

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572375号
(P5572375)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	503A
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038	601
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
G03F 7/32	(2006.01)	G03F 7/32	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R

請求項の数 11 (全 107 頁)

(21) 出願番号 特願2009-282310 (P2009-282310)
 (22) 出願日 平成21年12月11日(2009.12.11)
 (65) 公開番号 特開2010-164958 (P2010-164958A)
 (43) 公開日 平成22年7月29日(2010.7.29)
 審査請求日 平成24年6月29日(2012.6.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-318988 (P2008-318988)
 (32) 優先日 平成20年12月15日(2008.12.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 上村 聡
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 樽谷 晋司
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型現像用レジスト組成物、これを用いたパターン形成方法、レジスト膜、及び、パターン

(57) 【特許請求の範囲】

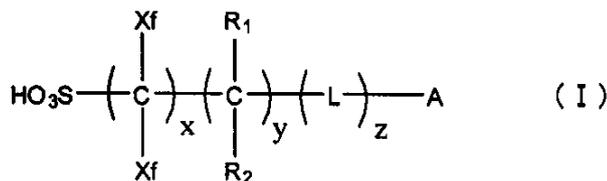
【請求項1】

(ア) (A) 酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が増大して、有機溶剤を含有するネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する光酸発生剤とを含有するネガ型現像用レジスト組成物により膜を形成する工程、

(イ) 露光工程、及び

(エ) 有機溶剤を含有するネガ型現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【化101】



式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基から選ばれる基を表し、複数存在する場合の R_1 、 R_2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、水素原子又はアルキル基を表す。

L は、二価の連結基を表し、該二価の連結基は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基である。複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

A は、環状構造を有する基を表す。

x は1～20の整数を表し、y は0～10の整数を表し、z は0～10の整数を表す。

【請求項2】

前記一般式(I)で表される酸が、下記一般式(II)又は(III)で表される酸であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【化102】



(式中、Aは環状構造を有する基を表す。)

【請求項3】

前記一般式(II)又は(III)で表される酸が、前記一般式(II)で表され、かつ、フッ素原子を2個有する酸であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】

前記一般式(I)～(III)で表される酸におけるAが、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項5】

前記一般式(I)、(II)及び(III)において、Aにおける環状構造が炭素原子を5個以上有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

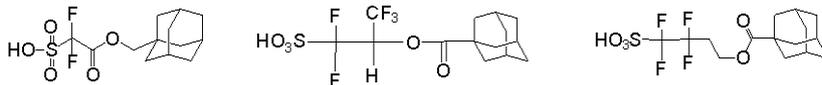
【請求項6】

前記Aとしての環状構造を有する基が環状基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項7】

前記一般式(I)で表される酸が、下記式のいずれかで表される酸であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【化103】



【請求項8】

前記ネガ型現像液が、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種類の溶剤を含有する現像液であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項9】

前記樹脂は、酸の作用により極性が増大して、アルカリ現像液であるポジ型現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、

(ウ)前記ポジ型現像液を用いて現像する工程を更に含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

10

20

30

40

50

前記露光工程（イ）における露光が、液浸露光であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法により形成されたパターン。

【発明の詳細な説明】

【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、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に使用される、ネガ型現像用レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法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露光装置及び液浸式投影露光装置で露光するために好適な、ネガ型現像用レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法に関するものである。

10

【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。

20

【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られている様に次式で表すことができる。

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

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

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】

30

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。

40

【0005】

更に解像力を高める技術として、2重露光技術（Double Exposure Technology）や2重パターニング技術（Double Patterning Technology）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、ウェハ等の被露光物体に縮小転写していた。

50

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じてしまう、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（ウエハー）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等にて紹介されている。

【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。

【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、種々のものが提案されているが、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。

しかしながら、性能が総合的に良好なパターンを形成することが望ましいのはもちろんであるが、そのために必要な、レジスト組成物、現像液、リンス液等の適切な組み合わせを見い出すことが極めて困難であるのが実情であり、改良が求められていた。特に、レジストの解像線幅が微細化するにつれて、ラインパターンのラインエッジラフネス性能の改良やパターン寸法の面内均一性の改良が求められていた。

【0009】

また、従来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若しくは、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、光学像の空間周波数のうち、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。

【0010】

一方、解像力を高める2重パターンング技術としての2重現像技術が特許文献2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に示すように照射光1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。

しかしながら、レジスト組成物とネガ型の現像液の最適な組み合わせを選択するのは非常に困難で、上述の例に於いては、ネガ型現像液を使用した際の現像性が悪化してしまう

10

20

30

40

50

という問題があった。

更に、2重現像により微細パターンを形成する際には、単にネガ型現像液あるいはポジ型現像液を単独で用いた際の解像力が良いだけでは不十分で、ネガ型現像液及びポジ型現像液のいずれに対しても、良好なパターン解像性を示すことが求められていた。

【0011】

上記の問題点を鑑み、2重現像技術において、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增大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少するポジ型レジスト組成物を使用するパターン形成方法が特許文献3で提案されている。この技術によれば、高精度な微細パターンが安定的に得られるとされている。

しかしながら、線幅バラツキ(LWR)、露光ラチチュード(EL)及びフォーカス余裕度(DOF)に優れることにより、より高精度な微細パターンが安定的に得られることが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-156422号公報

【特許文献2】特開2000-199953号公報

【特許文献3】米国特許出願公開2008/0187860号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

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の高精度な微細パターンをより安定的に形成するために、線幅バラツキ(LWR)、露光ラチチュード(EL)及びフォーカス余裕度(DOF)に優れるネガ型現像用レジスト組成物、これを用いたパターン形成方法、レジスト膜及びパターン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】

【0014】

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。

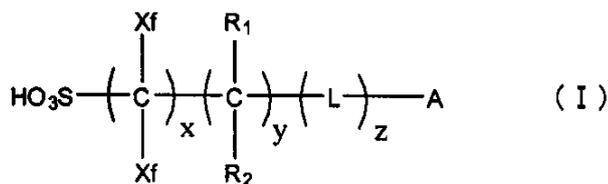
〔1〕

(ア) (A) 酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が增大して、有機溶剤を含有するネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する光酸発生剤とを含有するネガ型現像用レジスト組成物により膜を形成する工程、

(イ) 露光工程、及び

(エ) 有機溶剤を含有するネガ型現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【化104】



式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基から選ばれる基を表し、複数存在する場合の

10

20

30

40

50

R₁、R₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。ただし、R₁及びR₂の少なくとも一方は、水素原子又はアルキル基を表す。

Lは、二価の連結基を表し、該二価の連結基は、-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基である。複数存在する場合のLは同一でも異なっていてもよい。

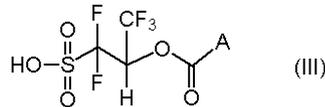
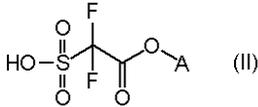
Aは、環状構造を有する基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[2]

前記一般式(I)で表される酸が、下記一般式(II)又は(III)で表される酸であることを特徴とする上記[1]に記載のパターン形成方法。

【化105】



(式中、Aは環状構造を有する基を表す。)

[3]

前記一般式(II)又は(III)で表される酸が、前記一般式(II)で表され、かつ、フッ素原子を2個有する酸であることを特徴とする上記[2]に記載のパターン形成方法。

[4]

前記一般式(I)～(III)で表される酸におけるAが、フッ素原子を含有しないことを特徴とする上記[1]又は[2]に記載のパターン形成方法。

[5]

前記一般式(I)、(II)及び(III)において、Aにおける環状構造が炭素原子を5個以上有することを特徴とする上記[1]～[4]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

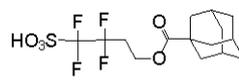
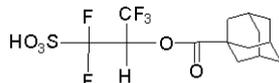
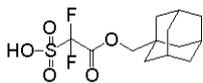
[6]

前記Aとしての環状構造を有する基が環状基であることを特徴とする上記[1]～[5]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[7]

前記一般式(I)で表される酸が、下記式のいずれかで表される酸であることを特徴とする上記[1]に記載のパターン形成方法。

【化106】



[8]

前記ネガ型現像液が、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種類の溶剤を含有する現像液であることを特徴とする上記[1]～[7]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[9]

前記樹脂は、酸の作用により極性が増大して、アルカリ現像液であるポジ型現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、

(ウ)前記ポジ型現像液を用いて現像する工程を更に含むことを特徴とする上記[1]～[8]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[10]

10

20

30

40

50

前記露光工程（イ）における露光が、液浸露光であることを特徴とする、上記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔11〕

上記〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法により形成されたパターン。

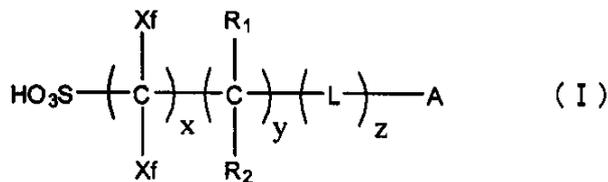
本発明は、上記〔1〕～〔11〕に係る発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

【0015】

（1）（A）酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が增大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、（B）活性光線又は放射線の照射により、下記一般式（I）で表される酸を発生する光酸発生剤と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。

【0016】

【化1】



式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基から選ばれる基を表し、複数存在する場合のR₁、R₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。ただし、R₁及びR₂の少なくとも一方は、水素原子又はアルキル基を表す。

Lは、二価の連結基を表し、該二価の連結基は、COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S、-SO、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基である。複数存在する場合のLは同一でも異なっていてもよい。

Aは、環状構造を有する基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

【0017】

（2）前記一般式（I）で表される酸が、下記一般式（II）又は（III）で表される酸であることを特徴とする（1）に記載のネガ型現像用レジスト組成物。

【0018】

【化2】



（式中、Aは環状構造を有する基を表す。）

【0019】

（3）前記一般式（II）又は（III）で表される酸が、前記一般式（II）で表され、かつ、フッ素原子を2個有する酸であることを特徴とする（2）に記載のネガ型現像用レジスト組成物。

【0020】

（4）前記一般式（I）～（III）で表される酸におけるAが、フッ素原子を含有しないことを特徴とする（1）又は（2）に記載のネガ型現像用レジスト組成物。

【0021】

（5）前記一般式（I）、（II）及び（III）において、Aにおける環状構造が

10

20

30

40

50

炭素数を5個以上有することを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のネガ型現像用レジスト組成物。

【0022】

(6) 前記Aとしての環状構造を有する基が環状基であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載のネガ型現像用レジスト組成物。

【0023】

(7) (ア)(1)~(6)のいずれかに記載のネガ型現像用レジスト組成物により膜を形成する工程と、(イ)露光工程と、(エ)ネガ型現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0024】

(8) 前記ネガ型現像液が、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種類の溶剤を含有する現像液であることを特徴とする(7)に記載のパターン形成方法。

【0025】

(9) 前記樹脂は、酸の作用により極性が増大してポジ型現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、(ウ)ポジ型現像液を用いて現像する工程を更に含むことを特徴とする(7)又は(8)に記載のパターン形成方法。

【0026】

(10) 前記露光工程(イ)における露光が、液浸露光であることを特徴とする、(7)~(9)のいずれかに記載のパターン形成方法。

【0027】

(11) (1)~(6)のいずれかに記載のネガ型現像用レジスト組成物により形成されたレジスト膜。

【0028】

(12) (7)~(9)のいずれかに記載のパターン形成方法により形成されたパターン。

【発明の効果】

【0029】

本発明により、線幅バラツキ(LWR)、露光ラチチュード(EL)、フォーカス余裕度(DOF)、に優れるネガ型現像用レジスト組成物、これを用いたパターン形成方法、レジスト膜及びパターンを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】従来の方法に於ける、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】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】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形態】

10

20

30

40

50

【0031】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、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。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0032】

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、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に実線で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。多重現像（多重現像工程ともいう）とは、上記ポジ型現像液を用いた現像工程と上記ネガ型現像液を用いた現像工程とを組み合わせた現像方式のことである。本発明ではネガ型現像に用いるレジスト組成物のことをネガ型現像用レジスト組成物と呼び、多重現像に用いるレジスト組成物のことを多重現像用レジスト組成物と呼ぶ。以下、単にレジスト組成物と記載されている場合は、ネガ型現像用レジスト組成物のことを示す。ネガ型現像用リンス液とは、ネガ型現像工程の後の洗浄工程に用いられる、有機溶剤を含むリンス液のことを表す。

【0033】

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增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）に対する溶解度が增大し、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合わせた、新しいパターン形成方法を提示する。

【0034】

本発明のネガ型現像用レジスト組成物は、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）に対しても優れた現像特性を示し、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）、及びネガ型現像用レジスト組成物を組合わせることで、多重現像によるパターン形成が可能である。

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、ウエハー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。

【0035】

従って、本発明のネガ型現像用レジスト組成物は多重現像用レジスト組成物としても好適に使用することができる。

【0036】

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) (A) 酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が増大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により、後に詳述する一般式(I)で表される酸を発生する光酸発生剤と、(C) 溶剤と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により膜を形成する工程と、

(イ) 露光工程と、

(エ) ネガ型現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0037】

本発明のパターン形成方法は、前記ネガ型現像液が、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種類の溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

【0038】

本発明のパターン形成方法は、前記樹脂が、酸の作用により極性が増大してポジ型現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、(ウ) ポジ型現像液を用いて現像する工程を更に含むことが好ましい。

【0039】

本発明のパターン形成方法は、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が好ましい。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

本発明のレジスト膜は、本発明のネガ型現像用レジスト組成物により形成されるものである。

また、本発明のパターンは、本発明のパターン形成方法により形成されるものである。

【0044】

本発明を実施するには、(A) 酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が増大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により、後に詳述する一般式(I)で表される酸を発生する光酸発生剤と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、及び、(Ab) 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、(Ac) 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。

本発明を実施するには、更に、(Ad) 有機溶剤を含むネガ型現像用リンス液を使用することが好ましい。

【0045】

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を行う場合、そ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、ポジ型現像液若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、ネガ型若しくはポジ型の現像を行うことが好ましい。更に、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。

【0046】

パターンを形成する方式としては、(a) 極性変換等の化学反応を利用する方式と、(b) 架橋反応や重合反応等の分子間の結合生成を利用する方式が挙げられる。

10

20

30

40

50

架橋反応や重合反応等の分子間の結合により、樹脂の分子量が増大するレジスト材料系では、一つのレジスト材料が、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。

【0047】

本発明によれば、ひとつのレジスト組成物が、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ことが可能である。

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、レジスト組成物は、「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とともに、ポジ型現像液に対する溶解度が増大する膜を形成する樹脂組成物」である。

本発明に於けるレジスト組成物によれば、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性が低減するだけでなく、特に、アルカリ現像液に対する溶解度の増大と、有機溶剤を含む現像液に対する溶解度の減少を同時にもたらすことが可能になる。

【0048】

本発明に於いて、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、及び、ネガ型現像液対し不溶化する最小の露光量、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小の露光量、及び、ネガ型現像液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、まずレジストをウェハに塗布し、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。

【0049】

閾値を制御する方法としては、レジスト組成物及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）、Log P値、等の制御が有効である。具体的には、レジスト組成物に含まれる、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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 5 0 】

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、上記のように1回の露光でおこなってもよいし、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、ポジ型現像液若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、ネガ型若しくはポジ型の現像を行う。

【 0 0 5 1 】

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回目及び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} [mJ/cm^2]) は、2回目の露光を行う工程における露光量 (E_{o2} [mJ/cm^2]) より、 5 [mJ/cm^2] 以上小さい方が望ましい。これは、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。

【 0 0 5 2 】

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高くすることが有効である。

【 0 0 5 3 】

ポジ型現像に於ける、閾値 (a) は、実際のリソグラフィ工程においては、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フォト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 [μm]、露光量を 0.5 [mJ/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 [mJ/cm^2]、フォーカス位置を決定する。次に、特定露光量 A [mJ/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 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., Chapter 2 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。

【 0 0 5 4 】

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。

【 0 0 5 5 】

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

基板上に、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、

10

20

30

40

50

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フォト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。

【0056】

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閾値（ b ）とする。

【0057】

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。

【0058】

本発明に於いて、基板上に形成する膜は、（A）酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が增大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、（B）活性光線又は放射線の照射により、後に詳述する一般式（I）で表される酸を発生する光酸発生剤と、（C）溶剤と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を塗布することにより形成される膜である。

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。

【0059】

（A）酸分解性繰り返し単位を有し、酸の作用により極性が增大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂

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增大してネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂としては、例えば、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（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（A）」ともいう）を挙げることができ、なお、この樹脂は、酸の作用により極性が增大してポジ型現像液（特に、アルカリ現像液）に対する溶解度が增大する樹脂でもある。

樹脂（A）としては、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增大して、アルカリ現像液に対する溶解度が增大し、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）であることが好ましい。

その理由は明らかではないが、恐らく、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することにより、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ことに起因するものと考えられる。更には、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂は、高い疎水性を有し、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性が向上するものと考えられる。

【0060】

樹脂（A）を含有する本発明のネガ型現像用レジスト組成物は、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。

【0061】

酸分解性樹脂は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する。

10

20

30

40

50

酸分解性基として好ましい基は、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。

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、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、カルボキシル基、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基)、スルホン酸基が挙げられる。

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。

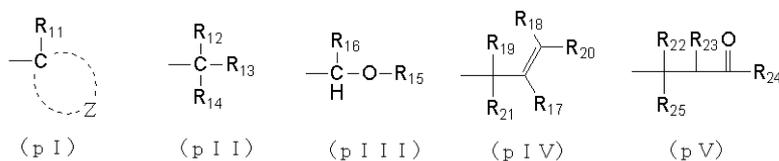
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0062】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂としては、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種を有する樹脂であることが好ましい。

【0063】

【化3】



【0064】

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、直鎖若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、若しくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは、シクロアルキル基を表す。

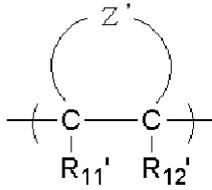
$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは、シクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖若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。

【0065】

【化4】



(II-AB)

10

【0066】

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。

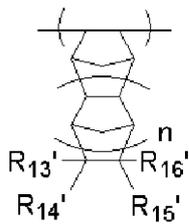
【0067】

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。

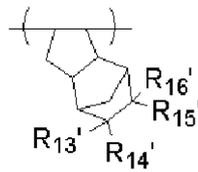
20

【0068】

【化5】



(II-AB1)



(II-AB2)

30

【0069】

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、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸分解性基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基又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、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

40

A' は、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 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。

【0070】

一般式 (pI) ~ (pV) 中、 $R_{12} \sim R_{25}$ における、1~4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐のアルキル基としては、例えば、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、 sec -ブチル基等を挙げることで

50

きる。

【0071】

R₁₂ ~ R₂₅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。

【0072】

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。

10

【0073】

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)、カルボキシル基、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。

20

【0074】

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。

【0075】

具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、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、好ましくはカルボキシル基、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。

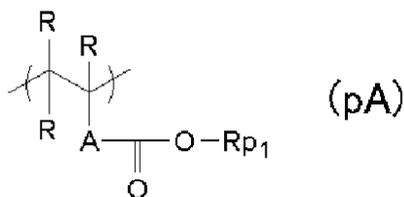
【0076】

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。

30

【0077】

【化6】



40

【0078】

ここで、Rは、それぞれ独立に、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若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。

【0079】

50

一般式 (p A) 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。

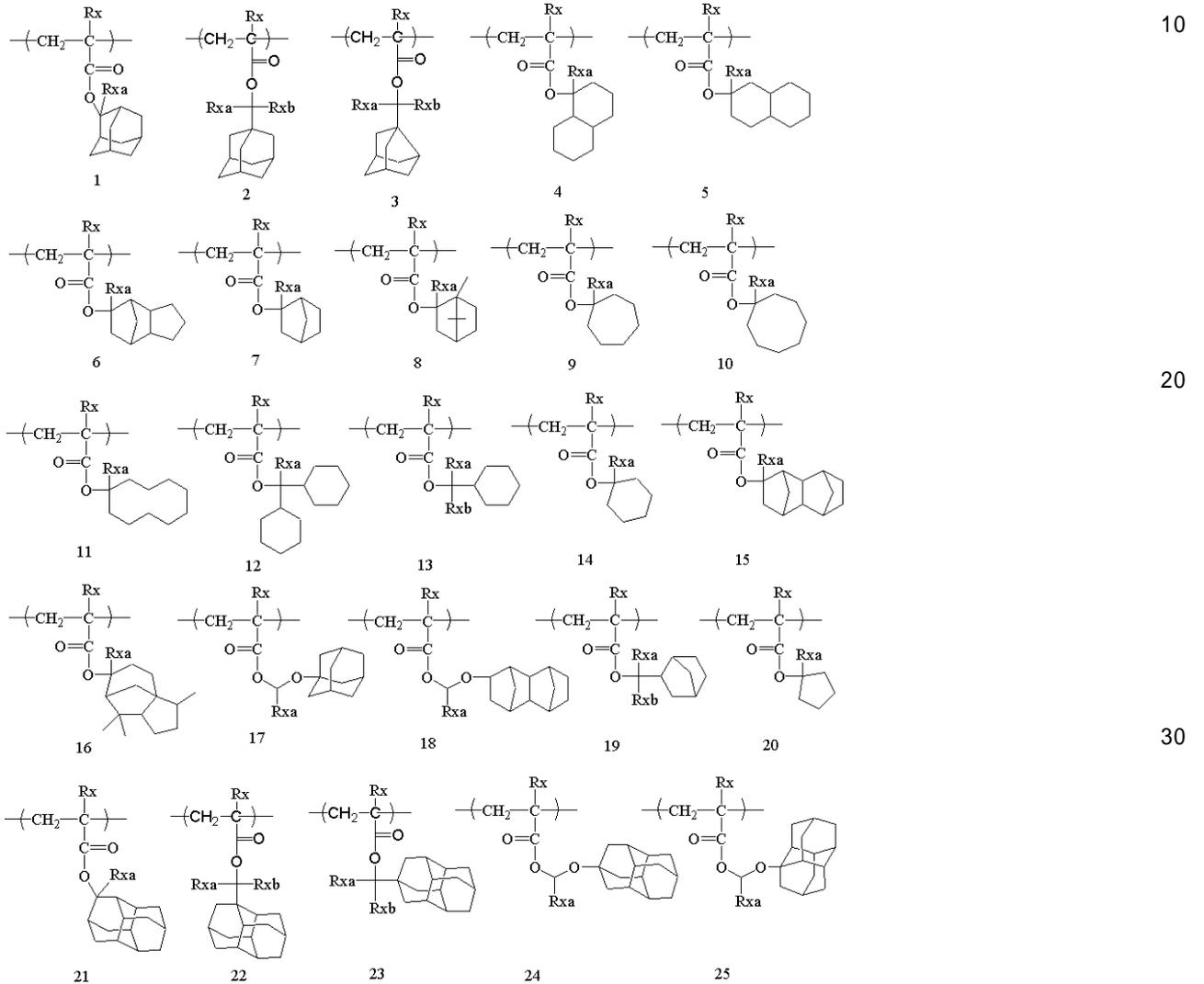
【 0 0 8 0 】

以下、酸分解性基を有する繰り返し単位の詳細例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

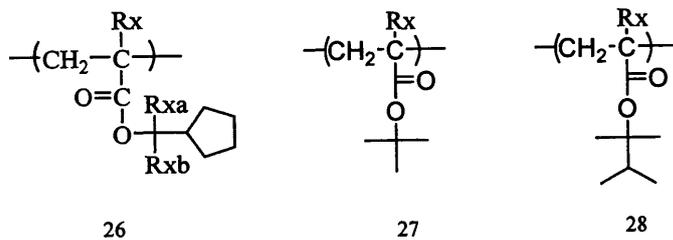
【 化 7 】

(式中 R x は H、CH 3、CH 2 OH、R x a、R x b はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)



【 0 0 8 2 】

【 化 8 】



【 0 0 8 3 】

前記一般式 (I I - A B)、R 1 1 '、R 1 2 ' におけるハロゲン原子としては、塩素

10

20

30

40

50

原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0084】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 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。

【0085】

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。

【0086】

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} ~ R_{25} の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

10

【0087】

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}' ~ R_{16}' を挙げることができる。

【0088】

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。

20

【0089】

上記一般式 (II - AB1) あるいは一般式 (II - AB2) における R_{13}' ~ 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。

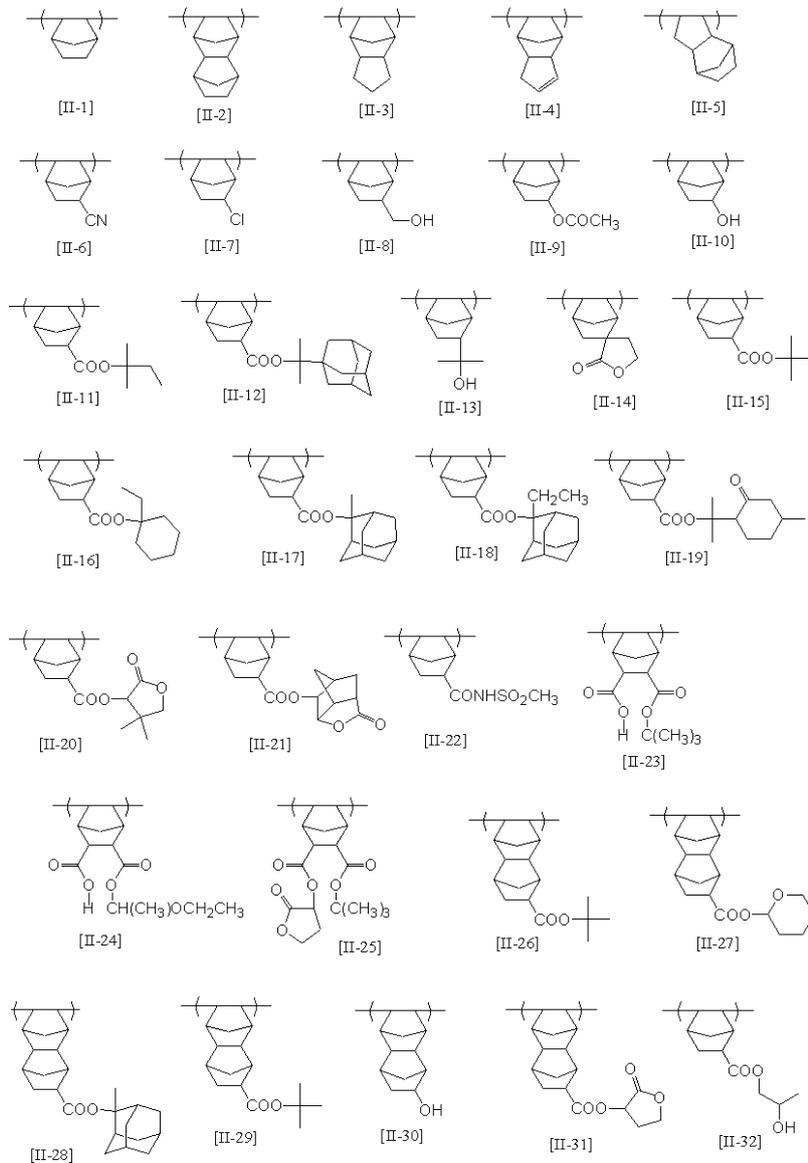
【0090】

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。

【0091】

30

【化9】



10

20

30

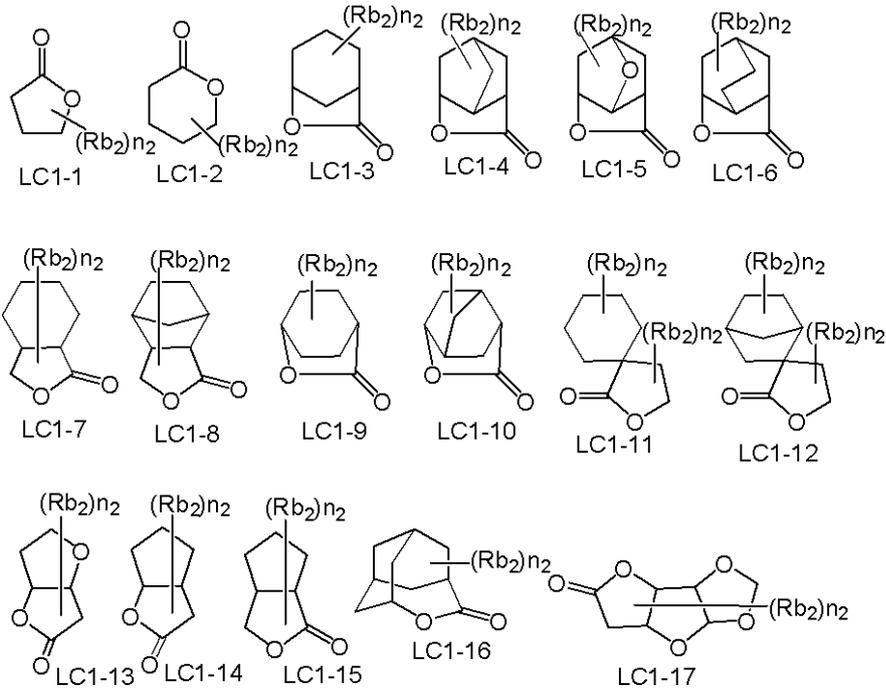
【0092】

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)～(LC1-17)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)、(LC1-17)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。

40

【0093】

【化10】



10

【0094】

20

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 2 ~ 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、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

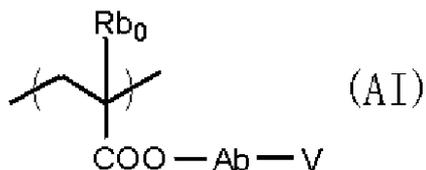
【0095】

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) 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} ~ R_{16} のうち少なくとも 1 つが一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅ の R₅ が一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) 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を挙げることができる。

30

【0096】

【化11】



40

【0097】

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、メチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル

50

基が特に好ましい。

A b は、単結合、アルキレン基、単環又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、 $-A b_1 - C O_2 -$ で表される連結基である。A b₁ は、直鎖若しくは分岐状アルキレン基、単環若しく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 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 7) のうちのいずれかで示される基を表す。

【 0 0 9 8 】

10

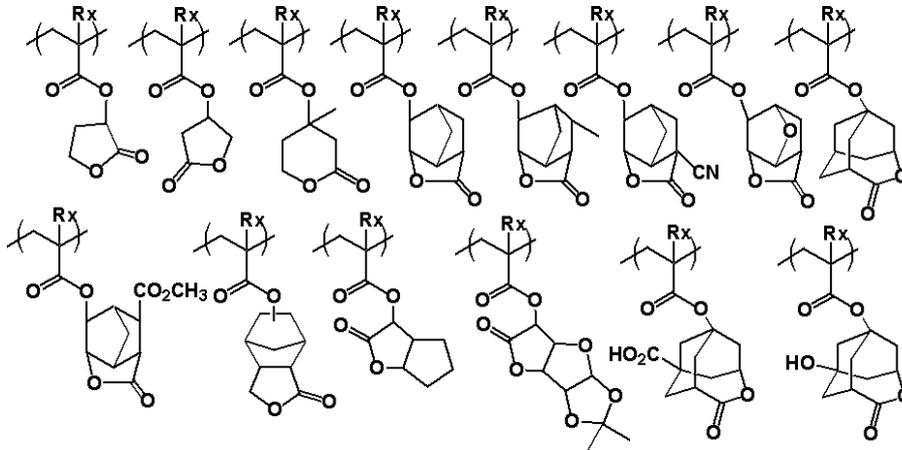
ラクトン構造を有する繰り返し単位は通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (e e) が 9 0 % 以上のものが好ましく、より好ましくは 9 5 % 以上である。

【 0 0 9 9 】

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。具体例中、R x は H , C H 3 , C H 2 O H , 又は C F 3 を表す。

【 0 1 0 0 】

【 化 1 2 】



20

30

【 0 1 0 1 】

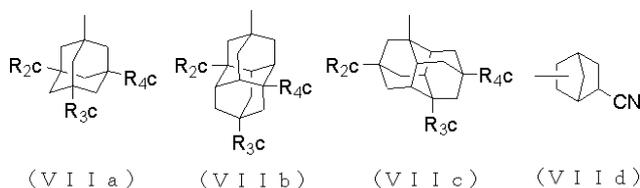
脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基を有する有機基を有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

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 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造が好ましい。

【 0 1 0 2 】

40

【 化 1 3 】



【 0 1 0 3 】

一般式 (V I I a) ~ (V I I c) 中、

R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、R₂

50

$c \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち1つ又は2つが水酸基で残りが水素原子である。

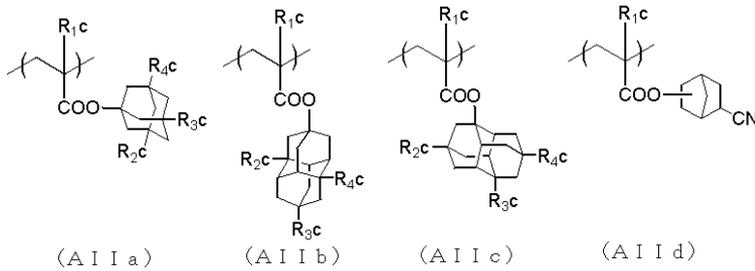
一般式(VII a)において、更に好ましくは $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち2つが水酸基で残りが水素原子である。

【0104】

一般式(VII a) ~ (VII d)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 a) ~ (VII d)で表される基を有するもの(例えば、 $-COOR_5$ における R_5 が一般式(VII a) ~ (VII d)で表される基を表す)又は下記一般式(AII a) ~ (AII d)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0105】

【化14】



10

【0106】

一般式(AII a) ~ (AII d)中、

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

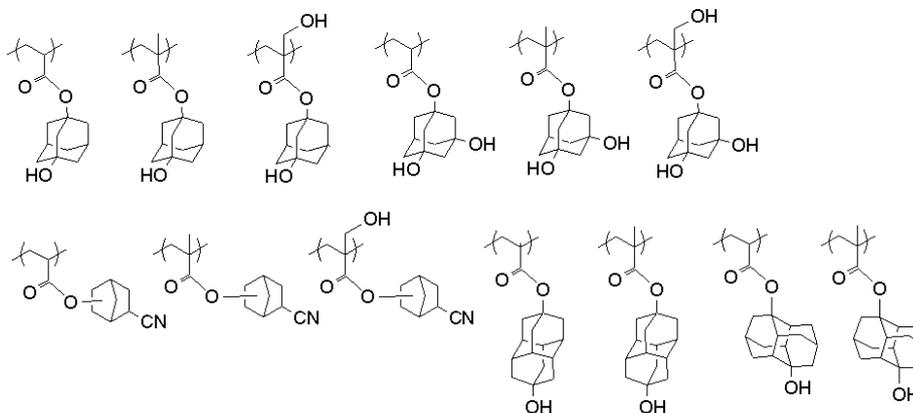
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、一般式(VII a) ~ (VII c)における $R_{2c} \sim R_{4c}$ と同義である。

【0107】

一般式(AII a) ~ (AII d)で表され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。

【0108】

【化15】



20

30

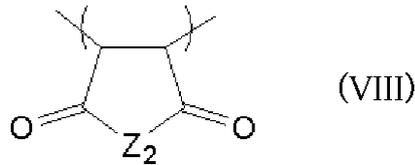
【0109】

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。

【0110】

40

【化16】



【0111】

一般式(VIII)に於いて、

Z₂は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。R₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基又は-OSO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。R₄₁及びR₄₂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。

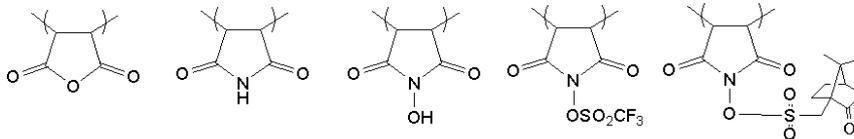
10

【0112】

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。

【0113】

【化17】



20

【0114】

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、更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、連結基は単環又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。

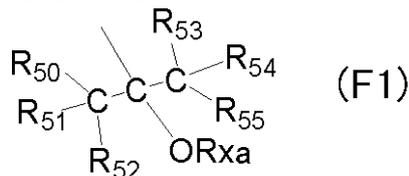
30

【0115】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に、下記一般式(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。

【0116】

【化18】



40

【0117】

一般式(F1)中、

R₅₀~R₅₅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、R₅₀~R₅₅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。

R_xaは、水素原子又は有機基(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。

50

【0118】

R₅₀ ~ R₅₅ 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。

R₅₀ ~ R₅₅ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

【0119】

R_xa が表わす有機基としては、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。

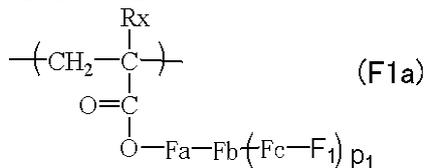
10

【0120】

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(F1a)で表される繰り返し単位である。

【0121】

【化19】



20

【0122】

一般式(F1a)中、

R_x は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。R_x 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。

F_a は、単結合又は直鎖若しくは分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合である。

F_b は、単環若しくは多環の環状炭化水素基を表す。

F_c は、単結合又は直鎖若しく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。

30

F₁ は、一般式(F1)で表される基を表す。

p₁ は、1~3を表す。

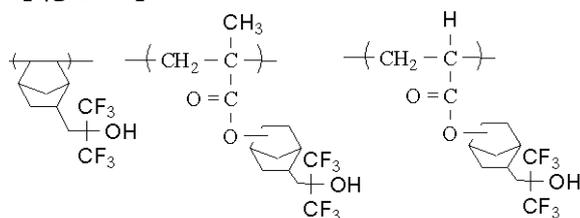
F_b における環状炭化水素基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基が好ましい。

【0123】

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

【0124】

【化20】



40

【0125】

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。

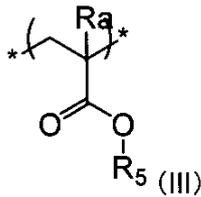
具体的には、脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有

50

さない、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を含有していることが好ましい。

【 0 1 2 6 】

【 化 2 1 】



【 0 1 2 7 】

一般式 (I I I) 中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a として、例えば、水素原子、メチル基、又は、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3 から 12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3 から 12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3 から 7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環 (ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン環、ビスシクロ [3 . 2 . 1] オクタン環等) などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン、トリシクロ [4 . 3 . 1 . 1² . 5] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカン、パーヒドロ - 1 , 4 - メタノ - 5 , 8 - メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン (デカリン)、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5 ~ 8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

【 0 1 3 0 】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ [5 , 2 , 1 , 0² . 6] デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 1 3 1 】

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

【 0 1 3 2 】

保護基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられ

10

20

30

40

50

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。

【0141】

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)アクリレート系繰り返し単位を有するもの。

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を有するもの(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系繰り返し単位及び(メタ)アクリレート系繰り返し単位を有するもの(ハイブリッド型)。

【0142】

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25~40モル%である。

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25~40モル%である。

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15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、ラクトン構造を有する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10~70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25~40モル%である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、極性基を有する有機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。

【0143】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り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り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り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、更に好ましくは80モル%以下である。

【0144】

本発明のネガ型現像用レジスト組成物が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。

【0145】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位/アクリレート系繰り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、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

【0146】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、少なくとも、ラクトン構造を有する基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位、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)アクリレート系繰り返し単位、並びに、酸分解性基を有する(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレート系繰り返し単位の3種類の繰り返し単位を有する共重合体であることが好ましい。

【0147】

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基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、又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。

【0148】

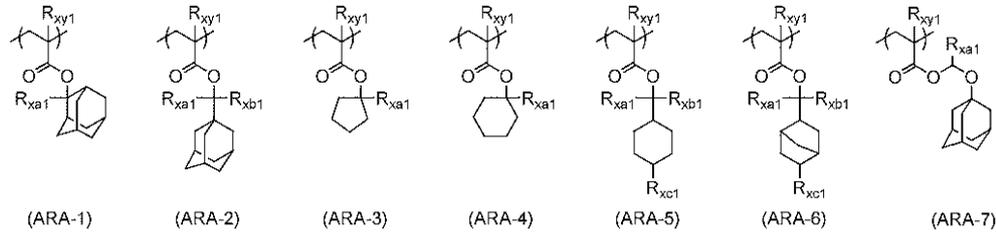
特に好ましい樹脂としては、下記一般式(ARA-1)~(ARA-7)で表される酸分解性基を有する繰り返し単位20~50モル%、下記一般式(ARL-1)~(ARL-7)で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位20~50モル%、下記一般式(ARH-1)~(ARH-3)で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位5~30%含有する3元共重合ポリマー、又は更にカルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位、又は脂環炭化水素構造を有し酸分解性を示さない繰り返し単位を5~20モル%含む4元共重合ポリマーである。

【0149】

(式中、 R_{xy1} は、水素原子又はメチル基を表し、 R_{xa1} 及び R_{xb1} は、各々独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R_{xc1} は、水素原子又はメチル基を表す。)

【0150】

【化23】

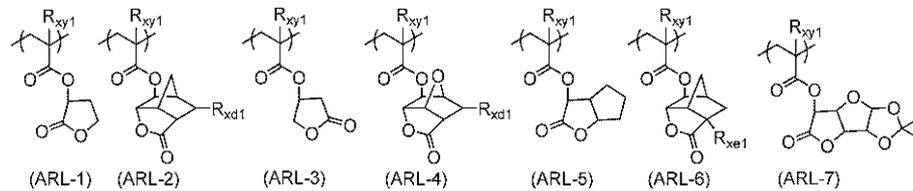


【0151】

(式中、 R_{xy1} は水素原子又はメチル基を、 R_{xd1} は水素原子又はメチル基を、 R_{xe1} はトリフルオロメチル基、水酸基又はシアノ基を表す。)

【0152】

【化24】

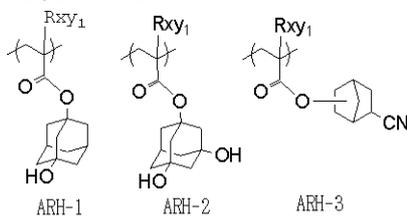


【0153】

(式中、 R_{xy1} は水素原子又はメチル基を表す。)

【0154】

【化25】



10

20

30

40

50

【0155】

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、モノマー種及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、更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。

10

【0156】

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、パーオキサイドなど）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。反応液中のモノマー、重合開始剤等の溶質の濃度は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、更に好ましくは60～100である。

20

精製は、後述の樹脂(D)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こと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。

30

【0157】

樹脂(A)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1,000～200,000であり、更に好ましくは1,000～20,000、特に好ましくは1,000～15,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度(分子量分布)は、通常1～5であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1.2～3.0、特に好ましくは1.2～2.0の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

40

【0158】

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。

【0159】

本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は実質的に芳香族基を有さない(具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、理想的には0モル%、すなわち、芳香族基を有さない)ことが好ましく、樹脂(A)

50

が単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

樹脂(A)は、樹脂(D)との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を有さないことが好ましい。

【0160】

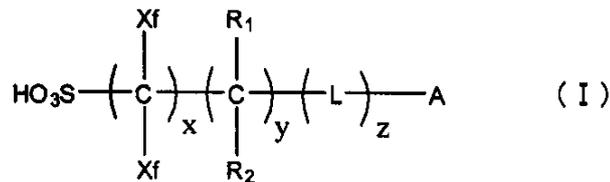
(B)活性光線又は放射線の照射により、一般式(I)で表される酸を発生する光酸発生剤

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、一般式(I)で表される酸を発生する化合物(「光酸発生剤」又は「化合物(B)」ともいう)を含有する。

本発明のレジスト組成物が、このような光酸発生剤を含有することにより、露光部に光酸発生剤から発生した酸が、未露光部にまで拡散してしまう意図しない現象を抑制することができる。詳細な作用機構は不明であるが、下記一般式(I)において、特に、Lが下記定義の基であり、かつ、Aが環状構造を有する基であることが、LWR、EL及びDOFに関して優れた特性を鼎立することに大きく寄与しているものと考えられる。

【0161】

【化26】



【0162】

式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基から選ばれる基を表し、複数存在する場合のR₁、R₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。ただし、R₁及びR₂の少なくとも一方は、水素原子又はアルキル基を表す。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なっていてもよい。(なお、zはLの繰り返し数を表す。)

Aは、環状構造を有する基を表す。

xは1~20の整数を表し、yは0~10の整数を表し、zは0~10の整数を表す。

【0163】

一般式(I)について、更に詳細に説明する。

Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~10であり、より好ましくは炭素数1~4である。また、Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

Xfとして、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である。Xfの具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃が好ましい。特に、双方のXfがフッ素原子であることが好ましい。

【0164】

R₁、R₂のアルキル基、並びに、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である。R₁、R₂の具体的としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

【0165】

y は 0 ~ 4 が好ましく、0 がより好ましい。x は 1 ~ 8 が好ましく、中でも 1 ~ 4 が好ましく、1 が特に好ましい。z は 0 ~ 8 が好ましく、中でも 0 ~ 4 が好ましい。

L の 2 価の連結基は $\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{SO}$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基であり、これらのなかでも $\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ が好ましく、 $\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ がより好ましい。

【0166】

A の環状構造を有する基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されないが、環状基（該環状構造を構成する任意の原子に接続する 1 個の水素原子を除いてなる基、すなわち、環状構造自体）であることが好ましい。環状構造として、脂環基、アリール基又は複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香属性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造も含む。）等が挙げられる。

【0167】

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基の炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF 向上の観点から好ましい。

【0168】

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも 193 nm における光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

【0169】

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環が挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環が好ましい。

【0170】

また、環状構造としては、ラクトン構造を挙げることもでき、具体例としては、前記一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造を挙げるができる。

【0171】

上記環状構造を有する基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数 1 ~ 12 が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数 3 ~ 20 が好ましい）、アリール基（炭素数 6 ~ 14 が好ましい）、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、及び、これらの原子及び基から選択される 2 種以上が組み合わされてなる基等が挙げられる。なお、環状構造を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

【0172】

一般式（I）の好ましい態様の例として、下記一般式（Ia）、（Ib）が挙げられる。なお、式中、Xf、R₁、R₂、L、A、y、z は、一般式（I）中の各々と同義である。

【0173】

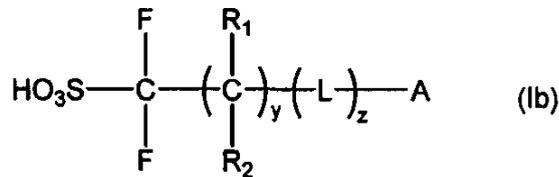
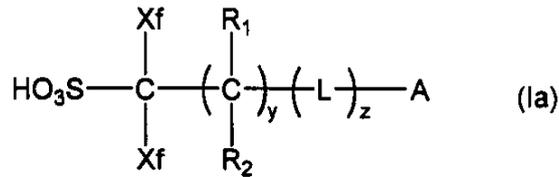
10

20

30

40

【化27】



10

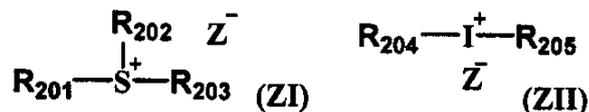
【0174】

活性光線又は放射線の照射により一般式(I)で表される酸を発生する化合物の中で好ましい化合物としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩といったイオン性構造を有する化合物、オキシムエステル、イミドエステル等の非イオン性化合物構造を有するものが挙げられる。イオン性構造を有する化合物としては、下記一般式(ZI)、(ZII)、で表される化合物を挙げることができる。

【0175】

20

【化28】



【0176】

上記一般式(ZI)において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃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。

30

また、R₂₀₁~R₂₀₃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いてもよい。R₂₀₁~R₂₀₃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。

Z⁻は、一般式(I)で表される酸のアニオン構造を示す。

【0177】

なお、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R₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

【0178】

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)、(ZI-3)及び(ZI-4)を挙げることができる。

【0179】

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)のR₂₀₁~R₂₀₃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。

【0180】

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁~R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁~R₂₀₃の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でも

50

よい。

【0181】

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。

【0182】

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、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。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。

10

【0183】

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又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロ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、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。

【0184】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、より好ましくは炭素数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。

20

【0185】

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、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。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。

30

【0186】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、アリール基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

40

【0187】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、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)、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、ノルボルニル基)を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

【0188】

2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記の

50

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。

2-オキソシクロアルキル基は、好ましくは、上記の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。

【0189】

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(メトキシ基、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。

【0190】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

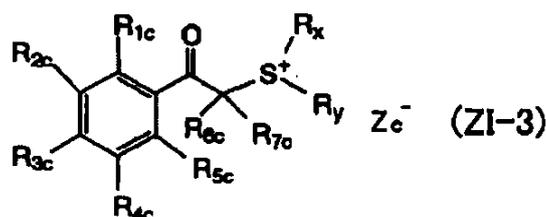
10

【0191】

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。

【0192】

【化29】



20

【0193】

一般式(ZI-3)に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1~12が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3~8が好ましい)、直鎖若しくは分岐のアルコキシ基(直鎖の場合炭素数1~12が好ましく、分岐の場合炭素数3~8が好ましい)、又はハロゲン原子を表す。

【0194】

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1~12が好ましい)又はシクロアルキル基(炭素数3~8が好ましい)を表す。

30

R_x 及び R_y は、各々独立に、直鎖若しくは分岐のアルキル基(炭素数1~12が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3~8が好ましい)、アリル基又はビニル基を表す。

【0195】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、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いてもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3~10員環を挙げることができ、4~8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

40

Zc^- は、 Z^- と同様の一般式(I)で表される酸のアニオン構造を示す。

【0196】

化合物(ZI-3)の好適なカチオンの具体例としては、特開2004-233661号公報の段落0046, 0047、特開2003-35948号公報の段落0040~0046、US2003/0224288A1号明細書に式(I-1)~(I-70)として例示されている化合物、US2003/0077540A1号明細書に式(IA-1)~(IA-54)、式(IB-1)~(IB-24)として例示されている化合物等を挙げることができる。

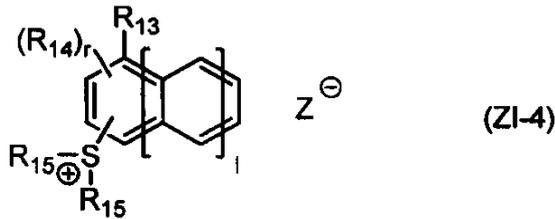
【0197】

50

化合物 (Z I - 4) とは、以下の一般式 (Z I - 4) で表される化合物である。

【 0 1 9 8 】

【 化 3 0 】



10

【 0 1 9 9 】

一般式 (Z I - 4) 中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基を表す。

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。

l は 0 ~ 2 の整数を表す。

r は 0 ~ 10 の整数を表す。

Z^- は、一般式 (I) で表される酸のアニオン構造を示す。

20

【 0 2 0 0 】

一般式 (Z I - 4) において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

【 0 2 0 1 】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基 (好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基) が挙げられ、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

30

【 0 2 0 2 】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が好ましい。

40

【 0 2 0 3 】

R_{13} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 2 ~ 11 のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 n

50

- ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0204】

R_{14} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、*tert*-ブタンスルホニル基、*n*-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、*n*-ヘキサンスルホニル基、*n*-ヘプタンスルホニル基、*n*-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、*n*-ノナンスルホニル基、*n*-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

10

【0205】

1としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。rとしては、0~2が好ましい。

前記、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} の各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

20

【0206】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

【0207】

前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

30

【0208】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

40

【0209】

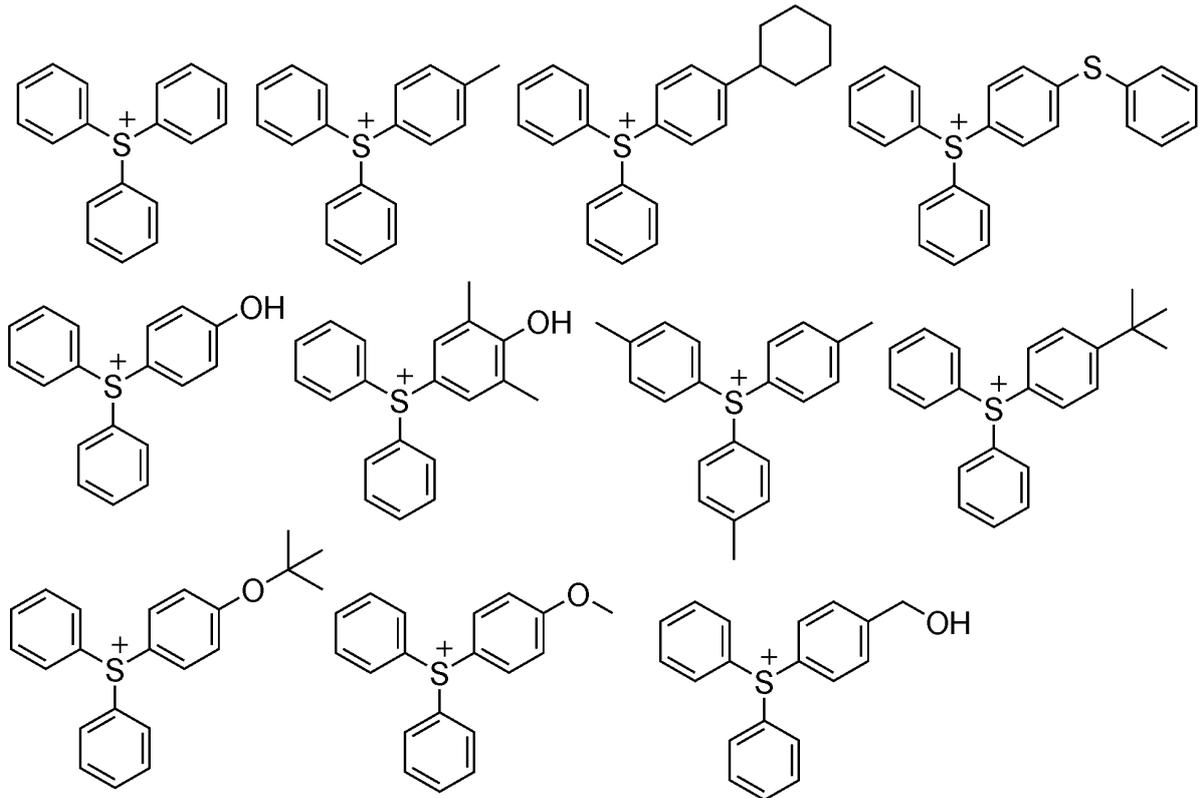
前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0210】

2個の R_{15} が互いに結合して環構造を形成するとき、2個の R_{15} が互いに結合してなる基は、一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に5員又は6員の環、特に好ましくは5

50

【化32】

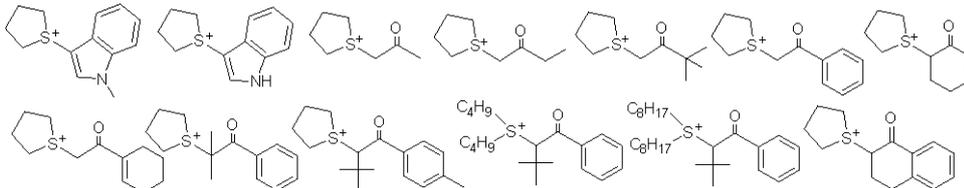


10

20

【0215】

【化33】



30

【0216】

次に、一般式(ZII)について説明する。

一般式(ZII)中、 R_{204} 、 R_{205} 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} 、 R_{205} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物(ZI-1)における R_{201} ~ R_{203} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明した各基と同様である。

【0217】

R_{204} ~ R_{205} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物(ZI-1)における R_{201} ~ R_{203} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

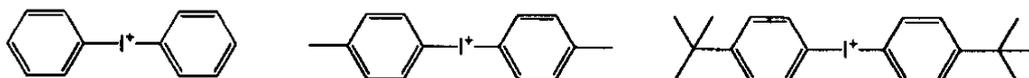
40

Z⁻は、一般式(I)で表される酸のアニオン構造を示す。

一般式(ZII)で表される化合物中のカチオンの具体例を示す。

【0218】

【化34】



【0219】

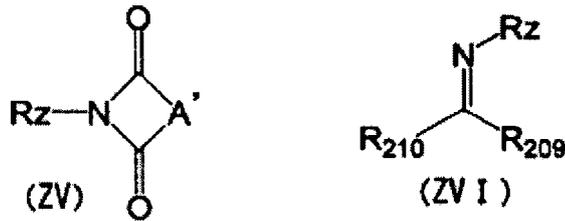
酸発生剤として、更に、下記一般式(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げるこ

50

とができる。

【0220】

【化35】



10

【0221】

一般式 (ZV)、(ZVI) 中、

R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_{209} 、 R_{210} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (ZI-1) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明した各基と同様である。 R_{209} 、 R_{210} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物 (ZI-1) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

20

【0222】

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。

A' としてのアルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 8、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。

A' としてのアルケニレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 6、例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。

A' としてのアリーレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 15、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0223】

A' が有していてもよい置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基 (アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基 (アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。また、アリーレン基については更にアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等) を挙げることができる。

30

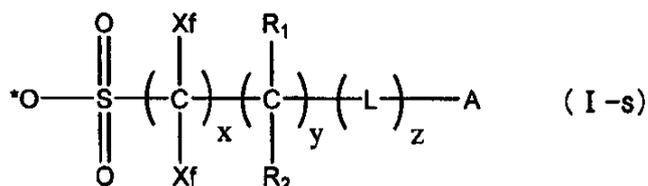
【0224】

R_z は、一般式 (I) で表される酸の H が解離した構造を表し、下記一般式 (I-s) で表される。

40

【0225】

【化36】



50

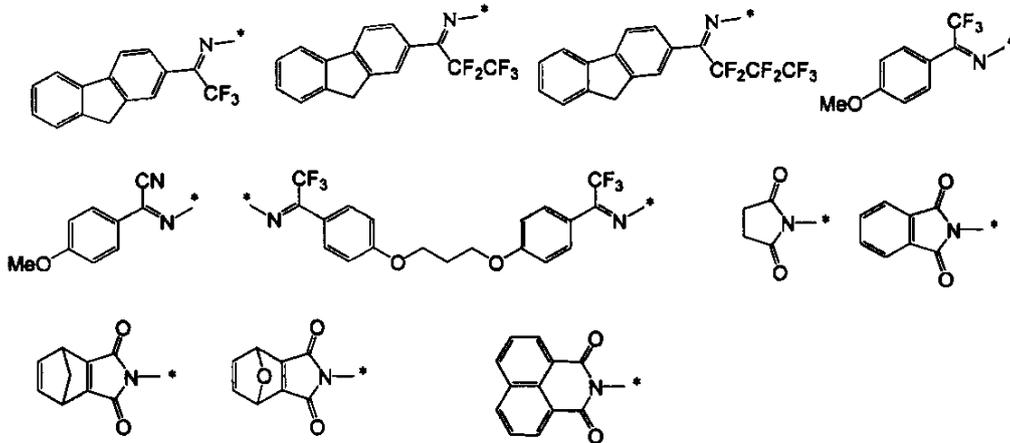
【0226】

式中、 R_1 、 R_2 、 L 、 A 、 Xf 、 x 、 y 、 z は、一般式(I)におけるものと同様である。 $*$ は、一般式(ZV)、(ZVI)で表される化合物残基との結合部を表す。

一般式(ZV)、(ZVI)で表される化合物残基の具体例を以下に示す。具体例中の $*$ は、上記一般式(I-s)の $*$ との結合部を表す。

【0227】

【化37】



10

20

【0228】

光酸発生剤が発生する一般式(I)で表される酸は、下記一般式(II)又は(III)で表される酸であることが好ましい。

【0229】

【化38】



(式中、Aは環状構造を有する基を表す。)

【0230】

一般式(II)、(III)におけるAの具体例及び好ましい例は、一般式(I)のAで説明したものと同様である。

【0231】

よって、上記(ZI)、(ZII)、(ZV)又は(ZVI)で表される化合物の、 Z' 及び Rz は、それぞれ、一般式(II)又は(III)で表される酸に対応するアニオン、及び、一般式(II)又は(III)で表される酸のHが解離した構造を示すことが好ましい。

【0232】

一般式(I)~(III)で表される酸におけるAは、フッ素原子を含有しないことが好ましく、これにより、レジスト膜中の光酸発生剤の分布均一性の向上などが期待できる。

40

中でも、光酸発生剤としては、一般式(II)で表され、かつ、該酸がフッ素原子を2個有する酸を発生する光酸発生剤(以下、この光酸発生剤を、光酸発生剤(II'))とも言う)を好適に挙げることができる。すなわち、光酸発生剤(II')が発生する一般式(II)で表される酸においては、一般式(II)中のAはフッ素原子を有さない。

【0233】

上記光酸発生剤(II')が発生する酸は、フッ素原子数が2個であることによって、酸の酸性度が高すぎることがなく、レジスト膜の未露光部の極性が意図しない度合いで増大しないため、ネガ現像を行った場合、線幅バラツキ(LWR)、露光ラチチュード(EL)及びフォーカス余裕度(DOF)の全て(特に、LWR)に関してより確実に優れた

50

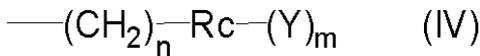
結果が得られ、高精度な微細パターンを安定的に形成することができる。

【0234】

一般式(I)、(II)及び(III)において、A(上記光酸発生剤(II'))における一般式(II)のAも含む)で表される環状構造を有する基としては、下記一般式(IV)で表される基を好適に挙げることができる。

【0235】

【化39】



【0236】

一般式(IV)中、Rcは、環状エーテル、環状チオエーテル、環状ケトン、環状炭酸エステル、ラクトン、ラクタム構造を含んでも良い炭素数3~30の単環又は多環の環状有機基を表す。

Yは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアシル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアシロキシ基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。

mは0~6の整数であり、複数Yが存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。nは0~10の整数である。

【0237】

一般式(IV)で表される環状構造を有する基を構成する炭素原子の総数は好ましくは40以下である。また、一般式(IV)において、nが0~3の整数であり、Rcが炭素数7~16の単環又は多環の環状有機基であることが好ましい。Rcの具体例及び好ましい例は、前記一般式(I)において説明した、Aにおける環状構造の具体例及び好ましい例と同様である。

【0238】

また、一般式(I)、(II)及び(III)において、A(上記光酸発生剤(II'))における一般式(II)のAも含む)における環状構造が炭素原子を5個以上有することが好ましい。ここで、環状構造が炭素原子を5個以上有するとは、環形成に寄与する炭素原子が5個以上で存在することを意味する。

これにより、露光部で発生した酸の非露光部への拡散をより確実に抑制することができるので、特に、LWRに関してより確実に優れた結果を得ることができる。

上記Aにおける環状構造は、より好ましくは、炭素原子を5~20個、更に好ましくは、炭素原子を6~10個で有する。

上記Aにおける環状構造の炭素原子数を20以下とすることにより、露光部において、酸の拡散長を十分に得ることができるため、所望のパターンを確実に形成できる。

【0239】

化合物(B)の分子量は、一般的には300~1000であり、400~800が好ましく、500~700が更に好ましい。

【0240】

一般式(I)で示される酸の具体例を下記に示す。

【0241】

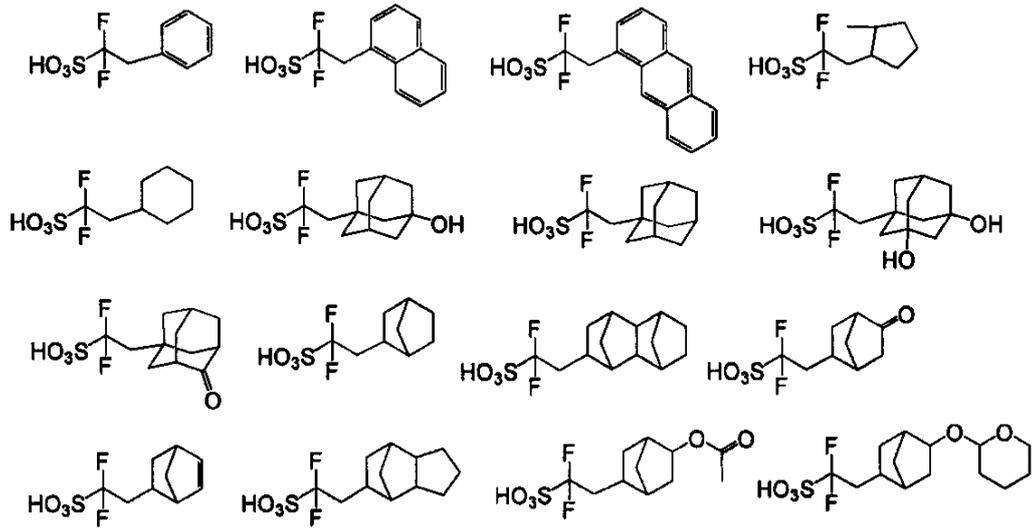
10

20

30

40

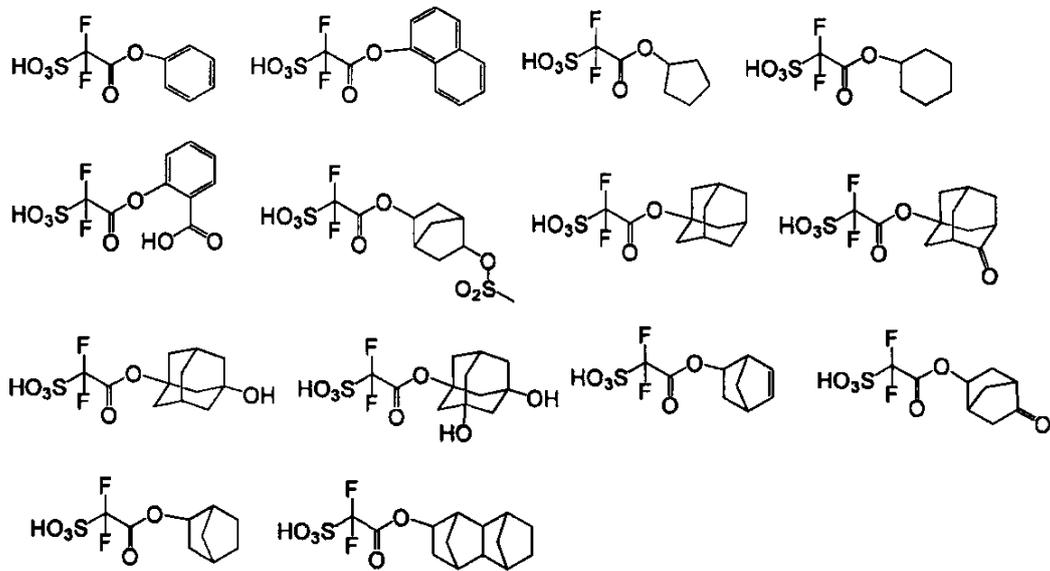
【化40】



10

【0242】

【化41】

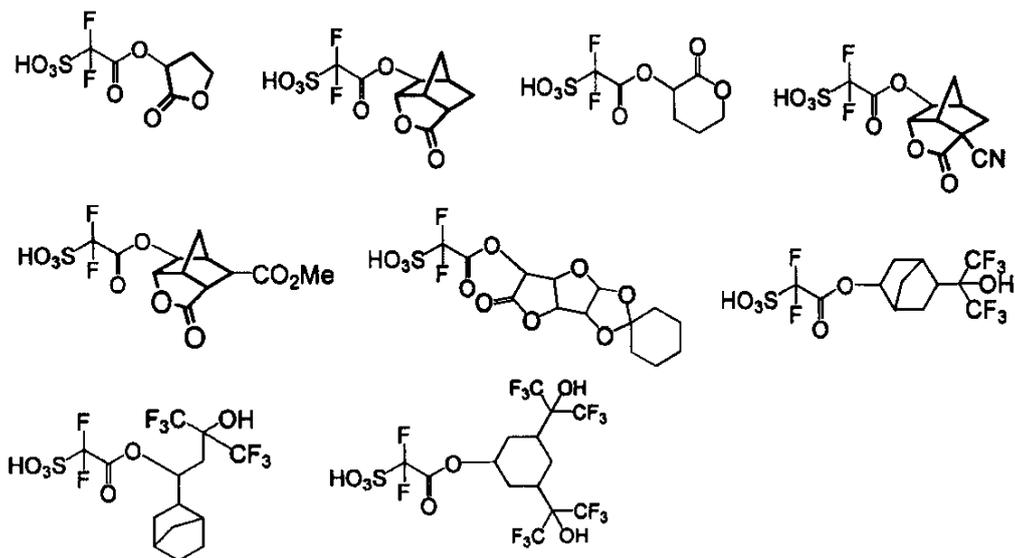


20

30

【0243】

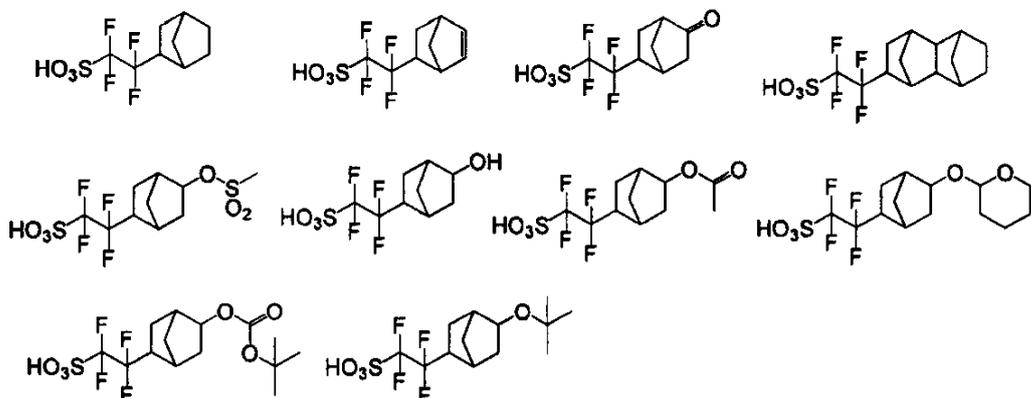
【化42】



10

【0244】

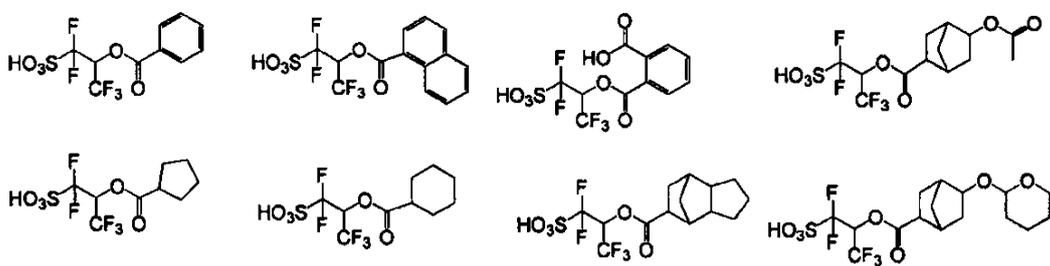
【化43】



20

【0245】

【化44】

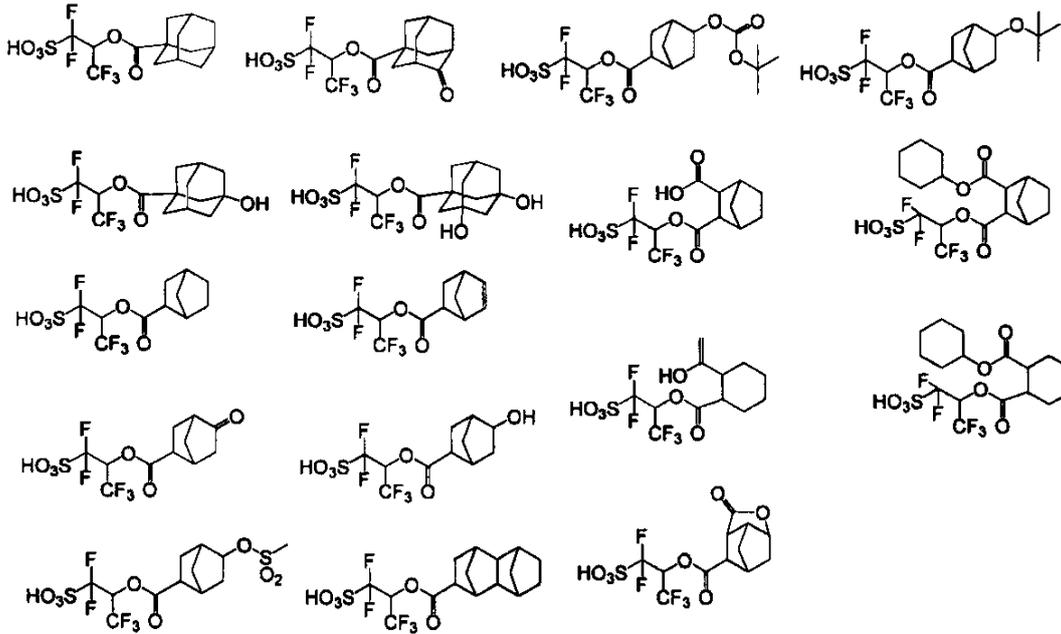


30

【0246】

40

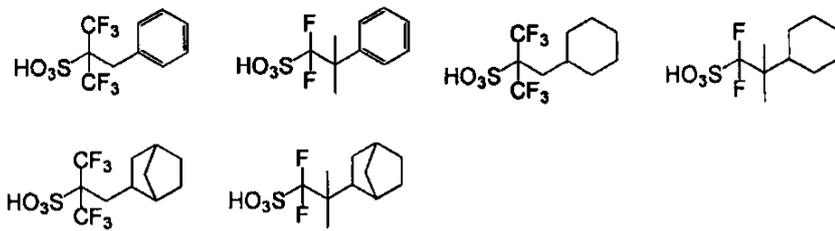
【化45】



10

【0247】

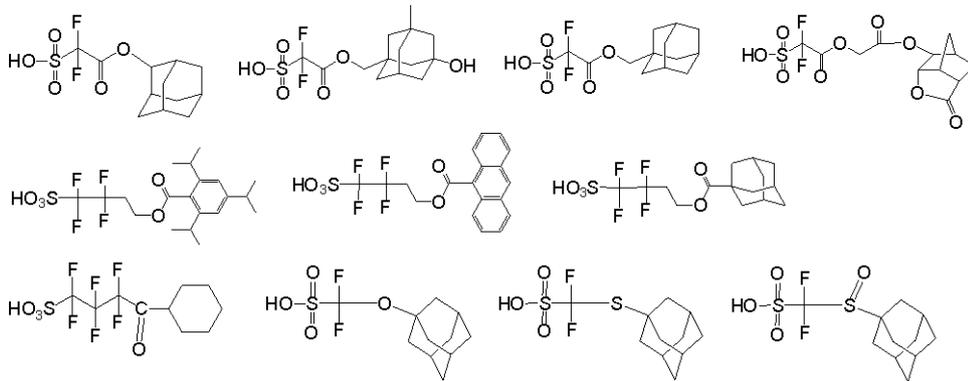
【化46】



20

【0248】

【化47】



30

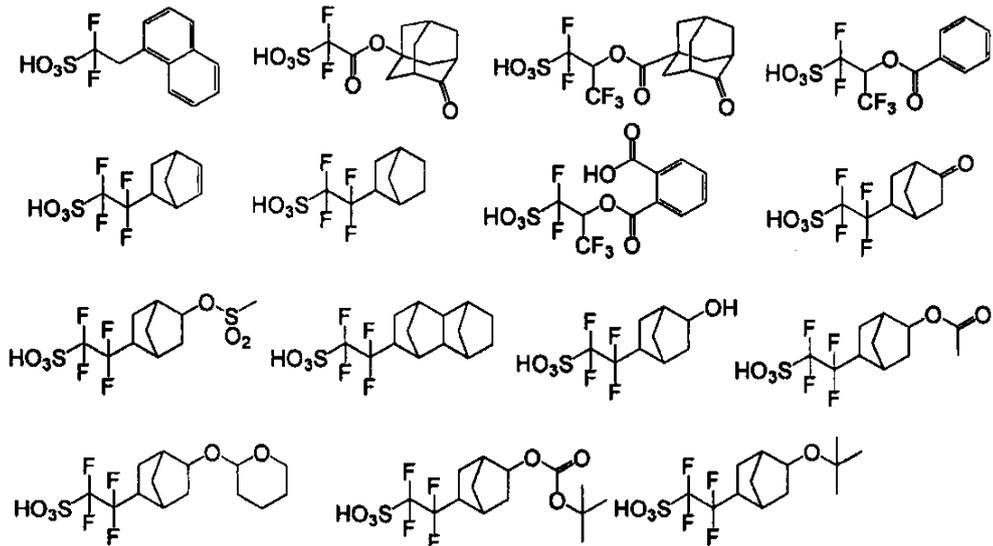
【0249】

上記具体例の中で、より好ましい酸を下記に示す。

【0250】

40

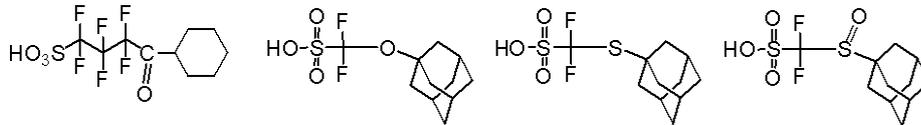
【化48】



10

【0251】

【化49】



20

【0252】

一般式 (I) で表される酸を発生する化合物の具体的な例は、上記に挙げた、一般式 (Z I)、(Z I I) において示した具体的構造のカチオン構造と、一般式 (I) で表される酸の具体的な構造であるアニオン構造の組み合わせ及び、(Z V)、(Z V I) の具体的な構造と一般式 (I) で表される酸の具体的な構造である酸の H が解離した式 (I - s) との組み合わせである。

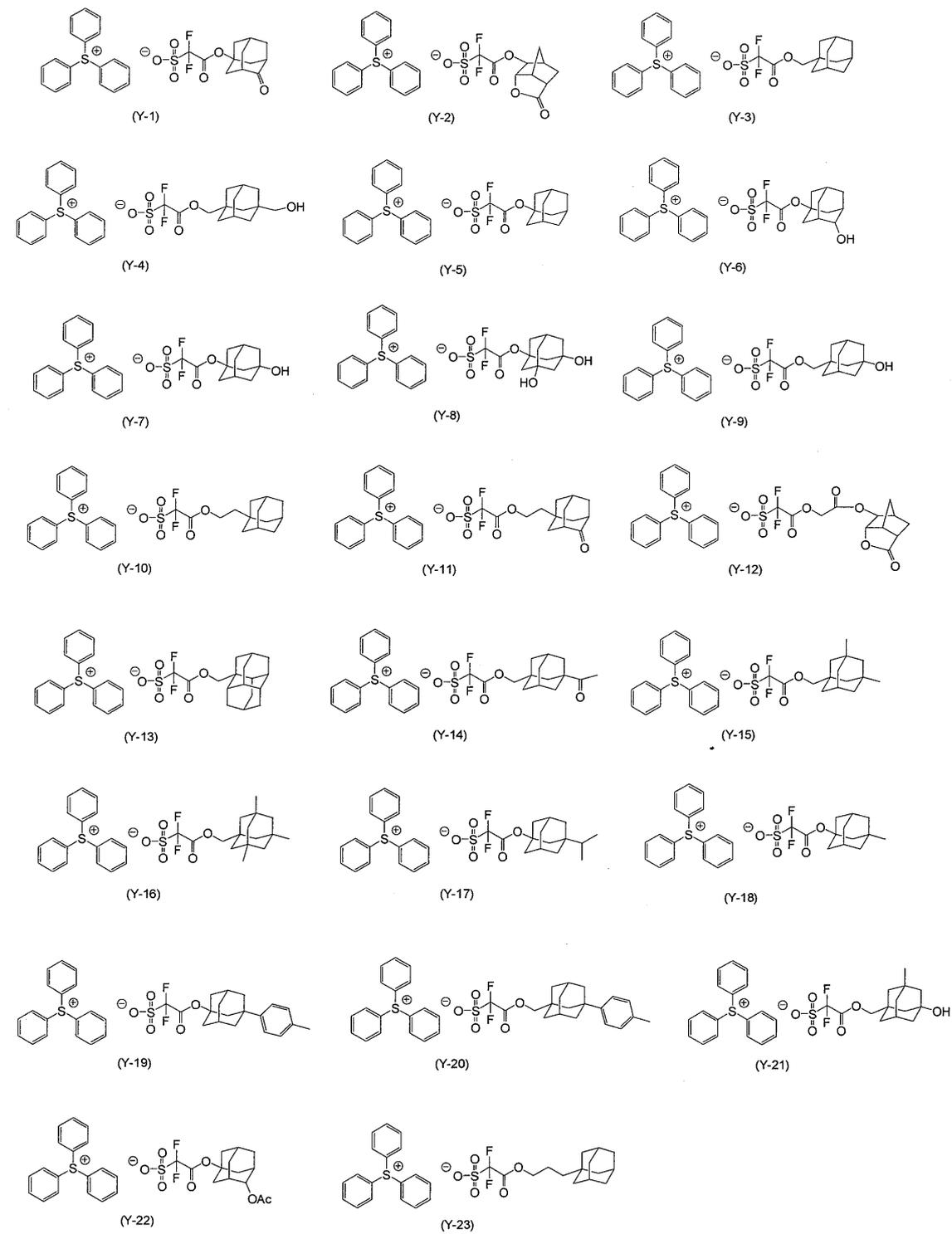
【0253】

化合物 (B) の具体例として、下記化合物を例示するがこれらに限定されるものではない。

30

【0254】

【化 5 0】



10

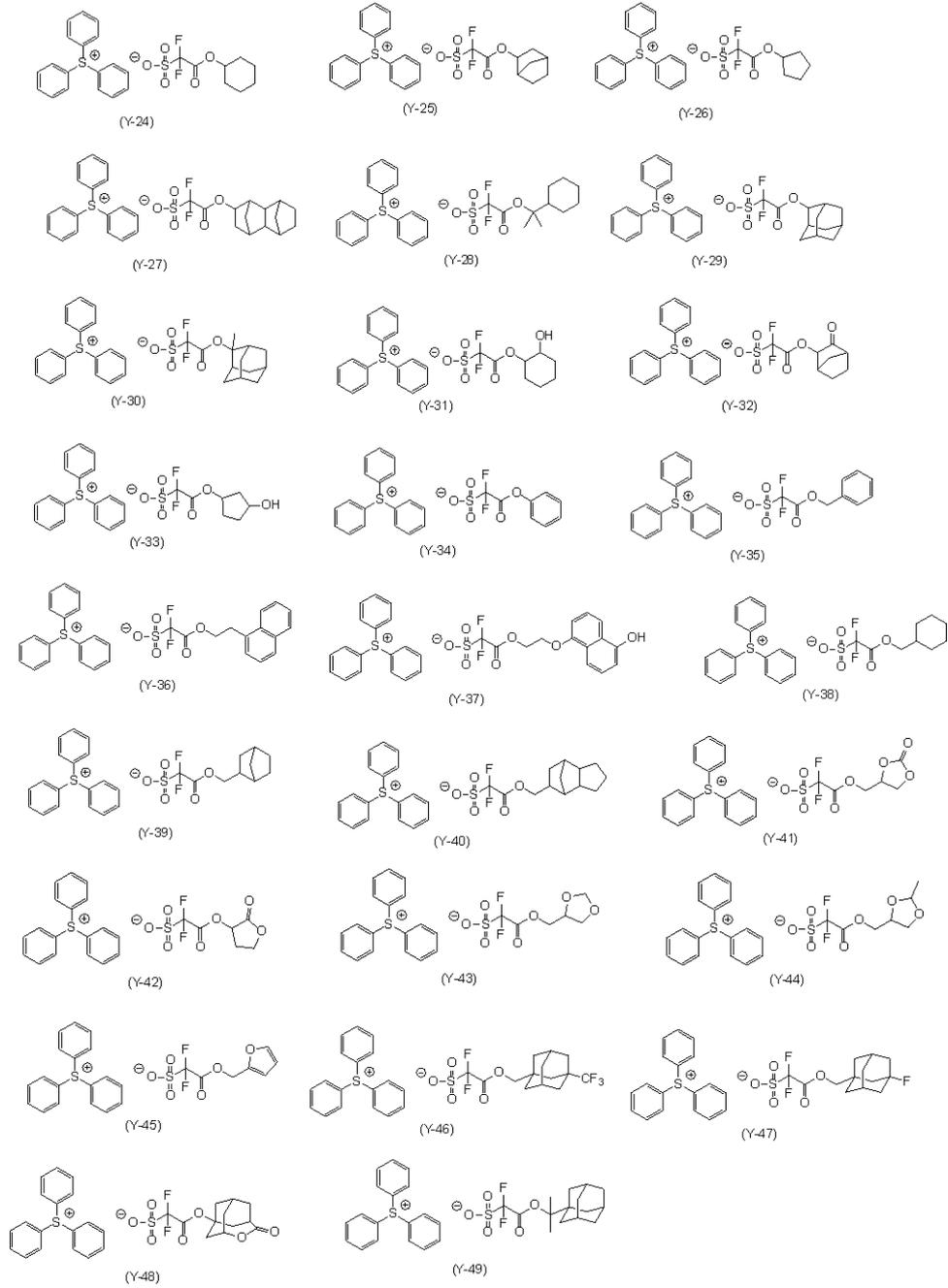
20

30

40

【 0 2 5 5 】

【化 5 1】



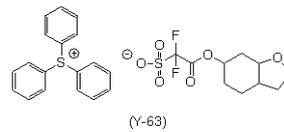
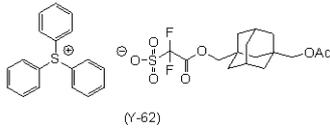
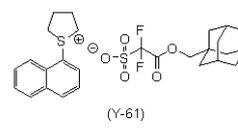
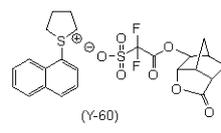
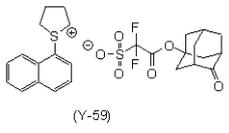
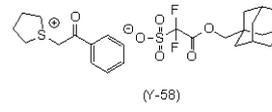
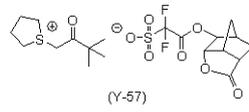
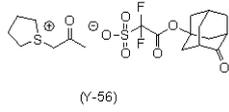
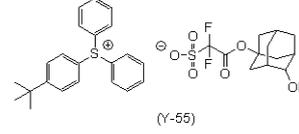
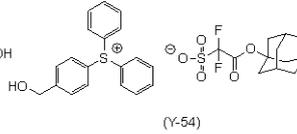
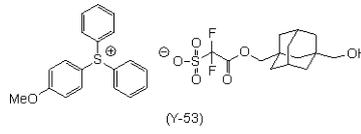
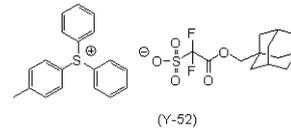
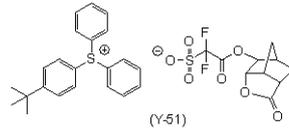
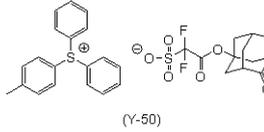
10

20

30

【 0 2 5 6 】

【化 5 2】

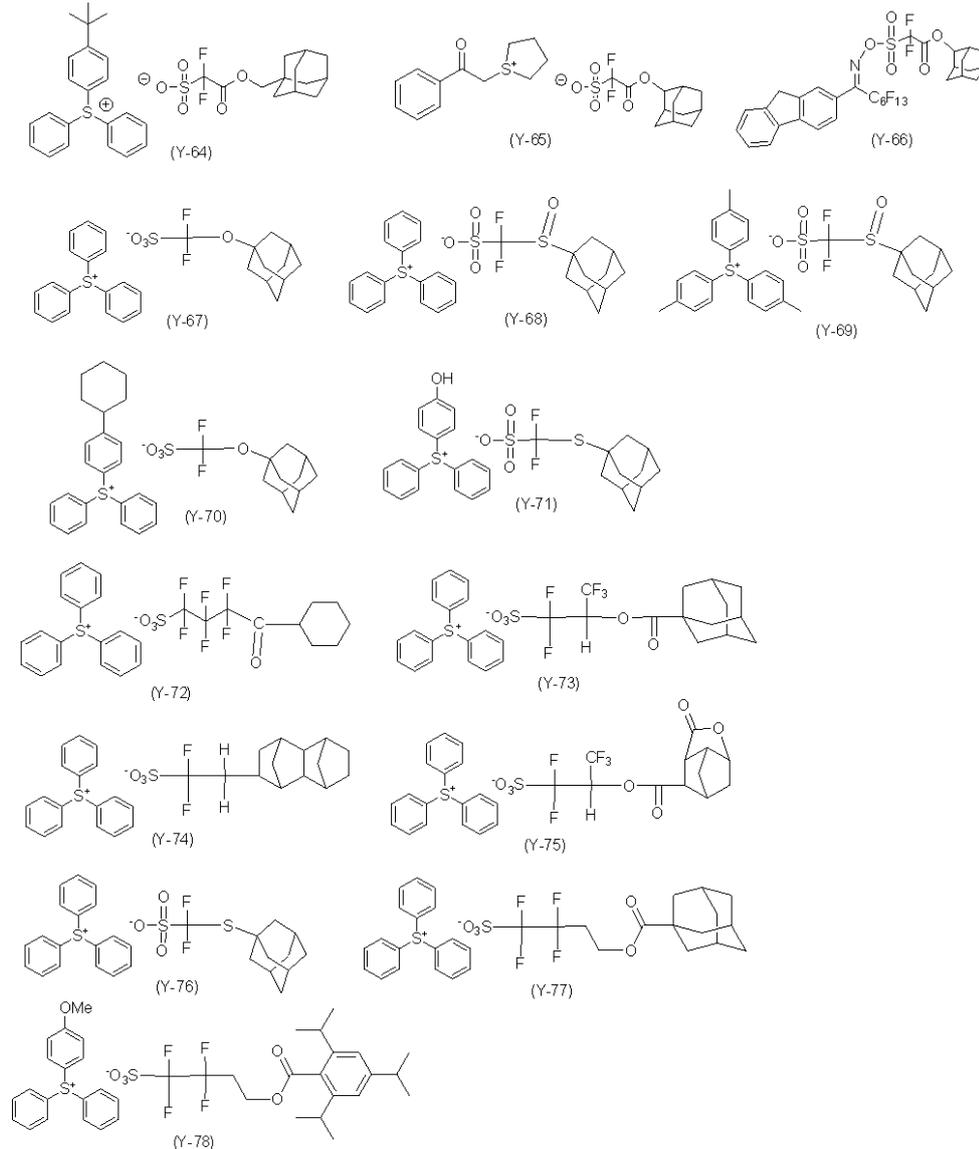


【 0 2 5 7 】

10

20

【化53】



10

20

30

【0258】

化合物(B)は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

化合物(B)は、1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

化合物(B)のレジスト組成物中の含有率は、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、0.1~15質量%、更に好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは0.5~10質量%、最も好ましくは1~7質量%である。

【0259】

また、化合物(B)は、化合物(B)以外の酸発生剤と組み合わせられて使用されても良い。

【0260】

化合物(B)と組み合わせ使用することができる、化合物(B)以外の酸発生剤としては、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0150]に記載の酸発生剤が挙げられる。

【0261】

また、そのような併用可能な、化合物(B)以外の酸発生剤としては、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

40

50

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。

【0262】

更に、そのほかのジアゾニウム塩、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併用することができ、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号明細書、独国特許第3914407号明細書、特開昭63-26653号公報、特開昭55-164824号公報、特開昭62-69263号公報、特開昭63-146038号公報、特開昭63-163452号公報、特開昭62-153853号公報、特開昭63-146029号公報等に記載の化合物を用いることができる。

10

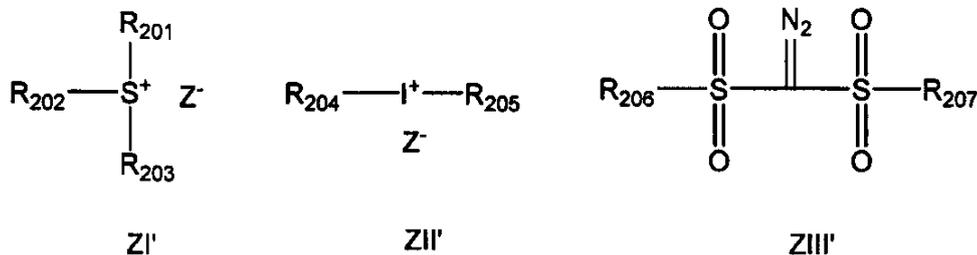
【0263】

更に米国特許第3,779,778号明細書、欧州特許第126,712号明細書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。

一般式(I)で表される酸を発生する酸発生剤(B)と併用することができる、該酸発生剤(B)以外の酸発生剤(B')の内でも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ることができる。

【0264】

【化54】



20

【0265】

上記一般式(ZI')及び(ZII')において、

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} 、 R_{205} 、は、上述した一般式(ZI)及び(ZII)における各々と同義である。

30

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

Z^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン等を挙げるることができる。

【0266】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

【0267】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

40

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0268】

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、

50

テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

【0269】

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0270】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数2～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

【0271】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンおけると同様のアリール基を挙げることができる。

【0272】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【0273】

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0274】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5の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、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0275】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4~8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

10

【0276】

なお、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R₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式(ZI')で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0277】

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。

20

【0278】

化合物(ZI-1')は、上記一般式(ZI')のR₂₀₁~R₂₀₃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。化合物(ZI-1')におけるR₂₀₁~R₂₀₃は、上述した化合物(ZI-1)におけるR₂₀₁~R₂₀₃と同様である。

【0279】

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R₂₀₁~R₂₀₃が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。化合物(ZI-2')におけるR₂₀₁~R₂₀₃は、上述した化合物(ZI-2)におけるR₂₀₁~R₂₀₃と同様である。

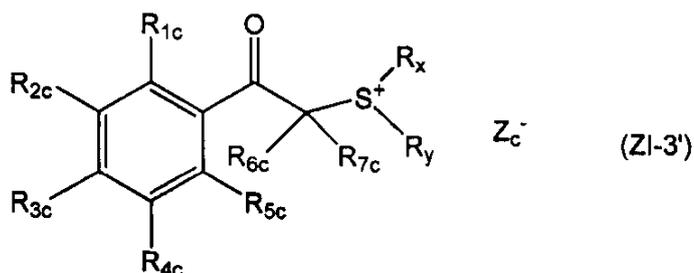
30

【0280】

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。

【0281】

【化55】



40

【0282】

一般式(ZI-3')に於いて、

R_{1c}~R_{7c}、R_x、R_yは、上述した一般式(ZI-3)における各々と同義である。

【0283】

Z^{c-}は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI')に於けるZ⁻と同様の非求核性

50

アニオンを挙げることができる。

【0284】

一般式 (Z I I')、(Z I I I') 中、

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ 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。

【0285】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ 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。R₂₀₄ ~ R₂₀₇ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基) 等を挙げるができる。

10

【0286】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、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)、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) を挙げるができる。

20

【0287】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R₂₀₄ ~ R₂₀₇ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基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ができる。

【0288】

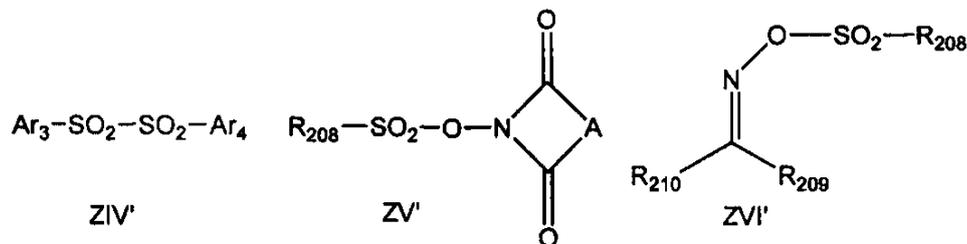
Z⁻ は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I') に於ける Z⁻ の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

30

酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V')、(Z V')、(Z V I') で表される化合物を挙げることができる。

【0289】

【化56】



40

【0290】

一般式 (Z I V') ~ (Z V I') 中、

Ar₃ 及び Ar₄ は、各々独立に、アリール基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

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。

Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I - 1') における R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としてのアリール基の

50

具体例と同様のものを挙げるができる。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (Z I - 2') における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げるができる。

A のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など) を、A のアルケニレン基としては、炭素数 2 ~ 12 のアルケニレン基 (例えば、エチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など) を、A のアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基 (例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など) を、それぞれ挙げるができる。

10

酸発生剤 (B') の内でより好ましくは、一般式 (Z I') ~ (Z I I I') で表される化合物である。

【0291】

また、酸発生剤 (B') として、スルホン酸基又はイミド基を 1 つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは 1 価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は 1 価のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は 1 価のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸の pKa が - 1 以下のフッ化置換アルカン

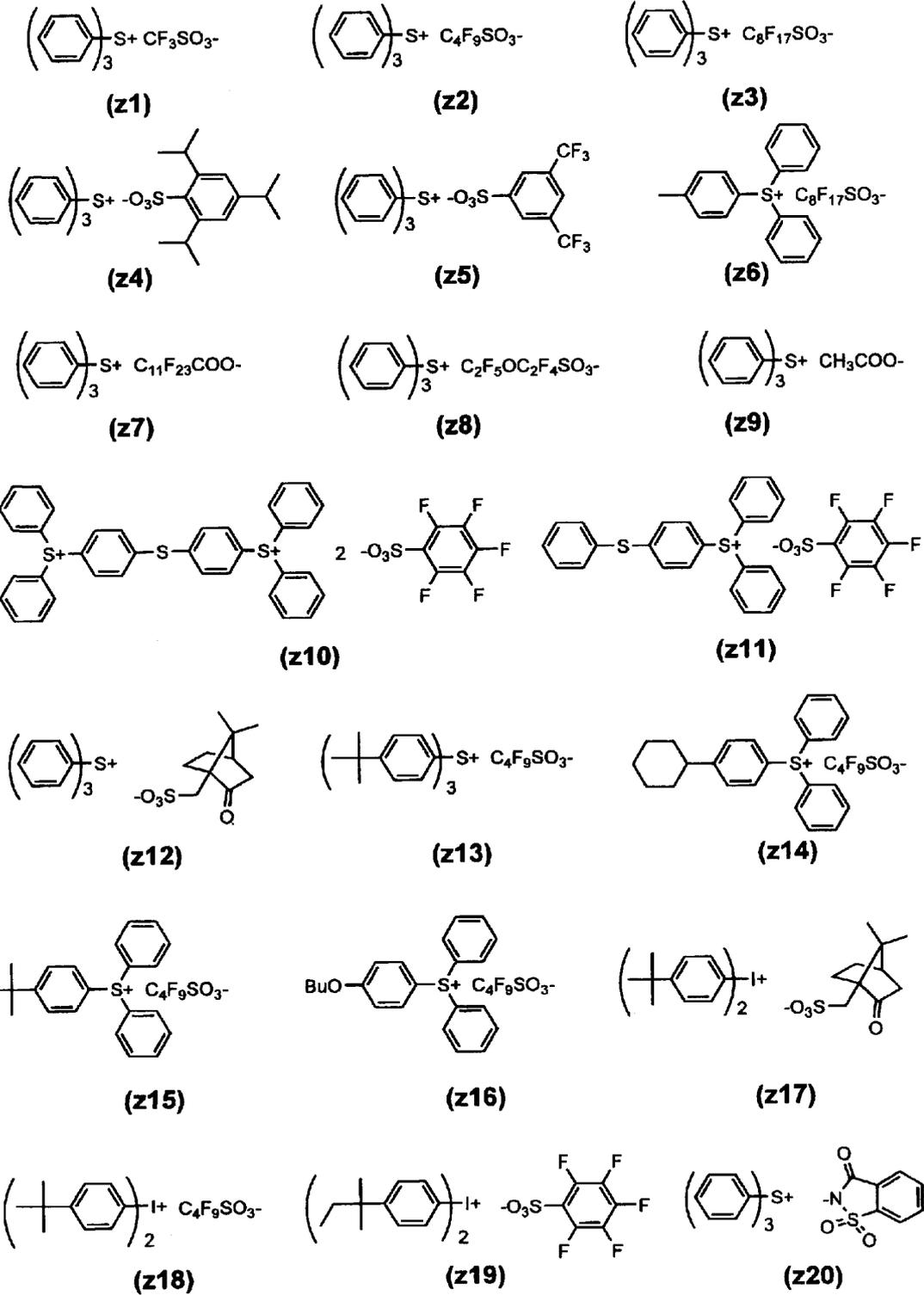
20

スルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0292】

【化 5 7】



10

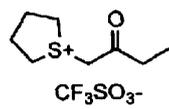
20

30

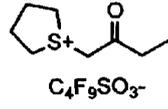
40

【 0 2 9 3 】

【化58】



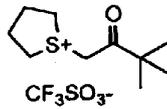
(z21)



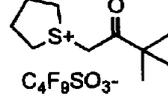
(z22)



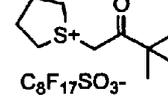
(z23)



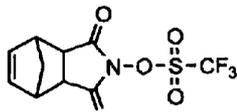
(z24)



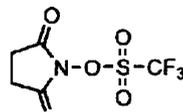
(z25)



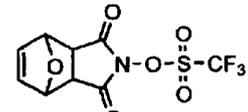
(z26)



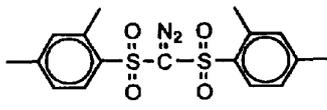
(z27)



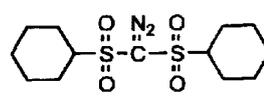
(z28)



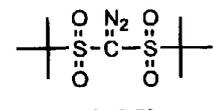
(z29)



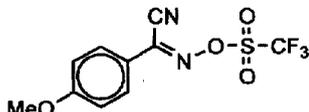
(z30)



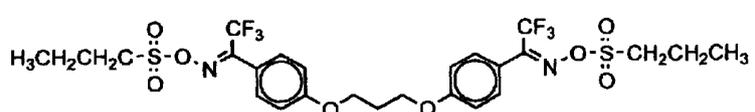
(z31)



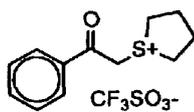
(z32)



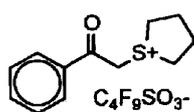
(z33)



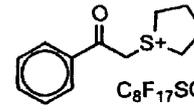
(z34)



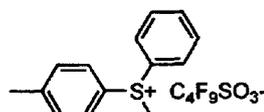
(z35)



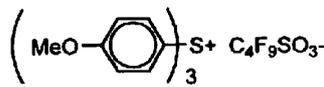
(z36)



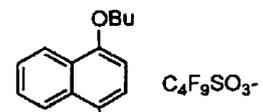
(z37)



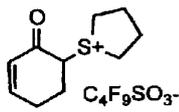
(z38)



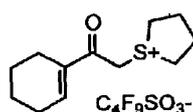
(z39)



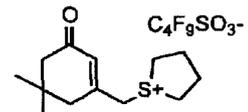
(z40)



(z41)



(z42)



(z43)

【0294】

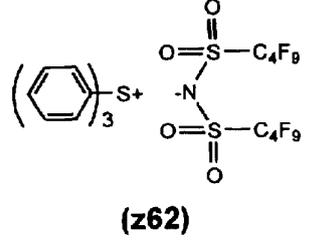
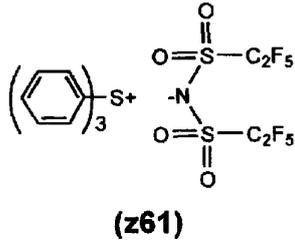
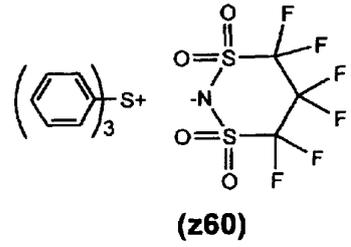
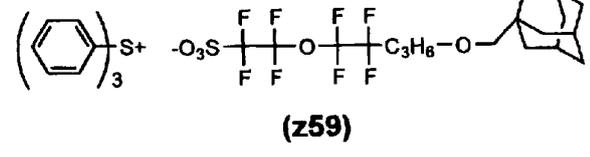
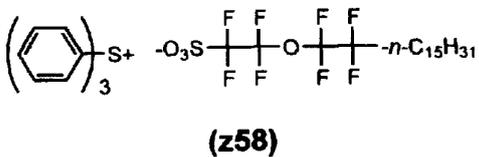
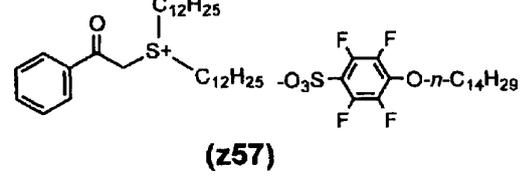
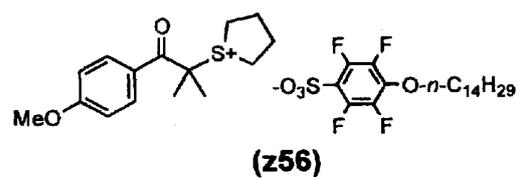
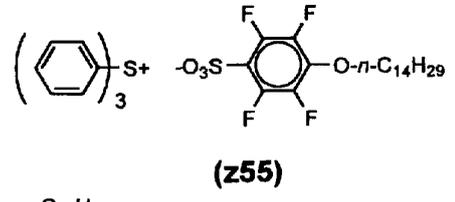
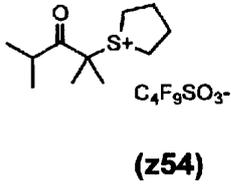
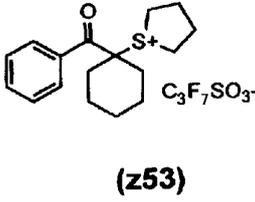
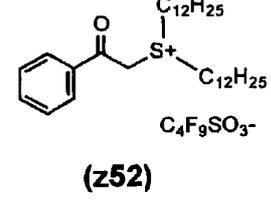
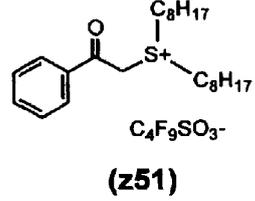
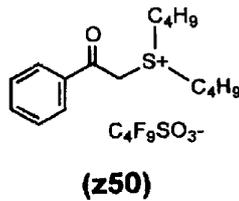
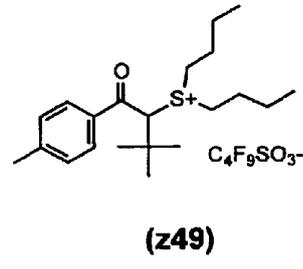
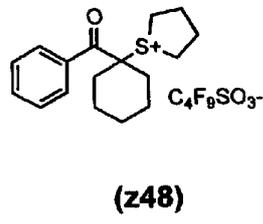
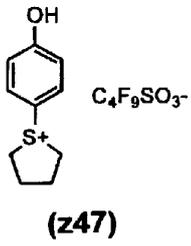
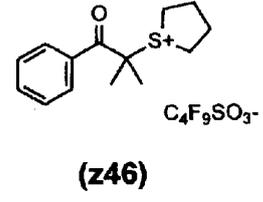
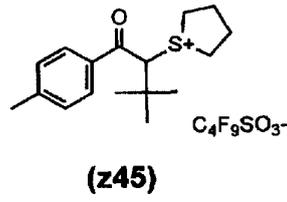
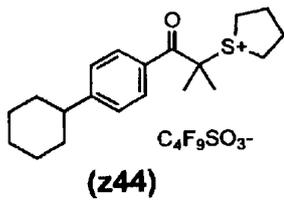
10

20

30

40

【化59】



10

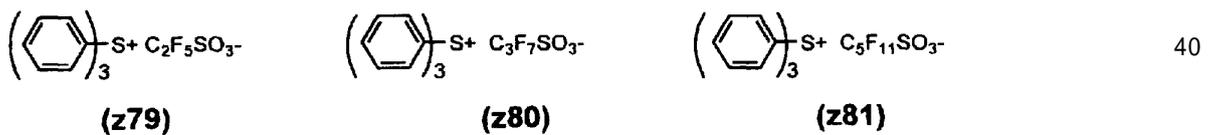
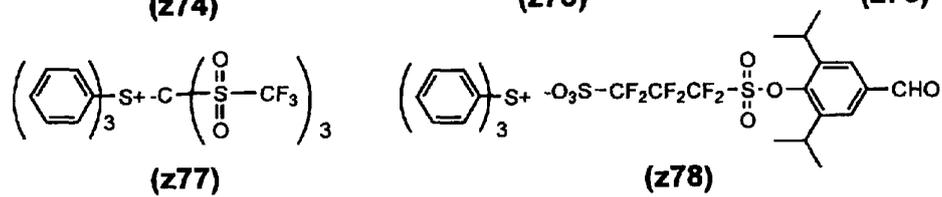
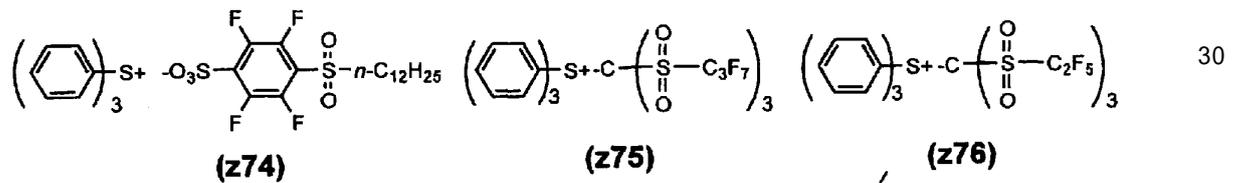
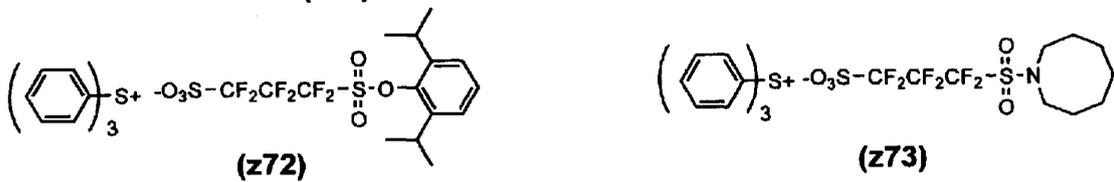
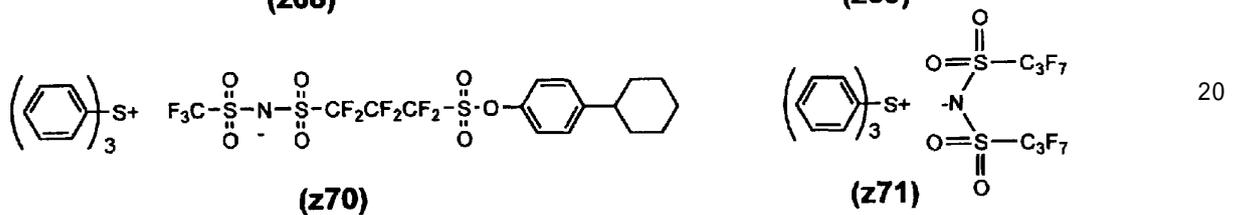
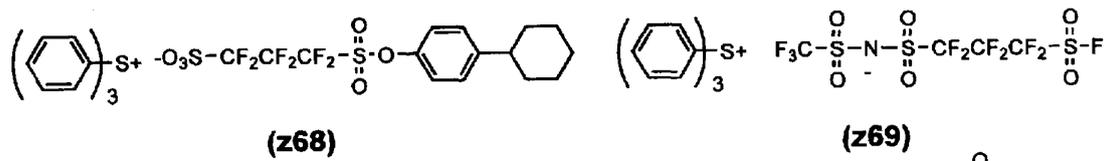
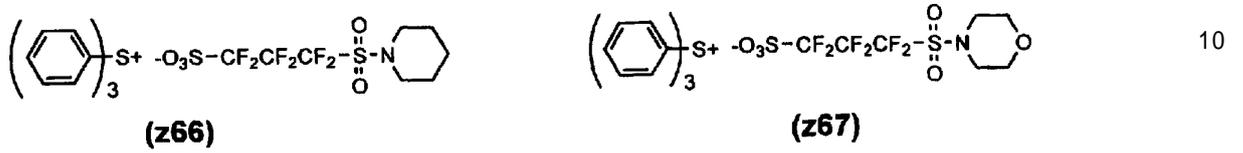
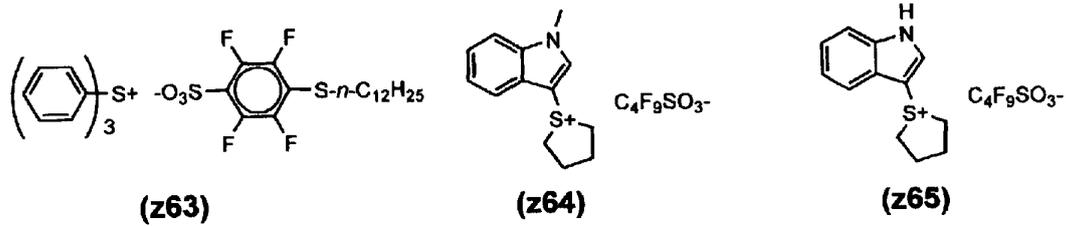
20

30

40

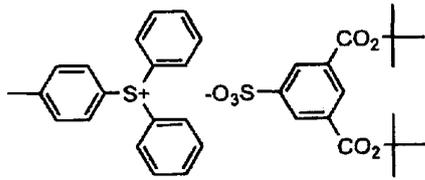
【0295】

【化60】

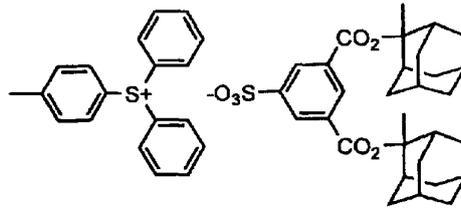


【0296】

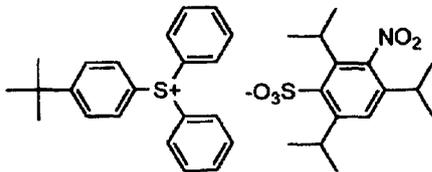
【化61】



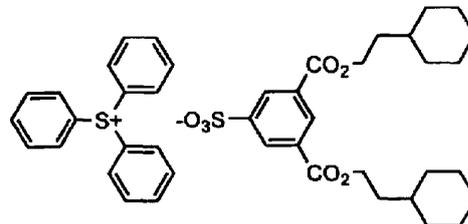
(z82)



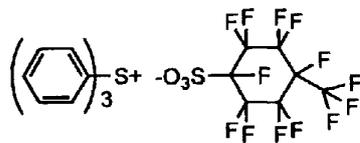
(z83)



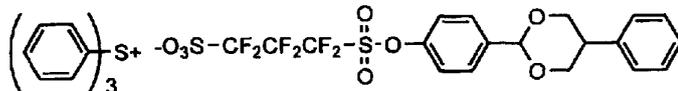
(z84)



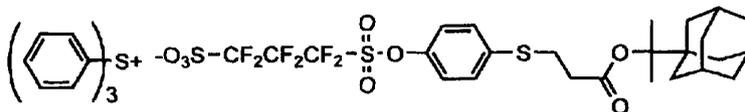
(z85)



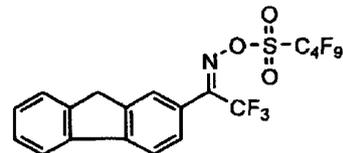
(z86)



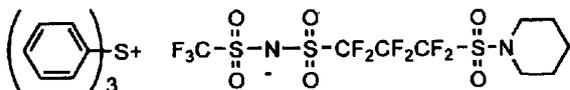
(z87)



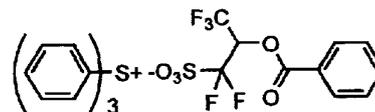
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

【0297】

光酸発生剤（化合物（B）以外の酸発生剤が併用される場合、この酸発生剤の量も含む）の含量の全量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～25質量％が好ましく、0.1～20質量％がより好ましく、0.5～20質量％が更に好ましく、0.5～10質量％が特に好ましく、1～15質量％がとりわけ好ましく、特に好ましくは1～7質量％である。

【0298】

化合物（B）と、化合物（B）以外の酸発生剤とを併用した場合の酸発生剤の使用量は、モル比（化合物（B）/その他の酸発生剤）で、通常99/1～20/80、好ましくは99/1～40/60、更に好ましくは99/1～50/50である。

【0299】

（C）溶剤

本発明のレジスト組成物は、溶剤（C）を含有するのが好ましい。

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

10

20

30

40

50

ルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、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。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0441]～[0455]に記載のものを挙げることができる。

【0300】

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、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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。

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有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

【0301】

（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）を含有することが好ましい。

樹脂（D）におけるフッ素原子又は珪素原子は、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。

【0302】

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又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若しくは分岐アルキル基であり、更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若しくは多環のシクロアルキル基であり、更に他の置換基を有していてもよい。

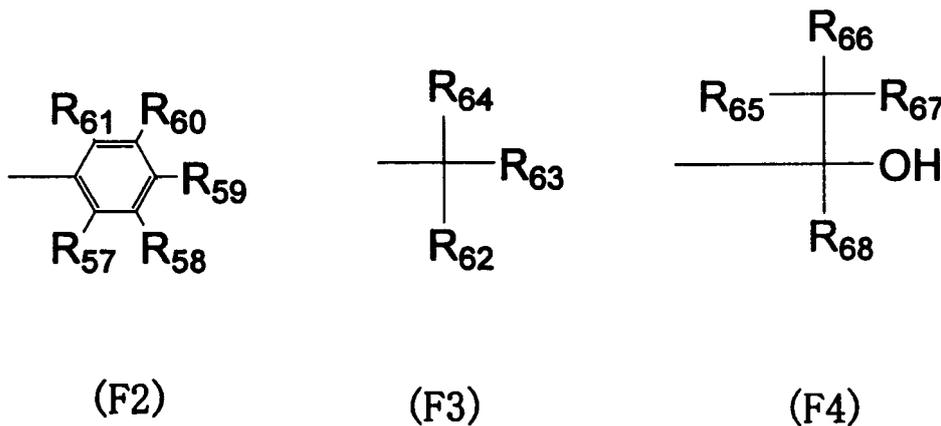
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更に他の置換基を有していてもよい。

【0303】

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又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。

【0304】

【化 6 2】



10

【0305】

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

R₅₇ ~ R₆₈ 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、R₅₇ ~ R₆₁ の内の少なくとも1つ、R₆₂ ~ R₆₄ の内の少なくとも1つ及び R₆₅ ~ R₆₈ の内の少なくとも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。R₅₇ ~ R₆₁ 及び R₆₅ ~ R₆₇ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃ 及び R₆₈ 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更に好ましい。R₆₂ と R₆₃ は、互いに連結して環を形成してもよい。

20

【0306】

一般式 (F2) で表される基の具体例としては、例えば、p-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。

30

一般式 (F3) 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。

40

一般式 (F4) で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH等が挙げられ、-C(CF₃)₂OHが好ましい。

【0307】

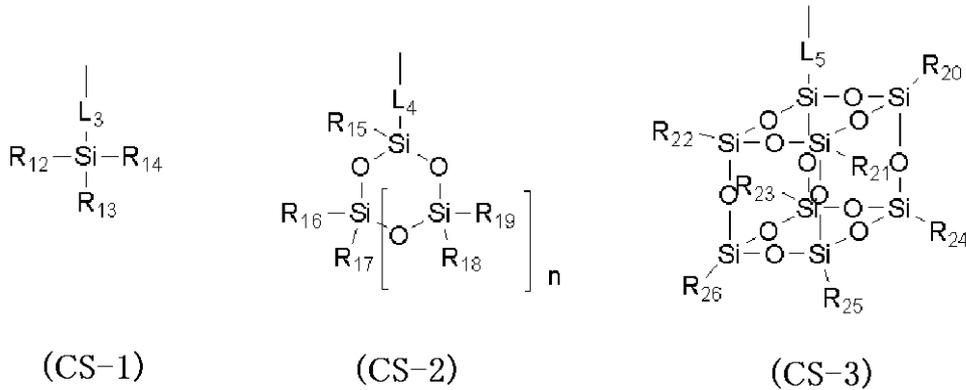
樹脂(D)は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

アルキルシリル構造又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。

【0308】

50

【化63】



10

【0309】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖アルキル基(好ましくは炭素数1~20)、又は分岐アルキル基若しくはシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)を表す。

$L_3 \sim L_5$ 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、ウレイレン基又はウレア基よりなる群から選択される単独或いは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

20

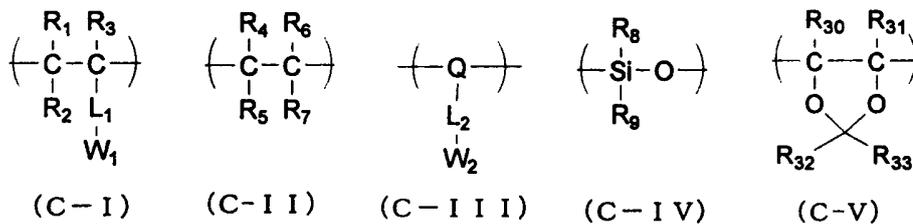
n は、1~5の整数を表す。 n は、好ましくは、2~4の整数である。

【0310】

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。

【0311】

【化64】



30

【0312】

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、直鎖若しくは分岐状アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)又は直鎖若しくは分岐状フッ素化アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)を表す。

40

$W_1 \sim W_2$ 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、直鎖若しくは分岐状アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)又は直鎖若しくは分岐状フッ素化アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)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 若しくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

R_8 は、水素原子又は直鎖若しくは分岐状アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)を表す。

R_9 は、直鎖若しくは分岐状アルキル基(好ましくは炭素数1~4個)又は直鎖若しく

50

は分岐状フッ素化アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 個）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、単環若しく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。Q は置換基を有していてもよい。Q としての単環の環状脂肪族基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。Q としての多環の環状脂肪族基としては、炭素数 5 以上のビシクロ、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、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

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。

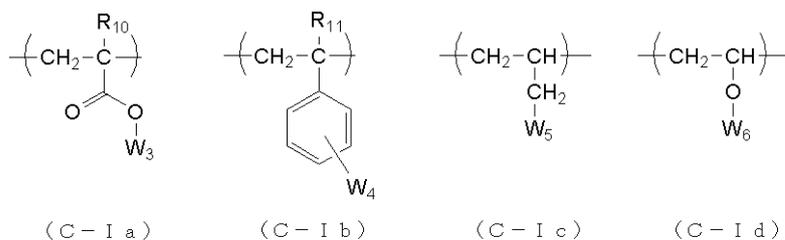
【0313】

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 - I a）~（C - I d）で表される繰り返し単位を有することが更に好ましい。

20

【0314】

【化65】



30

【0315】

一般式（C - I a）~（C - I d）に於いて、

R_{10} 及び R_{11} は、水素原子、フッ素原子、直鎖若しくは分岐状アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 個）又は直鎖若しくは分岐状フッ素化アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 個）を表す。

$W_3 \sim W_6$ 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。

【0316】

40

$W_1 \sim W_6$ が、フッ素原子を有する有機基であるとき、フッ素化された直鎖若しくは分岐状アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、フッ素化されたシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はフッ素化された直鎖、分岐若しくは環状のアルキルエーテル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）であることが好ましい。

【0317】

$W_1 \sim W_6$ 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 - 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）ヘキシル基などが挙げられ

50

る。

【0318】

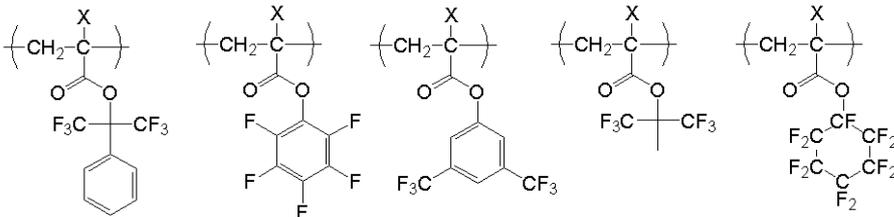
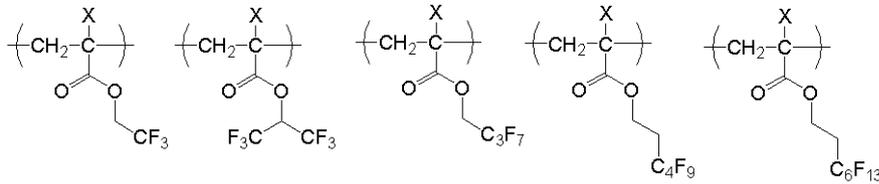
$W_1 \sim W_6$ が、珪素原子を有する有機基であるとき、アルキルシリル構造又は環状シロキサン構造を有する基であることが好ましい。具体的には、前記一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基などが挙げられる。

【0319】

以下、一般式(C-I)で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、Xは、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

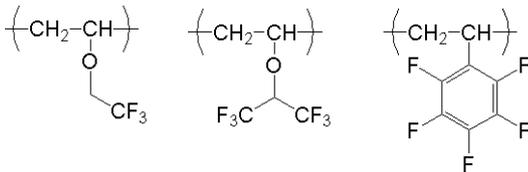
【0320】

【化66】



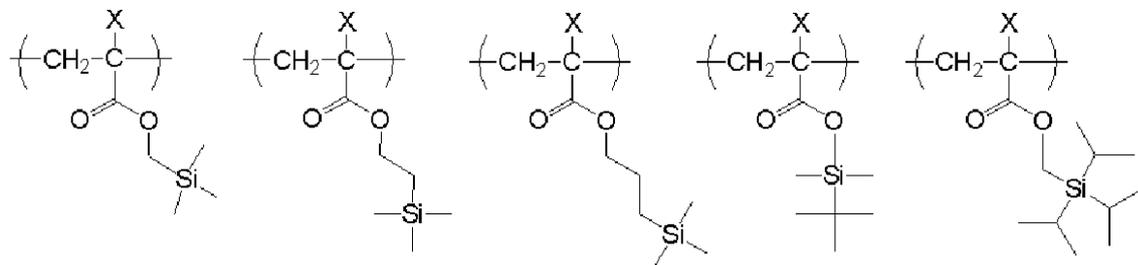
【0321】

【化67】



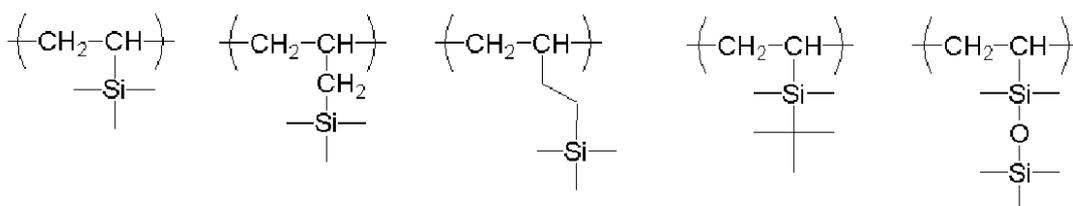
【0322】

【化68】



【0323】

【化69】



10

20

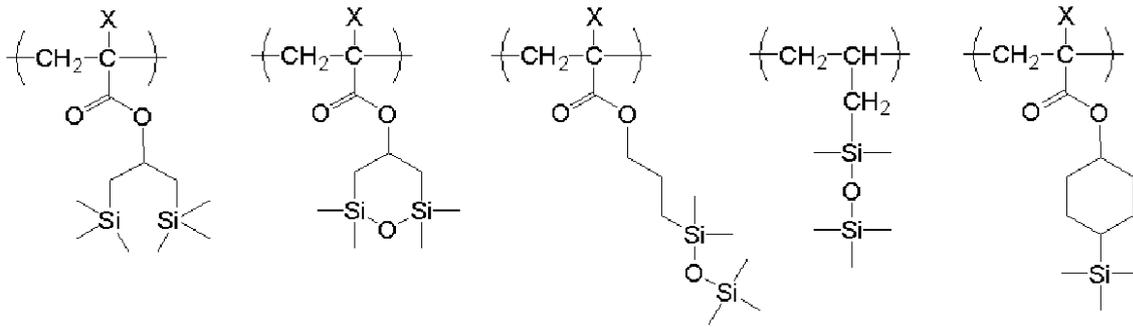
30

40

50

【 0 3 2 4 】

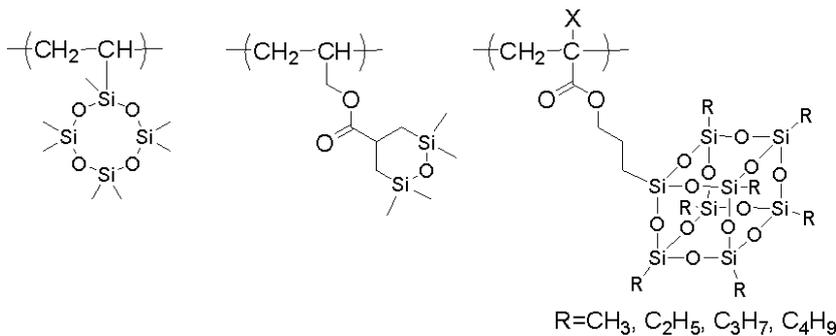
【 化 7 0 】



10

【 0 3 2 5 】

【 化 7 1 】



20

【 0 3 2 6 】

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基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。

30

(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基を有する繰り返し単位 (b) と、分岐状アルキル基 (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 (b) 及び繰り返し単位 (c) の共重合樹脂。

40

(D - 5) フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を有する繰り返し単位 (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基を有する繰り返し単位 (b) 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 (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) を有する繰り返し単位 (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基を有する繰り返し単位 (b) と、分岐状アルキル基 (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)、分岐状アルケニル基 (好ましくは炭素数 4 ~ 20)、シクロアルケ

50

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）、繰り返し単位（b）及び繰り返し単位（c）の共重合樹脂。

樹脂（D-3）、（D-4）、（D-6）における、分岐状アルキル基、シクロアルキル基、分岐状アルケニル基、シクロアルケニル基、又はアリール基を有する繰り返し単位（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、液浸液追従性、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り返し単位（a）、及び/又は、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有する繰り返し単位（b）は、20 ~ 99モル%であることが好ましい。

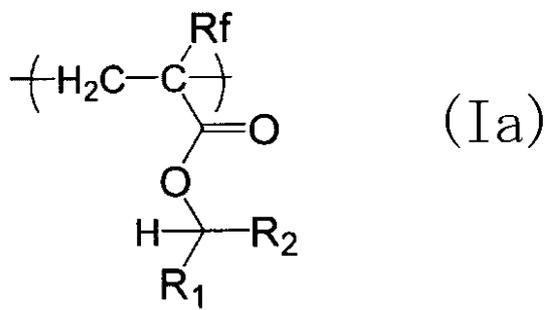
10

【0327】

樹脂（D）は、下記一般式（Ia）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。

【0328】

【化72】



20

【0329】

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。

30

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。

【0330】

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アルキル基が好ましく、炭素数3 ~ 10の分岐状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アルキル基がより好ましい。

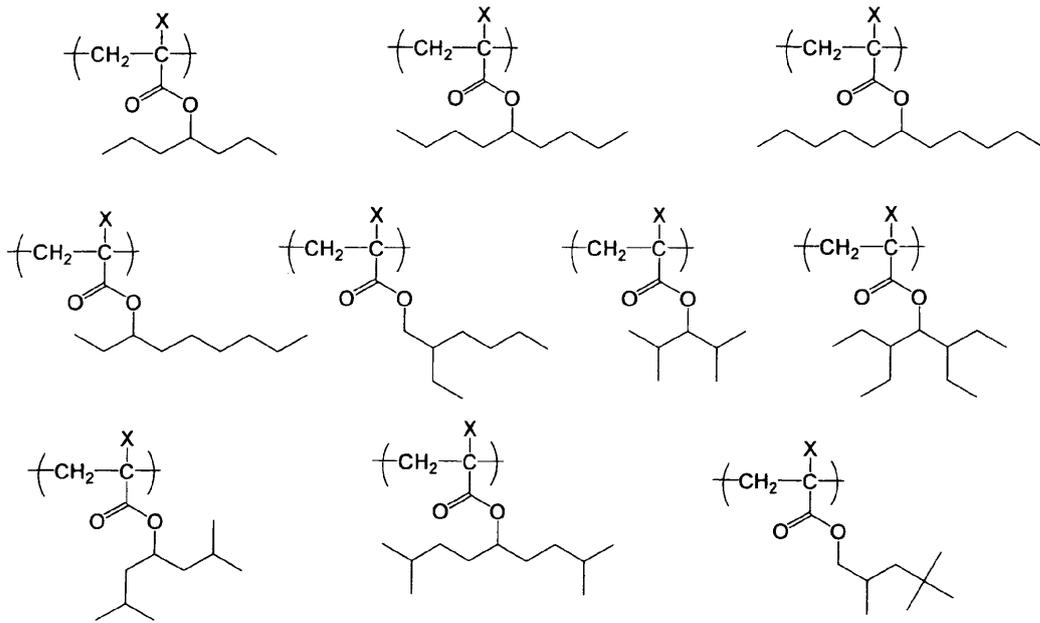
40

【0331】

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。

【0332】

【化73】

X = Fまたは、CF₃

10

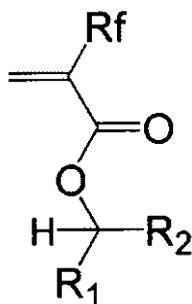
20

【0333】

一般式(I a)で表される繰り返し単位は、下記一般式(I f)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。

【0334】

【化74】



(I f)

30

【0335】

一般式(I f)に於ける、R_f、R₁及びR₂は、一般式(I a)に於ける、R_f、R₁及びR₂と同義である。

40

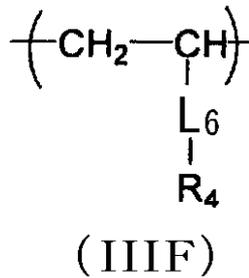
一般式(I f)で表される化合物は、市販品を使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。合成する場合は、2-トリフルオロメチルメタクリル酸を酸クロリド化後、エステル化することにより得ることができる。

【0336】

一般式(I a)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(II F)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【0337】

【化 7 5】



10

【0338】

一般式 (IIIF) 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。

【0339】

一般式 (IIIF) 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。

20

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。

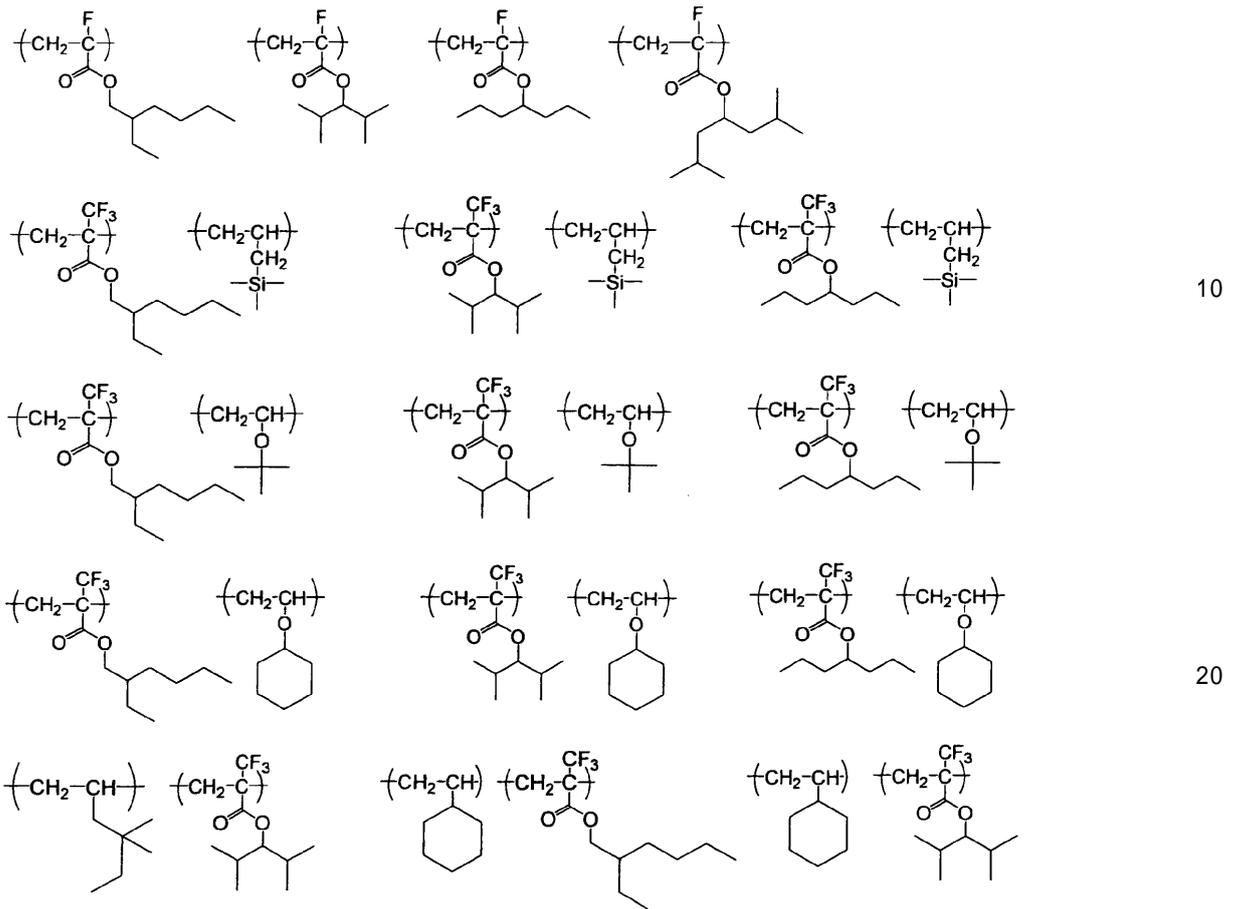
【0340】

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。

30

【0341】

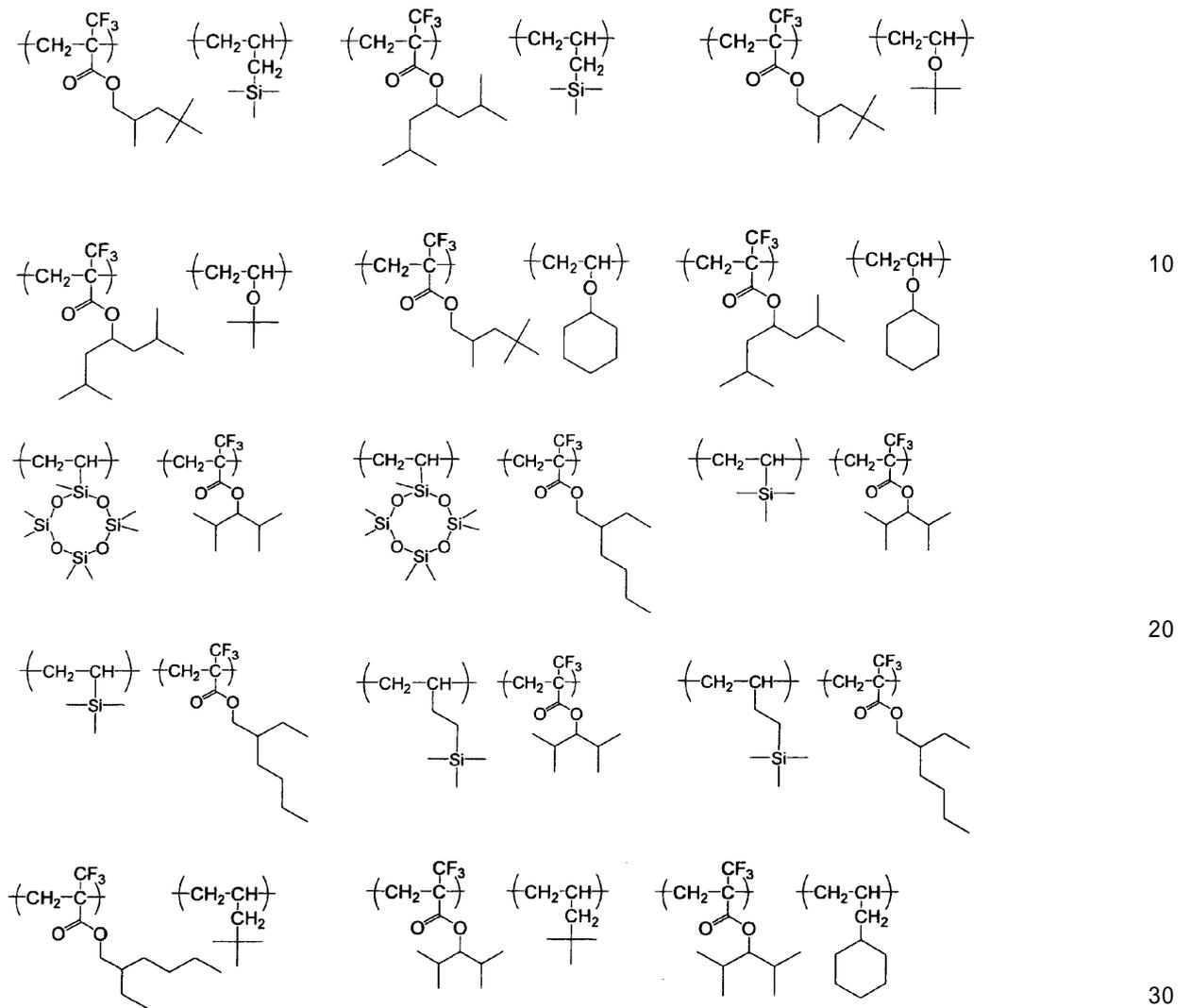
【化 7 6】



【 0 3 4 2】

30

【化77】

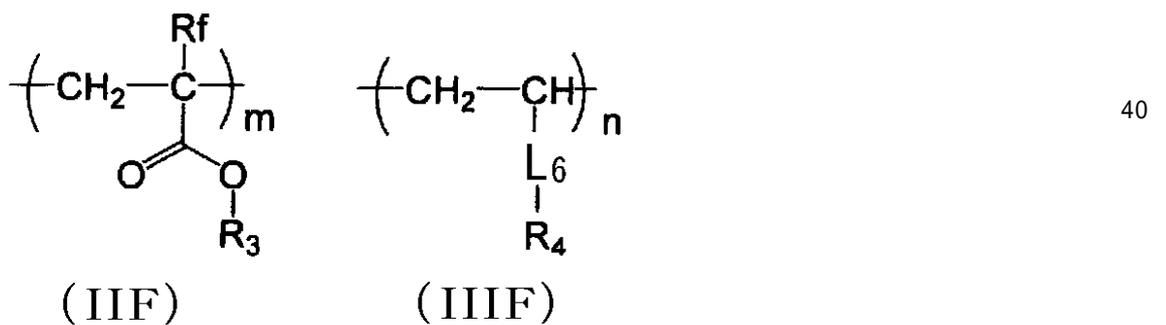


【0343】

樹脂(D)は、下記一般式(IIF)で表される繰り返し単位及び下記一般式(IIIF)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。

【0344】

【化78】



【0345】

一般式(IIF)及び(IIIF)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。

R₃ 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。

R₄ 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。

L₆ は、単結合又は2価の連結基を表す。

m及びnは、繰り返し単位の比率を表し、0 < m < 100、0 < n < 100である。

【0346】

一般式(IIF)に於ける、R_fは、一般式(IA)に於ける、R_fと同様のものである。

10

R₃及びR₄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。

R₄の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。

R₃及びR₄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、液浸液追従性の観点から、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。

20

L₆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 = 30~70、n = 30~70であることが好ましく、m = 40~60、n = 40~60であることがより好ましい。

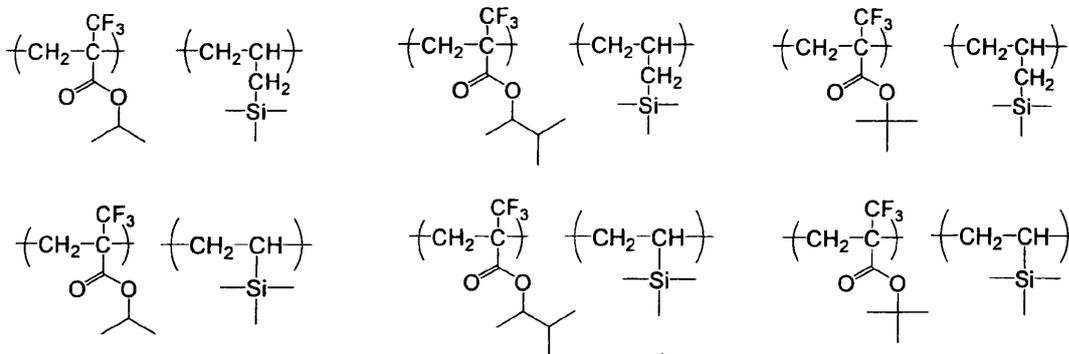
【0347】

以下、一般式(IIF)で表される繰り返し単位及び一般式(IIIF)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。

【0348】

【化79】

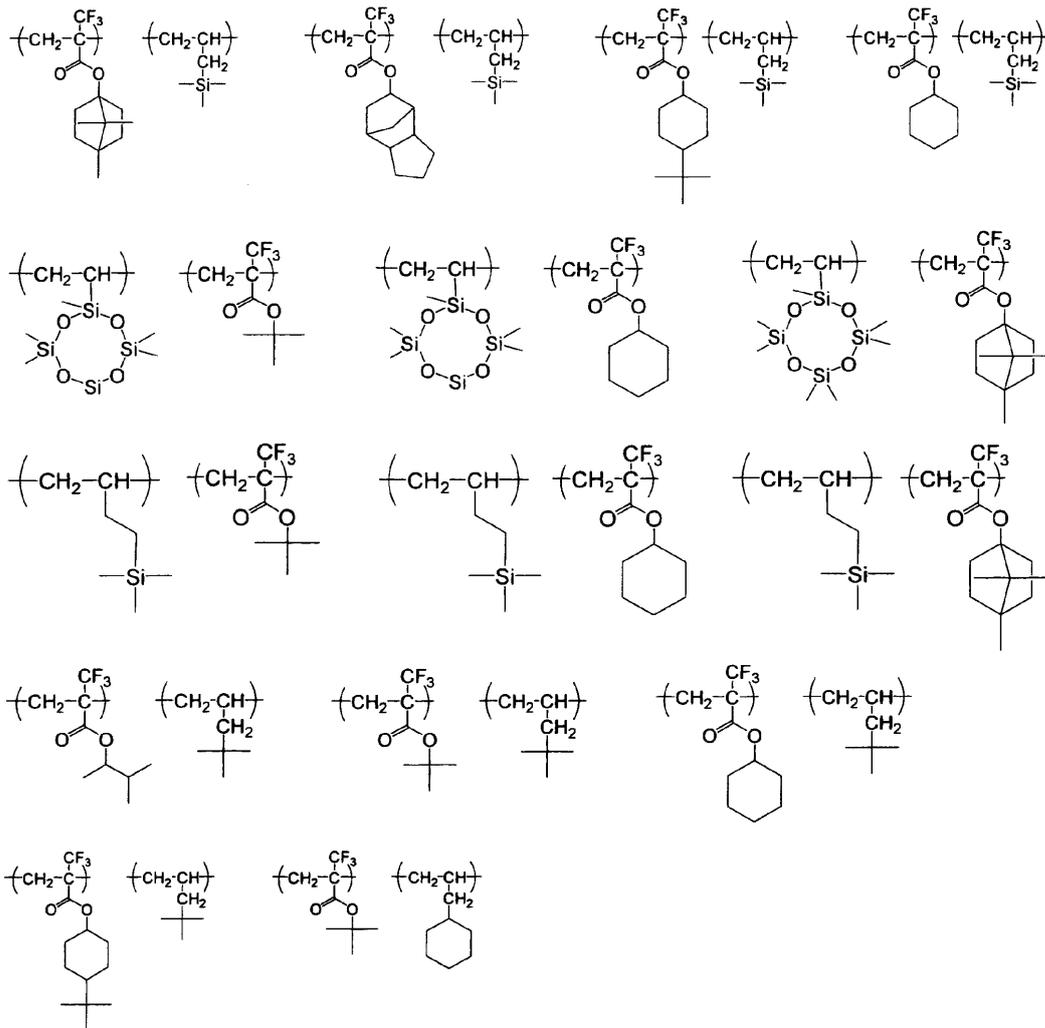
30



40

【0349】

【化 8 0】



10

20

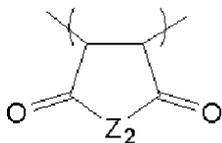
30

【0350】

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。

【0351】

【化 8 1】



(VIII)

【0352】

一般式(VIII)に於いて、

Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。 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。

40

【0353】

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

【0354】

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(T_g)は、走査カロリメトリー(Differential Scanning Calorimetry)で測定される。

50

nning 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。

【0355】

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。

【0356】

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、液浸液の追従性の点で好ましい。

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有すると、液浸水の追従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従性が劣化するため、有さない方が好ましい。一方で、上記一般式(IIIF)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。

【0357】

(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、カルボキシル基、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。

【0358】

(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。

【0359】

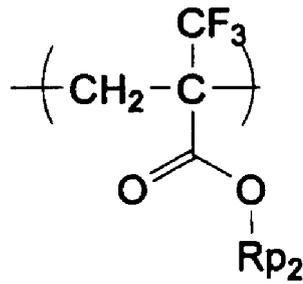
(z)酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基としては、樹脂(A)における酸分解性基と同様の基が挙げられる。

【0360】

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又は極めて小さく、実質的に非酸分解性と同等と見なす。

【0361】

【化 8 2】



(pA-c)

10

【0362】

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。

【0363】

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。

20

【0364】

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。

【0365】

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。

30

【0366】

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。

【0367】

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。更には、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、更により好ましくは 0.3 ~ 2.0 質量%である。

40

【0368】

樹脂 (D) は、樹脂 (A) と同様に、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、パターン形状等を更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組成物が得られる。

【0369】

50

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、モノマー種及び重合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重合開始剤の溶液を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、更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。

10

【0370】

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、パーオキサイドなど)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。好ましい重合開始剤としては、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。反応液中のモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤等の溶質の濃度は、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100~150℃であり、好ましくは300~1200℃、更に好ましくは600~1000℃である。

20

【0371】

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。

30

【0372】

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)又は水を含む溶媒が好ましい。このような少なくともアルコール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

40

50

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、更に好ましくは前者/後者(体積比; 25) = 50/50 ~ 97/3程度である。

【0373】

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、更に好ましくは300~1000質量部である。

【0374】

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以下(例えば0.2~4mm)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。

10

【0375】

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、スクリュウなどを使用できる。攪拌は、ポリマー溶液の供給終了後も、更に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。

20

【0376】

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。

【0377】

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。

30

【0378】

なお、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。

40

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。

【0379】

(E)塩基性化合物

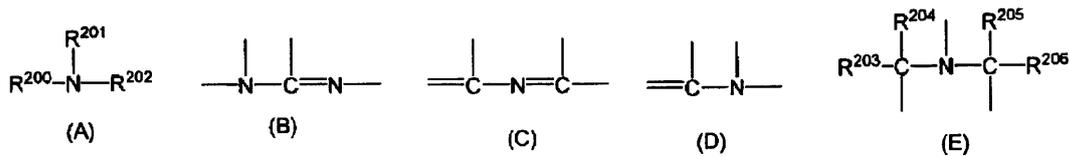
本発明のレジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(E)塩基性化合物を含有することが好ましい。

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。

50

【 0 3 8 0 】

【 化 8 3 】



【 0 3 8 1 】

一般式 (A) と (E) において、

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) 又はアリール基 (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。 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。

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又は炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

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

【 0 3 8 2 】

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。

【 0 3 8 3 】

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、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフエ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。アニリン構造を有する化合物としては、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。

【 0 3 8 4 】

10

20

30

40

50

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でも $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 若しくは $-CH_2CH_2CH_2O-$ の構造が好ましい。

10

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願公開2007/0224539号明細書の[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。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。

【0385】

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。

【0386】

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) $=2.5\sim300$ 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。

20

【0387】

(F)界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、含有する場合、フッ素及び/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。

30

【0388】

本発明のレジスト組成物が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、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、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、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。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。

40

【0389】

50

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）若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できる。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できる。

上記に該当する界面活性剤として、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）、 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）との共重合体等を挙げる

10

【0390】

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、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。

【0391】

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。

【0392】

20

レジスト組成物が界面活性剤を含有する場合、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0.0001～2質量%、より好ましくは0.0005～1質量%である。

一方、界面活性剤の添加量を、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、10ppm以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性が上がり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができる。

【0393】

（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、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0605]～[0606]に記載のものを挙げる

30

【0394】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、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。

【0395】

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。

【0396】

（H）その他の添加剤

40

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて更に染料、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。

【0397】

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

50

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。

【0398】

本発明のレジスト組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

10

固形分濃度とは、レジスト組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

【0399】

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ネガ型現像液に対する溶解度が減少する樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、加熱する工程及び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。

【0400】

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。

20

【0401】

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。

前述したように、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。ここで、 k_1 及び k_2 はプロセスに関係する係数である。

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

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

30

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。

【0402】

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。

【0403】

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。

40

【0404】

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ー上のレジスト層を溶解させず、か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

50

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を得られる。

【0405】

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。

【0406】

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、更にはその他のフォトファブ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。

【0407】

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、ジ-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。

更に、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0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0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%質量の水溶液が望ましい。

【0408】

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。

【0409】

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。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、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、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカーピノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、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-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、乳酸プロピル等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

アルコール系溶剤としては、例えば、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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。

10

エーテル系溶剤としては、例えば、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、例えば、*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、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系系溶剤としては、例えば、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。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

20

すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

特に、ネガ型現像液は、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種類の溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

【0410】

ネガ型現像液の蒸気圧は、20 に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。ネガ型現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

30

5 kPa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、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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

40

50

化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である 2 k P a 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、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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。

【 0 4 1 1 】

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当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 6 2 - 3 6 6 6 3 号公報、特開昭 6 1 - 2 2 6 7 4 6 号公報、特開昭 6 1 - 2 2 6 7 4 5 号公報、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報、特開昭 6 3 - 3 4 5 4 0 号公報、特開平 7 - 2 3 0 1 6 5 号公報、特開平 8 - 6 2 8 3 4 号公報、特開平 9 - 5 4 4 3 2 号公報、特開平 9 - 5 9 8 8 号公報、米国特許第 5 4 0 5 7 2 0 号明細書、同 5 3 6 0 6 9 2 号明細書、同 5 5 2 9 8 8 1 号明細書、同 5 2 9 6 3 3 0 号明細書、同 5 4 3 6 0 9 8 号明細書、同 5 5 7 6 1 4 3 号明細書、同 5 2 9 4 5 1 1 号明細書、同 5 8 2 4 4 5 1 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 . 0 0 1 ~ 5 質量%、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 2 質量%、更に好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量%である。

【 0 4 1 2 】

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吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（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。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターン欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意

に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧 ($\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$) は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0413】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

【0414】

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。

【0415】

ネガ型現像の後には、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工程を含むことが好ましい。

【0416】

ネガ型現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、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。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。更により好ましくは、ネガ型現像の後に、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。特に好ましくは、ネガ型現像の後に、炭素数5以上の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。ここで、ネガ型現像後のリンス工程で用いられる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-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、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-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

【0417】

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。

【0418】

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、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。

【0419】

ネガ型現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

【0420】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0421】

リンス工程においては、ネガ型の現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液

10

20

30

40

50

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吐出しつつつける方法（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法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【実施例】

10

【0422】

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

【0423】

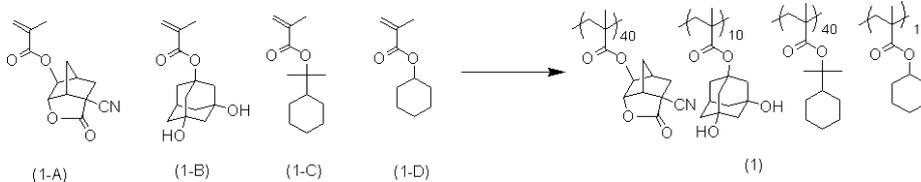
合成例1（樹脂（1）の合成）

窒素気流下、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の6/4（質量比）の混合溶剤20gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した（溶剤1）。下記化合物（1-A）、下記化合物（1-B）、下記化合物（1-C）及び下記化合物（1-D）をモル比40/10/40/10の割合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、プロピレングリコールモノメチルエーテルの6/4（質量比）の混合溶剤に溶解し、2.2質量%のモノマー溶液（200g）を調製した。更に、重合開始剤V-601（和光純薬工業製）をモノマーに対し8mol%を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤1に対して6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン1800ml/酢酸エチル200mlに注ぎ、析出した紛体をろ取、乾燥すると、樹脂（1）が37g得られた。得られた樹脂（1）の重量平均分子量は、10000、分散度（Mw/Mn）は、1.4であった。

20

【0424】

【化84】



30

【0425】

各繰り返し単位に対応するモノマーを、所望の組成比（モル比）となるように使用した以外は、上記合成例1と同様にして、樹脂（2）～（67）及び疎水性樹脂（1a）～（4b）を合成した。ここで、疎水性樹脂（1a）～（4b）は、上記樹脂（D）に対応する。

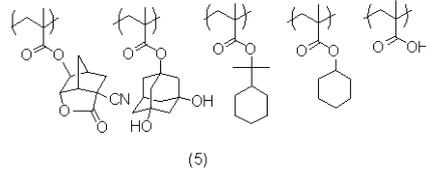
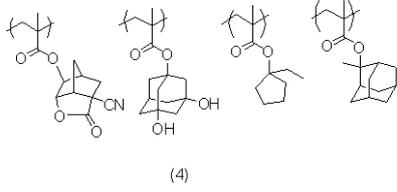
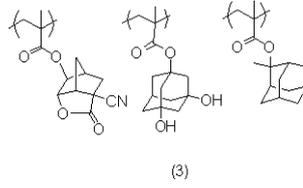
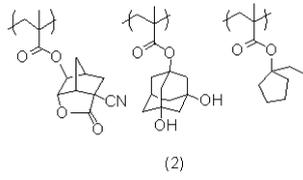
【0426】

40

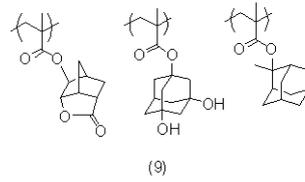
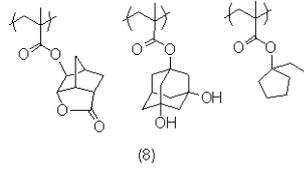
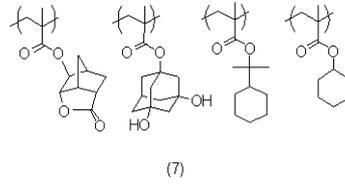
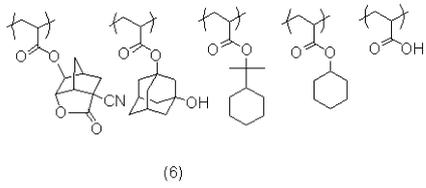
以下、樹脂（2）～（67）及び樹脂（1a）～（4b）の構造を示す。また、上記した樹脂（1）も含めて、樹脂（2）～（67）及び樹脂（1a）～（4b）の組成比（モル比）、重量平均分子量、分散度を、表1及び表2に示す。

【0427】

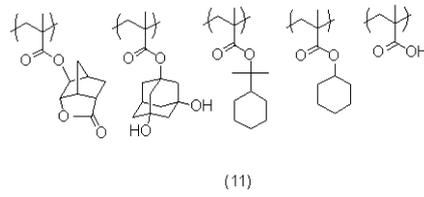
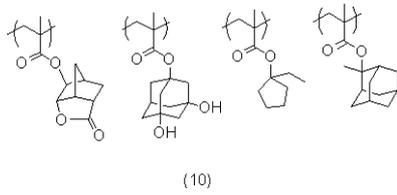
【化 8 5】



10



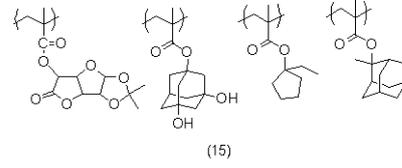
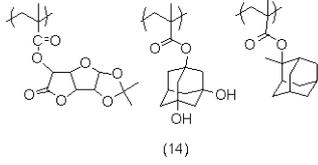
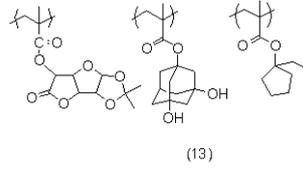
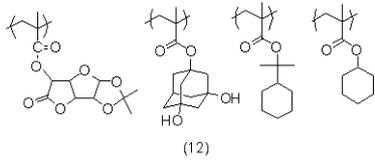
20



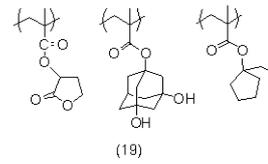
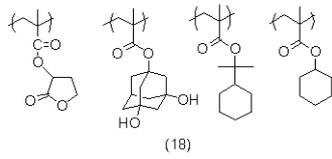
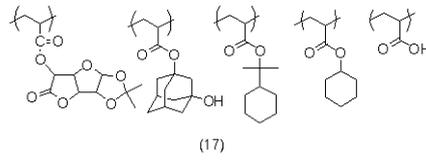
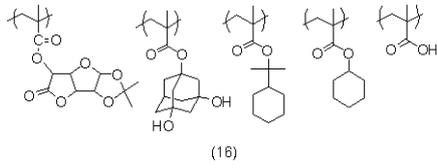
【 0 4 2 8 】

30

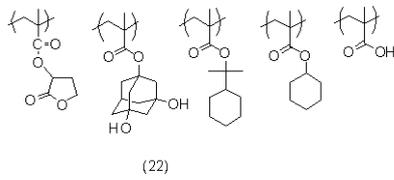
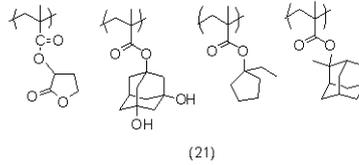
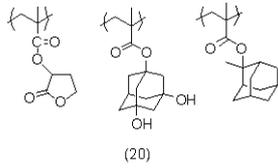
【化 8 6】



10



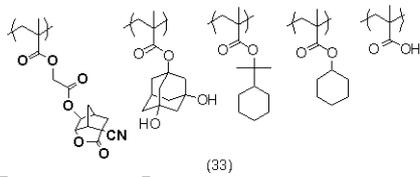
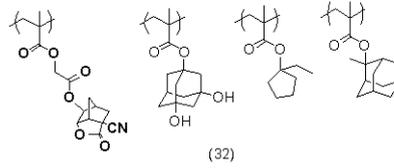
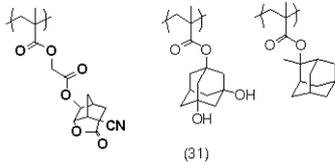
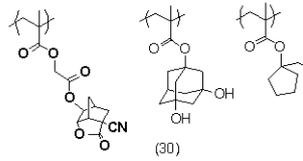
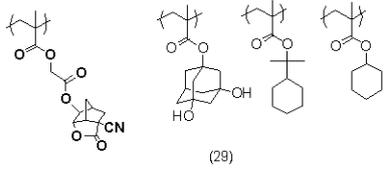
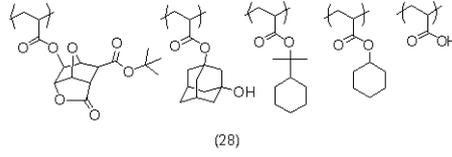
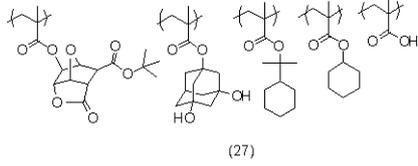
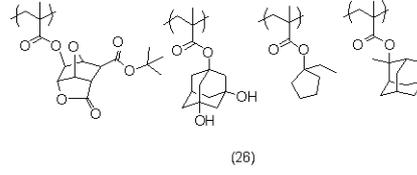
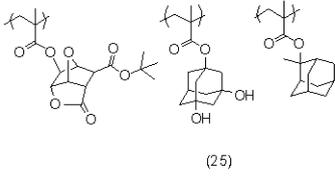
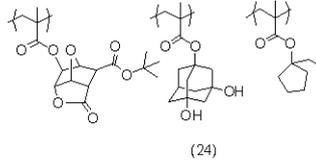
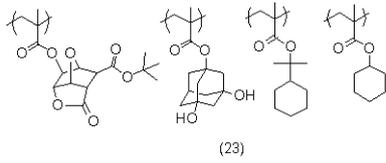
20



30

【 0 4 2 9 】

【化 8 7】



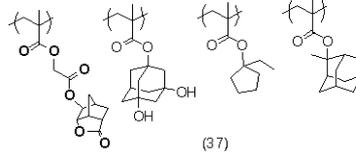
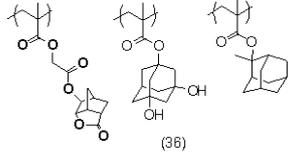
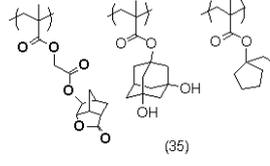
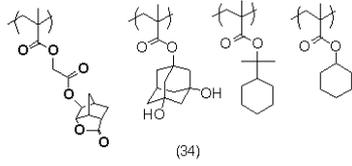
【 0 4 3 0 】

10

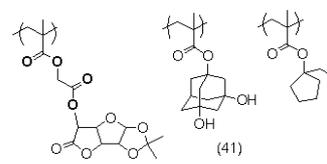
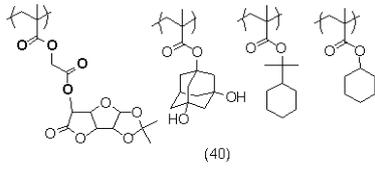
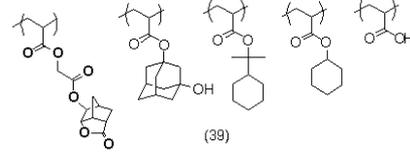
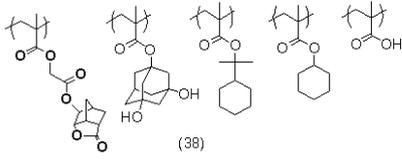
20

30

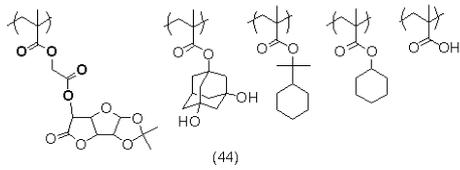
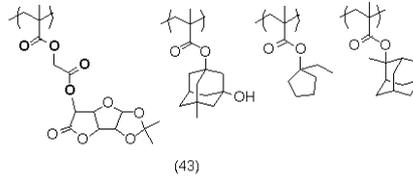
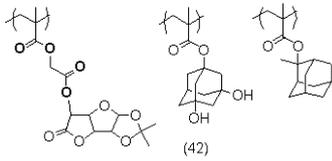
【化 8 8】



10



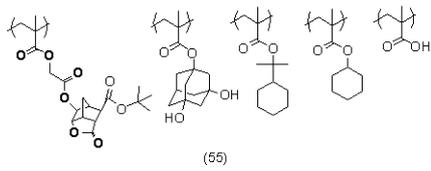
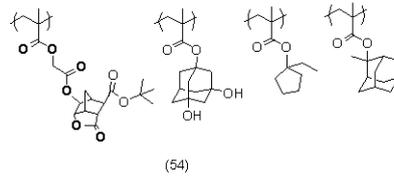
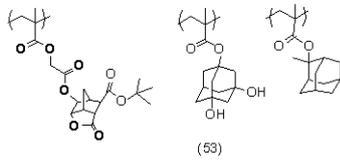
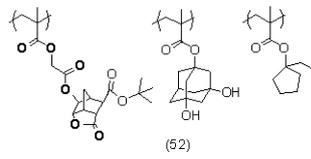
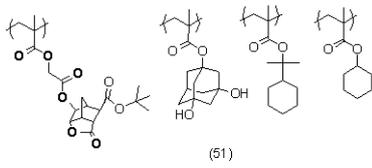
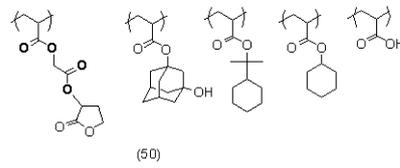
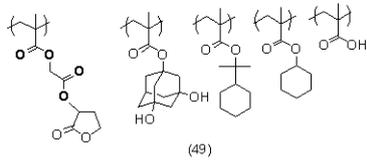
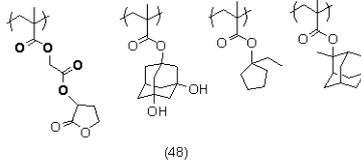
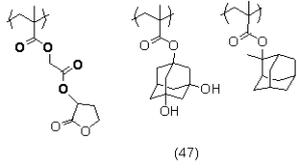
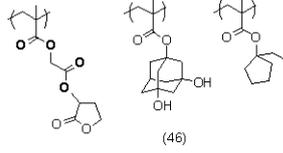
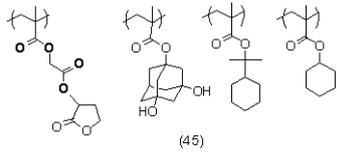
20



30

【 0 4 3 1】

【化 8 9】



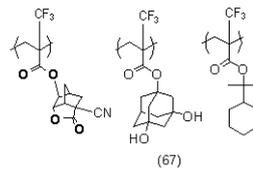
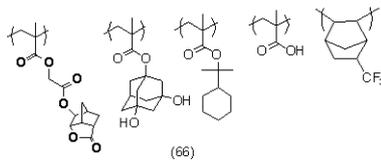
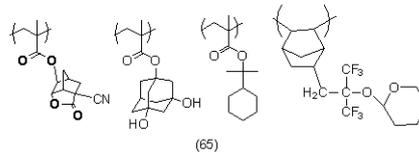
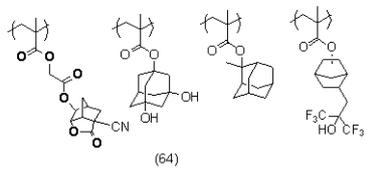
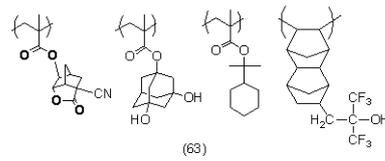
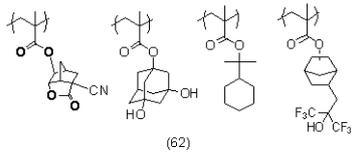
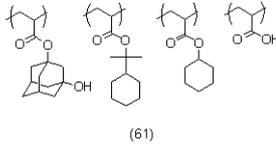
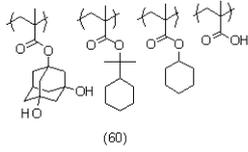
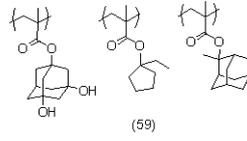
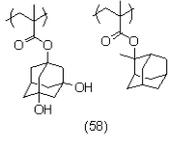
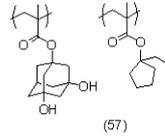
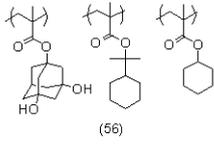
【 0 4 3 2 】

10

20

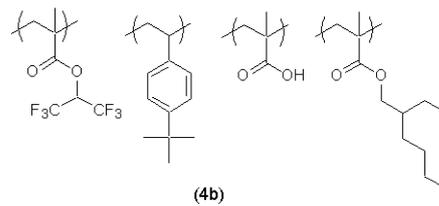
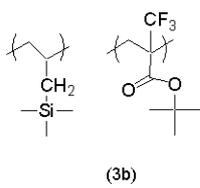
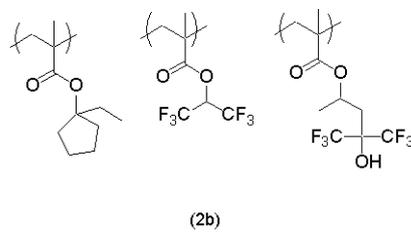
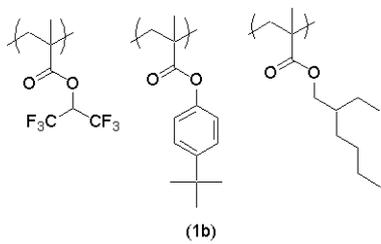
30

【化90】



【0433】

【化91】



【0434】

10

20

30

40

【表 1】

表1

樹脂	組成 (モル比)	Mw	Mw/Mn
(1)	40/10/40/10	10000	1.4
(2)	40/10/50	10000	1.3
(3)	40/10/50	8000	1.5
(4)	40/10/40/10	6000	1.5
(5)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(6)	35/10/40/10/5	15000	1.4
(7)	40/10/40/10	10000	1.4
(8)	40/10/50	10000	1.3
(9)	40/10/50	8000	1.5
(10)	40/10/40/10	6000	1.5
(11)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(12)	40/10/40/10	10000	1.4
(13)	40/10/50	10000	1.3
(14)	40/10/50	8000	1.5
(15)	40/10/40/10	6000	1.5
(16)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(17)	35/10/40/10/5	15000	1.4
(18)	40/10/40/10	10000	1.4
(19)	40/10/50	10000	1.3
(20)	40/10/50	8000	1.5
(21)	40/10/40/10	6000	1.5
(22)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(23)	40/10/40/10	10000	1.4
(24)	40/10/50	10000	1.3
(25)	40/10/50	8000	1.5
(26)	40/10/40/10	6000	1.5
(27)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(28)	35/10/40/10/5	15000	1.4
(29)	40/10/40/10	10000	1.4
(30)	40/10/50	10000	1.3
(31)	40/10/50	8000	1.5
(32)	40/10/40/10	6000	1.5
(33)	35/10/40/10/5	15000	1.5

10

20

【 0 4 3 5 】

【表 2】

表2

樹脂	組成 (モル比)	Mw	Mw/Mn
(34)	40/10/40/10	10000	1.4
(35)	40/10/50	10000	1.3
(36)	40/10/50	8000	1.5
(37)	40/10/40/10	6000	1.5
(38)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(39)	35/10/40/10/5	15000	1.4
(40)	40/10/40/10	10000	1.4
(41)	40/10/50	10000	1.3
(42)	40/10/50	8000	1.5
(43)	40/10/40/10	6000	1.5
(44)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(45)	40/10/40/10	10000	1.4
(46)	40/10/50	10000	1.3
(47)	40/10/50	8000	1.5
(48)	40/10/40/10	6000	1.5
(49)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(50)	35/10/40/10/5	15000	1.4
(51)	40/10/40/10	10000	1.4
(52)	40/10/50	10000	1.3
(53)	40/10/50	8000	1.5
(54)	40/10/40/10	6000	1.5
(55)	35/10/40/10/5	15000	1.5
(56)	40/10/50	10000	1.4
(57)	30/70	10000	1.3
(58)	70/30	8000	1.5
(59)	40/10/50	6000	1.5
(60)	40/10/40/10	15000	1.5
(61)	40/10/40/10	15000	1.4
(62)	40/10/40/10	15000	1.5
(63)	40/10/40/10	15000	1.5
(64)	40/10/40/10	10000	1.5
(65)	40/10/40/10	10000	1.4
(66)	35/10/40/10/5	10000	1.4
(67)	40/10/50	8000	1.3
(1b)	30/60/10	5000	1.4
(2b)	50/40/10	6500	1.5
(3b)	50/50	4000	1.3
(4b)	39/57/2/2	4500	1.3

10

20

【 0 4 3 6 】

合成例 2 (化合物 (PAG - 1) の合成)

化合物 (PAG - 1) は、特開 2007 - 161707 号公報の [0108] ~ [0110] に準じて合成した。

化合物 (PAG - 2) ~ (PAG - 6), (PAG - 8) ~ (PAG - 20) も同様の手法に準じて合成した。なお、化合物 (PAG - 7) は、CGI * 1907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) を使用した。

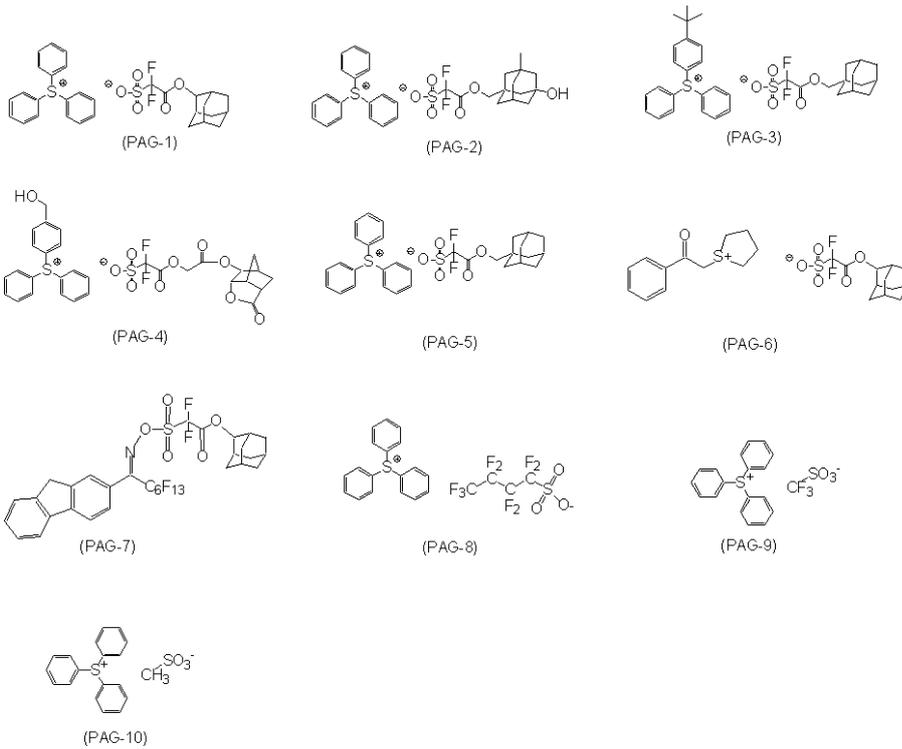
【 0 4 3 7 】

以下、化合物 (PAG - 1) ~ (PAG - 20) の構造を示す。

【 0 4 3 8 】

30

【化92】

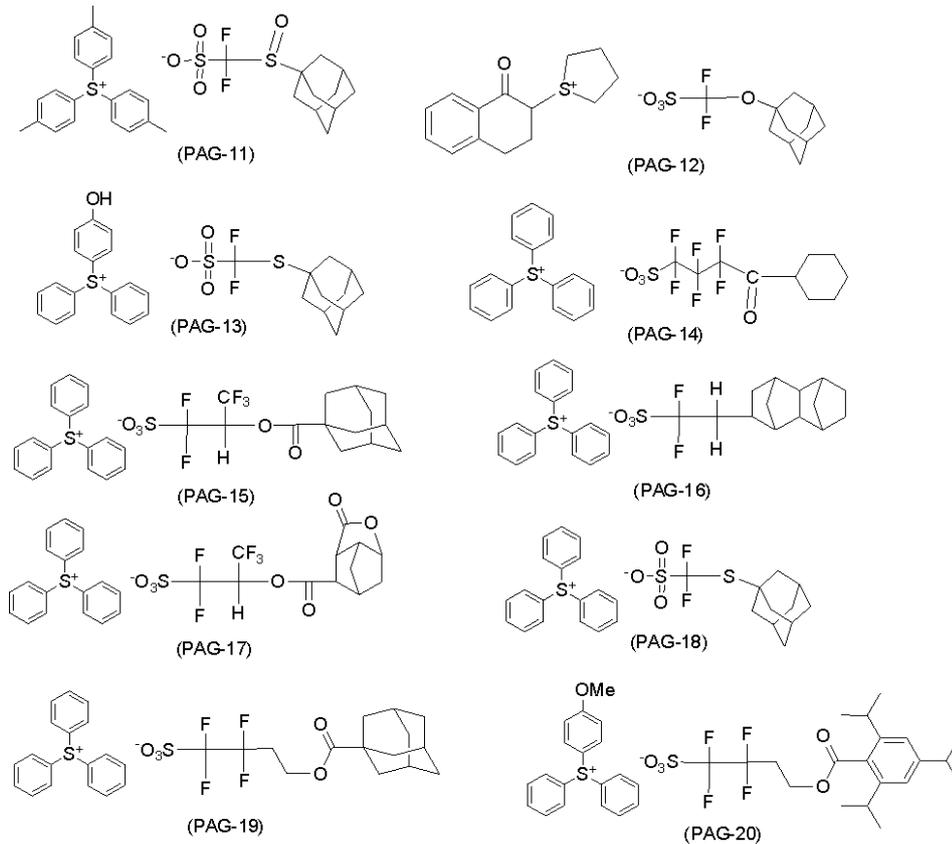


10

20

【0439】

【化93】



30

40

【0440】

<レジスト組成物の調製>

下記表3及び表4に示す成分を表3及び表4に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度4質量%の溶液を調製し、それぞれを0.03 μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過してレジスト組成物(Ar-01)~(Ar-77)、(Ref-Ar-01)

50

【表 4】

リスト	(ア)油脂 質量/g	(イ)発酵生剤 質量/g	(ウ)発酵性 化合物 質量/g	(エ)併用 塩基性化合物 質量/g	(オ)界面 活性剤 質量/g	(カ)水性 樹脂 質量/g	(キ)溶剤 質量/g	質量比
Ar-38	(38)	10	(PAG-5)	0.03	(E-5)	0.03	W-2	50/4/46
Ar-39	(39)	10	(PAG-6)	0.03	(E-6)	0.03	W-3	60/4/40
Ar-40	(40)	10	(PAG-1)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-41	(41)	10	(PAG-2)	0.05	(E-2)	0.05	W-2	60/4/40
Ar-42	(42)	10	(PAG-3)	0.05	(E-3)	0.05	W-3	60/4/40
Ar-43	(43)	10	(PAG-4)	0.05	(E-4)	0.05	W-1	70/3/30
Ar-44	(44)	10	(PAG-7)	0.03	(E-5)	0.03	W-2	80/2/20
Ar-45	(45)	10	(PAG-1)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	50/4/46
Ar-46	(46)	10	(PAG-2)	0.05	(E-2)	0.05	W-2	60/4/40
Ar-47	(47)	10	(PAG-3)	0.05	(E-3)	0.05	W-3	80/2/20
Ar-48	(48)	10	(PAG-4)	0.03	(E-4)	0.03	W-1	70/3/30
Ar-49	(49)	10	(PAG-5)	0.03	(E-5)	0.03	W-2	80/2/20
Ar-50	(50)	10	(PAG-6)	0.03	(E-6)	0.03	W-3	50/4/46
Ar-51	(51)	10	(PAG-1)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-52	(52)	10	(PAG-2)	0.05	(E-2)	0.05	W-2	60/4/40
Ar-53	(53)	10	(PAG-3)	0.05	(E-3)	0.05	W-3	60/4/40
Ar-54	(54)	10	(PAG-4)	0.03	(E-4)	0.03	W-1	70/3/30
Ar-55	(55)	10	(PAG-7)	0.05	(E-5)	0.05	W-2	80/2/20
Ar-56	(56)	10	(PAG-1)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	50/4/46
Ar-57	(57)	10	(PAG-2)	0.05	(E-2)	0.05	W-2	60/4/40
Ar-58	(58)	10	(PAG-3)	0.05	(E-3)	0.05	W-3	80/2/20
Ar-59	(59)	10	(PAG-4)	0.03	(E-4)	0.03	W-1	70/3/30
Ar-60	(60)	10	(PAG-5)	0.03	(E-5)	0.03	W-2	80/2/20
Ar-61	(61)	10	(PAG-6)	0.03	(E-6)	0.03	W-3	50/4/46
Ar-62	(62)	10	(PAG-2)	0.05	(E-2)	0.05	W-2	60/4/40
Ar-63	(63)	10	(PAG-3)	0.05	(E-3)	0.05	W-3	60/4/40
Ar-64	(64)	10	(PAG-4)	0.03	(E-4)	0.03	W-1	70/3/30
Ar-65	(65)	10	(PAG-5)	0.03	(E-5)	0.03	W-2	80/2/20
Ar-66	(66)	10	(PAG-6)	0.03	(E-6)	0.03	W-3	50/4/46
Ar-67	(67)	10	(PAG-1)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-68	(1)	10	(PAG-11)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-69	(1)	10	(PAG-12)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-70	(1)	10	(PAG-13)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-71	(2)	10	(PAG-14)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-72	(2)	10	(PAG-15)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-73	(2)	10	(PAG-16)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-74	(2)	10	(PAG-17)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-75	(3)	10	(PAG-18)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-76	(3)	10	(PAG-19)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ar-77	(3)	10	(PAG-20)	0.05	(E-1)	0.05	W-1	60/4/40
Ref-Ar-01(比較例)	(1)	10	(PAG-8)	0.05	(E-6)	0.05	W-3	60/4/40
Ref-Ar-02(比較例)	(1)	10	(PAG-9)	0.05	(E-6)	0.05	W-3	60/4/40
Ref-Ar-03(比較例)	(1)	10	(PAG-10)	0.05	(E-6)	0.05	W-3	60/4/40

表4

【 0 4 4 3 】

表 3 及び表 4 における略号は、次の通りである。

【 0 4 4 4 】

B - 1 ~ B - 8 : 各々下記化合物を示す。

【 0 4 4 5 】

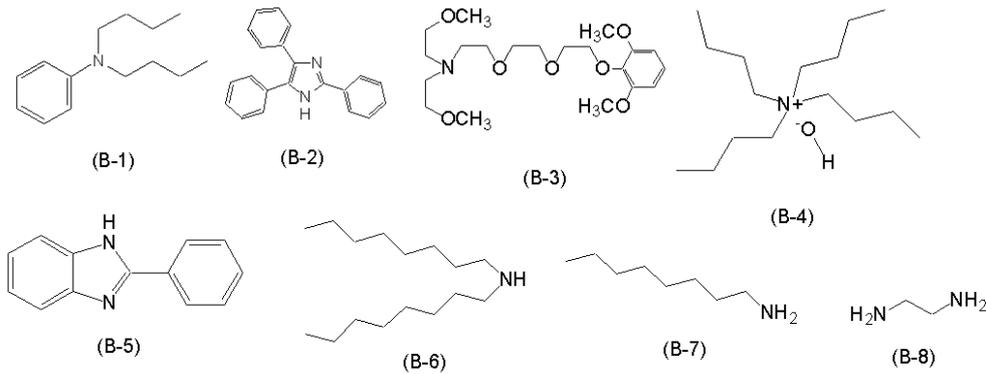
10

20

30

40

【化 9 4】



10

【 0 4 4 6】

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W - 2 : メガファック R 0 8 (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 K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製) (シリコン系)

【 0 4 4 7】

A 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A、別名 1 - 20
メトキシ - 2 - アセトキシプロパン)

A 2 : - ブチロラクトン

A 3 : シクロヘキサノン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E、別名 1 - メトキシ - 2
- プロパノール)

B 2 : 乳酸エチル

【 0 4 4 8】

調製したレジスト組成物を用い、下記の方法でレジストパターンを形成した。

【 0 4 4 9】

実施例 1 (1 回露光 ネガ現像 : 略号 E - B - N)

30

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A (日産化学社製) を塗布し、 2 0 5
で、 6 0 秒間ベークを行い、膜厚 8 6 n m の反射防止膜を形成した。その上にレジスト
組成物 A r - 0 1 を塗布し、 1 1 5 で、 6 0 秒間ベークを行い、膜厚 1 0 0 n m のレジ
スト膜を形成した。得られたウエハーを A r F エキシマレーザーキャナー (A S M L 社
製 P A S 5 5 0 0 / 1 1 0 0、 N A 0 . 7 5、 D i p o l e、 o / i = 0 . 8 9 /
0 . 6 5) を用い、露光マスク (ライン / スペース = 1 / 1) を使用して、パターン露光
を行った。その後 1 0 5 で、 6 0 秒間加熱した後、ネガ型現像液で 3 0 秒間パドルして
現像 (ネガ型現像) し、リンス液で 3 0 秒間パドルしてリンスした後、 4 0 0 0 r p m の
回転数で 3 0 秒間ウエハーを回転させることにより、 1 0 0 n m (1 : 1) のラインアン
ドスペースのレジストパターンを得た。

40

【 0 4 5 0】

実施例 2 ~ 6 7、 7 4 ~ 8 3 及び比較例 1 ~ 3

表 5 及び表 6 に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、実施例 1 の方法と同様にし
て、ピッチ 2 0 0 n m、線幅 1 0 0 n m のレジストパターンを得た。ただし、比較例 3 に
ついては解像できなかった。

【 0 4 5 1】

実施例 6 8 (1 回露光 ポジ現像 ネガ現像 : 略号 E - B - P - N)

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A (日産化学社製) を塗布し、 2 0 5
で、 6 0 秒間ベークを行い、膜厚 8 6 n m の反射防止膜を形成した。その上にレジスト
組成物 A r - 0 1 を塗布し、 1 1 5 で、 6 0 秒間ベークを行い、膜厚 1 0 0 n m のレジ

50

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（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、 $\sigma/i = 0.89/0.65$ ）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、パターン露光を行った。その後105℃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サイド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間パドルして現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間パドルしてリンスし、ピッチ480nm、線幅360nmのパターンを得た。次に、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、100nm（1:1）のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

10

【0452】

比較例4

表6に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、実施例68の方法と同様にして、ピッチ200nm、線幅100nmのレジストパターンを得た。

【0453】

実施例69（1回露光 ネガ現像 ポジ現像：略号E-B-N-P）

シリコンウエハー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、膜厚86nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-01を塗布し、115℃で、60秒間ベークを行い、膜厚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（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、 $\sigma/i = 0.89/0.65$ ）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、パターン露光を行った。その後105℃で、60秒間加熱した後、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、ピッチ400nm、線幅300nmのパターンを得た。次に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間パドルして現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間パドルしてリンスして、100nm（1:1）のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

20

【0454】

比較例5

表6に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、実施例69の方法と同様にして、ピッチ200nm、線幅100nmのレジストパターンを得た。

30

【0455】

実施例70（2回露光 ネガ現像：略号E-E-B-N）

シリコンウエハー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、膜厚86nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-01を塗布し、115℃で、60秒間ベークを行い、膜厚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（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、 $\sigma/i = 0.89/0.65$ ）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、第1のパターン露光を行った。次いで、同マスクを、第1の露光と直交する方向に回転し、これを介して、第2のパターン露光を行った。その後105℃で、60秒間加熱した後、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、ピッチ200nm、孔径100nmのホールパターンを得た。

40

【0456】

実施例71（1回露光 ベーク ポジ現像 ベーク ネガ現像：略号E-B-P-B-N）

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205

50

で、60秒間ベークを行い、膜厚86nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-05を塗布し115で、60秒間ベークを行い、膜厚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（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、 $\sigma/i=0.89/0.65$ ）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、第1のパターン露光を行った。その後95で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間パドルして現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間パドルしてリンスし、ピッチ400nm、線幅300nmのパターンを得た。次に、105で、60秒間加熱した後、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、100nm（1:1）のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

10

【0457】

実施例72（1回露光 ベーク ネガ現像 ベーク ポジ現像：略号E-B-N-B-P）

シリコンウェハー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、膜厚86nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-06を塗布し115で、60秒間ベークを行い、膜厚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（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、 $\sigma/i=0.89/0.65$ ）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、第1のパターン露光を行った。その後95で、60秒間加熱した後、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスし、ピッチ400nm、線幅300nmのパターンを得た。次に、105で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（2.38質量%）（ポジ型現像液）で30秒間パドルして現像（ポジ型現像）し、純水で30秒間パドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、100nm（1:1）のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

20

【0458】

実施例73（1回液浸露光 ネガ現像：略号iE-B-N）

30

シリコンウェハー上に有機反射防止膜ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-01を塗布し、115で、60秒間ベークを行い、膜厚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（ASML社製XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向）を用い、露光マスク（ライン/スペース=1/1）を介して、パターン露光を行った。液浸液としては純水を使用した。その後105で、60秒間加熱した後、ネガ型現像液で30秒間パドルして現像（ネガ型現像）し、リンス液で30秒間パドルしてリンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、ピッチ110nm、線幅55nmのパターンを得た。

40

【0459】

比較例6

表に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、実施例73の方法と同様にして、ピッチ110nm、線幅55nmのレジストパターンを得た。

【0460】

【表 5】

レジスト	PB	第1PEB	第2PEB	ホカ現像液(1)	ホカ現像液(2)	溶解比(1)/(2)	リンス液(1)	リンス液(2)	溶解比(1)/(2)	プロセス略号
実施例 1	Ar-01	115C60s	-	第1PEB	第2PEB	100/0	1-ヘキサノール	リンス液(2)	100/0	E-B-N
実施例 2	Ar-02	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 3	Ar-03	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 4	Ar-04	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 5	Ar-05	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 6	Ar-06	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 7	Ar-07	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 8	Ar-08	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 9	Ar-09	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 10	Ar-10	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 11	Ar-11	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 12	Ar-12	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 13	Ar-13	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 14	Ar-14	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 15	Ar-15	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 16	Ar-16	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 17	Ar-17	110C60s	-	Et	-	100/0	1-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 18	Ar-18	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 19	Ar-19	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 20	Ar-20	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 21	Ar-21	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 22	Ar-22	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 23	Ar-23	110C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 24	Ar-24	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 25	Ar-25	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 26	Ar-26	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 27	Ar-27	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 28	Ar-28	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 29	Ar-29	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 30	Ar-30	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 31	Ar-31	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 32	Ar-32	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 33	Ar-33	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 34	Ar-34	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 35	Ar-35	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 36	Ar-36	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 37	Ar-37	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 38	Ar-38	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 39	Ar-39	120C60s	-	Et	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 40	Ar-40	120C60s	-	Et	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 41	Ar-41	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 42	Ar-42	120C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 43	Ar-43	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N
実施例 44	Ar-44	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	2-ヘキサノール	-	100/0	E-B-N

表5

【 0 4 6 1 】

10

20

30

【表 6】

レジスト	PB	第1PEB	第2PEB	ネガ現像液(1)	ネガ現像液(2)	溶剤比(1)/(2)	リンス液(1)	リンス液(2)	溶剤比(1)/(2)	プロセス番号
実施例 45	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 46	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 47	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 48	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 49	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 50	115C60s	85C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 51	115C60s	105C60s	-	メチルエチルケトン	-	100/0	2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 52	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 53	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 54	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	80/20	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	80/20	E-B-N
実施例 55	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	A3	83/15	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	85/15	E-B-N
実施例 56	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸イソブチル	95/5	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	95/5	E-B-N
実施例 57	115C60s	115C60s	-	酢酸ブチル	アセトン	50/50	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	50/50	E-B-N
実施例 58	115C60s	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 59	115C60s	115C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 60	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 61	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 62	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	-	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 63	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	アセトン	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 64	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	メチルエチルケトン	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 65	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸イソブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 66	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	80/20	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	80/20	E-B-N
実施例 67	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	40/60	1-ヘキサンオール	ジブチルエーテル	40/60	E-B-N
実施例 68	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 69	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 70	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 71	115C60s	95C60s	105C60s	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N-B-P
実施例 72	115C60s	95C60s	105C60s	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N-B-P
実施例 73	115C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 74	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 75	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 76	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 77	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 78	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 79	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 80	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 81	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 82	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	4-フルル-2-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
実施例 83	100C60s	105C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 1	Ref-Ar-01(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 2	Ref-Ar-02(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 3	Ref-Ar-03(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 4	Ref-Ar-01(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 5	Ref-Ar-01(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N
比較例 6	Ref-Ar-01(比較例)	115C60s	-	酢酸ブチル	酢酸ブチル	100/0	1-ヘキサンオール	-	100/0	E-B-N

表6

【0462】

表5及び表6において、PBは露光前の加熱を、PEBは露光後の加熱を意味する。また、PB、第1PEB及び第2PEBの欄において、例えば“115C60s”は、115、60秒間の加熱を意味する。ネガ型現像液のA1、A3及びB1は、前記した溶剤を表す。“ネガ現像液比(1)/(2)”及び“リンス液比(1)/(2)”は、いずれも質量比である。

【0463】

<評価方法>

〔ラインウィズスラフネス(LWR)〕

100nm(1:1)のラインアンドスペース(ただし、実施例73及び比較例6に関しては、55nm(1:1)のラインアンドスペース)のレジストパターンを測長走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所S-9380II)を使用して観察し、スペースパターンの長手方向2µmの範囲を等間隔で50点線幅を測定し、その標準偏差から3を

算出することで測定した。値が小さいほど良好な性能であることを示す（なお、実施例 70 に関しては、LWR の評価に代えて、以下の HR の評価を行った）。

【0464】

〔ホールラフネス（HR）〕

上述のレジストパターンを測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所 S - 9380 II）を使用して観察し、ホールパターンの直径の標準偏差から 3 を算出することで測定した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0465】

〔露光ラチチュード（EL）〕

100 nm（1：1）のラインアンドスペース（ただし、実施例 70 に関してはピッチ 200 nm、孔径 100 nm のホールパターン、実施例 73 及び比較例 6 に関しては 55 nm（1：1）のラインアンドスペース）のレジストパターンを形成する露光量を最適露光量（多重現像の場合は、最終的に多重現像を経た後に、上記ラインアンドスペースのレジストパターンを形成する露光量を意味し、多重現像の場合は、上記ラインアンドスペースのレジストパターンを形成するための第 1 回目の露光量を意味する）とし、露光量を変化させた際にパターンサイズの $\pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュード（EL）が良好である。

10

【0466】

〔デフォーカス余裕度（DOF）〕

100 nm（1：1）のラインアンドスペース（ただし、実施例 70 に関してはピッチ 200 nm、孔径 100 nm のホールパターン、実施例 73 及び比較例 6 に関しては 55 nm（1：1）のラインアンドスペース）のレジストパターンを形成する露光量、フォーカスをそれぞれ最適露光量（多重現像の場合は、最終的に多重現像を経た後に、上記ラインアンドスペースのレジストパターンを形成する露光量を意味し、多重現像の場合は、上記ラインアンドスペースのレジストパターンを形成するための第 1 回目の露光量を意味する）、最適フォーカスとし、露光量を最適露光量としたまま、フォーカスを変化（デフォーカス）させた際に、パターンサイズの $\pm 10\%$ を許容するフォーカスの幅を求めた。値が大きいほどフォーカス変化による性能変化が小さく、デフォーカス余裕度（DOF）が良好である。

20

【0467】

30

【表 7】

表7

	レジスト	LWR / HR [nm]	EL [%]	DOF [μ m]
実施例 1	Ar-01	7	10	0.6
実施例 2	Ar-02	7	10	0.6
実施例 3	Ar-03	7	10	0.6
実施例 4	Ar-04	7	10	0.6
実施例 5	Ar-05	7	10	0.6
実施例 6	Ar-06	7	10	0.6
実施例 7	Ar-07	7	10	0.6
実施例 8	Ar-08	7	10	0.6
実施例 9	Ar-09	7	10	0.6
実施例 10	Ar-10	7	10	0.6
実施例 11	Ar-11	7	10	0.6
実施例 12	Ar-12	7	10	0.6
実施例 13	Ar-13	7	10	0.6
実施例 14	Ar-14	7	10	0.6
実施例 15	Ar-15	7	10	0.6
実施例 16	Ar-16	7	10	0.6
実施例 17	Ar-17	7	10	0.6
実施例 18	Ar-18	7	10	0.6
実施例 19	Ar-19	7	10	0.6
実施例 20	Ar-20	7	10	0.6
実施例 21	Ar-21	7	10	0.6
実施例 22	Ar-22	7	10	0.6
実施例 23	Ar-23	7	10	0.6
実施例 24	Ar-24	7	10	0.6
実施例 25	Ar-25	7	10	0.6
実施例 26	Ar-26	7	10	0.6
実施例 27	Ar-27	7	10	0.6
実施例 28	Ar-28	7	10	0.6
実施例 29	Ar-29	7	15	0.9
実施例 30	Ar-30	7	15	0.9
実施例 31	Ar-31	7	15	0.9
実施例 32	Ar-32	7	15	0.9
実施例 33	Ar-33	7	15	0.9
実施例 34	Ar-34	7	15	0.9
実施例 35	Ar-35	7	15	0.9
実施例 36	Ar-36	7	15	0.9
実施例 37	Ar-37	7	15	0.9
実施例 38	Ar-38	7	15	0.9
実施例 39	Ar-39	7	15	0.9
実施例 40	Ar-40	7	15	0.9
実施例 41	Ar-41	7	15	0.9
実施例 42	Ar-42	7	15	0.9
実施例 43	Ar-43	7	15	0.9
実施例 44	Ar-44	7	15	0.9

10

20

30

【 0 4 6 8 】

【表 8】
表8

	レジスト	LWR / HR [nm]	EL [%]	DOF [μ m]
実施例 45	Ar-45	7	11	0.7
実施例 46	Ar-46	7	11	0.7
実施例 47	Ar-47	7	11	0.7
実施例 48	Ar-48	7	11	0.7
実施例 49	Ar-49	9	10	0.6
実施例 50	Ar-50	7	11	0.7
実施例 51	Ar-51	7	15	0.9
実施例 52	Ar-52	7	15	0.9
実施例 53	Ar-53	7	15	0.9
実施例 54	Ar-54	7	15	0.9
実施例 55	Ar-55	7	15	0.9
実施例 56	Ar-56	7	10	0.6
実施例 57	Ar-57	7	10	0.6
実施例 58	Ar-58	7	10	0.6
実施例 59	Ar-59	7	10	0.6
実施例 60	Ar-60	7	10	0.6
実施例 61	Ar-61	7	10	0.6
実施例 62	Ar-62	7	10	0.6
実施例 63	Ar-63	7	10	0.6
実施例 64	Ar-64	7	10	0.6
実施例 65	Ar-65	7	10	0.6
実施例 66	Ar-66	7	10	0.6
実施例 67	Ar-67	7	10	0.6
実施例 68	Ar-01	10	10	0.6
実施例 69	Ar-01	10	10	0.6
実施例 70	Ar-01	7	10	0.6
実施例 71	Ar-05	10	10	0.6
実施例 72	Ar-06	10	10	0.6
実施例 73	Ar-01	6	12	0.9
実施例 74	Ar-68	7	10	0.6
実施例 75	Ar-69	7	10	0.6
実施例 76	Ar-70	7	10	0.6
実施例 77	Ar-71	7	10	0.6
実施例 78	Ar-72	7	10	0.6
実施例 79	Ar-73	7	10	0.6
実施例 80	Ar-74	7	10	0.6
実施例 81	Ar-75	7	10	0.6
実施例 82	Ar-76	7	10	0.6
実施例 83	Ar-77	7	10	0.6
比較例 1	Ref-Ar-01(比較例)	15	5	0.2
比較例 2	Ref-Ar-02(比較例)	15	5	0.2
比較例 3	Ref-Ar-03(比較例)	解像せず	解像せず	解像せず
比較例 4	Ref-Ar-01(比較例)	20	5	0.1
比較例 5	Ref-Ar-01(比較例)	20	5	0.1
比較例 6	Ref-Ar-01(比較例)	15	5	0.2

10

20

30

【0469】

表7及び表8から、本発明のネガ型現像用レジスト組成物により、ラインウィズスラフネス、露光ラチチュード及びデフォーカス余裕度に関して優れた、高精度な微細パターンを安定的に形成できることは明らかである。

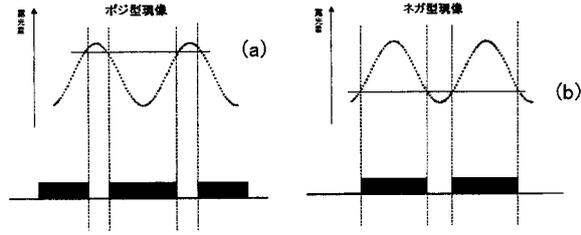
【符号の説明】

【0470】

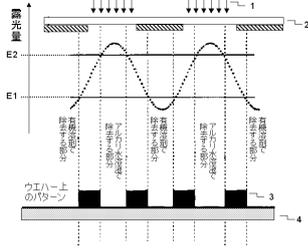
- 1 照射光
- 2 露光マスク
- 3 パターン
- 4 ウェハ

40

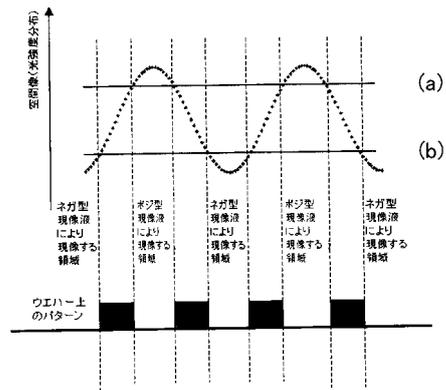
【図1】



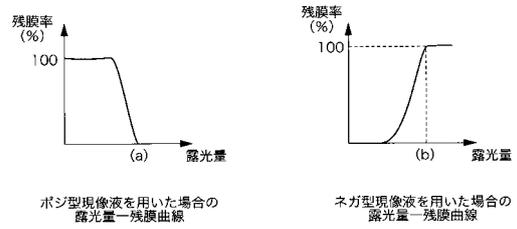
【図2】



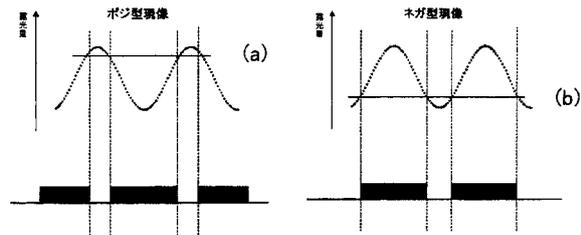
【図3】



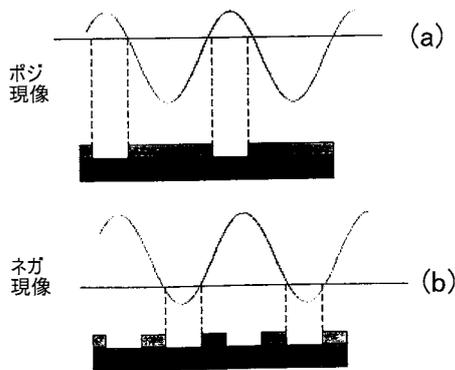
【図4】



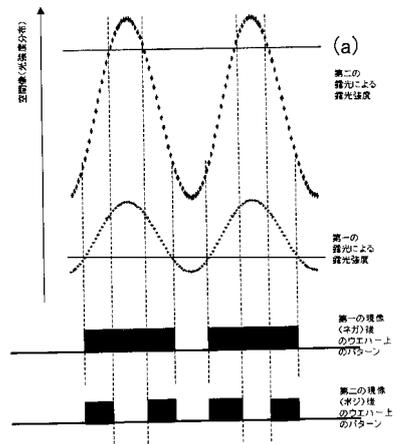
【図5】



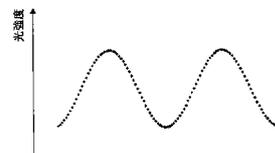
【図6】



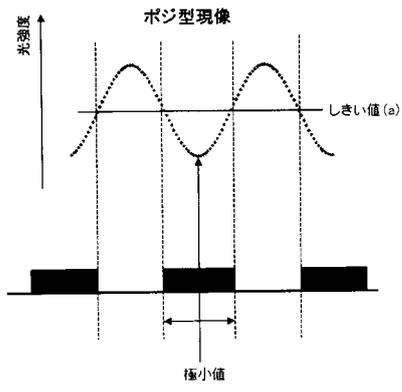
【図7】



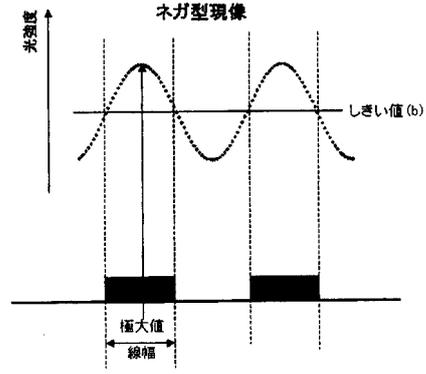
【図8】



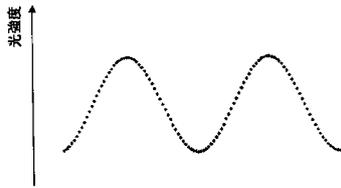
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開2008-216854(JP,A)
特開2008-292975(JP,A)
特開2008-129399(JP,A)
特開2005-148291(JP,A)
特開2005-075824(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42