

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 10 月 30 日 (30.10.2008)

PCT

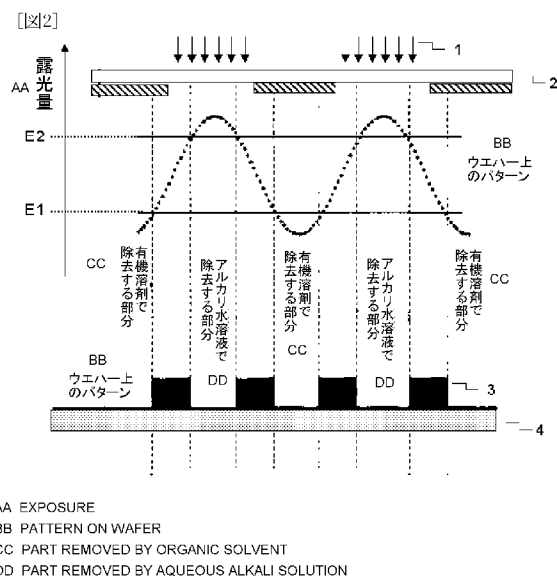
(10) 国際公開番号
WO 2008/129964 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/30 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057187
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 11 日 (11.04.2008)
- (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2007-106175 2007 年 4 月 13 日 (13.04.2007) JP
特願2007-198054 2007 年 7 月 30 日 (30.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樽谷 晋司 (TARU-TANI, Shinji). 椿 英明 (TSUBAKI, Hideaki). 水谷 一良 (MIZUTANI, Kazuyoshi). 和田 健二 (WADA, Kenji). 星野 渉 (HOSHINO, Wataru).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外 (TAKAMATSU, Takeshi et al.);
〒1050004 東京都港区新橋三丁目 7 番 9 号川辺ビル
航栄特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PATTERN FORMATION, AND RESIST COMPOSITION, DEVELOPING SOLUTION AND RINSING LIQUID FOR USE IN THE METHOD FOR PATTERN FORMATION

(54) 発明の名称: パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられるレジスト組成物、現像液及びリンス液



(57) Abstract: This invention provides a method for pattern formation, characterized by comprising the step of coating a resist composition, which contains a resin having an alicyclic hydrocarbon structure, has a degree of dispersion of not more than 1.7 and causes an enhancement in polarity upon the action of an acid and causes a reduction in solubility in a negative-working developing solution upon exposure to an actinic radiation or a radiation, the step of exposure, and the step of developing the exposed composition with a negative-working developing solution. There are also provided a resist composition for use in the method, and a developing solution and a rinsing liquid for use in the method. The method, composition, developing solution, and rinsing liquid can realize the formation of a pattern which has reduced line edge roughness and further has a high level of dimensional evenness.

[続葉有]

WO 2008/129964 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(57) 要約: 脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、露光工程、および、ネガ型現像液を用いて現像する工程、を含むことを特徴とするパターン形成方法、該方法に用いられるレジスト組成物及び該方法に用いられる現像液及びリンス液により、ラインエッジラフネスが低減され、更に寸法均一性も高いパターンが形成可能となる。

明 細 書

パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられるレジスト組成物、現像液及びリンス液

技術分野

[0001] 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィ工程に使用される、パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられるレジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ型現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ型現像用リンス液に関するものである。特に波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とするArF露光装置および液浸式投影露光装置で露光するために好適な、パターン形成方法、該パターン形成方法に用いられるレジスト組成物、該パターン形成方法に用いられるネガ型現像用現像液及び該パターン形成方法に用いられるネガ型現像用リンス液に関するものである。

背景技術

[0002] KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB:Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

[0003] 半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数(高NA)化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。これらは一般によく知れている様に次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / \text{NA})$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / \text{NA}^2$$

ここで λ は露光光源の波長、NAは投影レンズの開口数、 k_1 及び k_2 はプロセスに係する係数である。

[0004] 解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たす、所謂、液浸法が提唱されている。

この「液浸の効果」は λ_0 を露光光の空気中での波長とし、 n を空気に対する液浸液の屈折率、 θ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じNAの投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を n 倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

[0005] 更に解像力を高める技術として、2重露光技術(Double Exposure Technogy)や2重パターニング技術(Double Patterning Technogy)が提唱されている。これは、前述の解像力の式において、 k_1 を小さくすることであり、解像力を高める技術として位置付けられている。

[0006] 従来、半導体素子等の電子デバイスのパターン形成は、形成したいパターンサイズを4-5倍に拡大したマスク又はレチクルのパターンを、縮小投影露光装置を用いて、ウエハ等の被露光物体に縮小転写していた。

ところが、寸法の微細化に伴い、従来の露光方式では、近接するパターンに照射された光が相互に干渉し光学コントラストが減ってしまう、という問題点が生じるので、これらの技術では、露光マスクのデザインを2つ以上に分割し、それぞれのマスクを独立に露光し、イメージを合成する、という工夫を行っている。これらの2重露光方式では、露光マスクのデザインを分割し、そのデザインを被露光物体(ウエハ)上、再度イメージの合成をする必要があり、レチクル上のパターンが、被露光物体上に忠実に再現するようにマスクのデザインの分割を工夫する必要がある。

これらの2重露光方式の効果を半導体素子の微細画像パターンの転写に検討した例が、特許文献1(特開2006-156422号公報)等にて紹介されている。

最近の2重露光技術進捗が、非特許文献1(SPIE Proc 5754, 1508(2005))

、非特許文献2(SPIE Proc 5377, 1315(2004))、非特許文献3(SPIE Proc 61531K-1(2006))等で報告されている。

[0007] しかしながら、従来のレジスト組成物を、単純に従来のレジストプロセスに適用しパターン形成を行うのでは、これらの2重露光方式においてはレジストの解像限界付近でパターン形成を行う必要があるため、十分な露光マージンや焦点深度が得られない、という点が問題になる。

すなわち、特許文献2(特開2001-109154号公報)等で紹介されているような、露光により極性が増加する樹脂を含有するレジスト組成物を基板に塗布、露光、レジスト膜の露光部をアルカリ現像液で溶解し現像するパターン形成プロセスや、特許文献3(特開2003-76019号公報)等で紹介されているような、露光により分子量が増大する樹脂を含有するレジスト組成物を基板に塗布、露光、レジスト膜の未露光部をアルカリ現像液で溶解し現像するパターン形成プロセスを、2重露光のプロセスに適用するのでは、十分な解像性能を得ることができない。

[0008] 現在、g線、i線、KrF、ArF、EB、EUVリソグラフィー用の現像液としては、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

上記以外の現像液としては、例えば、特許文献4(特開2001-215731号公報)には、スチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体を含有するレジスト材料の露光部分を溶解し現像するための、脂肪族直鎖状エーテル系溶剤または芳香族エーテル系溶剤と、炭素数5以上のケトン系溶剤とを含有する現像液が記載されている。又、特許文献5(特開2006-227174号公報)には、放射線の照射により、ポリマー鎖が切断されて低分子化するレジスト材料の露光部分を溶解し現像するための、酢酸基またはケトン基、エーテル基、フェニル基を少なくとも2つ以上有し、かつ分子量が150以上であることを特徴とする現像液が記載されている。又、特許文献6(特開平6-194847号公報)には、ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル(メタ)アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするレジスト材料の未露光部分を現像するための、炭素数6~12の芳香族化合物もしくは炭素数6~12の芳香族化合物を50質量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特

徴とする現像液が記載されている。

しかしながら、上述のレジスト組成物及び現像液の組み合わせでは、特定のレジスト組成物を、高極性のアルカリ現像液もしくは、低極性の有機溶剤を含む現像液と組み合わせ、パターンを形成するシステムを供しているにすぎない。

即ち、図1に示すように、ポジ型システム(レジスト組成物とポジ型現像液の組み合わせ)においては、光学空間像(光強度分布)のうち、光照射強度の強い領域を選択的に溶解・除去し、パターン形成を行う材料が提供されているにすぎない。反対に、ネガ型システム(レジスト組成物とネガ型現像液)の組み合わせにおいては、光照射強度の弱い領域を選択的に溶解・除去し、パターン形成を行う材料システムが提供されているにすぎない。

ここで、ポジ型現像液とは、図1に実線で表した所定の閾値以上の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液であり、ネガ型現像液とは、該所定の閾値以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液のことである。ポジ型現像液を用いた現像工程のことをポジ型現像(ポジ型現像工程ともいう)と呼び、ネガ型現像液を用いた現像工程のことをネガ型現像(ネガ型現像工程ともいう)と呼ぶ。

[0009] 解像力を高める2重パターンニング技術としての2重現像技術が特許文献7(特開2000-199953号公報)に記載されている。この例では、一般的な化学増幅の画像形成方法を利用しており、露光によってレジスト組成物中の樹脂の極性が、光強度の高い領域では高極性に、光強度の低い領域では低極性になることを利用して、特定のレジスト膜の高露光領域を高極性の現像液に溶解させポジ型現像を行い、低露光領域を低極性の現像液に溶解させてネガ型現像を行っている。具体的には、図2の露光量E2以上の領域をアルカリ水溶液をポジ型現像液として用いて溶解させ、露光量E1以下の領域を特定の有機溶剤をネガ型現像液として用いて溶解させている。これにより、図2に示すように、中間露光量(E2-E1)の領域が現像されずに残り、露光用マスク2の半ピッチを有するL/Sのパターン3をウエハ4上に形成している。

[0010] 特許文献1:特開2006-156422号公報

特許文献2:特開2001-109154号公報

特許文献3:特開2003-76019号公報

特許文献4:特開2001-215731号公報

特許文献5:特開2006-227174号公報

特許文献6:特開平6-194847号公報

特許文献7:特開2000-199953号公報

非特許文献1:SPIE Proc 5754,1508(2005)

非特許文献2:SPIE Proc 5377,1315(2004)

非特許文献3:SPIE Proc 61531K-1(2006)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 従来の2重現像技術に於いては、レジスト組成物の樹脂の酸分解性基としてtert-ブチル基を用いているため、溶解特性の差を生じるのに十分なだけの樹脂の極性変化を、露光に伴う化学増幅反応により発現させることが不十分だった。

さらには、レジスト組成物の樹脂としてスチレン骨格を含有する樹脂を用いていたため、レジスト膜の低露光領域の極性が高く、そのため、ネガ型の現像液を用いて現像する場合の現像速度が遅くなり、ネガ型現像液使用時の現像性が悪化するという問題があった。

本発明は、上記課題を解決し、高集積かつ高精度な電子デバイスを製造するために、高精度な微細パターンを安定的に形成し、特にラインエッジラフネスを低減し、パターンの寸法均一性を高めるパターンの方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0013] (1)

(ア)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、

(イ)露光工程、および、

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

[0014] (2)

(ア)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、

(イ)露光工程、および、

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

[0015] (3)

(ア)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、

(イ)露光工程、および、

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

[0016] (4)

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程が、有機溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する20℃における蒸気圧が5kPa以下の現像液を用いて行う工程であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のパターン形成方法。

[0017] (5)

更に、(カ)有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のパターン形成方法。

[0018] (6)

有機溶剤を含むリンス液が、20℃における蒸気圧が0.1kPa以上のリンス液を用いて行う工程であることを特徴とする上記(5)に記載のパターン形成方法。

[0019] (7)

更に、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のパターン形成方法。

[0020] (8)

(a1)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。

[0021] (9)

(a2)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。

[0022] (10)

(a3)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。

[0023] (11)

(a1)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。

[0024] (12)

(a2)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。

[0025] (13)

(a3)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。

[0026] (14)

有機溶剤を含有し、20℃における蒸気圧が5kPa以下であることを特徴とする、請

求項8～13のいずれかに記載のレジスト組成物に用いるネガ型現像用現像液。

[0027] (15)

有機溶剤を含有し、20℃における蒸気圧が0.1kPa以上であることを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載のパターン形成方法に用いるネガ型現像用リンス液。

発明の効果

[0028] 本発明により、高精度で、ラインエッジラフネスが小さく、寸法均一性が高い微細パターンを安定的に形成する方法、該方法に用いられるネガ現像または多重現像用レジスト組成物、該方法に用いられるネガ現像用現像液及び該方法に用いられるネガ型現像用リンス液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

[図2]ポジ型現像とネガ型現像を併用したパターン形成方法を示す模式図である。

[図3]ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

[図4]ポジ型現像液又はネガ型現像液を用いた場合の露光量と残膜曲線の関連を示したグラフである。

[図5]ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

[図6]本発明の方法に於ける、ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

[図7]ポジ型現像、ネガ型現像と、露光量との関連を示す模式図である。

[図8]光学像の空間強度分布を示す図面である。

[図9]ポジ型現像、閾値(a)、光強度の関連を示す模式図である。

[図10]光学像の空間強度分布を示す模式図である。

[図11]ネガ型現像、閾値(b)、光強度の関連を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである

。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

[0031] まず、本明細書で用いられる用語について説明する。パターンを形成する方式としては、ポジ型とネガ型があり、何れも、光照射を契機とした化学反応によって、レジスト膜の現像液に対する溶解性が変化することを利用しているが、光照射部が現像液に溶解する場合をポジ型方式、非照射部が現像液に溶解する場合をネガ型方式と呼ぶ。その場合に用いる現像液としては、ポジ型現像液とネガ型現像液の2つがある。ポジ型現像液とは、図1に示す所定の閾値以上の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液であり、ネガ型現像液とは、前記所定の閾値以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液のことである。ポジ型現像液を用いた現像工程のことをポジ型現像(ポジ型現像工程ともいう)と呼び、ネガ型現像液を用いた現像工程のことをネガ型現像(ネガ型現像工程ともいう)と呼ぶ。

[0032] 本発明では、解像力を高める技術として、図3に示すように、所定の閾値(b)以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ネガ型現像液)と、酸の作用により極性が増大する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液(好ましくはアルカリ現像液)に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)に対する溶解度が減少する膜を形成するネガ型現像用レジスト組成物とを組み合わせ、新しいパターン形成方法を提示する。

[0033] 本発明では、解像力を高める技術として、より好ましくは、所定の閾値(a)以上の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ポジ型現像液)と、所定の閾値(b)以下の露光部を選択的に溶解・除去させる現像液(ネガ型現像液)と、酸の作用により極性が増大する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液(好ましくはアルカリ現像液)に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)に対する溶解度が減少する膜を形成する多重現像用レジスト組成物とを組み合わせ、新しいパターン形成方法を提示する。

即ち、図3に示すように、露光マスク上のパターン要素を、光照射によって、ウエハ上に投影したときに、光照射強度の強い領域(所定の閾値(a)以上の露光部)を、ポジ型現像液を用いて溶解・除去し、光照射強度の弱い領域(所定の閾値(b)以下の

露光部)を、ネガ型現像液を用いて溶解・除去することにより、光学空間像(光強度分布)の周波数の2倍の解像度のパターンを得ることができる。また、本発明の方法では、露光マスクのデザインを分割する必要がある。

[0034] 上記2回以上の現像を同時に行う場合の多重現像用レジスト組成物としては、ネガ型現像用レジスト組成物をそのまま使用することができる。

[0035] 本発明を実施するのに、必要なパターン形成プロセスは、以下の工程を含む。

(ア)基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、

(イ)露光工程、及び

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程。

[0036] 本発明のパターン形成方法は、さらに、(カ)ネガ型現像用リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0037] 本発明のパターン形成方法は、さらに、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程を含むことが好ましい。

[0038] 本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程の後に、(オ)加熱工程を有することが好ましい。

[0039] 本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

[0040] 本発明のパターン形成方法は、(オ)加熱工程を、複数回有することができる。

[0041] 本発明を実施するには、(a)分散度(分子量分布、 M_w/M_n)が1.7以下及び／又は重量平均分子量が6000以下である、脂環式炭化水素構造を有し、酸の作用により極性が増大する樹脂含有し、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物及び(b)ネガ型現像液(好ましくは有機系現像液)が必要である。

本発明を実施するには、更に、(c)ネガ型現像用リンス液を使用することが好ましい。

本発明を実施するには、更に、(d)ポジ型現像液(好ましくはアルカリ現像液)を使用することが好ましい。

[0042] 本発明においては、ポジ型現像液、ネガ型現像液の2種類の現像液を用いたパタ

ーン形成プロセスとすることが好ましい。この場合の現像の順序は特に限定されないが、1回目の露光を行った後、ポジ型現像液もしくはネガ型現像液を用いて現像を行い、次に、最初の現像とは異なる現像液にて、ネガ型もしくはポジ型の現像を行うことが好ましい。さらに、ネガ型の現像を行った後には、有機溶剤を含むネガ型現像用リンス液を用いて洗浄することが好ましい。

[0043] パターンを形成する方式としては、ポジ型とネガ型があり、何れも、光照射を契機とした化学反応によって、レジスト膜の現像液に対する溶解性が変化することを利用しているが、一般的に、光照射部が現像液に溶解する場合をポジ型方式、非照射部が現像液に溶解する場合をネガ型方式と呼ばれる。ポジ型レジストは、現像液に対する溶解性を高めるために、極性変換等の化学反応を利用しており、ネガ型レジストでは、架橋反応や重合反応等の分子間の結合生成を利用している。

[0044] KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB:Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

[0045] 本発明では、ひとつのレジスト組成物(a)が、同時に、ポジ型現像液に対してはポジ型として作用し、また、ネガ型現像液に対してはネガ型として作用する。

本発明では、ポジ型現像液として、アルカリ現像液(水系)を、ネガ型現像液として、有機溶剤を含む有機系現像液を用いることができる。

また、レジスト組成物(a)は、「露光照射を契機とした化学反応の結果、極性が増大する膜を形成する樹脂組成物」である。

従来用いられてきたネガ型画像形成系では、専ら、分子間の結合により、分子量が増大し、現像液に対する溶解性が低減する機構を利用した材料系が提案されてきた。しかし、分子量の変化を利用した画像形成機構では、一つのレジスト材料系が、ある現像液に対してはポジ型に、また、別の現像液に対してはネガ型に作用する様な系を構築するのが難しかった。

本発明に於いて、レジスト組成物(a)は、ポリマー側鎖の極性変換反応により、ネガ型現像液に対する溶解性が低減するだけではなく、特に、特定の化学反応(ポリマー側鎖の極性変換反応)により、アルカリ現像液に対する溶解度の増大と、有機系現像液に対する溶解度の減少を同時にもたらすものである。

[0046] 本発明において、重要なのは、露光量の「閾値」(光照射領域の中で、膜が現像液に可溶化、あるいは不溶化する露光量)を制御することである。即ち、パターン形成を行うに際し、所望の線幅が得られるように、ポジ型現像液に対し可溶化する最小の露光量、および、ネガ型現像液に対し不溶化する最大の露光量、が「閾値」である。

「閾値」は、以下の様にして求めることが出来る。

即ち、パターン形成を行うに際し、所望の線幅が得られるように、ポジ型現像液に対し可溶化する最大の露光量、および、ネガ型現像液に対し不溶化する最小の露光量、が閾値である。

より厳密には、閾値は、以下の様に定義される。

レジスト膜の露光量に対する残膜率を測定した時に、図4にあるように、ポジ型現像液に対し、残膜率が0%となる最小露光量を、閾値(a)と、ネガ型現像液に対し、残膜率が100%となる最小露光量を、閾値(b)とする。

例えば、図5に示すように、ポジ型現像液に対し可溶化する露光量の閾値(a)を、ネガ型現像液に対し可溶化する露光量の閾値(b)より、高くすることにより、1回の露光で、パターン形成が可能となる。即ち、図6に示すように、まずレジストをウエハに塗布し、露光を行い、まずポジ型現像液で露光量の閾値(a)以上を溶解し、続いてネガ型現像液で露光量の閾値(b)以下を溶解することで、1回の露光でパターン形成が可能になる。この場合の、ポジ型現像液による現像とネガ型現像液による現像の順序はどちらが先でも良い。ネガ型現像の後、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄すると、より良好なパターン形成が可能になる。

[0047] 閾値を制御する方法としては、レジスト組成物(a)および現像液の材料関連パラメータ、や、プロセスと関連するパラメータを制御する方法がある。

材料関連パラメータとしては、レジスト組成物(a)の現像液、及び、有機溶剤に対する溶解性と関連する様々な物性値、即ち、SP値(溶解度パラメータ)、LogP値、等の

制御が有効である。具体的には、レジスト組成物(a)に含まれる、ポリマーの重量平均分子量、分子量分散度、モノマー組成比、モノマーの極性、モノマーシーケンス、ポリマーブレンド、低分子添加剤の添加、また、現像液については、現像液濃度、低分子添加剤の添加、界面活性剤の添加、等がある。

また、プロセス関連パラメータとしては、製膜温度、製膜時間、露光後加熱時の温度、時間、現像時の温度、現像時間、現像装置のノズル方式(液盛り方法)、現像後のリンス方法等が挙げられる。

従って、ネガ型現像を用いたパターン形成方法及びネガ型現像とポジ型現像を併用した多重現像によるパターン形成方法に於いて、良好なパターンを得るためには、上記材料関連パラメータやプロセスパラメータを適切に制御し、それらを組み合わせることが重要である。

[0048] ポジ型現像液、ネガ型現像液の2種類の現像液を用いたパターン形成プロセスは、上記の様に1回の露光でおこなってもよいし、以下のプロセスにより、2回以上の露光を行うプロセスで行ってもよい。即ち、1回目の露光を行った後、ポジ型現像液もしくはネガ型現像液を用いて現像を行い、次に、2回目の露光を行った後、最初の現像とは異なる現像液にて、ネガ型もしくはポジ型の現像を行う。

[0049] (ア)基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用レジスト組成物を塗布する工程、

(イー1)第1の露光工程、

(オー1)第1の加熱工程、

(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程、

(イー2)第2の露光工程、

(オー2)第2の加熱工程、及び

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

[0050] (ア)基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、多重現像用レジスト組成物を

塗布する工程、

(イー1)第1の露光工程、

(オー1)第1の加熱工程、

(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、

(イー2)第2の露光工程、

(オー2)第2の加熱工程、及び

(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程、

をこの順序で含むことを特徴とするパターン形成方法。

[0051] 上記多重現像用レジスト組成物としては、後述するレジスト組成物を使用することができる。

[0052] 露光を2回以上行うメリットとしては、1回目の露光後の現像における閾値の制御と、2回目の露光後の現像における閾値の制御の自由度が増大する、というメリットがある。

2回以上露光を行う場合、2回目の露光量を1回目の露光量より大きくすることが望ましい。図7に示すように、2回目の現像においては、1回目および2回目の露光量の履歴が加算された量を基に、閾値が決定されるが、2回目の露光量が1回目の露光量より十分大きい場合、1回目の露光量の影響は小さくなり、場合によっては無視できるからである。

1回目の露光を行う工程における露光量($E_{o1}[\text{mJ}/\text{cm}^2]$)は、2回目の露光を行う工程における露光量($E_{o2}[\text{mJ}/\text{cm}^2]$)より、 $5[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 以上小さい方が望ましい。これにより、1回目の露光の履歴の影響が、2回目の露光によりパターン形成を行う過程に及ぼす影響を小さくすることができる。

[0053] 2回露光を行う場合においては、1回目の現像はポジ型に限らず、先にネガ型現像液を用いて現像を行ってもよい。

[0054] 1回目の露光量と2回目の露光量を変更するには、前述の材料・プロセスの様々なパラメータを調整する方法が有効であるが、特に、1回目の加熱をする工程の温度と、2回目の加熱をする工程の温度を制御することが有効である。即ち、1回目の露光量を2回目の露光量より小さくするには、1回目の加熱をする工程の温度を2回目の

加熱をする工程の温度より低くすることが有効である。

[0055] ポジ型現像に於ける、閾値(a)は、実際のリソグラフィー工程においては、以下の様に対応する。

基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物による膜を形成した後、所望の照明条件で、所望のパターンサイズの写真マスクを介して露光を行う。この時、露光の焦点(フォーカス)を $0.05[\mu\text{m}]$ 、露光量を $0.5[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 刻みで振りながら、露光を行う。

露光後、所望の温度で、所望時間加熱を行い、所望の濃度のアルカリ現像液で、所望時間現像を行う。現像後、パターンの線幅を、CD-SEMを用いて計測し、所望の線幅を形成する露光量 $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、フォーカス位置を決定する。次に、特定露光量 $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、特定フォーカス位置で、先の写真マスクを照射した時の光学像の強度分布を計算する。計算は、シミュレーションソフトウェア(KLA社製Prolith ver. 9. 2. 0. 15)を用いて行うことができる。計算方法の詳細は、Inside PROLITH(Chris. A. Mack著、FINLE Technologies, Inc. , Chapter2 Aerial Image Formation)に記載されている。

計算結果の一例として、図8に示す様な光学像の空間強度分布が得られる。

[0056] ここで、図9に示すように、光学像の空間強度分布の極小値から、得られたパターン線幅の1/2の分だけ空間位置をずらした位置における光強度が、閾値(a)に対応する。

[0057] ネガ型現像に於ける、閾値(b)は、実際のリソグラフィー工程においては、以下の様に対応する。

基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物による膜を形成した後、所望の照明条件で、所望のパターンサイズの写真マスクを介して露光を行う。この時、露光の焦点(フォーカス)を $0.05[\mu\text{m}]$ 、露光量を $0.5[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 刻みで振りながら、露光を行う。

露光後、所望の温度で、所望時間加熱を行い、所望の濃度の有機系現像液で、所

望時間現像を行う。現像後、パターン線の幅を、CD-SEMを用いて計測し、所望の線幅を形成する露光量 $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、フォーカス位置を決定する。次に、特定露光量 $A[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ 、特定フォーカス位置で、先のフォトマスクを照射した時の光学像の強度分布を計算する。計算はシミュレーションソフトウェア(KLA社製Prolith)を用いて行う。

例えば、図10に示す様な光学像の空間強度分布が得られる。

[0058] ここで、図11に示すように、光学像の空間強度分布の極大値から、得られたパターン線幅の1/2の分だけ空間位置をずらした位置における光強度をしきい値(b)とする。

[0059] 閾値(a)は、 $0.1 \sim 100[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。閾値(b)は、 $0.1 \sim 100[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。

閾値(a)と(b)との差は、 $0.1 \sim 80[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ が好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 50[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ である。

[0060] ポジ型現像を行う際には、アルカリ現像液を使用することが好ましい。

ポジ型現像を行う際に使用するアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 $0.1 \sim 20$ 質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常 $10.0 \sim 15.0$ である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%の水溶液が望ましい。

[0061] ポジ型現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0062] ネガ型現像を行う際には、有機溶剤を含有する有機系現像液を使用することが好ましい。

ネガ型現像を行う際に使用し得る有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナン、2-ノナン、アセトン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤や、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤を使用することができる。

アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。

炭化水素系系溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。

[0063] 現像方式として、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつつける方法(ダイナミックディスペンス法)などの方法があるが、これらの現像方法を用いた際、ネガ型現像液の蒸気圧が高い場合、現像液が蒸発することにより基板表面が冷却されて現像液の温度が低下し、基板上に形成されたレジスト組成物の膜の溶解速度が一定にならず、寸法均一性が悪化する。このため、ネガ型現像を行う際に使用し得る現像液の蒸気圧の好ましい範囲は、20℃において、5kPa以下であり、更に好ましくは3kPa以下であり、最も好ましい範囲は2kPa以下である。

[0064] 20℃における5kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール

、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0065] 最も好ましい範囲である20℃における2kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタン、2-オクタン、1-ノナン、2-ノナン、4-ヘプタン、2-ヘキサン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0066] ネガ型現像を行う際に使用しうる現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素

系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0067] また、ネガ型現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0068] ネガ型現像の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0069] リンス液を用いて洗浄した後、基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させる方法でリンス液を基板上から除去する方法が好ましい。リンス液の蒸気圧が低い場合、基板を回転させてリンス液を除去しても基板上にリンス液が残存し、基板上に形成されたレジストパターンに浸透してレジストパターンが膨潤するため、レジストパターンの寸法均一性が悪くなる。このため、リンス液の20℃における蒸気圧の好ましい範囲は0.05kPa以上であり、更に好ましい範囲は0.1kPa以上、最も好ましい範囲は0.12kPa以上である。

[0070] ネガ型現像後のリンス工程では、アルカン系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄することが好ましい。より好ましくは、ネガ型現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する

工程を行うことである。更により好ましくは、ネガ型現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行うことである。特に好ましくは、ネガ型現像の後に、炭素数6～8の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行うことである。ここで、ネガ型現像後のリンス工程で用いられる炭素数6～8の1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコールなどを用いることができ、好ましくは、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノールである。

[0071] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0072] リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、更により好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0073] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0074] リンス工程においては、ネガ型の現像を行ったウエハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法(回転塗布法)、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面にリンス液を噴霧する方法(スプレー法)、などを適用することができ、この中でも回転塗布方で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させる方法でリンス液を基板上から除去する方法が好ましい。

[0075] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)などを適用することができる。

[0076] 本発明のパターン形成方法に於いて、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物による膜を基板上に形成する工程、膜に露光する工程、膜を加熱する工程及び膜をポジ型現像する工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0077] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、KrFエキシマレーザー波長(248nm)、ArFエキシマレーザー波長(193nm)とF₂エキシマレーザー波長(157nm)等を適用できる。

[0078] また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法とは、解像力を高める技術として、投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たし露光する技術である。

この「液浸の効果」は λ_0 を露光光の空気中での波長とし、 n を空気に対する液浸液の屈折率、 θ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じNAの投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を n 倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

[0079] 液浸露光を行う場合には、(1)基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は(2)液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

[0080] 液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー(波長; 193nm)である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

[0081] 水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添

加剤(液体)を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤はウエハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。

[0082] 一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

[0083] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

[0084] 本発明に於いて、基板上に形成する膜は、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物による膜である。

以下、本発明で使用し得るレジスト組成物について説明する。

[0085] (A)酸の作用により極性が増大する樹脂

本発明のレジスト組成物に用いられる、酸の作用により極性が増大する樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂(「酸分解性樹脂」、「酸分解性樹脂(A)」又は「樹脂(A)」とも呼ぶ)であり、ポジ型現像液に対する溶解度が増大し、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により極性が増大し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減

少する樹脂(以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう)であることがより好ましい。その理由は、活性光線又は放射線の照射の前後において、樹脂の極性が大きく変化し、ポジ型現像液(好ましくは、アルカリ現像液)及びネガ型現像液(好ましくは、有機溶剤)を用いて現像した場合の溶解コントラストが向上するためである。さらには、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂は一般に疎水性が高く、ネガ型現像液(好ましくは、有機溶剤)によりレジスト膜の光照射強度の弱い領域を現像する場合の現像速度が速く、ネガ型現像液使用時の現像性が向上する。

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基を有する基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホン酸基が挙げられる。

酸で分解し得る基(酸分解性基)として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

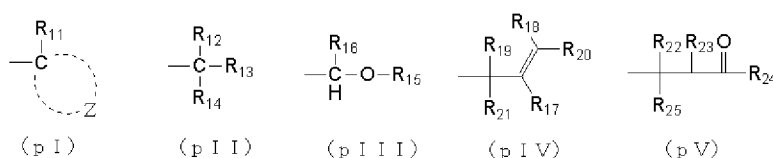
$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0086] 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により極性が増大する樹脂(a1)を含有する本発明のレジスト組成物は、ArFエキシマレーザー光を照射する場合に好適に使用することができる。

[0087] 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により極性が増大する樹脂(以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう)としては、下記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

[0088] [化1]



[0089] 一般式(pI)～(pV)中、

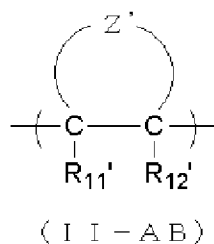
R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

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

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

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0090] [化2]



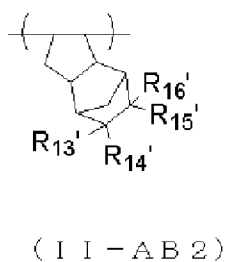
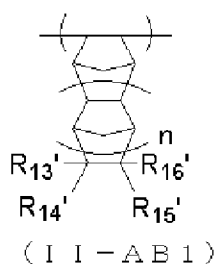
[0091] 一般式(II-AB)中、

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

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

[0092] また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-AB1)又は一般式(II-AB2)であることが更に好ましい。

[0093] [化3]



[0094] 式(II-AB1)及び(II-AB2)中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。

A' は、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$

、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

n は、0又は1を表す。

[0095] 一般式 (pI) ~ (pV) において、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{25}$ におけるアルキル基としては、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

[0096] $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ におけるシクロアルキル基或いはZと炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

[0097] 好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。

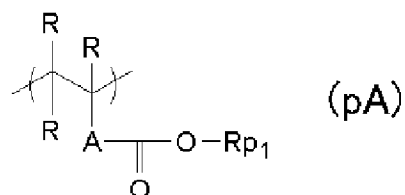
[0098] これらのアルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基(炭素数1~4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1~4)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(炭素数2~6)が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

[0099] 上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pV) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

[0100] 具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式 (pI) ~ (pV) で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式 (pI) ~ (pV) で表される構造で置換された構造である。

[0101] 一般式(pI)～(pV)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

[0102] [化4]



[0103] ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

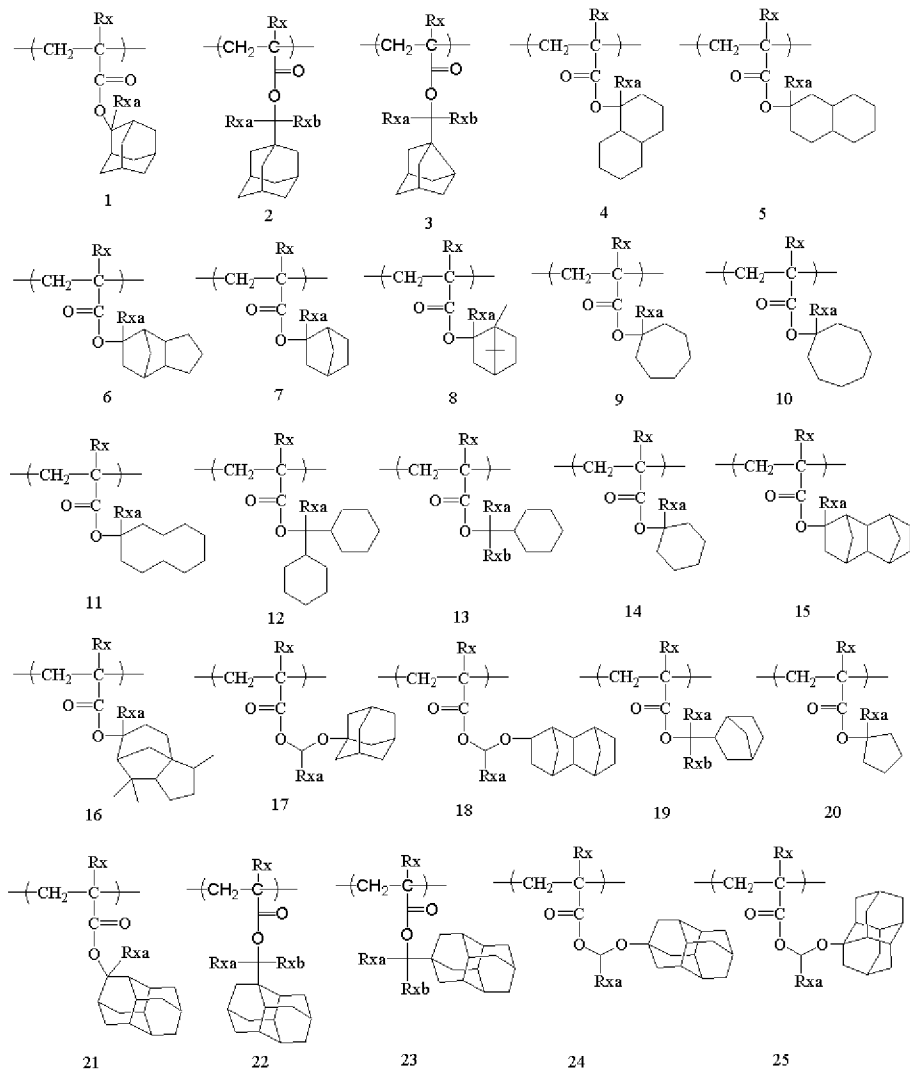
Rp₁は、上記式(pI)～(pV)のいずれかの基を表す。

[0104] 一般式(pA)で表される繰り返し単位は、特に好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位である。

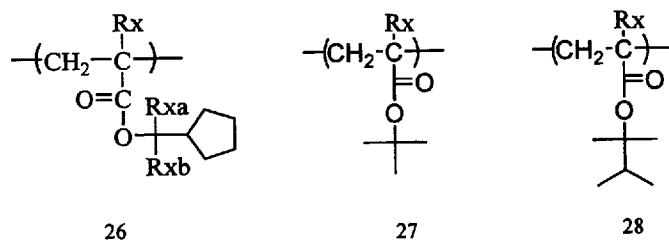
[0105] 以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0106] [化5]

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、R_{xa}、R_{xb}はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基)



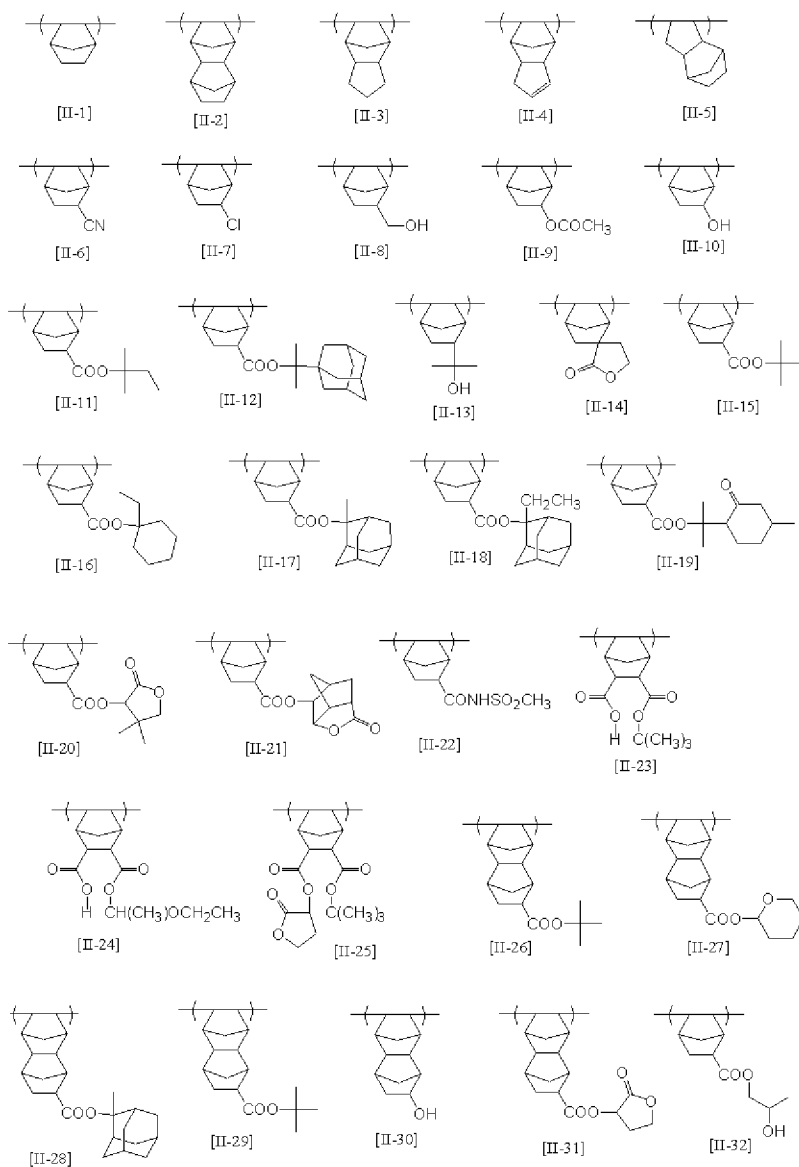
[0107] [化6]



[0108] 前記一般式(II-AB)、R₁₁'、R₁₂'におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

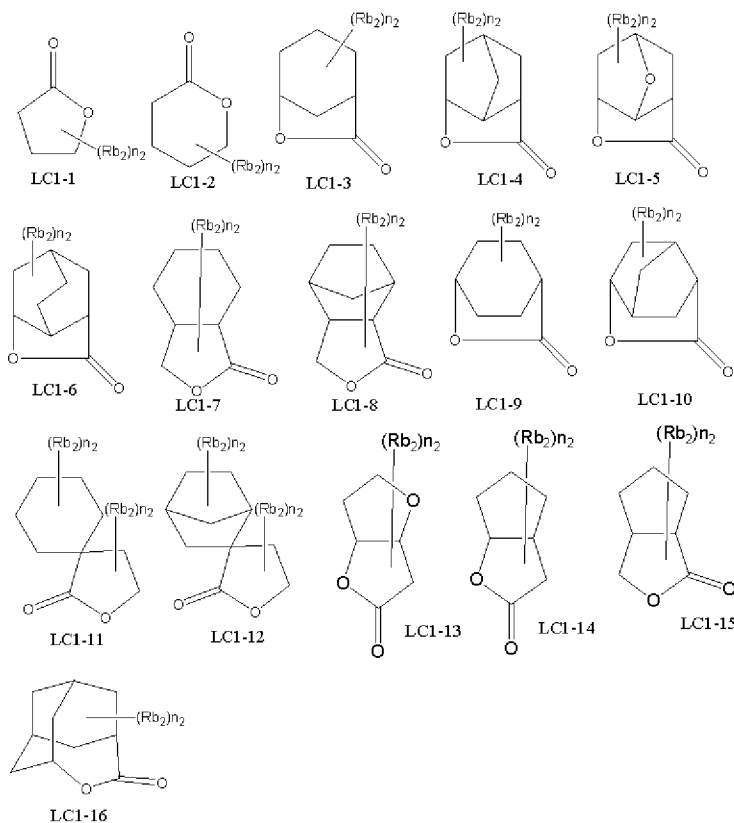
[0109] 上記R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が挙げられる。

- [0110] 上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。
- [0111] 形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式(pI)～(pV)に於ける $R_{12} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。
- [0112] 上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式(II-AB1)あるいは(II-AB2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。
- [0113] 本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。酸の作用により分解する基は、一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位に含まれることが好ましい。
- [0114] 上記一般式(II-AB1)あるいは一般式(II-AB2)における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなり得る。
- [0115] 上記一般式(II-AB1)あるいは一般式(II-AB2)で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。
- [0116] [化7]



[0117] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を含有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)で表される基であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

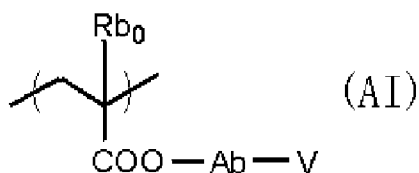
[0118] [化8]



[0119] ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する Rb_2 は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

[0120] 一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R'_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも1つが一般式(LC1-1)～(LC1-16)で表される基を有するもの(例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式(LC1-1)～(LC1-16)で表される基を表す)、又は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0121] [化9]



[0122] 一般式(AI)中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

Rb_0 は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ab は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基である。

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

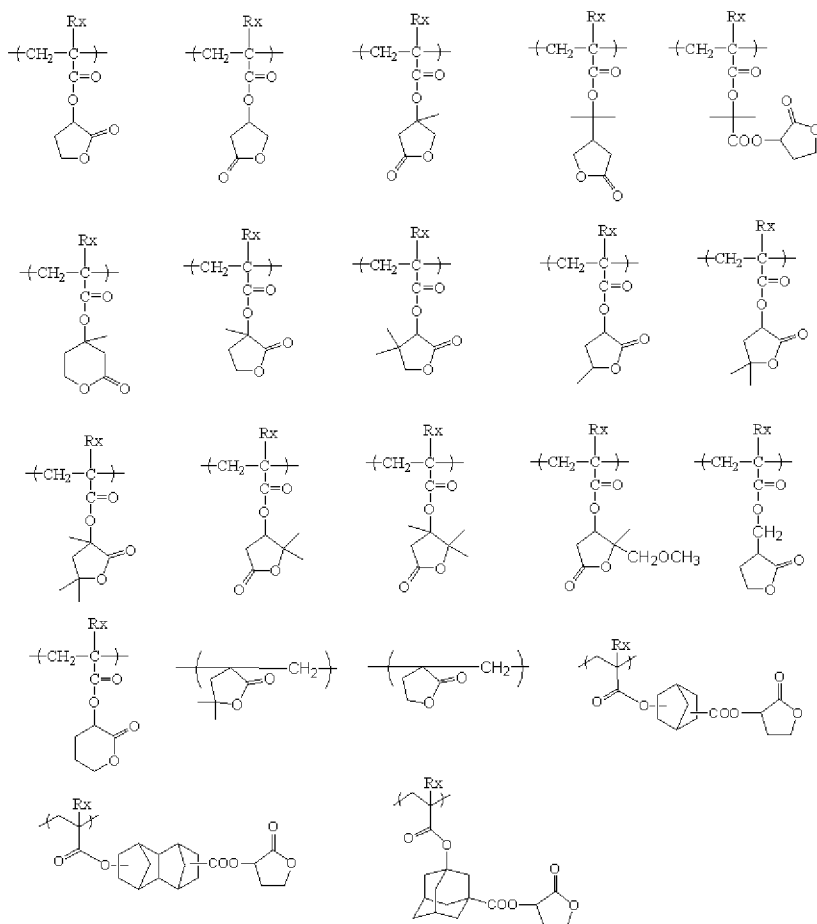
V は、一般式(LC1-1)～(LC1-16)のうちのいずれかで示される基を表す。

[0123] ラクトン構造を有する繰り返し単位は通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(ee)が90以上のものが好ましく、より好ましくは95以上である。

[0124] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

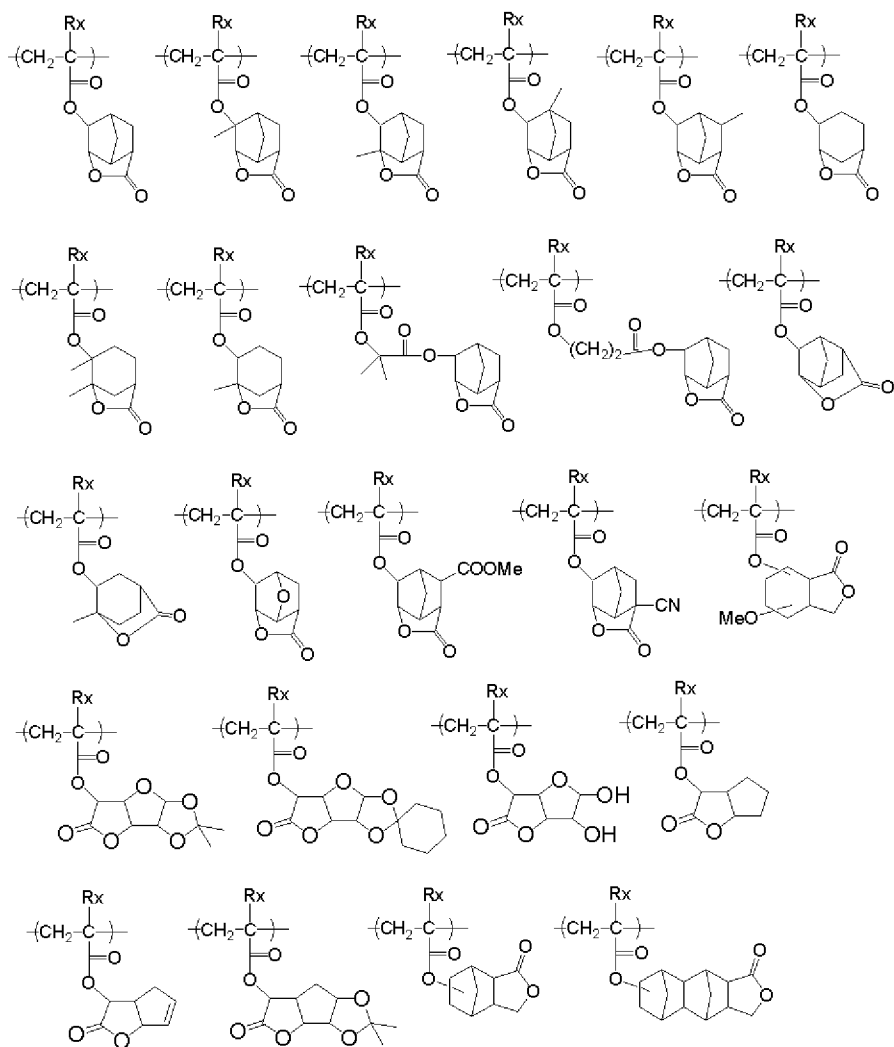
[0125] [化10]

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



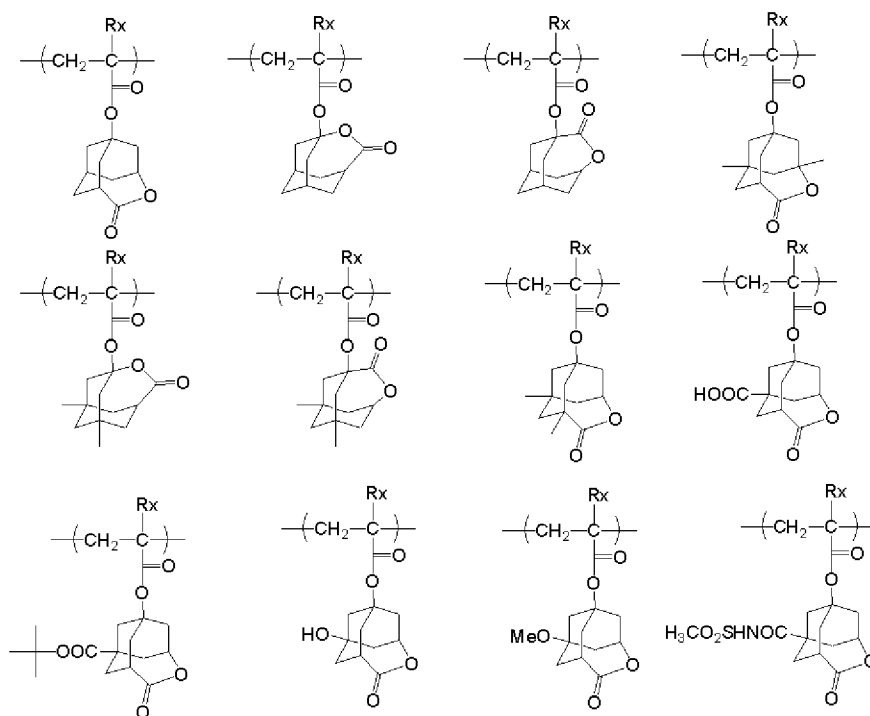
[0126] [化11]

(式中R xはH、CH 3、CH 2OH、またはCF 3)



[0127] [化12]

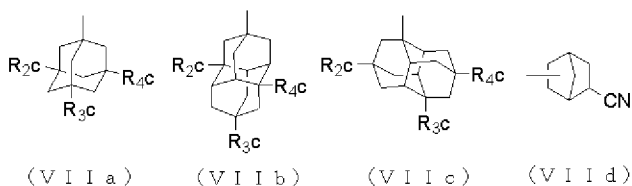
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



[0128] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)～(VIId)で表される部分構造が好ましい。

[0129] [化13]



[0130] 一般式(VIIa)～(VIIc)中、

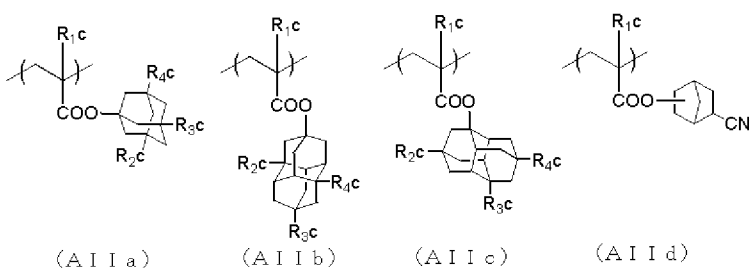
R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に、水素原子又は水酸基、シアノ基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基、シアノ基を表す。好ましくはR_{2c}～R_{4c}のうち1つまたは

2つが水酸基で残りが水素原子である。

一般式(VIIa)において、更に好ましくは $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち2つが水酸基で残りが水素原子である。

[0131] 一般式(VIIa)～(VIId)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば、 $-\text{COOR}_5$ における R_5 が一般式(VIIa)～(VIId)で表される基を表す)、又は下記一般式(AIIa)～(AIIId)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0132] [化14]



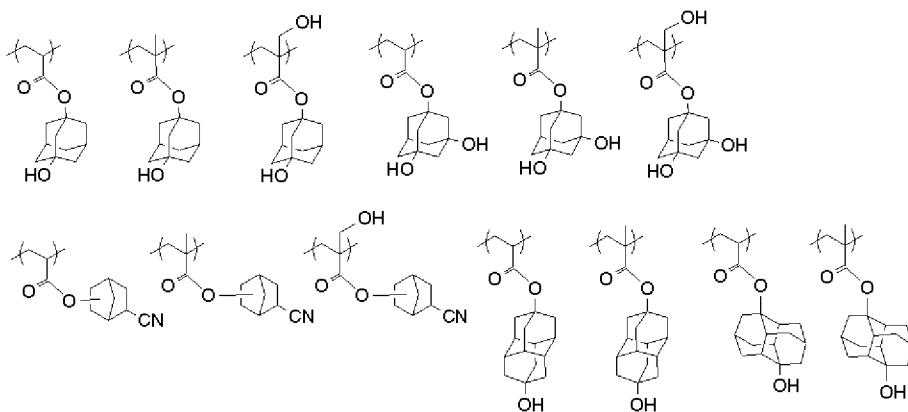
[0133] 一般式(AIIa)～(AIIId)中、

R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基、ヒドロキシメチル基を表す。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、一般式(VIIa)～(VIId)における $R_{2c} \sim R_{4c}$ と同義である。

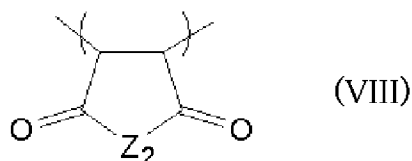
[0134] 一般式(AIIa)～(AIIId)で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0135] [化15]



[0136] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0137] [化16]

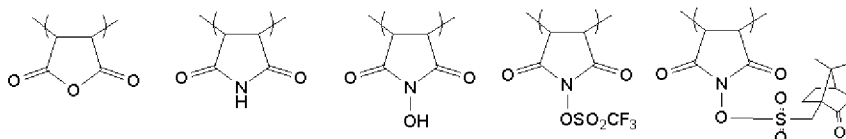


[0138] 上記一般式(VIII)に於いて、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

[0139] 上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

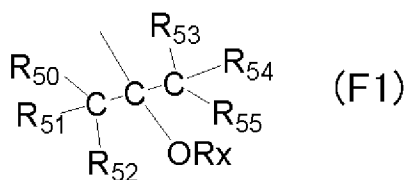
[0140] [化17]



[0141] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0142] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に一般式(F1)で表される基を1～3個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

[0143] [化18]



[0144] 一般式(F1)中、

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Rx は、水素原子または有機基(好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基)を表す。

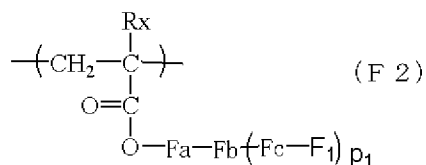
[0145] $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

[0146] Rx が表す有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。

[0147] 一般式(F1)で表される基を有する繰り返し単位として好ましくは下記一般式(F2)で表される繰り返し単位である。

[0148] [化19]



[0149] 一般式(F2)中、

Rx は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Rx のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

Fa は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基(好ましくは単結合)を表す。

Fbは、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

Fcは、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基(好ましくは単結合、メチレン基)を表す。

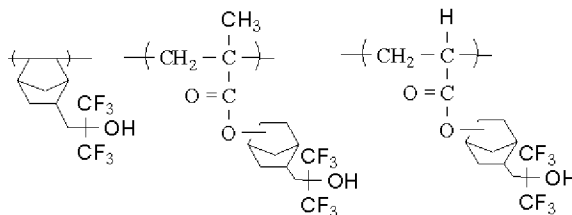
F₁は、一般式(F1)で表される基を表す。

p₁は、1～3を表す。

Fbにおける環状炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

[0150] 一般式(F1)で表される基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0151] [化20]



[0152] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば1-アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0153] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

[0154] このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0155] これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移温度)、(3)ポジ型現像液及びネガ型現像液に対する溶解性、(4)膜減り(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の

基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、
等の微調整が可能となる。

[0156] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

[0157] その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0158] 脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0159] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)。

好ましくは(pI)～(pV)の構造を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有するもの。

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)。

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)。

[0160] 脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～60モル%が好ましく、より好ましくは20～50モル%、更に好ましくは30～50モル%である。

[0161] 脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20～70モル%が好ましく、より好ましくは20～50モル%、更に好ましくは30～50モル%であ

る。

[0162] 脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中10～60モル%が好ましく、より好ましくは15～55モル%、更に好ましくは20～50モル%である。

[0163] 酸分解性樹脂中、ラクトン環を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更に好ましくは25～50モル%である。

酸分解性樹脂中、極性基を有する有機基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中1～40モル%が好ましく、より好ましくは5～30モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

[0164] また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

[0165] 本発明のレジスト組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

[0166] 本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位／アクリレート系繰返し単位の混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

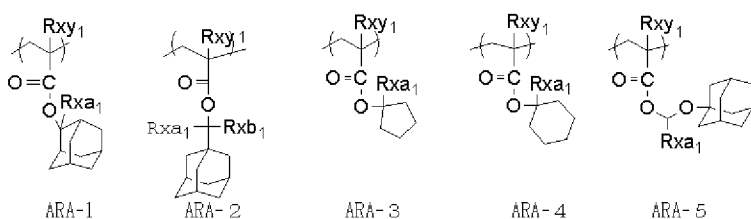
[0167] 脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、少なくとも、ラクトン環を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位、水酸基及びシアノ基の少なくともいずれかで置換された有機基を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位、並びに、酸分解性基を有する(メタ)アクリレート系繰返し単位の3種類の繰返し単位を有する共重合体であることが好ましい。

[0168] 好ましくは一般式(pI)～(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位20～50モル%、ラクトン構造を有する繰り返し単位20～50モル%、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位5～30%含有する3元共重合ポリマー、または更にその他の繰り返し単位を0～20%含む4元共重合ポリマーである。

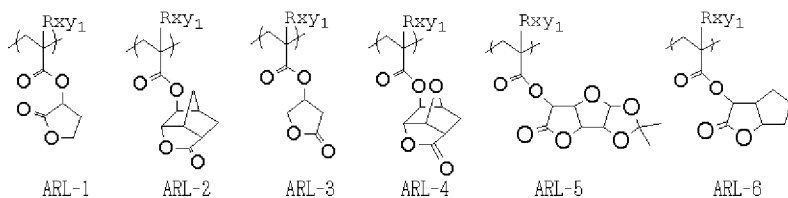
[0169] 特に好ましい樹脂としては、下記一般式(ARA-1)～(ARA-5)で表される酸分解性基を有する繰り返し単位20～50モル%、下記一般式(ARL-1)～(ARL-6)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位20～50モル%、下記一般式(ARH-1)～(ARH-3)で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位5～30モル%含有する3元共重合ポリマー、または更にカルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を5～20モル%含む4元共重合ポリマーである。

[0170] (式中、 R_{xy_1} は水素原子またはメチル基、 R_{xa_1} 、 R_{xb_1} はメチル基またはエチル基を表す。)

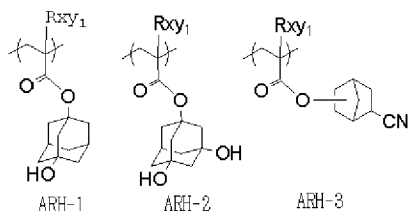
[0171] [化21]



[0172] [化22]



[0173] [化23]



[0174] 本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0175] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキシドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。

反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

精製は、後述の樹脂(C)と同様の方法を用いることができ、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液液抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状

態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

[0176] 本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは6000以下であり、より好ましくは1000～5000、特に好ましくは2000～3500の範囲のものが使用される。樹脂の重量平均分子量を6000以下にすることにより、レジストパターンのラインエッジラフネスが小さくなる。

分散度(分子量分布、 M_w/M_n)は、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.3以下の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、レジストパターンのラインエッジラフネスが小さくなる。

本発明の樹脂は、より詳しくは、(a1)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、または、(a2)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を用い、より好ましくは(a3)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を用いる。

ラジカル開始剤の添加量を調節することで分子量を制御することができ、開始材料を多くするほど分子量が小さくなる。分散度を制御するには、特開2004-220009に開示されているリビング重合方法の他、樹脂を合成する際の析出の際、樹脂の良溶媒比率を高めることでも分散度を小さくすることができる。

本発明に係る樹脂の重量平均分子量と分散度の好ましい範囲を組み合わせることにより、更にラインエッジラフネスを低減させることができる。

[0177] 本発明のレジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中50～99.9質量%が好ましく、より好ましくは60～99.0質量%である。

また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0178] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、樹脂(D)との相溶性の観点から、フッ素原子および珪素原子を含有しないことが好ましい。

[0179] (B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のレジスト組成物は活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

(「光酸発生剤」又は「(B)成分」ともいう)を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

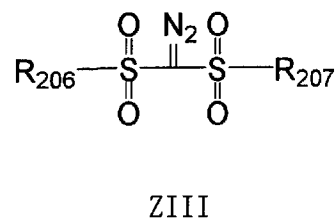
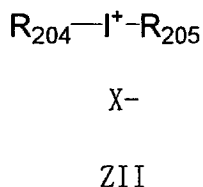
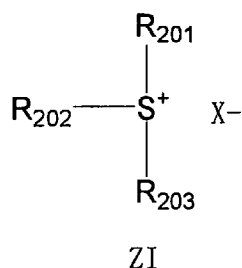
[0180] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0181] また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

[0182] さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

[0183] 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることもできる。

[0184] [化24]



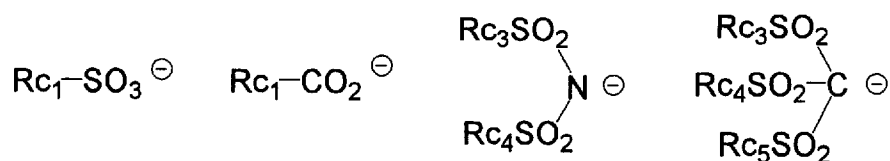
[0185] 上記一般式(ZI)において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオン。

ンである。

[0186] 好ましい有機アニオンとしては下式に示す有機アニオンが挙げられる。

[0187] [化25]



[0188] 式中、

Rc_1 は、有機基を表す。

Rc_1 における有機基として炭素数1～30のものが挙げられ、好ましくは置換していてもよいアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 --O-- 、 $\text{--CO}_2\text{--}$ 、 --S-- 、 $\text{--SO}_3\text{--}$ 、 $\text{--SO}_2\text{N(Rd)}\text{--}$ などの連結基で連結された基を挙げることができる。 Rd は水素原子、アルキル基を表す。

Rc_3 、 Rc_4 、 Rc_5 は、各々独立に、有機基を表す。 Rc_3 、 Rc_4 、 Rc_5 の有機基として好ましくは Rc_1 における好ましい有機基と同じものを挙げることができ、最も好ましくは炭素数1～4のパーフロアルキル基である。

Rc_3 と Rc_4 が結合して環を形成していてもよい。 Rc_3 と Rc_4 が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数2～4のパーフロアルキレン基である。

Rc_1 、 $\text{Rc}_3 \sim \text{Rc}_5$ の有機基として特に好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。また、 Rc_3 と Rc_4 が結合して環を形成することにより光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

[0189] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペン

チレン基)を挙げることができる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3) における対応する基を挙げることができる。

[0190] 尚、一般式 (ZI) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (ZI) で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式 (ZI) で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0191] 更に好ましい (ZI) 成分として、以下に説明する化合物 (ZI-1)、(ZI-2)、及び (ZI-3) を挙げることができる。

[0192] 化合物 (ZI-1) は、上記一般式 (ZI) の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 R_{201} の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などのアリール基、インドール残基、ピロール残基、などのヘテロアリール基が好ましく、更に好ましくはフェニル基、インドール残基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基

、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1~15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3~15)、アリール基(例えば炭素数6~14)、アルコキシ基(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1~12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

[0193] 次に、化合物(ZI-2)について説明する。化合物(ZI-2)は、式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

[0194] $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖若しくは分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3~10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることが好ましい。

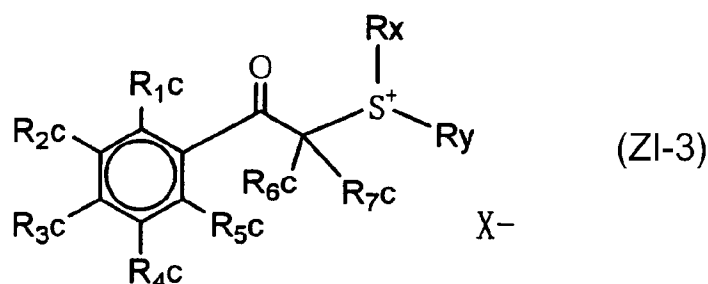
$R_{201} \sim R_{203}$ としての直鎖、分岐、環状の2-オキソアルキル基は、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基(メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0195] 化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0196] [化26]



[0197] 一般式(ZI-3)に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0198] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば、炭素数1～20個の直鎖又は分岐状アルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐状アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直

鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数3～8個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

[0199] R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

R_x 及び R_y としてのシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることが好ましい。

直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

[0200] 一般式(ZII)、(ZIII)中、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

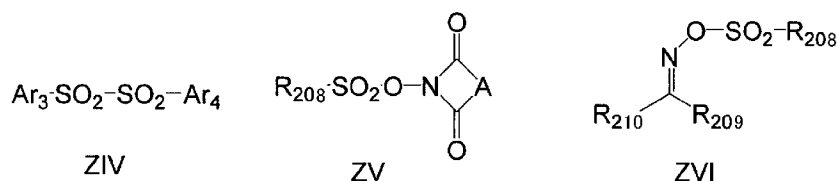
$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0201] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

[0202] [化27]



[0203] 一般式(ZIV)～(ZVI)中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208} は、アルキル基又はアリール基を表す。

R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、アリール基または電子吸引性基を表す。

。

R_{208} は、好ましくはアリール基である。

R_{209} は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはシアノ基、フロロアルキル基である。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[0204] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、一般式(ZI)～(ZIII)で表される化合物が好ましい。

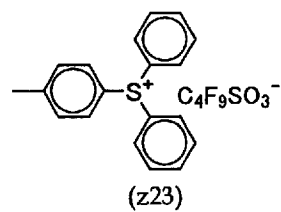
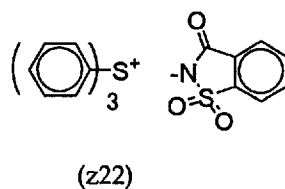
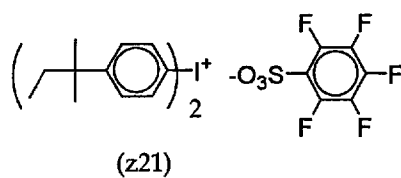
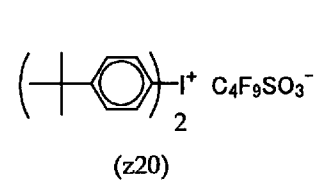
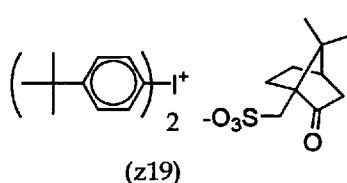
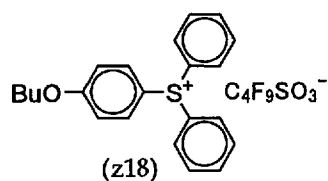
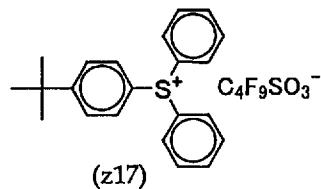
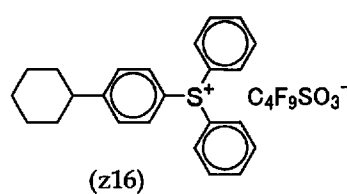
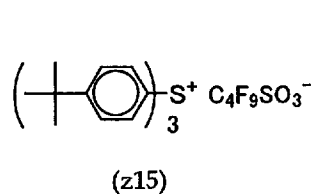
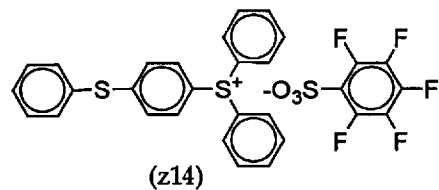
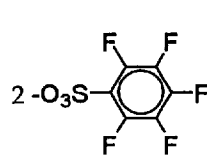
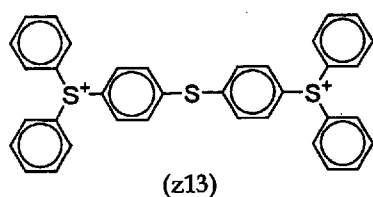
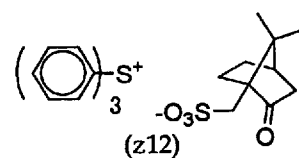
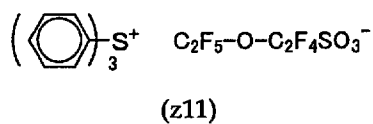
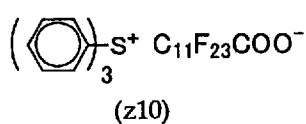
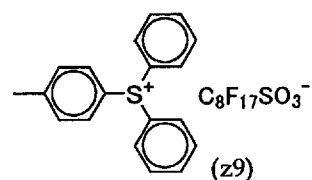
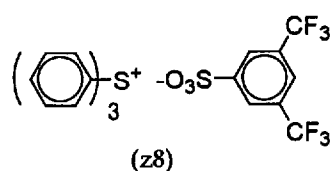
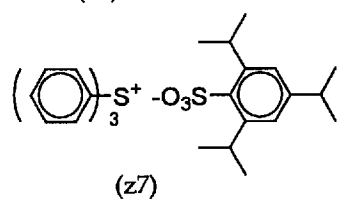
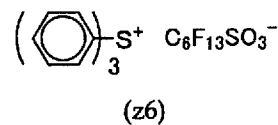
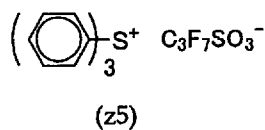
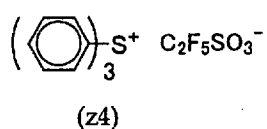
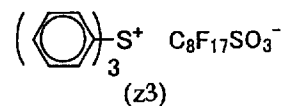
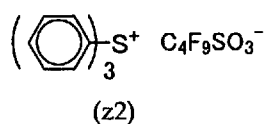
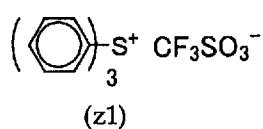
[0205] 化合物(B)は、活性光線または放射線の照射によりフッ素原子を有する脂肪族スルホン酸又はフッ素原子を有するベンゼンスルホン酸を発生する化合物であることが好ましい。

[0206] 化合物(B)は、トリフェニルスルホニウム構造を有することが好ましい。

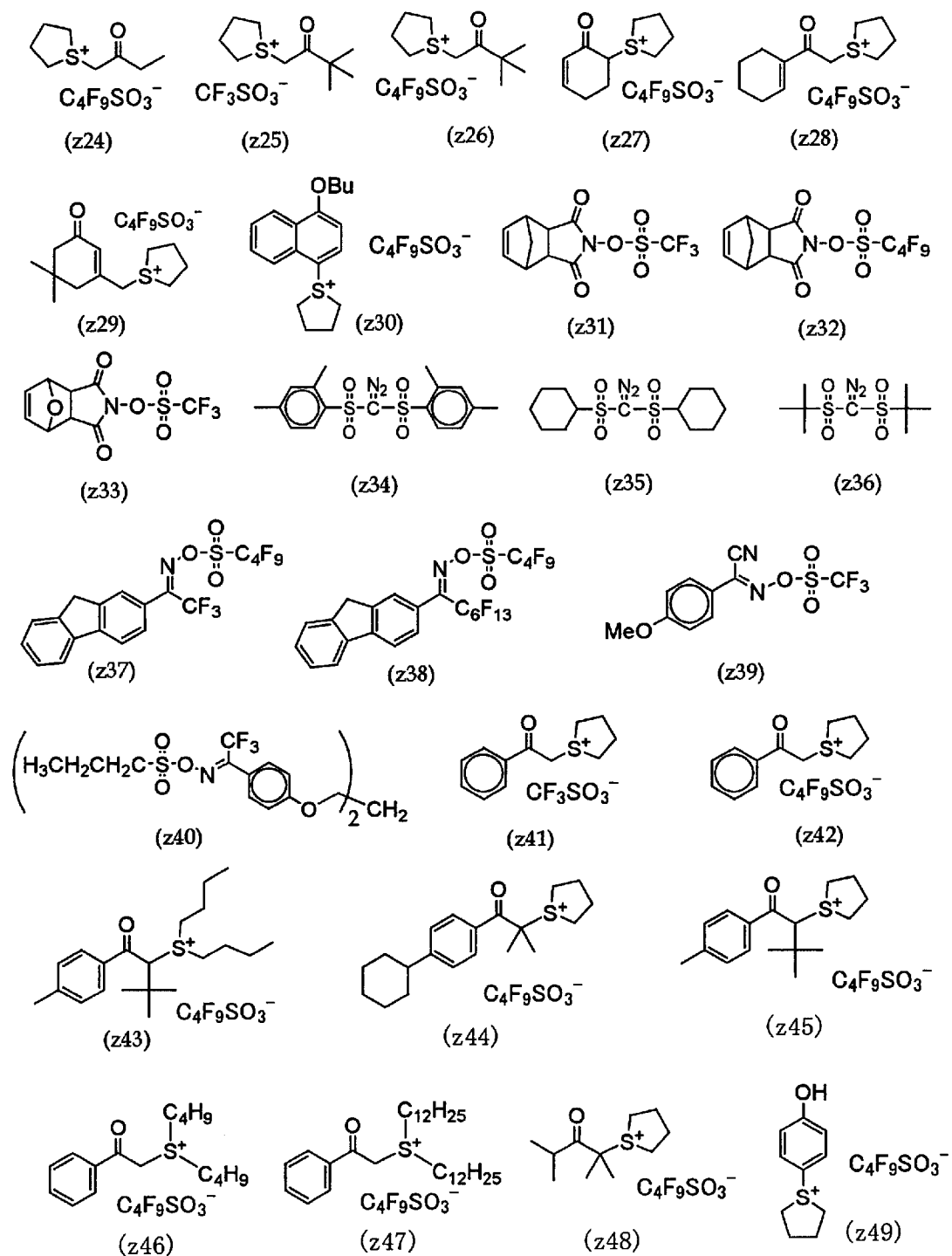
[0207] 化合物(B)は、カチオン部にフッ素置換されていないアルキル基若しくはシクロアルキル基を有するトリフェニルスルホニウム塩化合物であることが好ましい。

[0208] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

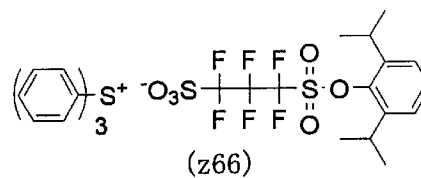
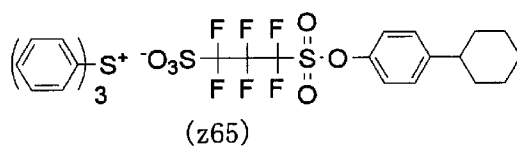
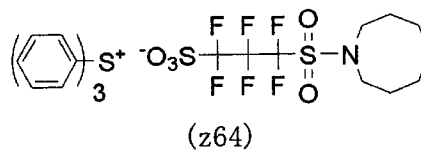
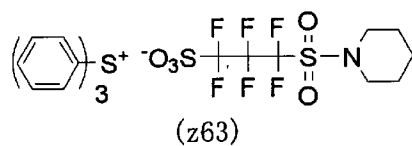
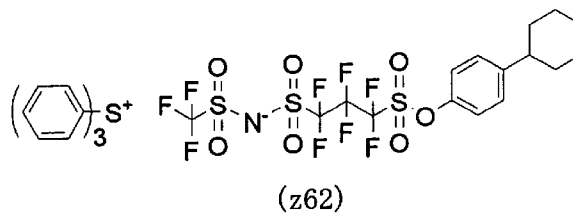
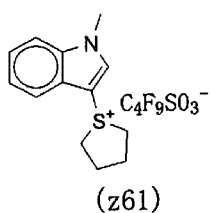
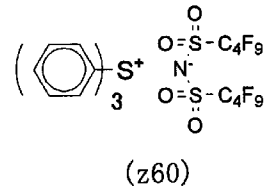
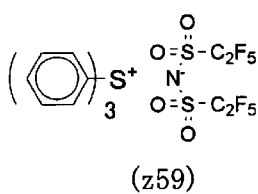
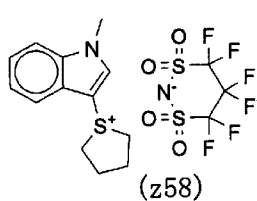
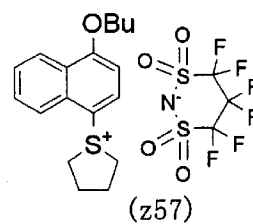
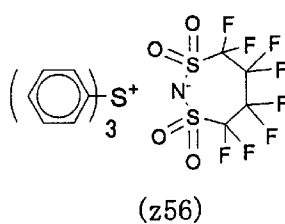
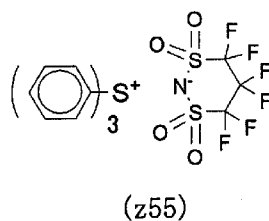
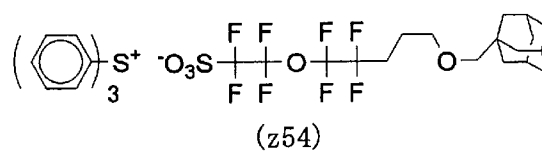
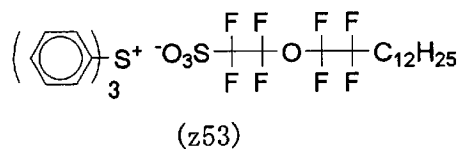
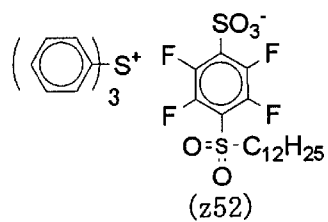
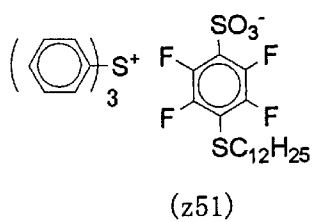
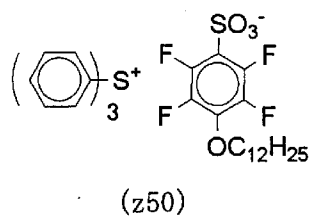
[0209] [化28]



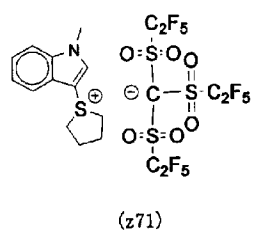
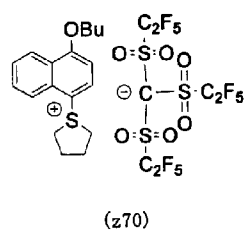
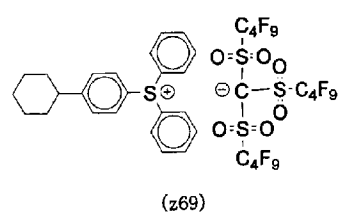
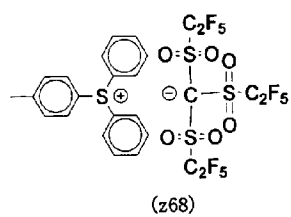
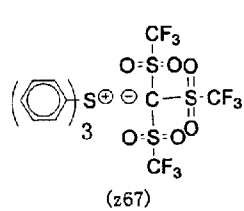
[0210] [化29]



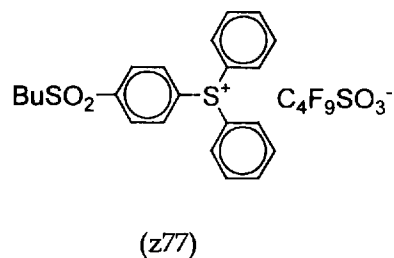
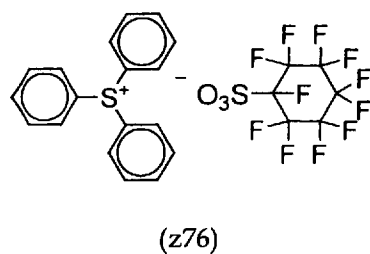
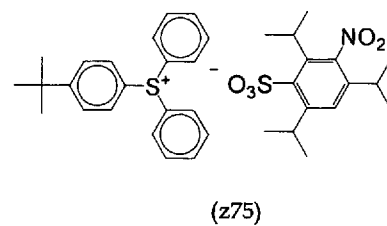
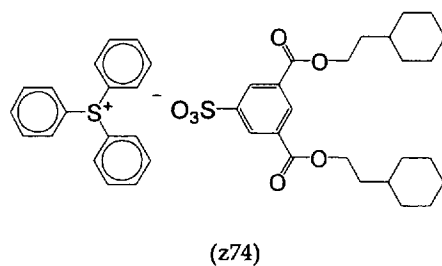
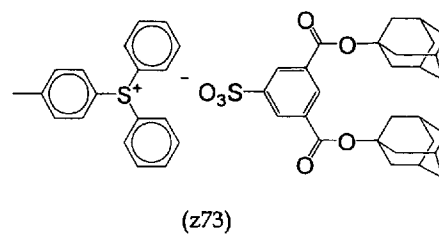
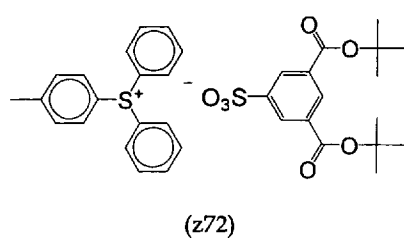
[0211] [化30]



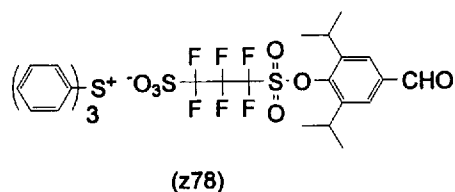
[0212] [化31]



[0213] [化32]



[0214] [化33]



[0215] 光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。2種以上を組み合わせて使用する際には、水素原子を除く全原子数が2以上異なる2種の有機酸を発生する化合物を組み合わせることが好ましい。

光酸発生剤の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

[0216] (C) 溶剤

前記各成分を溶解させてレジスト組成物を調製することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数4～10の環状ラクトン、炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

[0217] アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

。

[0218] 乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

[0219] 炭素数4~10の環状ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

[0220] 炭素数4~10の、環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタン、3-メチルブタン、ピナコロン、2-ペンタン、3-ペンタン、3-メチル-2-ペンタン、4-メチル-2-ペンタン、2-メチル-3-ペンタン、4,4-ジメチル-2-ペンタン、2,4-ジメチル-3-ペンタン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタン、2-ヘキサノ、3-ヘキサノ、5-メチル-3-ヘキサノ、2-ヘプタン、3-ヘプタン、4-ヘプタン、2-メチル-3-ヘプタン、5-メチル-3-ヘプタン、2,6-ジメチル-4-ヘプタン、2-オクタノ、3-オクタノ、2-ノナン、3-ノナン、5-ノナン、2-デカノ、3-デカノ、4-デカノ、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタン、2-メチルシクロペンタン、3-メチルシクロペンタン、2,2-ジメチルシクロペンタン、2,4,4-トリメチルシクロペンタン、シクロヘキサノ、3-メチルシクロヘキサノ、4-メチルシクロヘキサノ、4-エチルシクロヘキサノ、2,2-ジメチルシクロヘキサノ、2,6-ジメチルシクロヘキサノ、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノ、シクロヘプタン、2-メチルシクロヘプタン、3-メチルシクロヘプタンが好ましく挙げられる。

[0221] アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、酢酸-3-メトキシ-3-

メチルブチル、酢酸-1-メトキシ-2-プロピルが好ましく挙げられる。

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130℃以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0222] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特

に好ましい。

- [0223] 溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

レジスト組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～10質量%、より好ましくは1～8.0質量%、さらに好ましくは1.0～6.0質量%である。

- [0224] (D)フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂

本発明のレジスト組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(D)を含むことが好ましい。

樹脂(D)におけるフッ素原子または珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

- [0225] 樹脂(D)は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

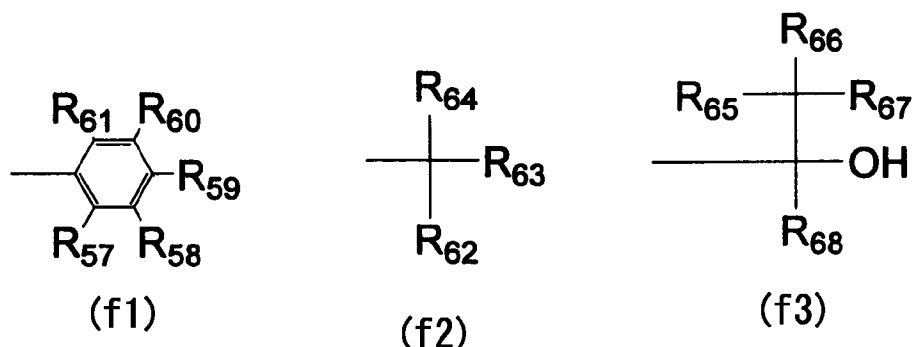
フッ素原子を有するアルキル基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4)は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

- [0226] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

- [0227] [化34]



[0228] 一般式(f1)～(f3)中、

$\text{R}_{57} \sim \text{R}_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{57} \sim \text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{62} \sim \text{R}_{64}$ および $\text{R}_{65} \sim \text{R}_{68}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を表す。 $\text{R}_{57} \sim \text{R}_{61}$ 及び $\text{R}_{65} \sim \text{R}_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～4)が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0229] 一般式(f1)で表される基の具体例としては、例えば、p-パーフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

一般式(f2)で表される基の具体例としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-*t*-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-*t*-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、

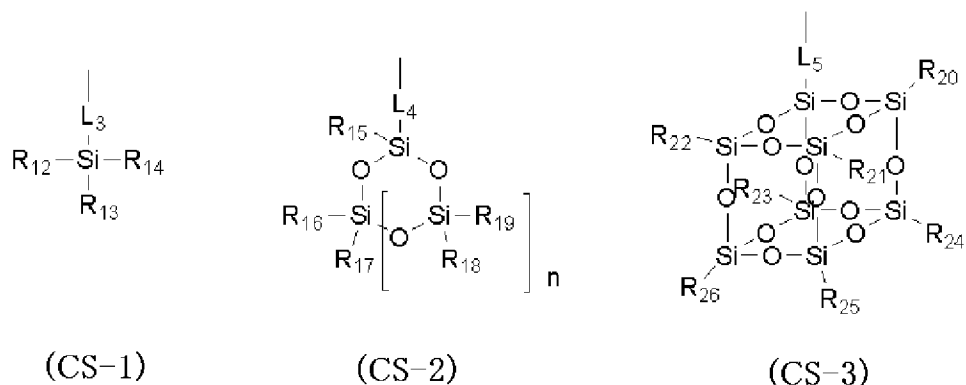
ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

一般式 (f3) で表される基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 等が挙げられ、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ が好ましい。

[0230] 樹脂 (D) は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造 (好ましくはトリアルキルシリル基)、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基などが挙げられる。

[0231] [化35]



[0232] 一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

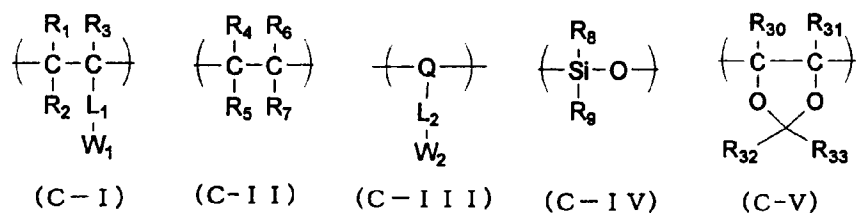
$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{26}$ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20) またはシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 20) を表す。

$\text{L}_3 \sim \text{L}_5$ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

n は 1 ~ 5 の整数を表す。

[0233] 樹脂 (D) として、下記一般式 (C-I) ~ (C-V) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を有する樹脂が挙げられる。

[0234] [化36]



[0235] 一般式(C-I)～(C-V)中、

$R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

$W_1 \sim W_2$ は、フッ素原子および珪素原子の少なくともいずれかを有する有機基を表す。

$R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。ただし、 $R_4 \sim R_7$ の少なくとも1つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 もしくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

R_8 は、水素原子、または炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

R_9 は、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

$L_1 \sim L_2$ は、単結合又は2価の連結基を表し、上記 $L_3 \sim L_5$ と同様のものである。

Q は、単環または多環の環状脂肪族基を表す。すなわち、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

R_{30} 及び R_{31} は、各々独立に、水素又はフッ素原子を表す。

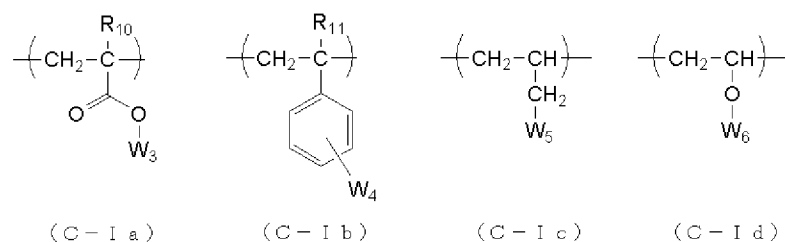
R_{32} 及び R_{33} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、フッ素化アルキル基又はフッ素化シクロアルキル基を表す。

但し、一般式(C-V)で表される繰り返し単位は、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} の内の少なくとも1つに、少なくとも1つのフッ素原子を有する。

[0236] 樹脂(D)は、一般式(C-I)で表される繰り返し単位を有することが好ましく、下記

一般式(C-Ia)～(C-Id)で表される繰り返し単位を有することがさらに好ましい。

[0237] [化37]



[0238] 一般式(C-Ia)～(C-Id)に於いて、

R_{10} 及び R_{11} は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

$\text{W}_3 \sim \text{W}_6$ は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを1つ以上有する有機基を表す。

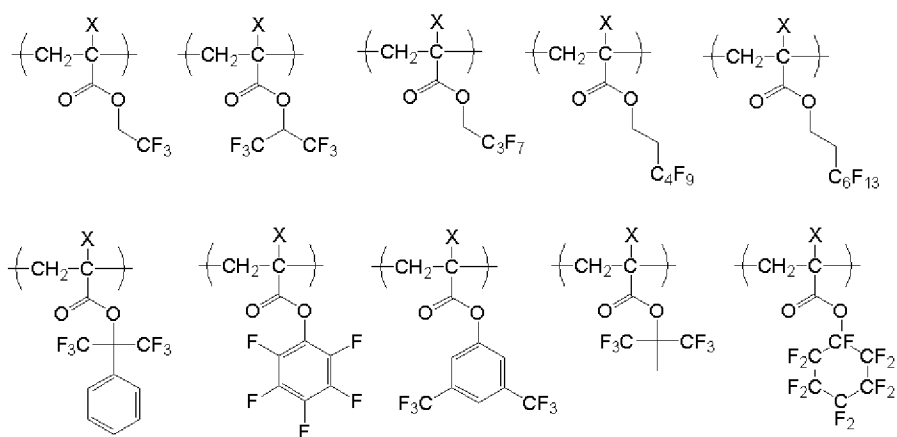
[0239] $\text{W}_1 \sim \text{W}_6$ が、フッ素原子を有する有機基であるとき、炭素数1～20のフッ素化された、直鎖、分岐アルキル基もしくはシクロアルキル基、または、炭素数1～20のフッ素化された直鎖、分岐、または環状のアルキルエーテル基であることが好ましい。

[0240] $\text{W}_1 \sim \text{W}_6$ のフッ素化アルキル基としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-tert-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基などが挙げられる。

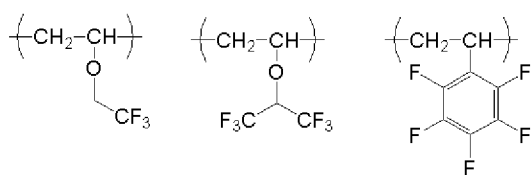
[0241] $\text{W}_1 \sim \text{W}_6$ が、珪素原子を有する有機基であるとき、アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造であることが好ましい。具体的には、前記一般式(CS-1)～(CS-3)で表される基などが挙げられる。

[0242] 以下、一般式(C-I)で表される繰り返し単位的具体例を示す。 X は、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、又は、 $-\text{CF}_3$ を表す。

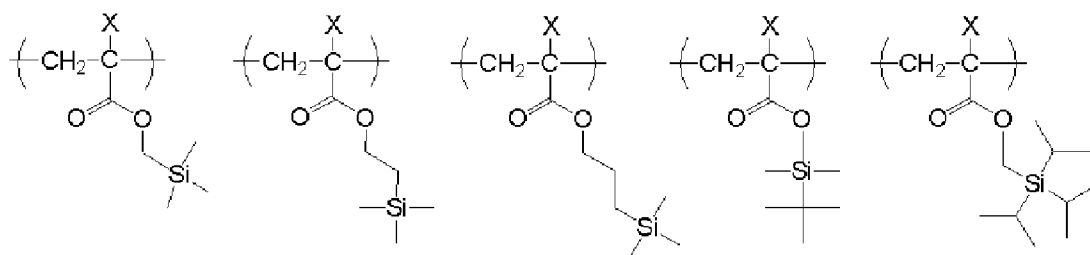
[0243] [化38]



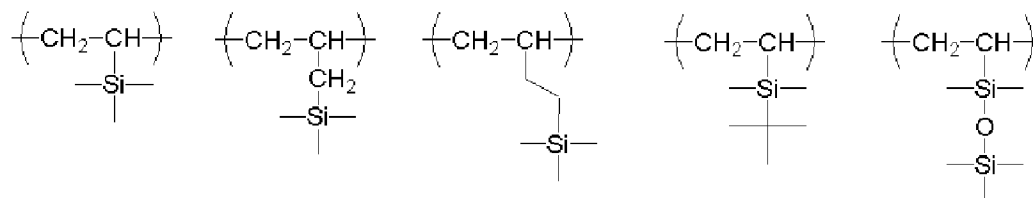
[0244] [化39]



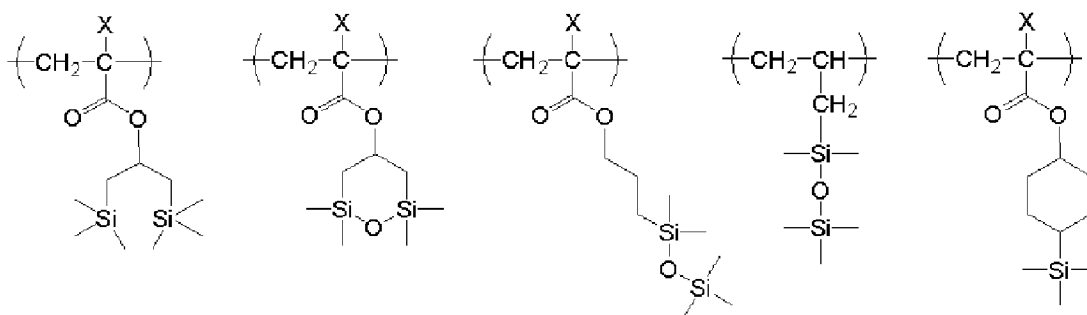
[0245] [化40]



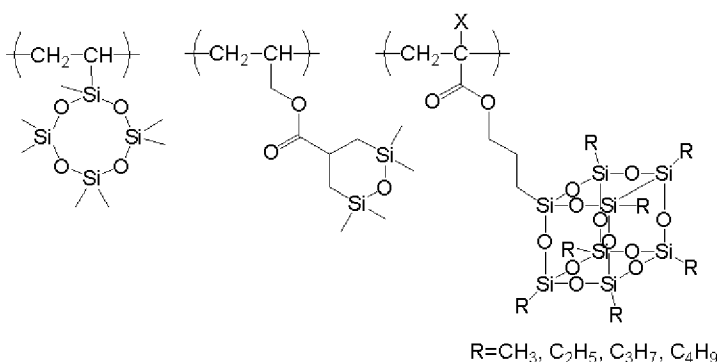
[0246] [化41]



[0247] [化42]



[0248] [化43]



[0249] 樹脂(D)は、下記の(D-1)～(D-6)から選ばれるいずれかの樹脂であることが好ましい。

(D-1)フルオロアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を有する繰り返し単位(a)を有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位(a)のみを有する樹脂。

(D-2)トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位(b)を有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位(b)のみを有する樹脂。

(D-3)フルオロアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を有する繰り返し単位(a)と、分岐状のアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、分岐状のアルケニル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルケニル基(好ましくは炭素数4～20)又はアリール基(好ましくは炭素数4～20)を有する繰り返し単位(c)とを有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位(a)及び繰り返し単位(c)の共重合樹脂。

(D-4)トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位(b)と、分岐状のアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、分岐状のアルケニル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルケニル基(

好ましくは炭素数4～20)又はアリール基(好ましくは炭素数4～20)を有する繰返し単位(c)とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位(b)及び繰返し単位(c)の共重合樹脂。

(D-5)フルオロアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を有する繰返し単位(a)と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰返し単位(b)とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位(a)及び繰返し単位(b)の共重合樹脂。

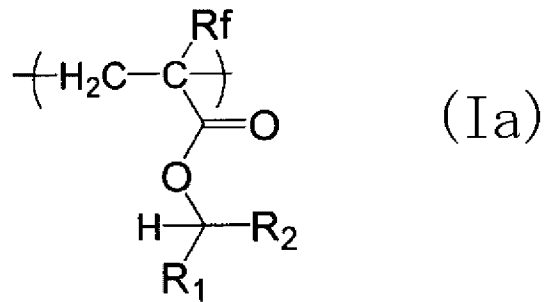
(D-6)フルオロアルキル基(好ましくは炭素数1～4)を有する繰返し単位(a)と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰返し単位(b)と、分岐状のアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～20)、分岐状のアルケニル基(好ましくは炭素数4～20)、シクロアルケニル基(好ましくは炭素数4～20)又はアリール基(好ましくは炭素数4～20)を有する繰返し単位(c)とを有する樹脂、より好ましくは繰返し単位(a)、繰返し単位(b)及び繰返し単位(c)の共重合樹脂。

樹脂(D-3)、(D-4)、(D-6)における、分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、分岐状のアルケニル基、シクロアルケニル基、またはアリール基を有する繰返し単位(c)としては、親疎水性、相互作用性などを考慮し、適当な官能基を導入することができるが、液浸液追随性、後退接触角の観点から、極性基を有さない官能基である方が好ましい。

樹脂(D-3)、(D-4)、(D-6)において、フルオロアルキル基を有する繰返し単位(a)および／またはトリアルキルシリル基、または環状シロキサン構造を有する繰返し単位(b)は、20～99モル%であることが好ましい。

[0250] 樹脂(D)は、下記一般式(Ia)で表される繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0251] [化44]



[0252] 一般式(Ia)に於いて、

Rfは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁は、アルキル基を表す。

R₂は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0253] 一般式(Ia)に於ける、Rf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アルキル基は、炭素数1～3であることが好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

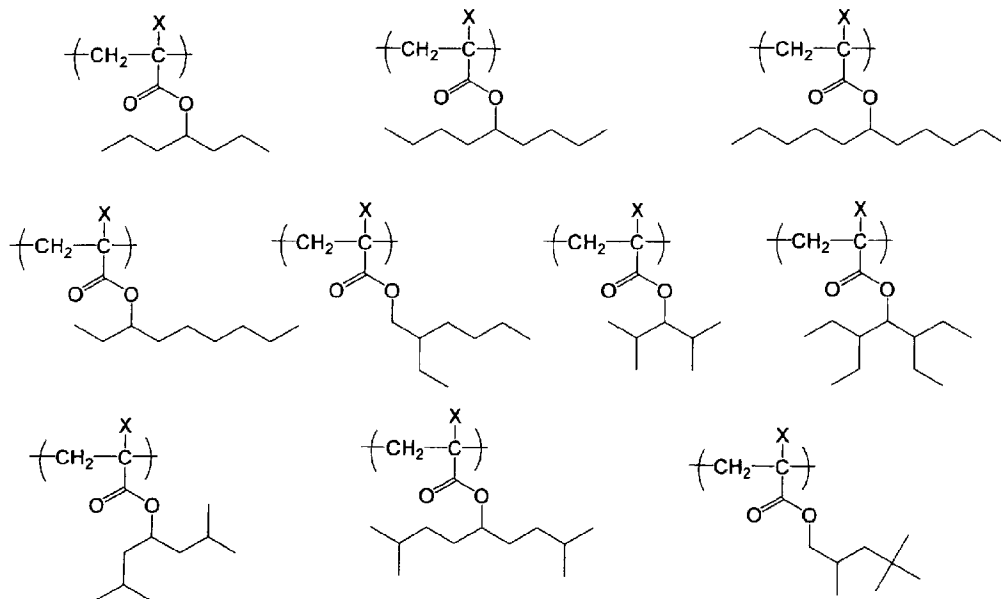
R₁のアルキル基は、炭素数3～10の直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数3～10の分岐状のアルキル基がより好ましい。

R₂は、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数3～10の直鎖若しくは分岐状のアルキル基がより好ましい。

[0254] 以下、一般式(Ia)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

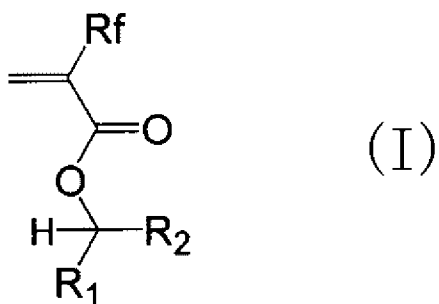
[0255] [化45]

X = Fまたは、CF₃



[0256] 一般式(Ia)で表される繰り返し単位は、下記一般式(I)で表される化合物を重合させることにより形成させることができる。

[0257] [化46]



[0258] 一般式(I)に於いて、

R_fは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁は、アルキル基を表す。

R₂は、水素原子又はアルキル基を表す。

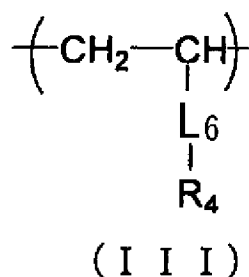
[0259] 一般式(I)に於ける、R_f、R₁及びR₂は、一般式(Ia)に於ける、R_f、R₁及びR₂と同義である。

一般式(I)で表される化合物は、新規化合物である。

一般式(I)で表される化合物は、市販品を使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。合成する場合は、2-トリフルオロメチルメタクリル酸を酸クロリド化後、エステル化することにより得ることができる。

[0260] 一般式(Ia)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D)は、更に、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0261] [化47]



[0262] 一般式(III)に於いて、

R_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する基を表す。

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0263] 一般式(III)に於ける、 R_4 のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

トリアルキルシリル基は、炭素数3～20のトリアルキルシリル基が好ましい。

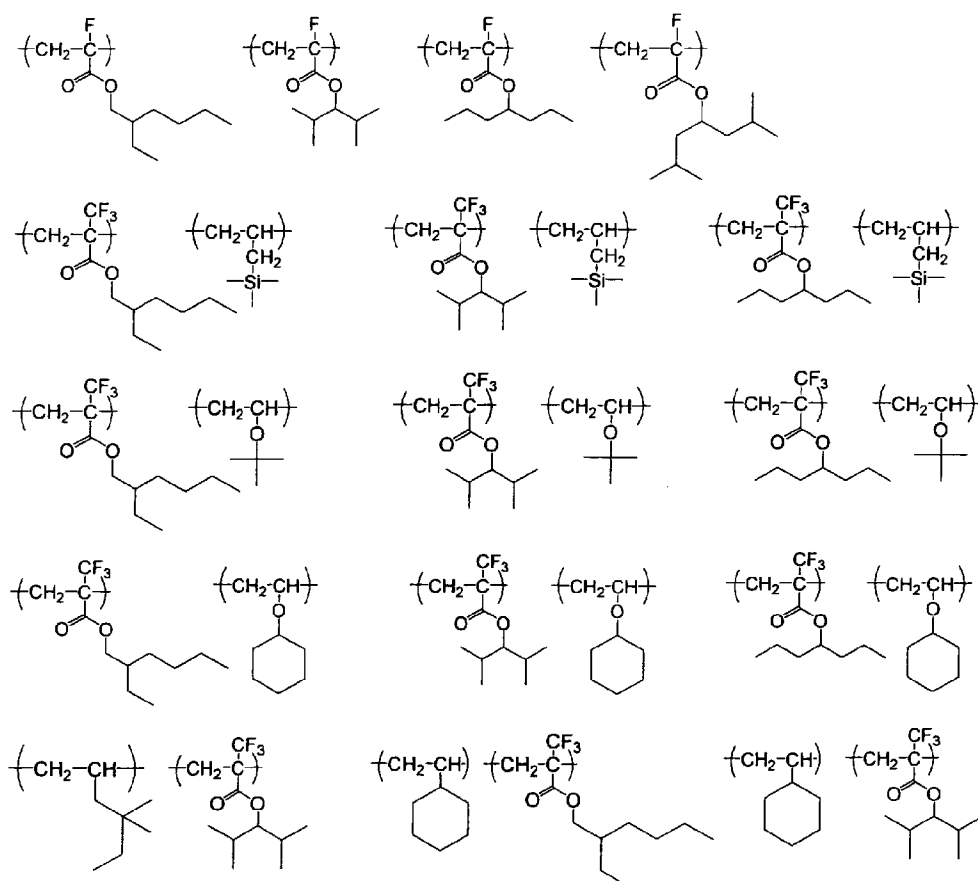
環状シロキサン構造を有する基は、炭素数3～20の環状シロキサン構造を有する基が好ましい。

L_6 の2価の連結基は、アルキレン基(好ましくは炭素数1～5)、オキシ基が好ましい。

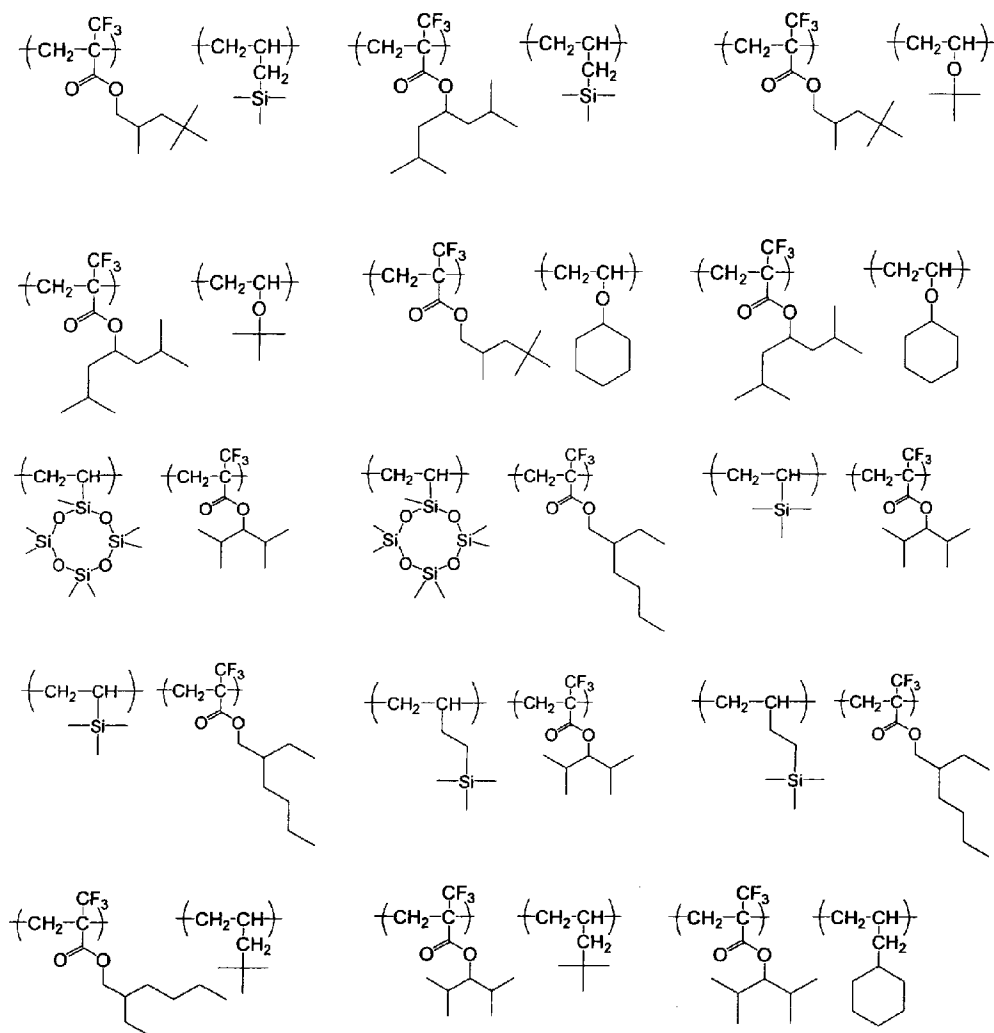
[0264] 以下、一般式(Ia)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D)の具体例を挙げるが、

本発明は、これに限定されるものではない。

[0265] [化48]

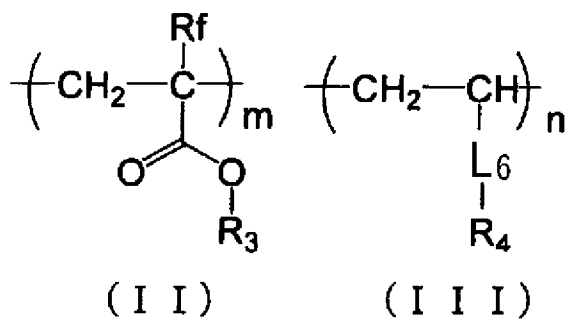


[0266] [化49]



[0267] 樹脂(D)は、下記一般式(II)で表される繰り返し単位及び下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0268] [化50]



[0269] 一般式(II)及び(III)に於いて、

Rfは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基若しくはシクロアルケニル基又はこれらの2つ以上が結合して形成される基を表す。

R_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基若しくは環状シロキサン構造を有する基又はこれらの2つ以上が結合して形成される基を表す。

R_3 及び R_4 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、トリアルキルシリル基は、官能基を導入することができるが、液浸液追随性の観点から、極性基を有さない官能基である方が好ましく、無置換であることがより好ましい。

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

$0 < m < 100$ 。

$0 < n < 100$ 。

[0270] 一般式(II)に於ける、Rfは、一般式(Ia)に於ける、Rfと同様のものである。

R_3 のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

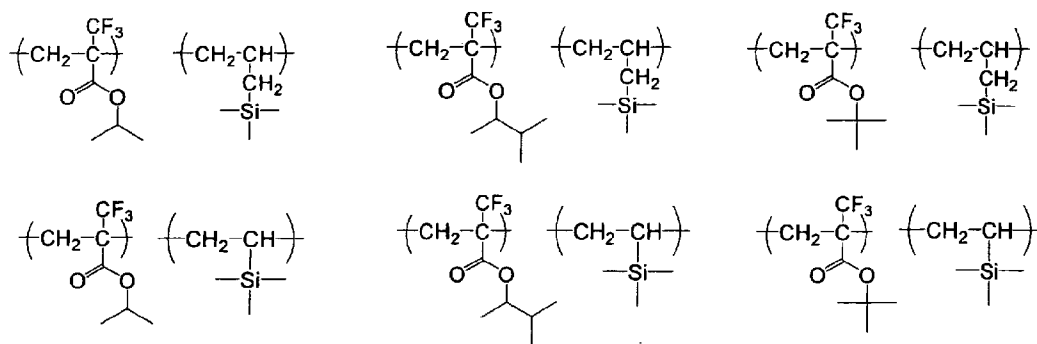
シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

L_6 は、単結合、メチレン基、エチレン基、エーテル基が好ましい。

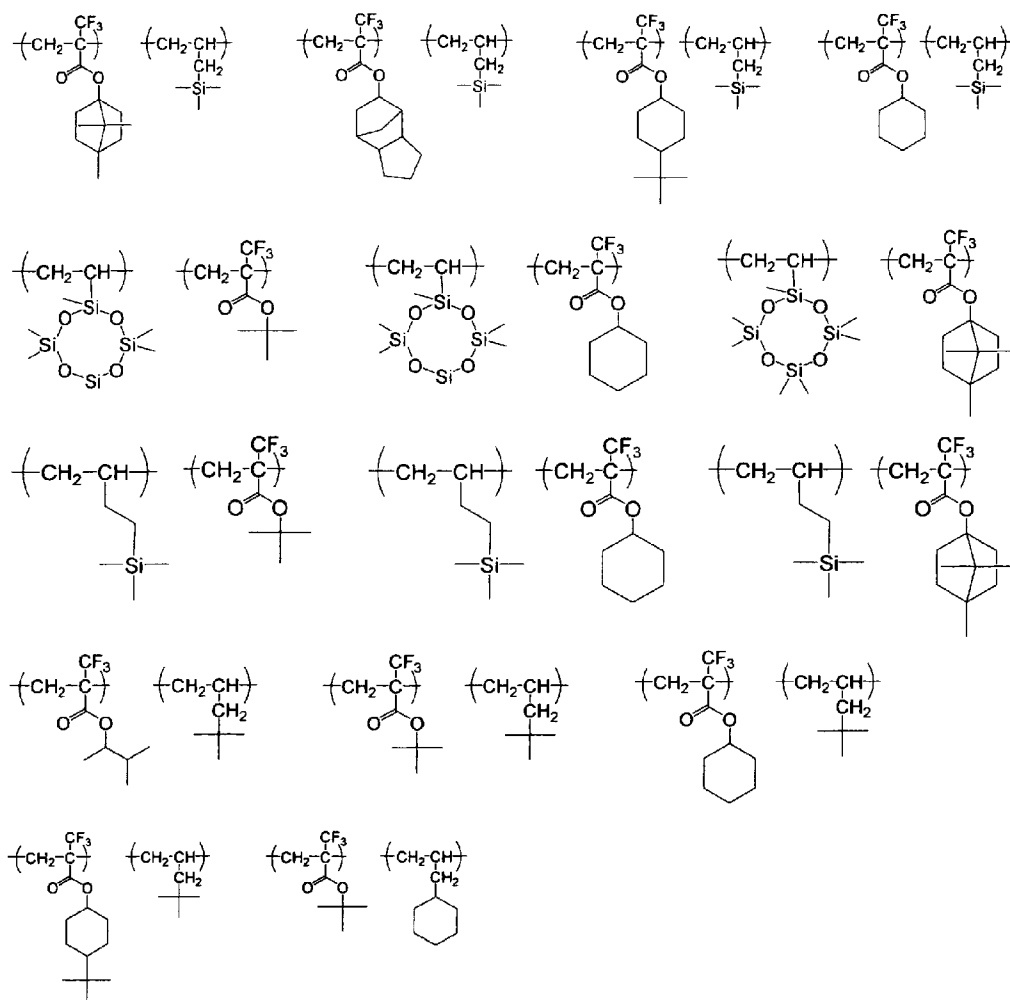
$m = 30 \sim 70$ 、 $n = 30 \sim 70$ であることが好ましく、 $m = 40 \sim 60$ 、 $n = 40 \sim 60$ であることがより好ましい。

[0271] 以下、一般式(II)で表される繰り返し単位及び一般式(III)で表される繰り返し単位を有する樹脂(D)の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0272] [化51]

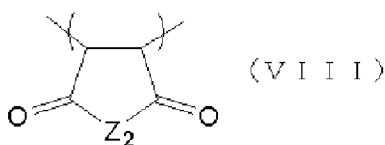


[0273] [化52]



[0274] 樹脂(D)は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0275] [化53]



[0276] 一般式(VIII)に於いて、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、アルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

[0277] 樹脂(D)は、常温(25℃)において、固体あることが好ましい。さらに、ガラス転移温度(Tg)が50～200℃であることが好ましく、80～160℃がより好ましい。

[0278] 25℃において固体であるとは、融点が25℃以上であることをいう。

ガラス転移温度(Tg)は、走査カロリメトリー(Differential Scanning Calorimeter)により測定することができ、例えば、試料を一度昇温、冷却後、再度5℃/分にて昇温したときの比容積が変化した値を解析することにより測定することができる。

[0279] 樹脂(D)は、酸に対して安定で、アルカリ現像液に不溶であることが好ましい。

[0280] 樹脂(D)は、(x)アルカリ可溶性基、(y)アルカリ(アルカリ現像液)の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基及び(z)酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基を有さない方が、液浸液の追随性の点で好ましい。

樹脂(D)中のアルカリ可溶性基又は酸やアルカリの作用により現像液に対する溶解度が増大する基を有する繰り返し単位の総量は、好ましくは、樹脂(D)を構成する全繰り返し単位に対して、20モル%以下、より好ましくは0～10モル%、更により好ましくは0～5モル%である。

また、樹脂(D)は、一般にレジストで使用される界面活性剤とは異なり、イオン結合や(ポリ(オキシアルキレン))基等の親水基を有さない。樹脂(D)が親水的な極性基を含有すると、液浸水の追随性が低下する傾向があるため、水酸基、アルキレングリコール類、スルホン基、から選択される極性基を有さない方がより好ましい。また、主鎖の炭素原子に連結基を介して結合したエーテル基は親水性が増大し液浸液追随

性が劣化するため、有さない方が好ましい。一方で、上記一般式(III)で示されるように主鎖の炭素原子に直接結合したエーテル基は疎水基を発現できる場合があるので好ましい。

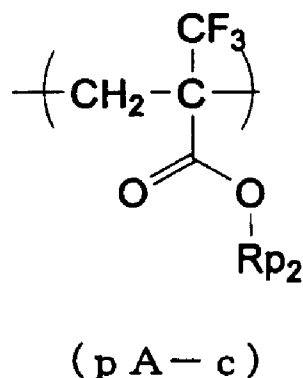
[0281] (x) アルカリ可溶性基としては、たとえば、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基を有する基等が挙げられる。

[0282] (y) アルカリ(アルカリ現像液)の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、例えば、ラクトン基、エステル基、スルホンアミド基、酸無水物、酸イミド基などが挙げられる。

[0283] (z) 酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基としては、酸分解性樹脂(A)における酸分解性基と同様の基が挙げられる。

[0284] ただし、下記一般式(pA-c)で表される繰り返し単位は、樹脂(A)の酸分解性基と比較して酸の作用による分解性が無いかまたは極めて小さく、実質的に非酸分解性と同等と見なす。

[0285] [化54]



[0286] 一般式(pA-c)に於いて、

Rp₂は、式中の酸素原子に結合している3級炭素原子を有する炭化水素基を表す。
。

[0287] 樹脂(D)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、樹脂(D)の分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(D)中10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

[0288] 樹脂(D)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、樹脂(D)の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(D)中10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

[0289] 樹脂(D)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000、特に好ましくは3,000～15,000である。

[0290] 樹脂(D)は、残存モノマー量が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1～5が好ましく、より好ましくは1～3、更により好ましくは1～1.5の範囲である。

[0291] レジスト組成物中の樹脂(D)の添加量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。さらには、0.1～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～3.0質量%であり、さらに好ましくは0.3～2.0質量%である。

[0292] 樹脂(D)は、酸分解性樹脂(A)同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1質量%等であることが好ましく、それによりレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。

[0293] 樹脂(D)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル

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

[0294] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキシドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤を使用することもできる。反応の濃度は、通常5～50質量%であり、好ましくは20～50質量%、より好ましくは30～50質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

[0295] 反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0296] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素;シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素;クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など)、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタンなど)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど)、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、カルボン酸(酢酸など)、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。

これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)または水を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、アルコール(特に、メタノールなど)と他の溶媒(例えば、酢酸エチルなどのエステル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等)との比率は、例えば前者/後者(体積比;25℃)=10/90~99/1、好ましくは前者/後者(体積比;25℃)=30/70~98/2、さらに好ましくは前者/後者(体積比;25℃)=50/50~97/3程度である。

[0297] 沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100~10000質量部、好ましくは200~2000質量部、さらに好ましくは300~1000質量部である。

[0298] ポリマー溶液を沈殿又は再沈殿溶媒(貧溶媒)中に供給する際のノズルの口径は、好ましくは4mm φ以下(例えば0.2~4mm φ)である。また、ポリマー溶液の貧溶媒中への供給速度(滴下速度)は、線速度として、例えば0.1~10m/秒、好ましくは

0.3～5m/秒程度である。

[0299] 沈殿又は再沈殿操作は攪拌下で行うのが好ましい。攪拌に用いる攪拌翼として、例えば、デスクタービン、ファンタービン(パドルを含む)、湾曲羽根タービン、矢羽根タービン、ファウドラ型、ブルマージン型、角度付き羽根ファンタービン、プロペラ、多段型、アンカー型(又は馬蹄型)、ゲート型、二重リボン、スクリューなどを使用できる。攪拌は、ポリマー溶液の供給終了後も、さらに10分以上、特に20分以上行うのが好ましい。攪拌時間が少ない場合には、ポリマー粒子中のモノマー含有量を充分低減できない場合が生じる。また、攪拌翼の代わりにラインミキサーを用いてポリマー溶液と貧溶媒とを混合攪拌することもできる。

[0300] 沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近(例えば20～35℃程度)である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

[0301] 沈殿又は再沈殿した粒子状ポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下(好ましくは減圧下)、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0302] 尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。

即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ(工程a)、樹脂を溶液から分離し(工程b)、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製(工程c)、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量(好ましくは5倍以下の体積量)で、接触させることにより樹脂固体を析出させ(工程d)、析出した樹脂を分離する(工程e)ことを含む方法でもよい。

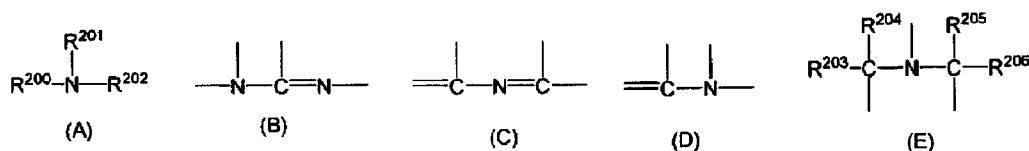
樹脂溶液Aの調製に際し使用する溶媒は、重合反応に際しモノマーを溶解させる溶媒と同様の溶媒を使用することができ、重合反応に際し使用した溶媒と同一であっても異なってもよい。

[0303] (E)塩基性化合物

本発明のレジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(E)塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式(A)～(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0304] [化55]



[0305] 一般式(A)～(E)中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～20)又はアリアル基(炭素数6～20)を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0306] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、または炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

これら一般式(A)～(E)中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0307] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0308] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダ

ゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1,4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1,5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカー7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(*t*-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(*n*-ブチル)アミン、トリ(*n*-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2,6-ジイソプロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジブチルアニリン、*N,N*-ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、*N,N*-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

[0309] 塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

[0310] 酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物(モル比)=2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0311] (F)界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、更に(F)界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

[0312] 本発明のレジスト組成物が上記(F)界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0313] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション

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

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

[0314] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体などを挙げることができる。

[0315] また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシ

プロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

[0316] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

[0317] (F)界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%である。

[0318] (G)カルボン酸オニウム塩

本発明におけるレジスト組成物は、(G)カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、(G)カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明の(H)カルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでも良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

[0319] フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサノカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

[0320] これらの(G)カルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキッド、ヨードニウムヒドロ

キシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0321] (G)カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

[0322] (H)その他の添加剤

本発明のレジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物(例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物)等を含有させることができる。

[0323] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

実施例

[0324] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

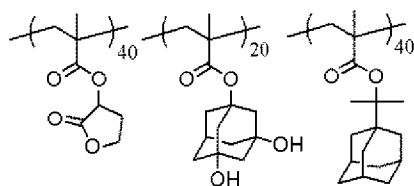
[0325] 合成例1(樹脂(A1)の合成)

窒素気流下、メチルイソブチルケトン8.4gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、メタクリル酸2-(1-アダマンチル)プロパン-2-イル9.4g、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル4.5g、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン6.1g及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して6モル%をメチルイソブチルケトン75.3gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘブタン720ml/酢酸エチル80mlに注ぎ、析出した紛体をろ取、乾燥すると、樹脂(A1)が18.3g得られた。得

られた樹脂の重量平均分子量は7000、分散度(Mw/Mn)は1.80であった。

[0326] [化56]

樹脂(A1) 重量平均分子量7000、分散度1.80、
モル組成比40/20/40

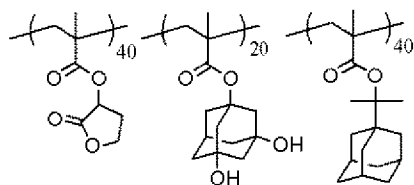


[0327] 合成例2(樹脂(A2)の合成)

窒素気流下、メチルイソブチルケトン8.4gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、メタクリル酸2-(1-アダマンチル)プロパン-2-イル9.4g、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル4.5g、β-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン6.1g及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して7モル%をメチルイソブチルケトン75.3gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘブタン680ml/酢酸エチル120mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(A2)が17.5g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は5800、分散度(Mw/Mn)は1.53であった。

[0328] [化57]

樹脂(A2) 重量平均分子量5800、分散度1.53、
モル組成比40/20/40



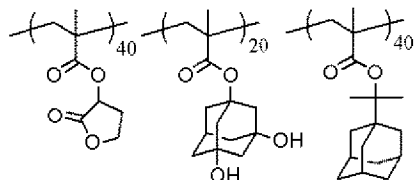
[0329] 合成例3(樹脂(A3)の合成)

窒素気流下、メチルイソブチルケトン19.4gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、メタクリル酸2-(1-アダマンチル)プロパン-2-イル9.4g、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル4.5g、β-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン6.1g及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して12モル%をメチルイソブチルケトン65.3gに溶解させた溶液を8時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘブタン720ml/酢酸エ

チル80mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(A3)が15.5g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は2800、分散度(Mw/Mn)は1.26であった。

[0330] [化58]

樹脂(A3) 重量平均分子量2800、分散度1.26、
モル組成比40/20/40

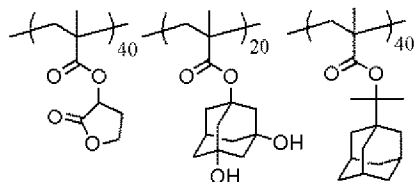


[0331] 合成例4(樹脂(A4)の合成)

窒素気流下、メチルイソブチルケトン8.4gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、メタクリル酸2-(1-アダマンチル)プロパン-2-イル9.4g、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル4.5g、β-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン6.1g及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して6モル%をメチルイソブチルケトン75.3gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘブタン680ml/酢酸エチル120mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(A4)が17.6g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は7000、分散度(Mw/Mn)は1.55であった。

[0332] [化59]

樹脂(A4) 重量平均分子量7000、分散度1.55、
モル組成比40/20/40



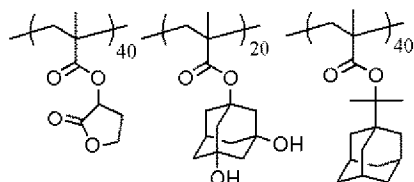
[0333] 合成例5(樹脂(A5)の合成)

窒素気流下、メチルイソブチルケトン8.4gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、メタクリル酸2-(1-アダマンチル)プロパン-2-イル9.4g、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル4.5g、β-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン6.1g及びアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して7モル%をメチルイソブチルケトン75.3gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終

了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘブタン720ml／酢酸エチル80mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(A5)が18.5g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は6000、分散度(Mw/Mn)は1.75であった。

[0334] [化60]

樹脂(A5) 重量平均分子量6000、分散度1.75、
モル組成比40/20/40



[0335] レジスト組成物(A1)

下記に示す成分をポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(60:40)の混合溶剤に溶解させ得た固形分濃度5.8質量%の溶液をポアサイズ0.1 μ mのポリエチレンフィルターで濾過してレジスト組成物(A1)を調製した。

(樹脂A1)1.83g、トリフェニルスルホニウムノナフレート69.6mg、ジフェニルアニリン8.7mg、PF6320(OMNOVA社製フッ素系界面活性剤)1.7mg。

[0336] レジスト組成物(A2)～(A5)

樹脂(A1)の代わりに、樹脂(A2)～(A5)を調合して用いた以外は同様にして、レジスト組成物(A2)～(A5)を調製した。

[0337] 比較例1

8インチシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したレジスト組成物(A1)を塗布し、120℃で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン露光を行った。その後120℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(2.38質量%) (ポジ型現像液)で30秒間現像(ポジ型現像)し、純水でリンスし、ピッチ600nm、線幅450nmのパターンを得た。次に、酢酸ブチル(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)を行い、次いで、1-ヘキサノール(ネガ型現像用リンス液)で30秒間リンスした後、3000rpmの回転数で

30秒間ウェハを回転させることにより、150nm(1:1)のラインアンドスペースレジストパターンを得た。

[0338] 実施例1～4

比較例1の方法と同様にして、レジスト組成物(A2)～(A5)をそれぞれ用いて150nm(1:1)のレジストパターンを得た。

[0339] ラインエッジラフネス(LER)の評価

比較例1・実施例1～4で得られた150nm(1:1)のラインアンドスペースレジストパターンを走査型顕微鏡(日立社製S9260)で観察し、150nmラインパターンの長手方向のエッジ2 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を50ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ (単位nm)を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

結果を表1に示した。

[0340] [表1]

表 1

	レジスト組成物	樹脂	分子量	分散度	LER (nm)
比較例 1	A1	A1	7000	1.80	9.5
実施例 1	A2	A2	5800	1.53	6.8
実施例 2	A3	A3	2800	1.26	5.2
実施例 3	A4	A4	7000	1.55	7.0
実施例 4	A5	A5	6000	1.75	7.1

[0341] 実施例5

8インチシリコンウェハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したレジスト組成物(A2)を塗布し、120℃で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウェハをArFエキシマレーザースキャナー(NA0.75)を用い、パターン露光を行った。その後120℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(2.38質量%)(ポジ型現像液)で30秒間現像(ポジ型現像)し、純水でリンスし、ピッチ600nm、線幅450nmのパターンを得た。次に、酢酸エチル(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)を行い、次いで、1-ヘキサノール(ネガ型現像用リンス液)で30秒間リンスした後、3000rpmの回転数で

30秒間ウェハを回転させることにより、150nm(1:1)のラインアンドスペースレジストパターンを得た。

[0342] 実施例6～18

実施例5の方法と同様にして、レジスト組成物(A2)を用い、ネガ型現像液とネガ型現像用リンス液の組み合わせを表2に示した通りにして、150nm(1:1)のレジストパターンを得た。

[0343] 寸法均一性の評価

実施例1及び5～18で得られた150nm(1:1)のラインアンドスペースレジストパターンを走査型顕微鏡(日立社製S9260)を用い、2nm間隔で50箇所寸法を測定し、50箇所の標準偏差を求め、 3σ を算出した(単位はnm)。値が小さいほど良好な性能であることを示す。結果を表2に示した。

[0344] [表2]

表 2

	ネガ型現像液	ネガ型現像用リンス液	寸法均一性 (nm)
実施例 1	酢酸ブチル	1-ヘキサノール	3.1
実施例 5	酢酸エチル	1-ヘキサノール	8.4
実施例 6	酢酸イソアミル	1-ヘキサノール	3.1
実施例 7	メチルイソブチルケトン	1-ヘキサノール	3.5
実施例 8	2-ヘキサノン	1-ヘキサノール	2.7
実施例 9	メチルエチルケトン	1-ヘキサノール	9.6
実施例 10	ジブチルエーテル	1-ヘキサノール	11.6
実施例 11	ジブチルエーテル	1-ヘキサノール	4.2
実施例 12	酢酸ブチル/2-ヘキサノン (80/20)	1-ヘキサノール	3.5
実施例 13	酢酸イソアミル/ジブチルエーテル (70/30)	1-ヘキサノール	3.8
実施例 14	酢酸イソアミル	1-ヘプタノール	8.8
実施例 15	酢酸イソアミル	2-ヘプタノール	3.3
実施例 16	酢酸イソアミル	デカン	4.3
実施例 17	酢酸イソアミル	ドデカン	9.2
実施例 18	酢酸イソアミル	1-ヘプタノール/デカン (50/50)	3.7

[0345] 実施例1及び5～18で用いたネガ型現像液用の溶剤と、ネガ型現像用リンス液用の溶剤の蒸気圧及び沸点を表3に記す。

[0346] [表3]

表 3

溶剤名	蒸気圧 (20℃)	沸点
酢酸ブチル	1. 2kPa	126℃
酢酸エチル	10kPa	77℃
酢酸イソアミル	0. 53kPa	142℃
メチルイソブチルケトン	2. 1kPa	117～118℃
2-ヘキサノン	0. 36kPa	126～128℃
メチルエチルケトン	10. 5kPa	80℃
ジブチルエーテル	8. 3kPa	88～90℃
ジブチルエーテル	0. 64kPa	142℃
1-ヘキサノール	0. 13kPa	157℃
1-ヘプタノール	0. 015kPa	175℃
2-ヘプタノール	0. 13kPa	150～160℃
デカン	0. 17kPa	174. 2℃
ドデカン	0. 040kPa	216. 2℃

[0347] 実施例19

8インチシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したレジスト組成物(A2)を塗布し、120℃で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザースキャナー(NA0. 75)を用い、パターン露光を行った。次に、酢酸ブチル(ネガ型現像液)で30秒間現像(ネガ型現像)を行い、次いで、1-ヘキサノール(ネガ型現像用リンス液)で30秒間リンスした後、3000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ400nm、線幅200nmのパターンを得た。

[0348] 実施例20～29

実施例19の方法と同様にして、レジスト組成物(A2)～(A5)及び(B1)～(B6)をそれぞれ用いてピッチ400nm、線幅200nmのパターンを得た。なお、レジスト組成物(A2)～(A5)の処方については、先に示した通りであり、(B1)～(B6)については、下記表5に示すものである。

[0349] ラインエッジラフネス(LER)の評価

実施例19～29で得られたピッチ400nm、線幅200nmのパターンを走査型顕微鏡(日立社製S9260)で観察し、200nmラインパターンの長手方向のエッジ2 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を50ポイント測定し、標準偏差を

求め、 3σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。結果を表4および表5に示した。

[0350] [表4]

表 4

実施例	レジスト組成物	樹脂	分子量	分散度	LER (nm)
19	A1	A1	7000	1.80	8.9
20	A2	A2	5800	1.53	6.3
21	A3	A3	2800	1.26	5.3
22	A4	A4	7000	1.55	7.2
23	A5	A5	6000	1.75	7.4

[0351] [表5]

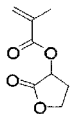
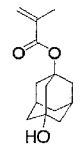
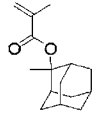
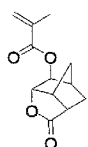
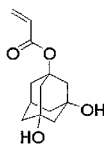
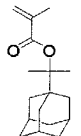
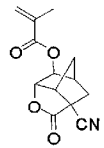
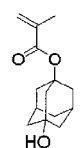
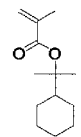
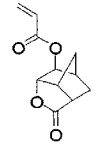
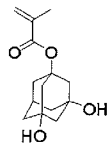
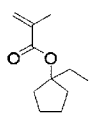
表 5

実施例	レジスト組成物	樹脂 (10g)	酸 発生剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.02g)	溶剤 (質量比)	LER (nm)
24	B1	A6	PAG-A (0.50)	PEA (0.05)	W-5	A1/B1 (60/40)	6.0
25	B2	A7	PAG-E (0.40)	DIA (0.05)	W-2	A1/B2 (40/60)	5.8
26	B3	A8	PAG-B (0.80)	TPA (0.06)	W-6	A2/B3 (95/5)	6.3
27	B4	A9	PAG-C (0.60)	PBI (0.07)	W-1	A2/B1 (50/50)	6.1
28	B5	A7	PAG-F (0.20)	DIA (0.10)	W-4	A2/B2 (40/60)	6.5
29	B6	A9	PAG-D (0.90)	TOA (0.08)	W-3	A1/B3 (90/10)	6.2

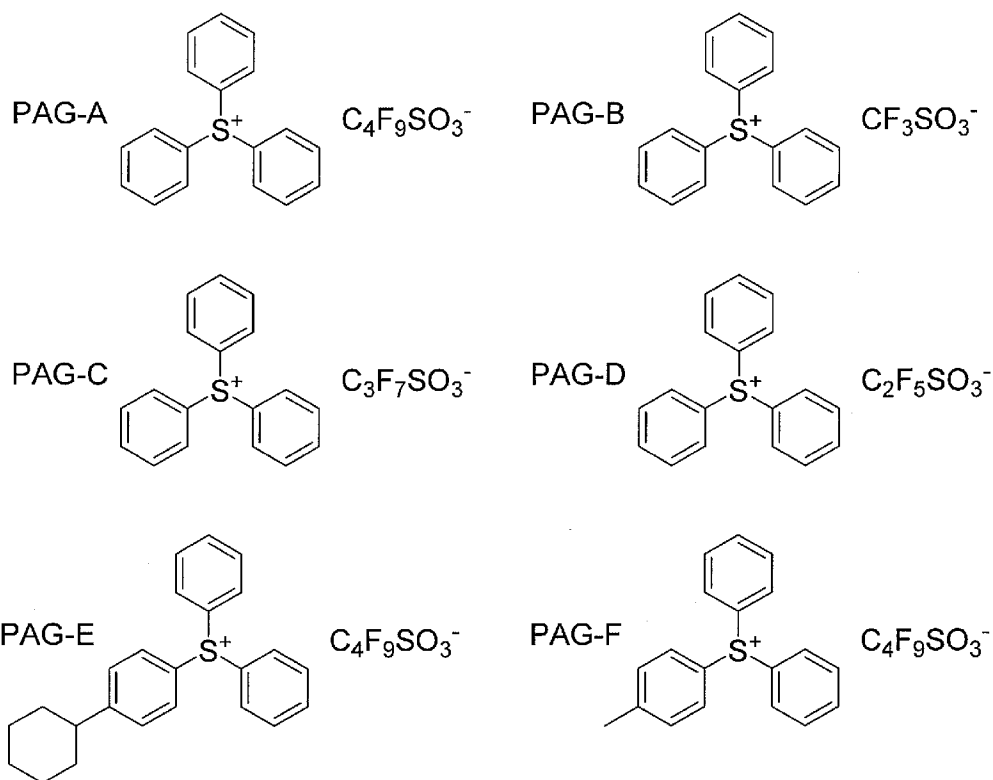
[0352] 実施例で使用した略号は前記具体例および下記のものを示す。

[0353] [表6]

表 6

No	モノマー①	モノマー②	モノマー③	組成比(モル比)	Mw	Mw/Mn
A6				30/30/40	5000	1.4
A7				50/20/30	5500	1.5
A8				50/10/40	4800	1.5
A9				40/20/40	5300	1.6

[0354] [化61]



- [0355] DIA: 2, 6-ジイソプロピルアニリン
 TPA: トリペンチルアミン
 PEA: N-フェニルジエタノールアミン
 TOA: トリオクチルアミン
 PBI: 2-フェニルベンゾイミダゾール
- [0356] W-1: メガファックF176 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素系)
 W-2: メガファックR08 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素及びシリコン系)
 W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製) (シリコン系)
 W-4: トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)製)
 W-5: PF656 (OMNOVA社製、フッ素系)
 W-6: PF6320 (OMNOVA社製、フッ素系)
- [0357] A1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 A2: シクロヘキサノン
 B1: プロピレングリコールモノメチルエーテル
 B2: 乳酸エチル

B3: γ -ブチロラクトン

- [0358] 上記実施例から、本発明のレジスト組成物とネガ型現像液及びネガ型現像用リンス液の組み合わせにより、ラインエッジラフネスが低減され、更に寸法均一性も高いことが明らかである。

産業上の利用可能性

- [0359] 本発明のパターン形成方法およびレジスト組成物により、ラインエッジラフネスが低減され、更に寸法均一性も高いパターンが得られる。特に、実用性の高いネガ型現像技術及びそれを用いた二重現像技術が提供される。これにより、従来と同一光源の下でより微細なパターンニングが可能となる。本発明のパターン形成方法は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトリソグラフィ工程に好適に使用される。
- [0360] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2007年4月13日出願の日本特許出願(特願2007-106175)、2007年7月30日出願の日本特許出願(特願2007-198054)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

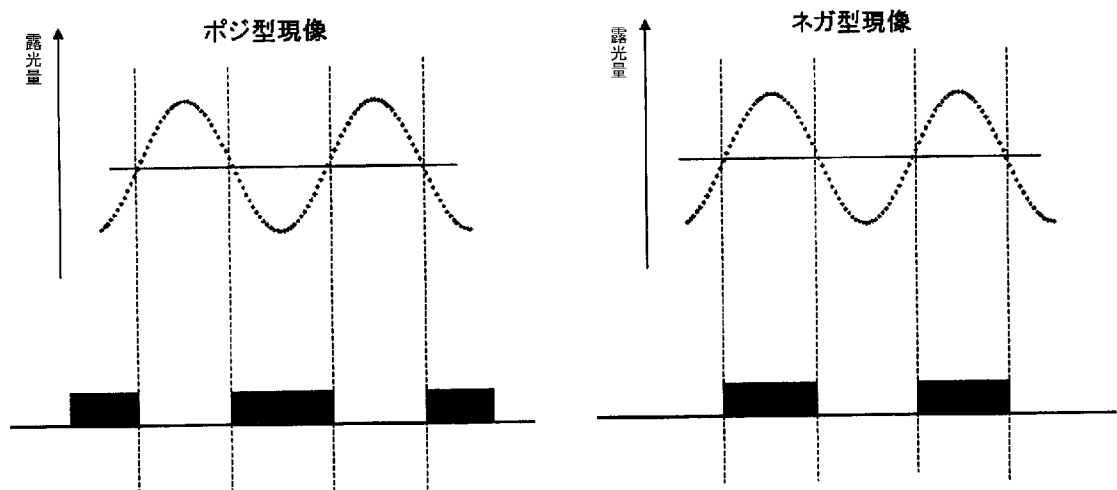
請求の範囲

- [1] (ア)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、
(イ)露光工程、および、
(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。
- [2] (ア)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、
(イ)露光工程、および、
(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。
- [3] (ア)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射により、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、
(イ)露光工程、および、
(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。
- [4] (エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程が、有機溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する20℃における蒸気圧が5.0kPa以下の現像液を用いて行う工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [5] 更に、(カ)有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [6] 有機溶剤を含むリンス液が、20℃における蒸気圧が0.1kPa以上のリンス液であることを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。
- [7] 更に、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とする請求項1～

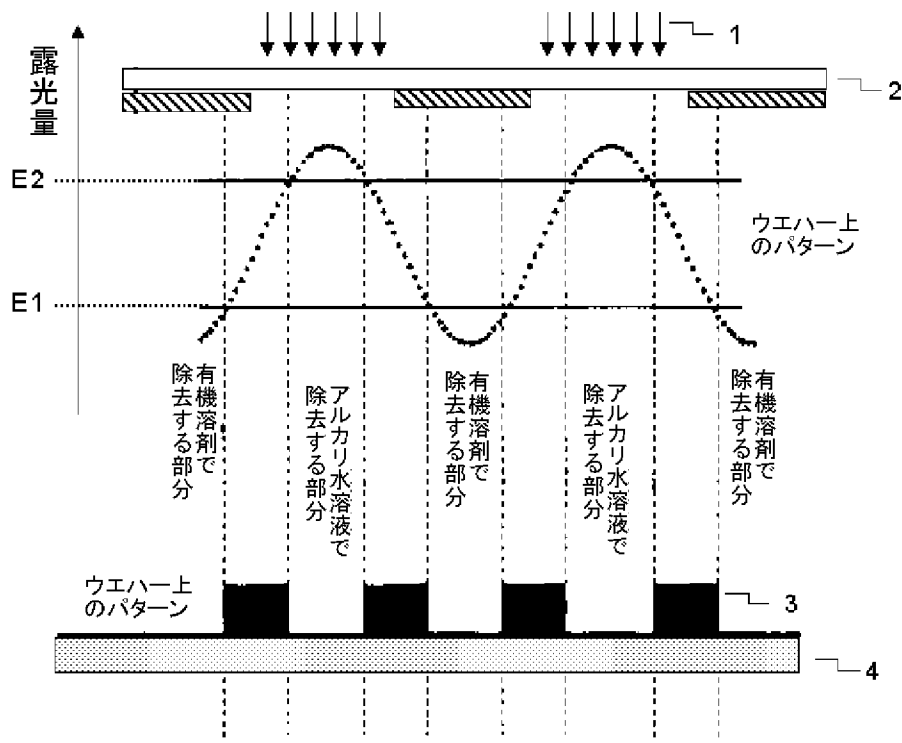
6のいずれかに記載のパターン形成方法。

- [8] (a1)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。
- [9] (a2)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。
- [10] (a3)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とするネガ型現像用レジスト組成物。
- [11] (a1)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。
- [12] (a2)脂環式炭化水素構造を有し、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。
- [13] (a3)脂環式炭化水素構造を有し、分散度が1.7以下であり、重量平均分子量が6000以下であり、かつ酸の作用により極性が増大する樹脂、(B)光酸発生剤、及び(C)溶剤を含有することを特徴とする多重現像用レジスト組成物。
- [14] 有機溶剤を含有し、20℃における蒸気圧が5kPa以下であることを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載のレジスト組成物に用いるネガ型現像用現像液。
- [15] 有機溶剤を含有し、20℃における蒸気圧が0.1kPa以上であることを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載のパターン形成方法に用いるネガ型現像用リンス液。

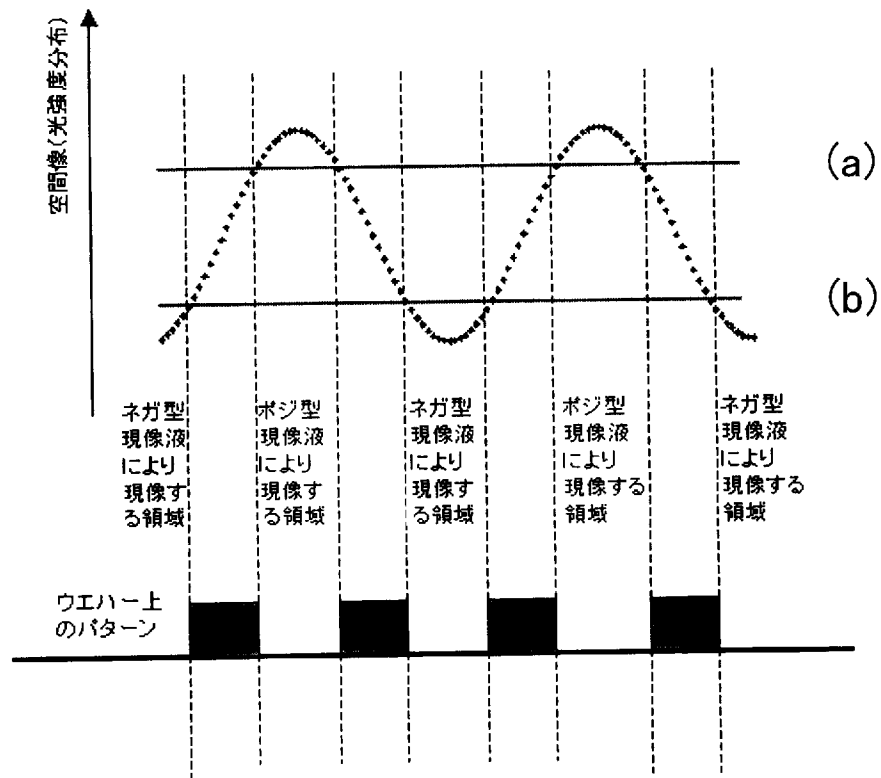
[図1]



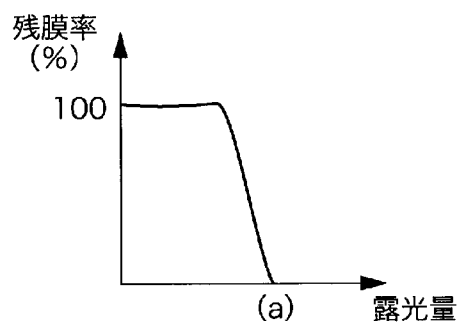
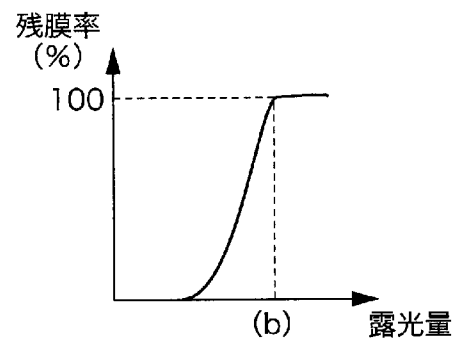
[図2]



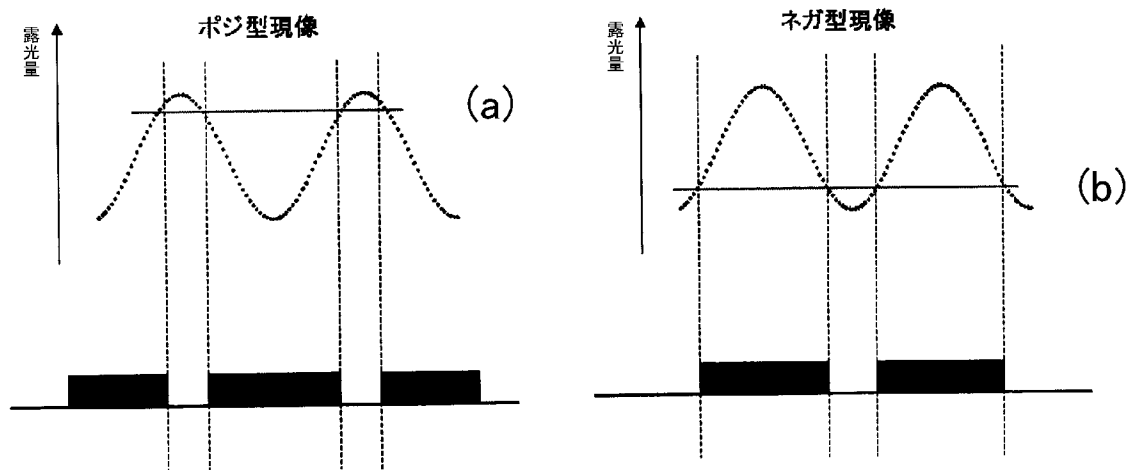
[図3]



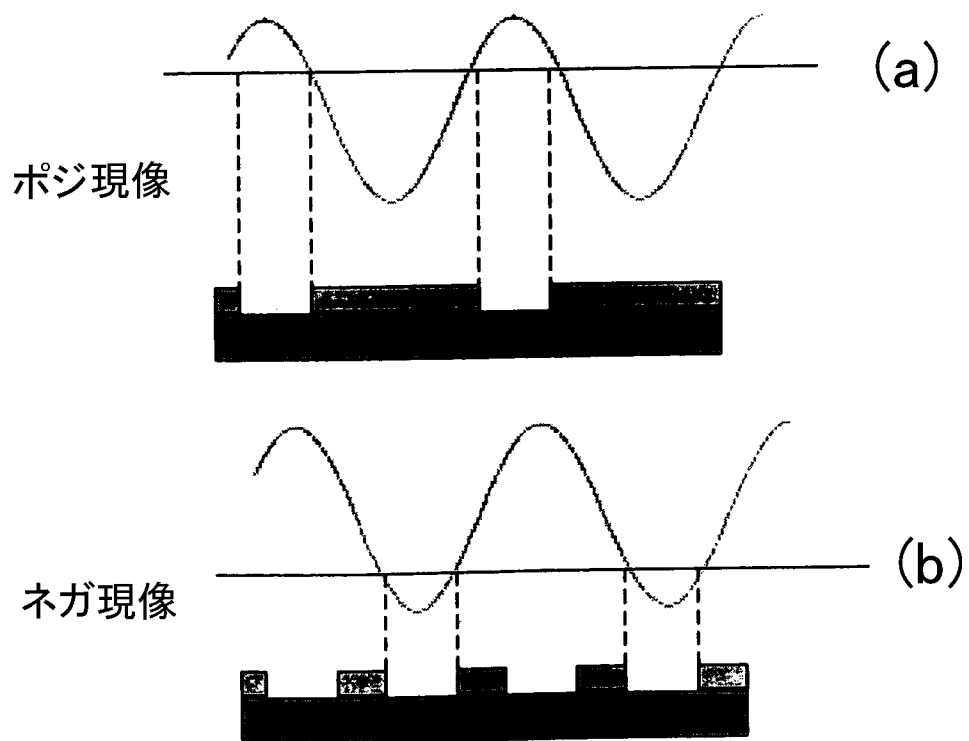
[図4]

ポジ型現像液を用いた場合の
露光量—残膜曲線ネガ型現像液を用いた場合の
露光量—残膜曲線

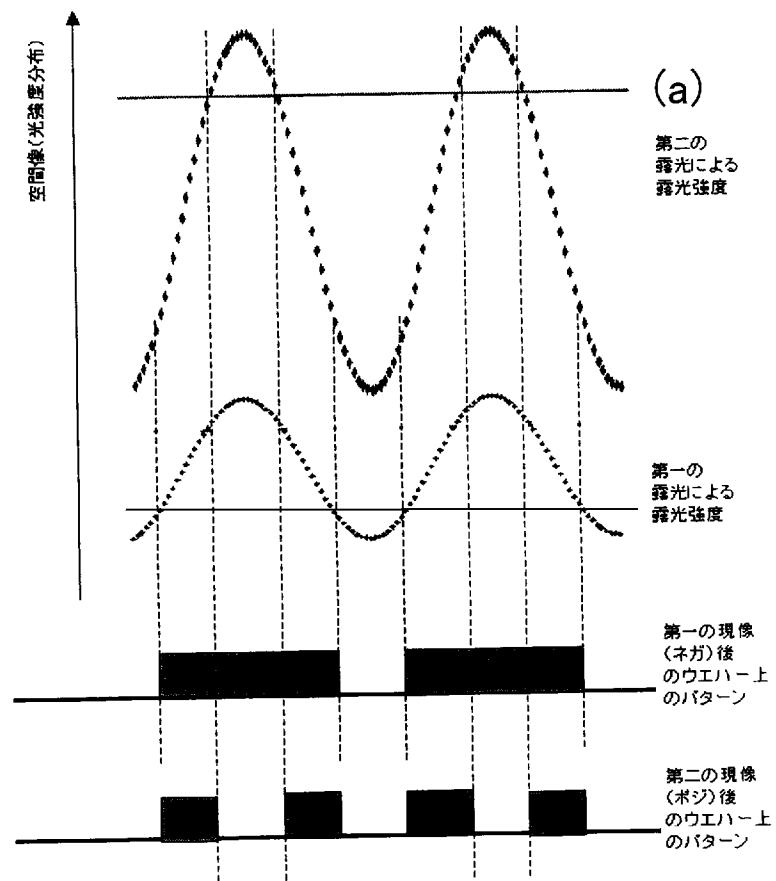
[図5]



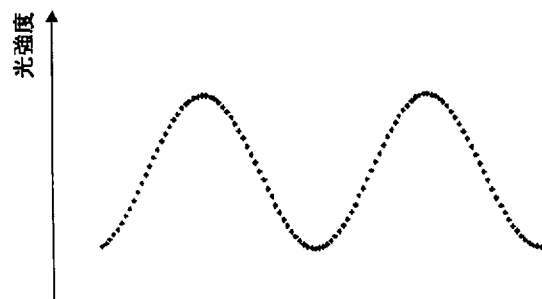
[図6]



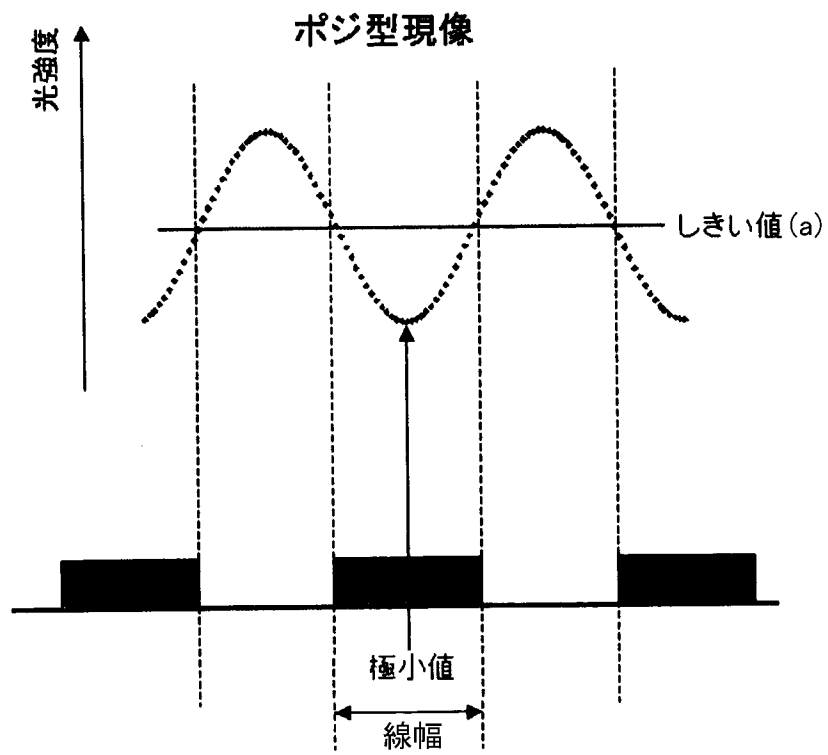
[図7]



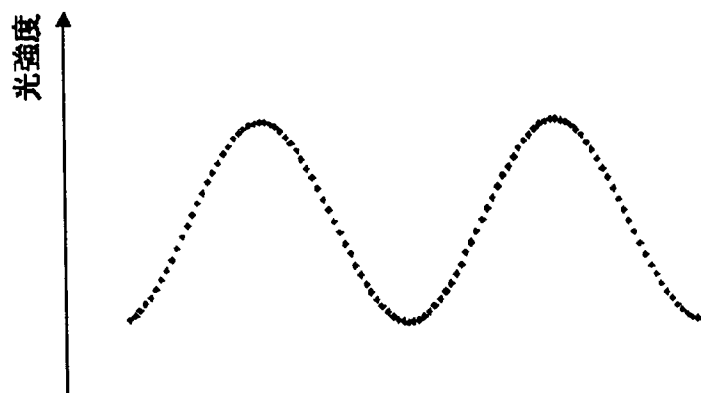
[図8]



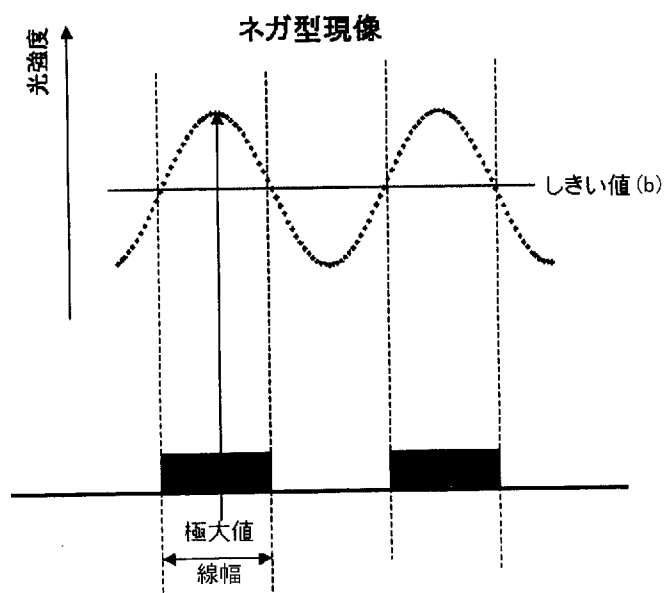
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/30(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(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)

G03F7/30, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
Y X A	JP 2003-270789 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claim 1; Par. Nos. [0020], [0028] to [0052], [0156] to [0173]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-7 8-13 14-15
Y X A	JP 2000-199953 A (Toshiba Corp.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001], [0022], [0028] to [0072] (Family: none)	1-7 14-15 8-13
Y X A	JP 2007-025240 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), Claims 1, 2; Par. Nos. [0001], [0167], [0234]; examples 3, 7, 8 (Family: none)	1-7 8-13 14-15

☒ 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
07 May, 2008 (07.05.08)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2008 (20.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X A	JP 2007-071978 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claim 1; Par. Nos. [0139], [0140], [0201]; examples 7, 14 & US 2007/0054217 A1	1,4-7 8,11 2,3,9,10, 12-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057187

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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/JP2008/057187

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

<Judgment on unity of invention>

Three inventions of A, B and C are described in claims 1 to 15.

A: Invention described in claims 1 to 13

B: Invention described in claim 14

C: Invention described in claim 15

Invention A is recognized as directed to a resin containing a resin, which has an alicyclic hydrocarbon structure and undergoes an increase in polarity upon the action of an acid, and as having a technical feature that the degree of dispersion and the weight average molecular weight fall within respective specific ranges.

On the other hand, inventions B and C are directed to a developing solution having a specific composition and a rinsing liquid having a specific composition each for use in the resist composition according to any of "claims 8 to 13". The use of the developing solution and rinsing liquid in the resist composition according to any of "claims 8 to 13" does not limit the composition of the negative-working developing solution and thus is not a technical feature.

Accordingly, there is no other common matter considered as a special technical feature between invention A and inventions B and C within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Inventions B and C do not satisfy the requirement of unity of invention. Since, however, a document has been found in the course of a search for invention A, the search report was prepared.

<Defect in the international application>

The description to the effect of claim 15 "The method for pattern formation according to any of claims 8 to 13" is unclear because there is no description in claims 8 to 13 on the method for pattern formation.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/30(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(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. G03F7/30, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, 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 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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	
Y X A	JP 2003-270789 A（富士写真フイルム株式会社）2003.09.25, 【請求項1】, 【0020】, 【0028】 - 【0052】, 【0156】 - 【0173】 実施例1 - 4（ファミリーなし）	1 - 7 8 - 13 14 - 15	
Y X A	JP 2000-199953 A（株式会社東芝）2000.07.18, 【請求項1】 - 【請求項3】, 【0001】, 【0022】, 【0028】 - 【0072】（ファミリーなし）	1 - 7 14 - 15 8 - 13	
☒ 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 7 . 0 5 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 2 0 . 0 5 . 2 0 0 8	
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） 古妻 泰一 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3408

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
Y X A	JP 2007-025240 A (富士フイルム株式会社) 2007.02.01, 【請求項 1】, 【請求項 2】, 【0001】, 【0167】, 【0234】 実施例 3, 7, 8 (ファミリーなし)	1-7 8-13 14-15
Y X A	JP 2007-071978 A (富士フイルム株式会社) 2007.03.22, 【請求項 1】, 【0139】, 【0140】, 【0201】 実施例 7, 14 & US 2007/0054217 A1	1, 4-7 8, 11 2, 3, 9, 10, 12- 15

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（PCT17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PCT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はあったが、異議申立てはなかった。

〈発明の単一性の判断について〉

請求の範囲 1－15 には、A、B、C 3 つの発明が記載されている。

A：請求の範囲 1－13 に記載される発明

B：請求の範囲 14

C：請求の範囲 15

A は脂環式炭化水素構造を有し、酸の作用により極性が増大する樹脂を含有する樹脂であって、分散度や重量平均分子量が特定の範囲にあるものを有することを技術的特徴とするものであると認められる。

一方、B、C の発明は、それぞれ「請求項 8～13」のいずれかに係るレジスト組成物に用いられる、特定の組成を有する現像液、リンス液の発明であるが、「請求項 8～13」のいずれかに係るレジスト組成物に用いられることはネガ型現像用現像液の組成を限定する構成ではないため、技術的特徴であるとはいえない。

してみれば、A と B、C の間には PCT 規則 13.2 の第二文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しない。

なお、B、C の発明は、単一性を満たさないものであるが、A の調査の過程において文献が発見されたため、調査報告を作成した。

〈国際出願の不備について〉

請求の範囲 15 「請求項 8～13 のいずれかに記載のパターン形成方法」なる記載は、請求の範囲 8－13 の何処にもパターン形成方法が記載されていないため、不明確なものである。