

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月16日 (16.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/120897 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308693
- (22) 国際出願日: 2006年4月26日 (26.04.2006)
- (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2005-137777 2005年5月10日 (10.05.2005) 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).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室井 雅昭 (MUROI, Masaaki) [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). 厚地 浩太 (ATSUCHI, Kota) [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). 中村 孝弘 (NAKAMURA, Takahiro) [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). 山田 雅和 (YAMADA, Masakazu) [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). 最所 賢介 (SAISYO, Kensuke) [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). 竹下 優 (TAKESHITA, Masaru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, 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, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型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 positive resist composition that ensures less defect, excelling in lithographic characteristics; and a method of forming a resist pattern therewith. There is provided a positive resist composition comprising resin component (A) having in its main chain a structural unit derived from an (α -lower alkyl)acrylic ester whose solubility in alkali is increased by the action of an acid and acid generator component (B) capable of generating an acid upon radiation exposure, wherein the resin component (A) is a copolymer having at least two types of constituent units obtained by in production through polymerization of at least one type of monomer, causing an acid to be present.

(57) 要約: ディフェクトが少なく、かつリソグラフィ特性にも優れたポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法が提供される。上記組成物は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する、(α -低級アルキル)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成分(A)、および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記樹脂成分(A)が、少なくとも1種の単量体を重合させて製造する際に酸を存在させることにより得られる少なくとも2種の構成単位を有する共重合体である。

WO 2006/120897 A1

明 細 書

ポジ型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、ポジ型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5月10日に日本国に出願した特願2005-137777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] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に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(248nm)が量産の中心となり、さらにArFエキシマレーザー(193nm)が量産で導入され始めている。また、F₂エキシマレーザー(157nm)やEUV(極端紫外光)、EB(電子線)等を光源(放射線源)として用いるリソグラフィ技術についても研究が行われている。

- [0003] このような短波長の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。

このような条件を満たすレジストの1つとして、ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤(以下、PAGという)とを含有する化学増幅型レジストが知られている。化学増幅型レジストには、露光部のアルカリ可溶性が増大するポジ型と、露光部のアルカリ可溶性が低下するネガ型とがある。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した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、たとえば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、たとえば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)が一般的に用いられている(たとえば特許文献1参照)。

- [0004] そして、このようなレジストには、感度や解像性以外にも、焦点深度幅(DOF)特性、レジストパターン形状等の種々のリソグラフィー特性が良好であることが要求される。

特許文献1:特開2003-167347号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 近年、高解像性のレジストパターンが要求されるようになるにつれ、上述のようなリソグラフィー特性に加えて、ディフェクト(現像欠陥)の改善が重要になっている。このディフェクトとは、例えば、KLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、レジストパターン間のブリッジ、色むら、析出物等である。かかる問題は、パターン寸法が小さいほど重大となり、特に、ArFエキシマレーザー以降、すなわちArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、EB等を光源として微細パターンを形成する場合には、ディフェクトの問題の解決が求められる。

- [0006] しかし、上述のような従来のレジスト組成物では、ディフェクトの低減と優れたリソグラフィー特性とを両立させることは困難であった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ディフェクトが少なく、かつリソグラフィー特性にも優れたポジ型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

- [0007] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

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増大する(α -低級アルキル)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成

分(A)、および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、少なくとも1種の単量体を重合させて製造する際に酸を存在させることにより得られる少なくとも2種の構成単位を有する共重合体であることを特徴とするポジ型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と、前記レジスト膜を露光する工程と、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とを含むレジストパターン形成方法である。

[0008] なお、本発明において、「 α -低級アルキル)アクリル酸エステル」とは、メタクリル酸エステル等の α -低級アルキルアクリル酸エステル、およびアクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

「 α -低級アルキルアクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルの α 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

「(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂した構造の構成単位を意味する。

「構成単位」とは、重合体(樹脂成分)を構成するモノマー単位を意味する。

「(α -低級アルキル)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」とは、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位の、エチレン性二重結合に由来する2つの炭素原子が当該重合体の主鎖を構成することを意味する。

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

「低級アルキル基」とは炭素原子数1~5のアルキル基である。

「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

発明の効果

[0009] 本発明により、ディフェクトが少なく、かつリソグラフィ特性にも優れたポジ型レジス

ト組成物およびレジストパターン形成方法が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] ≪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、(α - 低級アルキル)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)とを含有するものである。

本発明のポジ型レジスト組成物においては、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する(A)成分と(B)成分とを含有することにより、露光により前記(B)成分から発生した酸が(A)成分に作用することによって(A)成分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、または露光に加えて露光後加熱(PEB)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によりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0011] <(A)成分>

(A)成分は、少なくとも1種の単量体を重合させて当該共重合体を製造する際に酸を存在させることにより得られる少なくとも2種の構成単位を有する共重合体である。

(A)成分を得るために用いられる少なくとも1種の単量体としては、(A)成分が、(α - 低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を主鎖に有する樹脂であることから、少なくとも1種の(α - 低級アルキル)アクリル酸エステルを含有する必要がある。

また、少なくとも(α - 低級アルキル)アクリル酸エステルを含有する1種以上の単量体を酸の存在下で重合させて製造する際に酸を存在させることにより、該酸が、重合前の(α - 低級アルキル)アクリル酸エステル、および/または該単量体の重合により生成した重合体中の構成単位(a1)の一部に作用してその構造を変化させ、結果、構成単位(a1)とは異なる構造の構成単位となり、構成単位(a1)と、構成単位(a1)とは異なる構造の構成単位とを含む共重合体得られる。

このとき、酸が重合前の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部、または構成単位(a1)のエステル末端部を解離させると、(α -低級アルキル)アクリル酸、または(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2)が形成され、結果、構成単位(a1)および(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2)を有する共重合体が得られる。

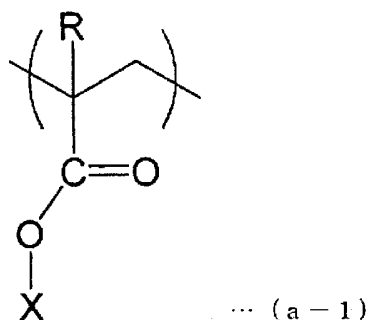
すなわち、酸が、重合前の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの一部に作用し、そのエステル末端部を解離させた場合は(α -低級アルキル)アクリル酸が生成し、そして、該(α -低級アルキル)アクリル酸が(α -低級アルキル)アクリル酸エステルとともに重合し、結果、構成単位(a1)および構成単位(a2)を有する共重合体が得られる。

一方、酸が、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルを含む単量体の重合により生成した重合体中の構成単位(a1)の一部に作用した場合は、その一部の構成単位(a1)が構成単位(a2)へと変化し、結果、上記と同様、構成単位(a1)および構成単位(a2)を有する共重合体が得られる。

[0012] ここで、構成単位(a1)は、下記一般式(a-1)において、Rが水素原子または低級アルキル基であり、かつXが1価の有機基である構成単位として表すことができる。

また、「エステル末端部」とは、下記一般式(a-1)におけるXを意味する。すなわち、「エステル末端部」とは、(α -低級アルキル)アクリル酸エステル中のカルボニル基に隣接する酸素原子に結合した基を意味する。

[0013] [化1]

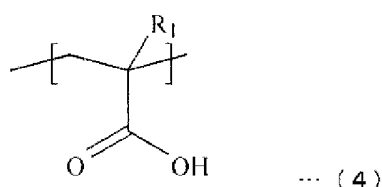


[0014] 上記式中、Rの低級アルキル基は、炭素原子数1～5のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。 α -位には、工業上入手しやすい点で、水素原子またはメチル基が結合していることが好ましい。

本発明において、「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。Xにおける1価の有機基としては、特に限定されず、たとえば後述する構成単位(a11)～(a14)等において挙げる(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部(酸解離性溶解抑制基、ラクトン含有単環または多環式基、極性基含有脂肪族炭化水素基、多環式の脂肪族炭化水素基等)が挙げられる。

[0015] また、本発明において、構成単位(a2)は、上記一般式(a-1)において、Rが水素原子または低級アルキル基であり、かつXが水素原子である構成単位を意味する。構成単位(a2)としては、特に、下記一般式(4)で表される構成単位が好ましい。

[0016] [化2]



(式中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基を表す。)

[0017] ここで、構成単位(a2)としては、重合の際に、(α -低級アルキル)アクリル酸のエチレン性二重結合が開裂することにより形成される構成単位だけでなく、重合後の(A)成分中の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のエステル末端部が酸の作用により解離して形成される構成単位も含まれる。

本発明においては、構成単位(a2)が、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部が前記酸の作用により解離して生成する(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2''-1)、および(α -低級アルキル)アクリル酸エス

テルから誘導される構成単位のエステル末端部が前記酸の作用により解離して生成する構成単位(a2''-2)からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0018] 特に、(A)成分が、後述する酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a11)を有する場合、すなわち、(A)成分が、構成単位(a11)と、構成単位(a2)とを有する共重合体である場合は、(A)成分は、本発明の効果、合成の容易さ等を考慮すると、構成単位(a2)として、下記構成単位(a2''-1-1)および下記構成単位(a2''-2-1)からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

「構成単位(a2''-1-1)」:構成単位(a11)を誘導する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの酸解離性溶解抑制基が前記酸(当該共重合体を製造する際に存在させる酸)の作用により解離して生成する(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位。

「構成単位(a2''-2-1)」:構成単位(a11)の酸解離性溶解抑制基が前記酸の作用により解離して生成する構成単位。

本発明においては、重合時に、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部の構造にかかわらず、その一部を解離させることができる酸を用いるが、通常の化学増幅型レジスト組成物に用いられている酸解離性溶解抑制基は、それよりも強度が低い酸でも解離する。

そのため、(A)成分が構成単位(a11)を含む場合は、容易に構成単位(a2''-1-1)および/または構成単位(a2''-2-1)が形成される。

構成単位(a2''-1-1)および/または構成単位(a2''-2-1)は、特に、構成単位(a11)が、後述する一般式(a1-0-2)で表される構成単位や、一般式(a1-1-01)または(a1-1-03)で表される構成単位のように、上記一般式(a-1)におけるXが酸解離性溶解抑制基そのものである場合に形成されやすい。

[0019] 本発明においては、(A)成分中、構成単位(a1)および構成単位(a2)の合計量が

、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対し、50～100モル%であることが好ましく、80～100モル%がより好ましい。これにより、ArFエキシマレーザー以降の光源に対する透明性が高く、リソグラフィ特性に優れたレジスト組成物が得られる。

[0020] また、(A)成分中、構成単位(a2)の割合は、本発明の効果に優れることから、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～20モル%であることが好ましく、2～15モル%がより好ましく、2～10モル%が特に好ましく、2～6モル%が最も好ましい。構成単位(a2)の割合が1モル%以上であるとディフェクトの低減効果が高く、20モル%以下であるとリソグラフィ特性が良好である。

[0021] ・構成単位(a11)

本発明においては、(A)成分が、構成単位(a1)として、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a11)を有することが好ましい。すなわち、(A)成分が、構成単位(a11)と、構成単位(a2)とを有する共重合体であることが好ましい。

(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの α -位の置換基としての低級アルキル基としては、上記一般式(a-1)におけるRの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

[0022] 構成単位(a11)における酸解離性溶解抑制基は、露光時に後述する(B)成分から発生する酸により(A)成分から解離可能な基であり、解離前は(A)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシ基と、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ルキ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、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

[0023] 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、アルキル基またはシクロアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の末端の酸素原子に、前記アルキル基またはシクロアル

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。

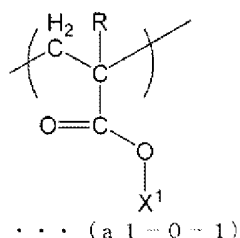
なお、前記アルキル基またはシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

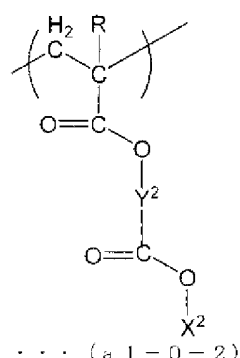
[0024] 構成単位(a11)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位と、下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いる事が好ましい。

[0025] [化3]



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示し;X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。)

[0026] [化4]



(式中、Rは水素原子または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は脂肪族環式基を示す。)

[0027] 一般式(a1-0-1)において、Rについては上記と同様である。

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することなく、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。

[0028] ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a11)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。

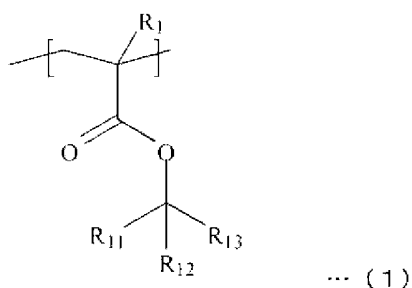
「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基(脂環式炭化水素基)であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。好ましくは多環式基である。

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。

[0029] 第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、より具体的には、下記一般式(1)で表される構成単位が例示できる。

[0030] [化5]

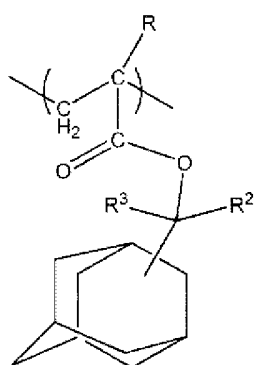


(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_{11} は炭素数1~4のアルキル基であり、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立して炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または単環もしくは有橋環を有する脂環式炭化水素基、あるいは R_{12} と R_{13} が互いに結合して形成される脂環式炭化水素基を表す。)

[0031] 脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基として、より具体的には、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、例えばシクロアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1-1-03)で示す構成単位のように、アダマンチル基のような脂肪族環式基と、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、特に、下記一般式(a1-1-04)で表される構成単位が好ましい。

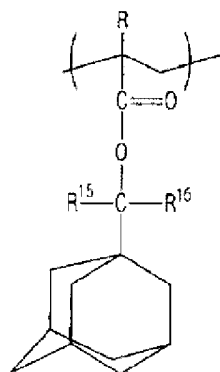
[0032] [化6]



... (a 1 - 1 - 0 3)

(式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

[0033] [化7]



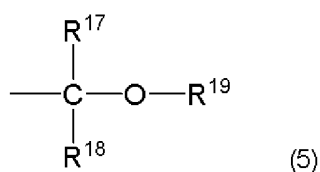
... (a 1 - 1 - 0 4)

[式中、Rは上記と同じであり、 R^{15} 、 R^{16} は低級アルキル基(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。]

[0034] 一般式(a1-1-03)および一般式(a1-1-04)において、Rについては上記と同様である。 R^2 および R^3 、 R^{15} および R^{16} の低級アルキル基は、直鎖、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。

[0035] また、前記アルコキシアルキル基としては、下記一般式(5)で示される基が好ましい。

[0036] [化8]



(式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立してアルキル基または水素原子であり、 R^{19} はアルキル基又はシクロアルキル基である。または、 R^{17} と R^{19} の末端が結合して環を形成していてもよい。)

[0037] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} はアルキル基又はシクロアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。 R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、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、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に炭素数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、

テトラヒドロフラン基等が挙げられる。

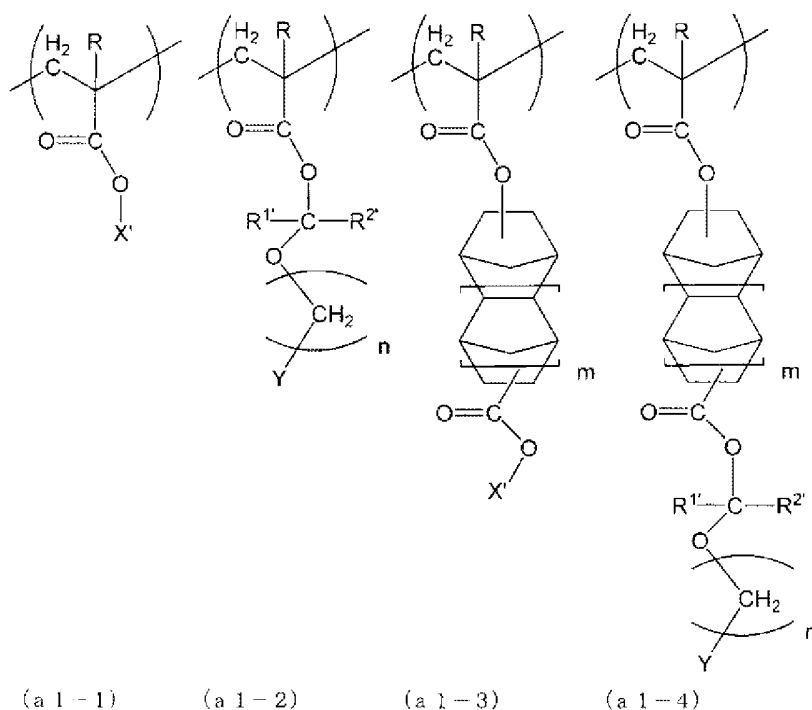
[0038] 一般式(a1-0-2)において、Rについては上記と同様である。X²については、式(a1-0-1)中のX¹と同様である。

Y²は2価の脂肪族環式基である。

Y²は2価の脂肪族環式基であるから、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は、前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

[0039] 構成単位(a11)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。

[0040] [化9]



[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または1～3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。]

[0041] 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。

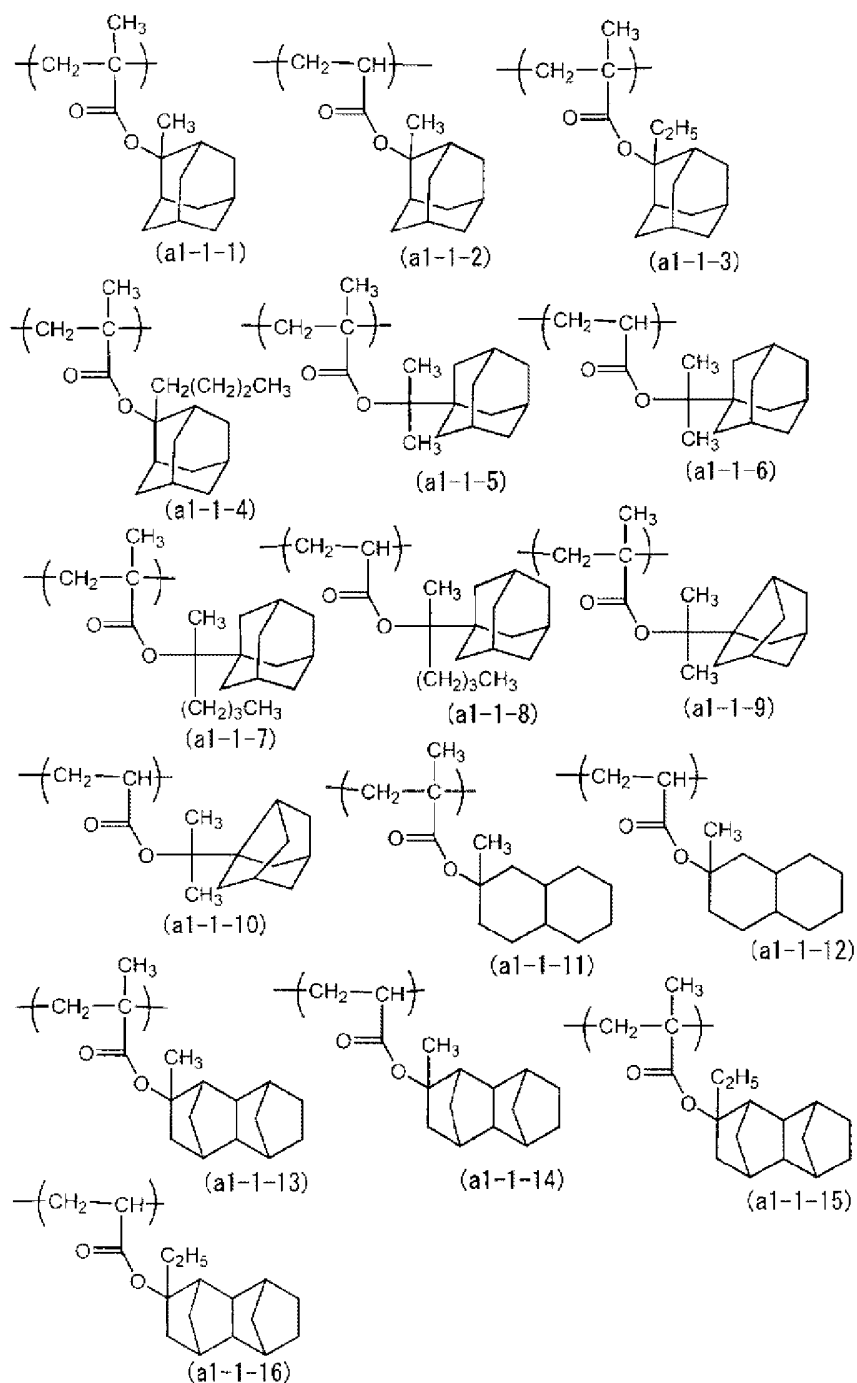
[0042] X'は前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同

様のものである。

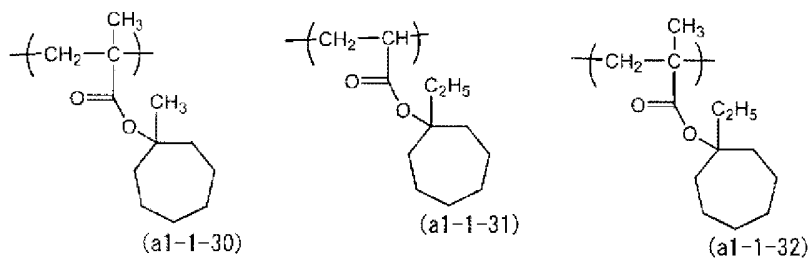
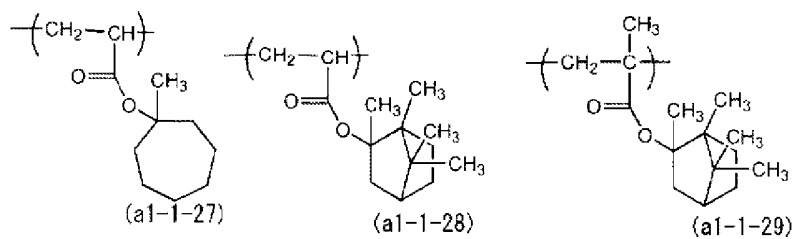
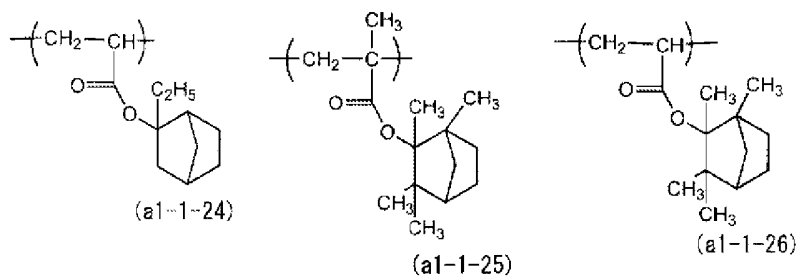
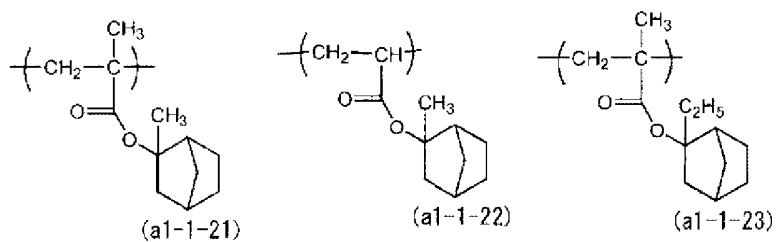
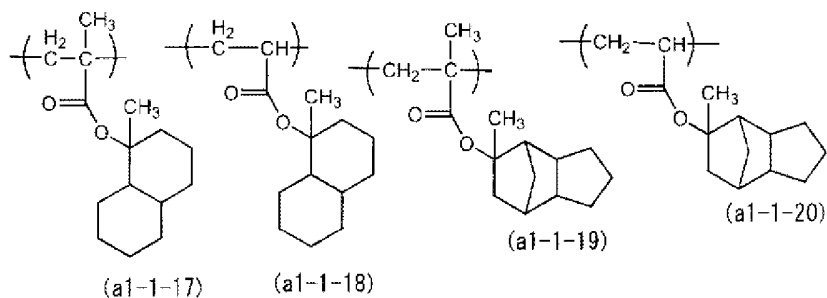
Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0043] 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。

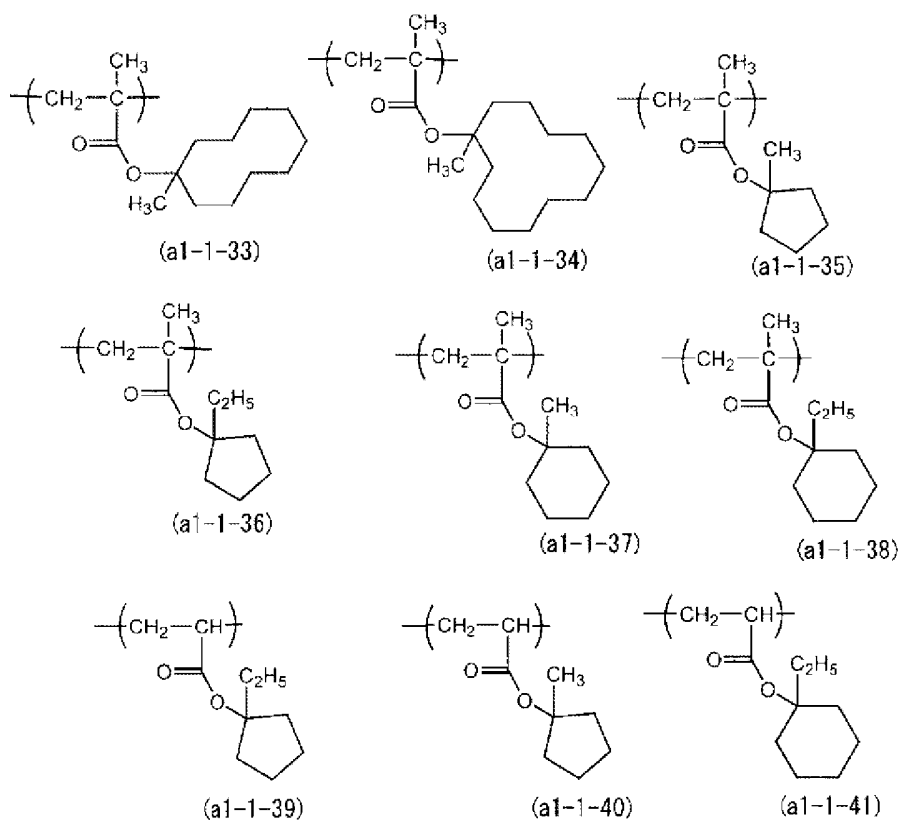
[0044] [化10]



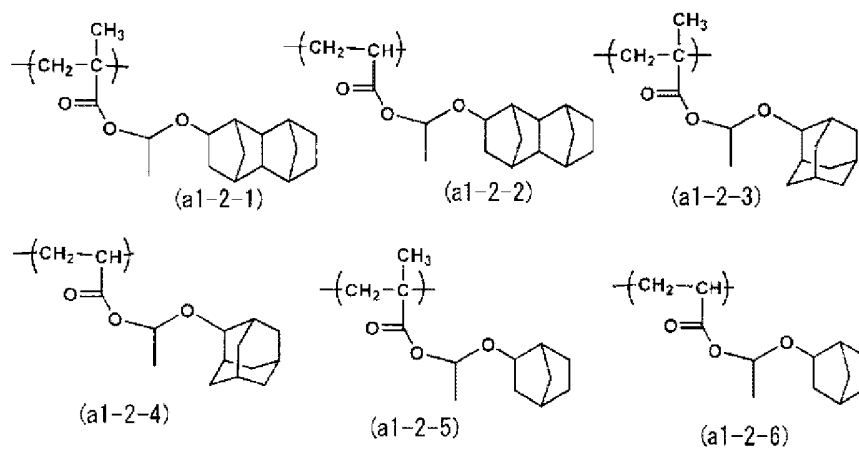
[0045] [化11]



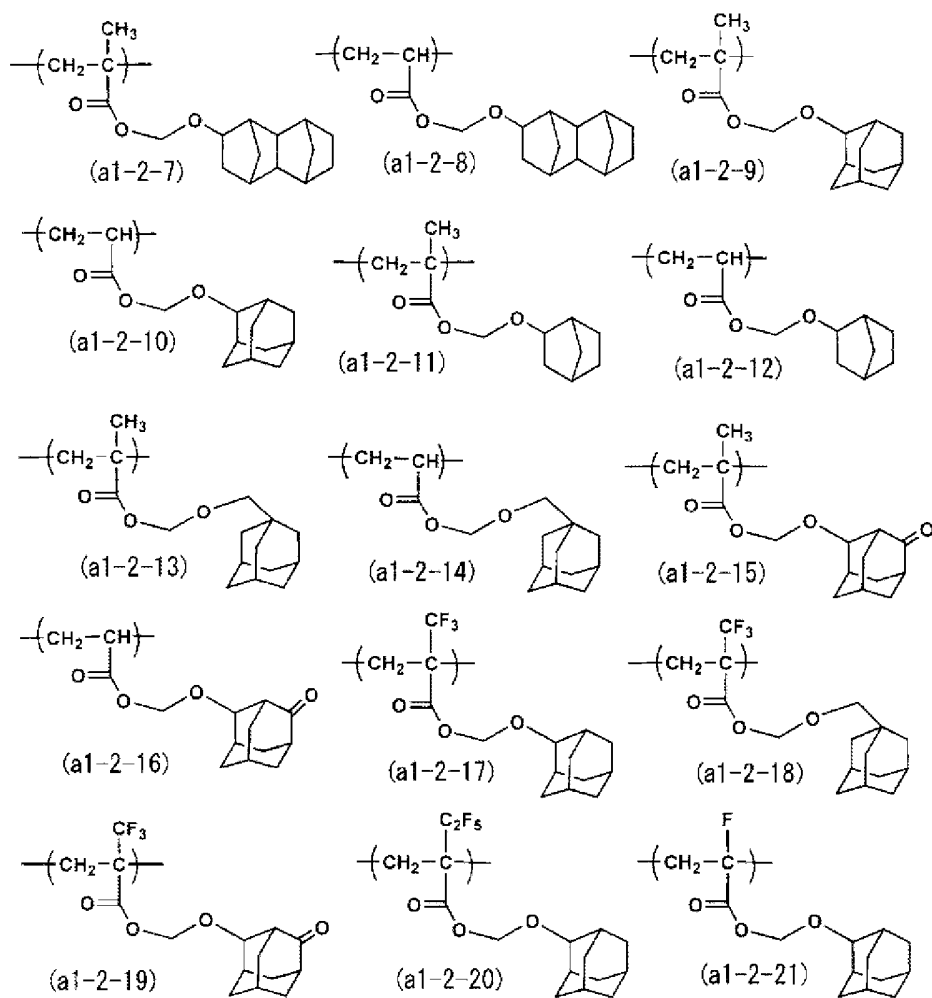
[0046] [化12]



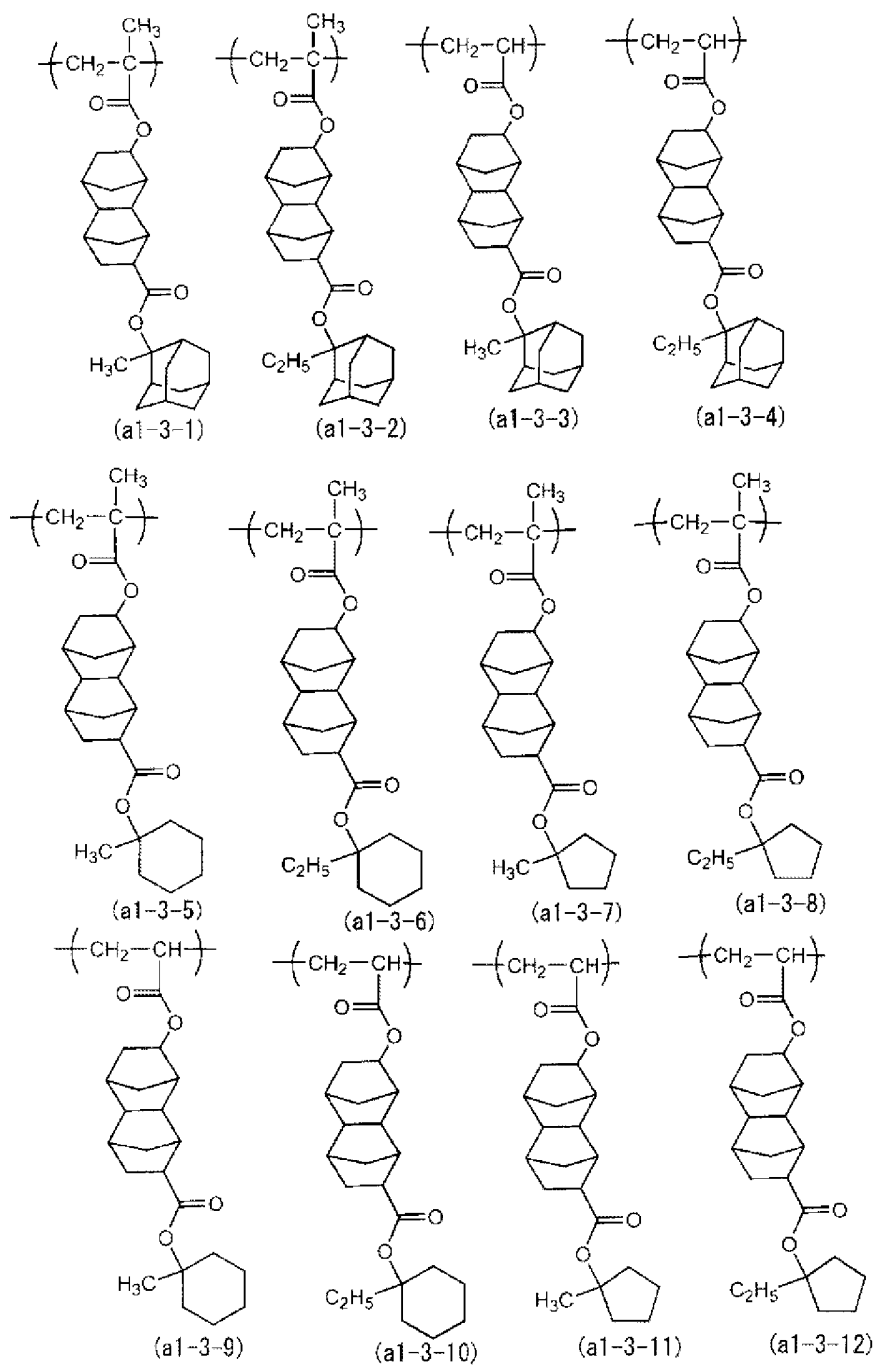
[0047] [化13]



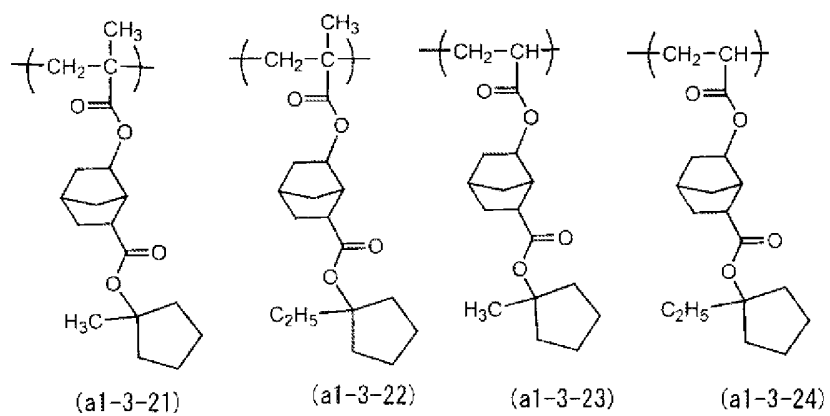
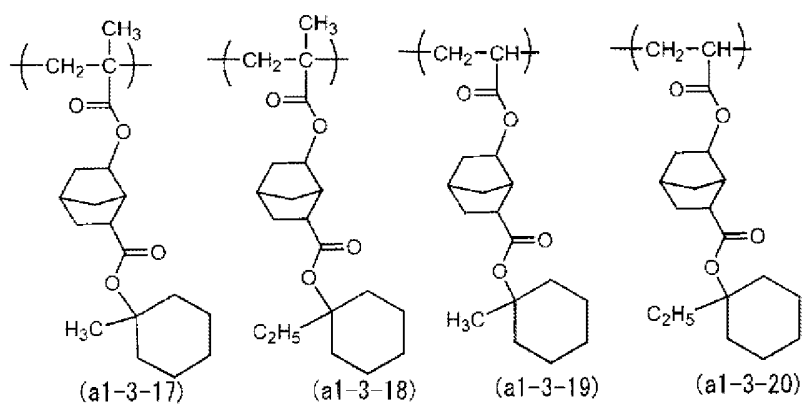
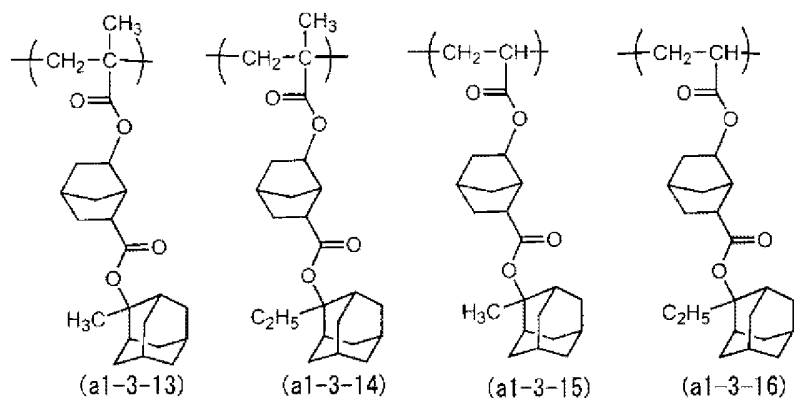
[0048] [化14]



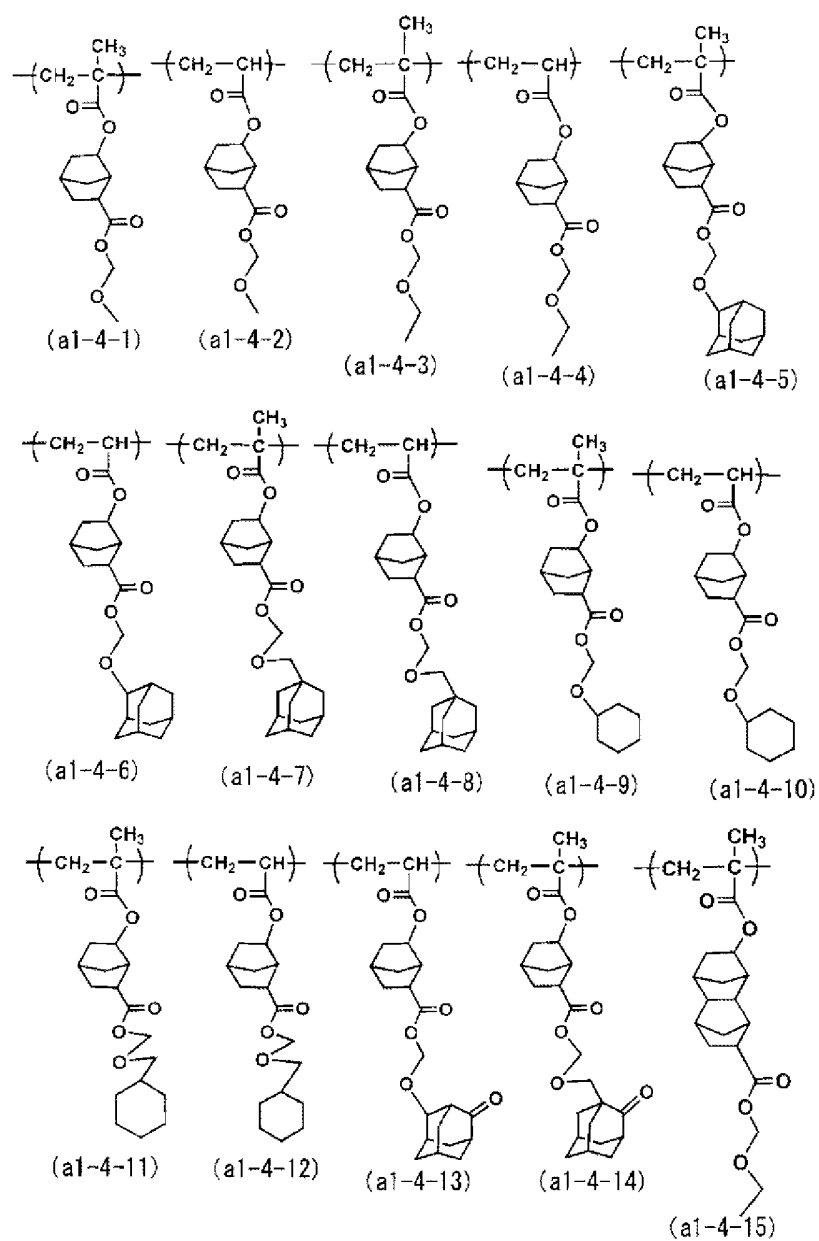
[0049] [化15]



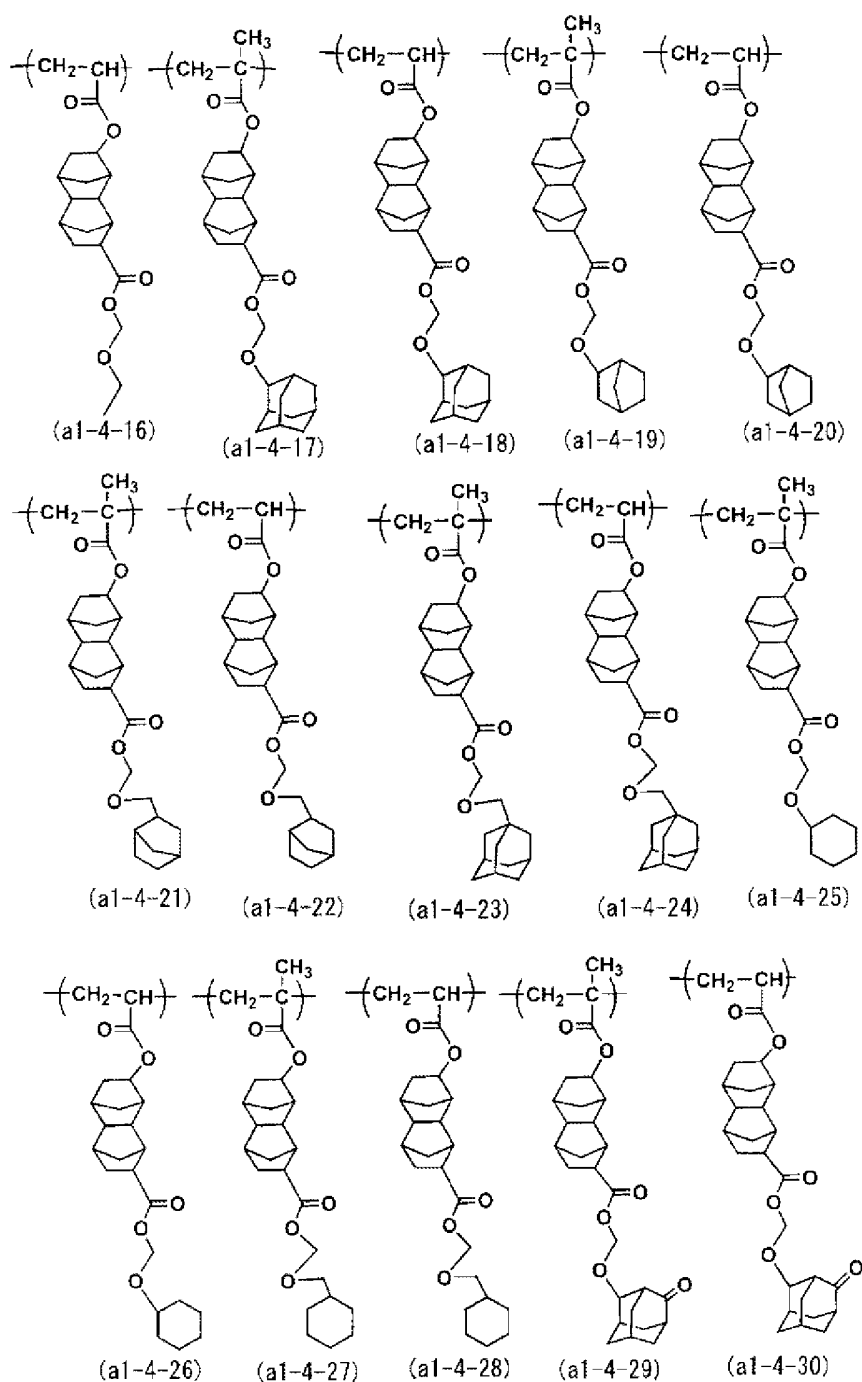
[0050] [化16]



[0051] [化17]



[0052] [化18]

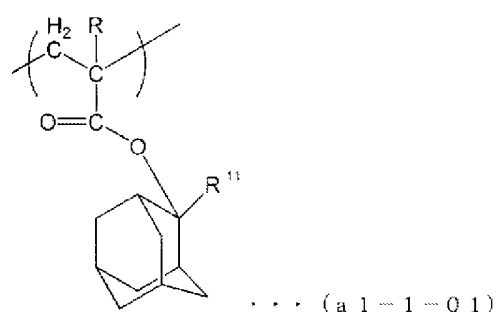


[0053] 構成単位(a11)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)~(a1-1-6)または(a1-1-35)~(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)~式(a1-1-4)の構成単位を

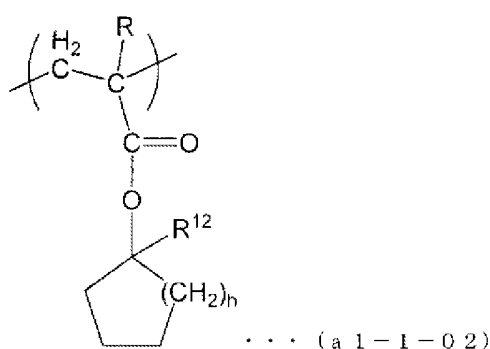
包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-36)、(a1-1-38)、(a1-1-39)及び(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

[0054] [化19]



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。)

[0055] [化20]



(式中、Rは水素原子または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)

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 本発明においては、特に、構成単位(a11)が、上記一般式(a1-1-01)または(a1-1-03)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種であることが、本発明の効果に優れるため好ましい。

[0059] (A)成分中、構成単位(a11)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましく、30～40モル%が最も好ましい。下限値以上とすることによって、ポジ型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。

[0060] ・構成単位(a12)

(A)成分は、構成単位(a1)として、前記構成単位(a11)の他に、ラクトン含有単環または多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a12)を有することが好ましい。

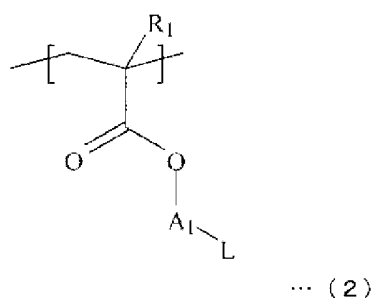
構成単位(a12)のラクトン含有単環または多環式基は、(A)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

ここで、ラクトン含有単環または多環式基とは、 $-O-C(O)-$ 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。

[0061] 構成単位(a12)としては、このようなラクトンの構造($-O-C(O)-$)と環基とを共に持てば、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

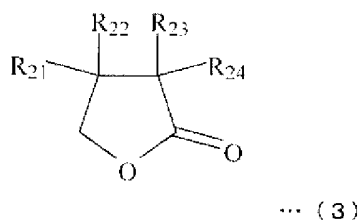
本発明においては、特に、構成単位(a12)が、下記に示す一般式(a2-1)～(a2-5)で表されるように、ラクトン環が5員環であるラクトン含有単環または多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位であることが、本発明の効果に優れ、好ましい。かかる構成単位としては、下記一般式(2)で表される構成単位が例示できる。

[0062] [化21]



(式中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基、 A_1 は単結合もしくは炭素数5～12の単環もしくは有橋環を有する2～3価の脂環式炭化水素基、 L は下記一般式(3)で表されるラクトン構造を表し、 A_1 と L とは1乃至2の連結基で結合している。)

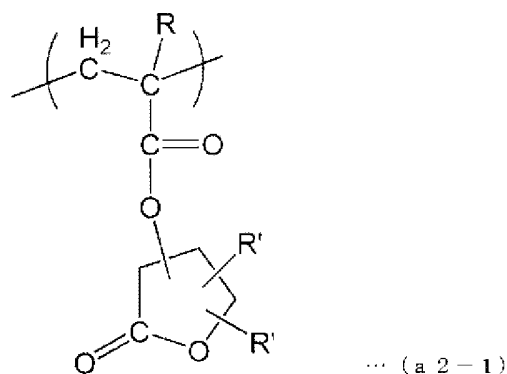
[0063] [化22]



(式中、 $R_{21} \sim R_{24}$ のいずれか1つもしくは2つが一般式(2)の A_1 との連結基であり、残りは水素原子もしくはメチル基を表す。)

[0064] 具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトン等の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。本発明においては、特に、構成単位(a1-2)が、下記一般式(a2-1)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種であることが、本発明の効果に優れるため好ましい。

[0065] [化23]



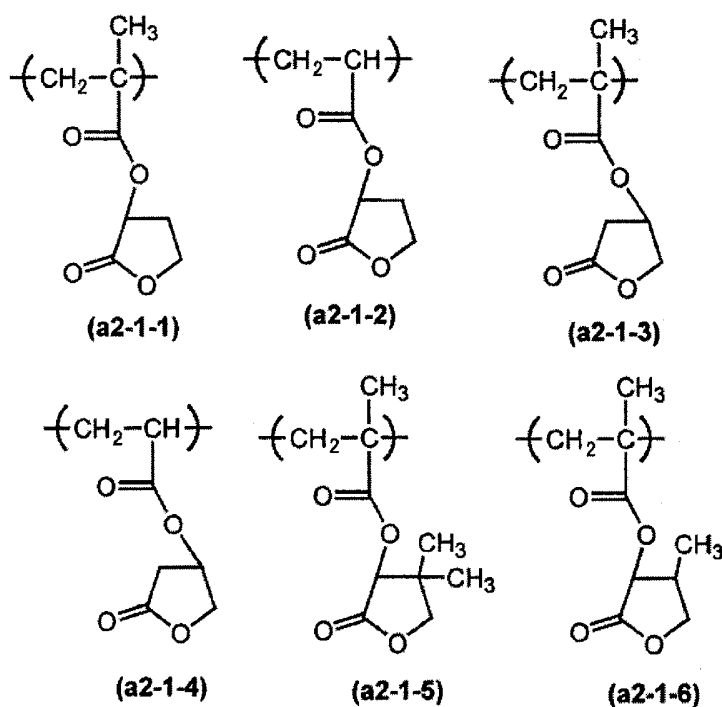
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、R'はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である。)

[0066] 一般式(a2-1)におけるRおよびR'の低級アルキル基としては、前記構成単位(a11)におけるRの低級アルキル基と同じである。

一般式(a2-1)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、一般式(a2-1)で表される構成単位をより具体的に例示する。

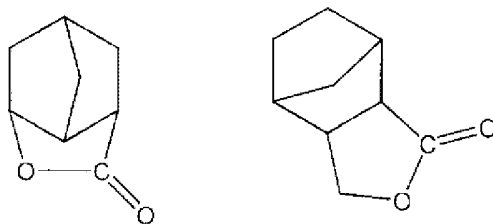
[0067] [化24]



[0068] 本発明においては、構成単位(a12)として、これらの中でも、式(a2-1-1)または(a2-1-2)で表される構成単位を用いることが好ましい。

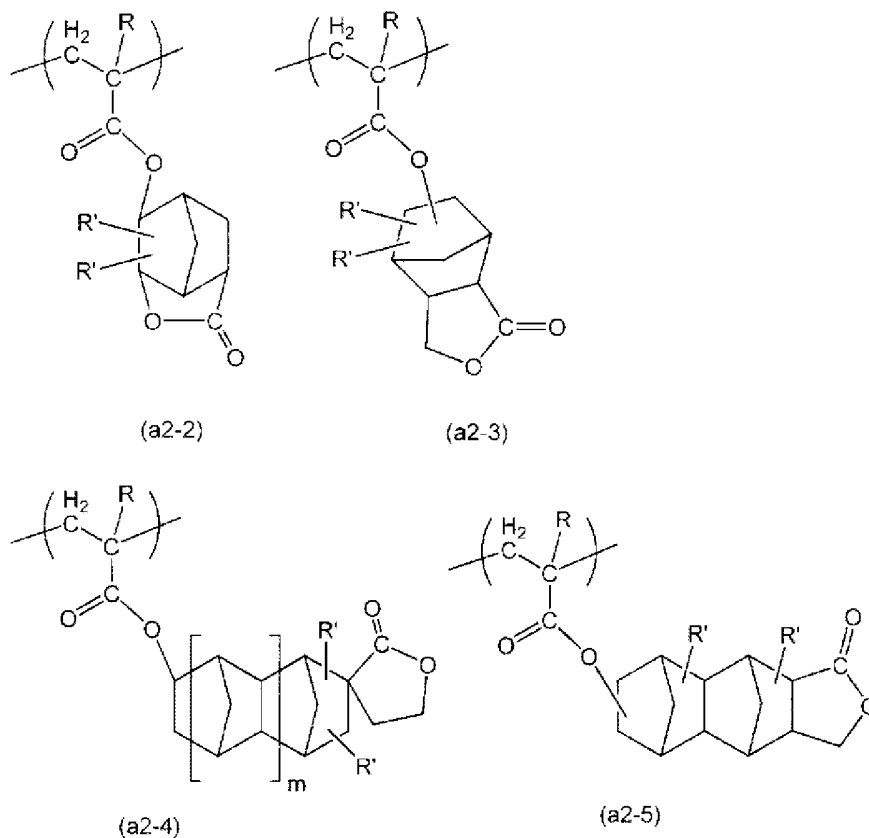
[0069] また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。特に、以下のような構造式を有するラクトン含有トリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた基が、工業上入手し易いなどの点で有利である。

[0070] [化25]



[0071] ラクトン含有多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位の例として、より具体的には、下記一般式(a2-2)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

[0072] [化26]



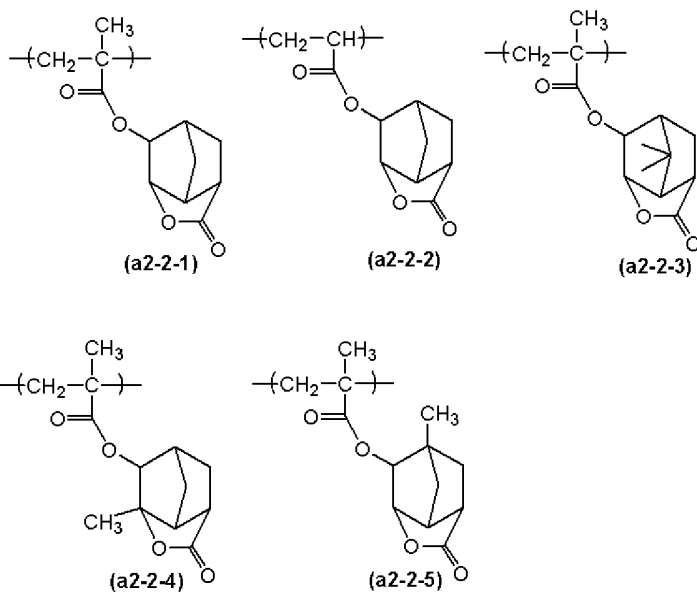
[式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基であり、mは0または1の整数である。]

[0073] 一般式(a2-2)～(a2-5)におけるRおよびR'としては、前記一般式(a2-1)におけるRおよびR'と同様である。

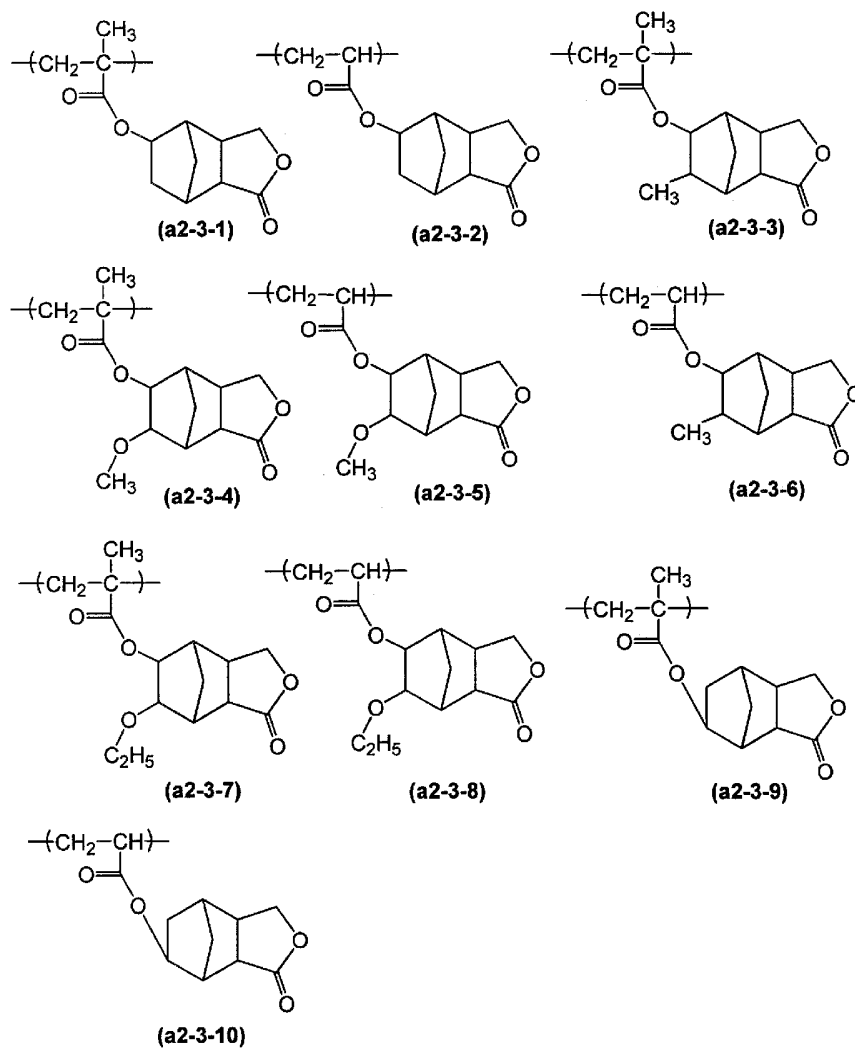
以下に、一般式(a2-2)～(a2-5)で表される構成単位をより具体的に例示する

。

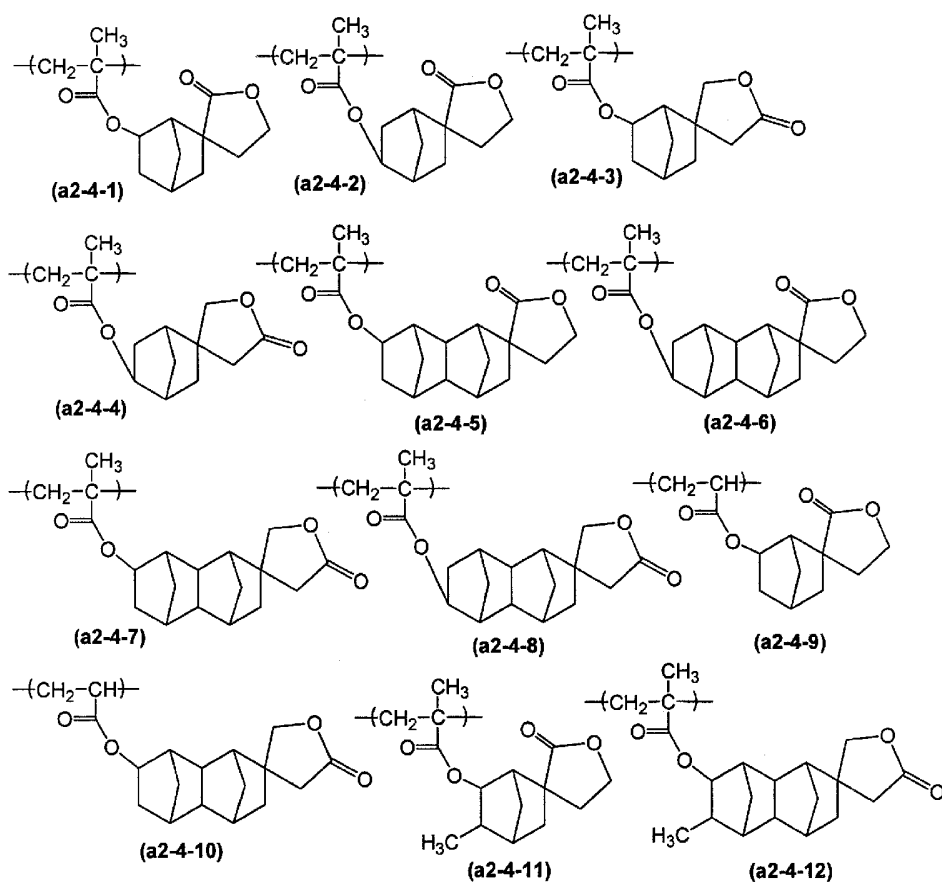
[0074] [化27]



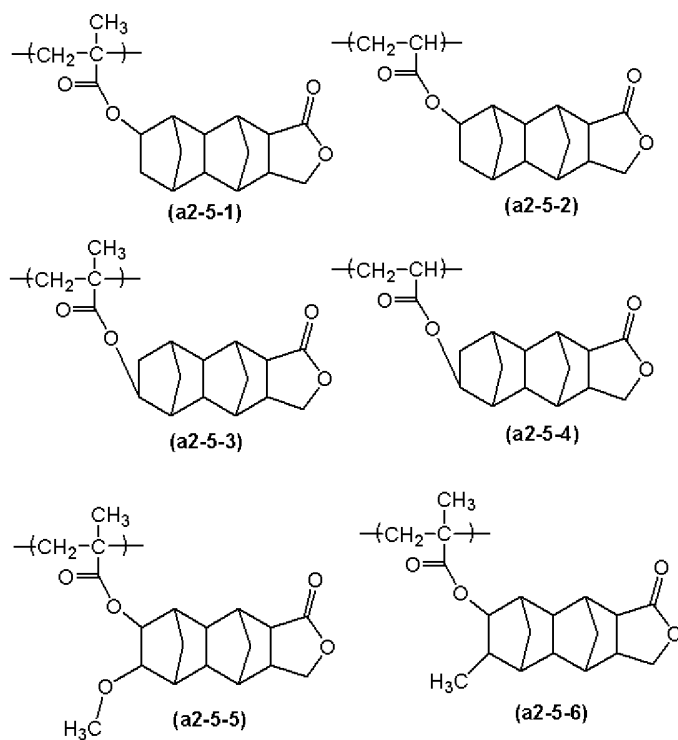
[0075] [化28]



[0076] [化29]



[0077] [化30]



[0078] これらの中でも、ラクトン含有多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位としては、一般式(a2-2)または(a2-3)で表される構成単位からなる群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、式(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。

[0079] (A)成分において、構成単位(a12)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。

(A)成分中の構成単位(a12)の割合は、(A)成分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%がさらに好ましく、30~45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(a12)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。

[0080] ・構成単位(a13)

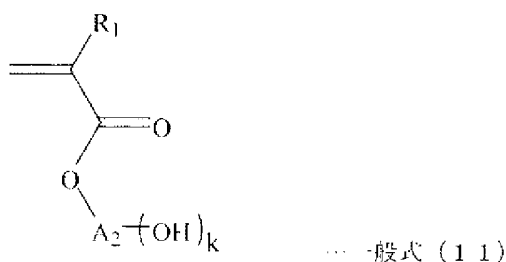
(A)成分は、構成単位(a1)として、前記構成単位(a11)に加えて、または前記構成単位(a11)および(a12)に加えて、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a13)を有することが好ましい。構成単位(a13)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

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。

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、脂環式炭化水素基が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が好ましく、該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

[0081] 水酸基含有脂肪族炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位としては、たとえば、下記一般式(11)で表される構成単位が例示できる。

[0082] [化31]



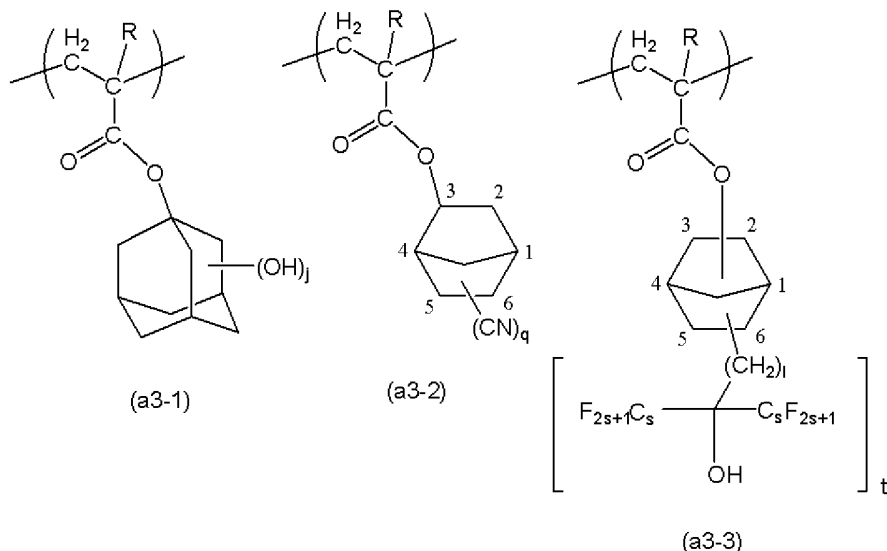
(式中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基、 A_2 は炭素数6~12の単環もしくは有橋環を有する2~3価の脂環式炭化水素基、 k は1~2の整数を表す。)

[0083] 構成単位(a13)としては、これらのなかでも、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み、かつ(α -低級アルキル)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2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2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。このような多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー(樹脂成分)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。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。

[0084] 構成単位(a13)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、(α -低級アルキル)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。

本発明においては、特に、構成単位(a13)が、下記式(a3-1)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種であることが、本発明の効果に優れるため好ましい。

[0085] [化32]



(式中、Rは前記に同じであり、jは1～3の整数であり、q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。)

[0086] 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。

[0087] 式(a3-2)中、q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。

[0088] 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(α -低級アルキル)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。

[0089] 構成単位(a13)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。

(A)成分が構成単位(a13)を有する場合、(A)成分中、構成単位(a13)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、15～

45モル%がより好ましく、15～35モル%がさらに好ましく、15～25モル%が最も好ましい。

[0090] ・構成単位(a14)

(A)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(a1)として、上記構成単位(a11)～(a13)以外の他の構成単位(a14)を含んでいてもよい。

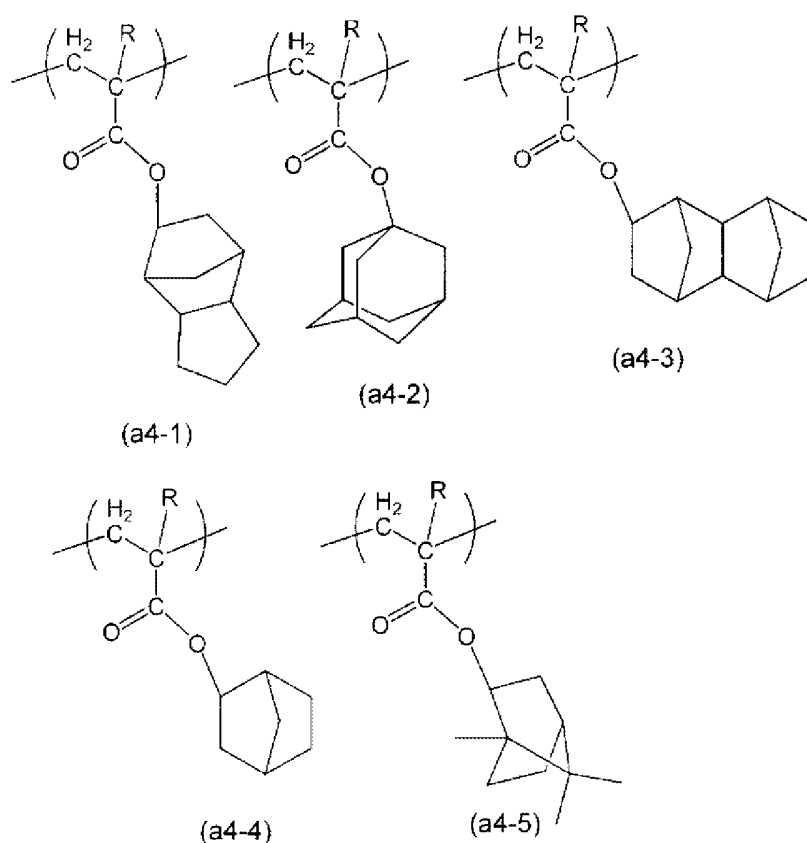
構成単位(a14)は、上述の構成単位(a11)～(a13)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位(a14)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、かつ(α -低級アルキル)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(a11)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手しやす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を置換基として有していてもよい。

構成単位(a14)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。

[0091] [化33]



(式中、Rは前記と同じである。)

[0092] かかる構成単位(a14)は、(A)成分の必須成分ではないが、これを(A)成分に含有させる際には、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a14)を1~30モル%、好ましくは5~20モル%含有させると好ましい。

[0093] 本発明において、(A)成分は、少なくとも、上述した構成単位(a11)、(a12)および(a2)を全て有する共重合体(以下、共重合体(A1)という)であることが、本発明の効果に優れることから好ましい。

共重合体(A1)としては、特に、構成単位(a11)として上記一般式(1)で表される構成単位、構成単位(a12)として上記一般式(2)で表される構成単位、構成単位(a2)として上記一般式(4)で表される構成単位を含む共重合体が好ましい。

共重合体(A1)の組成は、構成単位(a11)が10~60モル%、構成単位(a12)が5~60モル%、構成単位(a13)が0~40モル%、構成単位(a2)が1~30モル%の範囲内であることが好ましく、特に、構成単位(a11)が20~50モル%、構成単位(a12)が20~60モル%、構成単位(a13)が5~35モル%、構成単位(a2)が2~20モル

%の範囲内であることが好ましい。

[0094] 本発明においては、特に、(A)成分が、構成単位(a11)、(a12)および(a2)からなる3元共重合体、または構成単位(a11)、(a12)、(a13)および(a2)からなる4元共重合体であることが好ましい。

[0095] (A)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)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、2,000~40,000の範囲内であることが好ましく、3,000~30,000の範囲内であることがより好ましく、4,000~25,000の範囲内であることが特に好ましい。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。

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。

[0096] (A)成分は、製造する際に酸を存在させること以外は、一般的に重合体の製造に用いられている製造方法、たとえばラジカル重合等の公知の重合法によって製造することができる。このとき、酸の添加は、単量体を重合させるのと同時でも良く、また、重合反応が終了した後であってもよい。

本発明において、重合法としては、少なくとも1種の単量体および重合開始剤を溶媒に溶解し、重合溶媒中に添加し、所定の重合温度で単量体をラジカル重合させる溶液重合法を用いることが好ましい。

また、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てもよい。これにより、共重合体(A)の末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基が導入される。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共重合体は、ディフェクトの低減や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。

[0097] 重合開始剤としては、一般にラジカル発生剤として用いられているものであれば特に制限されないが、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物;デカノ

イルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、コハク酸パーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物を単独若しくは混合して用いることができる。

重合開始剤の使用量は、目的とするMw、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、溶媒の種類、組成、重合温度や滴下速度等の条件に応じて選択することができる。

[0098] 連鎖移動剤としては、例えば、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸等の公知のチオール化合物を単独若しくは混合して用いることができる。

連鎖移動剤の使用量は、目的とするMw、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、溶媒の種類、組成、重合温度や滴下速度等の条件に応じて選択することができる。

[0099] 重合溶媒としては、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、更には重合して得られた共重合体を溶解させる溶媒を溶解するものが好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、グライム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができ、これらを単独又は混合して用いることができる。

[0100] ここで、(A)成分の製造に用いる酸は、共重合体の製造に用いる単量体に対する重合性を有さず、かつ少なくとも一部の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部(上記一般式(a-1)におけるX。たとえば構成単位(a11)の酸解離性溶解抑制基。)を解離することができるものと定義する。

本発明においては、酸として、水中25°CでのpKaが2.0以下の強酸を用いることが好ましい。より好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.5以下の強酸である。このような強酸の具体例として、トリフルオロ酢酸等のパーフルオロカルボン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびその水和物、ベンゼンスルホン酸およびその水和物のような有機スルホン酸類、硫酸、塩酸、硝酸、

過塩素酸、臭化水素酸等を挙げることができ、これらの強酸を2種類以上混合して用いても良い。これらの中でも、本発明の効果に優れていることから、硫酸が最も好ましい。

[0101] 酸の添加方法としては、特に制限はなく、たとえば、単量体の重合の際の酸の添加量は、目的とする構成単位(a2)の割合や、使用する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部の構造、使用する酸の種類等によって適宜設定できる。

たとえば、単量体を重合開始剤と共に溶媒に溶解し、溶液中で単量体の重合を行う場合、該溶液中に、0.1~1000ppmの濃度で酸を存在させることが好ましく、1~500ppm存在させることがより好ましく、5~300ppmの濃度で酸を存在させることが特に好ましく、5~50ppmが最も好ましい。

[0102] 以下に、(A)成分の製造方法の好ましい一実施形態を示す。

本実施形態において、(A)成分は、下記の工程(P)と、工程(Q-1)および工程(Q-2)の少なくとも一方とを経て得ることができる(以下、工程(Q-1)および工程(Q-2)をあわせて工程(Q)ということがある)。

工程(P):少なくとも1種の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルを含む単量体を重合して少なくとも1種の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する重合体を得る工程。

工程(Q-1):(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部を酸の作用で解離することにより、(α -低級アルキル)アクリル酸を生成する工程。

工程(Q-2):(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)のエステル末端部を酸の作用で解離することにより、(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2)を生成する工程。

[0103] 工程(P)は、重合溶媒中でのラジカル重合(溶液重合)によって実施することができ、その方法は公知の方法から制限なく選択できる。このような方法として、例えば、(1)単量体を重合開始剤と共に溶媒に溶解し、そのまま加熱して重合させるいわゆる一括法、(2)単量体を重合開始剤と共に必要に応じて溶媒に溶解し、加熱した溶媒中に滴下して重合させるいわゆる滴下法、(3)単量体と重合開始剤とを別々に、必要に応じて溶媒に溶解し、加熱した溶媒中に別々に滴下して重合させるいわゆる独立滴

下法、(4) 上記単量体を溶媒に溶解して加熱し、別途、溶媒に溶解した重合開始剤を滴下して重合させる開始剤滴下法などが挙げられる。特に、(3)の独立滴下法が好ましい。

なお、本工程(P)においては、上述したように、連鎖移動剤を用いても良い。

また、(2)～(4)の滴下法において、単量体と混合して滴下しても良く、重合開始剤と混合して滴下しても良く、更には予め加熱する溶媒中に溶解しても良い。

また、滴下法において、滴下時間と共に滴下する単量体の組成、単量体、重合開始剤および連鎖移動剤の組成比などを変化させても良い。

- [0104] 重合温度は、溶媒、単量体、連鎖移動剤等の沸点、重合開始剤の半減期温度等によって適宜選択することができる。低温では重合が進みにくいため生産性に問題があり、また、必要以上に高温にすると、単量体及び得られる共重合体の安定性の点で問題がある。従って、好ましくは40～120℃、特に好ましくは60～100℃の範囲で選択する。

滴下法における滴下時間は、短時間だと分子量分布が広くなりやすいこと、一度に大量の溶液が滴下されるため重合液の温度低下が起こるため好ましくなく、長時間だと共重合体に必要以上の熱履歴がかかること、生産性が低下することから好ましくない。従って、通常30分から24時間、好ましくは1時間から12時間、特に好ましくは2時間から8時間の範囲から選択する。

滴下法における滴下終了後および一括法における重合温度に昇温後は、一定時間温度を維持するか、もしくは昇温して熟成を行い、残存する未反応モノマーを反応させることが好ましい。熟成時間は長すぎると時間当たりの生産効率が低下すること、共重合体に必要以上の熱履歴がかかることから好ましくない。従って、通常12時間以内、好ましくは6時間以内、特に好ましくは1～4時間の範囲から選択する。

- [0105] 工程(P)においては、特に、少なくとも、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルと、ラクトン含有単環または多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルとを含む2種以上の単量体を共重合することが好ましく、特に、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルと、ラクトン含有単環または多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルと

、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む(α -低級アルキル)アクリル酸エステルとを共重合することが好ましい。

[0106] 工程(Q)は、工程(P)と同時に行っても良く、工程(P)の後に行っても良い。

ここで、「同時に行う」とは、単量体の重合を酸の存在下で行うことを意味し、「工程(P)の後に行う」とは、重合反応を停止させた後に酸を添加することを意味する。

工程(Q)と工程(P)とを同時に行う場合、工程(P)と、工程(Q-1)および工程(Q-2)とを並行して進めることができる。つまり、単量体として含まれる(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの重合反応中に酸を添加することで、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部の解離と、生成した重合体中の構成単位(a1)のエステル末端部の解離とが、単量体の重合と同時に進行する。

この場合、酸は、重合前の溶媒、単量体、重合開始剤もしくは連鎖移動剤と共存させても良く、重合中に単独で、もしくは溶媒、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤と共に供給しても良い。

酸の供給タイミングは、加熱前、滴下中、熟成中、熟成終了後から反応を停止させるまでの間のいずれのタイミングでも良い。

[0107] 一方、工程(Q)を工程(P)の後に行う場合、工程(Q)としては、工程(Q-2)のみが行われる。

工程(P)の後に工程(Q)を行う場合は、工程(P)終了後に引き続き、もしくは工程(P)の後の未反応単量体などの不純物を除去する精製工程など経た後に、酸存在下に加熱して行うことができる。

[0108] 工程(Q)において用いられる酸の種類、酸の濃度については上記の通りである。

また、反応温度や時間は、目的とする構成単位(a2)の割合、使用する酸や(α -低級アルキル)アクリル酸、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部の種類等によって適宜設定できる。反応温度は、通常40℃以上であり、好ましくは工程(P)において述べた重合温度で行うことが好ましく、反応時間は30分以上、好ましくは1時間以上で行うことが好ましい。

[0109] 工程(P)、または工程(P)及び工程(Q)を経て得られた共重合体は、未反応単量体、オリゴマー等の低分子量成分、重合開始剤や連鎖移動剤及びその反応残渣物

、工程(Q)で用いた酸等の不要物を含むため、工程(P)、または工程(P)及び工程(Q)を経て得られた共重合体を精製する工程(R)を行うことが好ましい。

精製方法としては、例えば、下記の(R-1)、(R-1a)、(R-1b)、(R-2)、(R-2a)等が挙げられる。

(R-1): 貧溶媒を加えて共重合体を沈殿させた後、溶媒相を分離する方法。

(R-1a): (R-1)に続いて貧溶媒を加え、共重合体を洗浄した後、溶媒相を分離する方法。

(R-1b): (R-1)に続いて良溶媒を加え、共重合体を再溶解させ、さらに貧溶媒を加えて共重合体を再沈殿させた後、溶媒相を分離する方法。

(R-2): 貧溶媒を加えて貧溶媒相と良溶媒相の二相を形成し、貧溶媒相を分離する方法。

(R-2a): (R-2)に続いて貧溶媒を加え、良溶媒相を洗浄した後、貧溶媒相を分離する方法。

これらの方法は、いずれか1種を1回行ってよく、繰り返しても良い。また、2種以上を組み合わせても良い。

貧溶媒としては、共重合体が溶解しにくい溶媒であれば特に制限されないが、例えば、水やメタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素類等を用いることができる。

良溶媒としては、共重合体が溶解しやすい溶媒であれば特に制限されないが、製造工程の管理上、重合溶媒と同じものが好ましい。

[0110] また、工程(Q)の後に工程(R)を行う場合は、下記の方法(R-3)、(R-4)等を行うことにより、工程(Q)で用いた酸を除去しても良い。

(R-3): アミンなどの塩基性物質で酸を中和する方法。

(R-4): 塩基性イオン交換樹脂などに酸を吸着させる方法。

これらの方法は、いずれか1種を1回行ってよく、繰り返しても良い。また、2種以上を組み合わせても良い。また、これらの方法は、上述した(R-1)、(R-1a)、(R-1b)、(R-2)、(R-2a)と組み合わせても良い。

工程(Q)で用いた酸を、(R-1)もしくは(R-2)で除く場合、水やメタノール、イソ

プロパノールなどのアルコール類を用いることが好ましい。

[0111] 精製後の共重合体には精製時に用いた溶媒が含まれているため、減圧乾燥したのち、後述するような有機溶剤(レジスト溶媒)に溶解するか、若しくはレジスト溶媒や重合溶媒等の良溶媒に溶解した後、必要に応じてレジスト溶媒を供給しながら、レジスト溶媒以外の低沸点物を減圧下で留去して溶剤置換するなどによりレジスト溶液に仕上げるができる。

減圧乾燥および溶剤置換の温度は、共重合体に変質しない温度であれば特に制限されないが、通常100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、70℃以下が特に好ましい。

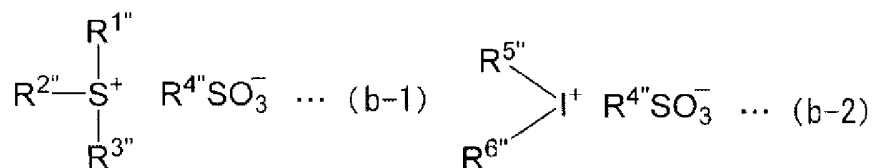
また、溶剤置換に用いるレジスト溶媒の量は、少なすぎると低沸点化合物が十分に除去できず、多すぎると溶剤置換に時間がかかり、共重合体に必要以上に熱履歴を与えるため好ましくない。通常、仕上がり溶液中の溶媒量の1.05倍～10倍、好ましくは1.1倍～5倍、特に好ましくは1.2倍～3倍の範囲から選択できる。

[0112] <(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。

[0113] オニウム塩系酸発生剤としては、下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物が挙げられる。

[0114] [化34]



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$, $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリアル基またはアルキル基を表し; $R^{4''}$ 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; $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリアル基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリアル基を表す。]

[0115] 式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリア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つはアリアル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリアル基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリアル基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリアル基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリアル基であって、該アリアル基は、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。アリアル基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6~10のアリアル基が好ましい。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。

前記アリア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。

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

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

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

これらの中で、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0116] $R^{4''}$ 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。

前記直鎖または分岐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R¹”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。

R⁴”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。

[0117] 式(b-2)中、R⁵”~R⁶”はそれぞれ独立にアリアル基またはアルキル基を表す。R⁵”~R⁶”のうち、少なくとも1つがアリアル基を表し、R⁵”~R⁶”のすべてがアリアル基であることが好ましい。

R⁵”~R⁶”のアリアル基としては、R¹”~R³”のアリアル基と同様のものが挙げられる。

R⁵”~R⁶”のアルキル基としては、R¹”~R³”のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵”~R⁶”はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

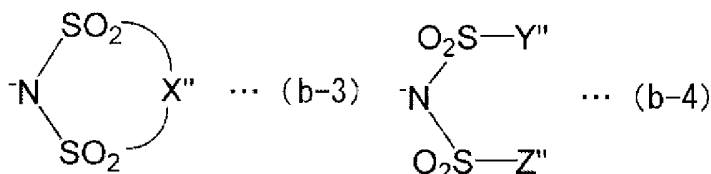
式(b-2)中のR⁴”としては上記式(b-1)のR⁴”と同様のものが挙げられる。

[0118] 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ズルホネート、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ズルホネート、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ズルホネート、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ズルホネート、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。

[0119] 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もの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)。

[0120] [化35]



[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。]

[0121] 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。

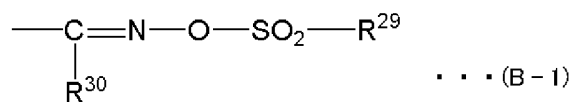
Y”、Z”は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

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。

[0122] 本発明において、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。

[0123] [化36]



(式(B-1)中、R²⁹、R³⁰はそれぞれ独立に有機基を表す。)

[0124] 本発明において、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。

R²⁹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アル基が好ましい。これらのアルキル基、アリアル基は置換基を有していても良い。該置換基とし

ては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖、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。

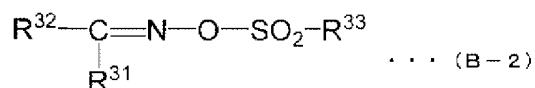
R^{29} としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0125] R^{30} 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^{30} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{29} 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^{30} 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。

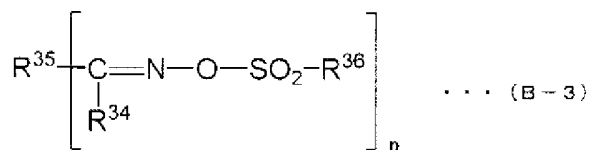
[0126] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0127] [化37]



[式(B-2)中、R³¹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。R³²はアリール基である。R³³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。]

[0128] [化38]



[式(B-3)中、R³⁴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。R³⁵は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁶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。]

[0129] 前記一般式(B-2)において、R³¹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。

R³¹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。

R³¹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。

[0130] R³²のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントラセル(anthracyl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R³²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。

[0131] 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^{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、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。

[0132] 前記一般式(B-3)において、 R^{34} 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^{31} 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^{35} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{32} 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^{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。

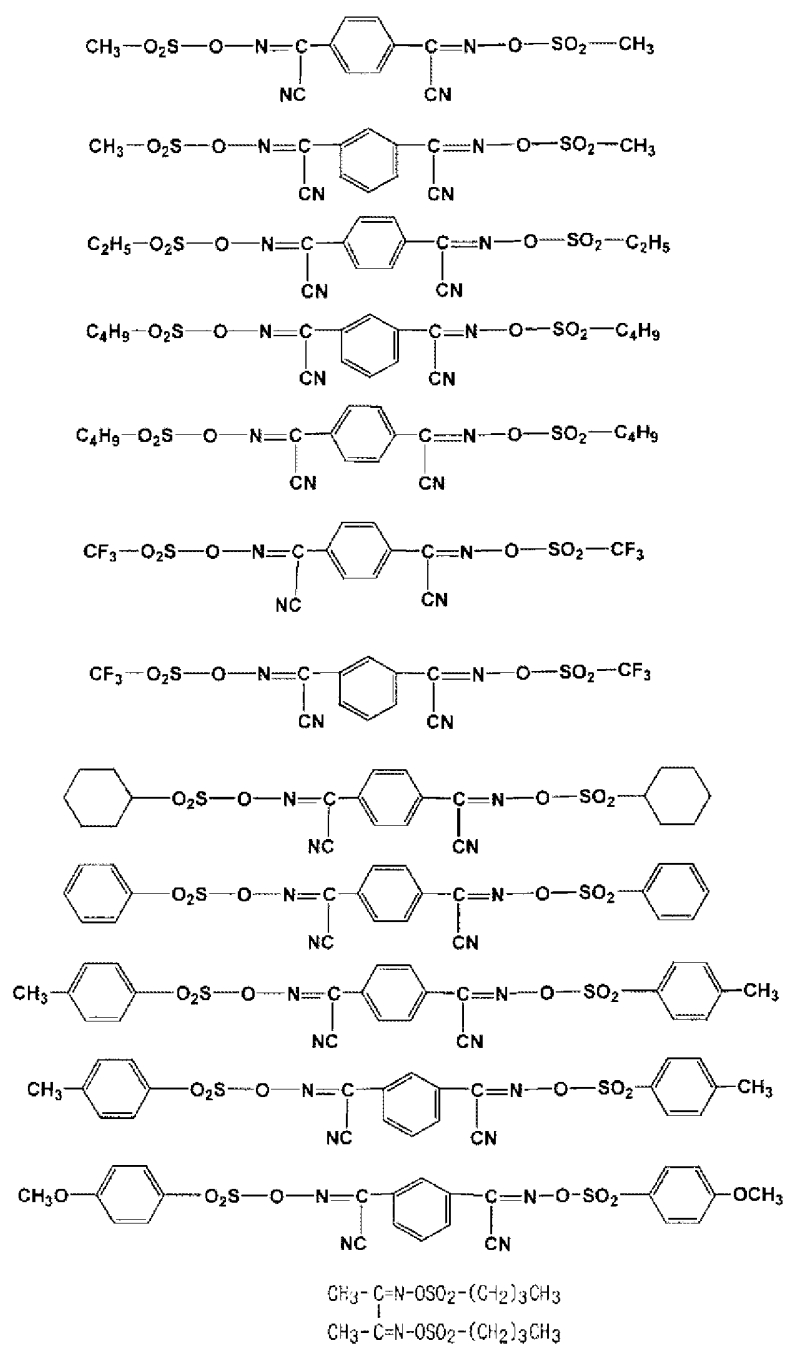
pは好ましくは2である。

[0133] 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、下記化学式(i)で表される化合物が挙げられる。

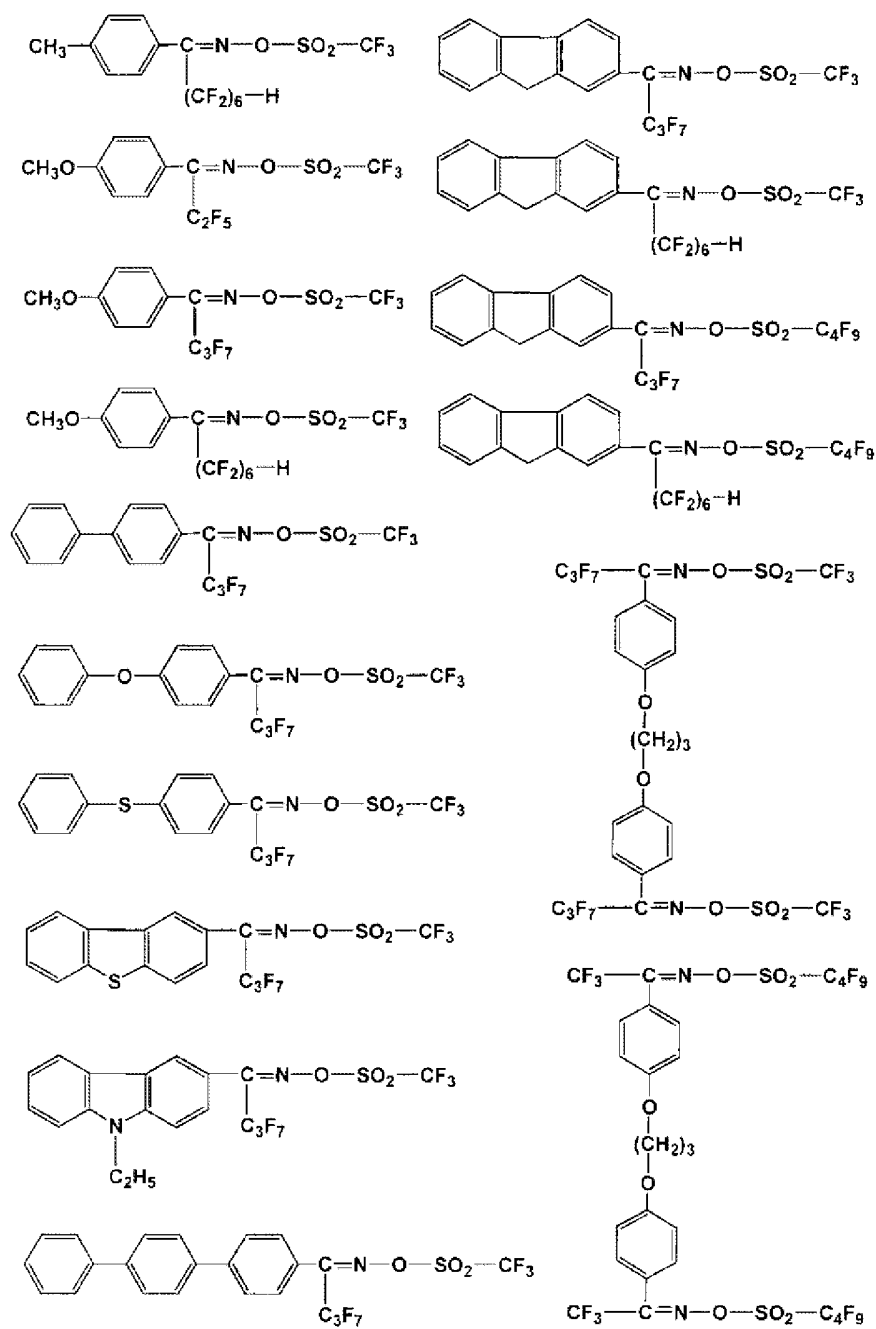
[0134] [化39]



... (i)

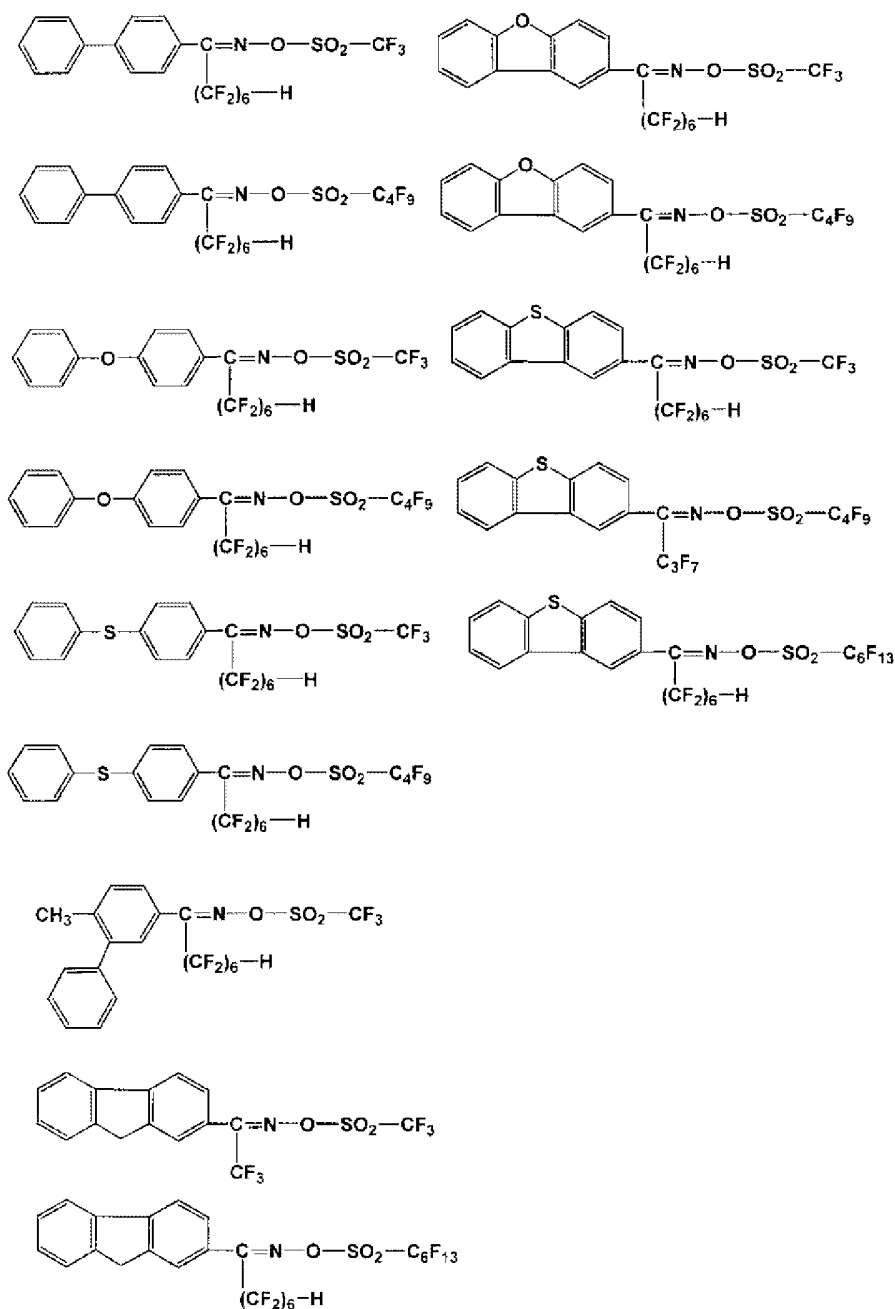
[0135] また、前記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物のうち、好ましい化合物の例を下記化学式(ii), (iii)に示す。

[0136] [化40]



... (ii)

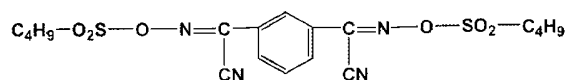
[0137] [化41]



... (iii)

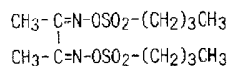
[0138] 上記例示化合物の中でも、下記化学式 (iv) ~ (vi) で表されるの3つの化合物が好ましい。

[0139] [化42]



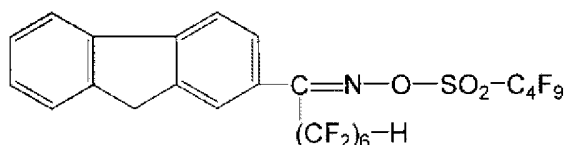
... (iv)

[0140] [化43]



... (v)

[0141] [化44]

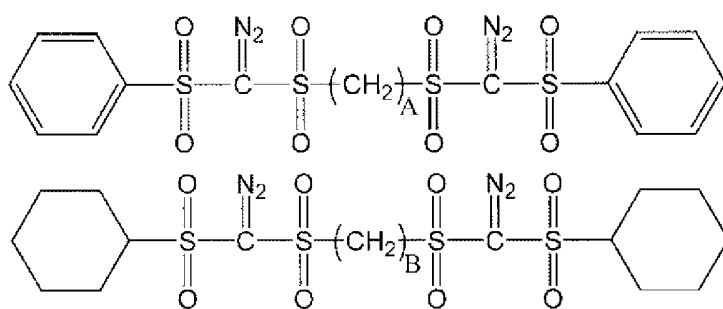


... (vi)

[0142] 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、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下の化学式 (vii) に示す構造をもつ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(A=3の場合)、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(A=4の場合)、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(A=6の場合)、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(A=10の場合)、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(B=2の場合)、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(B=3の場合)、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(B=6の場合)、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(B=10の場合)などを挙げる事ができる。

[0143] [化45]



…(vii)

[0144] 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。

[0145] (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合わせて用いてもよい。

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十分に行われる。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。

[0146] <その他の成分>

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(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。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

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ルアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)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。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て用いてもよい。

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

[0147] また、本発明のポジ型レジスト組成物には、前記(D)成分の配合による感度劣化の防止、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、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。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

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-j-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質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0148] 本発明のポ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。

[0149] 本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる。

有機溶剤としては、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や；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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、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、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、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテート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またはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や；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、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。また、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)と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2であると好ましい。

また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1

種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30～95:5とされる。

有機溶剤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。

[0150] 《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ナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバークを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。必要に応じて現像処理後にポストバークを施してもよい。

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。

[0151] 露光(放射線の照射)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線などの放射線を用いて行うことができる。本発明は、特に、ArFエキシマレーザーに対して有効である。

[0152] 上述したように、本発明のポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法により、ディフェクトが低減され、かつリソグラフィ特性にも優れたレジストパターンが形成できる。

その理由としては、定かではないが、以下の理由が考えられる。

すなわち、ディフェクトを低減する方法の1つとして、ベース樹脂に水酸基、カルボ

キシ基等の極性基を導入する等によりその親水性を高め、レジストと現像液との親和性を高める等の方法が考えられる。しかし、ベース樹脂の親水性を高めることは、通常、リソグラフィ特性の低下を伴ってしまうため、ディフェクトの低減と優れたリソグラフィ特性とを両立させることは困難である。

その原因として、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルと(α -低級アルキル)アクリル酸との極性や重合速度の違いが考えられる。つまり、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルと(α -低級アルキル)アクリル酸とを比べると、(α -低級アルキル)アクリル酸の方が重合速度が速い。そのため、従来レジストに用いられている樹脂中で、それぞれの構成単位の分布が不均一になり、結果、分子内で疎水性の高い部分と低い部分とができてしまい、このことがリソグラフィ特性を悪化させていたと推測される。

一方、本発明においては、たとえば(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのみを重合させ、酸によりそのエステル末端部を解離させることにより、分子内での(α -低級アルキル)アクリル酸単位の分布の偏りが低減された構造となり、結果、ディフェクトが低減され、かつリソグラフィ特性も良好になると推測される。

なお、本発明者らの検討によれば、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルを酸の存在下で重合させた場合に得られる共重合体を用いたレジストと、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルおよび(α -低級アルキル)アクリル酸を酸の非存在下で重合させた場合に得られる共重合体を用いたレジストとを比較すると、後者はDOF等のリソグラフィ特性が悪いが、前者は、リソグラフィ特性が良好で、しかもディフェクトも低減されることがわかっており、このことから、前者と後者とでは、微細な構造が異なっていることは明らかである。

実施例

[0153] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、下記の例においては使用される略号は以下の意味を有する。

「G」: γ -ブチロラクトンメタクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーG」: γ -ブチロラクトンメタクリレート。

「Ga」: γ -ブチロラクトンアクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーGa」: γ -ブチロラクトンアクリレート。

「M」: 2-メチル-2アダマンチルメタクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーM」: 2-メチル-2アダマンチルメタクリレート。

「Ma」: 2-メチル-2アダマンチルアクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーMa」: 2-メチル-2アダマンチルアクリレート。

「O」: 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーO」: 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート。

「Oa」: 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートから誘導される構成単位。

「モノマーOa」: 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート。

「MA」: メタクリル酸から誘導される構成単位。

「AA」: アクリル酸から誘導される構成単位。

[0154] 以下の合成例においては、下記の方法により共重合体のMw、Mw/Mn、当該共重合体を構成する構成単位の比率(モル比)を求めた。

(1) 共重合体のMw、Mw/Mn測定(GPC)

GPCにより測定した。分析条件は以下の通りである。

- 装置: 東ソー製GPC8220(製品名)。
- 検出器: 示差屈折率(RI)検出器。
- カラム: 昭和電工製KF-804L(製品名): ×3本。
- 試料: 約0.1gの共重合体の粉体を約1mlのテトラヒドロフランに溶解して測定用試料を調製した。GPCへの注入量は15 μ lとした。

[0155] (2) 共重合体中の(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位の組成の測定(^{13}C -NMR)

^{13}C -NMRにより、共重合体中の全ての(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(GまたはGaと、MまたはMaと、OまたはOaとの合計)に対する各構成単位の割合(モル%)を下記の分析条件により測定した。

- 装置: Bruker製AV400(製品名)。
- 試料: 約1gの共重合体の粉体と、0.1gのCr(acac)₂とを、1gのメチルエチルケトン

(MEK)および1gの重アセトンに溶解して調製した(「acac」=acetylacetonate)。

・測定:直径10mmの測定管を使用、温度40°C、スキャン回数10000回。

[0156] (3) 共重合体中の構成単位の割合の計算

合成例1~5および比較合成例1~5で得られた共重合体(以下、便宜的に共重合体(Q)という。)と、それぞれの例において硫酸を添加しなかった以外は同様にして製造した共重合体(以下、便宜的に共重合体(P)という。)について、上記(2)の条件で¹³C-NMRを測定し、以下の通り、各ピークの面積を求めた。

まず、共重合体(P)について、全カルボニル炭素のピーク面積をPN、MまたはMaの4級炭素のピーク面積をPA、GまたはGaのラクトン結合におけるカルボニルでない方の酸素に結合した炭素のピーク面積をPC、OまたはOaのエステル結合におけるカルボニルでない方の酸素に結合した炭素のピーク面積をPDとし、重合開始剤由来のカルボニル炭素のピーク面積比pIを計算式(1)に従って求めた。

$$pI = (PN - PA - PC - PD) / \{PA + (PC / 2) + PD\}$$

…計算式(1)

次に、共重合体(Q)について、全カルボニル炭素のピーク面積をQN、MまたはMaの4級炭素のピーク面積をQA、GまたはGaのラクトン結合におけるカルボニルでない方の酸素に結合した炭素のピーク面積をQC、OまたはOaのエステル結合におけるカルボニルでない方の酸素に結合した炭素のピーク面積をQDとして、共重合体(Q)中のMまたはMa、GまたはGa、OまたはOaの和に対するMまたはMa、AAまたはMA、GまたはGa、OまたはOaの比率をそれぞれqA、qB、qC、qDとして、計算式(2)~(5)に従って求めた。

$$qA = QA / \{QA + (QB / 2) + QD\} \quad \dots \text{計算式(2)}$$

$$qB = (QN - QA - QC - QD) / \{QA + (QC / 2) + QD\} - pI$$

…計算式(3)

$$qC = (QC / 2) / \{QA + (QC / 2) + QD\} \dots \text{計算式(4)}$$

$$qD = QD / \{QA + (QC / 2) + QD\} \quad \dots \text{計算式(5)}$$

さらに、共重合体(Q)中のMまたはMa、AAまたはMA、GまたはGa、OまたはOaの組成比をそれぞれq*A、q*B、q*C、q*Dとして、計算式(6)~(9)に従って

求めた。

$$q * A = qA / \{qA + qB + qC + qD\} \quad \dots \text{計算式 (6)}$$

$$q * B = qB / \{qA + qB + qC + qD\} \quad \dots \text{計算式 (7)}$$

$$q * C = qC / \{qA + qB + qC + qD\} \quad \dots \text{計算式 (8)}$$

$$q * D = qD / \{qA + qB + qC + qD\} \quad \dots \text{計算式 (9)}$$

[0157] 合成例1

窒素雰囲気にした容器にメチルエチルケトン (MEK) 1080g、硫酸28mgを溶解したMEK溶液50g、モノマーMa352g、モノマーG265g、モノマーOa186gを溶解させ、均一な「モノマー溶液」を調製した。また窒素雰囲気にした別の容器に、MEK52g、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (MAIB) 26gを溶解させ、均一な「開始剤溶液」を調製した。攪拌器と冷却器を備え付けた反応槽にMEK680gを仕込んで窒素雰囲気とした後、温度79°Cに加熱した。室温 (約25°C) に保ったモノマー溶液と開始剤溶液を、それぞれ定量ポンプを用い、一定速度で4時間かけて別々に79~81°Cに保った反応槽中に滴下した。滴下終了後、さらに80~81°Cに保ったまま2時間熟成させたのち、室温まで冷却して重合液を取り出した。

20Lの容器にn-ヘキサン8100gを入れ、攪拌しながら15°Cまで冷却し、その状態を維持した。ここに、重合液2700gを滴下して共重合体を析出させ、さらに30分間攪拌した後、ウェットケーキをろ別した。このウェットケーキを容器に戻して、n-ヘキサンとMEKの混合溶媒5400gを加え、30分間攪拌して洗浄し、ろ別した。このウェットケーキの洗浄をもう一度繰り返した。次いでウェットケーキから少量サンプリングして60°C以下で1時間減圧乾燥し、乾燥粉体 (共重合体 (A) - 1) を得た。

得られた共重合体 (A) - 1について、GPCでMwとMw/Mnを、¹³C-NMRで繰り返し単位の組成を求めた。共重合体を製造する際に用いた酸種と反応系内の酸濃度 (質量ppm)、得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0158] 合成例2

硫酸の使用量を34mgとした以外は合成例1と同様にして共重合体 (A) - 2を得た。共重合体を製造する際に用いた酸種と反応系内の酸濃度 (質量ppm)、得られた

共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0159] 合成例3

硫酸の使用量を39mgとした以外は合成例1と同様にして共重合体(A)－3を得た。共重合体を製造する際に用いた酸種と反応系内の酸濃度(質量ppm)、得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0160] 合成例4

モノマー溶液に仕込むモノマーを、モノマーM384g、モノマーGa250g、モノマーO179g、硫酸31mgとし、開始剤溶液をMEK64g、MAIB32gとした以外は合成例1と同様にして共重合体(A)－4を得た。共重合体を製造する際に用いた酸種と反応系内の酸濃度(質量ppm)、得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0161] 合成例5

硫酸の代わりにトリフルオロ酢酸(TFA)390mgを用いた以外は合成例1と同様にして共重合体(A)－5を得た。共重合体を製造する際に用いた酸種と反応系内の酸濃度(質量ppm)、得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0162] 比較合成例1

硫酸を一切添加しない他は、合成例1と同様にして共重合体(A)－6を得た。得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0163] 比較合成例2

硫酸を添加せず、単量体としてさらにアクリル酸11.5gを加え、モノマーMaの使用量を317gとした他は合成例1と同様にして共重合体(A)－7を得た。得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0164] 比較合成例3

アクリル酸の添加量を17.3gとし、モノマーMaの使用量を299gとした他は比較合成例2と同様にして共重合体(A)－8を得た。得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0165] 比較合成例4

硫酸を一切添加しない他は合成例4と同様にして共重合体(A)－9を得た。得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0166] 比較合成例5

硫酸を添加せず、単量体としてさらにメタクリル酸13.8gを加え、モノマーMの使用量を347gとした他は合成例4と同様にして共重合体(A)－10を得た。得られた共重合体のMw、Mw/Mnおよび構成単位組成の測定結果を表1にまとめた。

[0167] [表1]

	酸		GPC		構成単位組成(モル%)							
	種類	濃度 ppm	Mw	Mw/ Mn	G	Ga	M	Ma	O	Oa	MA	AA
合成例 1	硫酸	10	10,350	2.17	40.5	—	—	34.9	—	21.0	—	3.6
合成例 2	硫酸	12	9,980	2.17	40.5	—	—	34.2	—	21.2	—	4.1
合成例 3	硫酸	14	9,970	2.14	40.8	—	—	32.7	—	21.3	—	5.2
合成例 4	硫酸	11	10,280	2.02	—	40.3	35.1	—	20.1	—	4.5	—
合成例 5	TFA	140	10,150	2.11	40.5	—	—	33.6	—	21.1	—	4.8
比較 合成例 1	—	—	9,990	2.14	40.0	—	—	38.9	—	21.1	—	0.0
比較 合成例 2	—	—	10,210	2.21	40.2	—	—	35.3	—	21.1	—	3.4
比較 合成例 3	—	—	10,400	2.20	40.3	—	—	33.5	—	21.3	—	4.9
比較 合成例 4	—	—	11,320	2.03	—	38.8	41.4	—	19.8	—	0.0	—
比較 合成例 5	—	—	10,560	2.11	—	39.2	37.1	—	19.7	—	4.0	—

[0168] 実施例1～5、比較例1～5

表2に示す組成と配合量で(A)成分、(B)成分、(D)成分、(E)成分および有機溶剤を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

表2中の各成分の略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(B)－1:4-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。

(E)－1:サリチル酸。

(S)－1:PGMEA:EL=6:4(質量比)の混合溶剤。

[0169] [表2]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	有機溶剤
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
実施例 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
実施例 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
実施例 4	(A)-4 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	(E)-1 [0.1]	(S)-1 [750]
実施例 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
比較例 1	(A)-6 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
比較例 2	(A)-7 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
比較例 3	(A)-8 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	-	(S)-1 [750]
比較例 4	(A)-9 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	(E)-1 [0.1]	(S)-1 [750]
比較例 5	(A)-10 [100]	(B)-1 [3.5]	(D)-1 [0.1]	(E)-1 [0.1]	(S)-1 [750]

[0170] 次に、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。

・感度 (Eop) 評価

有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、ポジ型レジスト組成物溶液をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、105℃で90秒間プレバーク(PAB)し、乾燥することにより、膜厚220nmのレジスト膜を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S306(ニコン社製;NA(開口数)=0.78, 1/2輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターン(6%ハーフトーン)を介して選択的に照射した。

そして、110℃で90秒間PEB処理を行い、さらに23℃にて、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を用いて60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。PAB、PEBの温度は表3に示した。

このとき、直径100nm、ピッチ220nmのコンタクトホールパターンを形成する最適露光量Eop(mJ/cm²)を求めた。結果は表3に示した。

[0171] ・焦点深度幅(DOF)評価

上記Eopにおいて、焦点を適宜上下にずらし、上記のコンタクトホールパターンが直径100nm±10%の寸法変化率の範囲内で得られる焦点深度(DOF)の幅(μm)を求めた。結果は表4に示した。

[0172] ・ディフェクト評価

ポジ型レジスト組成物溶液をスピナーを用いてヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施した8インチシリコンウェーハ上に直接塗布し、ホットプレート上で、105°Cで90秒間プレバーク(PAB)し、乾燥することにより、膜厚220nmのレジスト膜を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S306(ニコン社製;NA(開口数)=0.78, $\sigma=0.30$)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターン(バイナリー)を介して選択的に照射した。

そして、110°Cで90秒間PEB処理し、さらに23°Cにて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、1000回転で1秒間、次に500回転で15秒間の条件(ディフェクトがより発生しやすいような強制条件)でリンス液を滴下して、乾燥してレジストパターンを形成した。

また、パターンは、ホールの直径が300nmのデンスホールパターン(直径300nmのホールパターンを、300nm間隔で配置したパターン)を形成した。

次に、KLAテンコール社製の表面欠陥観察装置 KLA2351(製品名)を用いて測定し、ウェーハ内の欠陥数を測定した。

同様の評価をもう一度行い、ウェーハ2枚の欠陥数の平均値を求めた。結果は表3に示した。

[0173] [表3]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	DOF (μm)	ディフェクト (個)
実施例 1	110	100	23.5	4.0	1698
実施例 2	110	100	22.0	4.0	442
実施例 3	110	100	21.5	4.0	376
実施例 4	100	105	23.0	4.0	150
実施例 5	110	100	22.0	4.0	400
比較例 1	110	100	-	-	67000
比較例 2	110	100	-	-	11294
比較例 3	110	100	20.5	3.0	442
比較例 4	100	105	29.0	2.5	45900
比較例 5	100	105	27.0	3.5	47351

[0174] 上述のように、硫酸又はトリフルオロ酢酸存在下で製造した共重合体を用いた実施例1～5は、いずれも、DOFが大きいなど、リソグラフィ特性が良好であった。また、ディフェクトも低減されていた。

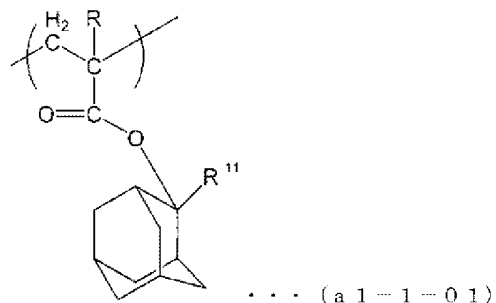
一方、硫酸を添加せずに製造した共重合体を用いた比較例1～5は、リソグラフィ特性、特にDOFが悪かった。特に、比較例1, 2は欠陥数が多かったため、他の項目を評価するまでも無かった。また、アクリル酸を用いて得たAAを4.9モル%含む共重合体を用いた比較例3は、ディフェクトは低減されていたものの、DOFが小さかった。また、メタクリル酸を用いて得たMAを4モル%含む共重合体を用いた比較例5は、DOFも小さいなど、リソグラフィ特性が悪く、かつ欠陥数も多かった。

請求の範囲

- [1] 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を主鎖に有する樹脂成分(A)、および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記樹脂成分(A)が、少なくとも1種の単量体を重合させて製造する際に酸を存在させることにより得られる少なくとも2種の構成単位を有する共重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
- [2] 前記樹脂成分(A)が、溶液中で前記単量体の重合を行い、かつ該溶液中に0.1～1000ppmの濃度で酸を存在させることにより得られる共重合体である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
- [3] 前記樹脂成分(A)が、酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a11)と、(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2)とを有する共重合体であり、かつ前記構成単位(a2)が、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル末端部が前記酸の作用により解離して生成する(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2''-1)、および(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のエステル末端部が前記酸の作用により解離して生成する構成単位(a2''-2)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1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [4] 前記構成単位(a2)が、前記構成単位(a11)を誘導する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルの前記酸解離性溶解抑制基が前記酸の作用により解離して生成する(α -低級アルキル)アクリル酸から誘導される構成単位(a2''-1-1)、および前記構成単位(a11)の前記酸解離性溶解抑制基が前記酸の作用により解離して生成する構成単位(a2''-2-1)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3記載のポジ型レジスト組成物。
- [5] 前記構成単位(a11)が、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

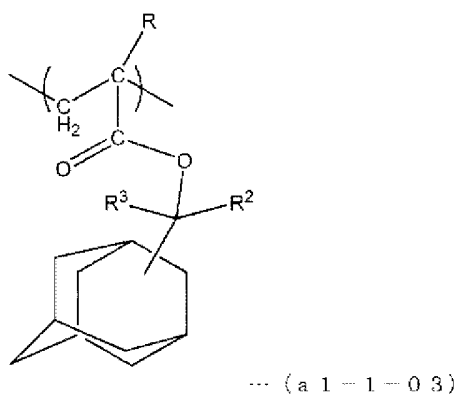
[6] 前記構成単位(a11)が、下記一般式(a1-1-01)または(a1-1-03):

[化1]



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。)

[化2]



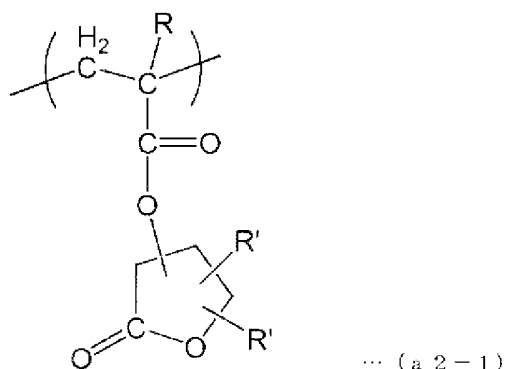
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

で表される構成単位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5記載のポジ型レジスト組成物。

[7] 前記樹脂成分(A)が、さらにラクトン含有単環または多環式基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a12)を有する共重合体である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

[8] 前記構成単位(a12)が、下記一般式(a2-1):

[化3]



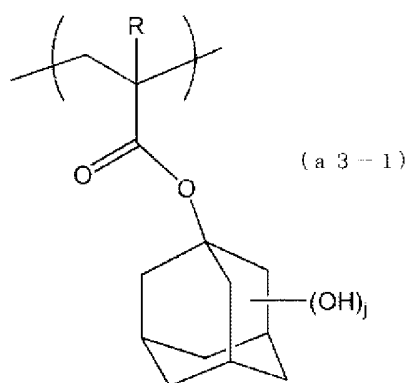
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、R'はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である。)

で表される構成単位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7記載のポジ型レジスト組成物。

[9] 前記樹脂成分(A)が、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含む(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a13)を有する共重合体である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

[10] 前記構成単位(a13)が、下記一般式(a3-1)：

[化4]



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基であり、jは1～3の整数である。)

で表される構成単位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9記載のポジ型レジスト組成物。

[11] さらに含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

- [12] 請求項1乃至11のいずれか一項に記載の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と、前記レジスト膜を露光する工程と、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とを含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01), **C08F220/28**(2006.01), **H01L21/027**(2006.01)

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(2006.01), **C08F220/28**(2006.01), **H01L21/027**(2006.01)

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	JP 2003-140351 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Par. Nos. [0124] to [0136], [0107] to [0116] (Family: none)	1-6, 11, 12
X	JP 2002-348328 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Par. Nos. [0059] to [0061] (Family: none)	1-6, 11, 12
X	JP 2002-20639 A (Shipley Co., L.L.C.), 23 January, 2002 (23.01.02), Par. Nos. [0037] to [0044] & EP 1126321 A1 & US 2002/12869 A1	1-6, 11, 12

 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
15 May, 2006 (15.05.06)Date of mailing of the international search report
23 May, 2006 (23.05.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-167347 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text & EP 1452919 A1 & US 2004/58269 A1	1-12
A	JP 11-84659 A (JSR Corp.), 26 March, 1999 (26.03.99), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 9-297396 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/039 (2006.01), C08F220/28 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/039 (2006.01), C08F220/28 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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	J P 2 0 0 3 - 1 4 0 3 5 1 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.05.14, 【0124】 - 【0136】, 【0107】 - 【0116】 (ファミリーなし)	1-6, 11, 12
X	J P 2 0 0 2 - 3 4 8 3 2 8 A (日本曹達株式会社) 2002. 12.04, 【0059】 - 【0061】 (ファミリーなし)	1-6, 11, 12
X	J P 2 0 0 2 - 2 0 6 3 9 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2002.01.23, 【0037】 - 【0044】 &	1-6, 11, 12

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

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15.05.2006	国際調査報告の発送日 23.05.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9221
---	--	---------

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
	EP 1126321 A1 & US 2002/12869 A1	
A	JP 2003-167347 A (東京応化工業株式会社) 20 03.06.13, 全文 & EP 1452919 A1 & U S 2004/58269 A1	1-12
A	JP 11-84659 A (ジェイエスアール株式会社) 199 9.03.26, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-297396 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 11.18, 全文 (ファミリーなし)	1-12