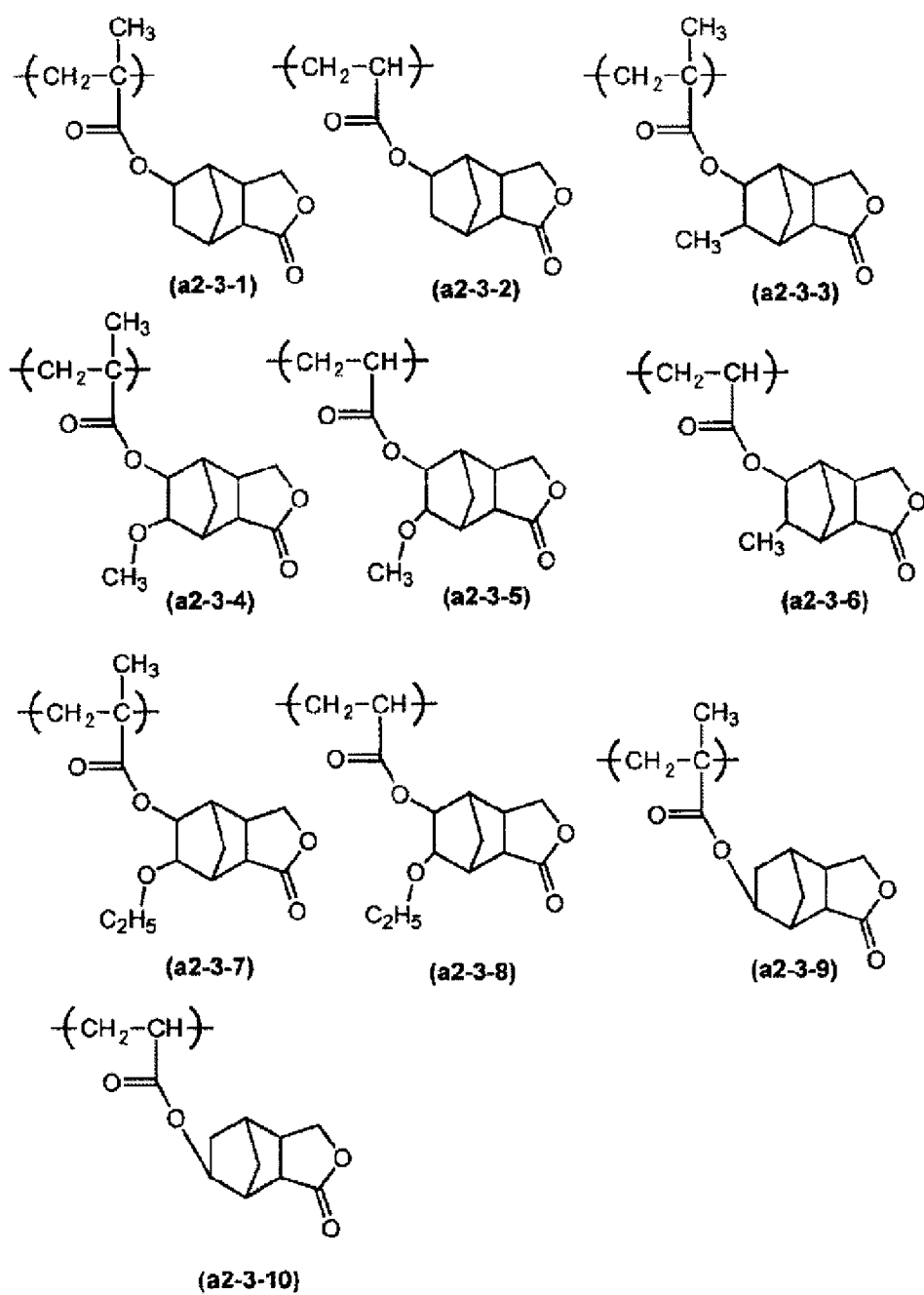
[0051] [化18]



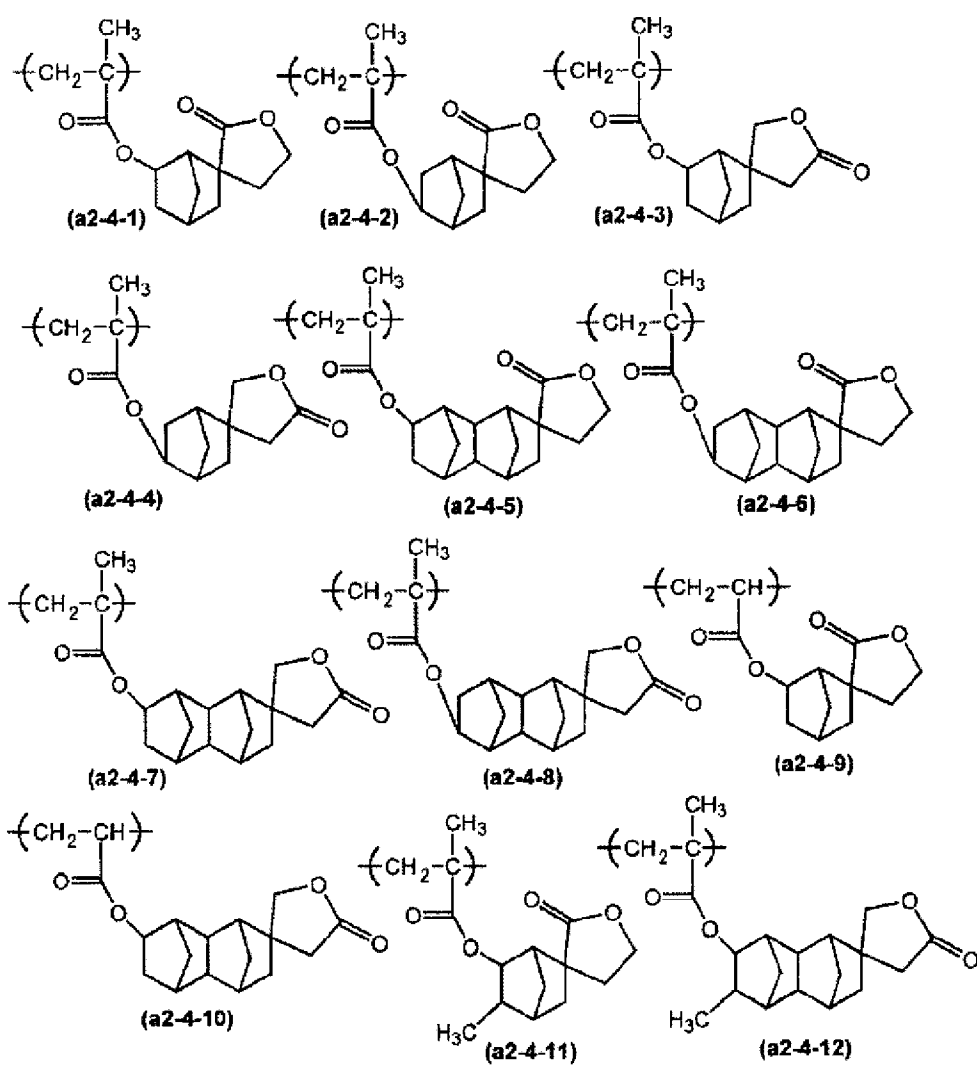
[0052] [化19]



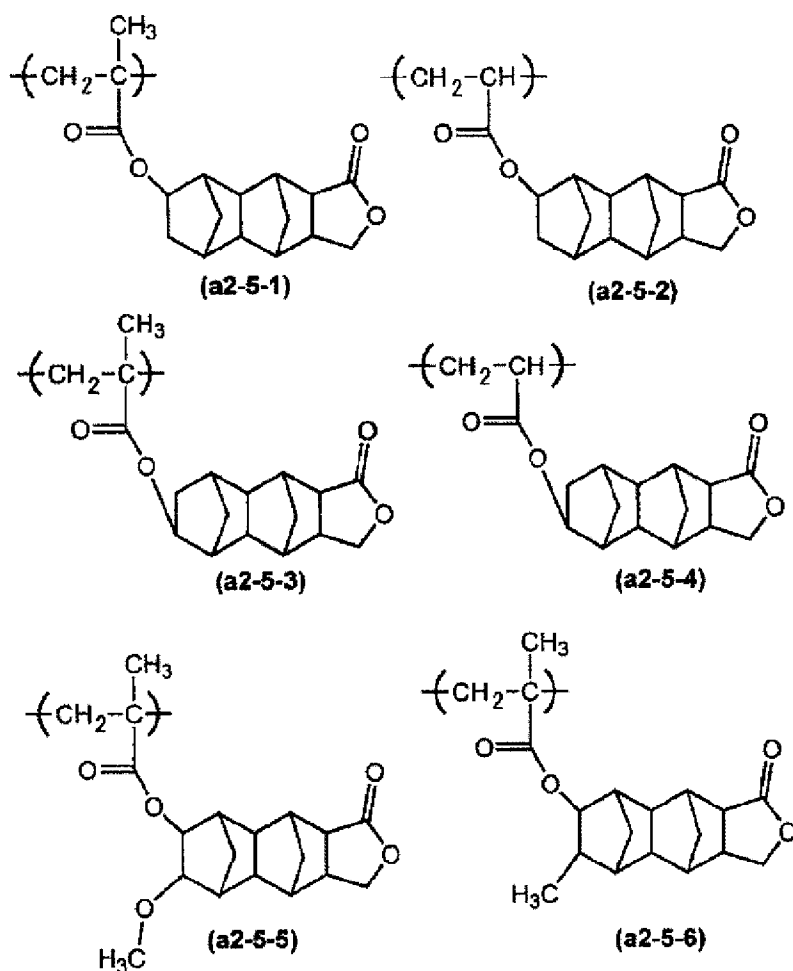
[0053] [化20]



[0054] [化21]



[0055] [化22]



[0056] 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種を用いることが好ましい。

[0057] 共重合体(A1)において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

共重合体(A1)中の構成単位(a2)の割合は、共重合体(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。

[0058] ・構成単位(a3)

共重合体(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)を含有する。構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

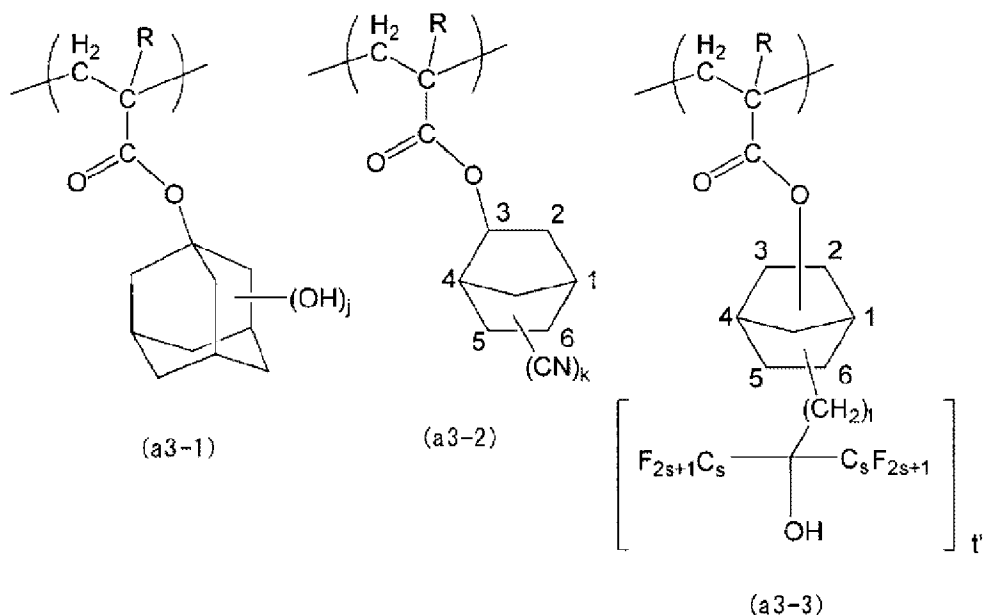
極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザ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。多環式基の炭素数は6～12であることが好ましい。

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少なくとも1つの水素原子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。

[0059] 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。

[0060] [化23]



(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。)

[0061] 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。

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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

共重合体(A1)中、構成単位(a3)の割合は、当該共重合体(A1)を構成する全構

成単位に対し、5～50モル％であることが好ましく、5～40モル％がより好ましく、5～25モル％がさらに好ましい。

[0065] ・構成単位(a4)

共重合体(A1)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。

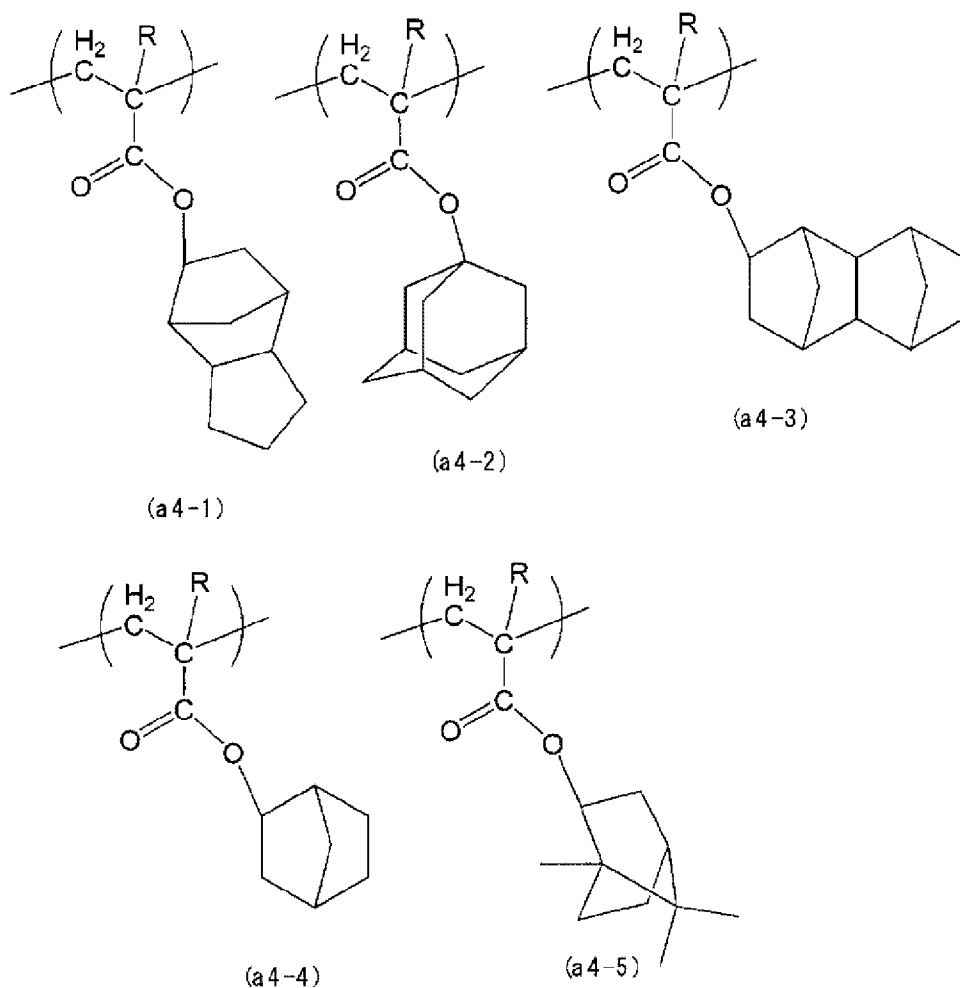
構成単位(a4)は、上述の構成単位(a1)～(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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。これらの多環式基の水素は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状のアルキル基で置換されていてもよい。

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

[0066] [化24]



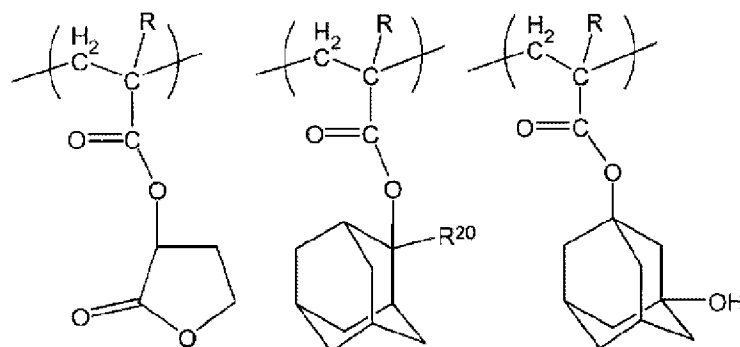
(式中、Rは前記と同じである。)

[0067] かかる構成単位(a4)を共重合体(A1)に含有させる際には、共重合体(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a4)を1～30モル%、好ましくは10～20モル%含有させると好ましい。

[0068] 本発明において、共重合体(A1)は、構成単位(a1)、(a2)および(a3)を有する共重合体であり、係る共重合体としては、たとえば、上記構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体、上記構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる共重合体等が例示できる。

[0069] 本発明においては、共重合体(A1)としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

[0070] [化25]



(A1-21)

[式中、Rは前記と同じであり、R²⁰は低級アルキル基である。]

[0071] 式(A1-21)中、R²⁰の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、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。

[0072] 共重合体(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、共重合体(A1)には、上記重合の際に、たとえばHS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-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-C(CF₃)₂-OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス:ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

[0073] 共重合体(A1)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。

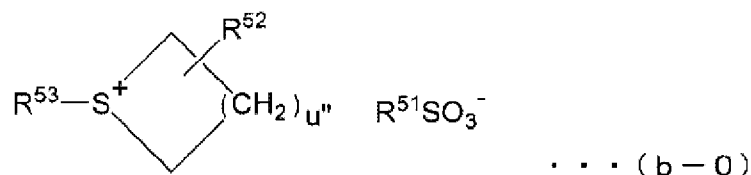
また分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

[0074] <(B)成分>

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型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。

[0075] 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。

[0076] [化26]



[0077] [式中、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し; 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り; R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基であり; u' は1~3の整数である。]

[0078] 一般式(b-0)において、 R^{51} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖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の炭素数は1~10であることが好ましく、1~8であることがさらに好ましく、1~4であることが最も好ましい。

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

前記直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基の炭素数は、前記直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基の炭素数と同様であることが好ましい。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。

R^{51} としては、直鎖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。

[0079] R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、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、アルキル基中の少なくとも1つ又は全ての水素原子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。

[0080] 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。

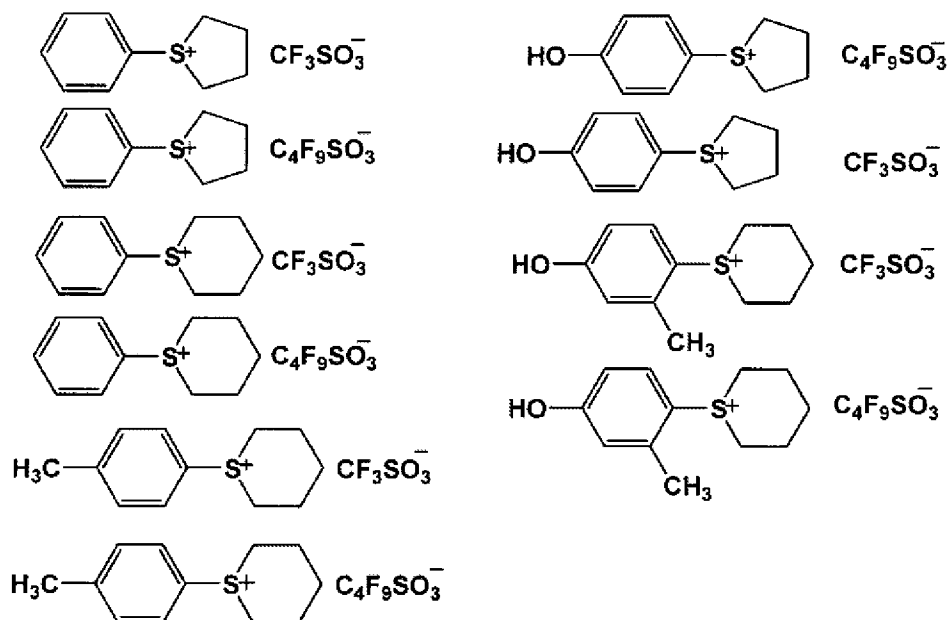
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は1以上5以下であり、特にメチル基が好ましい)などを挙げることができる。

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。

[0081] 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。

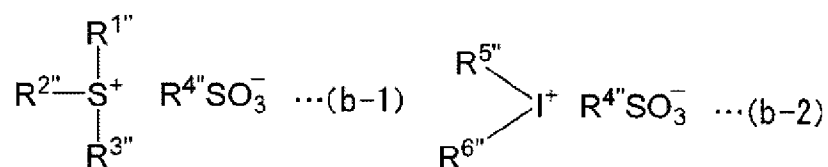
[0082] [化27]



[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] [化28]



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$, $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリア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つはアリアル基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つは

アリール基を表す。]

[0086] 式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 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、その少なくとも1つ又は全ての水素原子がアルキル基、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。

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。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 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、直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数は炭素数1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。環状のアルキル基の炭素数は4～15であることが好ましく、4～10であることがさらに好ましく、6～10であることが最も好ましい。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、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0087] $R^{4''}$ 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。

前記直鎖又は分岐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4～15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、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。

[0088] 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。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のすべてがアリール基であることが好ましい。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ 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。

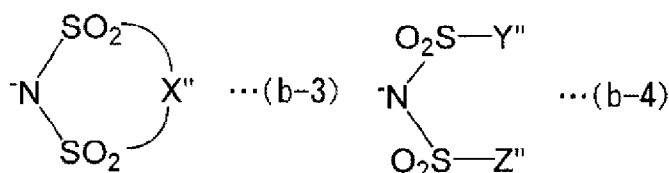
式(b-2)中の $R^{4''}$ としては上記式(b-1)の $R^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

[0089] 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。

[0090] 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)。

[0091] [化29]



[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] 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。

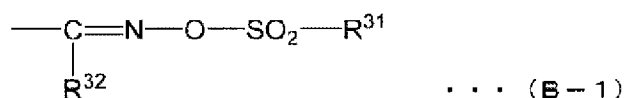
Y”、Z”は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

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。

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。

[0093] 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。

[0094] [化30]



(式(B-1)中、R³¹、R³²はそれぞれ独立に有機基を表す。)

[0095] 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(例えば水素原子、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少なくとも1つ又は全ての水素原子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、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、全ての水素原子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、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、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

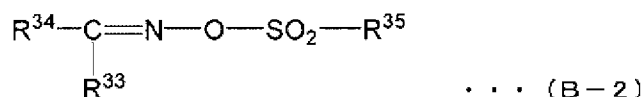
R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0096] 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。

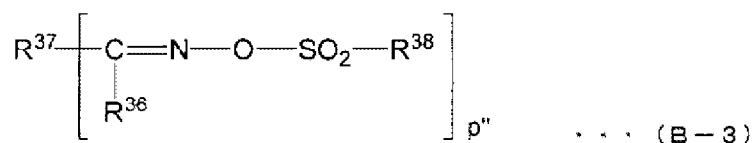
[0097] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0098] [化31]



[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。]

[0099] [化32]



[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。]

[0100] 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。

[0101] R^{34} 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少なくとも1つの炭素原子が酸素原子、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。

R^{34} 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。

[0102] R^{35} 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^{35} 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。

R^{35} 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。

[0103] 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^{37} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} 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^{38} 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^{35} 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。

[0104] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベン

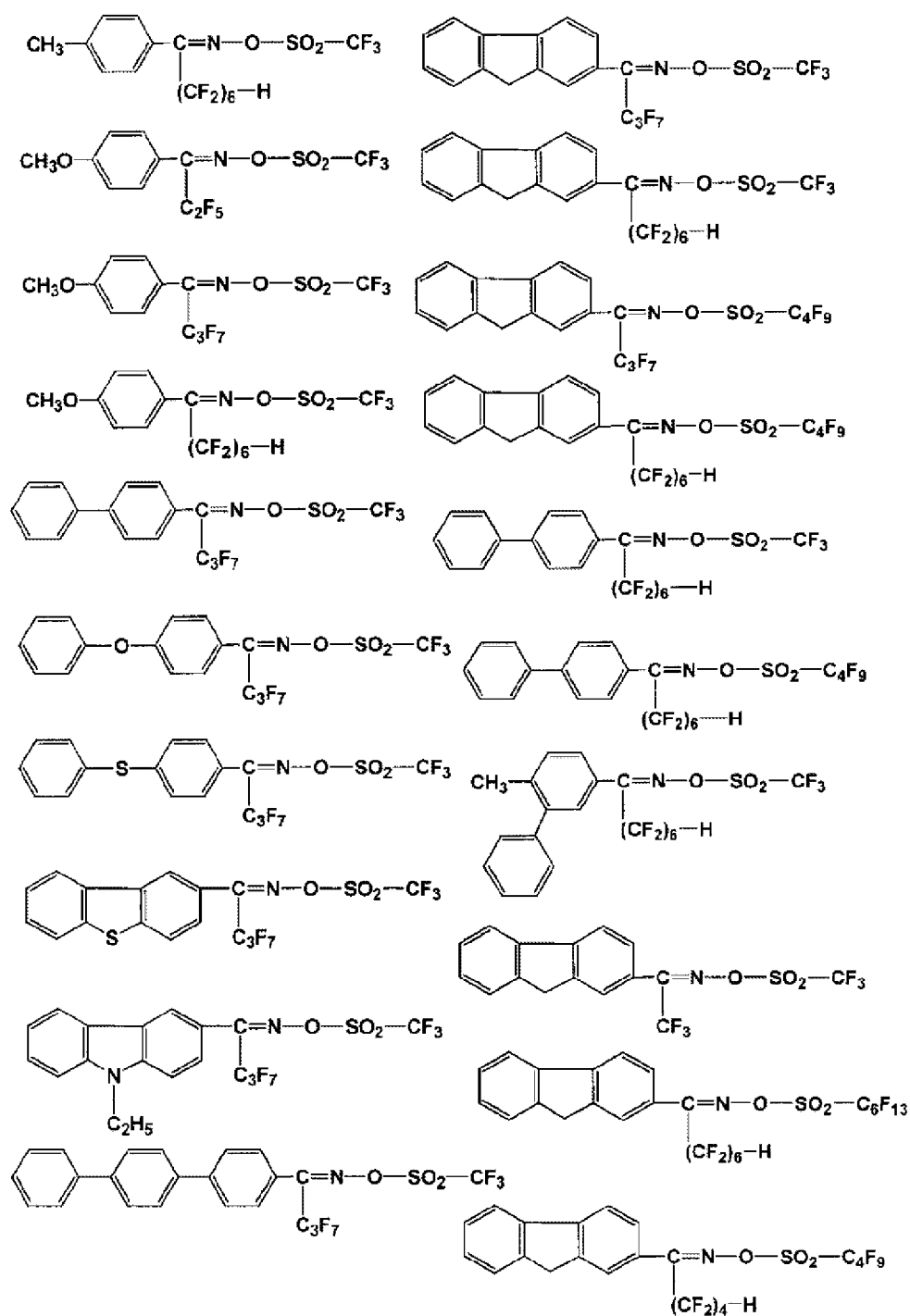
ゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (2 - クロロベンゼ
ンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニ
ルオキシイミノ) - チエン - 2 - イルアセトニトリル、 α - (4 - ドデシルベンゼンスルホ
ニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - [(p - トルエンスルホニルオキシイミノ) -
4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ
) - 4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 4 - チエニルシア
ニド、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α
- (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチ
ルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホ
ニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスル
ホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルス
ルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキ
シイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルア
セトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセト
ニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、
 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、
 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イ
ソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n -
ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルス
ルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスル
ホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニ
ルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシ
イミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフ
ェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルア
セトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニル
アセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニ
トリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 α
- (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられ

る。

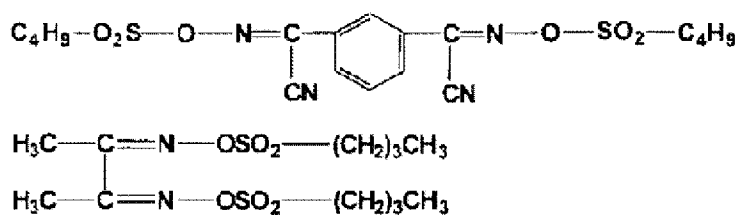
また、特開平9-208554号公報(段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65～85頁目のExample1～40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

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。

[0105] [化33]

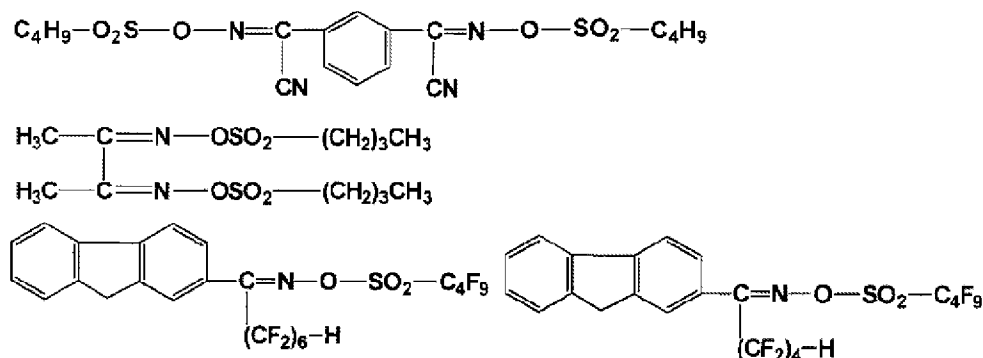


[0106] [化34]



[0107] 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。

[0108] [化35]



[0109] 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。

[0110] (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。例えば、(4-メチルフェニル)ジ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が好ましく用いられる。

本発明の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。

[0111] <(S)成分>

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(S) (以下、(S)成分という。)に溶解させて製造する。

(S)成分は、芳香族系有機溶剤(S1) (以下、(S1)成分という。)を含む。該(S1)成分を含むことにより、LWRの低減効果が得られると推測される。

(S1)成分は、芳香環を有する化合物であり、レジスト組成物に使用する各成分を均一に溶解することができるものであればよい。

本発明においては、(A)成分等の溶解性が良好であることから、エーテル結合を有する芳香族系有機溶剤(S1-1)が好ましい。具体的には、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が好ましく、中でもアニソールが最も好ましい。

また、エーテル結合を有さない芳香族系有機溶剤(S1-2)を用いることもLWR低減効果が向上するため好ましい。具体的には、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、メシチレンが好ましく、中でもキシレンが最も好ましい。

これらの(S1)成分は、(S1-1)成分又は(S1-2)成分を1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。また、(S1-1)成分と(S1-2)成分とを組み合わせ用いてもよい。

(S1)成分の含有量は、有機溶剤(S)中、10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは20質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。(S1)成分の含有量が上記下限値以上であることにより、LWRの低減効果が向上する。

(S1)成分の含有量は100質量%でもよいが、(A)成分等の溶解性やその他の特性を調整する目的で他の溶剤を組み合わせることもでき、そのときの(S1)成分の含有量の上限値は、実質的には50質量%以下である。

[0112] また、本発明において(S)成分は、(S1)成分とともに、(S1)成分以外の有機溶剤(S2)(以下、(S2)成分という。)を併用することが好ましい。(S2)成分を併用することにより、上述のように、(A)成分等の溶解性やその他の特性を調整することができる。

(S2)成分としては、例えば従来、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(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、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。

中でも、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトンが好ましい。プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)が好ましい。

[0113] (S1)成分と(S2)成分との混合割合は、質量比で1:9~9:1が好ましく、2:8~8:2がより好ましく、2:8~5:5が最も好ましい。該範囲の下限値以上であれば、LWRの低減効果が向上する。他方、上限値以下であれば、(A)成分等の溶解性が向上する。

[0114] また、有機溶剤の組合せとしては、アニソール及びキシレンの中から選ばれる少なくとも1種とPGMEAとの混合溶剤が好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比で1:9~9:1が好ましく、2:8~8:2がより好ましく、2:8~5:5が最も好ましい。

また、有機溶剤としては、アニソール及びキシレンの中から選ばれる少なくとも1種とPGMEAとの混合溶剤と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤がさらに好ましい。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50:50~99.5:0.5であり、さらに好ましくは65:35~99.5:0.5であり、特に好ましくは75:25~99.5:0.5であり、最も好ましくは90:10~99:1である。

(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。

[0115] <(D)成分>

本発明の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。)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、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 NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数1以上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-ヘプチルアミン、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、トリイソプロパノールアミン、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。

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イソプロパ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。

[0116] <任意成分>

本発明の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。

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

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

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

[0117] 本発明の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。

[0118] 本発明のレジスト組成物は、LWRが低減されたレジストパターンを形成できるという効果を有する。その理由は明らかではないが、以下のように推測される。

芳香族系有機溶剤(S1)は芳香環を有する。本発明においては、該芳香環が、露光による(A)成分の酸解離性溶解抑制基(保護基)の脱保護の際に、何らかの補助的な作用を及ぼしていることによりレジストパターンのLWRが低減されと考えられる。

特に、エーテル結合を有する成分を含む芳香族系有機溶剤は、(A)成分等の溶解性が良好である。そのため、エーテル結合を有する成分を含む芳香族系有機溶剤を含有するレジスト組成物を用いることにより、レジストパターンのディフェクトリスクも低減される。さらに、従来の乳酸エチルのように、(A)成分等の溶解性向上のために添加される溶剤と同様に用いることができる。なお、ディフェクトリスクとは、例えばKL Aテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターンの不具合(ディフェクト)の発生のしやすさをいう。

また、本発明のレジスト組成物においては、良好なレジストパターン形状が得られる。

さらに、マスクサイズを変化させたときに、マスクサイズを忠実にレジストパターンに再現することができる寸法忠実性(マスクリニアリティ)、露光量に変化してもレジストパターンのサイズが変動しない露光余裕度についても良好である。

[0119] <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、上記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバーク(PAB)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。

次いで該レジスト膜に対して、例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光等を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒ

ドロキシド水溶液を用いて現像処理する。

このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

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

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

実施例

[0120] 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。

[0121] [実施例1～2、比較例1]

表1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。

[0122] [表1]

	(A)	(B)	(D)	(S)		
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [2.5]	(D)-1 [0.25]	ANS [500]	PGMEA [750]	GBL [25]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [2.5]	(D)-1 [0.25]	XL [500]	PGMEA [750]	GBL [25]
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [2.5]	(D)-1 [0.25]	EL [500]	PGMEA [750]	GBL [25]

[0123] 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。

(A)-1: 下記式(A)-1で表される共重合体

1:m:n=4:4:2(モル比)、Mw=10000、Mw/Mn=2.0

(B)-1: (4-メチルフェニル)ジ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

[0124] ANS: アニソール

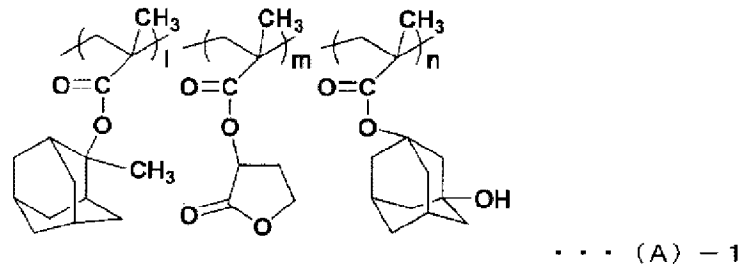
XL:キシレン

PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

GBL: γ -ブチロラクトン

EL:乳酸エチル

[0125] [化36]



[0126] [LWRの評価]

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

該基板上に、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて均一に塗布し、ホットプレート上で130℃(PAB温度)、60秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚250nmのレジスト層を形成した。

次いで、ArF露光装置(波長193nm)NSR-S302A(Nikon社製、NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)を用い、ハーフトーンマスクを介して選択的に露光した。

そして、130℃、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30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行って、120nmのラインアンドスペース(1:1)のレジストパターンを形成した。

[0127] そして、そのライン幅を、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。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。結果を表2に示す。

[0128] [表2]

	PAB (°C)	PEB (°C)	LWR (3s, nm)
実施例1	130	130	9.20
実施例2	130	130	8.26
比較例1	130	130	12.46

[0129] 表2から、乳酸エチルを用いた比較例1に対し、本発明に係る芳香族系有機溶剤(S1)を用いた実施例1及び2においては、LWRが低減されており良好であることが分かった。

なお、本発明に係る実施例は、レジストパターン形状、マスクリニアリティ、露光余裕度についても、いずれも比較例に比べて良好であった。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明によれば、LWRが低減された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できるため、産業上有用である。

請求の範囲

- [1] 酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを有機溶剤(S)に溶解してなるレジスト組成物であって、
前記有機溶剤(S)は芳香族系有機溶剤(S1)を含むレジスト組成物。
- [2] 前記芳香族系有機溶剤(S1)はエーテル結合を有する芳香族系有機溶剤(S1-1)を含む請求項1に記載のレジスト組成物。
- [3] 前記エーテル結合を有する芳香族系有機溶剤(S1-1)は、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、及びブチルフェニルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種である請求項2に記載のレジスト組成物。
- [4] 前記芳香族系有機溶剤(S1)はエーテル結合を有さない芳香族系有機溶剤(S1-2)を含む請求項1に記載のレジスト組成物。
- [5] 前記エーテル結合を有さない芳香族系有機溶剤(S1-2)は、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、及びメンチレンからなる群から選択される少なくとも1種である請求項4に記載のレジスト組成物。
- [6] 前記有機溶剤(S)は、前記芳香族系有機溶剤(S1)以外の有機溶剤(S2)を含む請求項1に記載のレジスト組成物。
- [7] 前記有機溶剤(S2)はプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートを含む請求項6に記載のレジスト組成物。
- [8] 前記有機溶剤(S2)は γ -ブチロラクトンを含む請求項6に記載のレジスト組成物。
- [9] さらに含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1に記載のレジスト組成物。
- [10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の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を含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039, G03F7/004, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 A	JP 10-186647 A (Shipley Co., L.L.C.), 14 July, 1998 (14.07.98), Par. Nos. [0069], [0072] & EP 834770 A2	1-3, 6, 7, 9, 10 4, 5, 8
X Y A	JP 5-249673 A (Shipley Co. Inc.), 28 September, 1993 (28.09.93), Par. No. [0069] & EP 534324 A1 & US 5258257 A & US 5362600 A	1-3, 6, 7, 10 9 4, 5, 8
X A	JP 2003-344994 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Table 3; Par. No. [0253] (Family: none)	1-3, 6, 7, 9, 10 4, 5, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2006 (03.08.06)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2006 (15.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-72925 A (Toshiba Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Par. Nos. [0162], [0220], [0232] to [0235], [0251] to [0252] & US 6054254 A	1-5, 10 6-9
X Y A	JP 2002-53618 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Par. No. [0082] & KR 2001-85191 A & TW 573224 B & US 2002/15906 A1	1, 4-7, 10 9 2, 3, 8
X Y A	JP 10-142799 A (Toshiba Corp.), 29 May, 1998 (29.05.98), Par. Nos. [0058], [0073], [0087] & US 6228552 B1	1, 4, 5, 10 9 2, 3, 6-8
Y	JP 2003-241385 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Par. No. [0064] & CN 1592870 A & AU 2002-354248 A1 & EP 1452917 A1 & TW 573230 B & US 2004/110085 A1 & WO 2003/48861 A1	9
A	JP 2001-294814 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text & JP 2001-72927 A & JP 2001-294813 A & TW 229116 A	1-10
A	JP 2003-253212 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313710

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313710

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

It appears that the matter common to the inventions of claims 1-10 is a resist composition comprising an organic solvent and, dissolved therein, resin component (A) whose solubility in alkali is changed by the action of an acid and acid generator component (B) which when exposed to light, generates an acid, wherein the organic solvent (S) contains aromatic organic solvent (S1).

However, search has revealed that this resist composition is not novel as it is disclosed in the references:

JP 10-186647 A (Shibley Co., L.L.C.) 14 July, 1998 (14.07.98),

JP 5-249673 A (Shibley Co. Inc.) 28 September, 1993 (28.09.93),

JP2003-344994 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 03 December, 2003 (03.12.03),

JP 11-72925 A (Toshiba Corp.) 16 March, 1999 (16.03.99),

JP 2002-53618 A (Samsung Electronics Co., Ltd.) 19 February, 2002 (19.02.02),

JP 10-142799 A (Toshiba Corp.) 29 May, 1998 (29.05.98).

Consequently, the above common matter falls within the category of prior art. Thus, the common matter is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Accordingly, as there is no special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.1 can be found among the above inventions.

Therefore, the above inventions do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 A	J P 1 0 - 1 8 6 6 4 7 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 1 9 9 8 . 0 7 . 1 4, 【0 0 6 9】, 【0 0 7 2】 & E P 8 3 4 7 7 0 A 2	1-3, 6, 7, 9, 10 4, 5, 8
X Y A	J P 5 - 2 4 9 6 7 3 A (シツプリー・カンパニー・インコーポ レイテッド) 1 9 9 3 . 0 9 . 2 8, 【0 0 6 9】 & E P 5 3 4 3 2 4 A 1 & U S 5 2 5 8 2 5 7 A & U S 5 3 6 2 6 0 0 A	1-3, 6, 7, 10 9 4, 5, 8

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2 0 0 3 - 3 4 4 9 9 4 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 3 . 1 2 . 0 3 , 【表 3】 , 【 0 2 5 3 】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 9, 10 4, 5, 8
X A	J P 1 1 - 7 2 9 2 5 A (株式会社東芝) 1 9 9 9 . 0 3 . 1 6 , 【 0 1 6 2 】 , 【 0 2 2 0 】 , 【 0 2 3 2 】 - 【 0 2 3 5 】 , 【 0 2 5 1 】 - 【 0 2 5 2 】 & U S 6 0 5 4 2 5 4 A	1-5, 10 6-9
X Y A	J P 2 0 0 2 - 5 3 6 1 8 A (三星電子株式会社) 2 0 0 2 . 0 2 . 1 9 , 【 0 0 8 2 】 & K R 2 0 0 1 - 8 5 1 9 1 A & T W 5 7 3 2 2 4 B & U S 2 0 0 2 / 1 5 9 0 6 A 1	1, 4-7, 10 9 2, 3, 8
X Y A	J P 1 0 - 1 4 2 7 9 9 A (株式会社東芝) 1 9 9 8 . 0 5 . 2 9 , 【 0 0 5 8 】 , 【 0 0 7 3 】 , 【 0 0 8 7 】 & U S 6 2 2 8 5 5 2 B 1	1, 4, 5, 10 9 2, 3, 6-8
Y	J P 2 0 0 3 - 2 4 1 3 8 5 A (東京応化工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 8 . 2 7 , 【 0 0 6 4 】 & C N 1 5 9 2 8 7 0 A & A U 2 0 0 2 - 3 5 4 2 4 8 A 1 & E P 1 4 5 2 9 1 7 A 1 & T W 5 7 3 2 3 0 B & U S 2 0 0 4 / 1 1 0 0 8 5 A 1 & W O 2 0 0 3 / 4 8 8 6 1 A 1	9
A	J P 2 0 0 1 - 2 9 4 8 1 4 A (住友化学工業株式会社) 2 0 0 1 . 1 0 . 2 3 , 全文 & J P 2 0 0 1 - 7 2 9 2 7 A & J P 2 0 0 1 - 2 9 4 8 1 3 A & T W 2 2 9 1 1 6 A	1-10
A	J P 2 0 0 3 - 2 5 3 2 1 2 A (住友化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 9 . 1 0 , 全文 (ファミリーなし)	1-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

請求の範囲 1-10 に係る発明に共通の事項は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを有機溶剤に溶解してなるレジスト組成物であって、前記有機溶剤 (S) は芳香族系有機溶剤 (S1) を含むレジスト組成物であるものと認められる。

しかしながら、調査の結果、このレジスト組成物は、以下の文献

J P 10-186647 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 1998.07.14、
J P 5-249673 A (シツプリー・カンパニー・インコーポレイテッド) 1993.09.28、
J P 2003-344994 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.12.03、
J P 11-72925 A (株式会社東芝) 1999.03.16、
J P 2002-53618 A (三星電子株式会社) 2002.02.19、
J P 10-142799 A (株式会社東芝) 1998.05.29、
に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記共通事項は、先行技術の域を出ないから、PCT規則 13.2 の第 2 文の意味において、この共通事項は、特別な技術的特徴ではない。

したがって、PCT規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴は存在しないので、上記発明の間に PCT規則 13.1 の意味における技術的な関連を見出すことができない。

以上のとおりであるから、上記発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。