

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6477270号
(P6477270)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int. Cl.			F I		
G03F	7/38	(2006.01)	G03F	7/38	501
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	575
C08F	20/36	(2006.01)	C08F	20/36	

請求項の数 10 (全 102 頁)

(21) 出願番号	特願2015-116739 (P2015-116739)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成27年6月9日(2015.6.9)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-3737 (P2017-3737A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成29年1月5日(2017.1.5)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成29年5月25日(2017.5.25)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(74) 代理人	100157831
			弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素原子含有ポリマー、酸によってアルカリ溶解性が向上又は低下するベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤を含むレジスト組成物を塗布する工程、大気圧下の沸点が60～250である溶剤雰囲気下で、50～300の温度でベークする工程、露光する工程、及び現像する工程を、この順で含むパターン形成方法。

【請求項2】

溶剤雰囲気下のベークによって、前記フッ素原子含有ポリマーがレジスト膜表面を覆う、請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】

前記大気圧下の沸点が60～250である溶剤が、炭素数4～10のエステル系溶剤、炭素数5～10のケトン系溶剤、炭素数8～12のエーテル系溶剤、炭素数7～12の芳香族系溶剤又は炭素数4～8のアミド系溶剤である請求項1又は2記載のパターン形成方法。

【請求項4】

前記炭素数4～10のエステル系溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

10

20

モノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸*t*-ブチル、プロピオン酸*t*-ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル又は酢酸2-フェニルエチルであり、炭素数5~10のケトン系溶剤が、2-オクタノン、2-ノナン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン又はメチル-2-*n*-ペンチルケトンであり、炭素数8~12のエーテル系溶剤が、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-*s*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-*s*-ペンチルエーテル、ジ-*t*-ペンチルエーテル又はジ-*n*-ヘキシルエーテルであり、炭素数7~12の芳香族系溶剤が、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン又はメシチレンであり、炭素数4~8のアミド系溶剤が、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジエチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルプロピオンアミド、*N*-エチルプロピオンアミド又はピバルアミドである請求項3記載のパターン形成方法。

10

20

【請求項5】

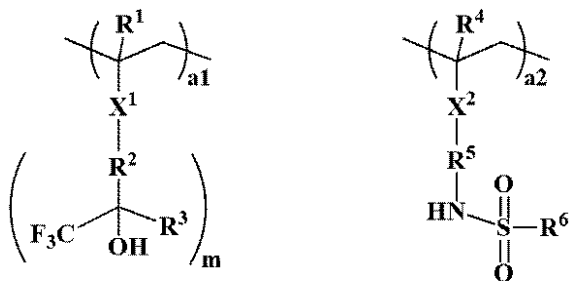
前記フッ素原子含有ポリマーが、-トリフルオロメチルヒドロキシ基又はフルオロシルホンアミド基を含み、アルカリ現像液に溶解するものである請求項1~4のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項6】

前記フッ素原子含有ポリマーが、下記式(1)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(2)で表される繰り返し単位を含む請求項5記載のパターン形成方法。

30

【化1】



(1)

(2)

(式中、 R^1 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、単結合、若しくはエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基である。 R^3 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であり、 R^2 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を含んでいてもよい。 R^5 は、単結合、又はエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基である。 R^6 は、フッ素化された炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はフェニル基である。 m は、1又は2である。 $m=1$ の場合、

40

50

X^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ であり、 R^7 は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 $m=2$ の場合、 X^1 は、ベンゼントリイル基、 $-C(=O)-O-R^8-$ 又は $-C(=O)-NH-R^8-$ であり、 R^8 は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が1個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 X^2 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ である。 a_1 及び a_2 は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 及び $0.5 < a_1 + a_2 < 1.0$ を満たす正数である。)

【請求項7】

波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長3~15nmの極端紫外光、又は電子線を用いて露光を行う請求項1~6のいずれか1項記載のパターン形成方法。

10

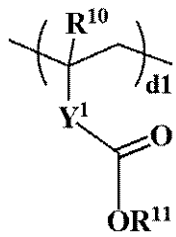
【請求項8】

露光が、ArFエキシマレーザーによる液浸リソグラフィーである請求項7記載のパターン形成方法。

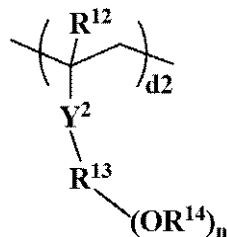
【請求項9】

前記ベース樹脂が、下記式(7)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(8)で表される繰り返し単位を含む請求項1~8のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【化2】



(7)



(8)

20

(式中、 R^{10} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $-C(=O)-O-R^{15}-$ であり、 R^{15} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 Y^2 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-C(=O)-O-R^{16}-$ 、 $-C(=O)-NH-R^{16}-$ 、 $-O-R^{16}-$ 又は $-S-R^{16}-$ であり、 R^{16} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環又はヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^{13} は、単結合、エーテル基若しくはエステル基を含んでいてもよい炭素数1~16の直鎖状、分岐状若しくは環状の2~5価の脂肪族炭化水素基、又はフェニレン基である。 d_1 及び d_2 は、 $0 < d_1 < 1.0$ 、 $0 < d_2 < 1.0$ 及び $0 < d_1 + d_2 < 1.0$ を満たす正数である。 n は、1~4の整数である。)

30

40

【請求項10】

前記ベース樹脂100質量部に対して、前記フッ素原子含有ポリマーが0.1~15質量部の範囲で添加されている請求項1~9のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子等の製造工程における微細加工に用いられるパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

L S Iの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高N A化、レジスト組成物の性能向上、短波長化が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

K r Fエキシマレーザー (2 4 8 n m) 用レジスト組成物は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.13ミクロンルールの量産まで適用された。K r FからA r Fエキシマレーザー (1 9 3 n m) へと波長を短波長化することによって、デザインルールの微細化を0.13 μ m以下にすることが可能であるが、従来用いられてきたノボラック樹脂やポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系の樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討され、A r Fリソグラフィーを用いたデバイスの量産が行われた。

10

【 0 0 0 4 】

次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF₂リソグラフィーが候補に挙がった。しかしながら、投影レンズに高価なC a F₂単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジストのエッチング耐性低下等の種々の問題により、F₂リソグラフィーの先送りと、A r F液浸リソグラフィーの早期導入が提唱され、これを用いた45nmノードのデバイスが量産されている。32nmノードデバイスの量産には、サイドウォールスペーサー技術を用いたダブルパターニングが

20

【 0 0 0 5 】

A r F液浸露光機のスループットを上げるために、スキャナーのスキャン速度が向上している。このため、液浸水と接するレジスト表面の滑水性を上げる必要がある。レジスト表面の撥水性を上げるためにフッ素系の添加剤が加えられた液浸レジストが開発されている(特許文献1、2)。このような撥水性ポリマーは、レジスト組成物中でベース樹脂や酸発生剤等と混合されて、スピコート後にレジスト表面に配向して撥水性を向上させる。更には、撥水性ポリマーはフルオロアルコール基を有しており、アルカリ現像液に溶解するために現像後の欠陥の発生が少ないというメリットも有している。ダブルパターニングによる生産性低下をリカバーするために、露光機メーカーは露光機のスキャン速度を更

30

【 0 0 0 6 】

32nm以降のデバイスでは、プロセスコストの高いダブルパターニングではなく、露光波長を1桁以上短波長化して解像性を向上させた波長13.5nmの極端紫外光(E U V)リソグラフィーの到来が期待されている。

【 0 0 0 7 】

E U Vリソグラフィーにおいては、レーザーのパワーが低いことと反射ミラーの光の減衰のための光量低下によって、ウエハー面に到達する光の強度が低い。低い光量でスループットを稼ぐための高感度レジストの開発が急務である。しかしながら、レジストの感度を上げると、解像度やエッジラフネス(L E R、L W R)が劣化するという問題があり、感度とのトレードオフの関係が指摘されている。

40

【 0 0 0 8 】

露光中のE U Vレジスト膜からのアウトガスの発生を抑えるために、フルオロアルコール基を有する繰り返し単位及び芳香族基を有する繰り返し単位を共重合したポリマーを添加したレジスト組成物が提案されている(特許文献3)。スピコート後に前記ポリマーがレジスト膜表面に配向し、芳香族基がレジスト膜からのアウトガスを遮断する。

【 0 0 0 9 】

レジストのスピコートを溶剤雰囲気下で行う方法(特許文献4)、スピコート後のプリバークを減圧の溶剤雰囲気下で行う方法(特許文献5)が提案されている。いずれの

50

方法も、少量ディスペンスでのレジスト組成物の塗布が可能となり、更にはレジスト膜の平坦化を改善するための方法である。

【0010】

ブロックコポリマーの自己組織化現象(Directed self-assembly (DSA))を用いたパターンニングの検討が行われている。自己組織化のために200以上で数時間の加熱が必要であるが、これを短時間で行うために、溶剤雰囲気下による加熱が効果的である。ブロックコポリマーへ溶剤が浸透することにより、ポリマーのモビリティが向上して自己組織化のスピードが向上する。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0011】

- 【特許文献1】特開2006-48029号公報
- 【特許文献2】特開2008-122932号公報
- 【特許文献3】特開2014-67012号公報
- 【特許文献4】特開2003-68632号公報
- 【特許文献5】特開2003-17402号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は前記事情に鑑みなされたもので、液浸リソグラフィーにおいてはレジスト膜表面の滑水性をよりいっそう高め、パターン形成後のエッジラフネス(LWR)を小さくすることができ、また、電子線(EB)又はEUVリソグラフィーにおいてはアウトガスの発生を抑え、LWRを小さくすることができるパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、所定のフッ素原子含有ポリマーを含むレジスト組成物を用いたパターン形成方法において、レジスト組成物塗布後のベークを溶剤雰囲気下で行うことによって、前記フッ素原子含有ポリマーがレジスト表面に配向する速度が速くなり、表面配向の割合を高めることができ、これによって前記

30

【0014】

すなわち、本発明は、下記パターン形成方法を提供する。

1. フッ素原子含有ポリマー、酸によってアルカリ溶解性が向上又は低下するベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤を含むレジスト組成物を塗布する工程、

大気圧下の沸点が60~250である溶剤雰囲気下で、50~300の温度でベークする工程、

露光する工程、及び

現像する工程

を、この順で含むパターン形成方法。

40

2. 溶剤雰囲気下のベークによって、前記フッ素原子含有ポリマーがレジスト膜表面を覆う、1のパターン形成方法。

3. 前記大気圧下の沸点が60~250である溶剤が、炭素数4~10のエステル系溶剤、炭素数5~10のケトン系溶剤、炭素数8~12のエーテル系溶剤、炭素数7~12の芳香族系溶剤又は炭素数4~8のアミド系溶剤である1又は2のパターン形成方法。

4. 前記炭素数4~10のエステル系溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピ

50

オン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル又は酢酸2-フェニルエチルであり、炭素数5~10のケトン系溶剤が、2-オクタノン、2-ノナン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン又はメチル-2-n-ペンチルケトンであり、炭素数8~12のエーテル系溶剤が、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-s-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-s-ペンチルエーテル、ジ-t-ペンチルエーテル又はジ-n-ヘキシルエーテルであり、炭素数7~12の芳香族系溶剤が、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン又はメチレンであり、炭素数4~8のアミド系溶剤が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-エチルプロピオンアミド又はピバルアミドである3のパターン形成方法。

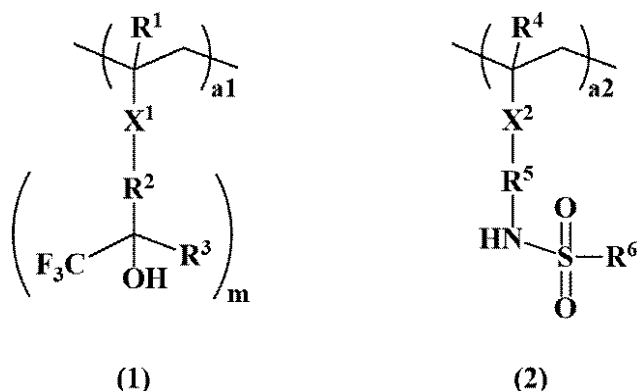
10

20

5. 前記フッ素原子含有ポリマーが、トリフルオロメチルヒドロキシ基又はフルオロスルホンアミド基を含み、アルカリ現像液に溶解するものである1~4のいずれかのパターン形成方法。

6. 前記フッ素原子含有ポリマーが、下記式(1)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(2)で表される繰り返し単位を含む5のパターン形成方法。

【化1】



30

(式中、 R^1 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、単結合、若しくはエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基である。 R^3 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であり、 R^2 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を含んでいてもよい。 R^5 は、単結合、又はエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基である。 R^6 は、フッ素化された炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基又はフェニル基である。 m は、1又は2である。 $m=1$ の場合、 X^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ であり、 R^7 は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 $m=2$ の場合、 X^1 は、ベンゼントリイ

40

50

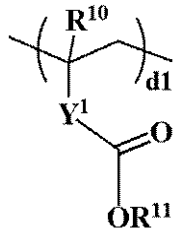
ル基、 $-C(=O)-O-R^8=$ 又は $-C(=O)-NH-R^8=$ であり、 R^8 は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が1個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよい。 X^2 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ である。 a_1 及び a_2 は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 及び $0.5 < a_1 + a_2 < 1.0$ を満たす正数である。)

7. 波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長3~15nmの極端紫外光、又は電子線を用いて露光を行う1~6のいずれかのパターン形成方法。

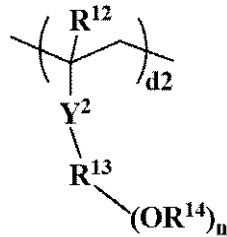
8. 露光が、ArFエキシマレーザーによる液浸リソグラフィーである7のパターン形成方法。

9. 前記ベース樹脂が、下記式(7)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(8)で表される繰り返し単位を含む1~8のいずれかのパターン形成方法。

【化2】



(7)



(8)

(式中、 R^{10} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $-C(=O)-O-R^{15}-$ であり、 R^{15} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 Y^2 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-C(=O)-O-R^{16}-$ 、 $-C(=O)-NH-R^{16}-$ 、 $-O-R^{16}-$ 又は $-S-R^{16}-$ であり、 R^{16} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環又はヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^{13} は、単結合、エーテル基若しくはエステル基を含んでいてもよい炭素数1~16の直鎖状、分岐状若しくは環状の2~5価の脂肪族炭化水素基、又はフェニレン基である。 d_1 及び d_2 は、 $0 < d_1 < 1.0$ 、 $0 < d_2 < 1.0$ 及び $0 < d_1 + d_2 < 1.0$ を満たす正数である。 n は、1~4の整数である。)

10. 前記ベース樹脂100質量部に対して、前記フッ素原子含有ポリマーが0.1~15質量部の範囲で添加されている1~9のいずれかのパターン形成方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明のパターン形成方法によれば、所定のフッ素原子含有ポリマーとベース樹脂とを含むレジスト組成物の基板上への塗布後のプリベークを溶剤雰囲気下で行うことによって、前記フッ素原子含有ポリマーのレジスト膜表面への配向速度が向上し、フッ素原子含有ポリマーとベース樹脂との分離性能が高まる。これによって、液浸リソグラフィーにおいてはレジスト膜の撥水性や滑水性が向上する(すなわち、転落角が小さくなり後退接触角が大きくなる)ため、露光機のスキャン速度を高めることができ、スループットが向上し、更にパターン形成後のLWRを小さくすることができる。また、EB又はEUVリソグラフィーにおいては、フッ素原子含有ポリマーによって表面が効率よく覆われるため、真空中での露光中のアウトガスの発生を抑え、LWRを小さくすることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のパターン形成方法は、フッ素原子含有ポリマー、酸によってアルカリ溶解性が

10

20

30

40

50

向上又は低下するベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤を含むレジスト組成物を塗布する工程、大気圧下の沸点が60～250である溶剤雰囲気下で、50～300の温度でベークする工程、露光する工程、及び現像する工程を含むものである。

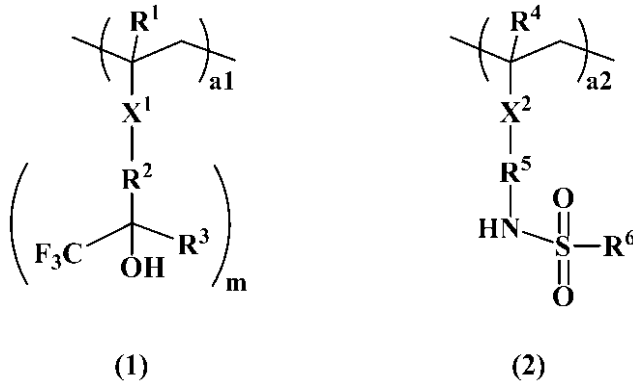
【0017】

[レジスト組成物]

[フッ素原子含有ポリマー]

前記フッ素原子含有ポリマーとしては、下記式(1)で表される -トリフルオロメチルアルコール基を含む繰り返し単位(以下、繰り返し単位a1という)及び/又は下記式(2)で表されるフルオロスルホンアミド基を含む繰り返し単位(以下、繰り返し単位a2という)を含むものが好ましい。

【化3】



【0018】

式中、 R^1 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、単結合、若しくはエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基である。 R^3 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基であり、 R^2 と結合して環を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を含んでもよい。 R^5 は、単結合、又はエーテル基、エステル基又はカルボニル基を含んでもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基である。 R^6 は、フッ素化された炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はフェニル基である。 m は、1又は2である。 $m=1$ の場合、 X^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ であり、 R^7 は、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を含んでもよい。 $m=2$ の場合、 X^1 は、ベンゼントリイル基、 $-C(=O)-O-R^8-$ 又は $-C(=O)-NH-R^8-$ であり、 R^8 は、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が1個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を含んでもよい。 X^2 は、単結合、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^7-$ 又は $-C(=O)-NH-R^7-$ である。 a_1 及び a_2 は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 及び $0.5 < a_1 + a_2 < 1.0$ を満たす正数である。

【0019】

前記繰り返し単位a1を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^1 は前記と同じである。

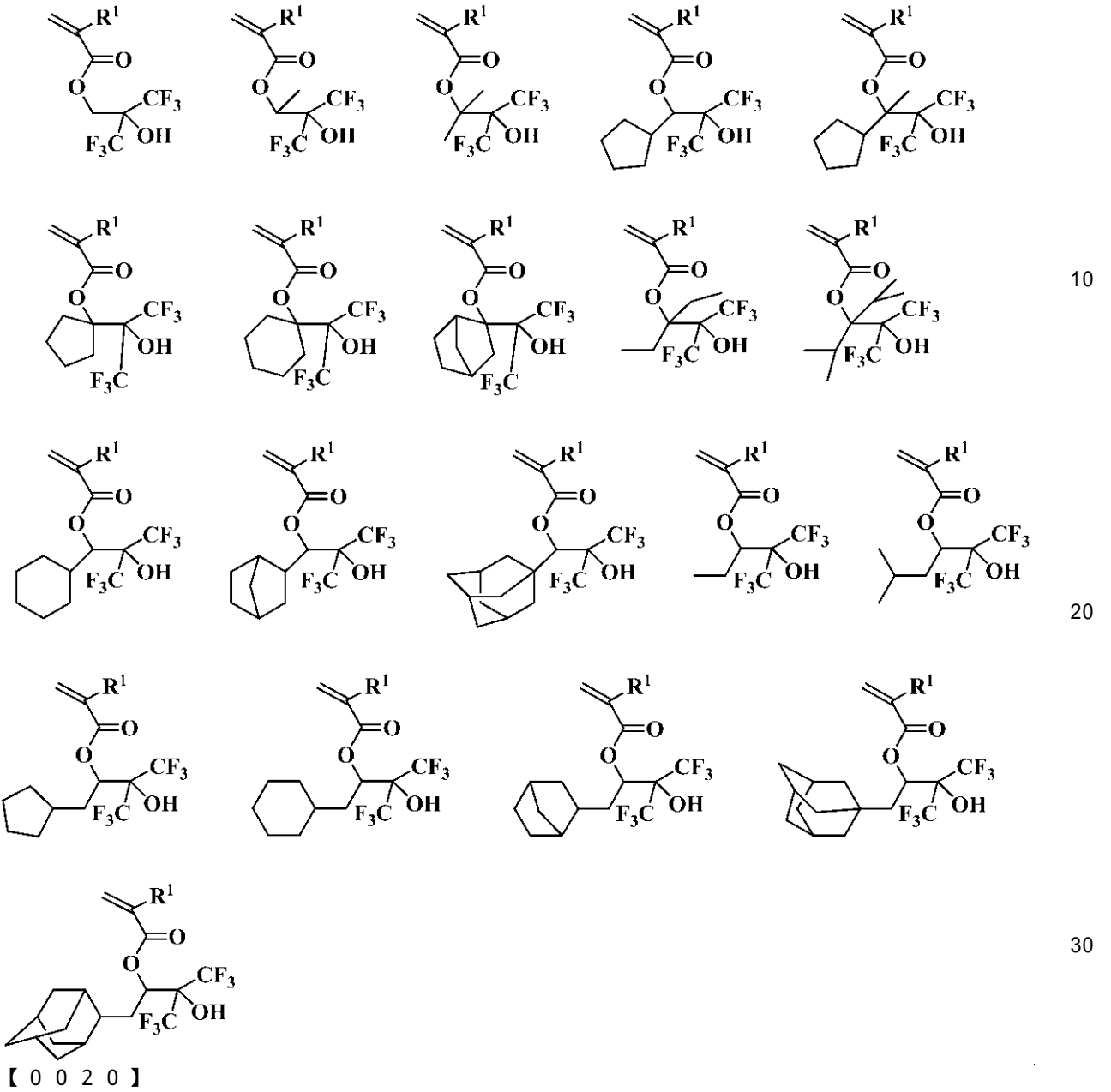
10

20

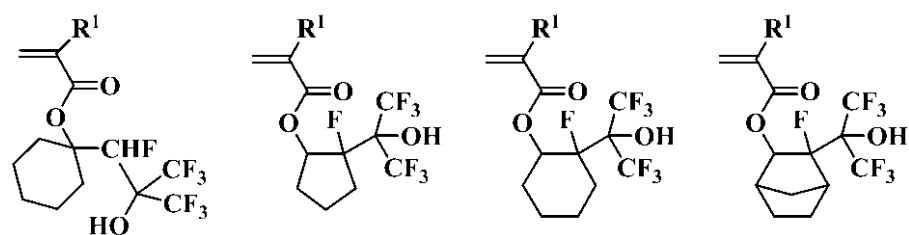
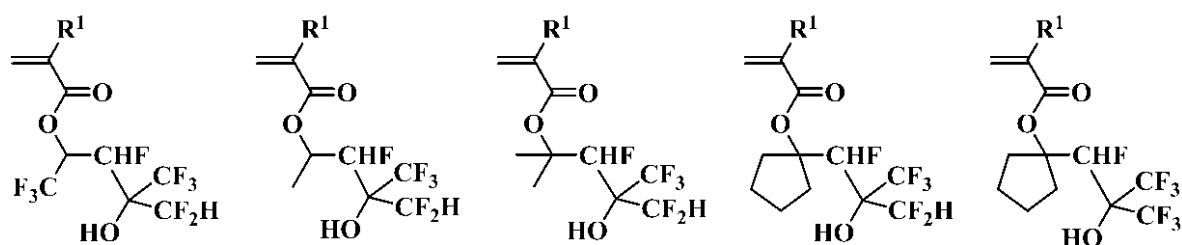
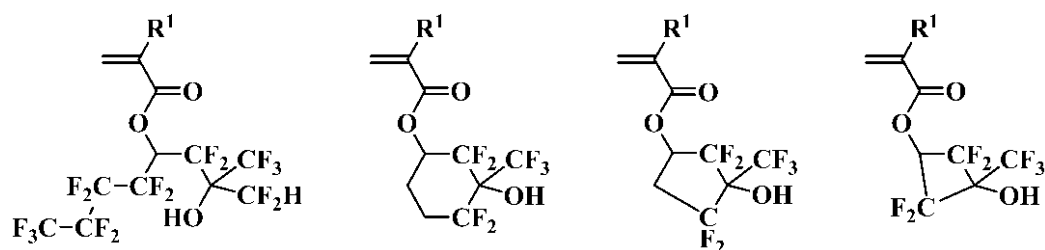
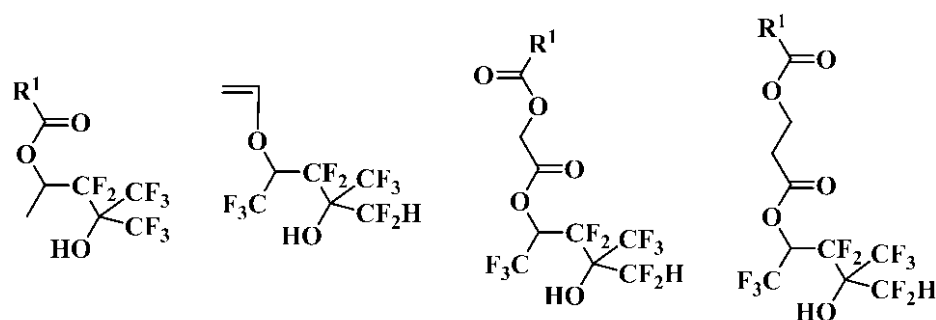
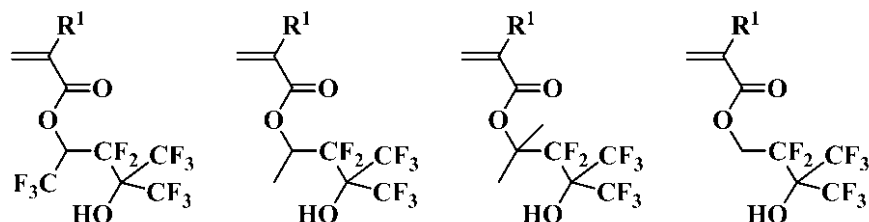
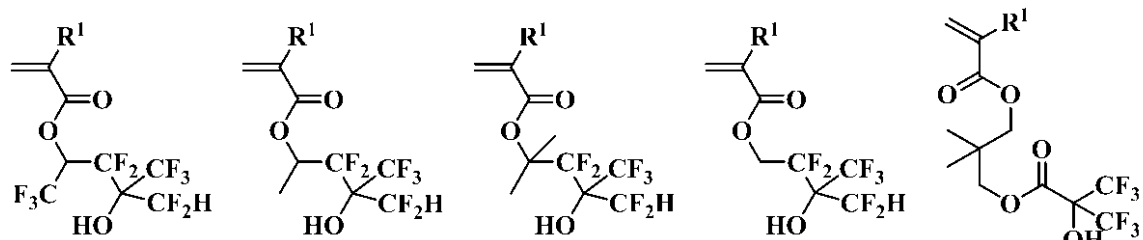
30

40

【化4】



【化5】



【0021】

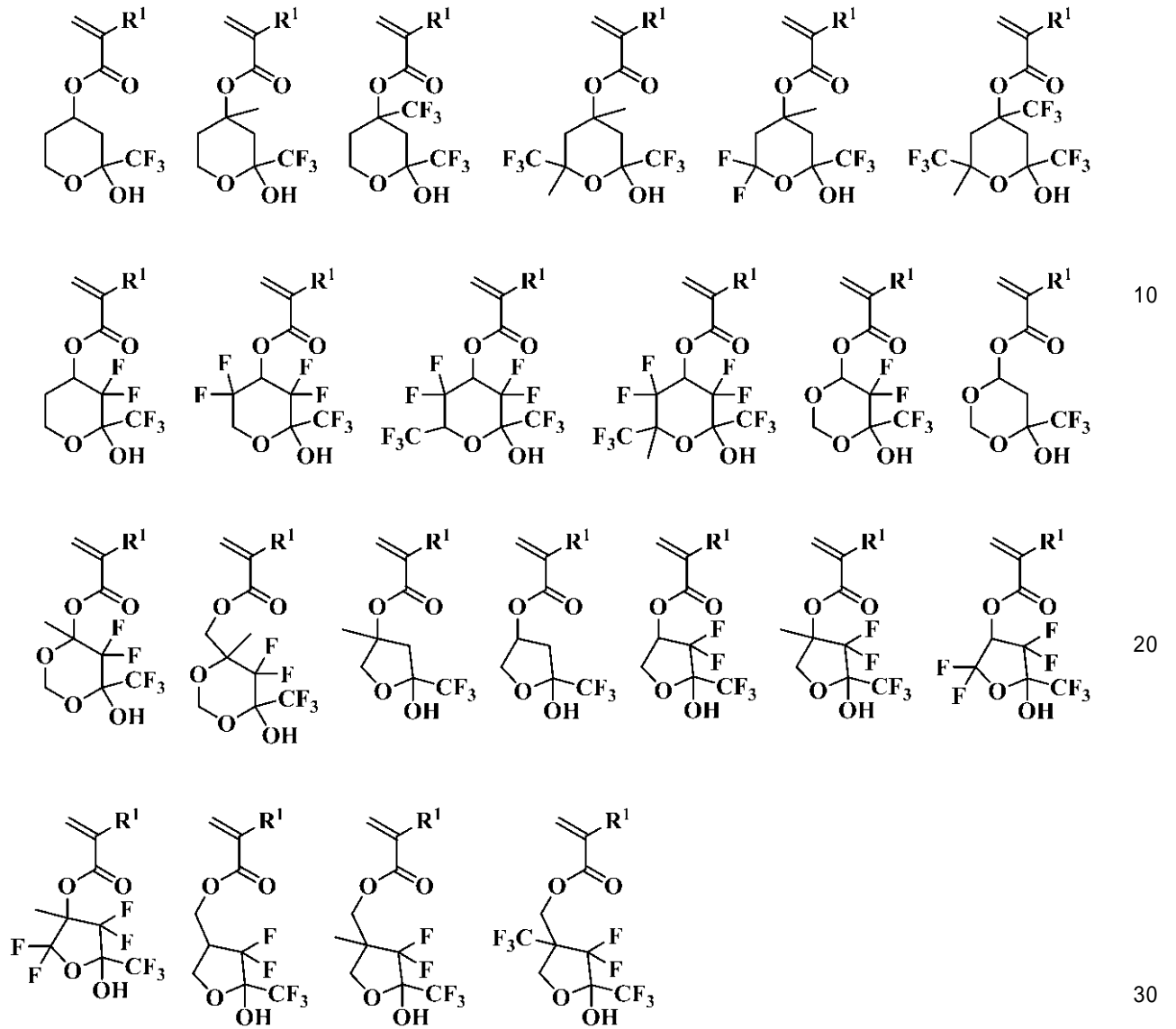
10

20

30

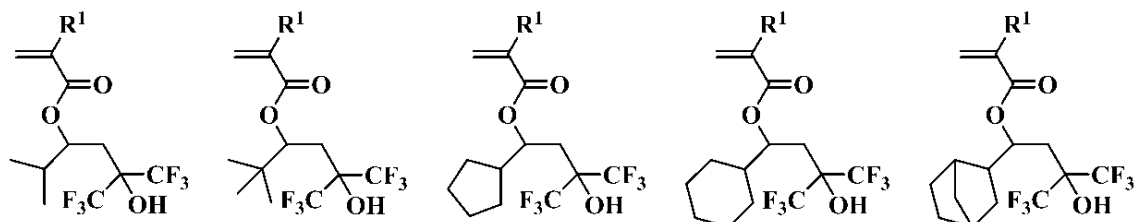
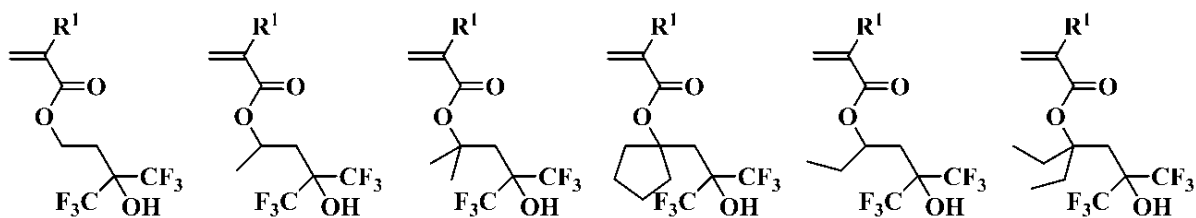
40

【化 6】

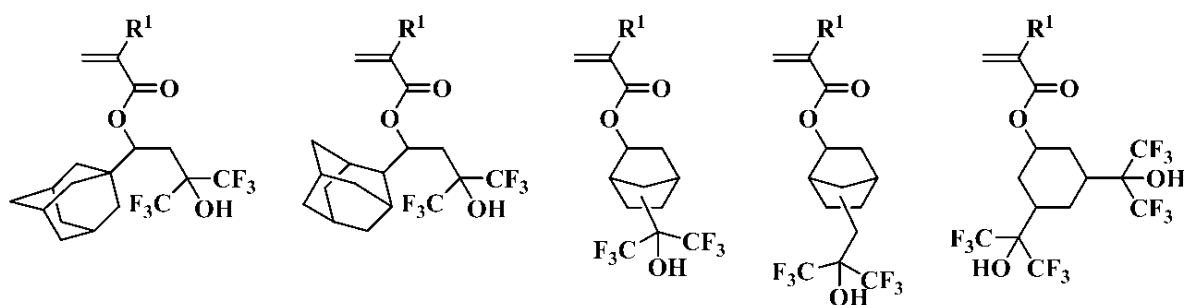


【 0 0 2 2 】

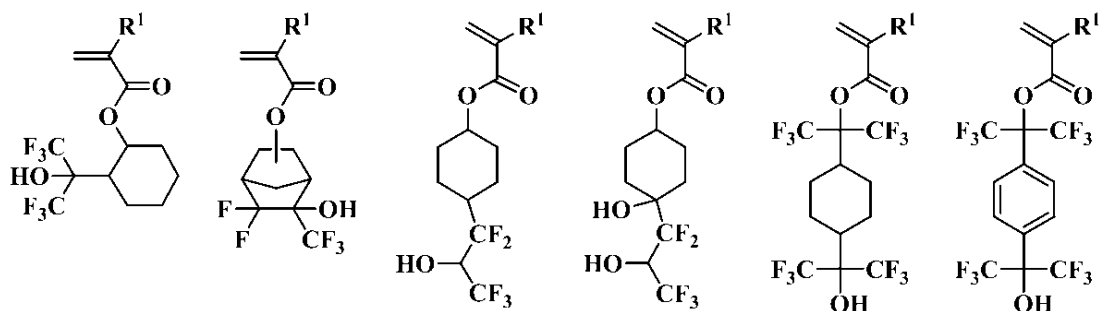
【化 7】



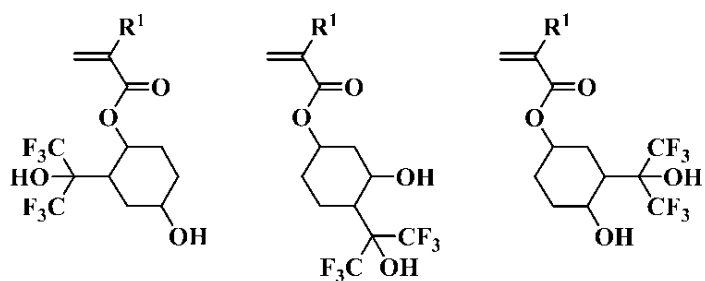
10



20



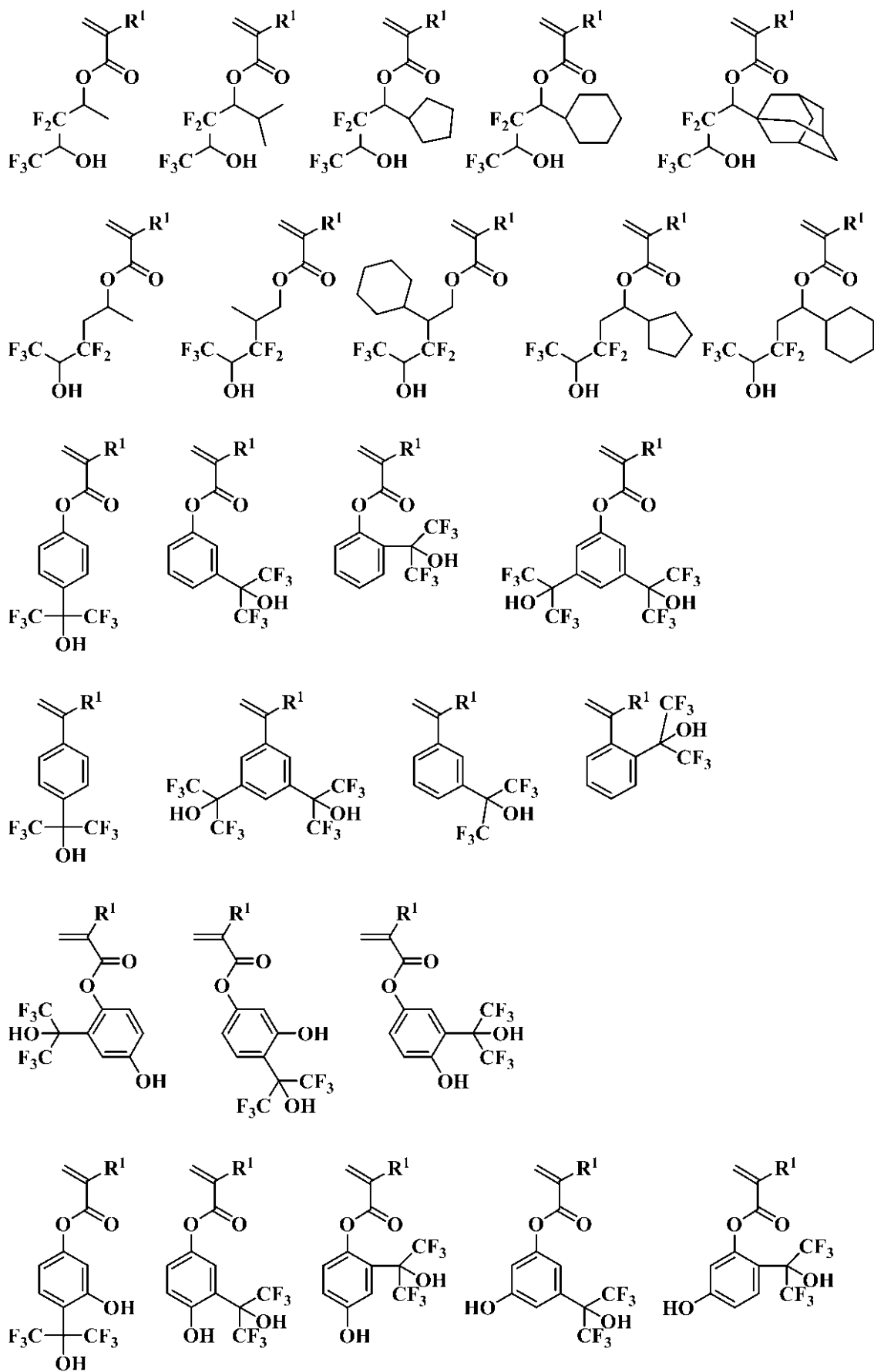
30



40

【 0 0 2 3 】

【化 8】



10

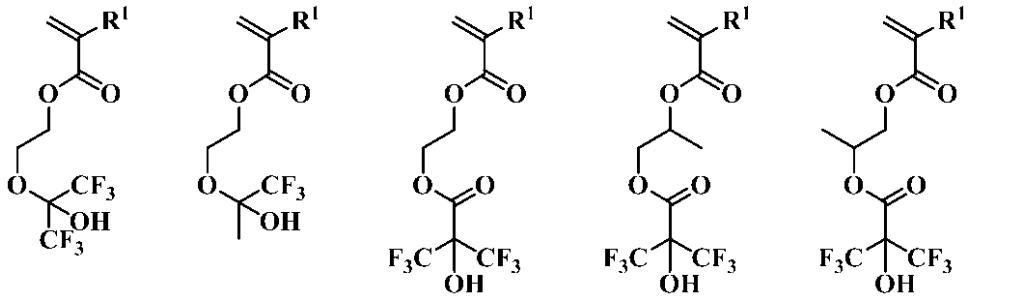
20

30

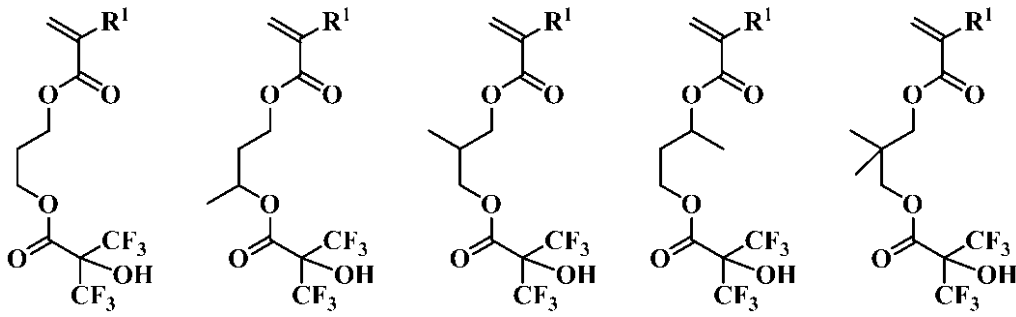
40

【 0 0 2 4 】

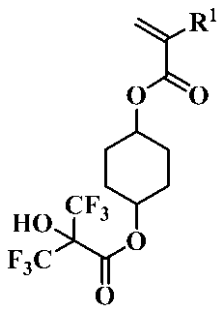
【化 9】



10



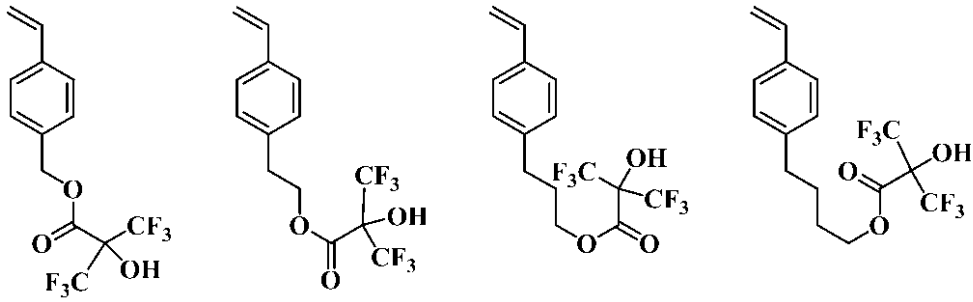
20



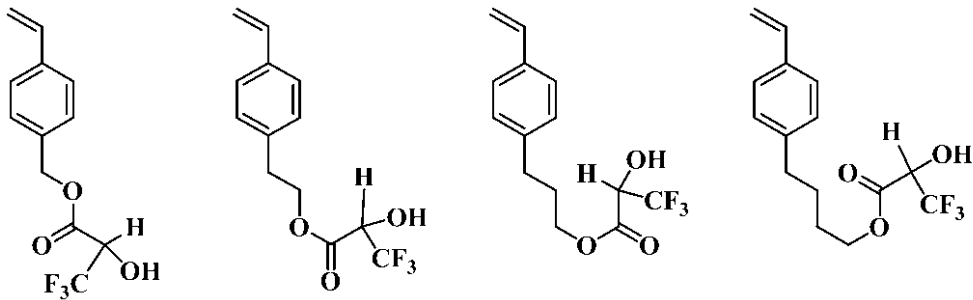
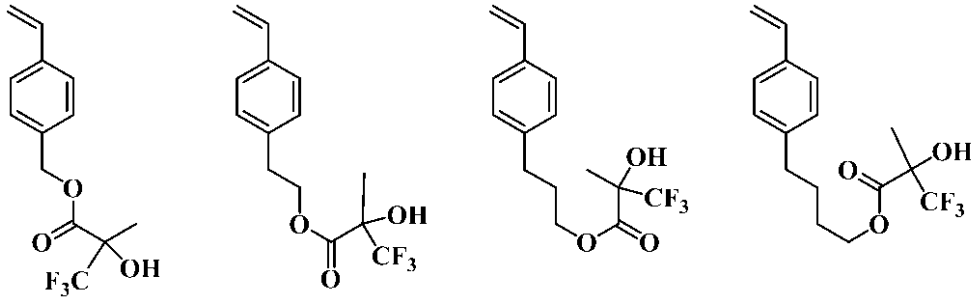
【 0 0 2 5 】

30

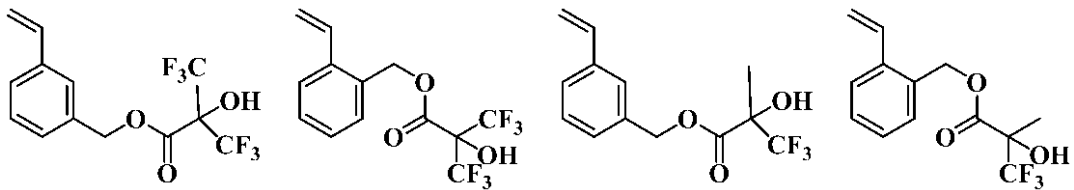
【化 1 0】



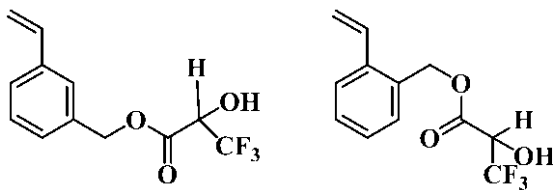
10



20



30



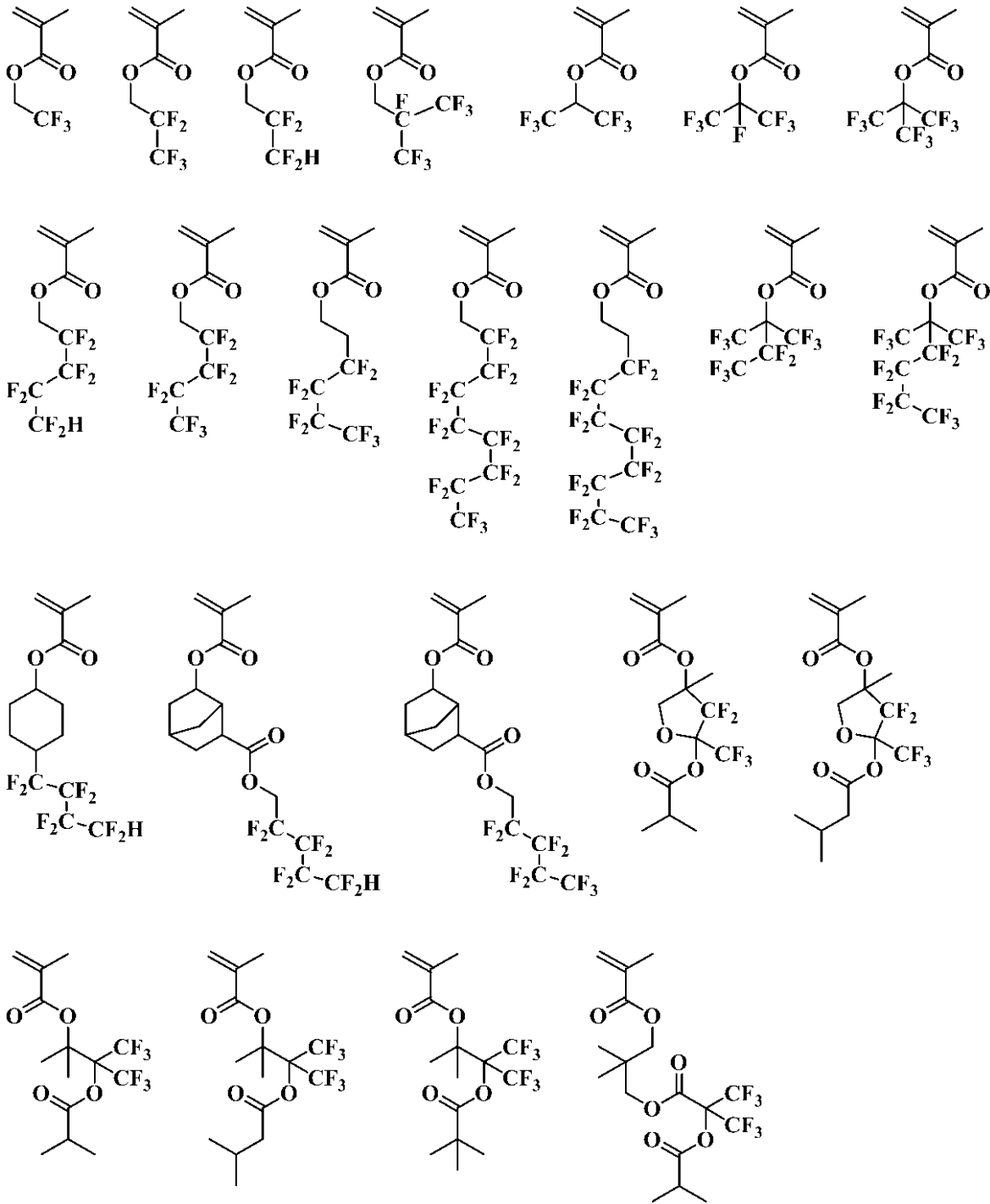
【 0 0 2 6】

前記繰り返し単位 a 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、こ

40

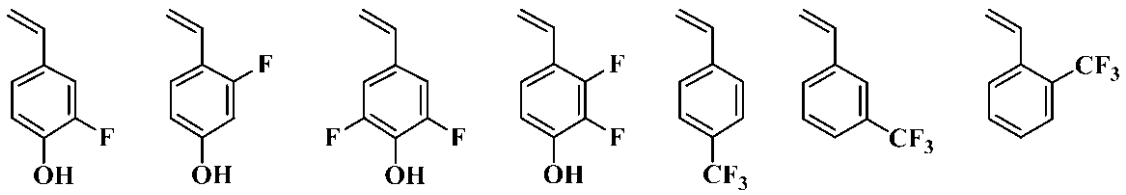
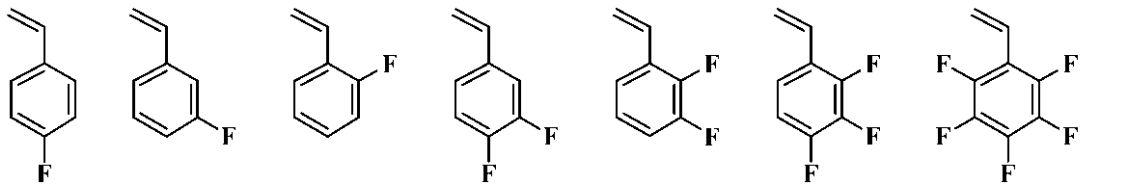
【 0 0 2 7】

【化 1 2】

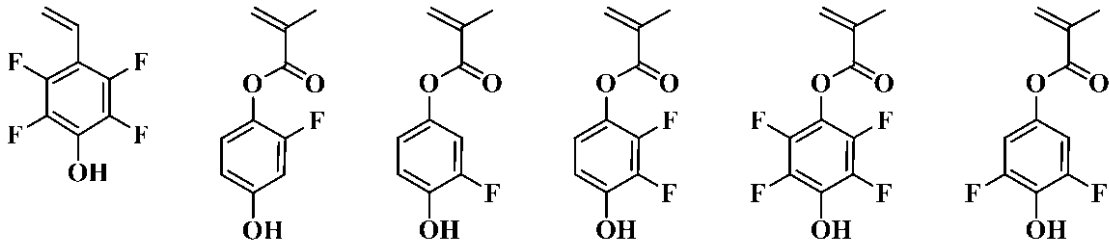


【 0 0 2 9 】

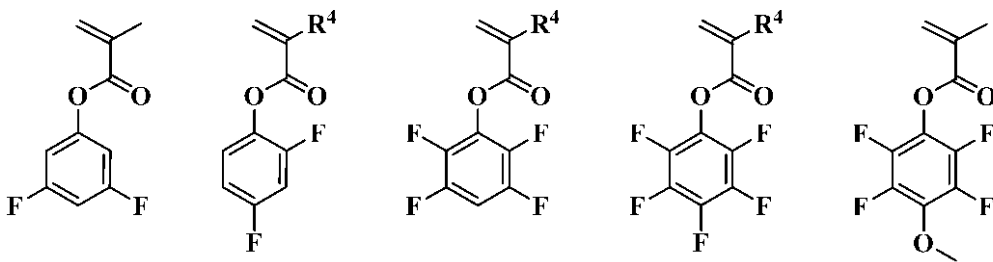
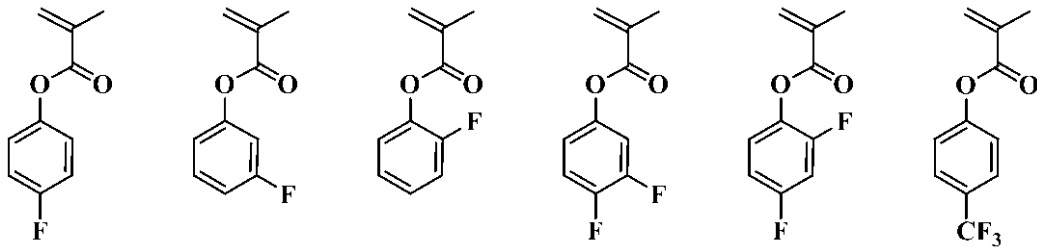
【化 1 3】



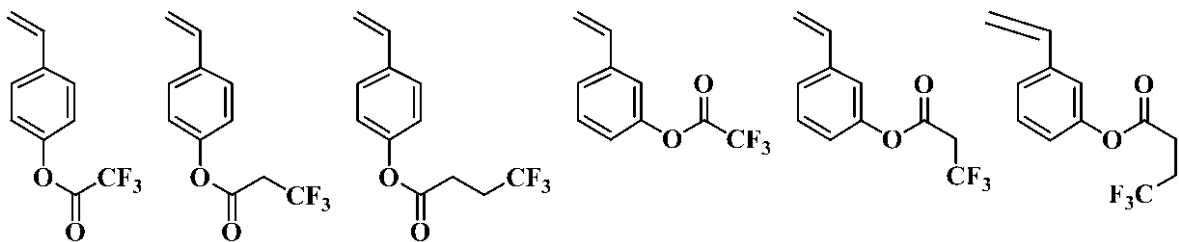
10



20



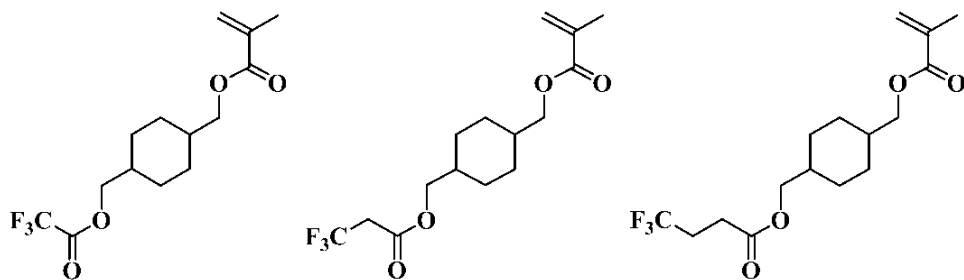
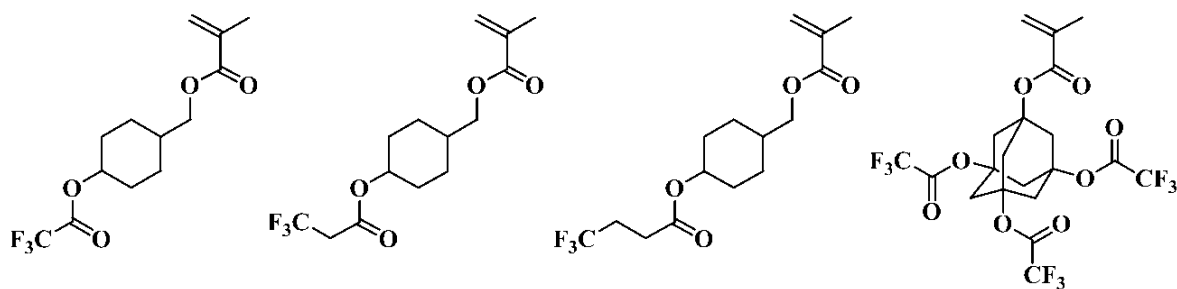
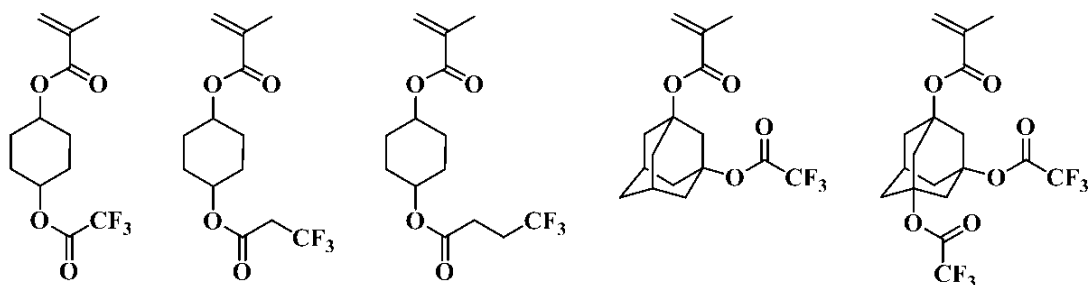
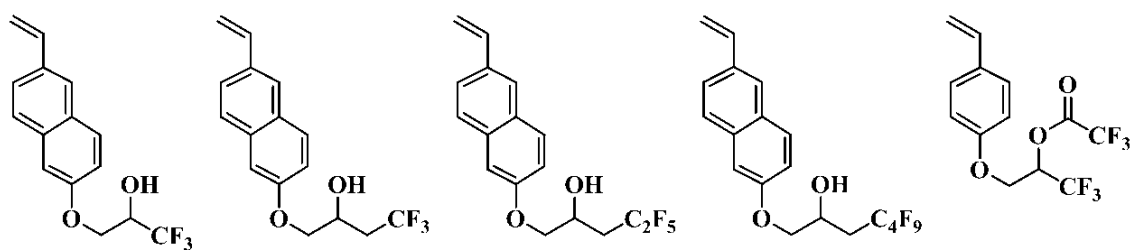
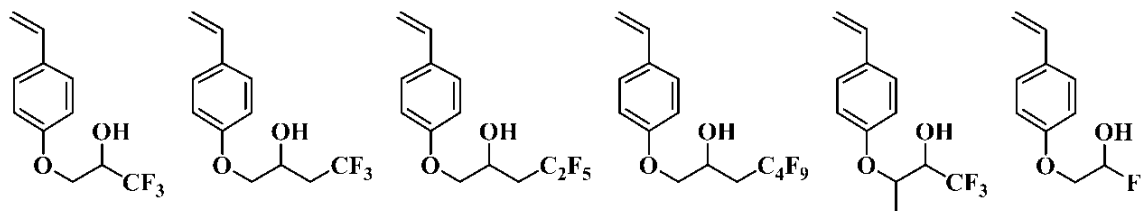
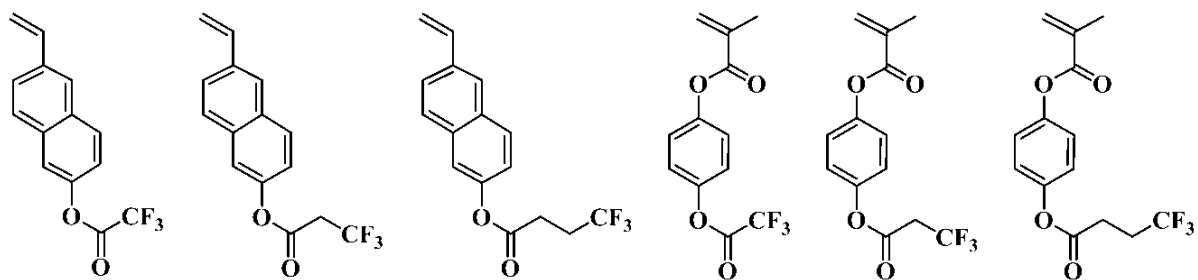
30



40

【 0 0 3 0】

【化 1 4】



【 0 0 3 1 】

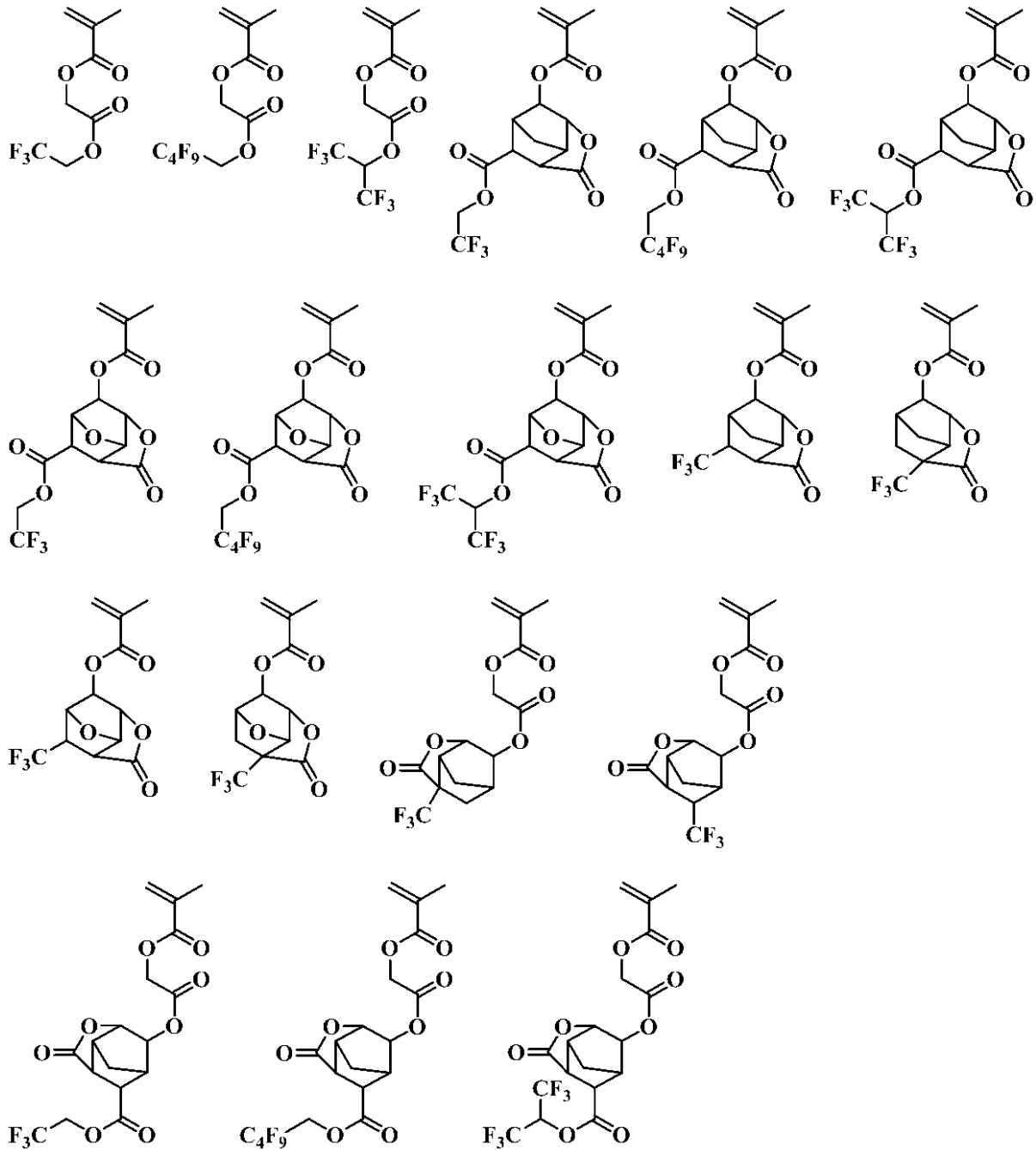
10

20

30

40

【化 1 6】



10

20

30

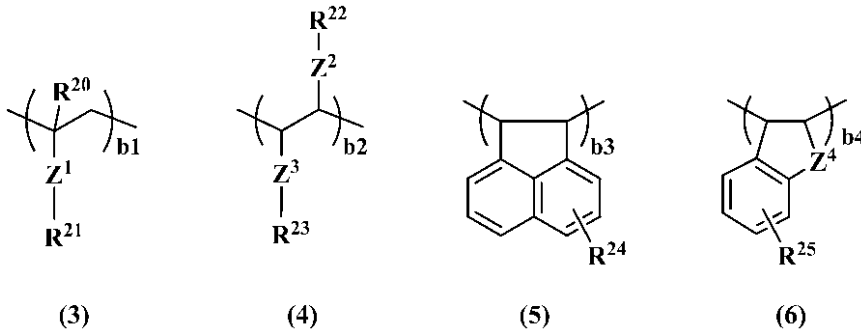
【0033】

前記フッ素原子含有ポリマーは、レジスト組成物に添加する場合にEUV光の透明性を上げてレジスト膜内から発生するアウトガスの発生を低減するために、EUV光に吸収が少ない炭化水素を多く含有する芳香族基を含む繰り返し単位を含んでもよい。このような繰り返し単位としては、下記式(3)~(6)で表される、メタクリレート類、ビニルエーテル類、スチレン類、ビニルナフタレン類、スチルベン類、スチリルナフタレン類、ジナフチルエチレン類、アセナフチレン類、インデン類、ベンゾフラン類又はベンゾチオフェン類に由来する繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位b1~b4という)が挙げられる。

40

【0034】

【化 17】



10

【0035】

式中、 R^{20} は、水素原子又はメチル基を表す。 Z^1 は、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-$ である。 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に、フェニレン基又はナフチレン基である。 Z^4 は、メチレン基、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ である。 R^{21} は、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数2～20のアルケニル基である。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、又は炭素数2～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアシロキシ基である。 $b1 \sim b4$ は、 $0 \leq b1 < 1.0$ 、 $0 \leq b2 < 1.0$ 、 $0 \leq b3 < 1.0$ 、 $0 \leq b4 < 1.0$ 及び $0 \leq b1 + b2 + b3 + b4 < 1.0$ を満たす正数である。

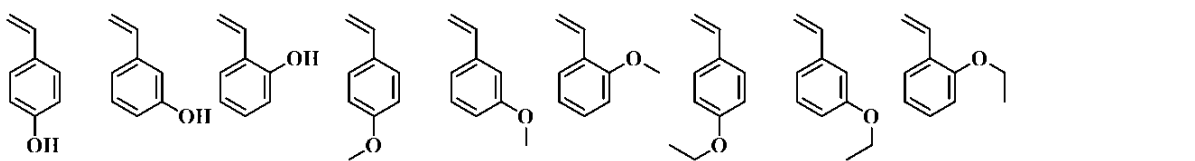
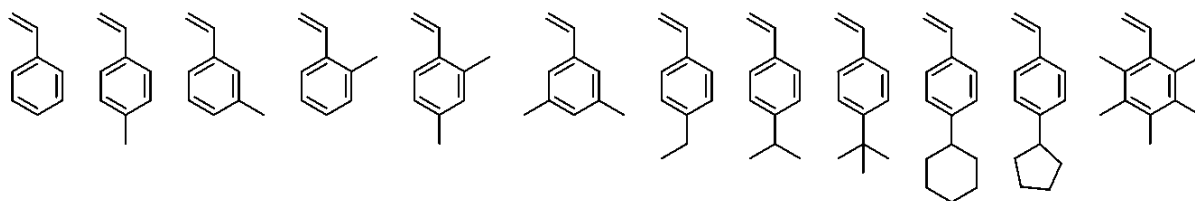
20

【0036】

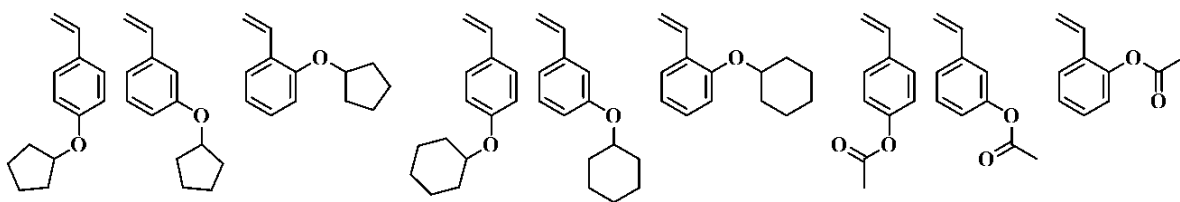
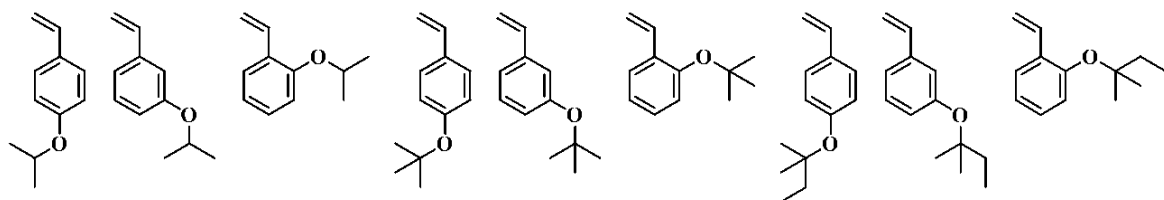
前記繰り返し単位**1**を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{20} は前記と同じである。

【0037】

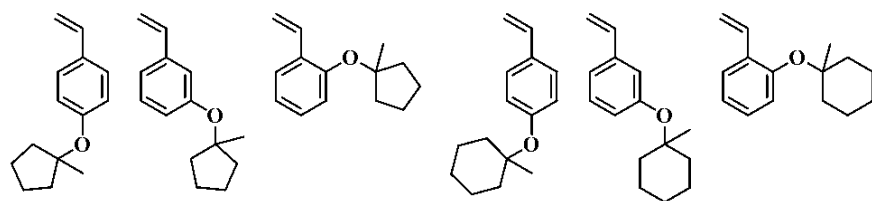
【化 1 8】



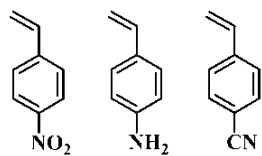
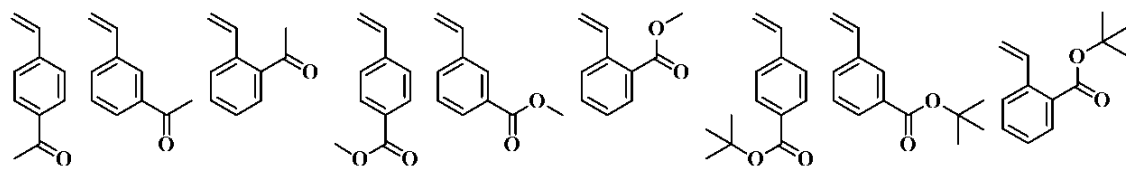
10



20



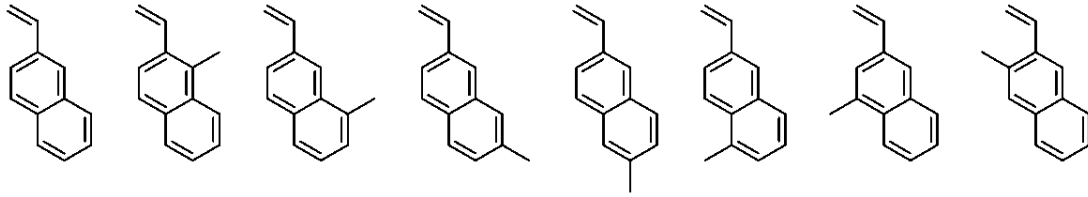
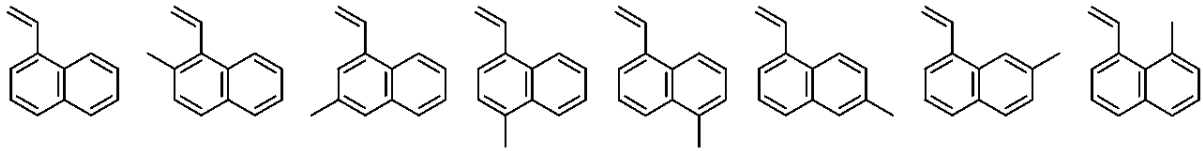
30



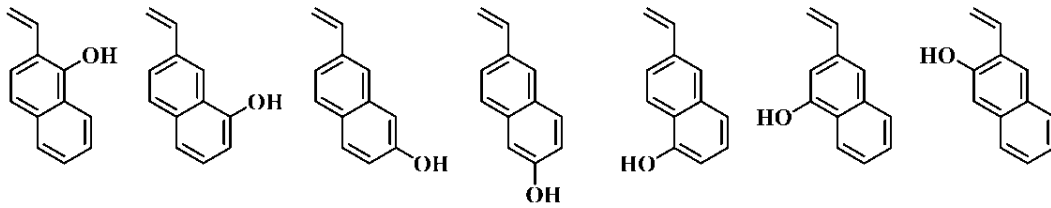
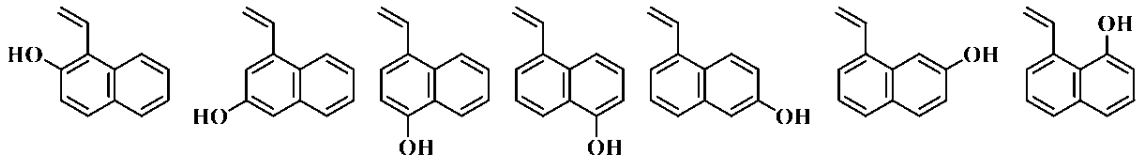
40

【 0 0 3 8】

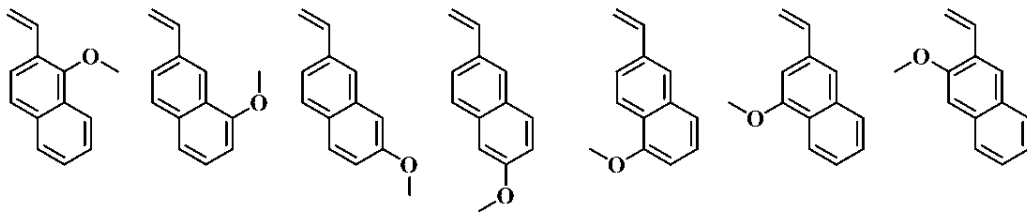
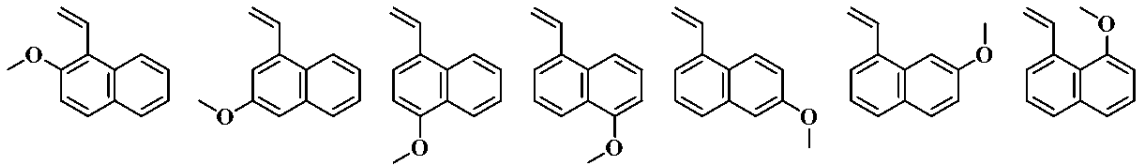
【化 1 9】



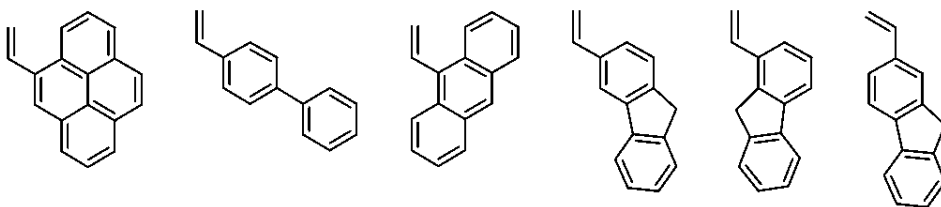
10



20



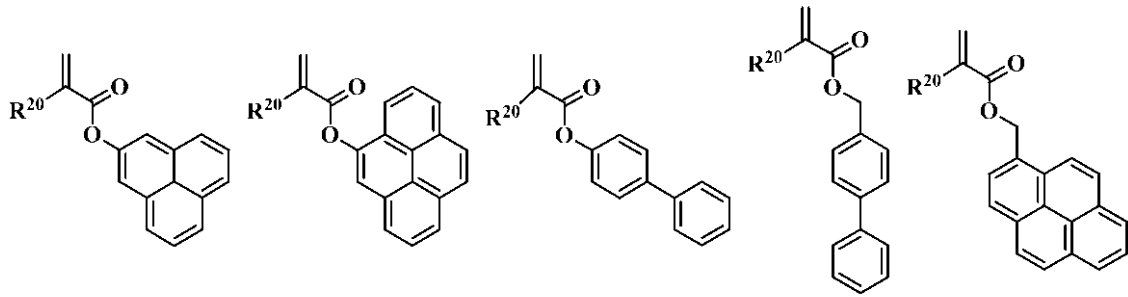
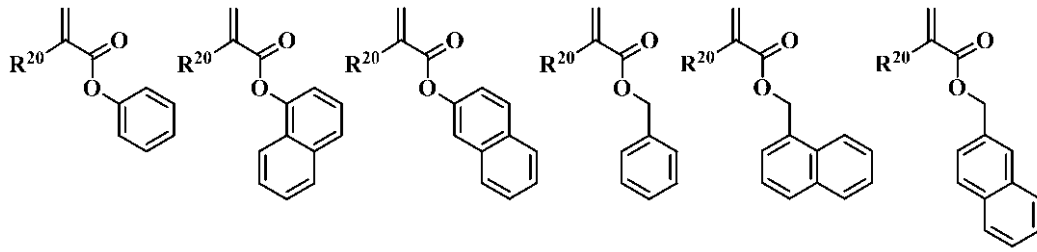
30



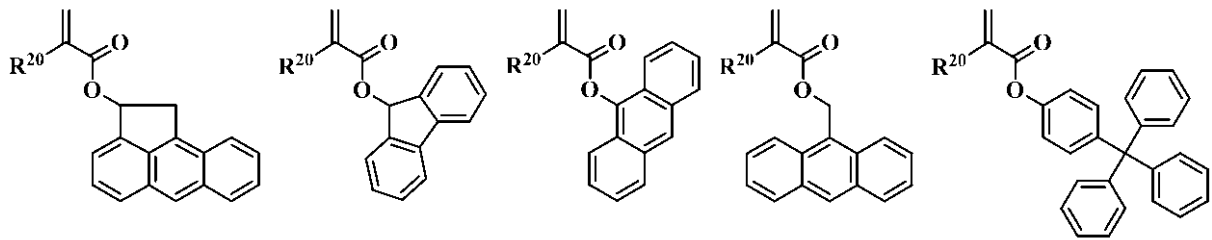
40

【 0 0 3 9】

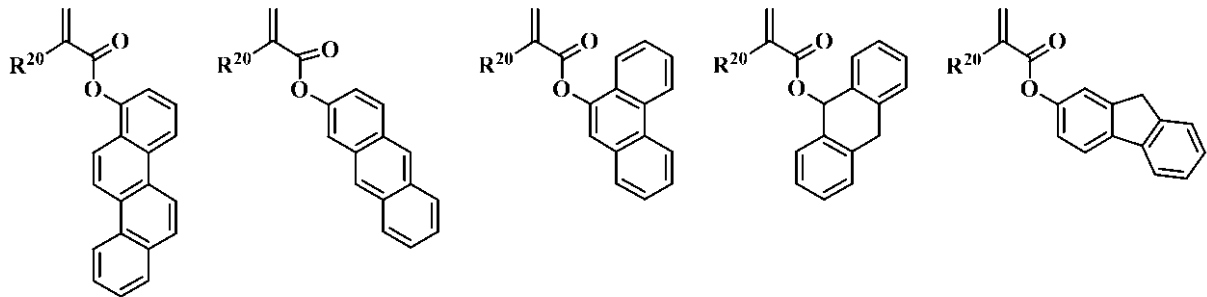
【化 2 0】



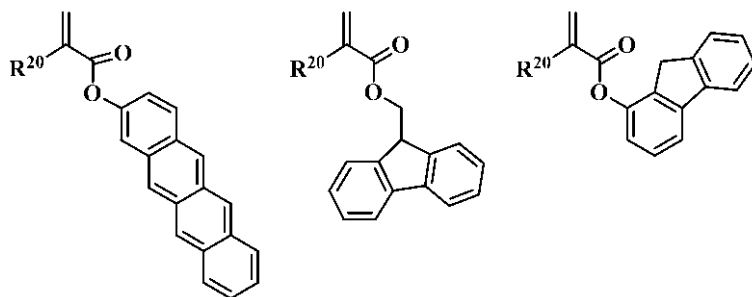
10



20



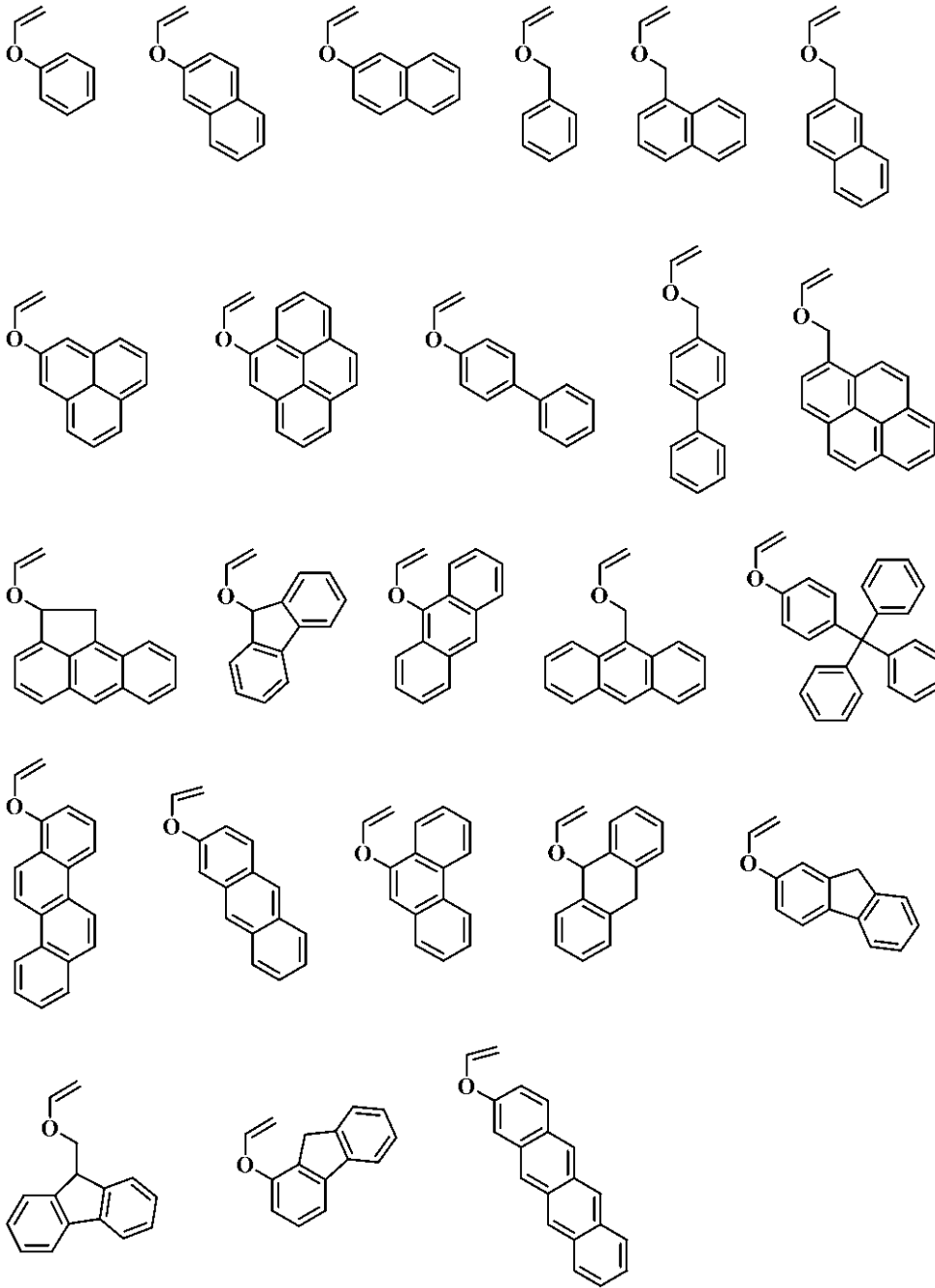
30



40

【 0 0 4 0】

【化 2 1】



10

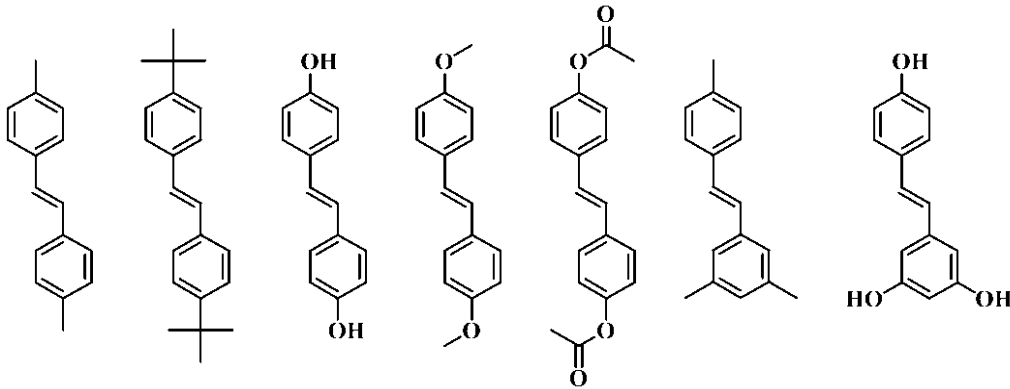
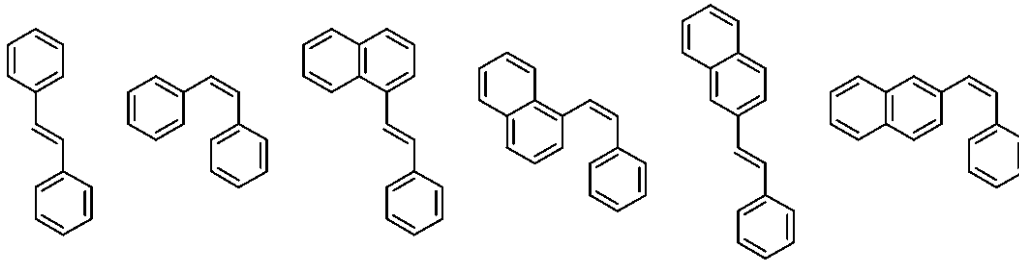
20

30

【0041】

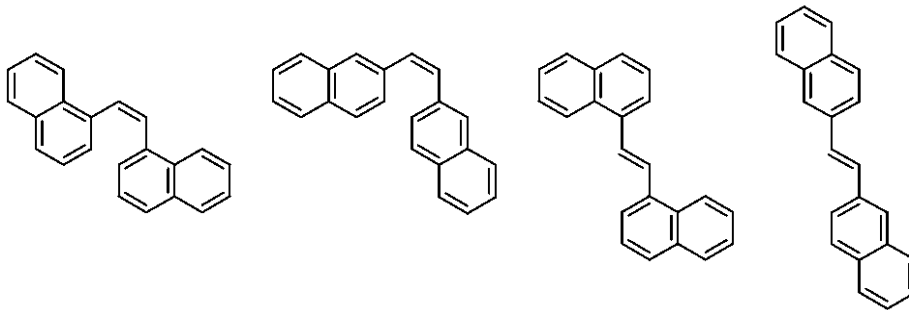
前記繰り返し単位 b 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 2 2】



10

20

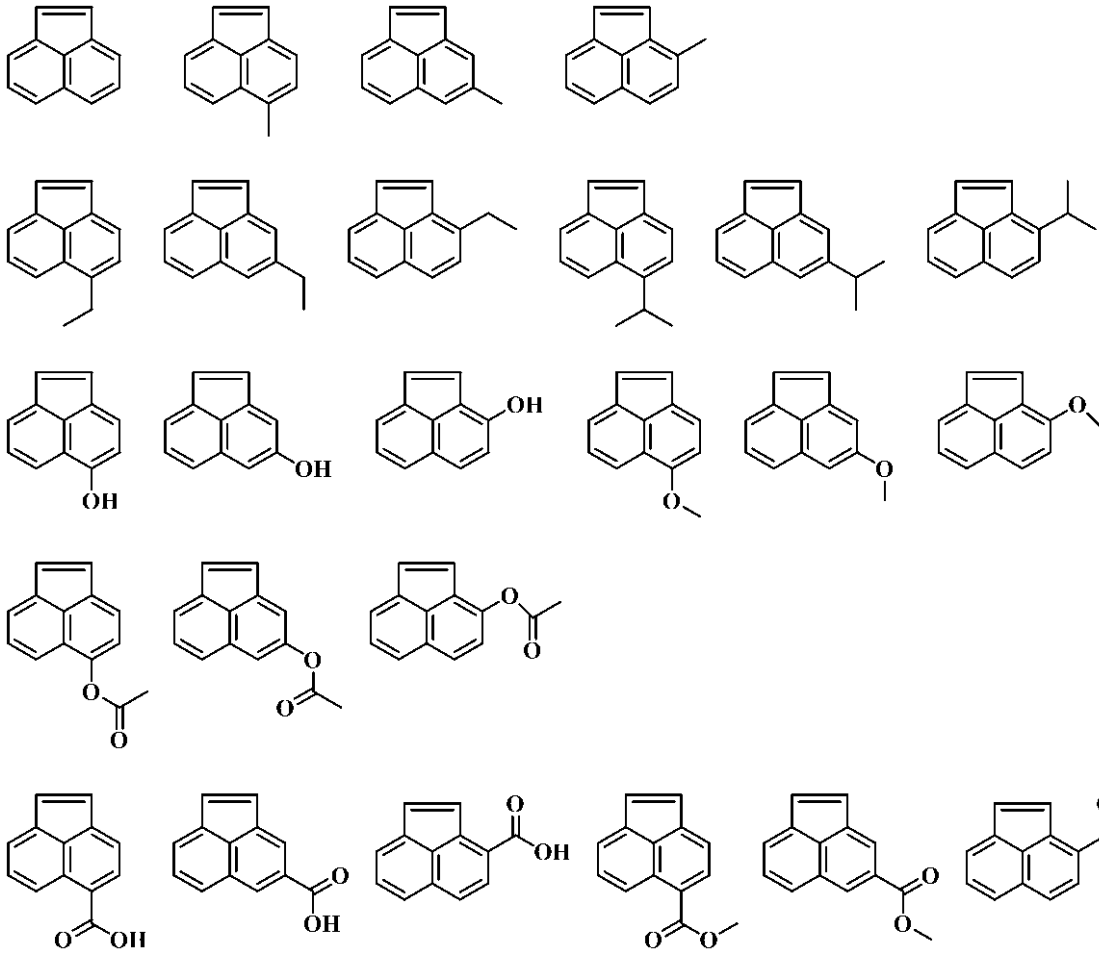


【 0 0 4 2】

前記繰り返し単位 b 3 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【化 2 3】



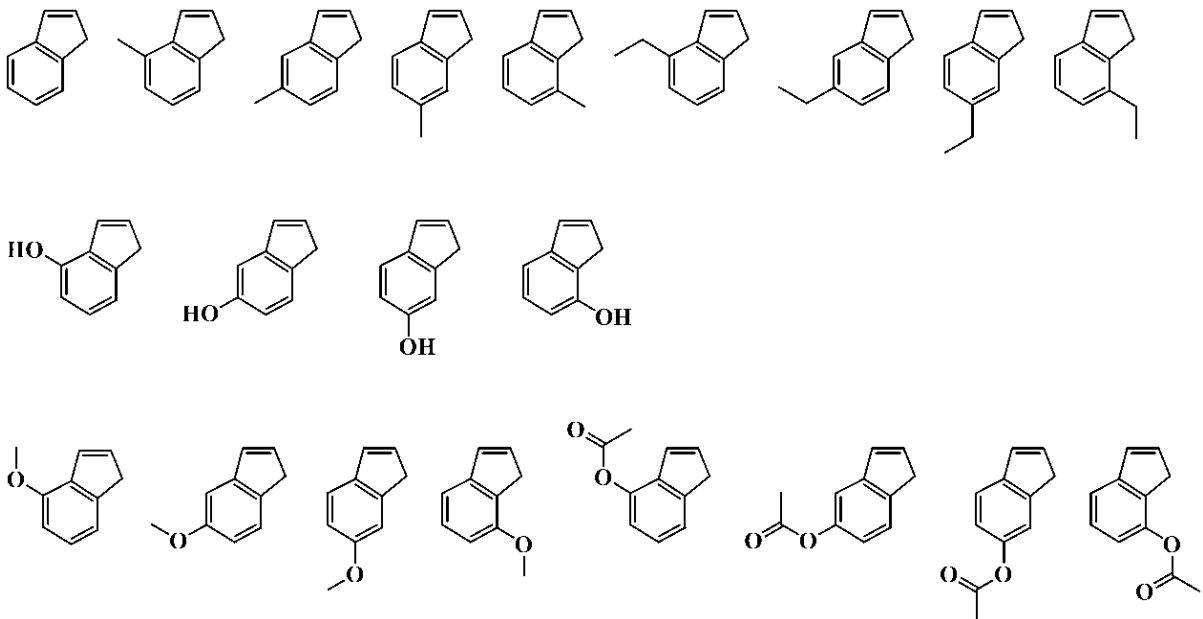
10

20

【 0 0 4 3】

前記繰り返し単位 b 4 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 2 4】

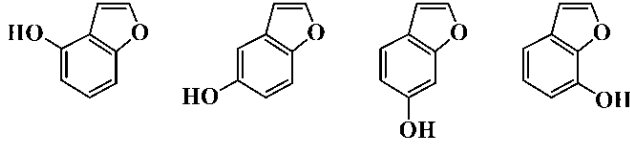
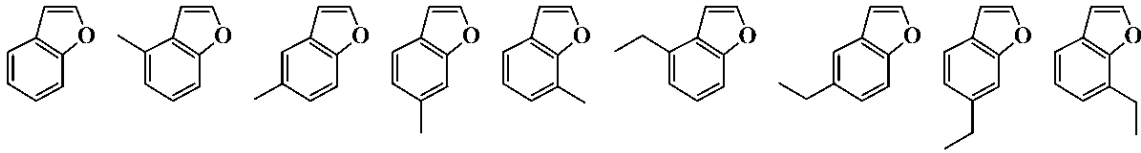


30

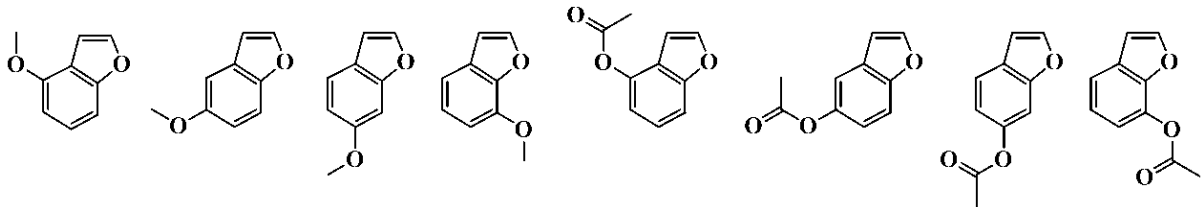
40

【 0 0 4 4】

【化25】

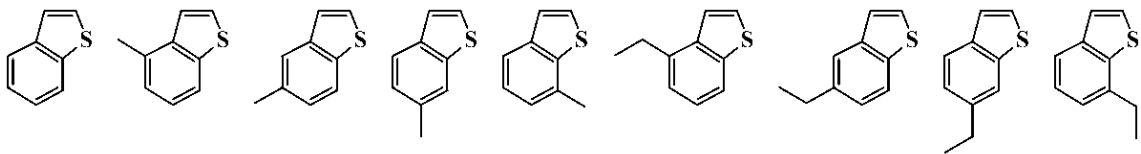


10

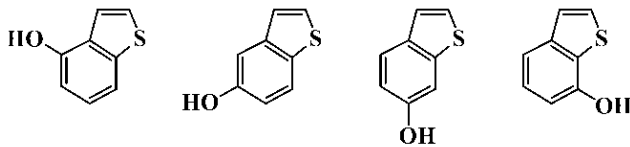


【0045】

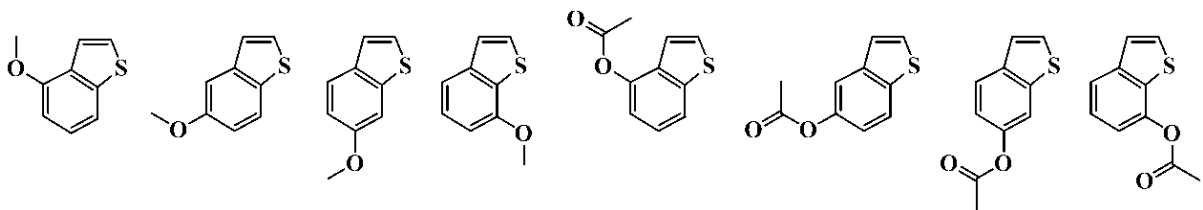
【化26】



20



30



【0046】

前記フッ素原子含有ポリマーは、アルカリ溶解性を向上させるために、更に、特開2008-65304号公報に記載されたカルボキシル基又はスルホ基を有する繰り返し単位c1を含んでもよい。

【0047】

前記繰り返し単位a1～a3、繰り返し単位b1～b4、及び繰り返し単位c11との共重合比は、好ましくは $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_3 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 + a_3 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 0.9$ 、 $0 < b_2 < 0.9$ 、 $0 < b_3 < 0.9$ 、 $0 < b_4 < 0.9$ 、 $0 < b_1 + b_2 + b_3 + b_4 < 0.9$ 、 $0 < c_1 < 0.6$ であり、より好ましくは $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_3 < 0.8$ 、 $0.2 < a_1 + a_2 + a_3 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 0.8$ 、 $0 < b_2 < 0.8$ 、 $0 < b_3 < 0.8$ 、 $0 < b_4 < 0.8$ 、 $0 < b_1 + b_2 + b_3 + b_4 < 0.8$ 、 $0 < c_1 < 0.5$ であり、更に好ましくは $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_3 < 0.7$ 、 $0.3 < a_1 + a_2 + a_3 < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 0.7$ 、 $0 < b_2 < 0.7$ 、 $0 < b_3 < 0.7$ 、 $0 < b_4 < 0.7$ 、 $0 < b_1 + b_2 + b_3 + b_4 < 0.7$ 、 $0 < c_1 < 0.4$ である。

40

50

【0048】

前記フッ素原子含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、1,000~20,000が好ましく、2,000~10,000がより好ましい。Mwが1,000以上であれば、レジストとのミキシングによって現像後のレジストパターンが膜減りを起こすおそれがなく、Mwが20,000以下であれば、溶剤やアルカリ現像液への溶解性が良好である。なお、本発明においてMwは、テトラヒドロフラン(THF)を溶剤として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

【0049】

前記フッ素原子含有ポリマーの重合方法としては、ラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

10

【0050】

前記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、t-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、t-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化系化合物、また、水溶性開始剤である過硫酸カリウム等の過硫酸塩、更には、過硫酸カリウムや過酸化水素等の過氧化物と亜硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレドックス系開始剤が挙げられる。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5質量%が好ましく、0.01~2質量%がより好ましい。

20

【0051】

また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

30

【0052】

重合反応の反応温度は、重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜設定されるが、通常は20~200が好ましく、特に50~140が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0053】

反応終了後、再沈澱、蒸留等の公知の方法で溶媒を除去し、目的のポリマーを回収することができる。

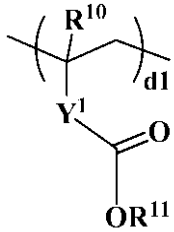
【0054】

[ベース樹脂]

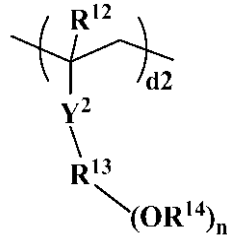
本発明のパターン形成方法に用いるレジスト組成物に含まれるベース樹脂は、下記式(7)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位d1という)及び/又は下記式(8)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位d2という)を含むことが好ましい。

40

【化 27】



(7)



(8)

10

【0055】

式中、 R^{10} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^{11} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子又は酸不安定基である。 Y^1 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は $-C(=O)-O-R^{15}-$ であり、 R^{15} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環若しくはヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 Y^2 は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基、 $-C(=O)-O-R^{16}-$ 、 $-C(=O)-NH-R^{16}-$ 、 $-O-R^{16}-$ 又は $-S-R^{16}-$ であり、 R^{16} は、エーテル基、エステル基、ラクトン環又はヒドロキシ基を含んでいてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^{13} は、単結合、若しくはエーテル基又はエステル基を含んでいてもよい炭素数1~16の直鎖状、分岐状若しくは環状の2~5価の脂肪族炭化水素基、又はフェニレン基である。 d_1 及び d_2 は、 $0 < d_1 < 1.0$ 、 $0 < d_2 < 1.0$ 及び $0 < d_1 + d_2 < 1.0$ を満たす正数である。 n は、1~4の整数である。

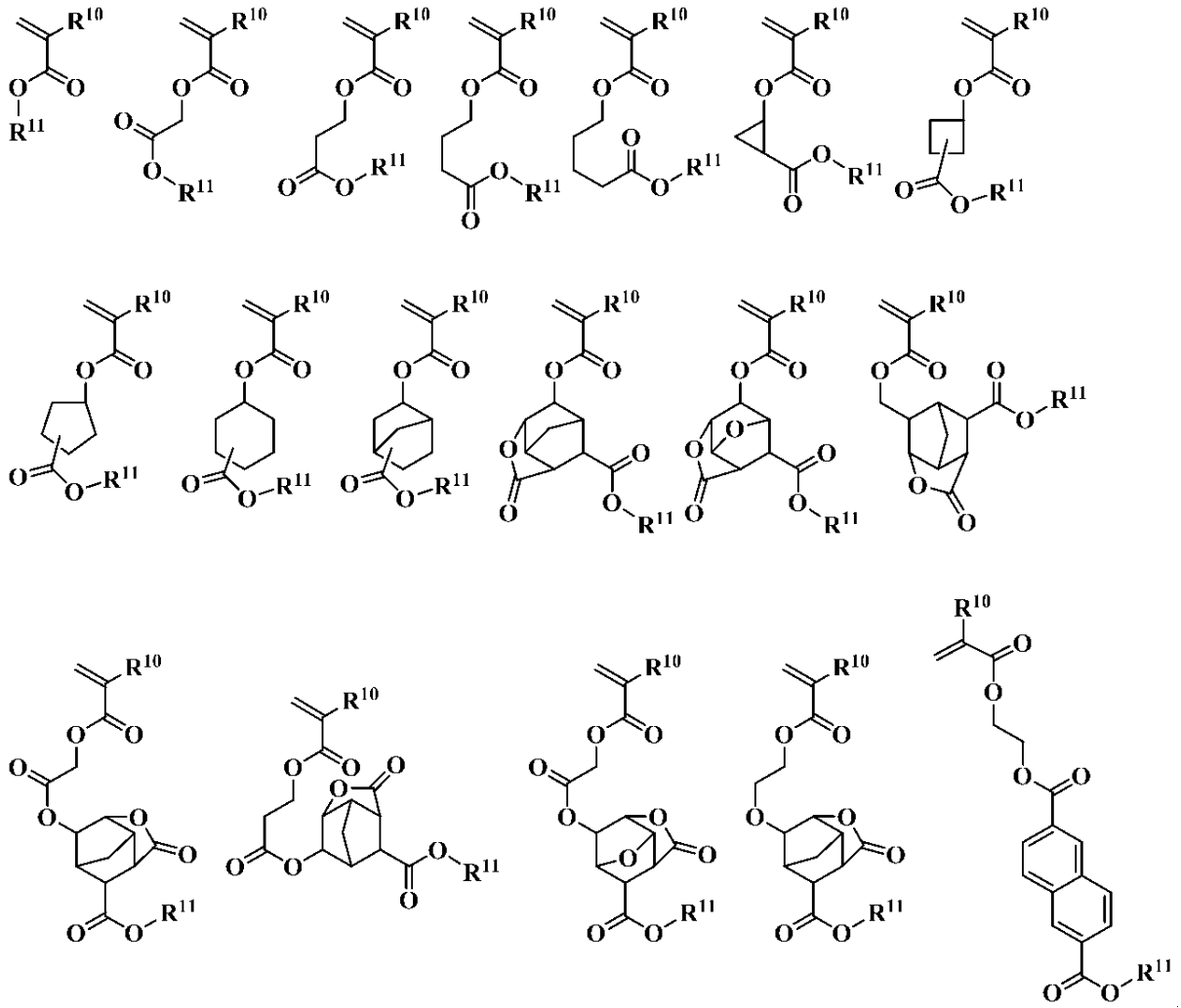
20

【0056】

前記繰り返し単位 d_1 は、カルボキシル基を含むもの又はカルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されたものである。前記繰り返し単位 d_1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記と同じである。

【0057】

【化 2 8】



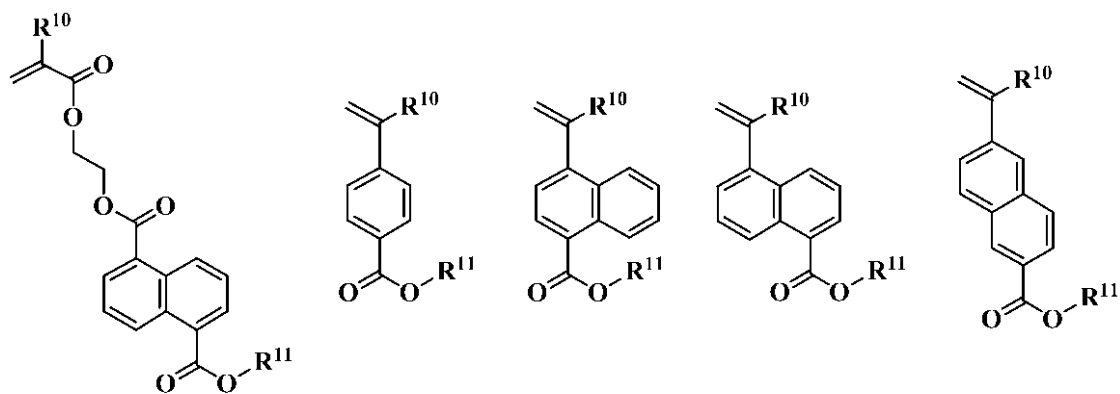
10

20

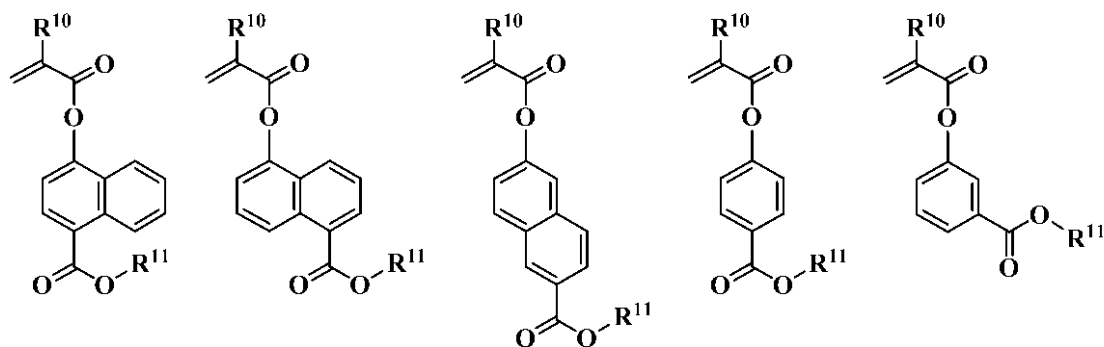
【 0 0 5 8】

30

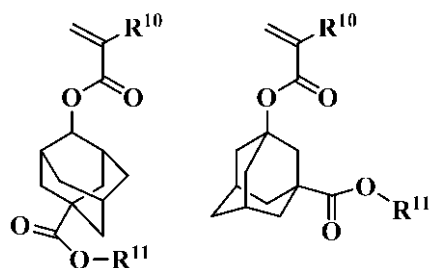
【化 2 9】



10



20



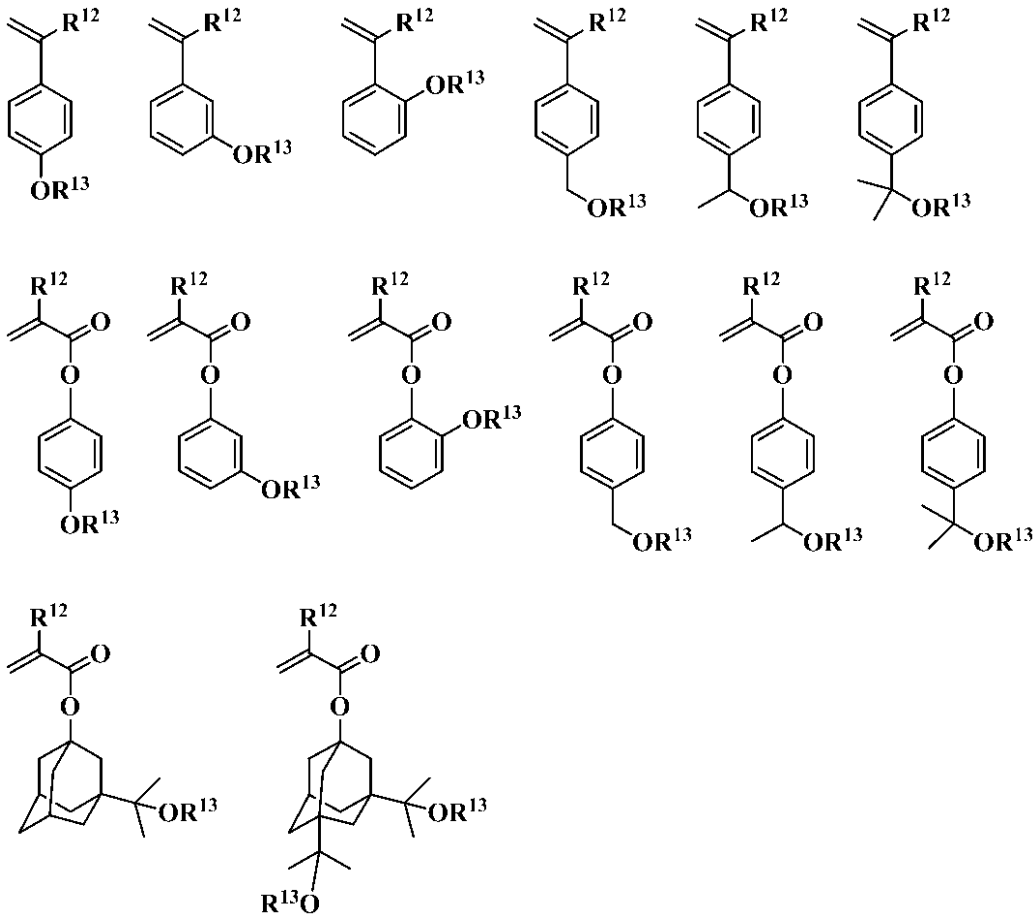
30

【0059】

前記繰り返し単位 d 2 は、ヒドロキシ基若しくはフェノール性ヒドロキシ基を含むもの、又はこれらの水素原子が酸不安定基で置換されたものである。前記繰り返し単位 d 2 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{12} 及び R^{13} は前記と同じである。

【0060】

【化 3 0】



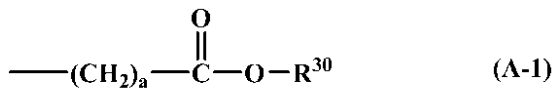
10

20

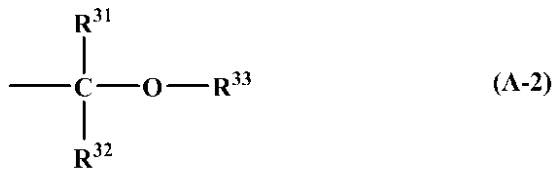
【0061】

前記酸不安定基としては、種々選定されるが、例えば、下記式(A-1)~(A-3)で表されるものが挙げられる。

【化 3 1】



30



40

【0062】

式(A-1)中、R³⁰は、炭素数4~20、好ましくは4~15の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は式(A-3)で表される基を表す。aは、0~6の整数である。

【0063】

前記3級アルキル基としては、t-ブチル基、t-ペンチル基、1,1-ジエチルプロ

50

ピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。前記トリアルキシル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-t-ブチルシリル基等が挙げられる。前記オキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソ-5-イル基等が挙げられる。

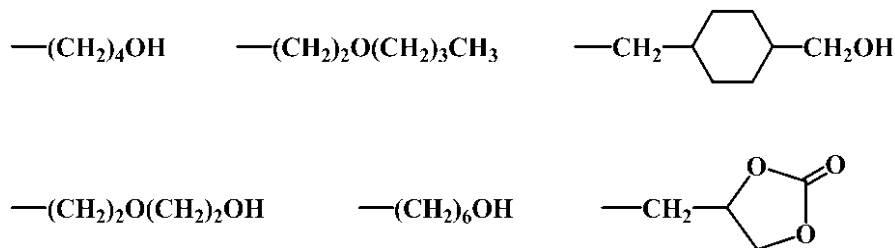
【0064】

式(A-2)中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を表す。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。 R^{33} は、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~18、好ましくは1~10の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げる事ができる。このような置換アルキル基としては、以下に示すもの等が挙げられる。

10

【0065】

【化32】



20

【0066】

R^{31} と R^{32} と、 R^{31} と R^{33} と又は R^{32} と R^{33} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、この場合、環の形成に関与する R^{31} ~ R^{33} は、それぞれ独立に、炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。これらが結合して得られる環の炭素数は、好ましくは3~10、より好ましくは4~10である。

30

【0067】

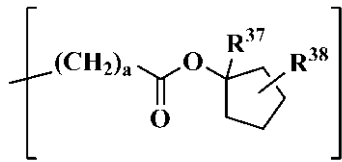
式(A-1)で表される酸不安定基としては、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、t-アミロキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

40

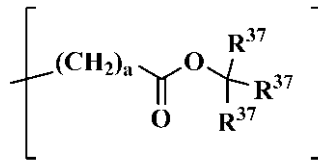
【0068】

更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-10で表される置換基を挙げることもできる。

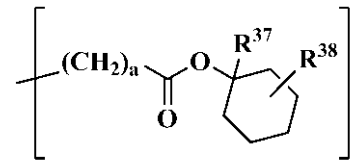
【化 3 3】



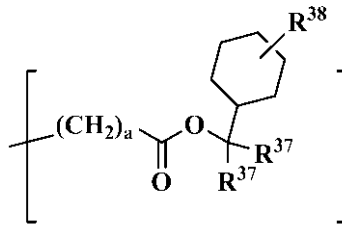
(A-1)-1



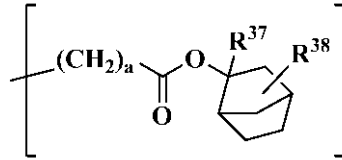
(A-1)-2



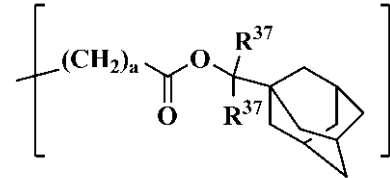
(A-1)-3



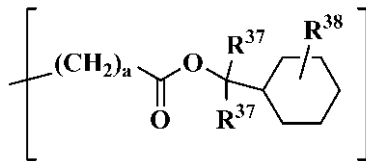
(A-1)-4



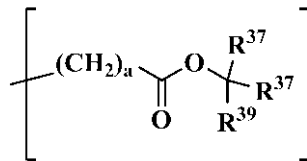
(A-1)-5



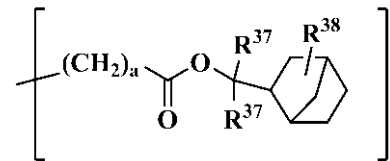
(A-1)-6



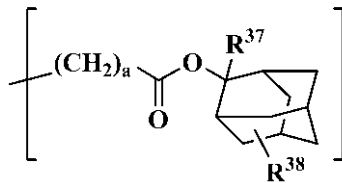
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

10

20

30

【0069】

ここで、 R^{37} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を表す。 R^{38} は、水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基である。また、 R^{39} は、炭素数2～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。 a は、前記と同じである。

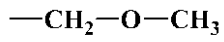
【0070】

式(A-2)で表される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-69で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

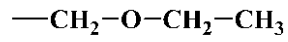
【0071】

40

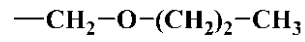
【化 3 4】



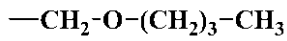
(A-2)-1



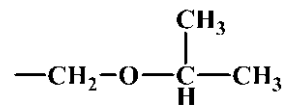
(A-2)-2



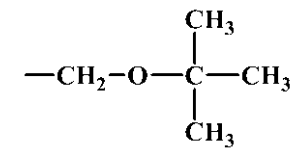
(A-2)-3



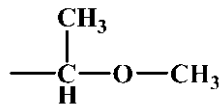
(A-2)-4



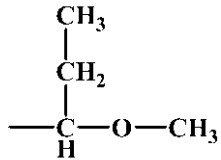
(A-2)-5



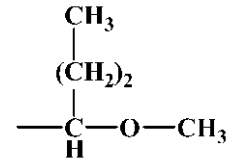
(A-2)-6



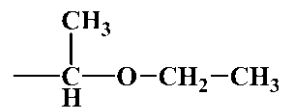
(A-2)-7



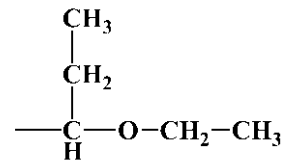
(A-2)-8



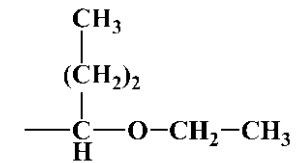
(A-2)-9



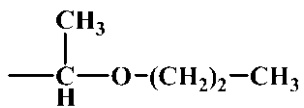
(A-2)-10



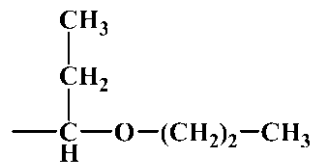
(A-2)-11



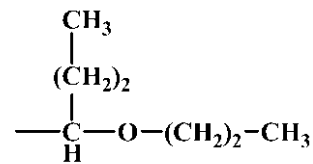
(A-2)-12



(A-2)-13



(A-2)-14



(A-2)-15

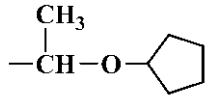
【 0 0 7 2 】

10

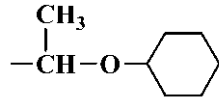
20

30

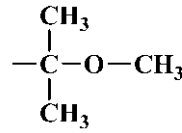
【化 3 5】



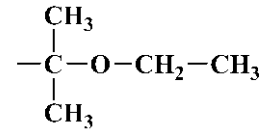
(A-2)-16



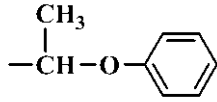
(A-2)-17



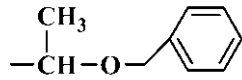
(A-2)-18



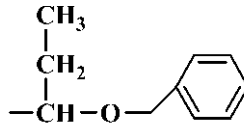
(A-2)-19



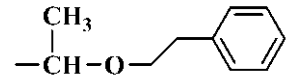
(A-2)-20



(A-2)-21

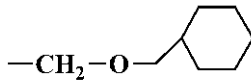


(A-2)-22

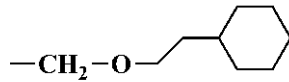


(A-2)-23

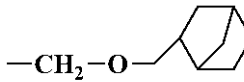
10



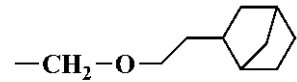
(A-2)-24



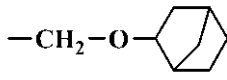
(A-2)-25



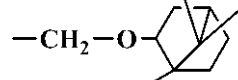
(A-2)-26



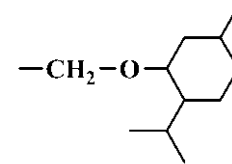
(A-2)-27



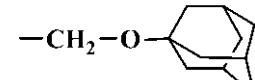
(A-2)-28



(A-2)-29

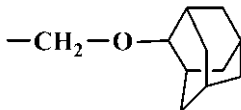


(A-2)-30

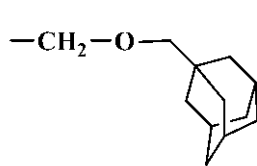


(A-2)-31

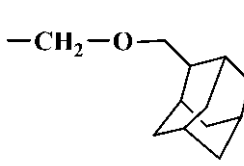
20



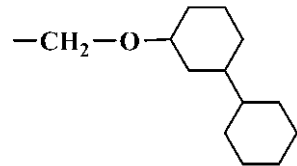
(A-2)-32



(A-2)-33

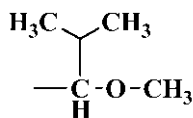


(A-2)-34

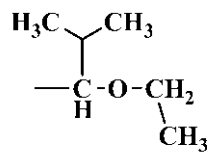


(A-2)-35

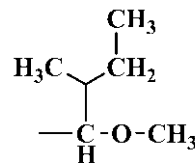
30



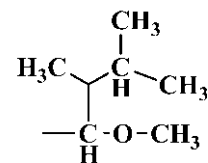
(A-2)-36



(A-2)-37



(A-2)-38

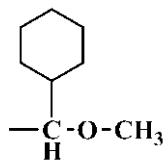


(A-2)-39

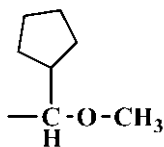
【 0 0 7 3 】

40

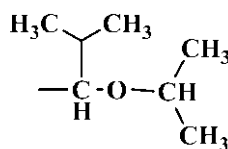
【化 3 6】



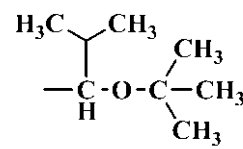
(A-2)-40



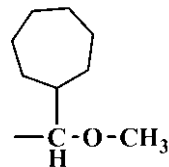
(A-2)-41



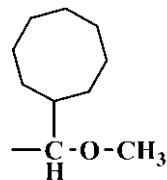
(A-2)-42



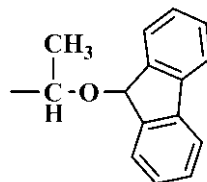
(A-2)-43



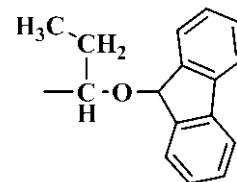
(A-2)-44



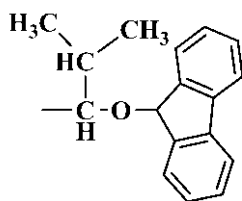
(A-2)-45



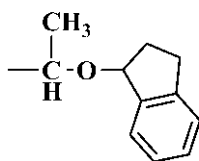
(A-2)-46



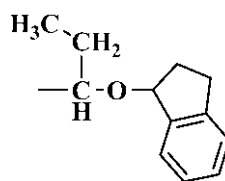
(A-2)-47



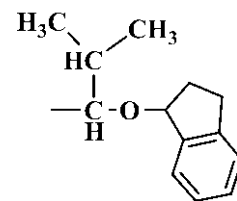
(A-2)-48



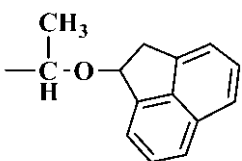
(A-2)-49



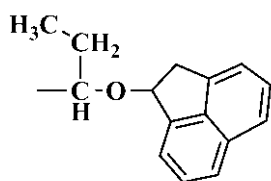
(A-2)-50



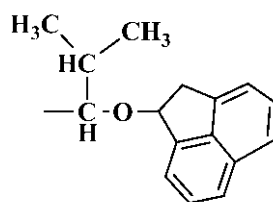
(A-2)-51



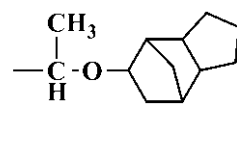
(A-2)-52



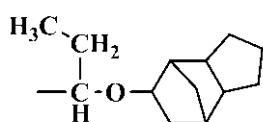
(A-2)-53



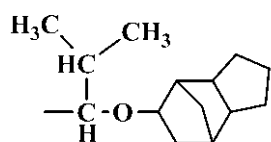
(A-2)-54



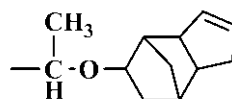
(A-2)-55



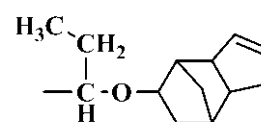
(A-2)-56



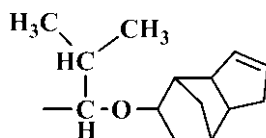
(A-2)-57



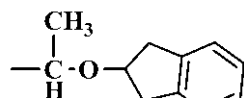
(A-2)-58



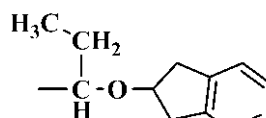
(A-2)-59



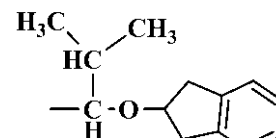
(A-2)-60



(A-2)-61



(A-2)-62



(A-2)-63

【 0 0 7 4 】

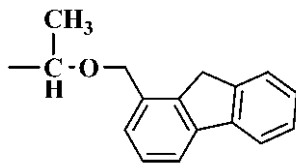
10

20

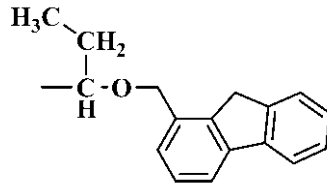
30

40

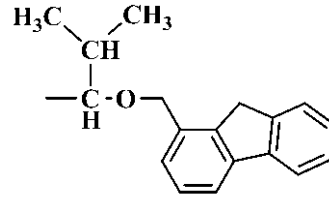
【化37】



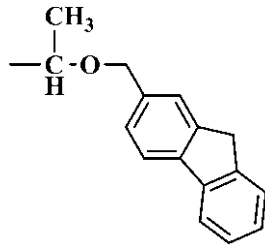
(A-2)-64



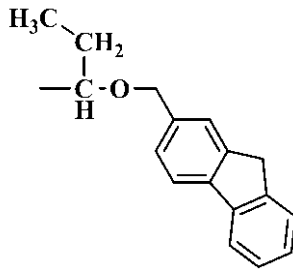
(A-2)-65



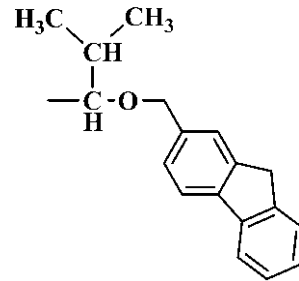
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



(A-2)-69

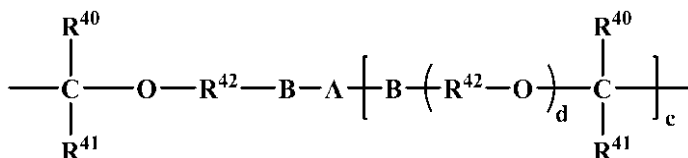
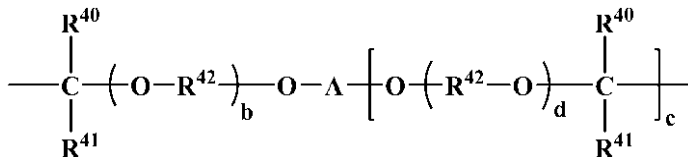
【0075】

式(A-2)で表される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0076】

また、下記式(A-2a)又は(A-2b)で表される酸不安定基によって、ベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【化38】



【0077】

式中、 R^{40} 及び R^{41} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を表す。 R^{40} と R^{41} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、この場合、 R^{40} 及び R^{41} は、それぞれ独立に、炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。 R^{42} は、それぞれ独立に、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を表す。 b 及び d は、それぞれ独立に、0~10の整数、好ましくは0~5の整数を表し、 c は、1~7の整数、好ましくは1~3の整数を表す。

【0078】

Aは、 $(c+1)$ 価の炭素数1~50の脂肪族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。また、これらの基の炭素原子間に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、又はこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部が、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。Aとしては、直鎖状

10

20

30

40

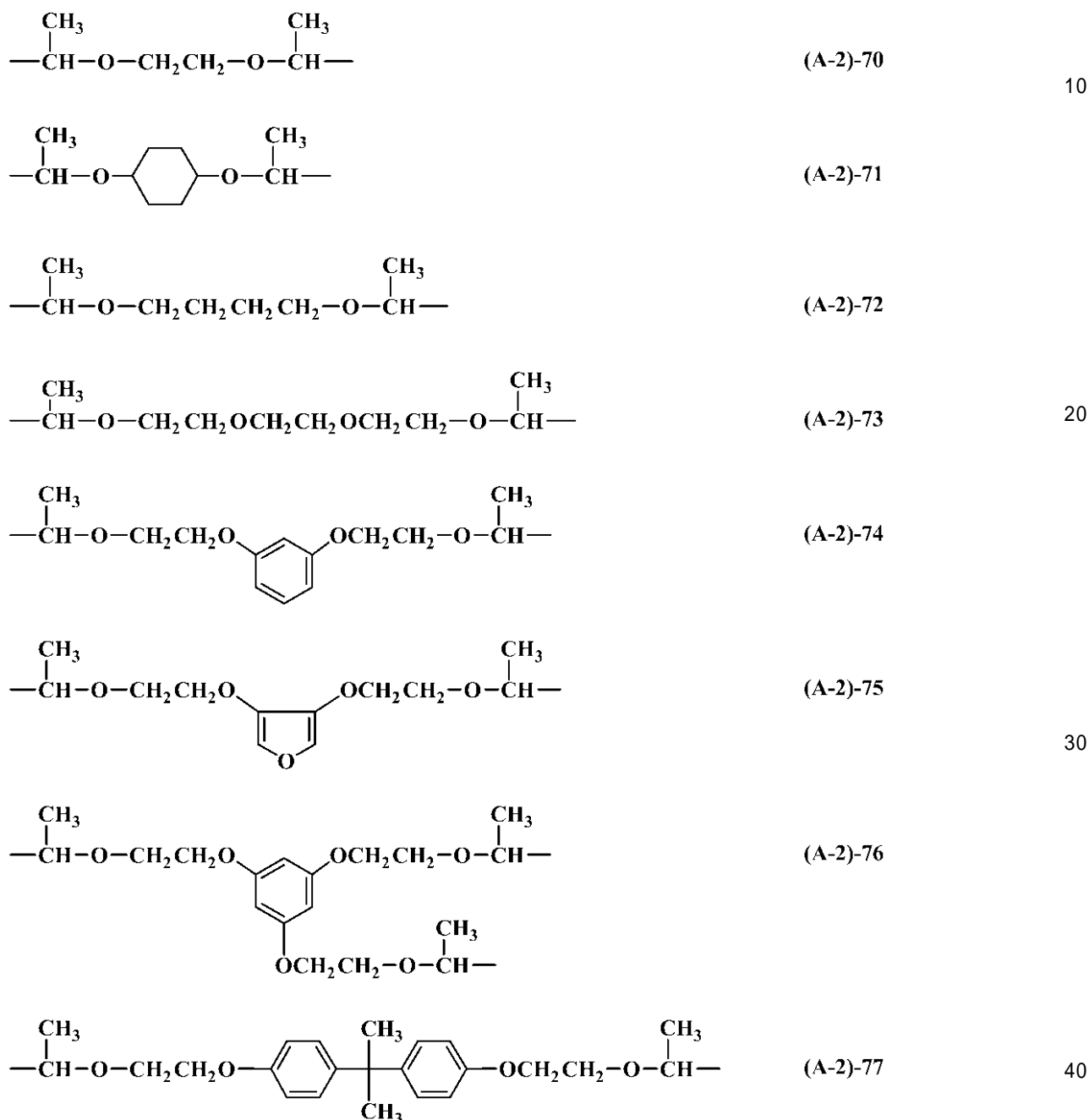
50

、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基等が好ましい。B は、-CO-O-、-NHCO-O- 又は -NHCONH- を表す。

【0079】

式 (A-2a) 又は (A-2b) で表される架橋型アセタール基としては、下記式 (A-2) - 70 ~ (A-2) - 77 で表されるもの等が挙げられる。

【化39】



【0080】

式 (A-3) 中、R³⁴、R³⁵ 及び R³⁶ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基等の 1 価炭化水素基を表し、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよく、R³⁴ と R³⁵ と、R³⁴ と R³⁶ と又は R³⁵ と R³⁶ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20 の脂環を形成してもよい。

【0081】

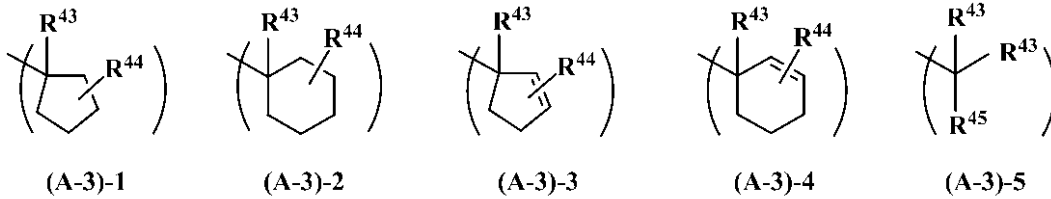
式 (A-3) で表される 3 級アルキル基としては、t-ブチル基、トリエチルカルビル 50

基、1 - エチルノルボニル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロペンチル基、2 - (2 - メチル)アダマンチル基、2 - (2 - エチル)アダマンチル基、t - ペンチル基等が挙げられる。

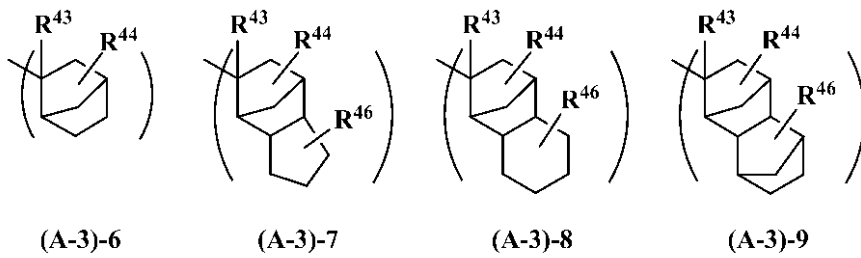
【 0 0 8 2 】

また、前記 3 級アルキル基としては、下記式 (A - 3) - 1 ~ (A - 3) - 1 8 で表される基も挙げられる。

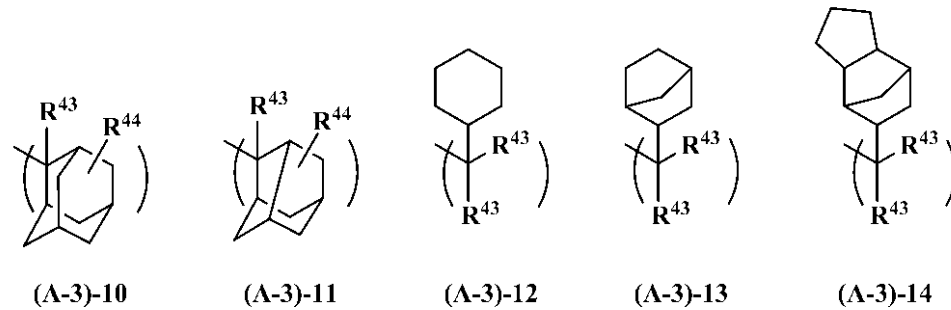
【 化 4 0 】



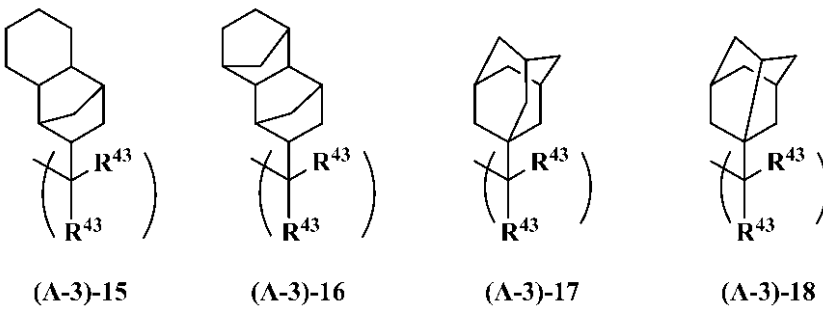
10



20



30



【 0 0 8 3 】

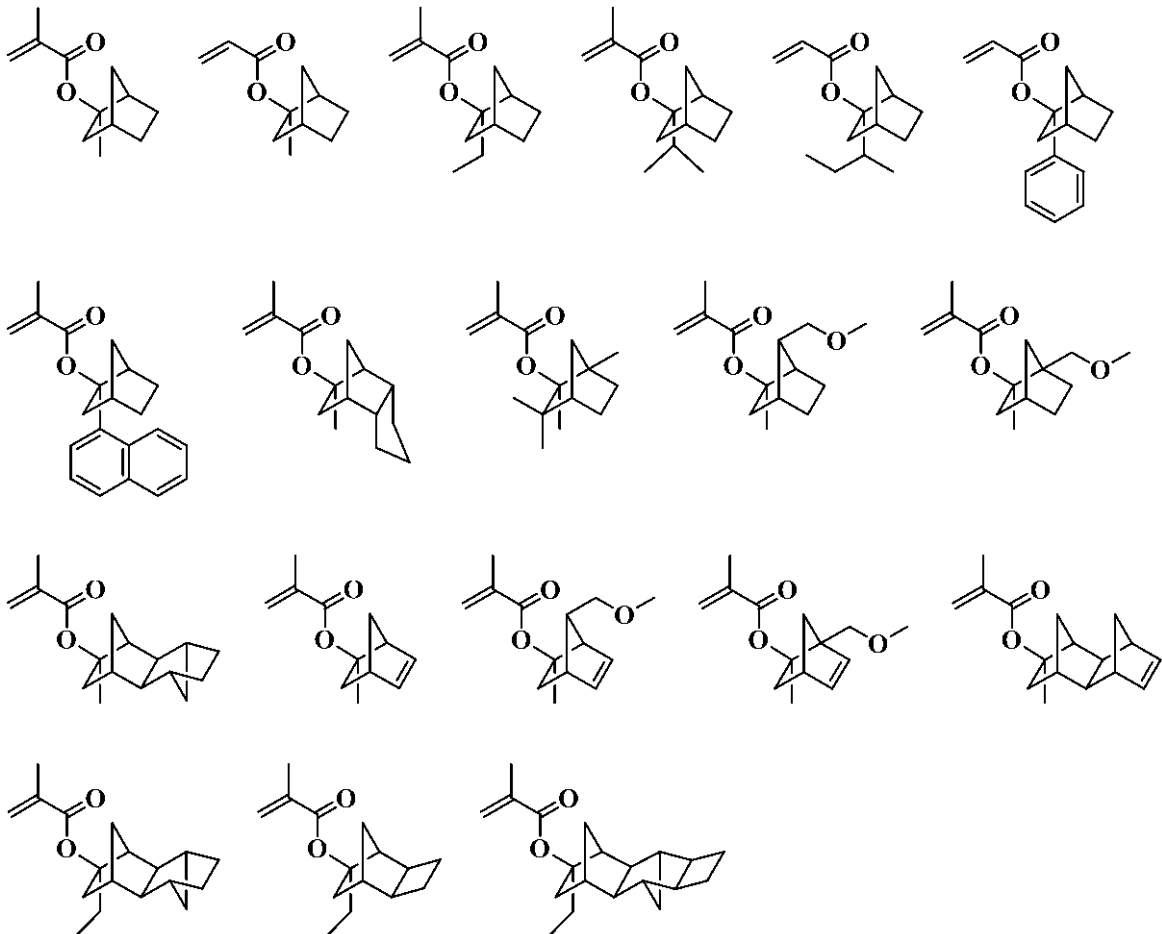
式中、 R^{43} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、又はフェニル基等の炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基を示す。 R^{44} 及び R^{46} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を表す。 R^{45} は、フェニル基等の炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基を表す。

40

【 0 0 8 4 】

更に、下記式 (A - 3) - 1 9 又は (A - 3) - 2 0 で表される酸不安定基によって、ベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【化 4 3】



10

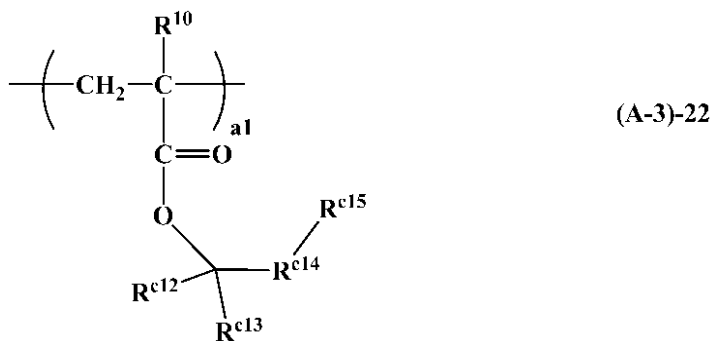
20

【0090】

式(A-3)で表される酸不安定基を含む繰り返し単位としては、下記式(A-3)-22で表されるフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を含む(メタ)アクリル酸エステルに由来するものも挙げられる。

30

【化 4 4】



40

【0091】

式中、 R^{10} 及び $a1$ は、前記と同じ。 R^{c12} 及び R^{c13} は、それぞれ独立に、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。 R^{c12} と R^{c13} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{c14} は、フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基、又はオキサノルボルナンジイル基を表す。 R^{c15} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。

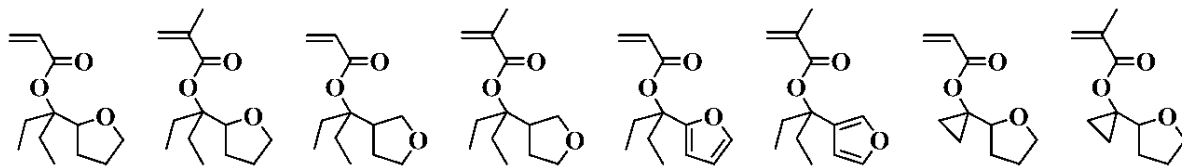
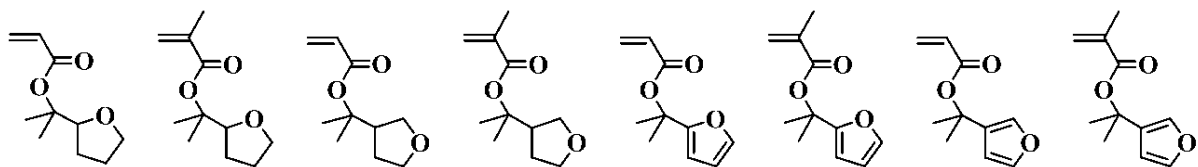
【0092】

式(A-3)-22で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

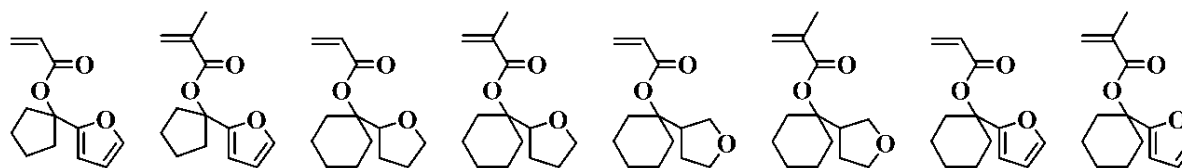
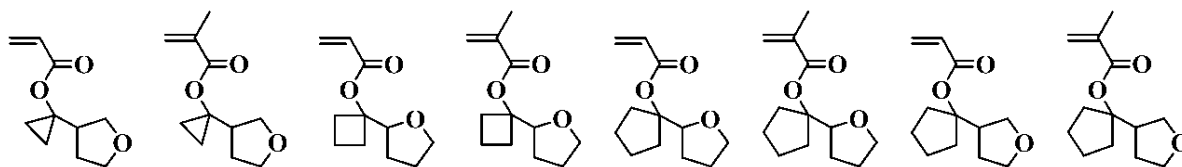
50

【 0 0 9 3 】

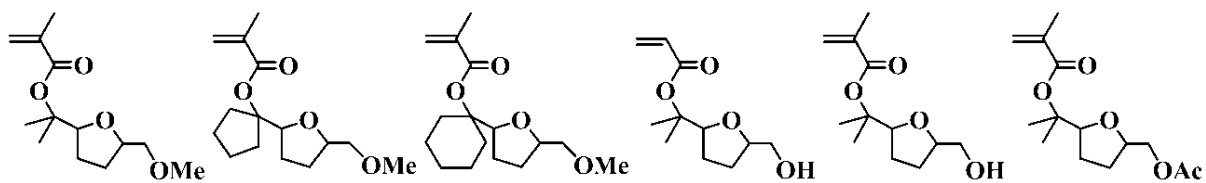
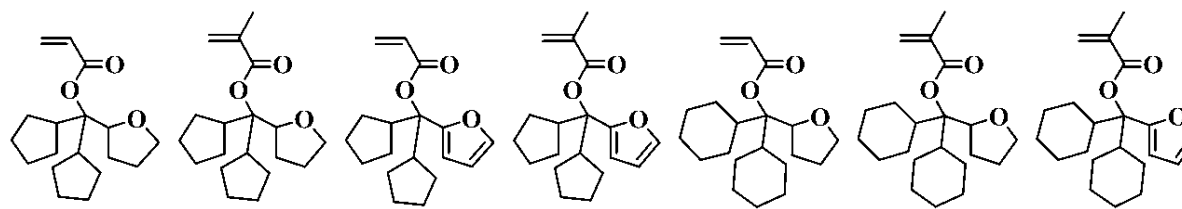
【 化 4 5 】



10



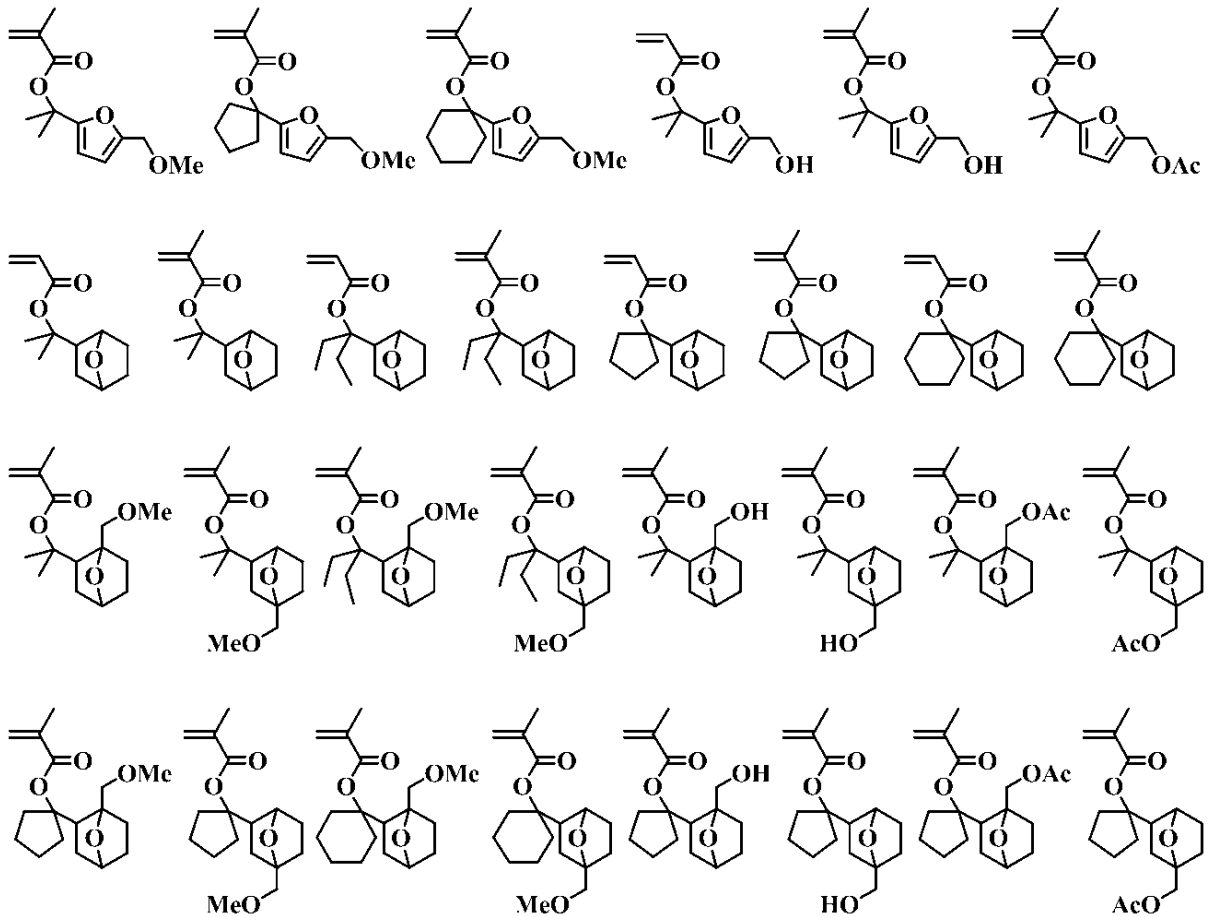
20



30

【 0 0 9 4 】

【化 4 6】



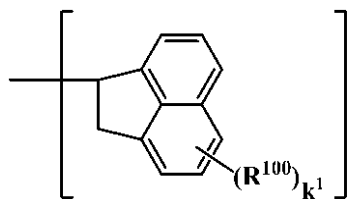
10

20

【0095】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-23で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

【化 4 7】



(A-3)-23

30

【0096】

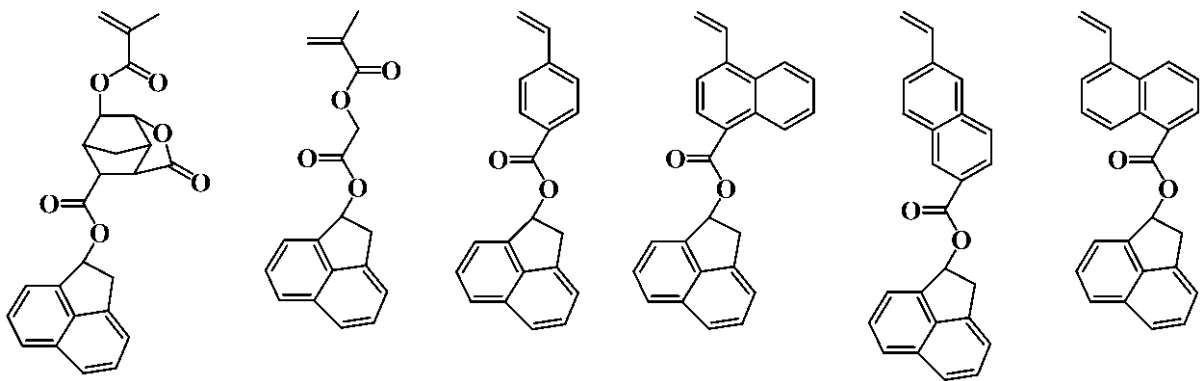
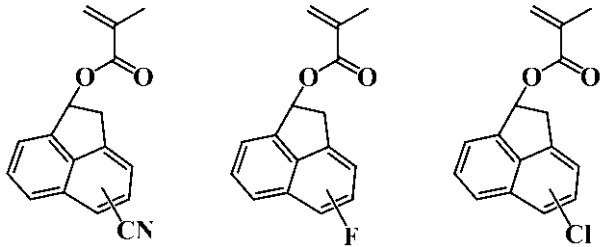
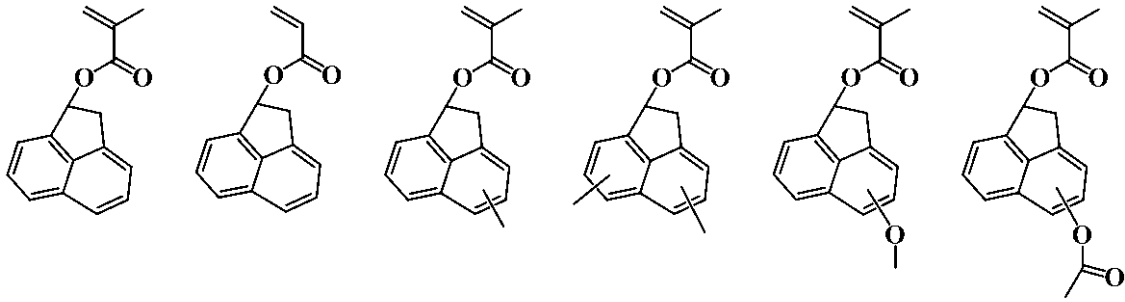
式中、 R^{100} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアシル基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、又は炭素数6~10のアリール基を表す。 k^1 は、1~4の整数を表す。

40

【0097】

式(A-3)-23で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化48】



10

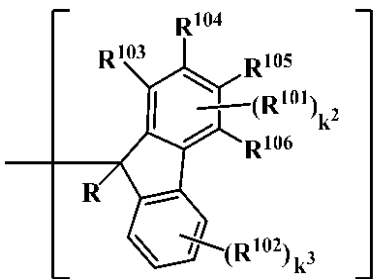
20

【0098】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-24で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

30

【化49】



(A-3)-24

40

【0099】

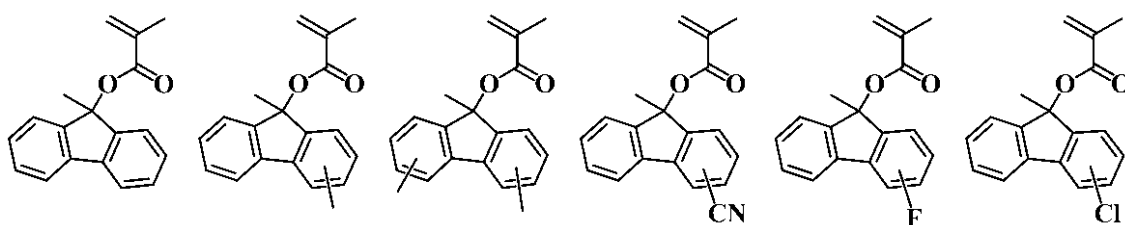
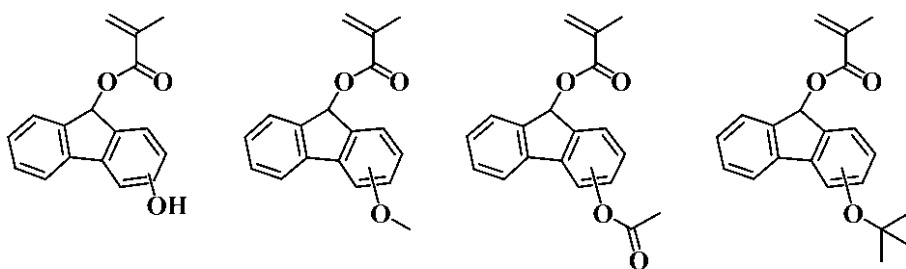
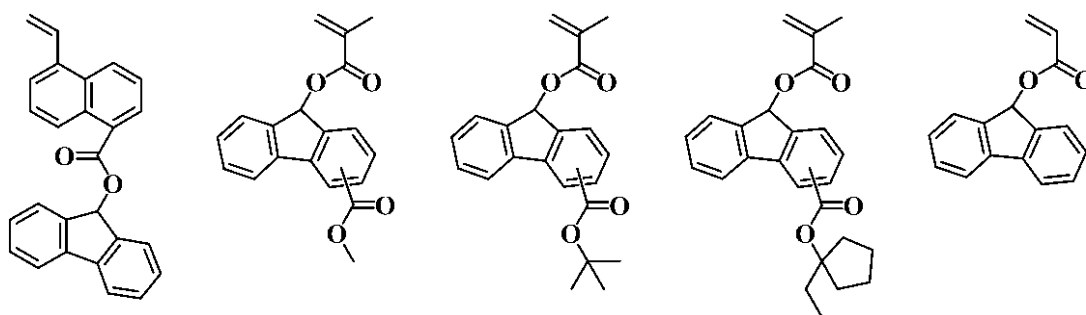
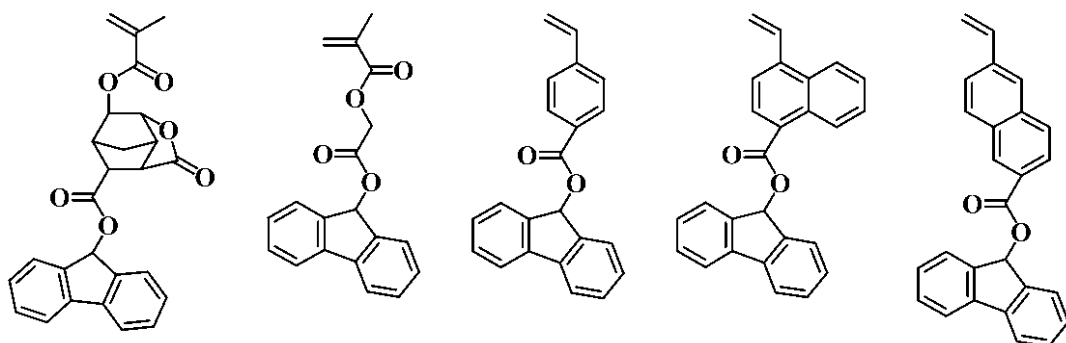
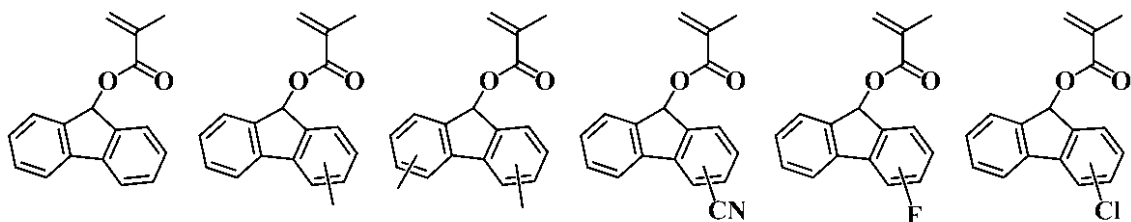
式中、R¹⁰¹及びR¹⁰²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアシル基、炭素数2~5のアルコシカルボニル基、又は炭素数6~10のアリール基を表す。Rは、水素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、又は炭素数6~10のアリール基を表す。R¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵及びR¹⁰⁶は、水素原子であるか、R¹⁰³とR¹⁰⁴と、R¹⁰⁴とR¹⁰⁵と又はR¹⁰⁵とR¹⁰⁶とが、互いに結合してベンゼン環を形成してもよい。k²及びk³は、それぞれ独立に、1~4の整数を表す。

50

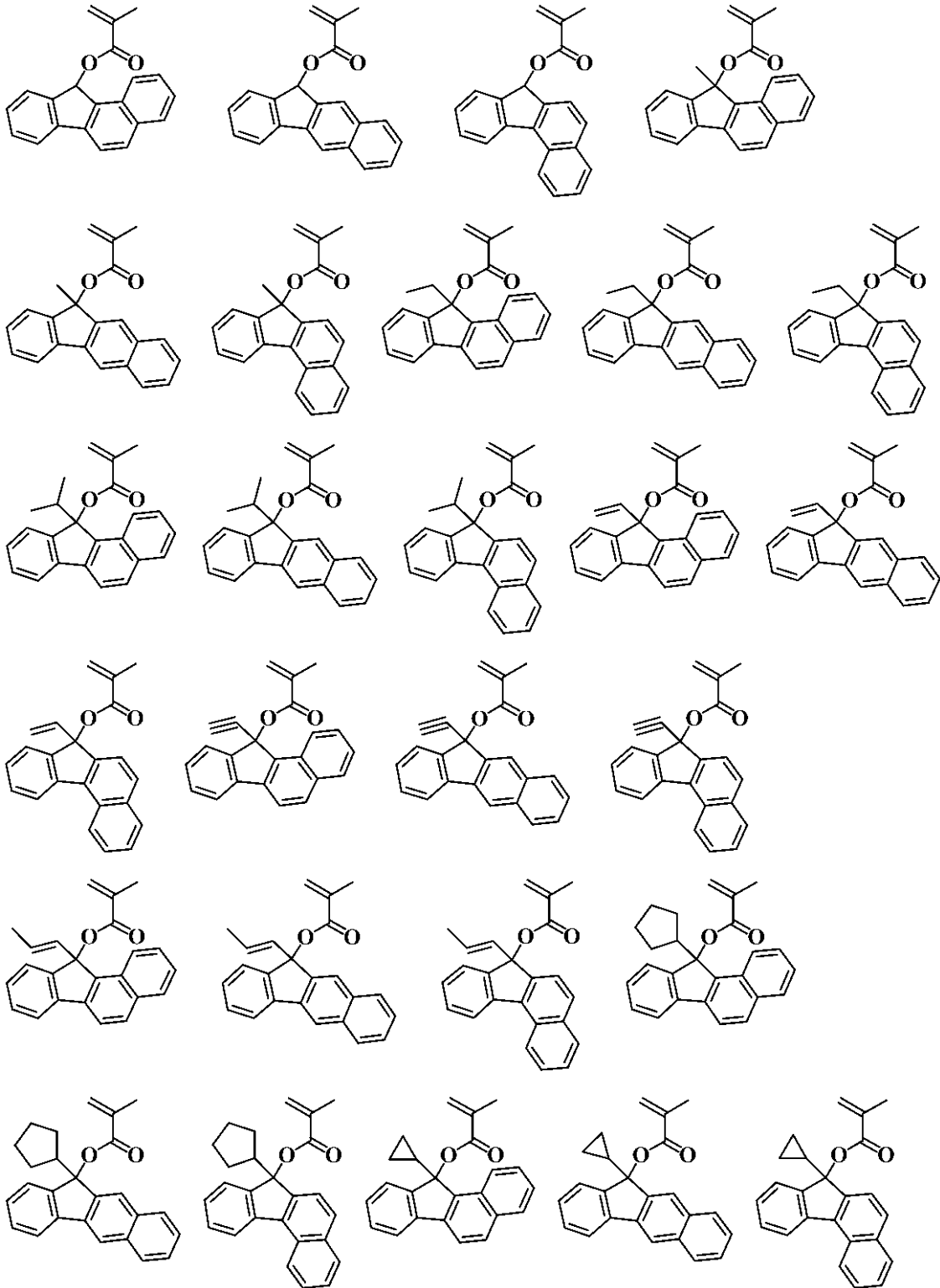
【0100】

式(A-3)-24で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化50】

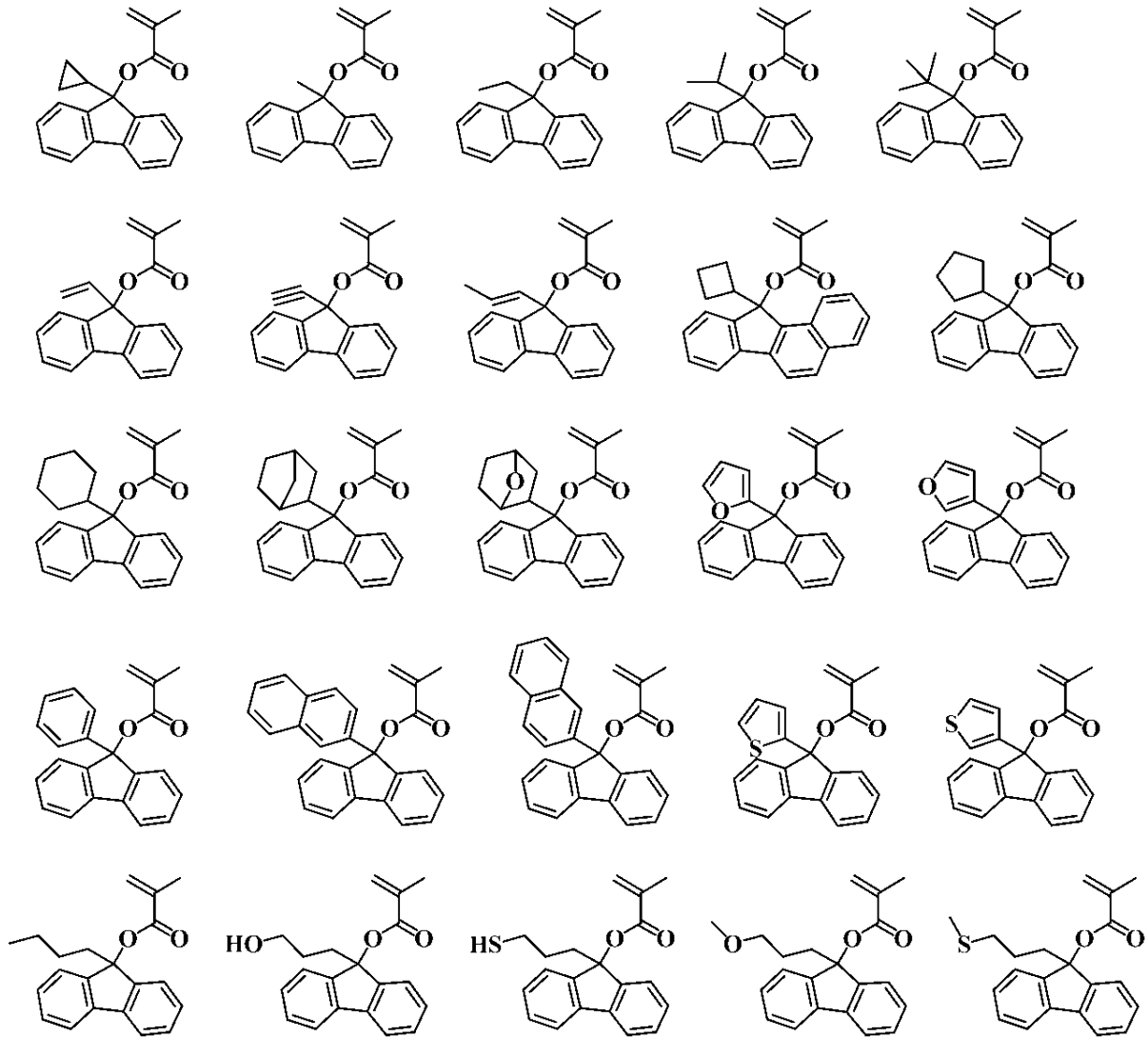


【化 5 1】



【 0 1 0 2 】

【化52】



10

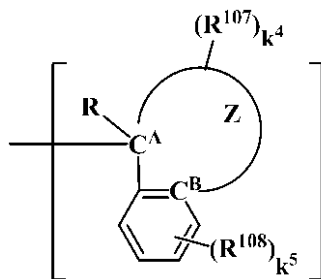
20

30

【0103】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-25で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

【化53】



(A-3)-25

40

【0104】

式中、Rは、前記と同じ。R¹⁰⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を表し、k⁴が2以上の場合、R¹⁰⁷同士が結合して炭素数2～8の環を形成してもよい。円弧Zは、炭素原子C^AとC^Bとを繋ぐ2個の基であって、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基又はペンチレン基を表す。R¹⁰⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2

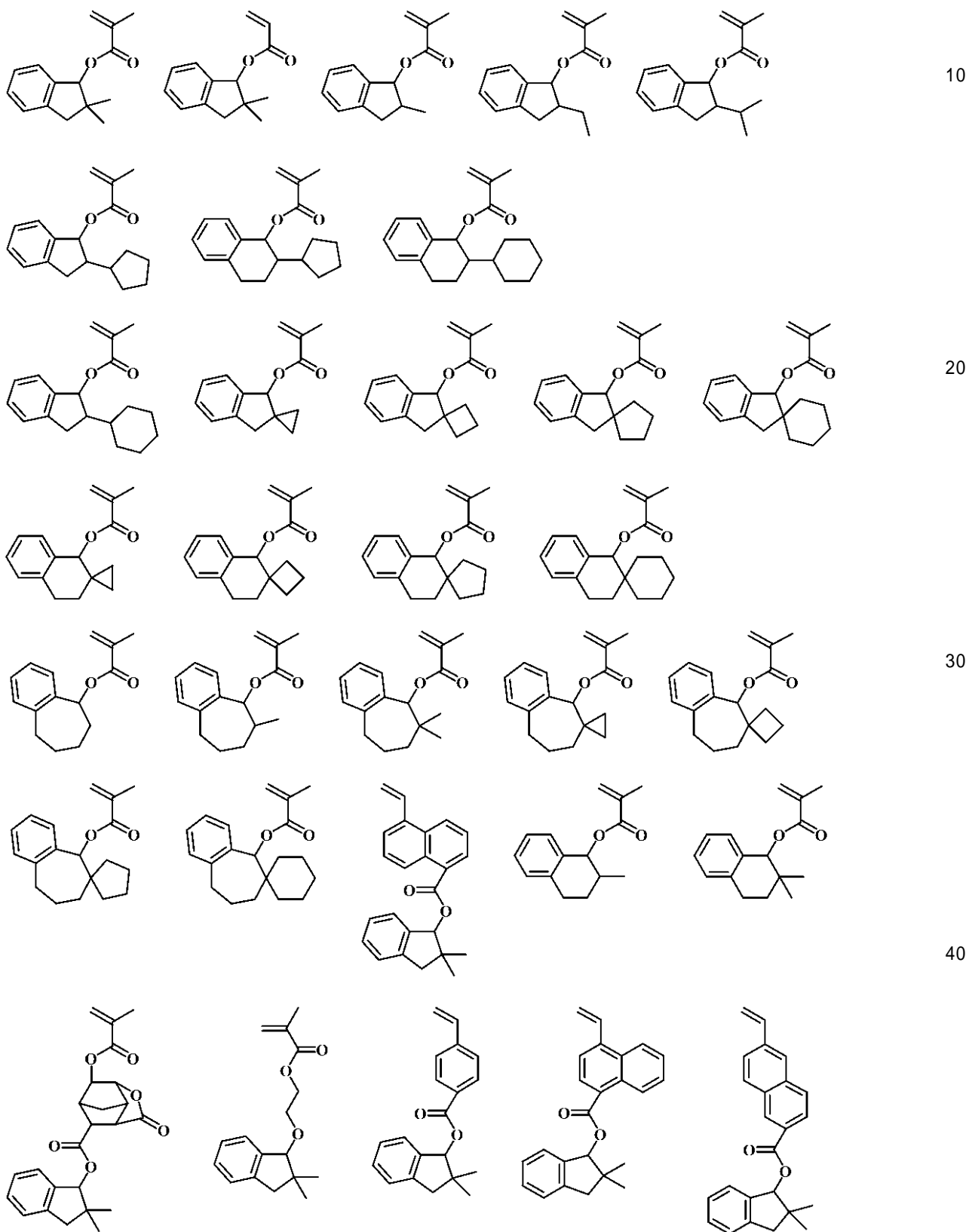
50

~ 5 のアルコキシカルボニル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。Z がエチレン基又はプロピレン基のとき、 R^{107} が水素原子となることはない。k⁴ 及び k⁵ は、それぞれ独立に、1 ~ 4 の整数を表す。

【0105】

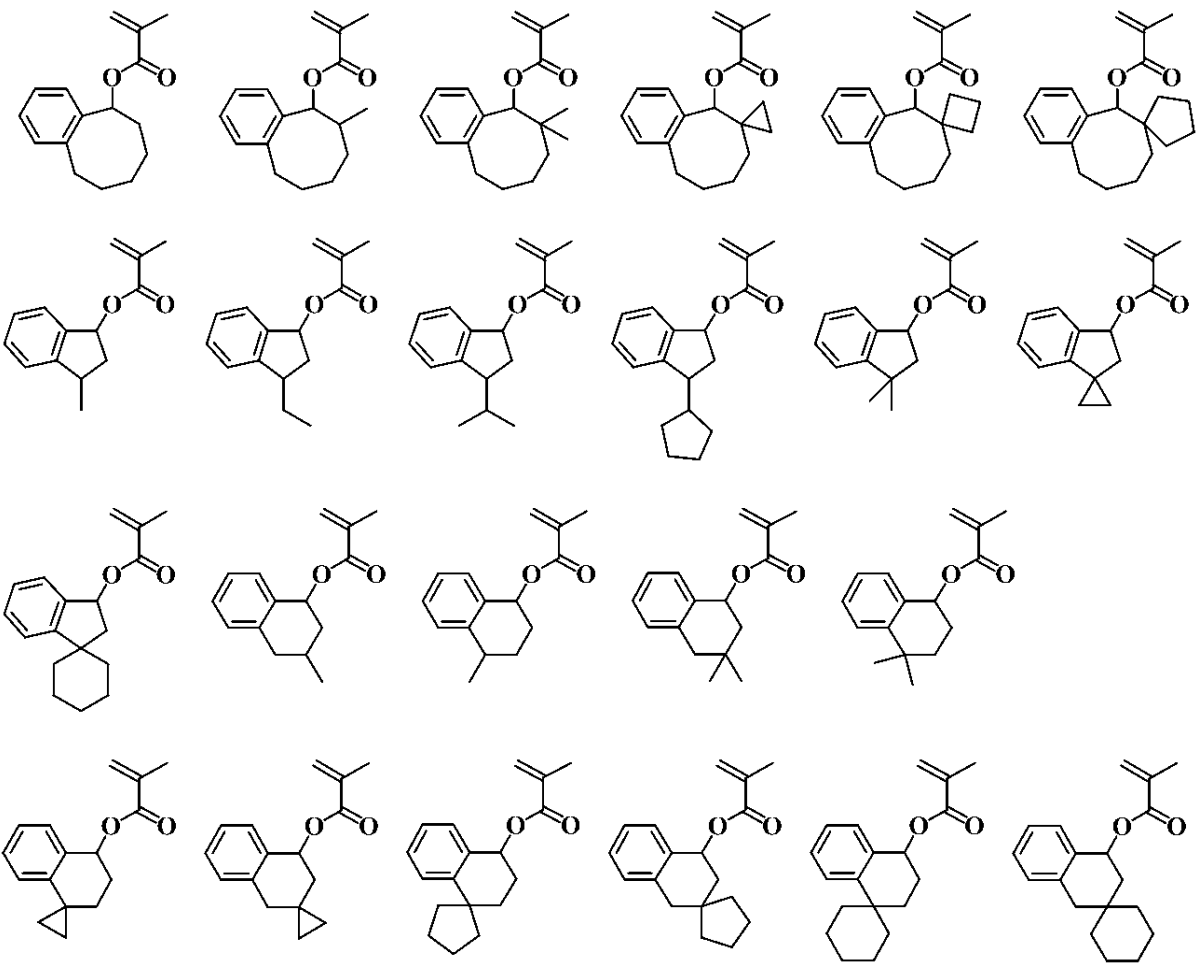
式 (A - 3) - 25 で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化54】



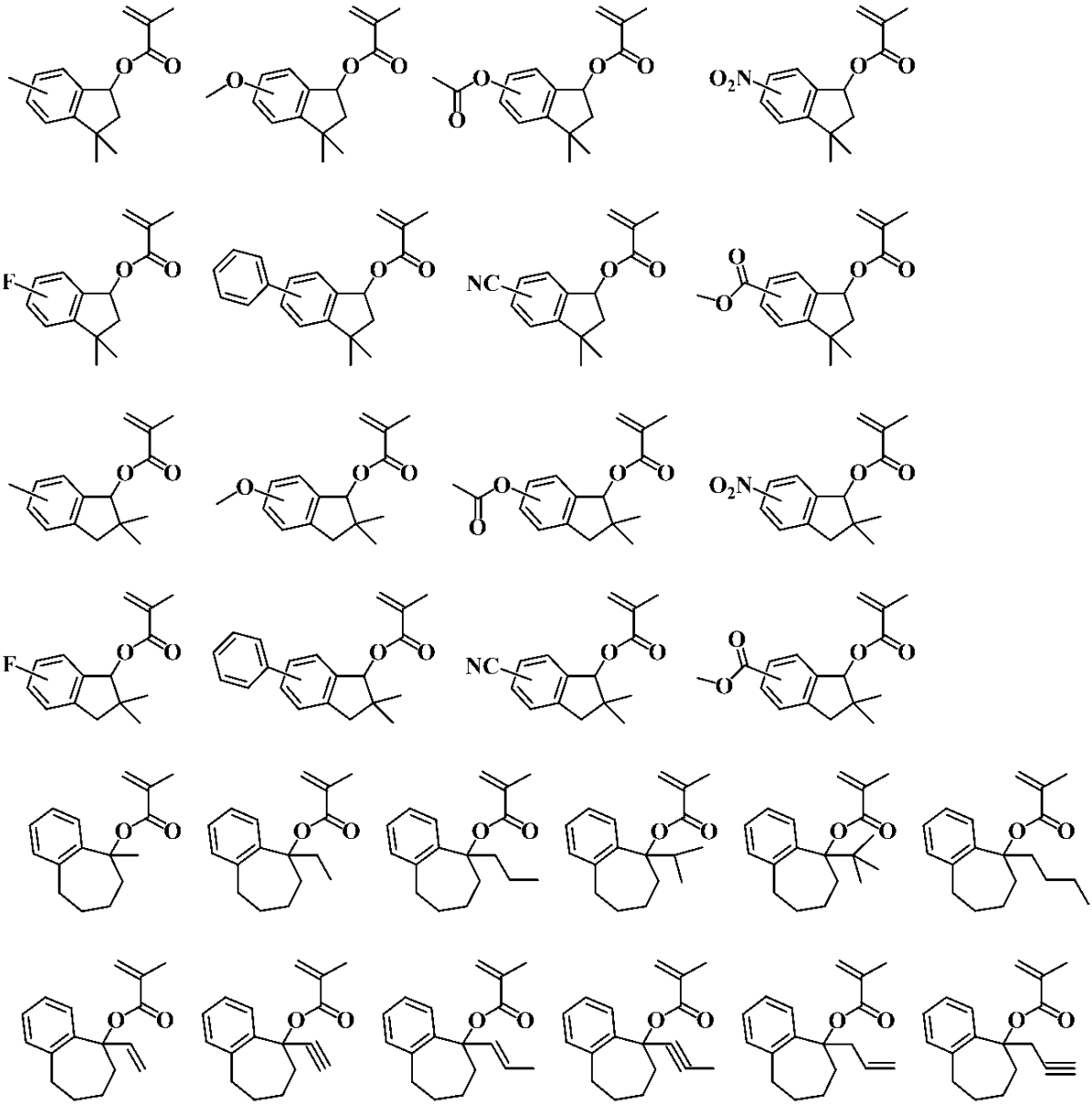
【 0 1 0 6 】

【 化 5 5 】



【 0 1 0 7 】

【化56】



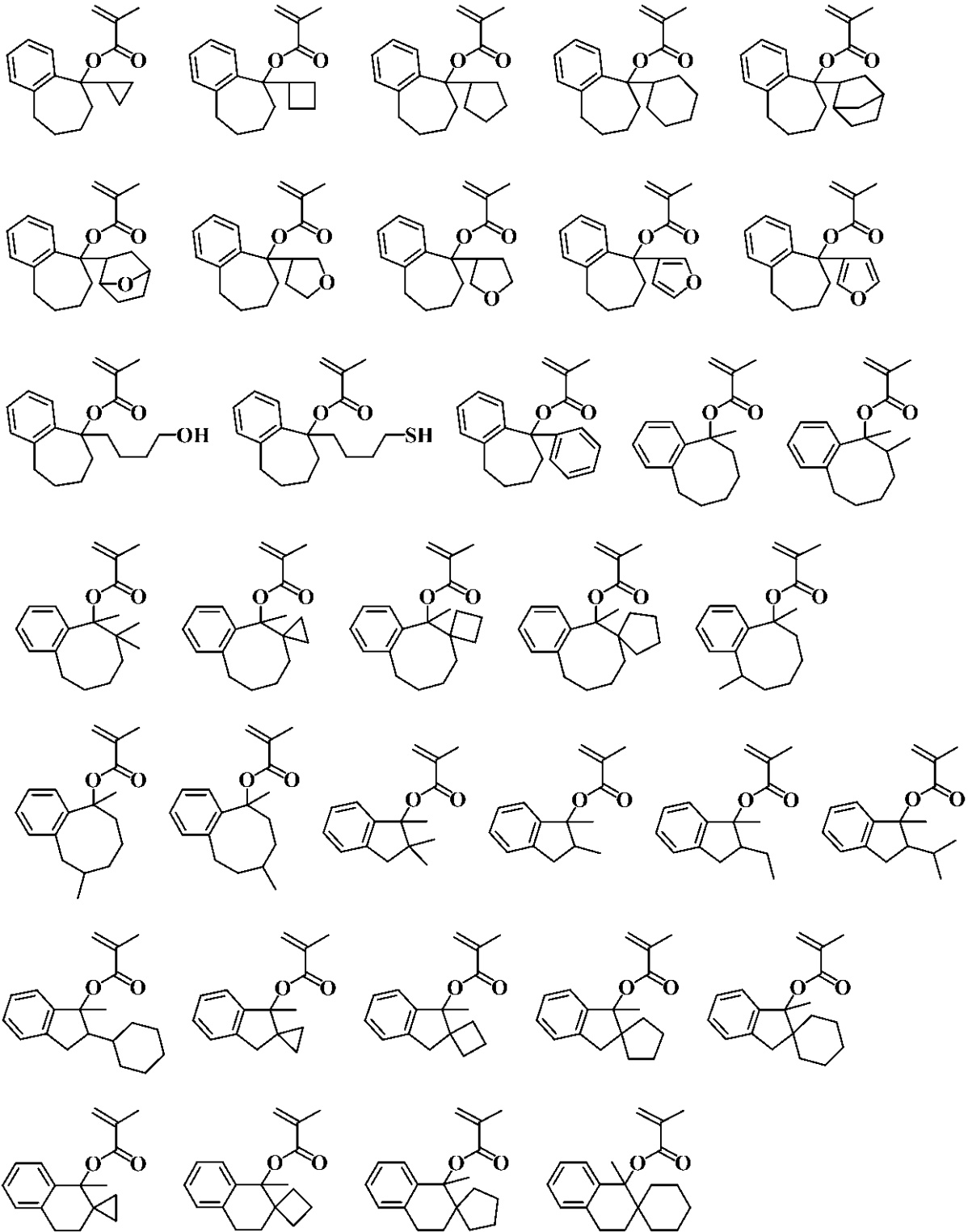
10

20

30

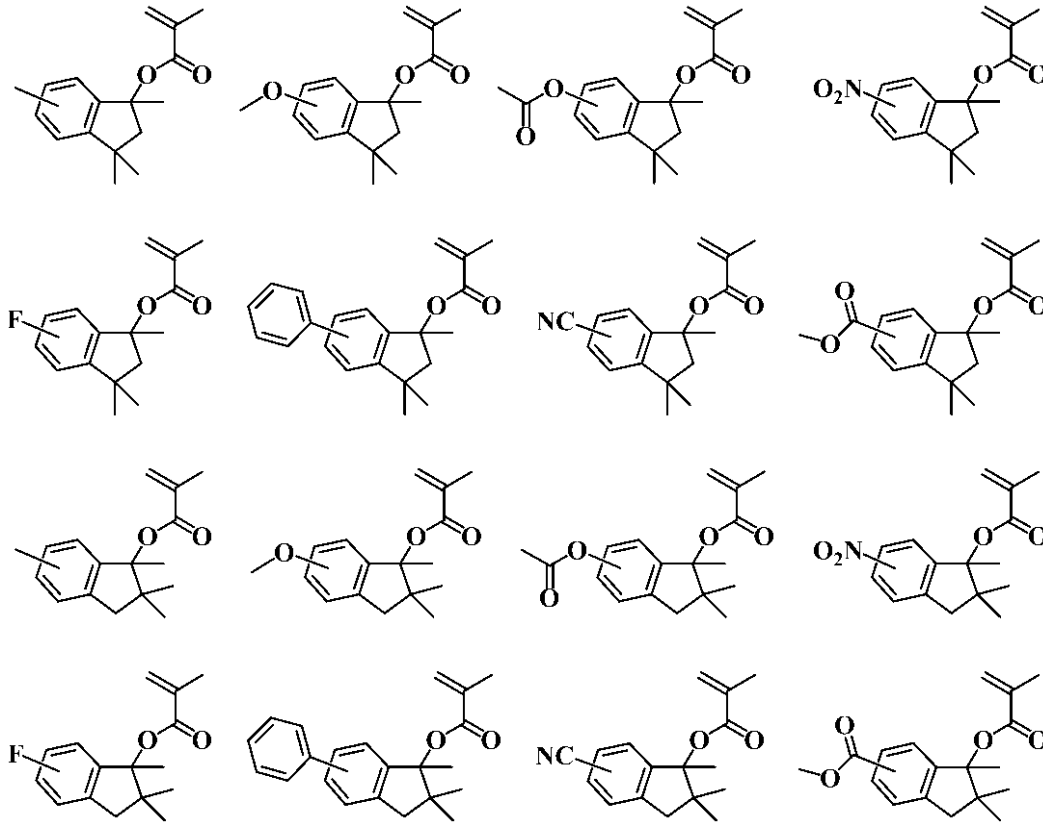
【0108】

【化 5 7】



【 0 1 0 9 】

【化58】



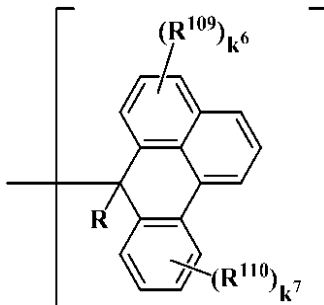
10

20

【0110】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-26で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

【化59】



(A-3)-26

30

【0111】

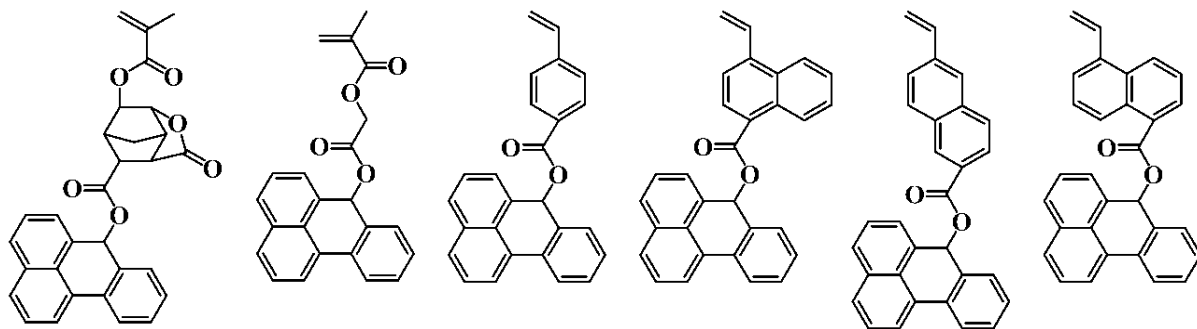
式中、Rは、前記と同じ。R¹⁰⁹及びR¹¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアシル基、炭素数2~5のアルコシカルボニル基、又は炭素数6~10のアリール基を表す。k⁶及びk⁷は、それぞれ独立に、1~4の整数を表す。

40

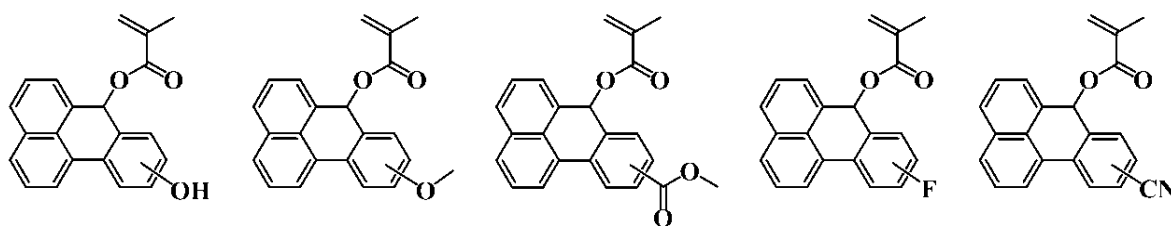
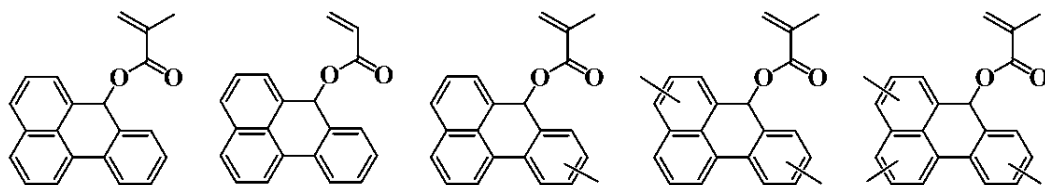
【0112】

式(A-3)-26で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

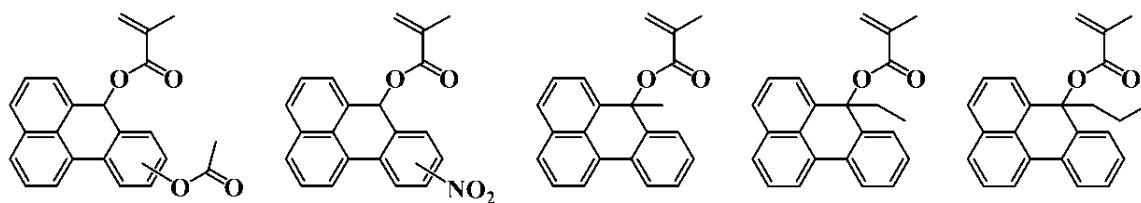
【化 6 0】



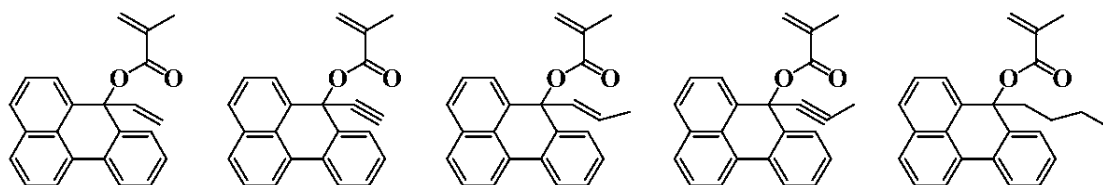
10



20

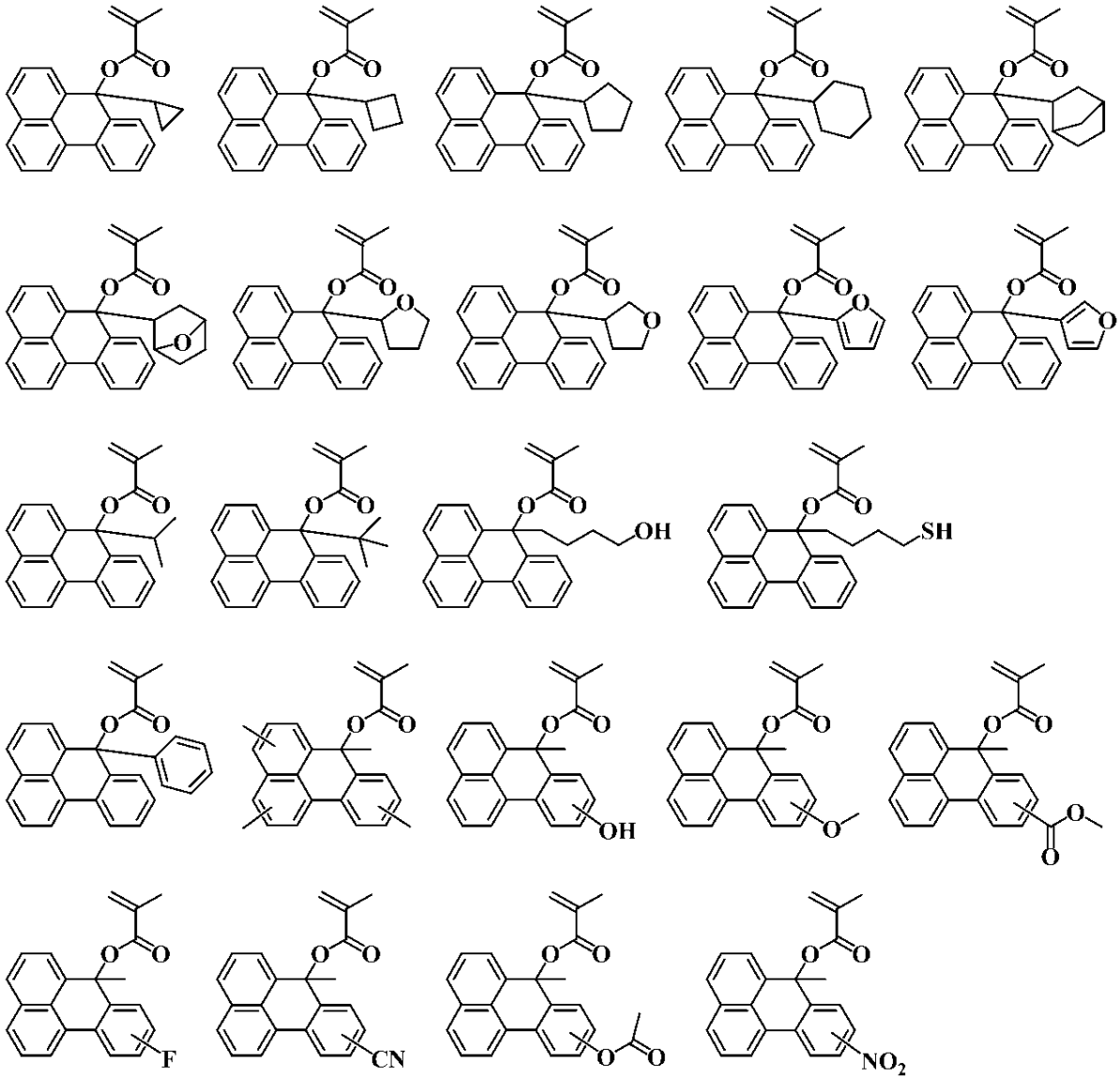


30



【 0 1 1 3】

【化61】



10

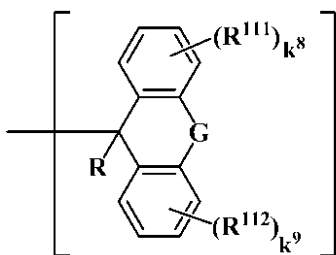
20

30

【0114】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-27で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

【化62】



(A-3)-27

40

【0115】

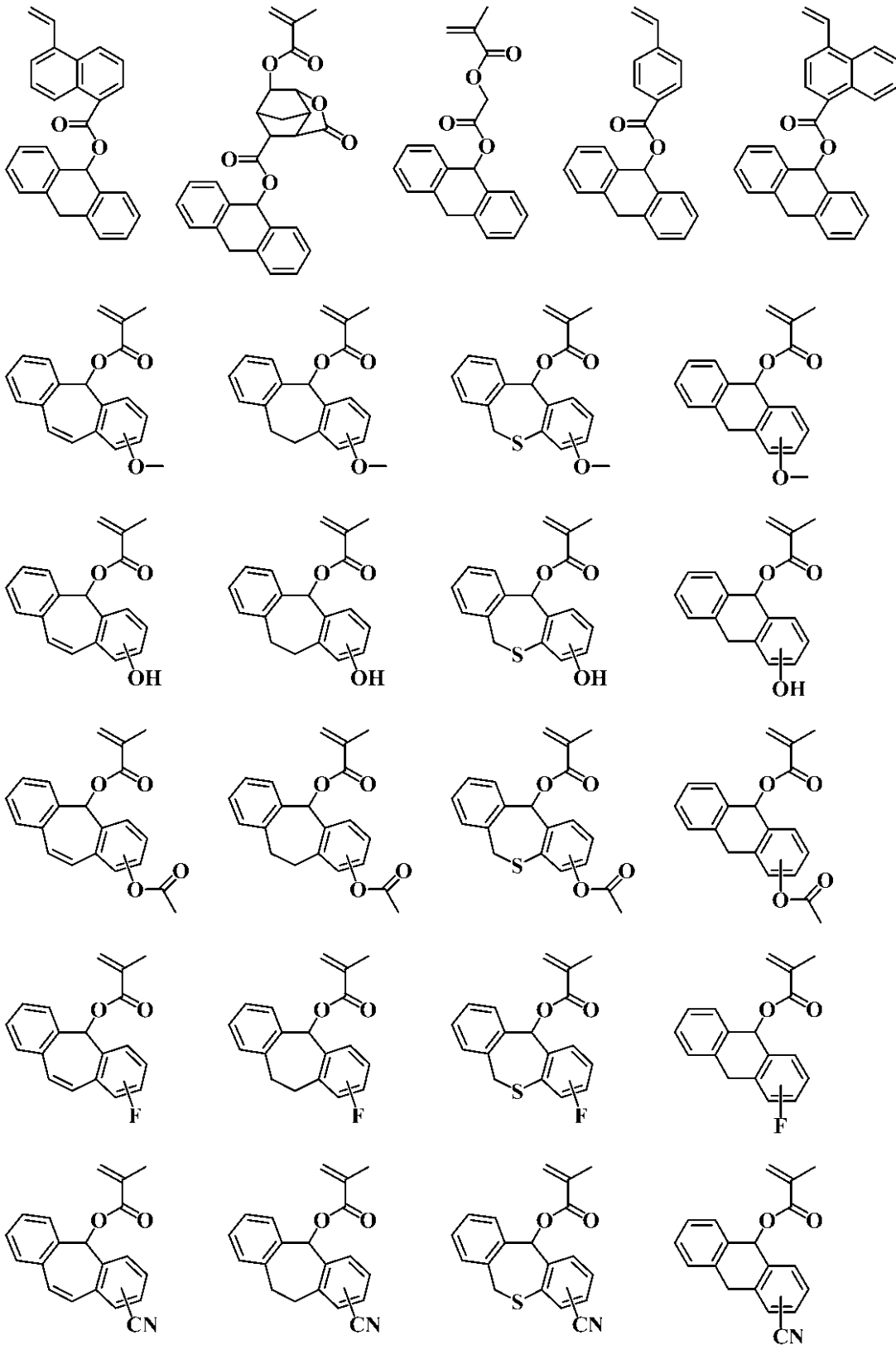
式中、Rは、前記と同じ。R¹¹¹及びR¹¹²は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、又は炭素数6～10のアリール基を表す。k⁸及びk⁹は、それぞれ独立に、1～4の整数を表す。Gは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基又は-CH₂-S-を表す。

【0116】

50

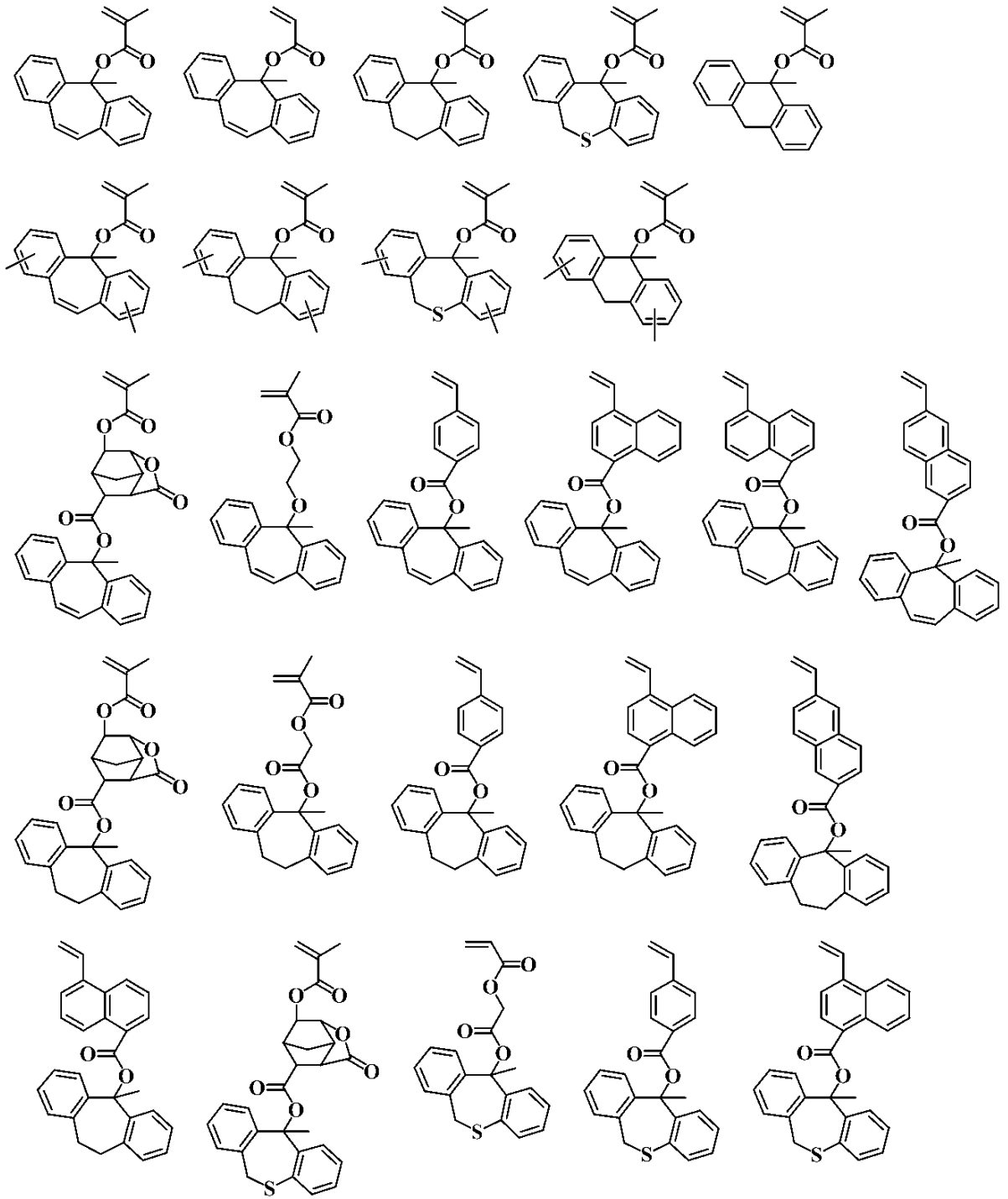
式(A-3)-27で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化63】



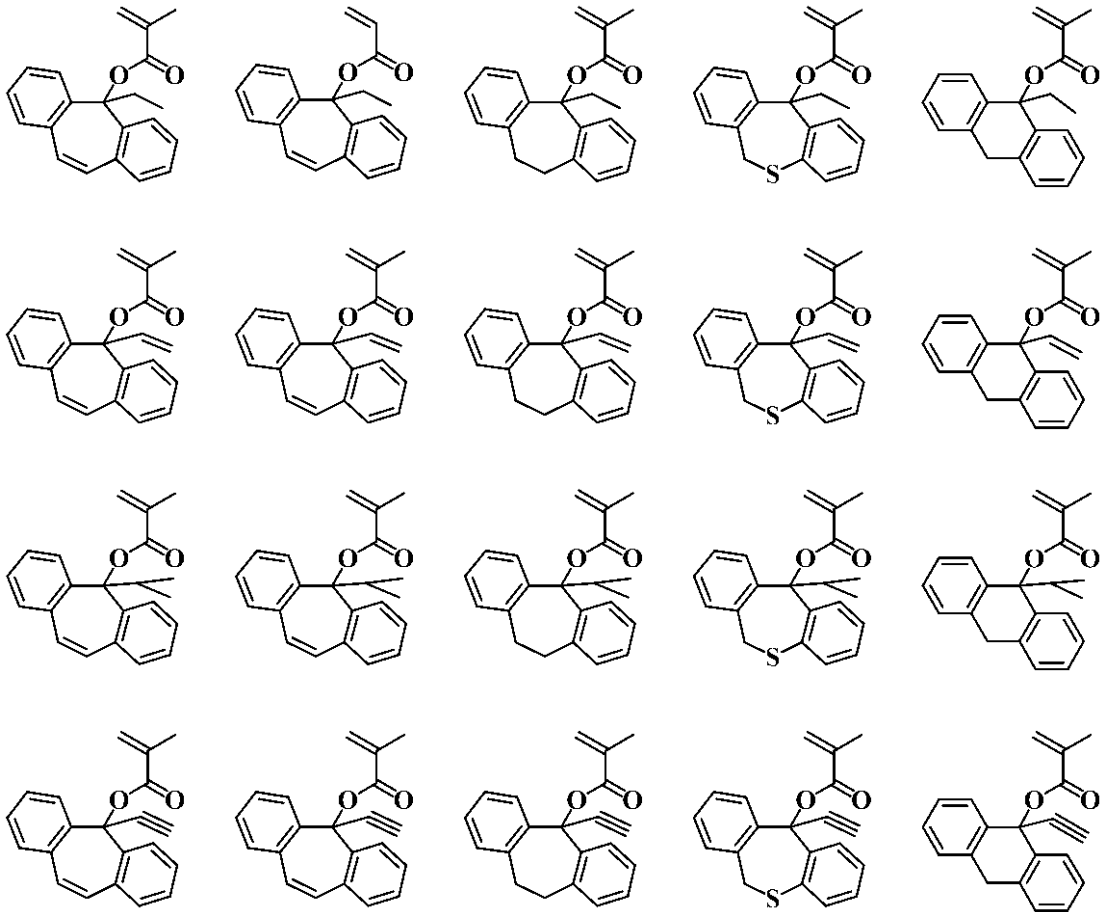
【0117】

【化 6 4】



【 0 1 1 8 】

【化 6 5】



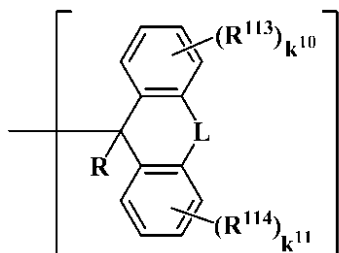
10

20

【0119】

式(A-3)で表される酸不安定基としては、下記式(A-3)-28で表されるものも挙げられる。前記ベース樹脂がこの酸不安定基を含む場合、当該酸不安定基で置換された繰り返し単位d1を含むことが好ましい。

【化 6 6】



(A-3)-28

30

【0120】

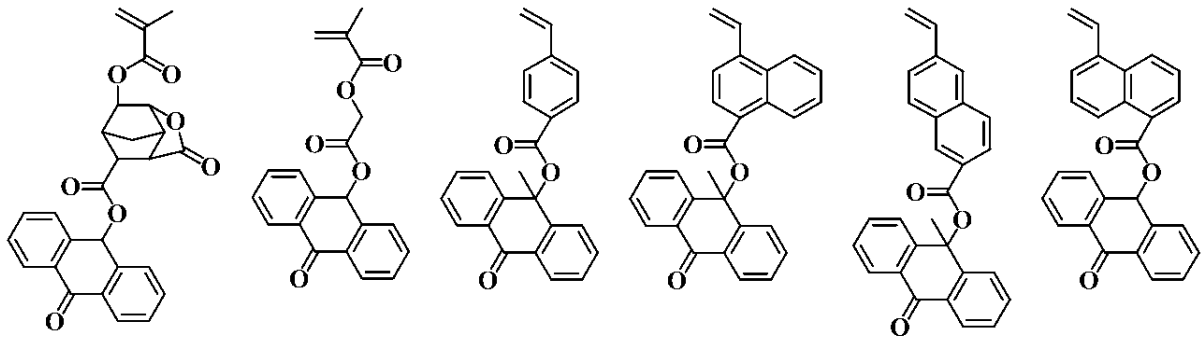
式中、Rは、前記と同じ。R¹¹³及びR¹¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、又は炭素数6～10のアリール基を表す。k¹⁰及びk¹¹は、それぞれ独立に、1～4の整数を表す。Lは、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基、-S(=O)-又は-S(=O)₂-を表す。

40

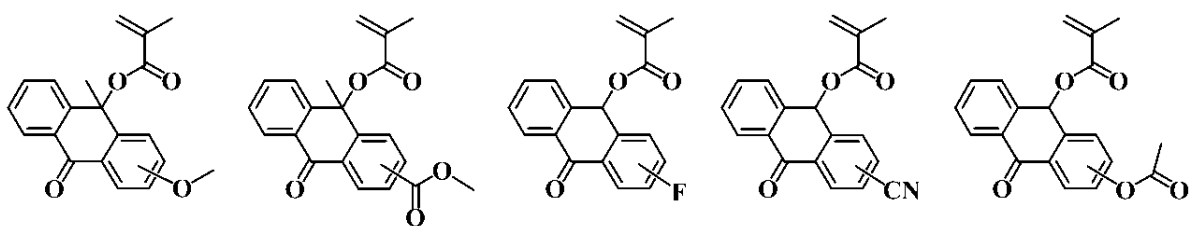
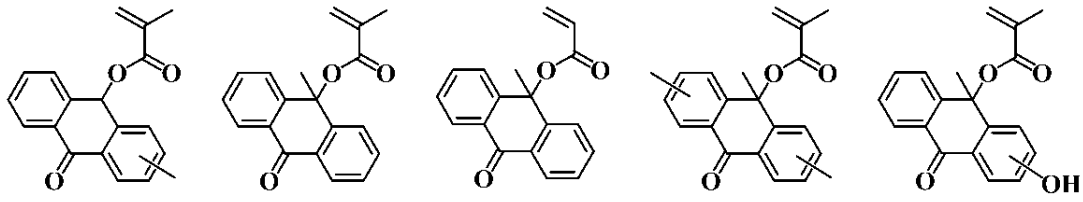
【0121】

式(A-3)-28で表される繰り返し単位を得るためのモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

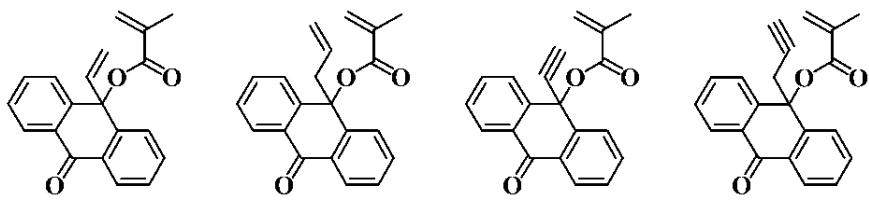
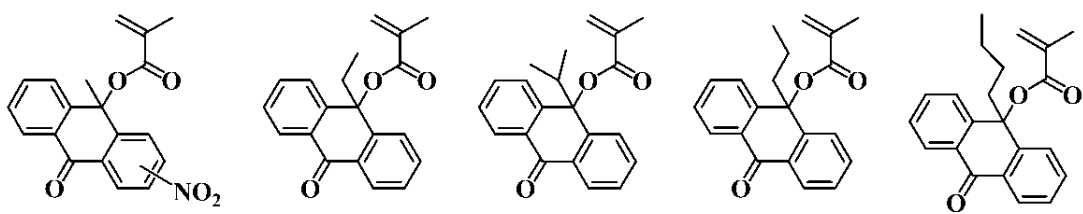
【化 6 7】



10



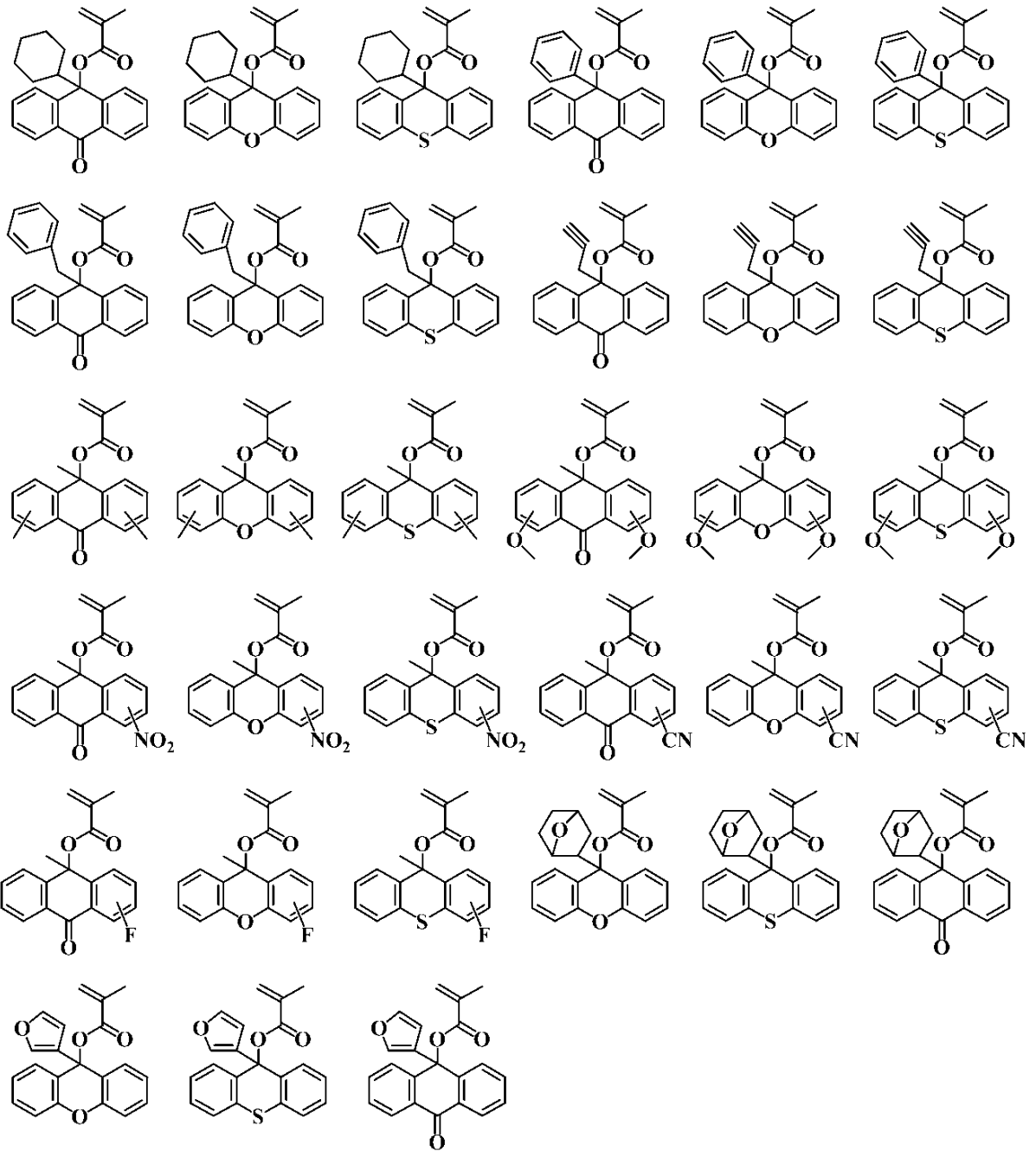
20



30

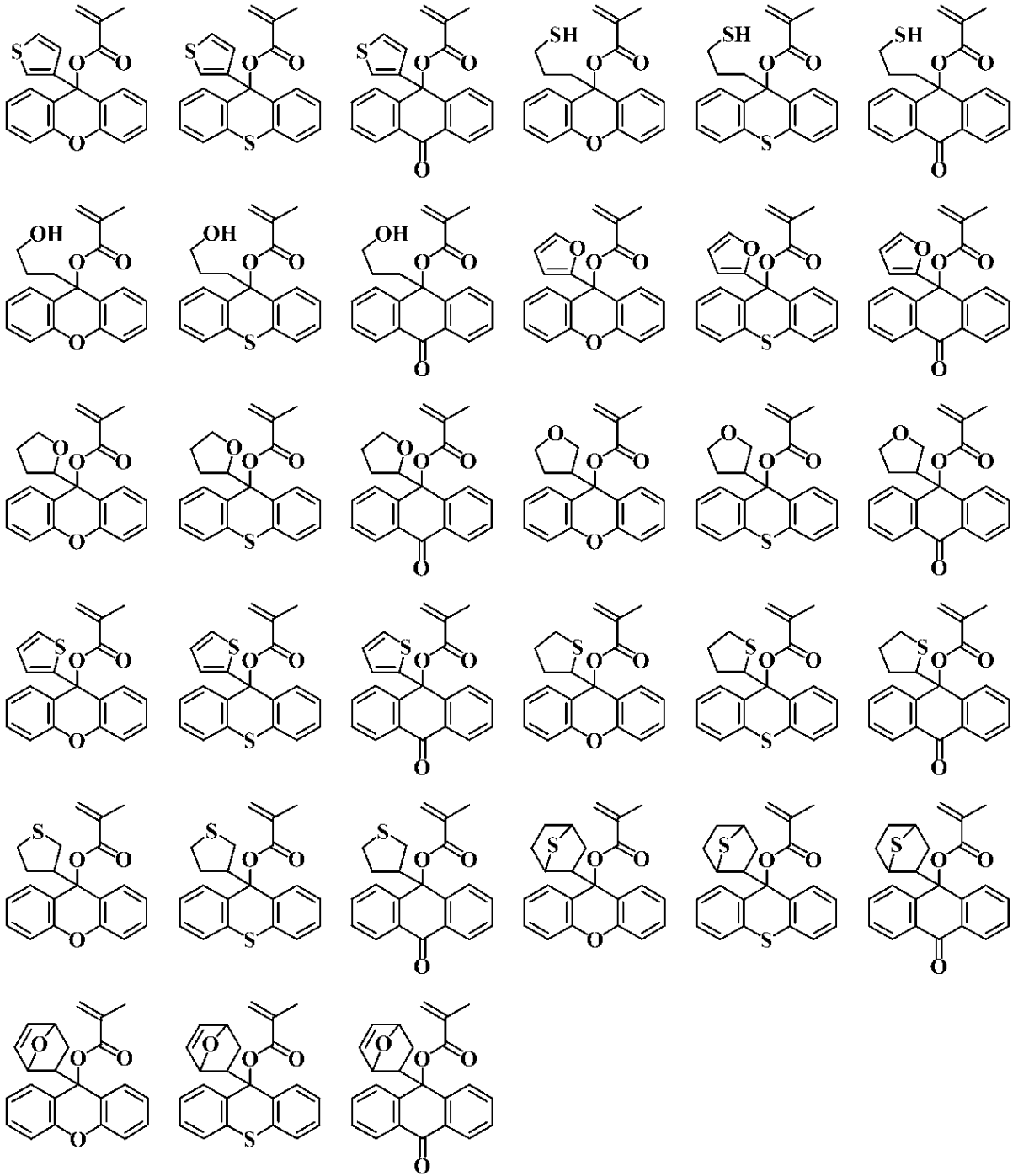
【 0 1 2 2】

【化 6 8】

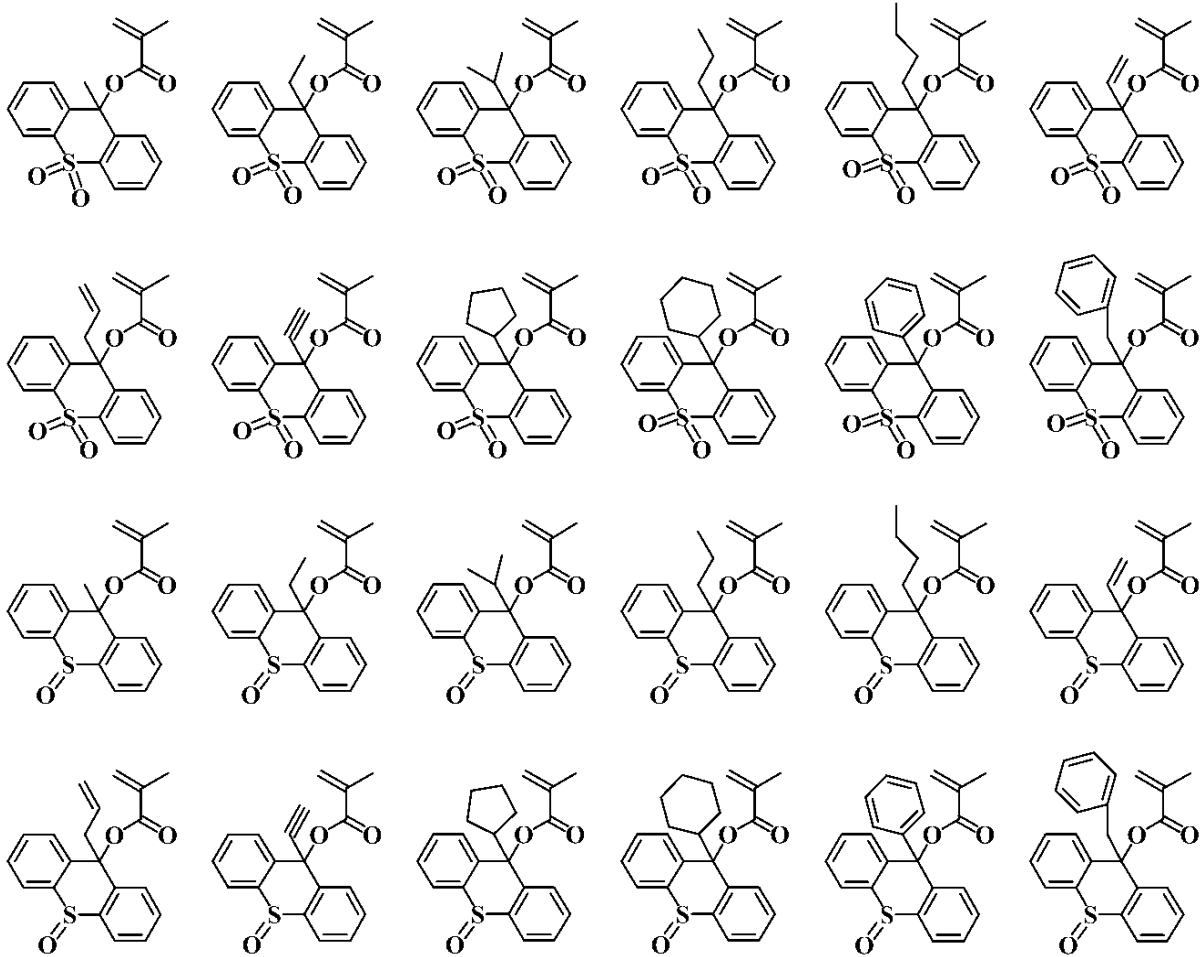


【 0 1 2 3】

【化 6 9】



【化70】



10

20

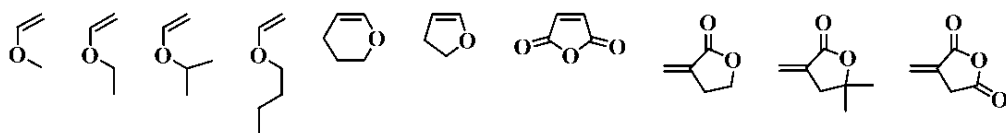
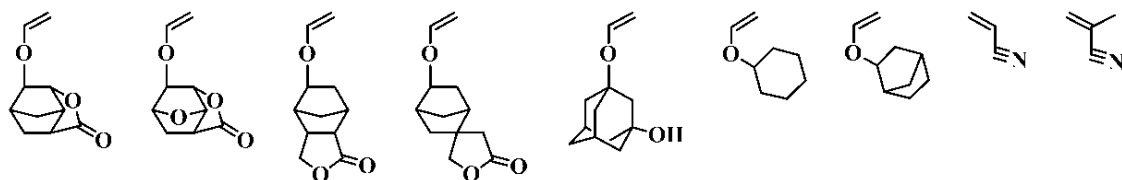
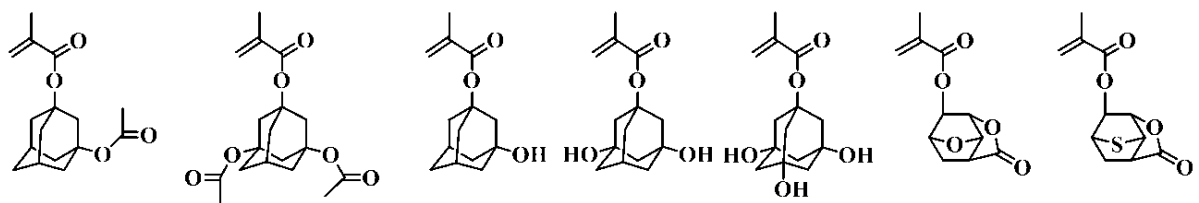
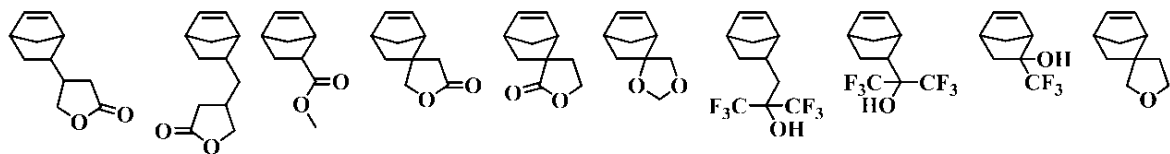
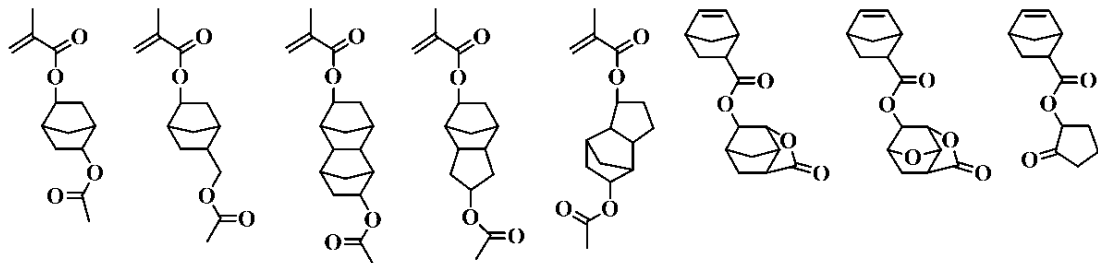
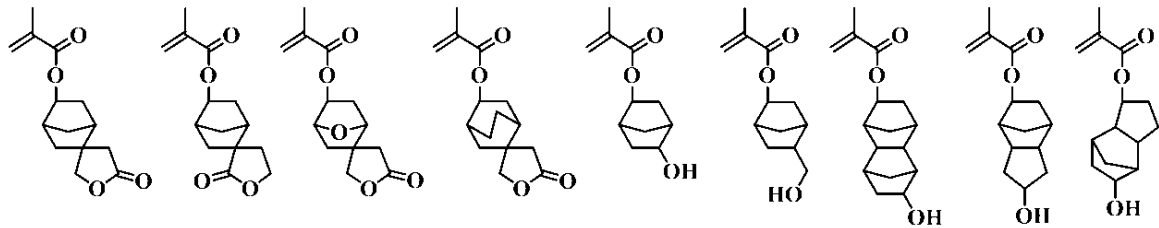
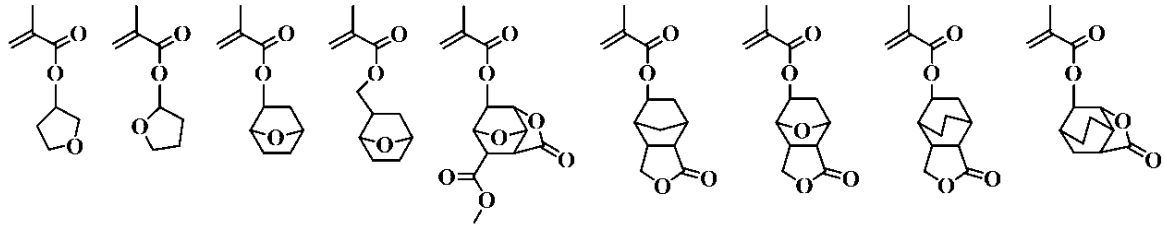
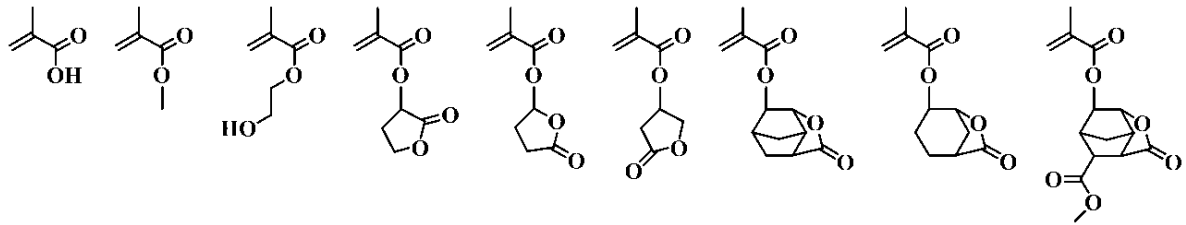
【0125】

前記ベース樹脂は、更に、密着性基としてヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、又は $-O-C(=O)-J-$ (Jは、 $-S-$ 又は $-NH-$ である。) を含む繰り返し単位 e を含んでもよい。前記繰り返し単位 e を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0126】

【化 7 1】



【 0 1 2 7 】

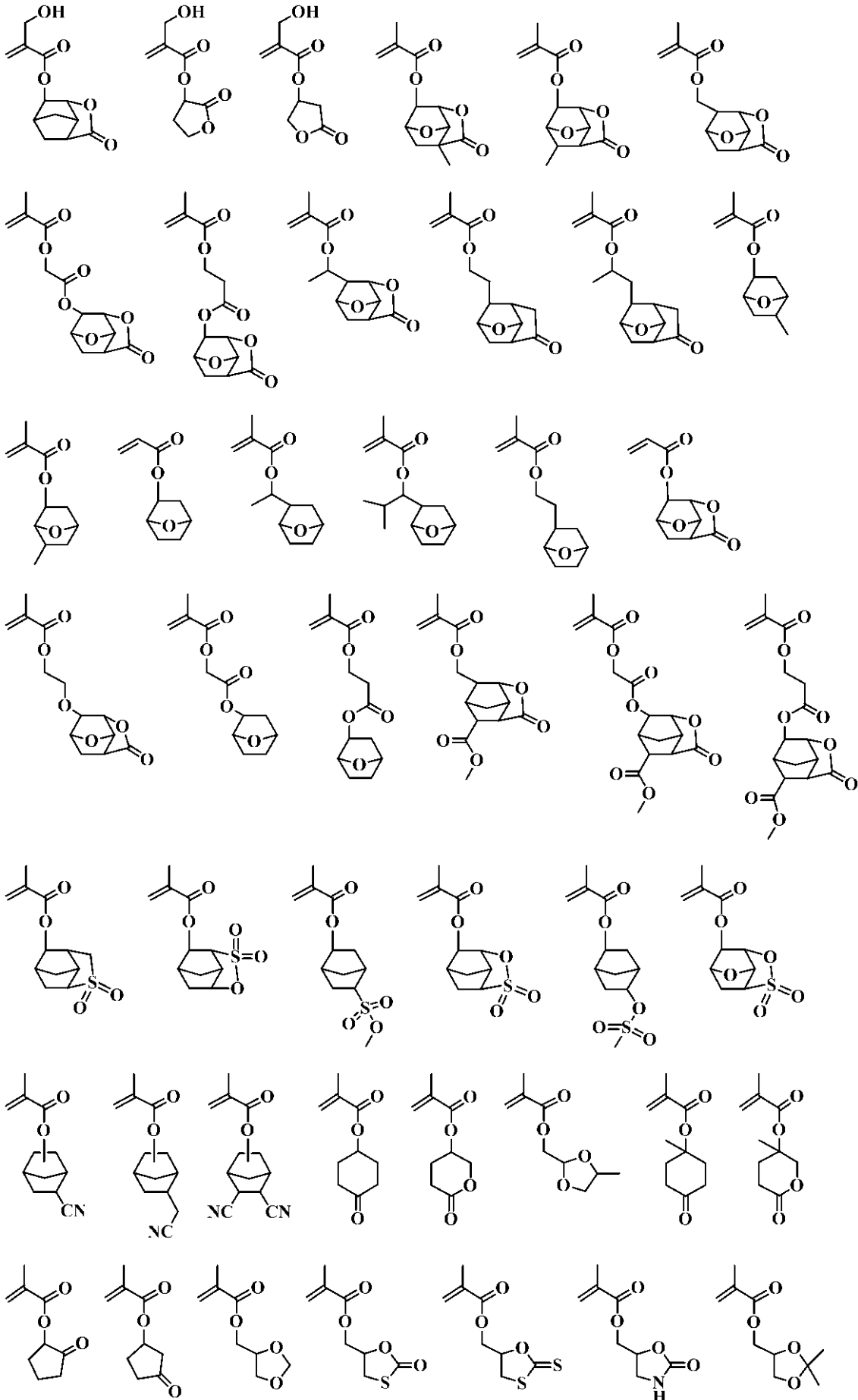
10

20

30

40

【化 7 2】



【 0 1 2 8】

10

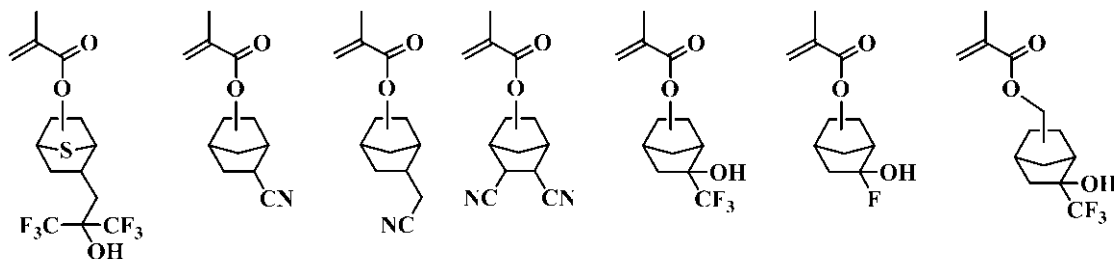
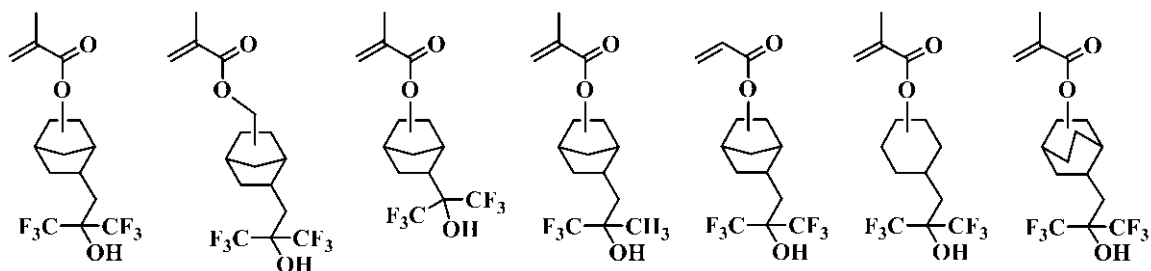
20

30

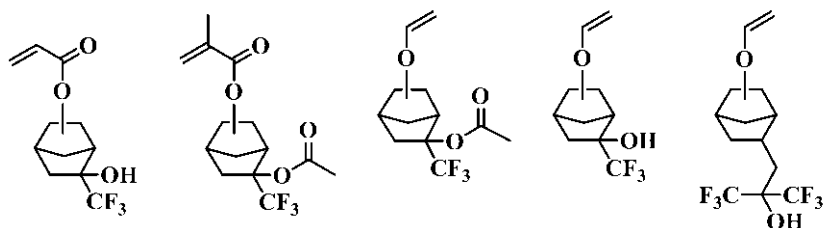
40

50

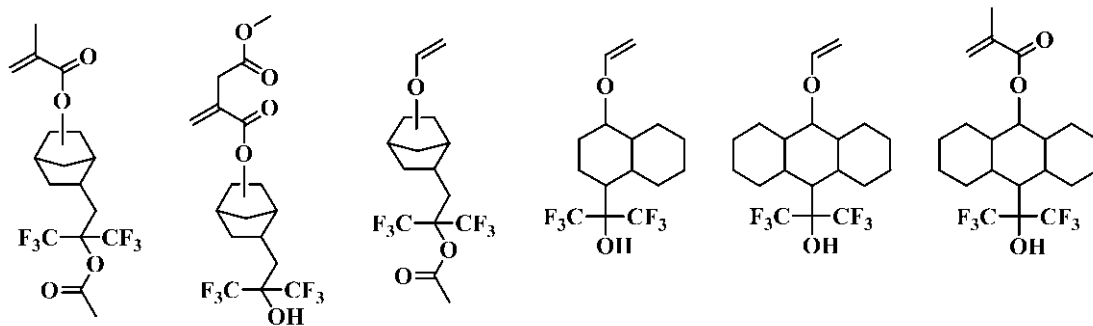
【化 7 3】



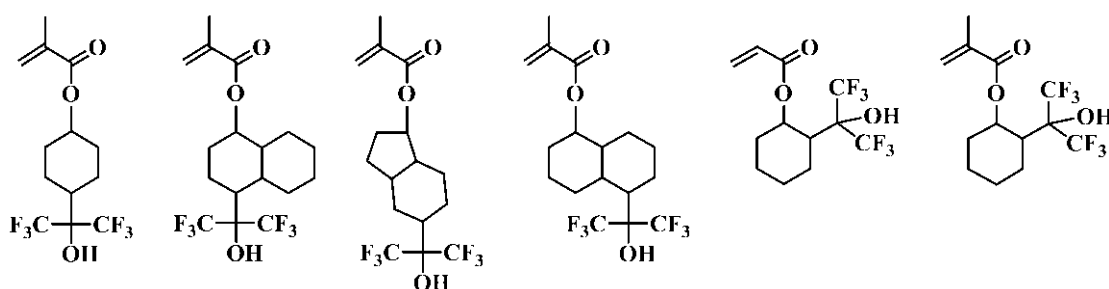
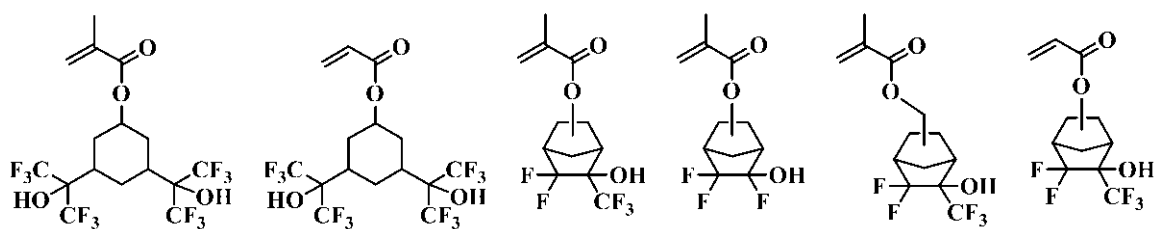
10



20



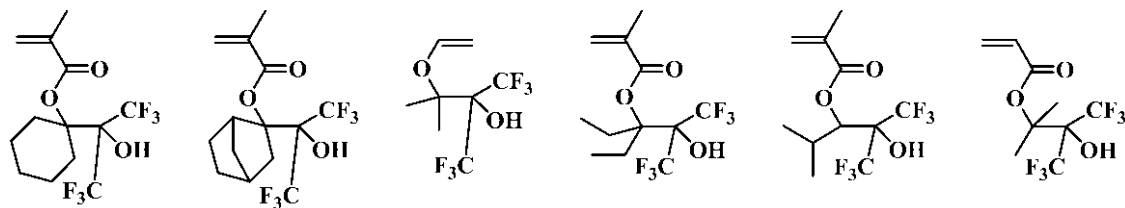
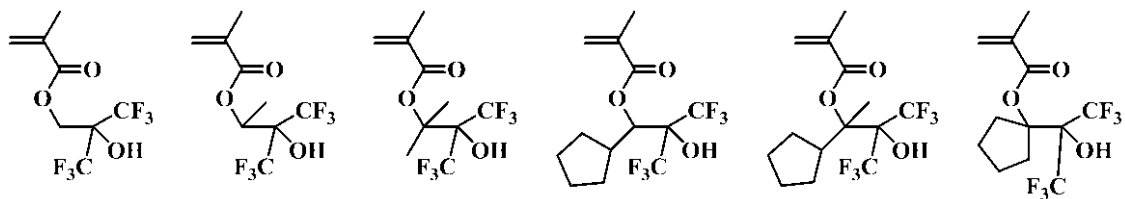
30



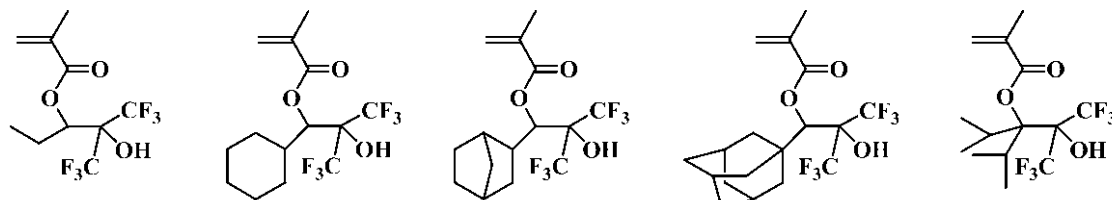
40

【 0 1 2 9 】

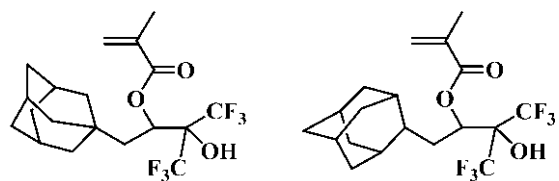
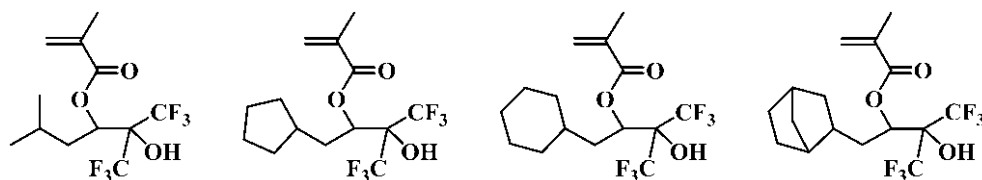
【化 7 4】



10



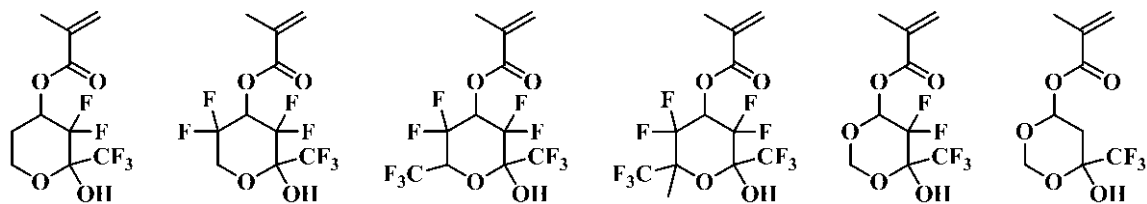
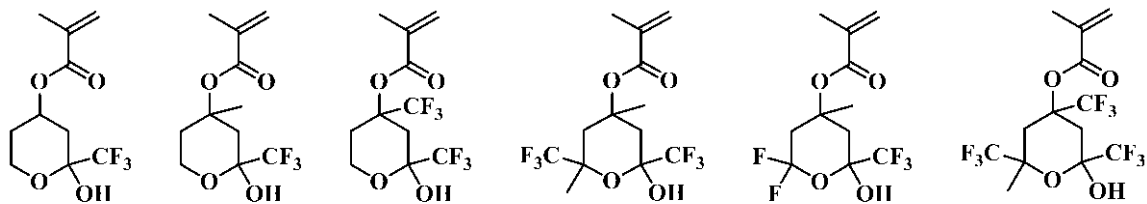
20



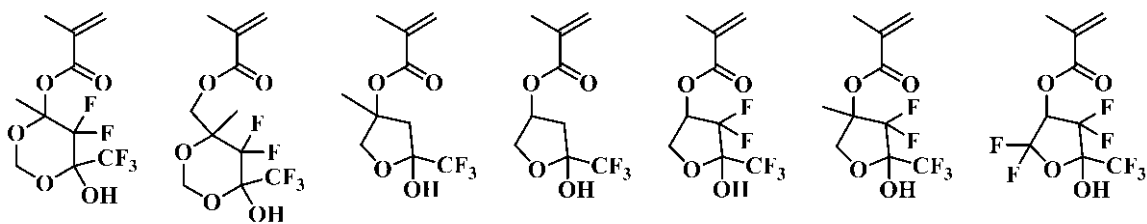
30

【 0 1 3 0 】

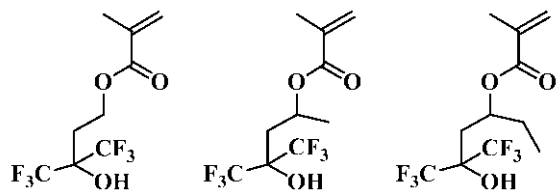
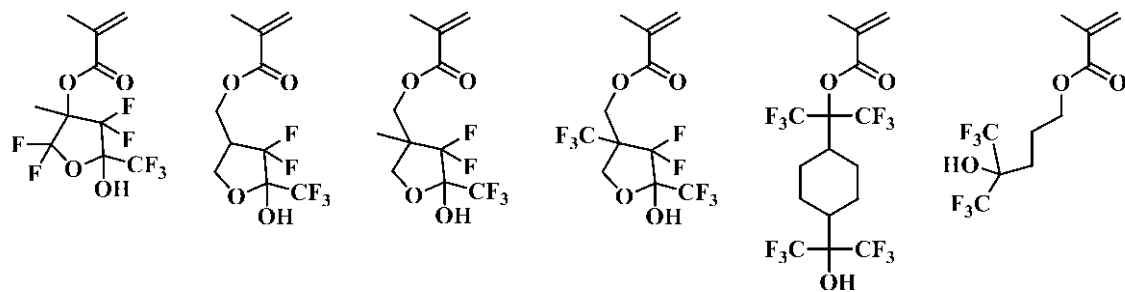
【化 7 5】



10



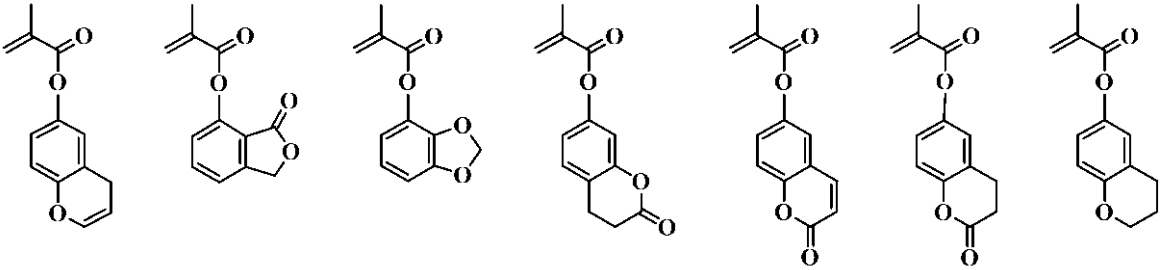
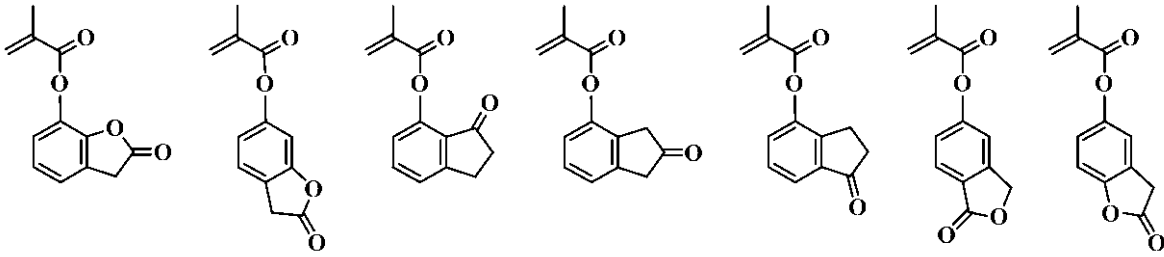
20



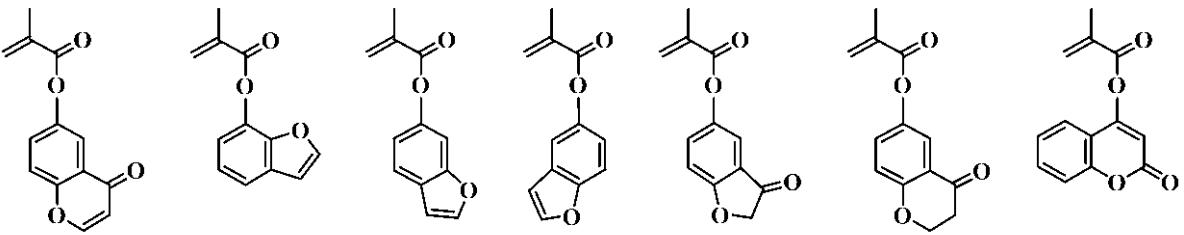
30

【 0 1 3 1 】

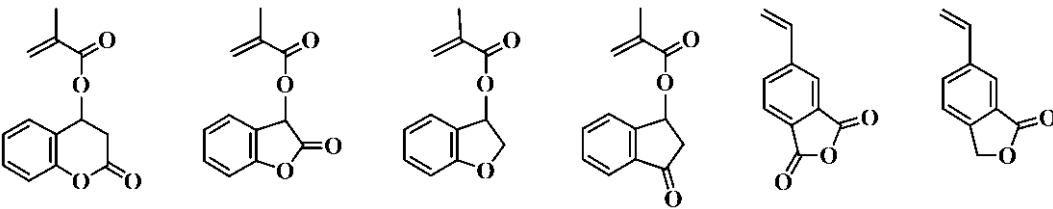
【化 7 6】



10



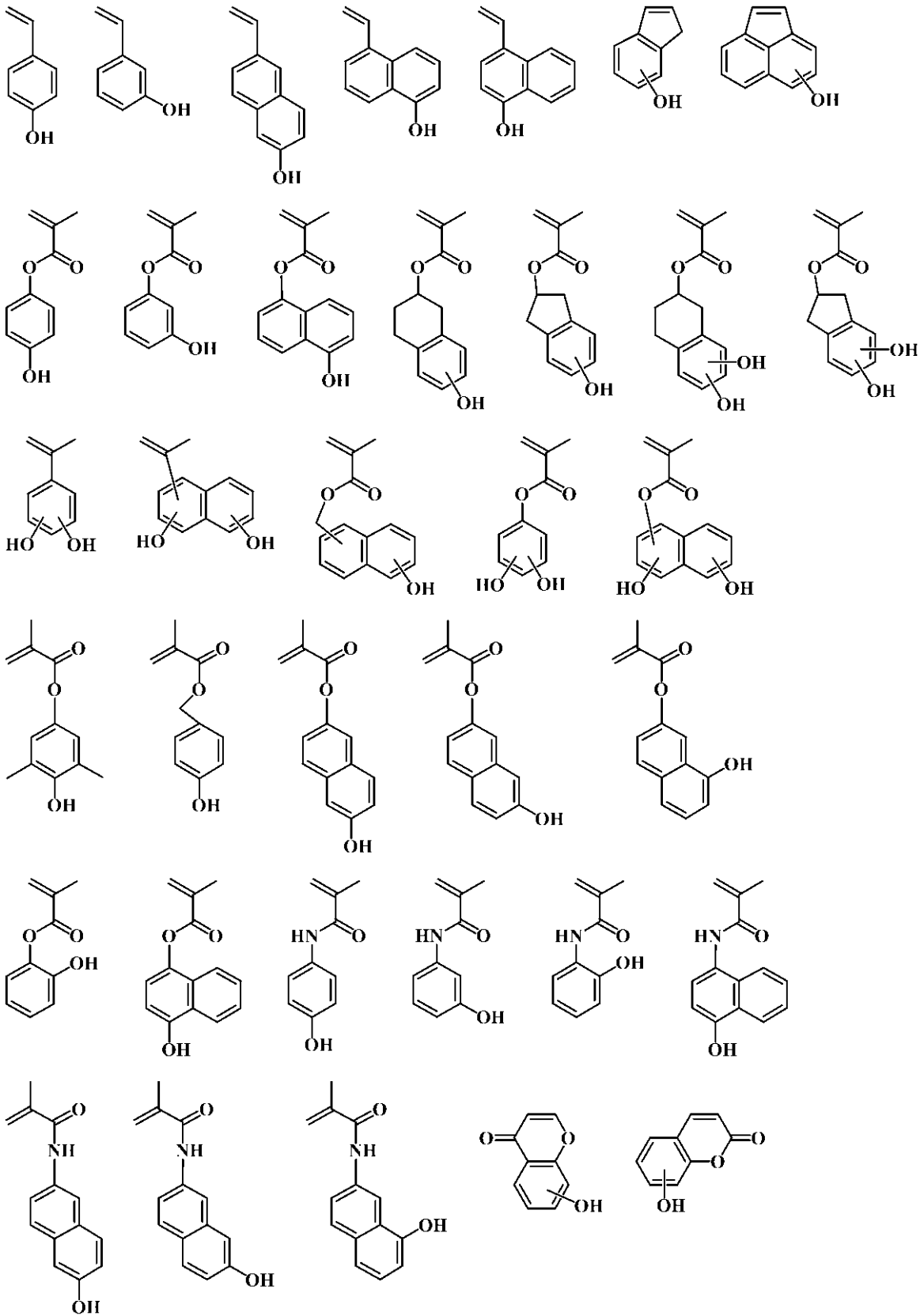
20



【 0 1 3 2】

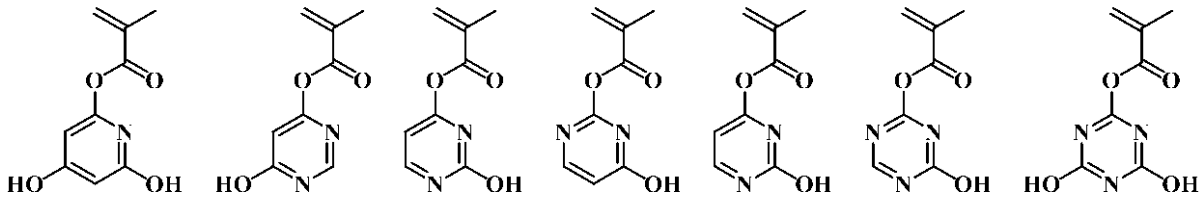
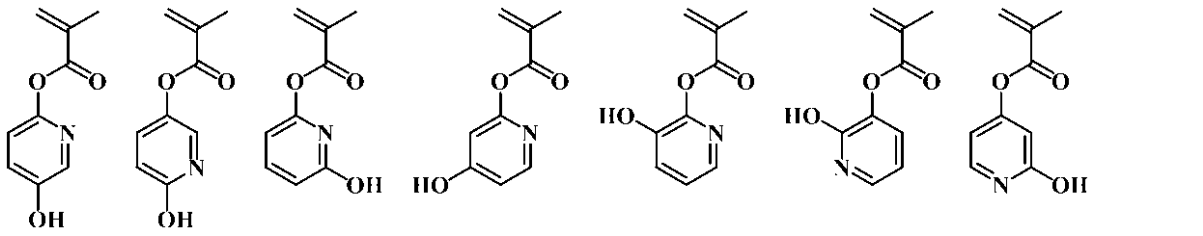
30

【化 7 8】

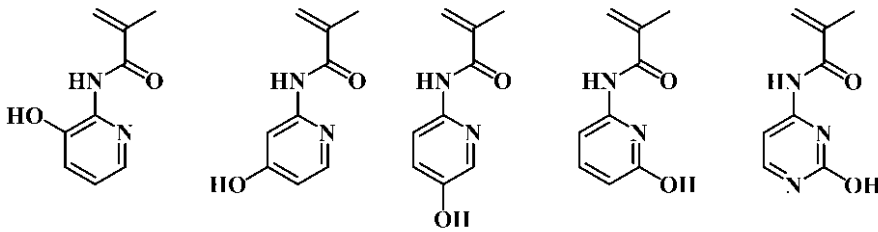


【 0 1 3 5】

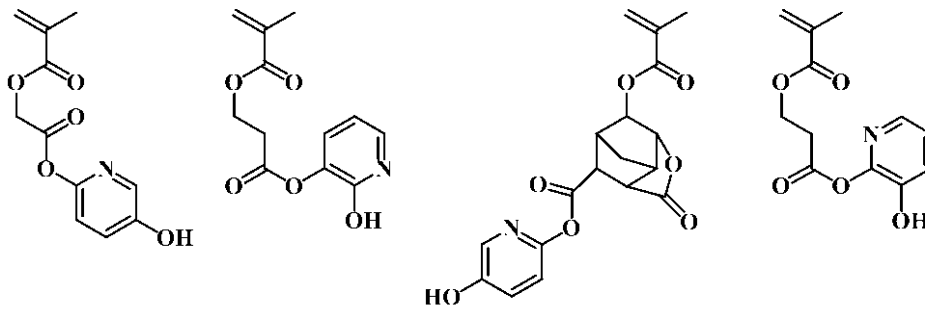
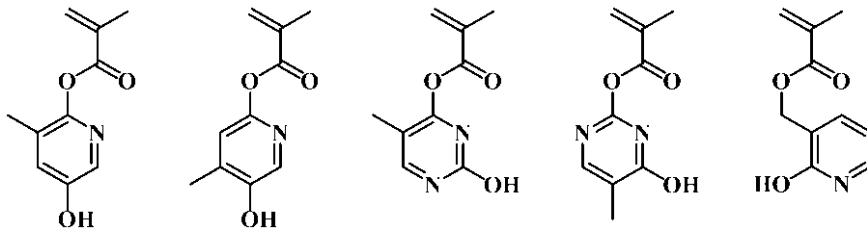
【化79】



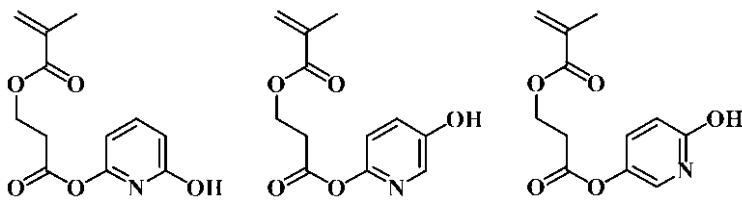
10



20



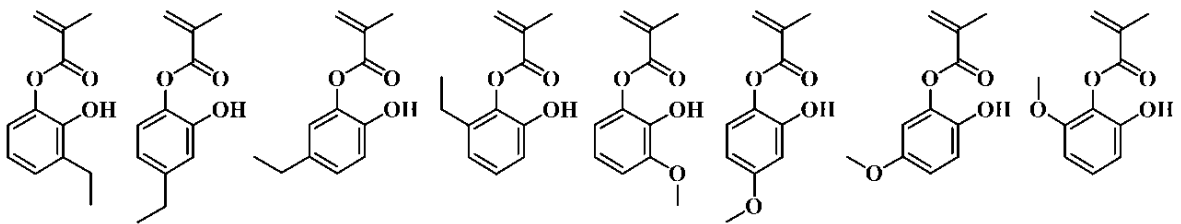
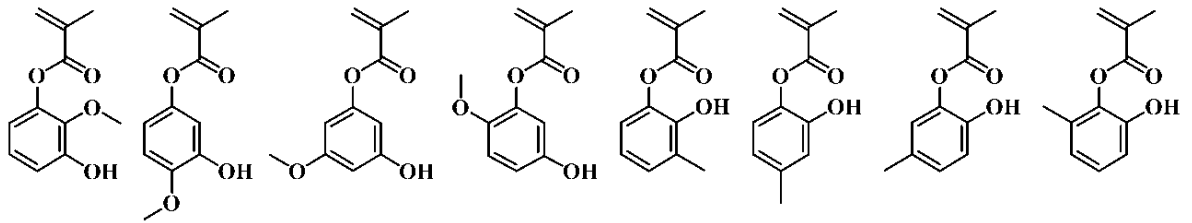
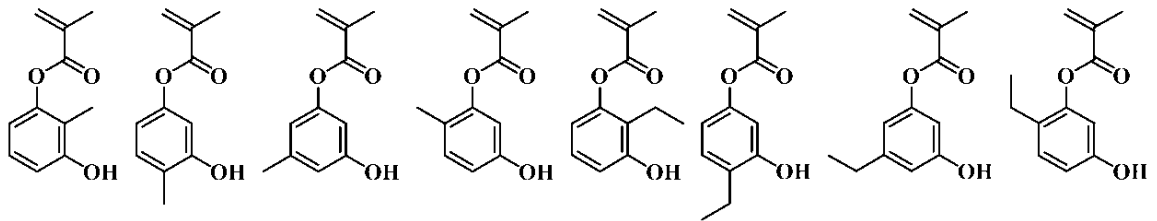
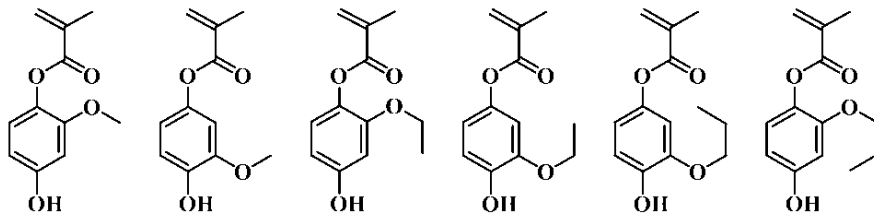
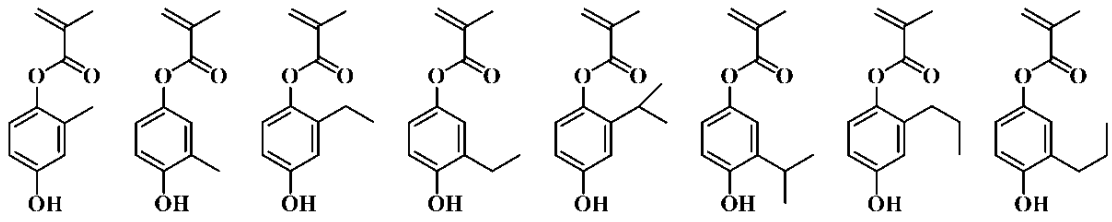
30



40

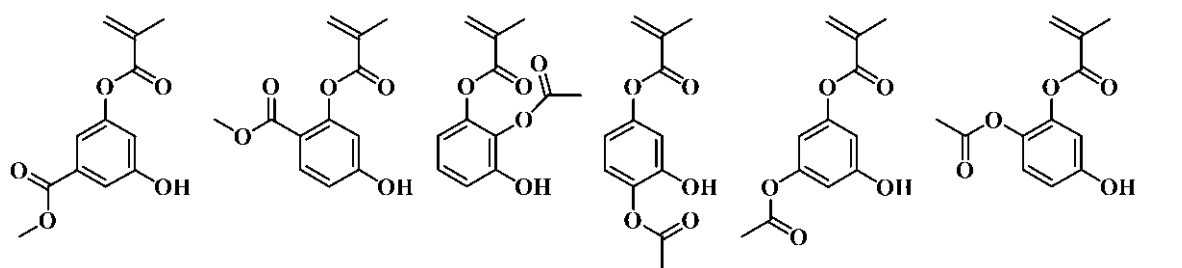
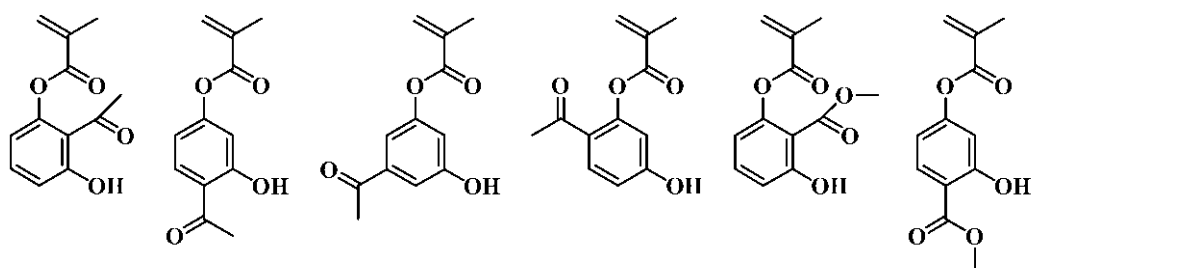
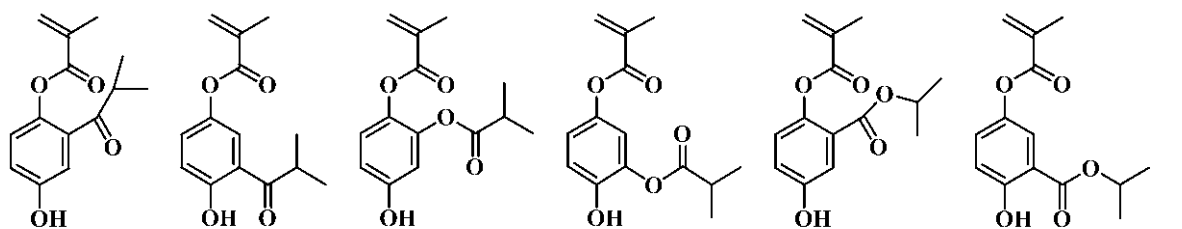
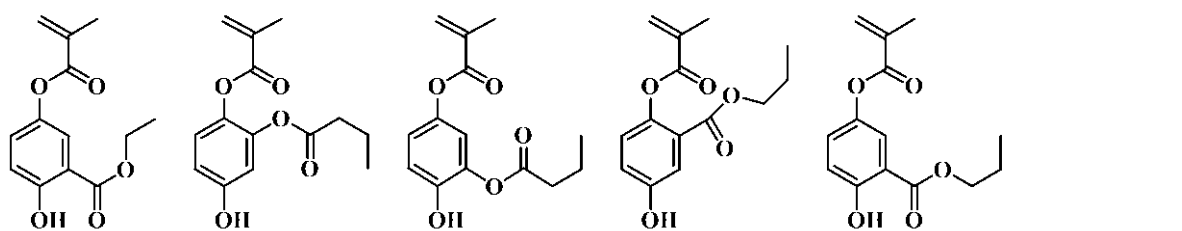
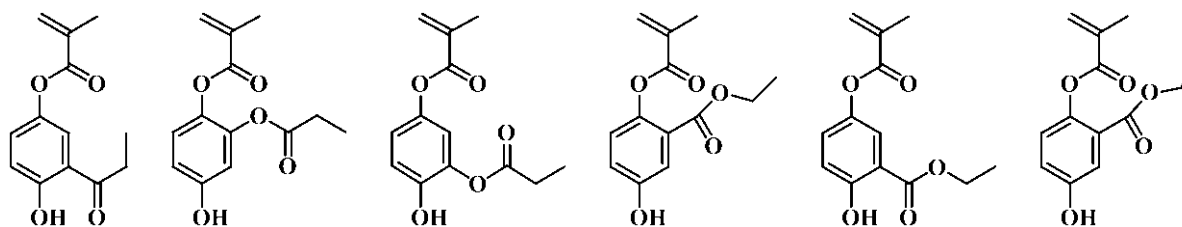
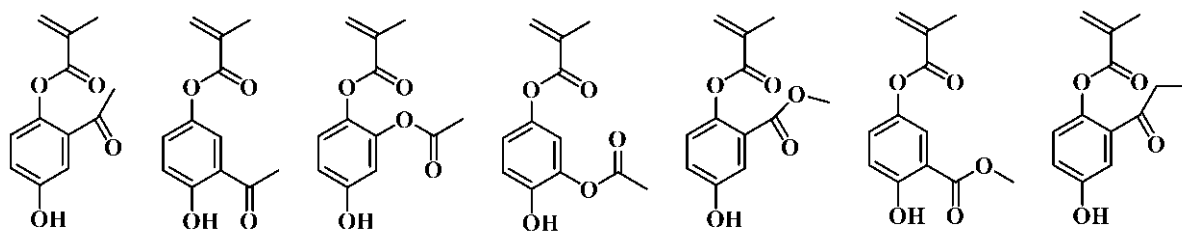
【0136】

【化 8 0】



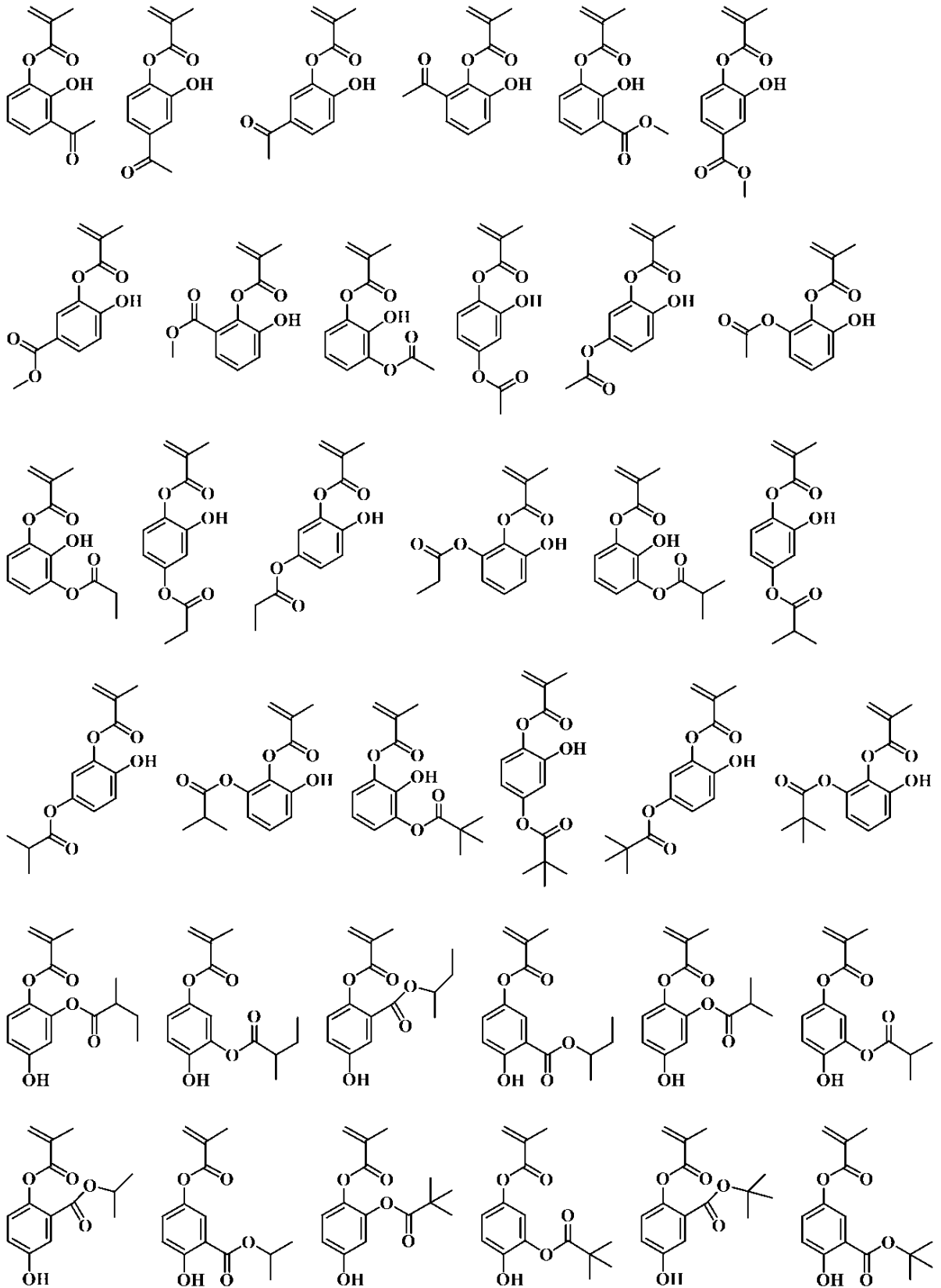
【 0 1 3 7】

【化 8 1】

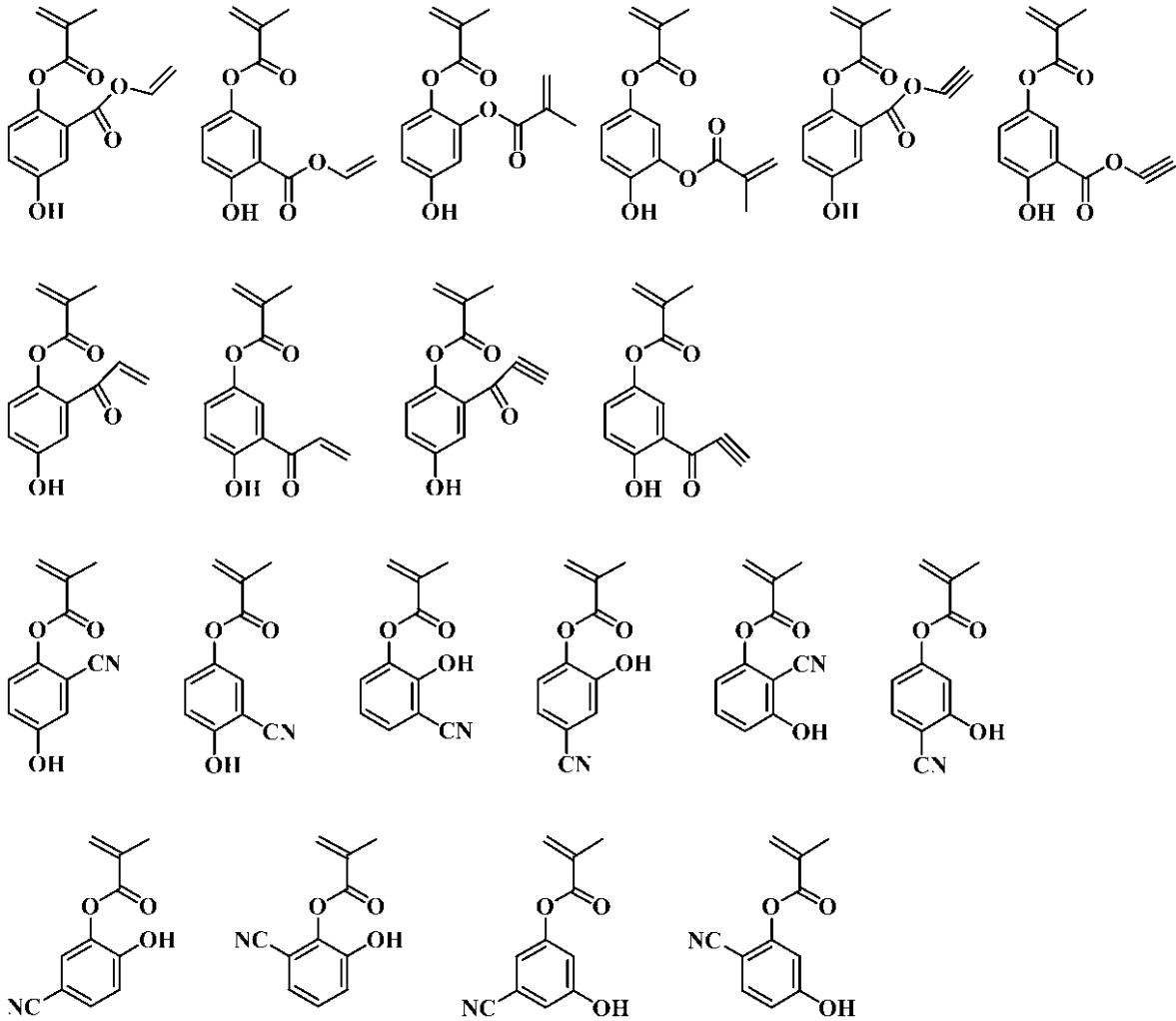


【 0 1 3 8 】

【化 8 2】



【化 8 3】



10

20

【0139】

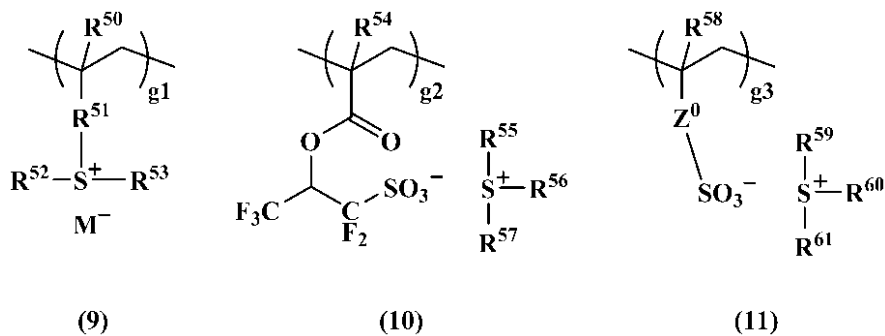
前記繰り返し単位 f を与えるモノマーを共重合する場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシ基等の酸によって脱保護しやすいアセタール基で置換しておいて、重合後に弱酸と水によって脱保護を行ってもよいし、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて、重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

30

【0140】

前記ベース樹脂は、更に、下記式(9)~(11)で表されるスルホニウム塩に由来する繰り返し単位(以下、それぞれ繰り返し単位 g1~g3 という。)を含んでもよい。前記繰り返し単位 g1~g3 は酸発生剤として機能し、これを主鎖に含むベース樹脂を含むレジストは、現像後のパターンのエッジラフネス(LWR)が小さいというメリットがある。

【化 8 4】



(9)

(10)

(11)

40

【0141】

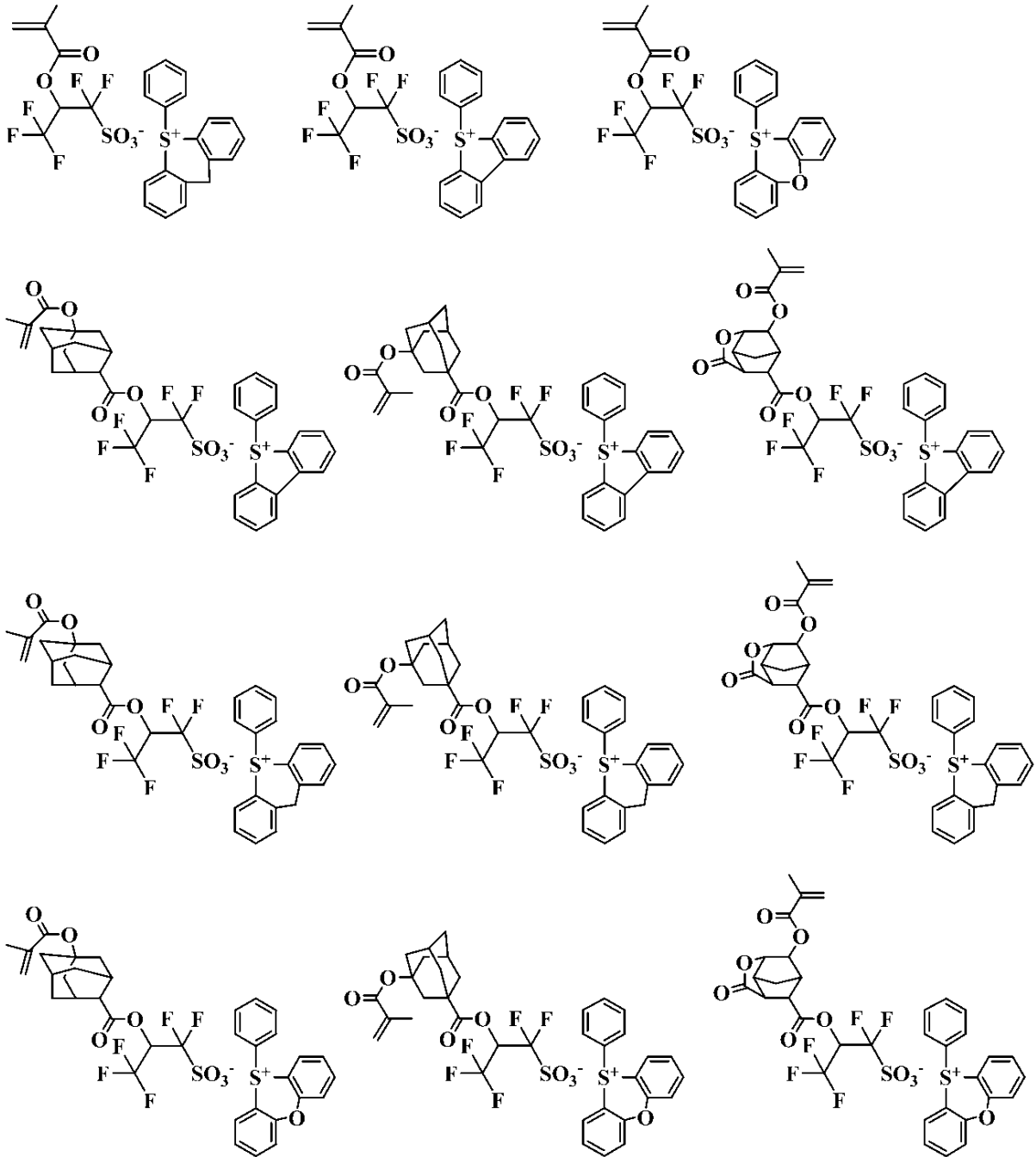
50

式中、 R^{50} 、 R^{54} 及び R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^{51} は、単結合、フェニレン基、 $-O-R^{63}-$ 又は $-C(=O)-Y-R^{63}-$ を表し、 Y は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 R^{63} は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、フェニレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を表し、カルボニル基($-CO-$)、エステル基($-COO-$)、エーテル基($-O-$)又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{59} 、 R^{60} 及び R^{61} は、それぞれ独立に、カルボニル基、エステル基若しくはエーテル基を含んでいてもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 Z^0 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{62}-$ 、又は $-C(=O)-Z^1-R^{62}-$ を表し、 Z^1 は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 R^{62} は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、フェニレン基又はアルケニレン基を表し、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は、非求核性対向イオンを表す。 $g_1 \sim g_3$ は、 $0 \leq g_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq g_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq g_3 \leq 0.8$ 及び $0 \leq g_1 + g_2 + g_3 \leq 0.8$ を満たす正数である。

【0142】

前記繰り返し単位 g_1 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

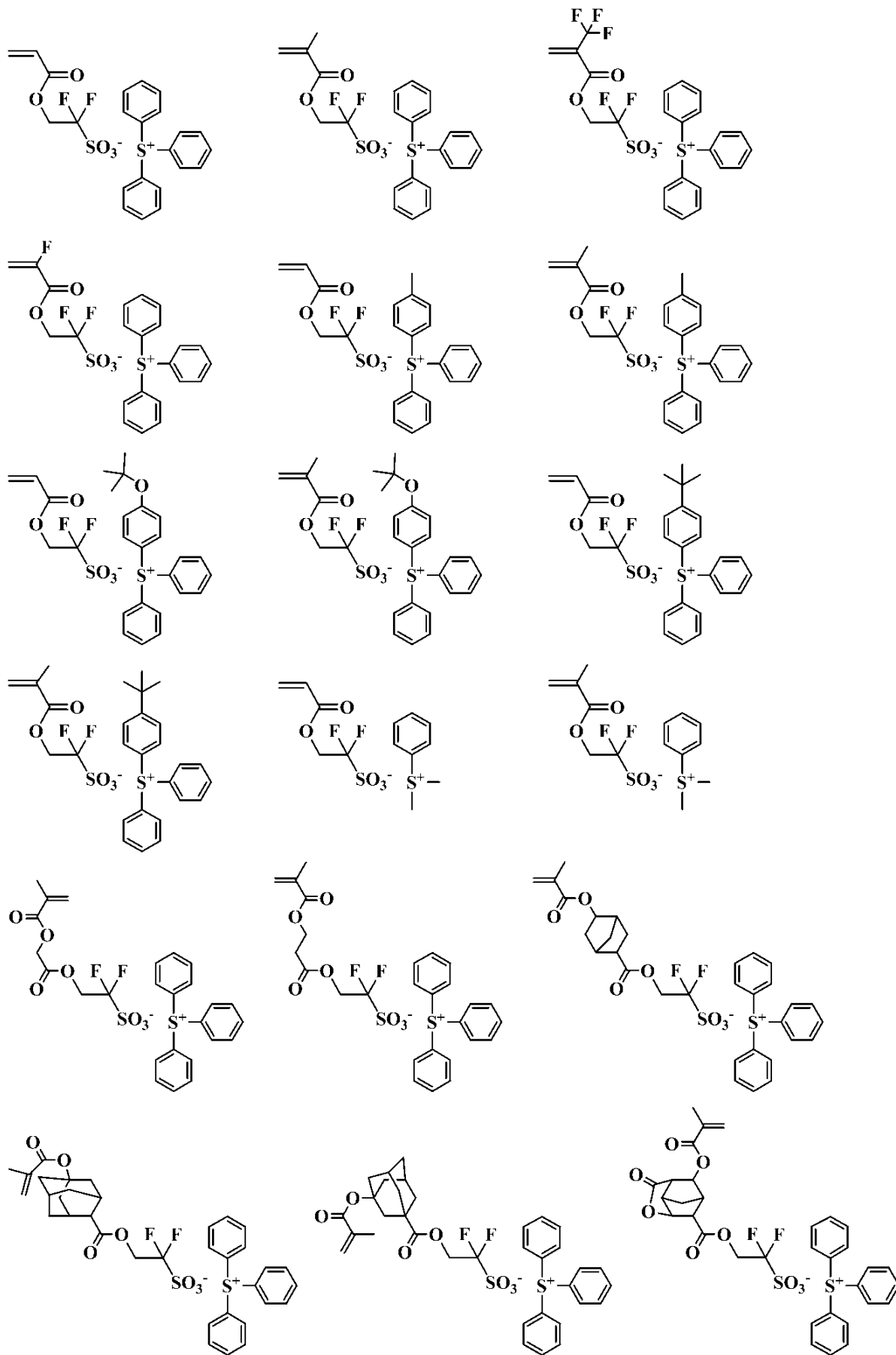
【化 8 7】



【 0 1 4 5】

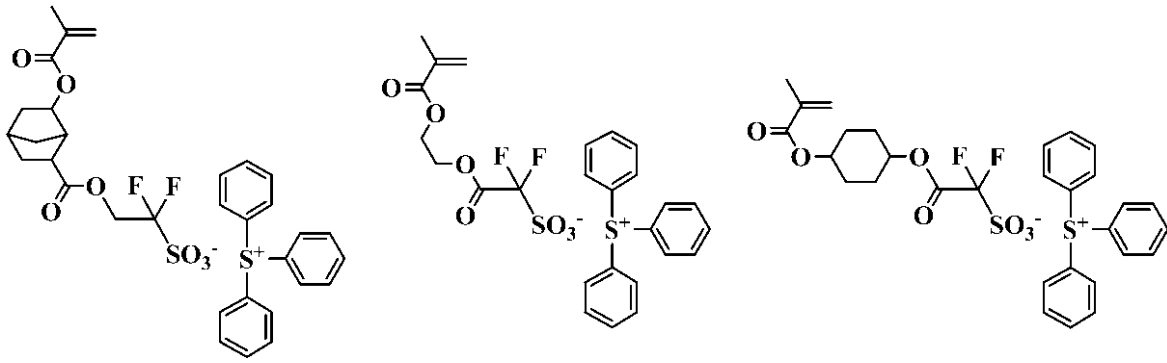
前記繰返し単位 g 3 を与えるモノマーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 8 8】

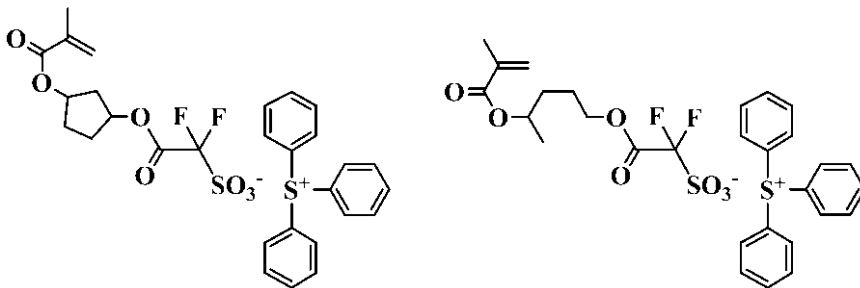
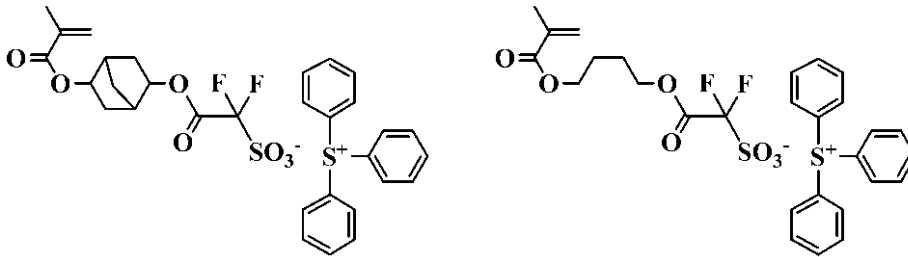


【 0 1 4 6 】

【化 8 9】



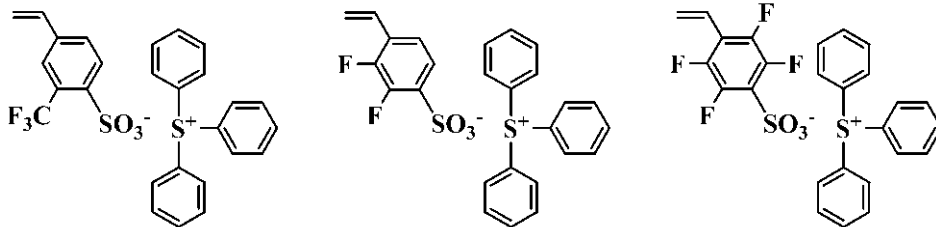
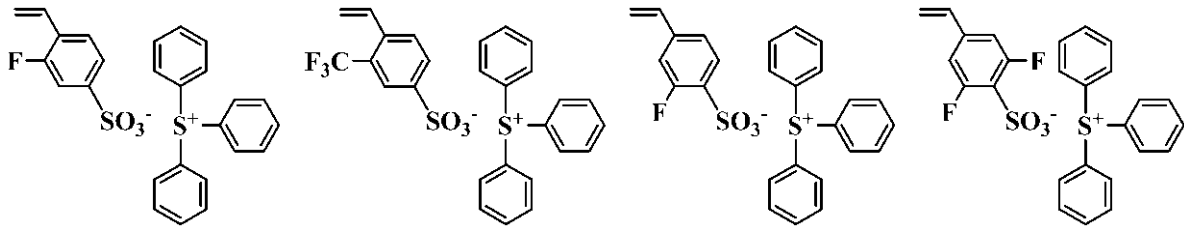
10



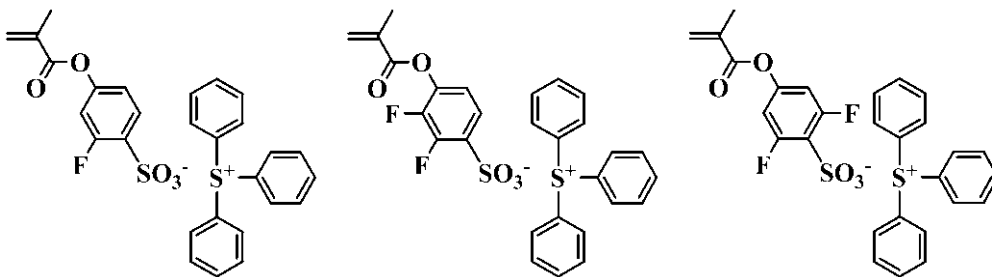
20

【 0 1 4 7】

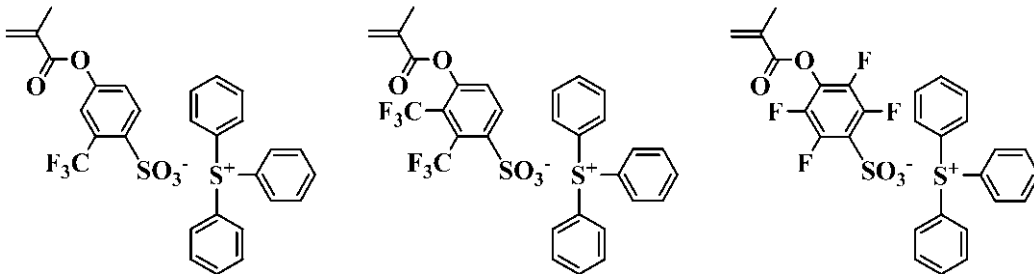
【化90】



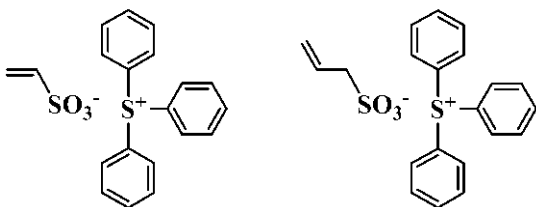
10



20



30



【0148】

前記ベース樹脂における繰り返し単位 d 1、d 2、e、f 及び g 1 ~ g 3 の共重合比率は、好ましくは $0 < d 1 < 1.0$ 、 $0 < d 2 < 1.0$ 、 $0.05 < d 1 + d 2 < 1.0$ 、 $0 < e < 1.0$ 、 $0 < f < 1.0$ 、 $0 < g 1 < 1.0$ 、 $0 < g 2 < 1.0$ 、 $0 < g 3 < 1.0$ 及び $0 < g 1 + g 2 + g 3 < 1.0$ であり、より好ましくは $0 < d 1 < 0.8$ 、 $0 < d 2 < 0.8$ 、 $0.05 < d 1 + d 2 < 0.8$ 、 $0 < e < 0.8$ 、 $0 < f < 0.8$ 、 $0 < g 1 < 0.8$ 、 $0 < g 2 < 0.8$ 、 $0 < g 3 < 0.8$ 及び $0 < g 1 + g 2 + g 3 < 0.8$ である。

40

【0149】

前記ベース樹脂を合成する方法としては、例えば、繰り返し単位 d 1 及び / 又は d 2、必要に応じて繰り返し単位 e、f、g 1 ~ g 3 を与えるモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加えて加熱重合を行う方法が挙げられる。

【0150】

重合反応に使用する有機溶剤や重合条件としては、前述のフッ素原子含有ポリマーの重

50

合に用い得るものと同様のものが適用できる。

【0151】

前記ベース樹脂のMwは、1,000~500,000が好ましく、2,000~30,000がより好ましい。Mwが1,000以上であれば、レジスト組成物が耐熱性に優れるものとなり、500,000以下であれば、アルカリ溶解性が低下することもなく、パターン形成後に裾引き現象が生じることもない。

【0152】

更に、前記ベース樹脂においては、多成分共重合体の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりすることがある。それゆえ、パターンルールが微細化するに従って、分子量や分子量分布の影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、使用するベース樹脂の分子量分布は1.0~2.0が好ましく、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

10

【0153】

前記ベース樹脂は、カルボキシル基やヒドロキシ基が酸不安定基で置換されている場合はポジ型レジスト組成物、置換されていない場合はネガ型レジスト組成物のベース樹脂として用いられる。

【0154】

本発明で用いるレジスト組成物においては、前記ベース樹脂100質量部に対して、前記フッ素原子含有ポリマーが0.1~15質量部の範囲で添加されていることが好ましい。

20

【0155】

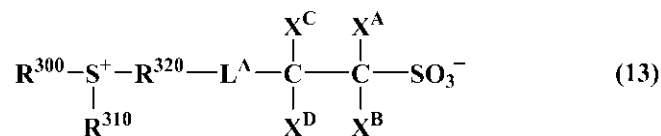
[酸発生剤]

前記酸発生剤としては、下記式(12)又は(13)で表されるものが好ましい。

【化91】



30



【0156】

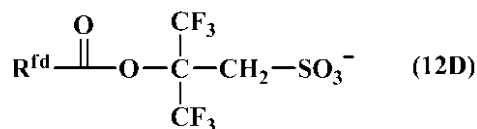
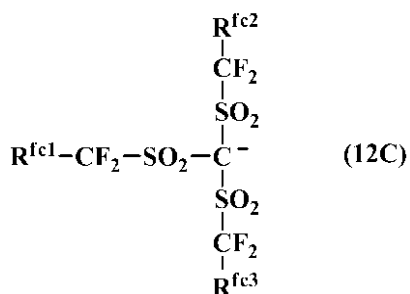
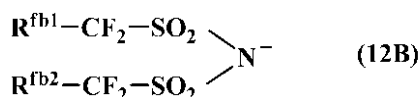
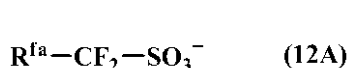
式(12)中、R²⁰⁰、R²¹⁰及びR²²⁰は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。また、R²⁰⁰、R²¹⁰及びR²²⁰のうちのいずれか2つ以上が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。スルホニウムカチオンの具体例としては、前述したスルホニウムカチオンと同様のものが挙げられる。

40

【0157】

式(12)中、X⁻は、下記式(12A)~(12D)から選ばれるアニオンを表す。

【化92】



10

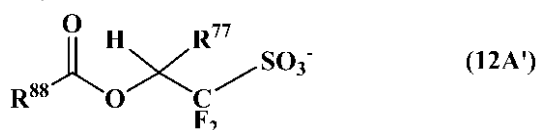
【0158】

式(12A)中、 R^{fa} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状若しくは環状の1価炭化水素基を表す。

【0159】

式(12A)で表されるアニオンとしては、下記式(12A')で表されるものが好ましい。

【化93】



20

【0160】

式(12A')中、 R^{77} は、水素原子又はトリフルオロメチル基を表し、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{88} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~38の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記1価炭化水素基としては、微細パターン形成において高解像性を得る点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-シクロヘキセニル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基、イコサニル基、アリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2-カルボキシ-1-シクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

30

40

【0161】

式(12A')で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-21

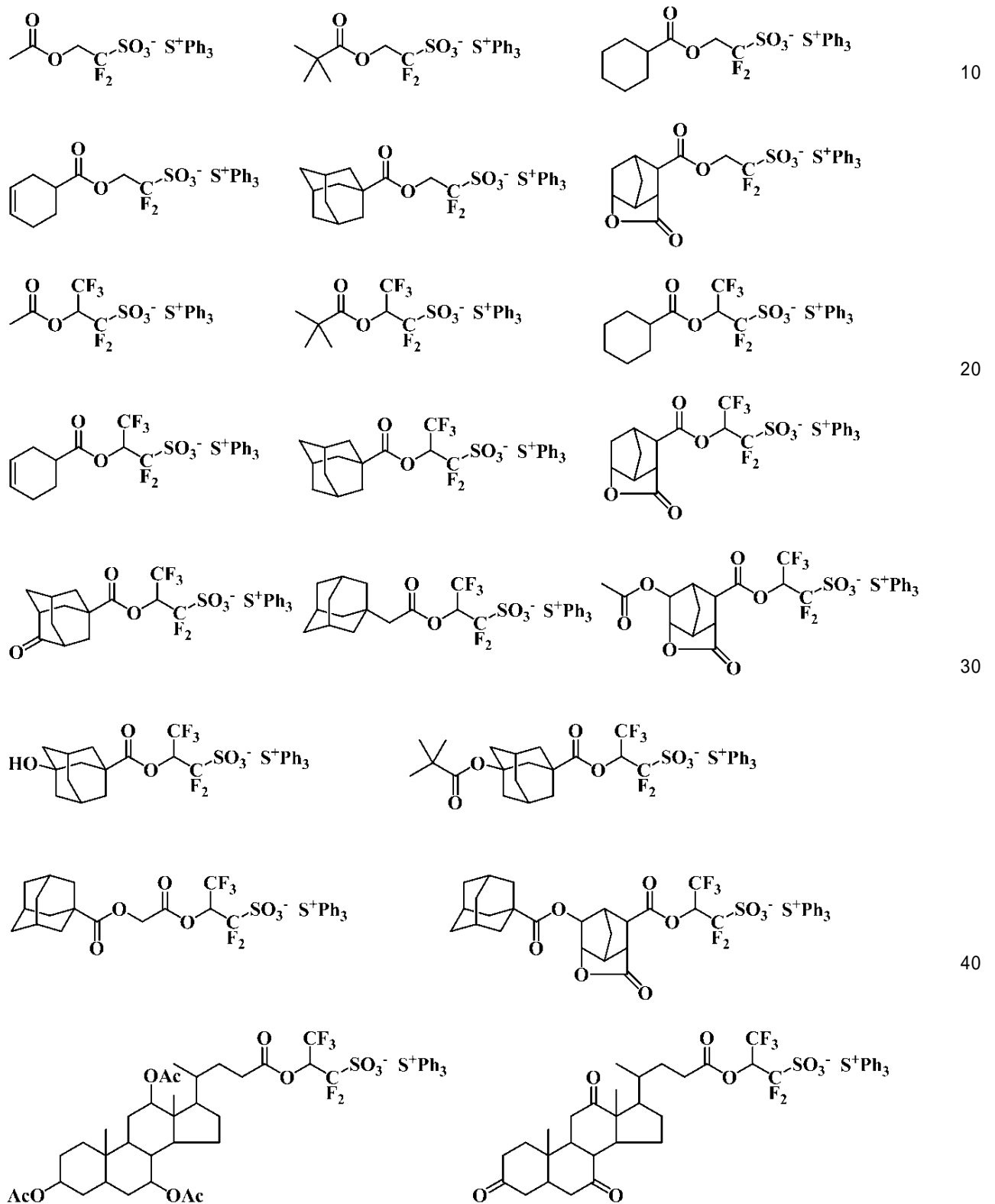
50

5608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

【0162】

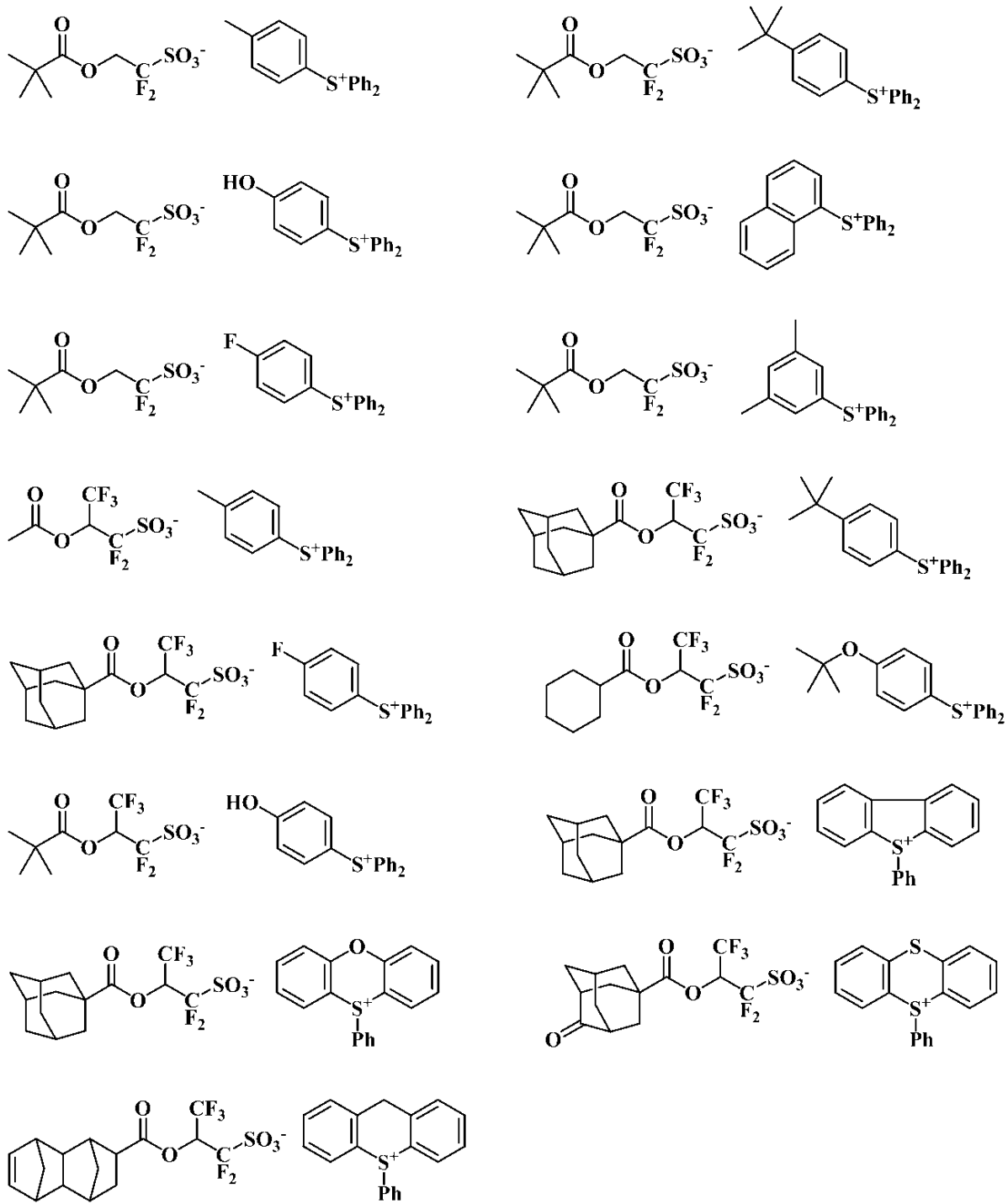
式(12A)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基、Phはフェニル基を表す。

【化94】



【0163】

【化 9 5】



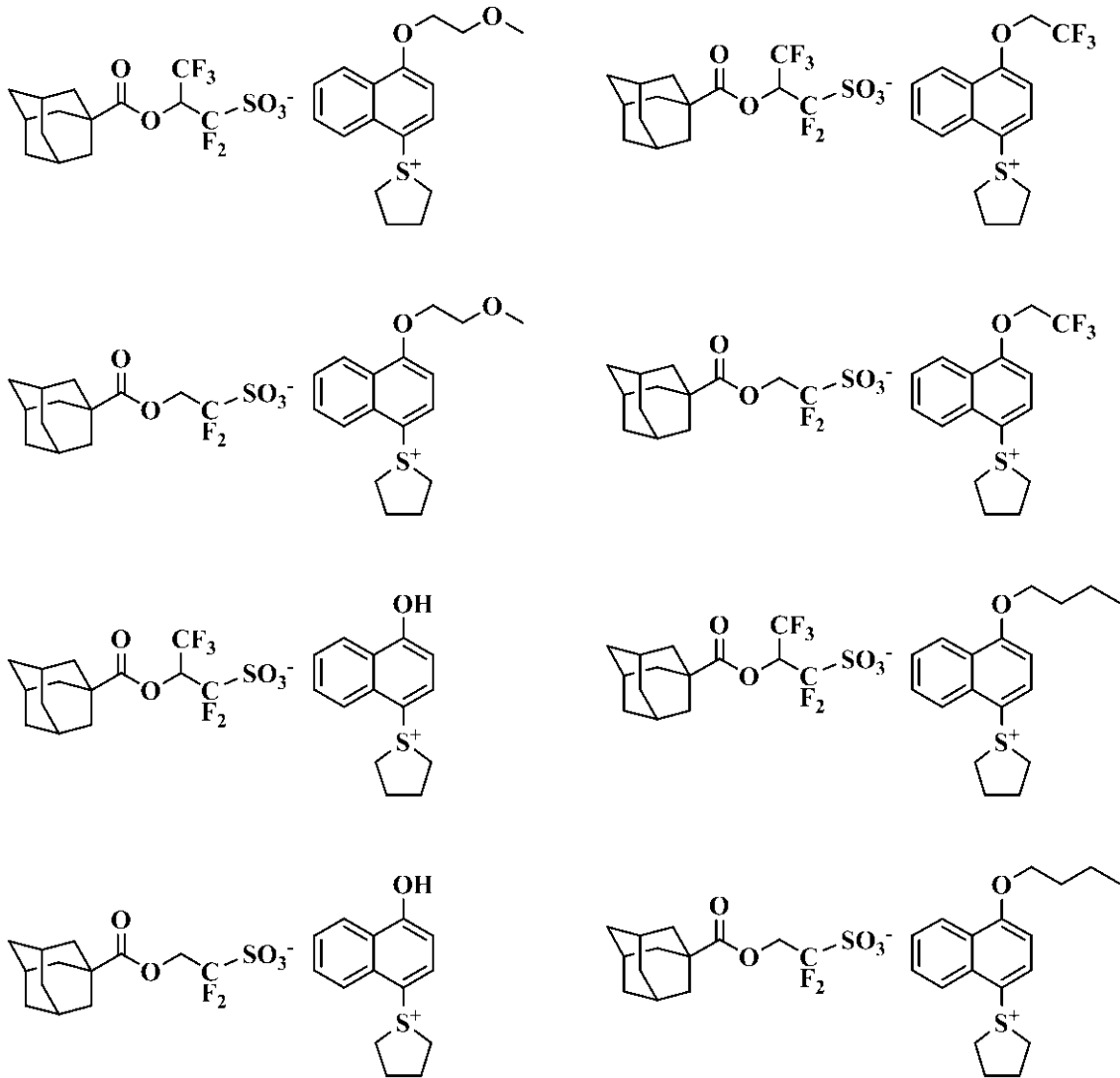
10

20

30

【 0 1 6 4】

【化96】



10

20

30

【0165】

式(12B)中、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{88} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fb1} 及び R^{fb2} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、互いに結合してこれらが結合する基(- $CF_2-SO_2-N^-SO_2-CF_2-$)と共に環を形成してもよく、特にフッ素化エチレン基やフッ素化プロピレン基で環構造を形成するものが好ましい。

【0166】

式(12C)中、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{88} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fc1} 及び R^{fc2} は、互いに結合してこれらが結合する基(- $CF_2-SO_2-C^-SO_2-CF_2-$)と共に環を形成してもよく、特にフッ素化エチレン基やフッ素化プロピレン基で環構造を形成するものが好ましい。

40

【0167】

式(12D)中、 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{88} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

50

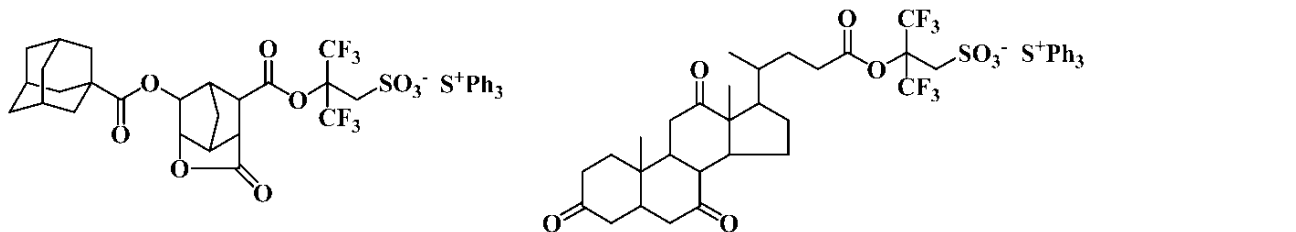
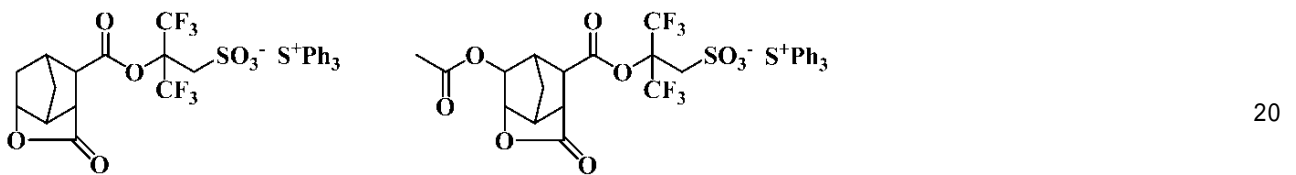
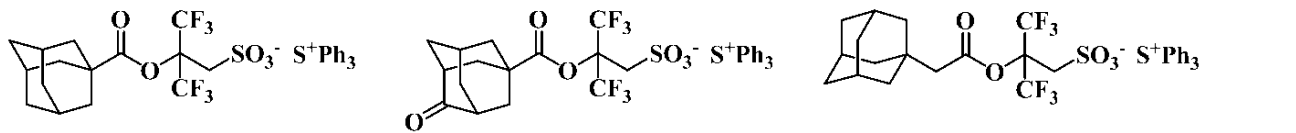
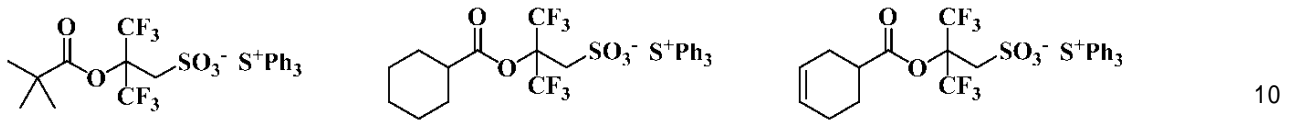
【 0 1 6 8 】

式(12D)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2010-215608号公報及び特開2014-133723号公報に詳しい。

【 0 1 6 9 】

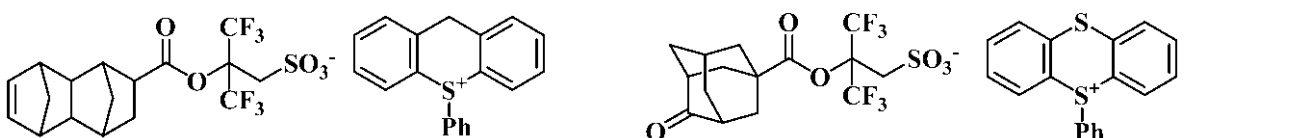
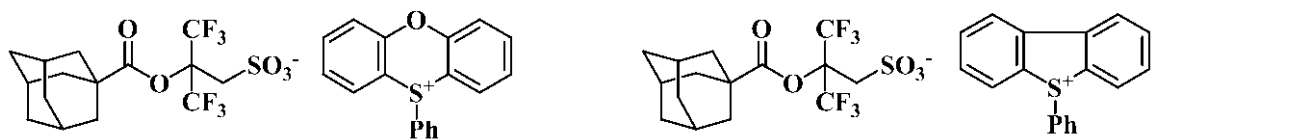
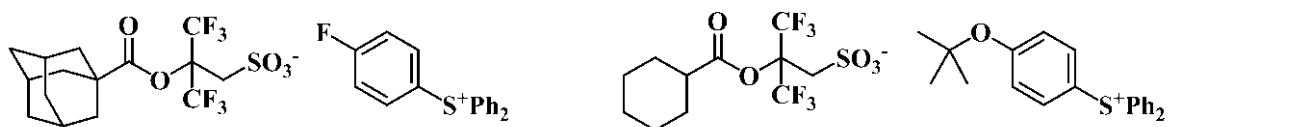
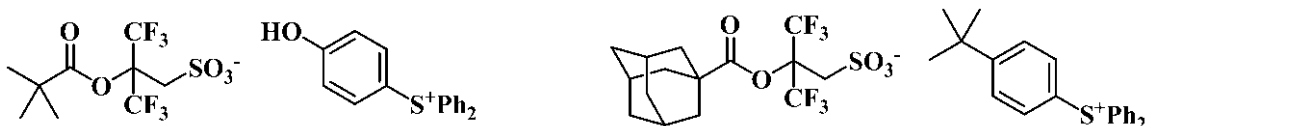
式(12D)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Phはフェニル基を表す。

【化97】



【 0 1 7 0 】

【化98】



【 0 1 7 1 】

なお、式(12D)で表されるアニオンを有する光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素は有していないが、 位に2つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、レジストポリマー中の酸不安定基を切断するには十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

【0172】

式(13)中、 R^{300} 及び R^{310} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。 R^{320} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状の2価炭化水素基を表す。また、 R^{300} 、 R^{310} 及び R^{320} のうちのいずれか2つ以上が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 L^A は、単結合、又はヘテロ原子を含んでい

10

てもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状の2価炭化水素基を表す。 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。ただし、 X^A 、 X^B 、 X^C 及び X^D のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基を表す。

【0173】

前記1価炭化水素基としては、前記Rの説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0174】

前記2価炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の飽和環状2価炭化水素基；フェニレン基、ナフチレン基等の不飽和環状2価炭化水素基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。前記ヘテロ原子手と手は、酸素原子が好ましい

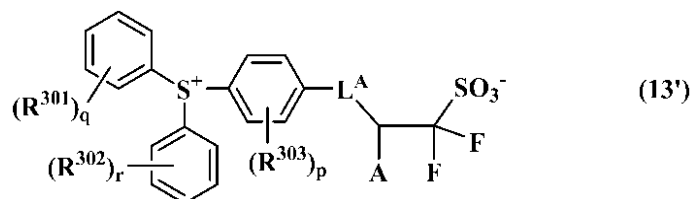
20

30

【0175】

式(13)で表される光酸発生剤としては、下記式(13')で表されるものが好ましい。

【化99】



(13')

40

【0176】

式(13')中、 L^A は、前記と同じ。Aは、水素原子又はトリフルオロメチル基を表し、好ましくはトリフルオロメチル基である。 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。前記1価炭化水素基としては、前記 R^{88} の説明において挙げ

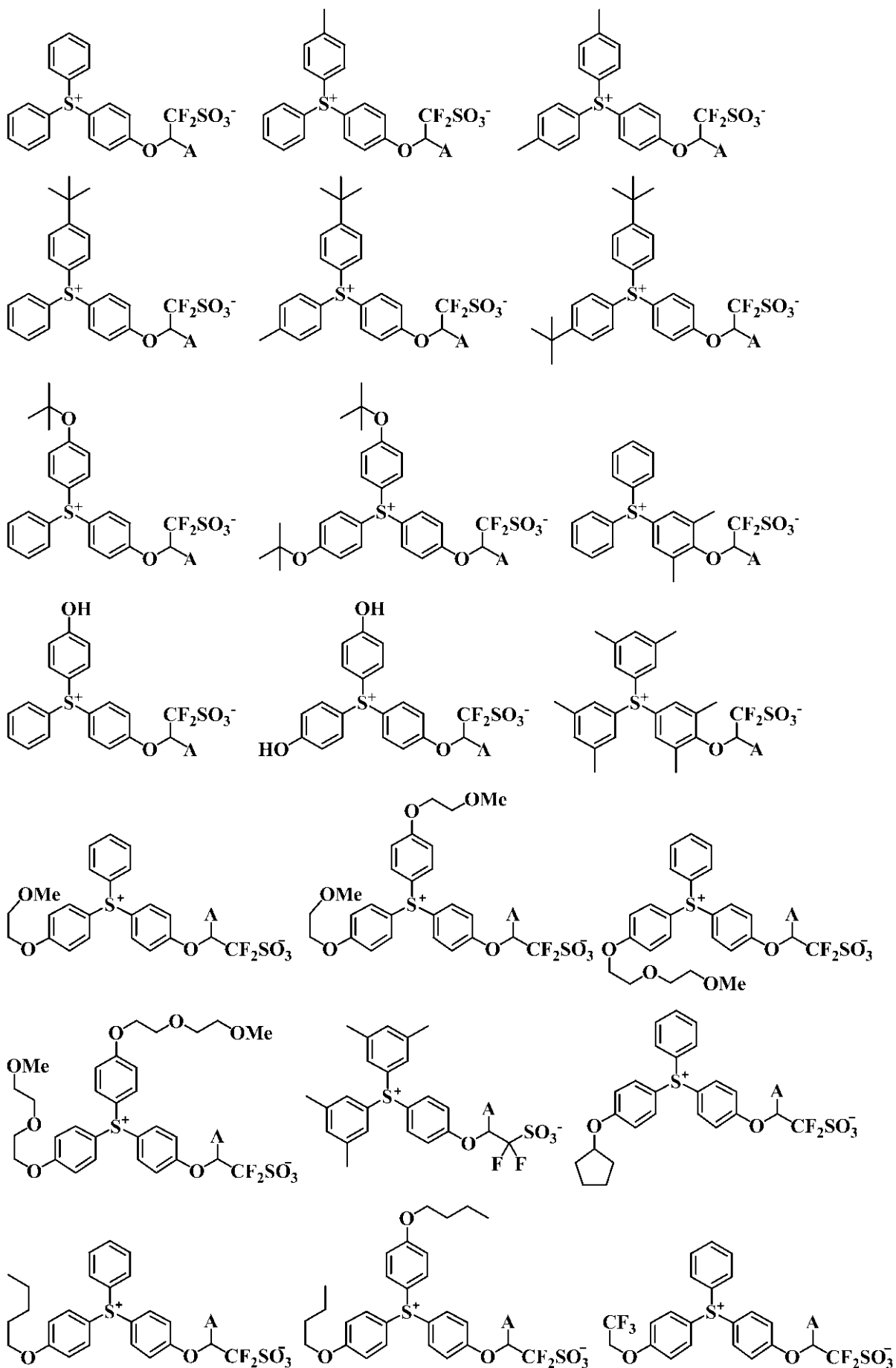
50

たものと同様のものが挙げられる。q 及び r は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表し、p は、0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 1 7 7 】

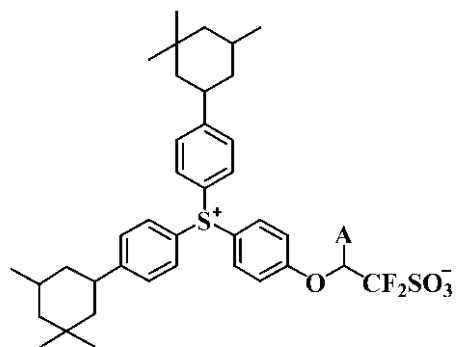
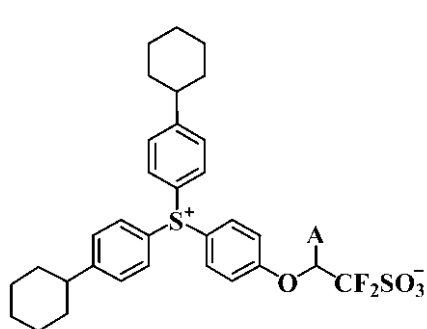
式 (1 3) で表される光酸発生剤としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、A は前記と同じであり、Me はメチル基を表す。

【化100】

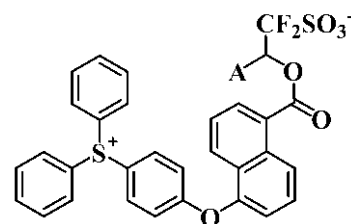
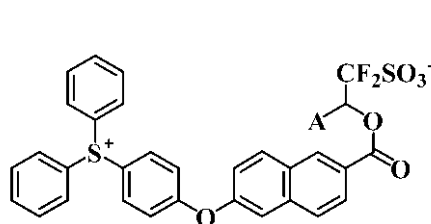
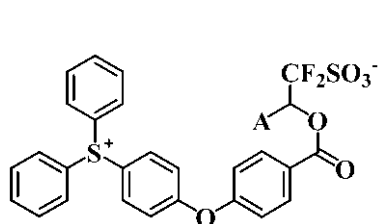
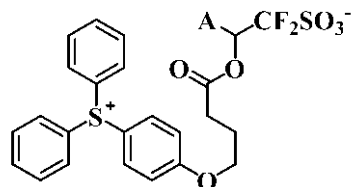
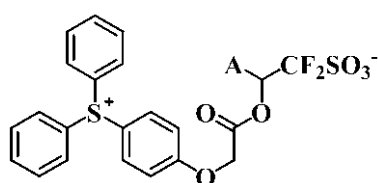


【0178】

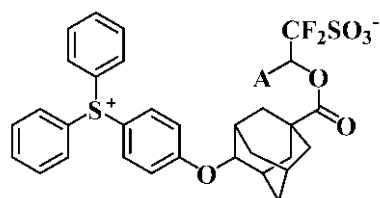
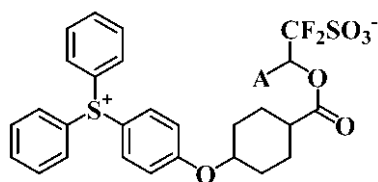
【化 1 0 1】



10



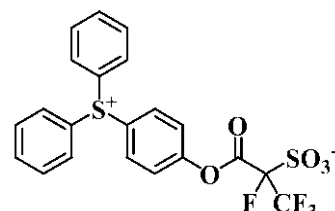
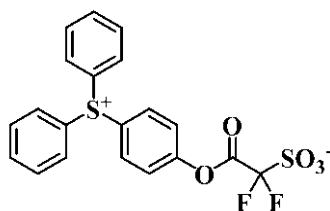
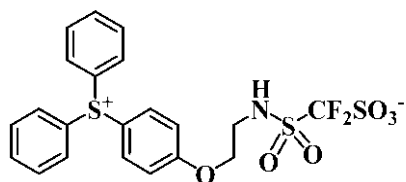
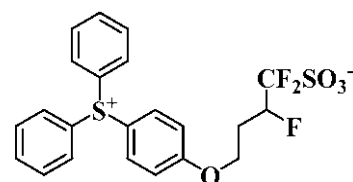
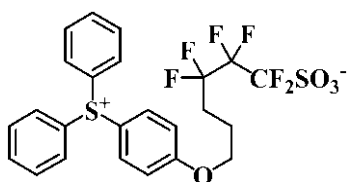
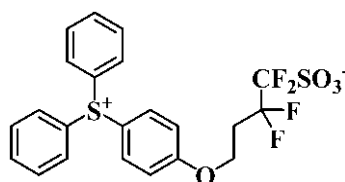
20



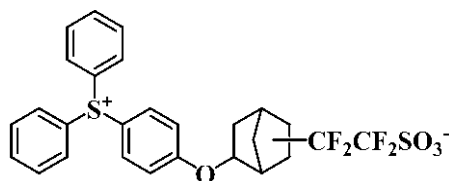
30

【 0 1 7 9】

【化 1 0 2】



40



50

【0180】

前記光酸発生剤のうち、式(12A')又は(12D)で表されるアニオンを有するものは、酸拡散が小さく、かつレジスト溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(13')で表されるアニオンを有するものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【0181】

酸発生剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0~40質量部が好ましく、0.1~40質量部がより好ましく、0.1~20質量部が更に好ましい。前記範囲であれば、解像性が良好であり、レジスト現像後又は剥離時において異物の問題が生じるおそれもないため好ましい。

10

【0182】

[有機溶剤]

前記有機溶剤としては、前記各成分を溶解可能なものであれば特に限定されない。このような有機溶剤としては、例えば、特開2008-111103号公報の段落[0144]~[0145]に記載のシクロヘキサノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート等のエステル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。アセタール系の酸不安定基を用いる場合は、アセタールの脱保護反応を加速させるために高沸点のアルコール系溶剤、具体的にはジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等を加えることもできる。

20

【0183】

有機溶剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して50~10,000質量部が好ましく、100~8,000質量部がより好ましい。

30

【0184】

[その他の成分]

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物には、前記フッ素原子含有ポリマー、前記ベース樹脂、酸発生剤及び有機溶剤のほかに、更に塩基性化合物、界面活性剤、溶解制御剤、アセチレンアルコール類等を目的に応じて適宜組み合わせ合わせて配合してもよい。

【0185】

前記レジスト組成物に塩基性化合物を添加することによって、例えば、レジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し、解像度をいっそう向上させることができるし、界面活性剤を添加することによって、レジスト組成物の塗布性をいっそう向上あるいは制御することができる。

40

【0186】

塩基性化合物としては、特開2008-111103号公報の段落[0146]~[0164]に記載されたもの等が挙げられる。界面活性剤としては、特開2008-111103号公報の段落[0165]~[0166]に記載されたもの等が挙げられる。溶解制御剤としては、特開2008-122932号公報の段落[0155]~[0178]に記載されたもの等が挙げられる。アセチレンアルコール類としては、特開2008-122932号公報の段落[0179]~[0182]に記載されたもの等が挙げられる。

【0187】

50

また、前記レジスト組成物に、特開2008-239918号公報に記載のポリマー型のクエンチャーを添加することもできる。このものは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型のクエンチャーは、レジスト上に保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

【0188】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、ポジ型又はネガ型レジスト組成物とすることができる。ポジ型レジストの場合は、未露光部が現像液に不溶で、露光部では前記ベース樹脂の酸不安定基の脱保護反応により現像液に対する溶解速度が加速されて、ポジ型のパターンが形成される。ネガ型レジストの場合は未露光部が現像液に溶解し、露光部分は親水性基が疎水性に変化する極性変換又は架橋反応によって、現像液への溶解性が低下してネガパターンを形成する。

10

【0189】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、基板上に、前記レジスト組成物を塗布する工程、大気圧下の沸点が60～250である溶剤雰囲気下で、50～300の温度でベークする工程、露光する工程、及び現像する工程を含む。

【0190】

レジスト組成物の塗布方法としては、特に限定されないが、スピコート法、ロールコート法、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ドクターコート法等が好ましく、スピコート法がより好ましい。スピコーティングにおけるディスペンス量を削減するために、レジスト用溶剤又は当該溶剤と混溶する溶液で基板を塗らした状態でレジスト組成物をディスペンスし、スピコートするのが好ましい(例えば、特開平9-246173号公報参照)。これにより、レジスト組成物の基板への広がりが改善され、レジスト組成物のディスペンス量を削減できる。

20

【0191】

次いで、レジスト組成物を塗布した基板に対して、溶剤雰囲気下でプリベークを行う。プリベークは、ホットプレート上やオープン中で行うことができる。いずれにしても、溶剤雰囲気下で行う必要がある。溶剤の濃度は、100ppm以上が好ましく、200ppm以上がより好ましく、500ppm以上が更に好ましい。Si等の無機基板の密着性を向上するために、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)をバブリングによって気化したペーパープライムを行う装置がトラックシステムに装着されており、本発明ではこの装置を使って溶剤のバブリングによって生成した混合ガスを吹き付けながら、レジスト組成物を塗布した基板に対してプリベークを行う。バブリング装置を加熱することによって、より高密度の溶剤雰囲気にすることができる。溶剤の揮発熱によって溶剤の温度が低下して混合ガス中の溶剤濃度が低下する場合がある。溶剤濃度の調節のためには、バブリングを間欠式にしてそのタイミングを調節する必要がある。バブリング以外の溶剤混合ガスの作製には、溶剤を加熱して蒸発させるベーク方式や、ノズル噴霧による直接気化方式があるが、いずれの方式でも構わない。

30

【0192】

溶剤雰囲気下とするために必要な溶剤としては、大気圧下の沸点が80～250であることが好ましく、90～230であることがより好ましい。このような溶剤としては、炭素数4～10のエステル系溶剤、炭素数5～10のケトン系溶剤、炭素数8～12のエーテル系溶剤、炭素数7～12の芳香族系溶剤、炭素数4～8のアミド系溶剤等が挙げられる。

40

【0193】

炭素数4～10のエステル系溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルアセテート、ビルビン酸エチル、3

50

- メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等が挙げられる。

10

【0194】

炭素数5~10のケトン系溶剤としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、シクロペントノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等が挙げられる。

【0195】

炭素数8~12のエーテル系溶剤としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-s-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-s-ペンチルエーテル、ジ-t-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アニソール等が挙げられる。

20

【0196】

炭素数7~12の芳香族系溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。

【0197】

炭素数4~8のアミド系溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-エチルプロピオンアミド、ピバルアミド等が挙げられる。

【0198】

前記フッ素原子含有ポリマーは、スピンコート及びその後のバーク中に表面に配向する。バーク中にレジスト膜内の溶剤が蒸発して固化すると、フッ素原子含有ポリマーの表面配向が止まる。溶剤の蒸発速度を遅くすると、フッ素原子含有ポリマーの表面配向率が高まる。

30

【0199】

レジスト組成物として高沸点の溶剤を用いることによって、溶剤の蒸発速度を遅くすることができる。これによって、フッ素原子含有ポリマーの表面配向率を高めることができる。しかしながら、スピンコートの後半にレジスト膜中に大量の溶剤が残っていると、スピンコート後半に行われるエッジカット用の溶剤によるエッジカット後にもレジスト組成物が吹き飛んでくるためにエッジクリーニングができない問題がある。

40

【0200】

本発明の溶剤雰囲気下のプリバークを行うことによって溶剤の乾きを遅くする方法は、レジスト溶剤として高沸点溶剤を用いることはないので、エッジカットが綺麗に行えるメリットがある。溶剤雰囲気下のプリバーク後に、溶剤が存在しない条件下でプリバークを行うこともできる。これによって、完全に溶剤を蒸発させることができる。

【0201】

プリバーク後のレジスト膜の膜厚は、10~500nmが好ましく、20~300nmがより好ましい。

【0202】

レジスト膜を形成した後に露光を行う。露光光としては、波長193nmのArFエキ

50

シマレーザー、3～15 nmのEUV、又はEBを用いることができる。

【0203】

ArFエキシマレーザー露光としては、ドライ露光と水中の液浸露光を挙げることができるが、好ましくはレンズとウエハーの間に水を挿入させた液浸露光である。本発明の溶剤雰囲気下によるプリベークによってレジスト表面の撥水性と滑水性が向上し、これによってスキャン速度が向上し、スループットが向上するとともにレジスト膜から水への溶出物量が減少し、水に接している投影レンズの曇りを防止することができる。

【0204】

EUV露光及びEB露光は、いずれも真空中で行う。真空中の露光中のレジスト膜からのアウトガスの発生によって、露光機内にアウトガス成分が付着する。アウトガス成分のほとんどは酸発生剤の分解物と酸不安定基の分解物である。前記フッ素原子含有ポリマーは、酸発生剤や酸不安定基を含まないために、これが表面を覆うことによってアウトガスの発生を遮断することができる。

10

【0205】

露光後、必要に応じて、ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行ってもよい。PEBは、例えば、ホットプレート上で、60～150 で1～5分間、好ましくは80～140 で1～3分間加熱処理をすることで行うことができる。

【0206】

その後、現像を行う。現像工程では、例えば、アルカリ現像液で3～300秒間現像を行う。アルカリ現像液としては2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の代わりにテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることもできる。この場合、現像工程において、アルカリ現像液を用いて現像し、前記レジスト膜にレジストパターンを形成する。

20

【0207】

なお、前記工程に加え、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等のその他の各種工程が含まれていてもよい。

【実施例】

【0208】

以下、調製例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例等に限定されない。

30

【0209】

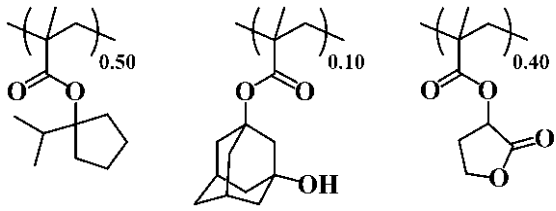
[1] レジスト組成物の調製

[調製例1～5]

下記ベース樹脂、フッ素原子含有ポリマー、酸発生剤(PAG)、クエンチャー、界面活性剤及び溶剤を、表1記載の組成に従って混合し、0.2 μmのポアサイズのポリエチレン製フィルターでろ過してレジスト組成物を調製した。

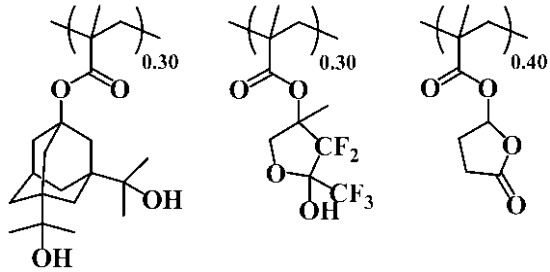
【0210】

【化103】



ベース樹脂1

Mw = 9,800
Mw/Mn = 1.70



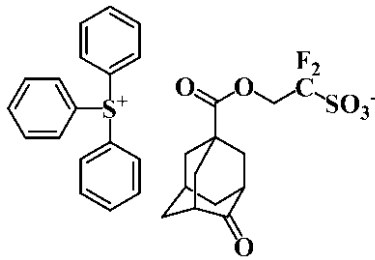
ベース樹脂2

Mw = 6,500
Mw/Mn = 1.68

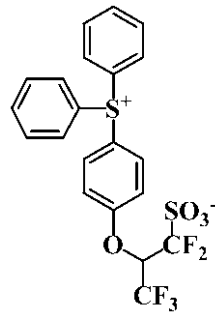
10

【0211】

【化104】

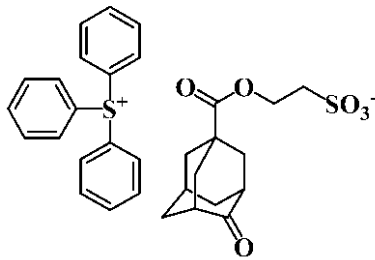


PAG1

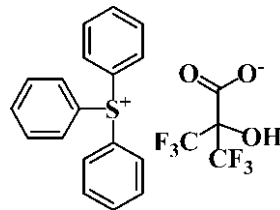


PAG2

20



クエンチャー1

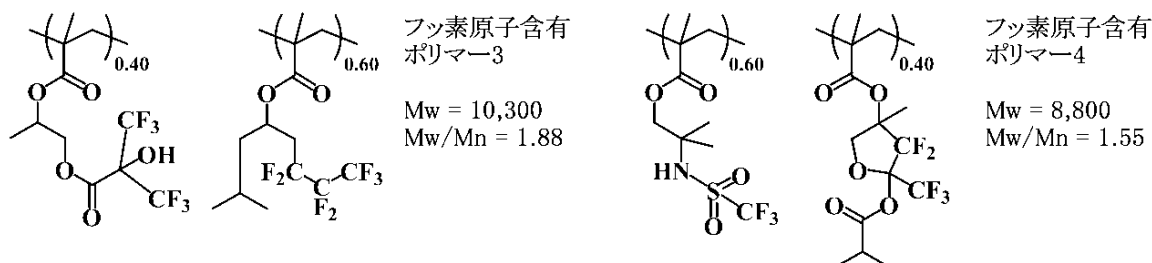
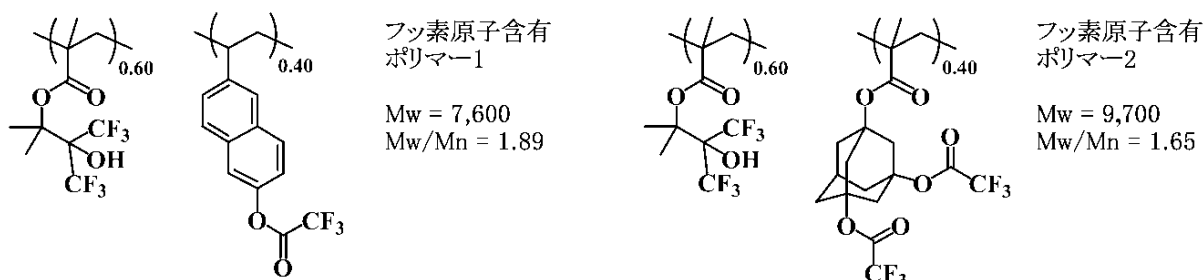


クエンチャー2

30

【0212】

【化105】



【0213】

【表1】

レジスト組成物	ポリマー (質量部)	フッ素原子含有ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	界面活性剤 (質量部)	溶剤 (質量部)
R-1	ベース樹脂1 (100)	フッ素原子含有ポリマー1 (3.0)	PAG1 (6.0)	クエンチャー1 (6.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) GBL(250)
R-2	ベース樹脂1 (100)	フッ素原子含有ポリマー2 (3.0)	PAG1 (6.0)	クエンチャー1 (6.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) GBL(250)
R-3	ベース樹脂1 (100)	フッ素原子含有ポリマー3 (3.0)	PAG1 (6.0)	クエンチャー1 (6.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) GBL(250)
R-4	ベース樹脂1 (100)	フッ素原子含有ポリマー4 (3.0)	PAG1 (6.0)	クエンチャー1 (6.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) GBL(250)
R-5	ベース樹脂2 (100)	フッ素原子含有ポリマー1 (3.0)	PAG2 (6.0)	クエンチャー2 (6.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) GBL(250)

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

GBL : ガンマブチロラクトン

FC-4430 : フッ素系界面活性剤、3M社製

【0214】

[2] レジスト膜の評価 - 転落角及び後退接触角の測定

[実施例1-1~1-8、比較例1-1~1-2]

東京エレクトロン(株)製クリーントラックACT-8を用いて調製例1~5で調製したレジスト組成物を各々スピンコート法によってシリコン基板の上に塗布し、同装置のバブリング装置を用いて表2記載の溶剤をバブリングさせながら、表2記載の温度で60秒間プリベークし、厚さ90nmのレジスト膜を作製した。

【0215】

傾斜法接触角計DropMaster500(協和界面科学(株)製)を用いて、前記方法で作製したレジスト膜を形成したウエハーを水平に保ち、フォトレジスト膜上に50μLの超純水を滴下して水玉を形成した。次に、このウエハーを徐々に傾斜させ、水玉が転落し始めるウエハーの角度(転落角)と後退接触角を測定した。結果を表2に示す。

【0216】

10

20

30

40

【表 2】

	レジスト組成物	溶剤	プリベーク温度(°C)	転落角(°)	後退接触角(°)
実施例1-1	R-1	PGMEA	100	6	82
実施例1-2	R-2	PGMEA	100	6	82
実施例1-3	R-3	ピルビン酸エチル	100	6	80
実施例1-4	R-4	PGMEA	100	8	81
実施例1-5	R-5	PGBEA	100	10	79
実施例1-6	R-1	酢酸ペンチル	100	6	82
実施例1-7	R-1	2-ヘプタノン	100	7	80
実施例1-8	R-1	安息香酸メチル	110	8	80
比較例1-1	R-1	-	100	12	75
比較例1-2	R-5	-	100	14	73

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGBEA : プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート

【 0 2 1 7 】

[3] A r F 液浸露光パターンニング評価

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 8、比較例 2 - 1 ~ 2 - 2]

シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピンオンカーボン膜ODL-102を200nm、その上に信越化学工業(株)製ケイ素含有スピンオンハードマスクSHB-A940を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板の上に、東京エレクトロン(株)製クリーントラックACT-8を用いて調製例1~5で調製したレジスト組成物を各々スピンコート法によって塗布し、同装置のバブリング装置を用いて表3記載の溶剤をバブリングさせながら60秒間プリベークし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、厚さ90nmのレジスト膜を作製した。

これをA r Fエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール開口20度、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いて露光量を変化させながら露光を行った。露光後、表3記載の温度で60秒間PEBし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像して40nmラインアンドスペースパターンを形成した。現像後のLWRを、測長SEM((株)日立製作所製CG-4000)で測定した。結果を表3に示す。

【 0 2 1 8 】

【表 3】

	レジスト組成物	溶剤	PEB温度(°C)	LWR(nm)
実施例2-1	R-1	PGMEA	100	2.1
実施例2-2	R-2	PGMEA	100	2.2
実施例2-3	R-3	ピルビン酸エチル	100	2.3
実施例2-4	R-4	PGMEA	100	2.3
実施例2-5	R-5	PGBEA	100	3.2
実施例2-6	R-1	酢酸ペンチル	100	2.3
実施例2-7	R-1	2-ヘプタノン	100	2.2
実施例2-8	R-1	安息香酸メチル	110	2.4
比較例2-1	R-1	-	100	2.8
比較例2-2	R-5	-	100	4.2

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGBEA : プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート

フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 阿達 鉄平

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2008-203452(JP,A)

特開平06-084784(JP,A)

特開平11-119440(JP,A)

特開平06-194848(JP,A)

特開平01-236627(JP,A)

特開2013-235901(JP,A)

特開2008-139831(JP,A)

特開2003-092256(JP,A)

国際公開第2015/075833(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038

G03F 7/039

G03F 7/38